

Prof. dr hab. inż. Wojciech Adamski

Wydział Inżynierii Środowiska

Politechnika Wrocławska

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Oleny Dan

pt.: „Opracowanie koncepcji ograniczenia ładunków zanieczyszczeń odprowadzanych do Morza Azowskiego przez hutę „AZOVSTAL”

1. Analiza rozprawy

Degradacja środowiska życia, w tym hydrosfery stanowi jeden z najważniejszych problemów współczesnego świata. Racjonalne zarządzanie systemami wodnymi wymusza planowanie i realizację programu ochrony zasobów i ich jakości, którego zasadniczym celem jest utrzymanie intensywności procesów samooczyszczania na niezmiennym wysokim poziomie.

Podstawą tego programu jest diagnoza stanu, określenie trendów w zmianach, oraz opracowanie działań mających na celu minimalizację w sphywach i zrzutach do wód wszystkich czynników ekotoksycznych.

Najpoważniejszym elementem funkcjonującym w systemach wodnych wpływającym w największym stopniu na degradację i jakość wody jest przemysł, w tym metalurgiczny.

Konieczna jest zatem racjonalizacja gospodarki wodno-ściekowej w przemyśle, poprzez między innymi zamykanie obiegów wodnych, eliminację start w produkcji, wykorzystanie odpadów poprodukcyjnych i ścieków jako środków w technologii oczyszczania ścieków z innych źródeł.

Opiniowana praca doktorska dotyczy tych zagadnień i z powyższego wynika jej poznawczy a przede wszystkim aplikacyjny charakter i znaczenie.

Rozprawa w podstawowej treści ma charakter teoretyczno-badawczy. Liczy 213 stron, w tym 74 rysunki, diagramy, wykresy i zdjęcia oraz 40 tabel i 6 załączników.

Część studialno-kompilacyjna jest bardzo zwięzła i w oparciu aż o 333 pozycje – książki i artykuły naukowe, strony internetowe, przepisy prawa, w tym 5 artykułów współautorstwa Doktorantki, omawia stan wiedzy w dziedzinie minimalizacji wpływu przemysłu metalurgicznego na środowisko, wpływ związków azotu i siarki na środowisko i zdrowie ludzi. W tym samym rozdziale nr 1 Doktorantka przedstawia cel, tezy i metodologię badań, które powinny wynikać z diagnozy stanu, czyli charakterystyki gospodarki wodno-ściekowej huty AZOVSTAL oraz charakterystyki Morza Azowskiego i jego zlewni. Informacje te przedstawione są dopiero w rozdziałach następujących, odpowiednio nr 2 i 3.

Ponadto w rozdziale 3 (charakterystyka Morza Azowskiego jako głównego odbiornika ścieków przemysłowych) umieszczone są informacje, które powinny być w rozdziałach poprzednich.

W rozdziale 1 – mapa z zaznaczonymi państwami o największej produkcji stali (str. 38); rozwiązania gospodarki odpadowej w ukraińskim i niemieckim przemyśle metalurgicznym (str. 37). W rozdziale 2 – informacje o składowisku odpadów z huty i zbiorniku odcieków ze składowiska (str. 39-49).

Omawiany na końcu tego rozdziału chemizm przemian związku azotu i siarki w roztworach wodnych (str. 43-51) powinien być umieszczony w rozdziale dotyczącym technologii eliminacji tych związków ze ścieków.

Dopiero w rozdziale 4 analizowany jest wpływ ścieków przemysłowych z huty na strefę przybrzeżną Morza Azowskiego. Czyli najpierw Doktorantka stwierdziła negatywny efekt ekologiczny huty a potem ten efekt sprawdzała.

Niemniej, mimo pewnego chaosu i braku poprawnej sekwencji prezentowanych informacji ocena tej części pracy pozwala jednoznacznie stwierdzić, że Doktorantka, Pani mgr inż. Olena Dan jest bardzo dobrze zorientowana w problemach gospodarki wodno-ściekowej w przemyśle metalurgicznym, ma wiedzę dotyczącą chemizmu dominujących w ściekach przemysłowych zanieczyszczeń i technologii ich usuwania oraz zna metodologię analizy stanu skażenia hydrosfery, co było nieodzownym warunkiem podjęcia się realizacji założonego celu rozprawy.

