

Prof. dr hab. inż. Krzysztof BARBUSIŃSKI
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Katedra Inżynierii Wody i Ścieków
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice

Gliwice, 17 sierpnia 2020 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Justyny Walczak

pt.: *„Mechanicznie zdezintegrowane osady ściekowe jako źródło węgla organicznego do wspomaganie usuwania związków biogennych ze ścieków”*

Recenzowana rozprawa doktorska została wykonana w Politechnice Warszawskiej na Wydziale Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Monika Żubrowska-Sudoł, prof. uczelni.

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawą opracowania recenzji było pismo nr RND-IŚGiE-39/2020 Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka prof. dr hab. inż. Tomasza Wiśniewskiego z dnia 30 czerwca 2020 roku w związku z powołaniem mnie przez Radę Wydziału Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej (Uchwała nr 118/2019 z dnia 26 września 2019 r.) na recenzenta pracy doktorskiej Pani mgr inż. Justyny Walczak.

2. Zasadność podjęcia tematu pracy doktorskiej

W komunalnych i wielu przemysłowych biologicznych oczyszczalniach ścieków standardem stało się, poza degradacją zanieczyszczeń organicznych, usuwanie zanieczyszczeń biogennych czyli związków azotu i fosforu. W celu usunięcia azotu całkowitego i fosforu ze ścieków powszechnie stosuje się biologiczne procesy nityfikacji i denityfikacji (usuwanie azotu) oraz defosfatacji. Dwa ostatnie wymienione procesy zachodzą w wyniku działania heterotroficznych bakterii realizujących odpowiednio redukcję azotanów do wolnego, gazowego azotu oraz nadmiarowego kumulowania ortofosforanów w swoich komórkach. Jednym z głównych czynników wpływających na uzyskiwaną efektywność tych procesów jest dostępność dla tych mikroorganizmów łatwo przyswajalnych związków organicznych w ściekach dopływających do części biologicznej oczyszczalni. W przypadku zbyt małej ilości związków organicznych efektywność usuwania związków azotu i fosforu obniża się, co może prowadzić do braku spełnienia wymaganej efektywności usuwania związków biogennych ze ścieków. W takim przypadku,

w praktyce stosuje się dodawanie do reaktorów biologicznych różnego rodzaju związków organicznych czyli tzw. zewnętrznego źródła węgla organicznego. Stosowane w tym celu substraty, np. metanol, etanol, kwas octowy, octan sodu oraz różne uboczne produkty przemysłowe, np. z produkcji biodiesla czy melasa z produkcji cukru i inne, dają dobre efekty technologiczne oraz są łatwe do aplikowania, jednak generują wysokie koszty zakupu oraz wymagają w niektórych przypadkach wykonania instalacji z uwzględnieniem specjalnych stref związanych z zagrożeniem wybuchem.

Poszukując alternatywnych rozwiązań tego problemu doktorantka przeanalizowała doniesienia literaturowe z ostatnich 20 lat, które wskazują na możliwość wykorzystania jako zewnętrzne źródło węgla organicznego zdeintegrowanych w różny sposób osadów ściekowych, zwłaszcza osadu czynnego nadmiernego. W procesie dezintegracji substancje organiczne zawarte w kłaczkach osadu czynnego, takie jak białka i polisacharydy, mogą zostać uwolnione z osadu czynnego i przekształcone do łatwo biodegradowalnych lotnych kwasów tłuszczowych, a następnie wykorzystane jako źródło węgla organicznego w procesach biologicznego usuwania ze ścieków związków biogennych w wyniku wprowadzenia zdeintegrowanych osadów do reaktorów biologicznych oczyszczalni. Zaletą takiego rozwiązania są ekonomiczne i ekologiczne korzyści obejmujące wzrost efektywności usuwania ze ścieków związków biogennych, a także zmniejszenie ilości osadu nadmiernego. Wtórne wykorzystanie osadów nadmiernych powstających w oczyszczalniach ścieków jest także przykładem realizowania przez te obiekty zasad gospodarki o obiegu zamkniętym.

Należy także podkreślić, że doniesienia literaturowe odnośnie efektywnego wykorzystania zdeintegrowanych osadów ściekowych jako zewnętrznego źródła węgla organicznego i zwiększenia stopnia usunięcia związków biogennych niejednoznacznie świadczą o możliwości uzyskania zakładanych korzyści. W niektórych przypadkach wykazuje się wręcz wzrost ilości biogenów w ściekach i tym samym zmniejszenie stopnia ich usunięcia. Wpływ na to może mieć brak optymalnego doboru parametrów technologicznych procesu dezintegracji, a także przyjęta metoda dezintegracji.

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania należy uznać, że **wybór przez doktorantkę tematyki oraz zakresu pracy doktorskiej jest aktualny i w pełni uzasadniony.**

3. Zakres pracy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji rozprawa obejmuje 270 stron łącznie z bibliografią, streszczeniami, spisem tabel, rysunków i załącznikiem. Praca składa się z 8 głównych ponumerowanych rozdziałów (wprowadzenie, cel i zakres pracy, dezintegracja osadów ściekowych, metodyka badawcza, analiza i dyskusja wyników, wnioski, kierunki dalszych badań, literatura) oraz dodatkowo ze streszczeń (w języku polskim i angielskim), spisu oznaczeń, spisu tabel i rysunków oraz załącznika zawierającego

5 tabel. Bibliografia obejmuje 268 pozycji z czego 84% stanowią prace w języku angielskim. Ponad 23% przytoczonej literatury to publikacje z ostatnich 5 lat. Praca zawiera 89 rysunków (w tym zdjęcia, schematy i wykresy) oraz 32 tabele. Elementy te w logiczny sposób powiązane są z prezentowanymi treściami.

Rozdział 1 obejmuje krótkie wprowadzenie. W **rozdziale 2** zawarto cel pracy, tezę oraz opisano krótko zakres pracy. Jako cel pracy przyjęto analizę możliwości wykorzystania zdeintegrowanych mechanicznie osadów recykulowanych (nadmiernych) jako źródła węgla organicznego w procesach usuwania ze ścieków związków N i P, z uwzględnieniem relacji pomiędzy uwolnionymi do cieczy osadowej związkami organicznymi i związkami biogennymi oraz stopnia aktywności oddechowej mikroorganizmów obecnych w zdeintegrowanych osadach.

Tezę pracy przedstawiono w brzmieniu: *„Przy odpowiednio dobranych parametrach technologicznych procesu hydrodynamicznej dezintegracji osadów ściekowych (stężenie suchej masy zdeintegrowanych osadów, gęstość energii przy jakiej prowadzi się proces dezintegracji), zdeintegrowane osady stanowią źródło łatwo przyswajalnych związków organicznych, których dodatek, w zintegrowanym systemie usuwania ze ścieków związków C, N i P, przyczynia się do zwiększenia efektywności usuwania związków biogennych ze ścieków charakteryzujących się niekorzystnymi wartościami ilorazów $ChZT:N$ i $ChZT:P$ ”.*

W rozdziale tym w ramach zakresu pracy zdefiniowano także trzy cele cząstkowe obejmujące:

- 1) analizę uwalniania do cieczy osadowej związków organicznych oraz związków biogennych z uwzględnieniem wpływu stężenia suchej masy osadów poddawanych dezintegracji mechanicznej oraz wpływu ilości energii zużytej w procesie dezintegracji (wyrażonej gęstością energii lub/i energią właściwą);
- 2) analizę aktywności mikroorganizmów po procesie dezintegracji;
- 3) ocenę możliwości wykorzystania zdeintegrowanych osadów jako źródła węgla organicznego do biologicznego usuwania ze ścieków związków biogennych.

W **rozdziale 3** omówiono istotę, rozwój i metody dezintegracji osadów ściekowych, a także wskaźniki efektywności tego procesu. W obszerny sposób przedstawiono też kierunki badań związane z zastosowaniem zdeintegrowanych osadów jako alternatywnego źródła węgla organicznego do intensyfikacji usuwania związków biogennych ze ścieków. W **rozdziale 4** (Metodyka badawcza) opisano bardzo szczegółowo koncepcję badań, charakterystykę zastosowanego dezintegratora, pochodzenie osadów ściekowych, metodykę porcjowych testów: dezintegracji, analizy frakcyjnej związków organicznych, uwalniania polimerów zewnątrzkomórkowych, metodykę aktywności oddechowej mikroorganizmów, sposób oceny możliwości wykorzystania zdeintegrowanych osadów jako źródła

węgla organicznego oraz określenia wpływu hydrolizy tych osadów na szybkość usuwania ze ścieków związków biogenych. W tym rozdziale opisano też charakterystykę ścieków surowych, sposób badań technologicznych dotyczących usuwania związków biogenych oraz badań analitycznych i metodykę obliczeń.