Problemy badawcze wymagające rozważania zostały sformułowane na 17 stronie opracowanie i dotyczyły:

- Analizy wpływu huty AZOVSTAL na ekologiczny i sanitarny stan rzeki Kalmius oraz strefy przybrzeżnej Morza Azowskiego,
- Określenia mechanizmów powstawania siarczków i amoniaku w odciekach ze składowiska odpadów poprodukcyjnych,
- Selekcji metod oznaczania stężenia siarczków i amoniaku w odciekach,
- Określenia optymalnej technologii i parametrów procesowych eliminacji siarczków i amoniaku z roztworów modelowych i odcieku ze składowiska,
- Opracowania koncepcji modernizacji istniejącego systemu gospodarki wodno-ściekowej w aspekcie minimalizacji negatywnego wpływu huty AZOVSTAL na strefę przybrzeżną Morza Azowskiego i rzekę Kalmius.

2. Ocena rozprawy

Recenzowaną rozprawę doktorską należy ocenić wysoko. Postawione cele Doktorantka zrealizowała, a do najważniejszych i najbardziej wartościowych osiągnięć należy zaliczyć:

- Wykazanie ewidentnie negatywnego wpływu odcieków na składowiska odpadów poprodukcyjnych oraz punktowych zrzutów ścieków przemysłowych z huty AZOVSTAL na stan Morza Azowskiego w regionach przybrzeżnych.
- Wykazanie możliwości eliminacji siarczków z odcieków poprzez zastosowanie złożonych układów technologicznych składających się z utleniania tlenem

atmosferycznym, sorpcji na wytypowanym sorbencie typu LDHs (Layered double hydroxides), strącanie z wykorzystaniem żelazistych odpadów poprodukcyjnych, oraz biochemicznych procesów z wykorzystaniem tlenowych organizmów *Thiobacillus thiooxidans*.

- Wykazanie sprawności procesów biochemicznych oraz zintegrowanego układu alkalizacja-stripping w zakresie eliminacji amoniaku z odcieków wysypiskowych.
- Opracowanie całościowej koncepcji technologicznej minimalizacji objętości odcieków z hałdy odpadów poprodukcyjnych oraz ich oczyszczania z zachowaniem zasad racjonalizacji gospodarki wodno-ściekowej w przemyśle poprzez między innymi zmiany w procesach produkcyjnych i zamykanie obiegów wodnych.
- Oszacowania kosztów proponowanej modernizacji.

3. Uwagi do rozprawy

Analiza rozprawy doktorskiej Pani Oleny Dan nasunęła kilka pytań i uwag przede wszystkim o charakterze polemicznym.

Analiza gospodarki wodno-ściekowej w zakładzie przemysłowym wymaga skonstruowania strumieniowego wykresu Sankeya. Doktorantka przedstawiła jedynie uproszczoną wersję tego wykresu dla całego systemu, bez pokazania strumieni przepływających w obrębie huty AZOVSTAL (rys. 2.3 str. 24). Wykresy w wersji dla stanu aktualnego i po wprowadzeniu zaproponowanych modernizacji byłyby przejrzystym graficznym podsumowaniem dokonań Doktorantki.

Z opisu i rysunku 3.10 na 39 stronie opracowania wynika, że oprócz hałdy, która jest otoczona tamą i z której odcieki gromadzone są w zbiorniku (jeziorze siarczkowym) są jeszcze cztery składowiska, które mogą mieć istotny wpływ na środowisko: składowisko popiołów z elektrowni, hałda o charakterystyce zbliżonej do hałdy otoczonej tamą, dwa składowiska osadów. Doktorantka przedstawiła jedynie bilanse ilościowe składowanych materiałów. Nie wspomniała o sposobie zabezpieczenia i o wpływie tych składowisk na środowisko.

Brak jest, w analizie wpływu zrzutu ścieków na jakość wody morskiej, uzasadnienia lokalizacji punktów pomiarowych. Lokalizacja punktów pomiarowych na rysunku 4.1 jest różna od tej na rysunku 4.5.

Stopień zanieczyszczenia wód Doktorantka oceniła zgodnie ze standardami ukraińskimi, na podstawie trzech indeksów (WQI; WPI, IIES). Dlaczego wszystkie indeksy były wyznaczone dla wód strefy przybrzeżnej, a dla rzeki Kalmius jedynie WPI? Dlaczego dla wyznaczenia WPI dla rzeki przyjęto 6 parametrów jakości wody, a dla strefy przybrzeżnej tylko 4? Dlaczego wskaźnik nie uwzględnia związków siarki, które według Doktorantki są poważnym zanieczyszczeniem migrującym z „jeziora siarczkowego”?