Rozdział 5 (Analiza i dyskusja wyników) został podzielony na 3 etapy. Pierwszy etap obejmował badania wstępne nad wpływem stężenia suchej masy zagęszczonych i niepoddanych zagęszczaniu osadów nadmiernych na efektywność uwalniania do cieczy osadowej związków organicznych. Badania te miały na celu określenie zakresu stężenia suchej masy osadów poddawanych procesowi dezintegracji w badaniach właściwych. Dodatkowo starano się określić poziom stężenia suchej masy do jakiego powinno się zagęszczać osady, aby proces ich hydrodynamicznej dezintegracji był efektywny pod względem technologicznym i ekonomicznym.

Wykazano, że czynnikiem wpływającym na efektywność procesu dezintegracji było stężenie suchej masy dezintegrowanych osadów. Wzrost stężenia suchej masy osadów od 0,93% do 2,39% prowadził do wyraźnego wzrostu stopnia dezintegracji. Ustalono też, że obecne w osadzie czynnym związki organiczne mogą być źródłem węgla organicznego dla mikroorganizmów heterotroficznych, jednak nie stanowią one źródła łatwo dostępnej materii organicznej. Natomiast zwiększenie dostępności związków organicznych obecnych w kłaczkach osadu czynnego można uzyskać poprzez zastosowanie procesu dezintegracji, w wyniku którego związki występujące w fazie stałej przekształcane są w związki rozpuszczone. Związki uwalniane z kłaczków osadu czynnego mogą pochodzić zarówno z rozkładu substancji zewnątrzkomórkowych jak i z rozpadu struktur wewnątrzkomórkowych. Wyniki badań wykazały również, że proces dezintegracji prowadził do znacznego wzrostu w cieczy osadowej stężenia lotnych kwasów tłuszczowych (LKT). Związki organiczne obecne w fazie stałej kłaczków osadu czynnego na skutek dezintegracji hydrodynamicznej ulegały zatem nie tylko procesowi hydrolizy, ale także procesowi acydyfikacji, czyli generowania LKT. Proces hydrodynamicznej dezintegracji poza istotnym wzrostem w cieczy osadowej ilości związków organicznych powodował także uwolnienie z kłaczków osadu czynnego związków N i P. Dominującą formą azotu uwalnianą z kłaczków osadu czynnego był azot organiczny, a w przypadku fosforu ortofosforany.

W drugim etapie badano zmiany aktywności mikroorganizmów tlenowych w wyniku mechanicznej dezintegracji osadów nadmiernych, a także sprawdzano możliwość wykorzystania testu szybkości zużycia tlenu (OUR) z dodatkiem inhibitora pierwszego etapu nityfikacji (allilotiomicznik - ATU) do oceny dezaktywacji bakterii heterotroficznych i nityfikacyjnych w wyniku procesuj dezintegracji. Wyniki badań wykazały, że proces hydrodynamicznej dezintegracji miał znaczący wpływ na szybkość zużycia tlenu przez biomasę osadu oraz związany z nią ogólny stopień aktywności mikroorganizmów tlenowych.

Ustalono, że wymienione wskaźniki zależały od gęstości energii i energii właściwej przy jakiej prowadzono proces dezintegracji oraz od stopnia dezintegracji. Przy nakładach energetycznych skutkujących stopniem dezintegracji osadów w zakresie 6–25%, obserwowano częściową dezaktywację mikroorganizmów tlenowych, natomiast przy stopniu dezintegracji powyżej 25% następowała prawie całkowita dezaktywacja mikroorganizmów osadu czynnego.

Analiza wyników badań mających na celu ocenę możliwości wykorzystania testów OUR z ATU do śledzenia zmian aktywności mikroorganizmów heterotroficznych i bakterii nityfikacyjnych wykazała, że proces dezintegracji osadów nadmiernych prowadzony ze wzrastającą gęstością energii zawsze prowadził do obniżenia aktywności bakterii heterotroficznych, przy czym jej istotna zmiana następowała przy $E_L \geq 210$ kJ/l. Natomiast w przypadku bakterii nityfikacyjnych zaobserwowano, że zastosowanie najniższej spośród badanych gęstości energii wynoszącej 70 kJ/l przyczyniło się do zwiększenia aktywności tej grupy mikroorganizmów. Dezaktywacja bakterii nityfikacyjnych zaczynała się przy wartości stopnia dezintegracji około 5%.