Pytanie w zasadzie do twórców norm jakości wody i indeksów. Dlaczego dla tych samych klas jakości wody morskiej i rzecznej są różne wartości indeksów WPI (tab. 4.14). Dlaczego dla rzeki maksymalne dopuszczalne stężenie (MPC) azotanów różni się znacząco od dopuszczalnego stężenia w morzu (tab. 4.10 i 4.11), podczas gdy stężenia dla kobaltu i ołowiu są takie same?

Brak jest informacji o podstawowych parametrach badanych procesów technologicznych, decydujących o ich sprawności i kinetyce:

- reaeracji w utlenianiu siarczków, warunków kontaktu adsorbentu z roztworem, rodzaju mieszania i gradientu prędkości mieszania w procesie adsorpcji siarczków oraz warunków prowadzenia procesu strippingu amoniaku.

Zawsze przy prowadzeniu procesu adsorpcji w układzie porcjowym na adsorbentach pylistych konieczne jest badanie procesu separacji adsorbentów z roztworu. Doktorantka tego nie zrobiła, a bez wątplenia ciekawym byłoby dowiedzieć się jak odseparować z roztworu cząstki o tak minimalnej średnicy ($d=3 \text{ \AA}=3 \cdot 10^{-7} \text{ mm}$; tabela 6.5 str. 108).

Doktorantka interpretuje proces adsorpcji jako reakcję chemiczną określając prędkość i rzędowość reakcji (równanie 6.22 str. 109). Co jest dopuszczalne, ale nie zgodne z metodologią badań i interpretacji adsorpcji. Z równania na stronie 108 ewidentnie wynika, że mechanizmem adsorpcji jest wymiana jonów S^{2-} na OH^- . zatem powinno badać się nie tylko kinetykę eliminacji jonów siarczkowych, ale również kinetykę wzrostu odczynu roztworu.

Z przebiegu krzywych kinetycznych (rys. 6.11 str. 109) można wyznaczyć izoterme adsorpcji. Przebieg izotermy jest zgodny z teorią Langmuira, przy parametrach równania izotermy wynoszących w przybliżeniu x_m (maksymalna pojemność monowarstwy na jony S^{2-}) = 570 mg/g i $b=8,7 \cdot 10^{-2}$.

Szybkość adsorpcji, zgodnie z tą metodologią, określana jest jako zmiana zdolności adsorpcji w czasie (dx/dt).

Nie badano procesu regeneracji LDHs. O regeneracji wspomniano tylko jednym zdaniem (str. 113).

Niektóre uchybienia w pracy wynikające najprawdopodobniej z niezbyt starannej korekty maszynopisu:

- powszechne stosowane jednostki spoza układu SI (l, mEq, Å,...)

- w równaniu 4.3 definiującym indeks WPI w mianowniku powinno być „n” zamiast 4 (str. 62), podobnie jak w równaniu 4.6 powinna być suma od $i=1$ do 6 a nie „n” (str. 68)

- równanie Michaelis-Menten'a (3.5) określa szybkość zużycia substratu a nie wzrost populacji bakterii (str. 46)

- powoływanie się na pozycję literaturową, która nie dotyczy omawianego zagadnienia (poz. 170 – mechanizm transportu zanieczyszczeń z przemysłu metalurgicznego do hydrosfery, str. 11)

- powoływanie się na tabelę 2.4 (str. 49), której nie ma w tekście ani w spisie tabel (str. 185)
- powoływanie się na rysunek 2.14 (str. 114), którego nie ma w tekście ani w spisie rysunków (str. 182)
- niezgodny z opisem rysunku 6.16 opis krzywych kinetycznych

4. Wniosek końcowy

Podsumowując recenzję należy stwierdzić, że przedstawione uwagi w żadnym stopniu nie wpływają na jednoznacznie pozytywną ocenę rozprawy, która zawiera wartościowe wyniki badań i analiz oraz reprezentuje poziom naukowy wymagany dla tego typu opracowań. Należy podkreślić duży nakład pracy i dobre przygotowanie Doktorantki do samodzielnego programowania i prowadzenia badań oraz umiejętność interpretacji uzyskanych wyników i formułowania wniosków.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Oleny Dan pt.: „Opracowanie koncepcji ograniczenia ładunków zanieczyszczeń odprowadzanych do Morza Azowskiego przez hutę AZOVSTAL” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i w związku z tym wnoszę o przyjęcie rozprawy przez Radę Wydziału Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie i o dopuszczenie do jej publicznej obrony.

Wrocław, wrzesień 2019