W trzecim etapie badań analizowano szybkości procesów denitryfikacji oraz uwalniania i poboru ortofosforanów przy wykorzystaniu zdeintegrowanych osadów jako źródła węgla oraz badano możliwości zwiększenia szybkości tych procesów przez zastosowanie hydrolizy zdeintegrowanych osadów. Ponadto oceniano możliwości wykorzystania zdeintegrowanych osadów w procesie łącznego usuwania ze ścieków związków azotu i fosforu w warunkach deficytu węgla organicznego w stosunku do ilości związków biogenych. Wykazano, że zastosowanie osadów nadmiernych zdeintegrowanych przy gęstości energii wynoszącej 70 kJ/l pozwoliło na zwiększenie efektywności procesów denitryfikacji i biologicznej defosfatacji odpowiednio o 17,6% i 70,5%. Stwierdzono też, że dodatek osadów zdeintegrowanych nie wpłynął na pogorszenie efektywności procesu nityfikacji oraz usuwania związków organicznych.

Na podstawie uzyskanych wyników badań, w **rozdziale 6** przedstawiono obszernie wnioski, a w **rozdziale 7** kierunki dalszych badań. Recenzent pragnie zwrócić uwagę, że sformułowane kierunki dalszych badań pokazują, że Doktorantka ma wizję dalszych eksperymentów i świadomość, że zakres przeprowadzonych doświadczeń w ramach doktoratu nie wyczerpuje w pełni analizowanego problemu.

4. Elementy nowości naukowej

Za najbardziej istotne elementy nowości naukowej ocenianej pracy doktorskiej należy uznać:

- przeprowadzenie kompleksowych badań nad uwalnianiem związków organicznych z kłaczków osadu czynnego w wyniku procesu hydrodynamicznej dezintegracji, obejmujących w swoim zakresie analizę zmian wartości ChZT poszczególnych frakcji oraz ocenę destrukcji substancji

zewnątrzkomórkowych (EPS), co pozwoliło na określenie „pochodzenia” uwolnionej materii organicznej. Wykazano, że przy stopniu dezintegracji (DD) mniejszym od 13% ponad 74% uwolnionych związków organicznych pochodziło z rozkładu EPS, natomiast przy DD większym od 21% związki z rozkładu EPS stanowiły od 49,6% do 59,0%, co wskazywało, że w uwalnianych związkach organicznych zwiększał się udział substancji pochodzących z rozkładu struktur wewnątrzkomórkowych;

- określenie zależności pomiędzy progową wartością energii właściwej (ϵ_w), po przekroczeniu której następował wzrost intensywności uwalniania związków organicznych, a stężeniem suchej masy dezintegrowanych osadów. W badaniach wykazano, iż wraz ze wzrostem stężenia suchej masy osadów poddawanych procesowi hydrodynamicznej dezintegracji malała progowa wartość energii właściwej (ϵ_w);
- wykazanie iż maksymalne szybkości uwalniania i poboru ortofosforanów nie wystąpiły dla osadów nadmiernych zdeintegrowanych przy tych samych gęstościach energii;
- przeprowadzenie badań nad możliwością zwiększenia szybkości procesu denitryfikacji oraz procesów uwalniania i poboru ortofosforanów poprzez hydrolizę w warunkach beztlenowych uprzednio zdeintegrowanych osadów, i na podstawie uzyskanych wyników sprecyzowanie najkorzystniejszych warunków prowadzenia procesów dezintegracji oraz hydrolizy;
- wykazanie, iż związki organiczne pozyskane w procesie hydrodynamicznej dezintegracji osadów nadmiernych prowadzonym przy gęstości energii 70 kJ/l mogą stanowić alternatywne źródło węgla organicznego do wspomaganego usuwania związków N i P ze ścieków charakteryzujących się niekorzystnymi wartościami ChZT:N i ChZT:P.

5. Uwagi krytyczne i szczegółowe

Recenzowana praca jest wartościowa merytorycznie, ale także starannie opracowana pod kątem edytorskim. Znalezione usterki redakcyjne występują sporadycznie, co dobrze świadczy o zaangażowaniu Doktorantki w uzyskaniu dużej estetyki rozprawy doktorskiej. Poniżej wymieniono drobne uwagi krytyczne i usterki zauważone w pracy.

1. Strona 24 (3 wiersz od dołu): jest „w Bielsko-Białej; powinno być „w Bielsku-Białej”.
2. Strona 25 (5 wiersz od dołu): cyt. „Od roku 2018 prowadzi natomiast badania...”. Żeby zrozumieć o co/kogo chodzi trzeba prześledzić dwa poprzednie zdania.
3. Doktorantka dosyć często stosuje określenie „opiera się”, np. str. 32: „...opiera się na ilościowej analizie...”; „Oba opierają się na pomiarze...”; „WSKAŹNIKI OPARTE NA POMIARZE ChZT”.

4. Zdaniem recenzenta Doktorantka powinna ujednoczyć nazewnictwo wzorów dotyczących obliczania poszczególnych wskaźników (np. str. 33-37, 39, 78-81). Stosowane są naprzemiennie nazwy: równanie, formuła, wzór. Ponadto wszystkie wzory mają numery więc nie powinno się stosować określeń typu: *w powyższym równaniu, poniższą formułą, poniższe równanie* itp.

5. Str. 66: rysunek 4.5.2. powinien być opisany jako tabela.

6. Str. 77 (Rys. 4.10.3): w przedstawionym harmonogramie brakuje fazy sedymentacji a ponadto faza napowietrzania trwa 110 minut, a w rzeczywistości wynosiła 120 minut. Także faza bez napowietrzania wg harmonogramu wynosi 40 minut, a w tekście (str. 76) podano 30 minut.

Zamieszczone uwagi powinny być uwzględnione przy przygotowywaniu publikacji zawierających wyniki pracy. Mam także nadzieję, że pomogą Doktorantce w planowaniu i realizacji dalszych badań własnych.

6. Zagadnienia wymagające wyjaśnienia

Poniżej przytaczam pytania, na które będę oczekiwał odpowiedzi:

1. W końcowej części tezy Doktorantka pisze, cyt. „...*przyczynia się do zwiększenia efektywności usuwania związków biogenych ze ścieków charakteryzujących się niekorzystnymi wartościami ilorazów ChZT:N i ChZT:P*”. Dlaczego Doktorantka odnosi się do ilorazów ChZT:N i ChZT:P, a nie do BZT₅:N i BZT₅:P? Badania prowadzono na ściekach i osadach z oczyszczalni komunalnej, a dla tego rodzaju ścieków bardziej adekwatne jest posługiwanie się wskaźnikiem BZT₅. Także przy projektowaniu oczyszczalni ścieków używa się głównie wartości ilorazu BZT₅:N i BZT₅:P.
2. W tabeli 4.10.3. „Idea eksperymentu przeprowadzonego w 3 etapie badawczym” w wierszu „Charakterystyka ścieków dopływających do reaktora” dla obydwu serii badawczych (S-0 i S-70 kJ/l) podano takie same wartości poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń. Dlaczego nie uwzględniono dodatkowego ładunku zanieczyszczeń organicznych wprowadzanego do reaktora razem ze zdeintegrowanym osadem?
3. Str. 75-76: czym spowodowane było przyjęcie różnych czasów dla I i II fazy tlenowej (120 i 60 min.) oraz beztlenowej (50 i 30 min.)?
4. Str. 76: nie wyjaśniono w pracy na jakiej podstawie przyjęto wiek osadu wynoszący 18 dób.

7. Podsumowanie i wniosek końcowy

Oceniana rozprawa doktorska posiada wysoki poziom merytoryczny oraz wnosi nowe elementy poznawcze w zakresie stosowania zdeintegrowanych osadów ściekowych jako źródła węgla organicznego do wspomagania usuwania związków biogenych ze ścieków. Praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, obrazuje znaczną, ogólną wiedzę Doktorantki, a także umiejętność prowadzenia przez Nią badań naukowych, opracowywania wyników i wyciągania wniosków. Praca obejmuje aktualną i ważną tematykę naukową, a uzyskane wyniki dają solidną podstawę do dalszych ciekawych badań.

Podsumowując ocenę przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej stwierdzam, że spełnia ona wymagania formalne w odniesieniu do prac doktorskich oraz odpowiada wymogom zawartym w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz.U.2003, nr 65, poz. 595)* wraz z późniejszymi zmianami. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Justyny Walczak do publicznej obrony przed Radą Naukową Dyscypliny Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

Jednocześnie doceniając wysoki poziom merytoryczny oraz zawarte w rozprawie nowe elementy poznawcze, a także estetykę i staranność edytorską stwierdzam, że w mojej ocenie **praca ta zasługuje na wyróżnienie.**

