

Białystok, 05.06.2018 r.

prof. dr hab. Józefa Wiater, prof. zw.  
Katedra Technologii  
i Systemów Inżynierii Środowiska  
Politechnika Białostocka  
15-315 Białystok  
ul. Wiejska 45 a

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Izabelli Magdaleny Kłodowskiej pt.  
„Efektywność usuwania azotu i fosforu  
w bio-elektrochemicznym reaktorze SBBR”**

**Celowość wyboru tematu**

Rozporządzenie Ministra Środowiska z 18.11.2014r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego wymusza zmiany związane z oczyszczaniem ścieków, a dotyczy to funkcjonowania oczyszczalni przydomowych funkcjonujących na terenie aglomeracji, z których ścieki oczyszczone powinny spełniać wymagania właściwe dla RLM danej aglomeracji. Wymagania te będą skutkowały uzupełnieniem o nowe rozwiązania lub likwidację już istniejących oczyszczalni przydomowych, których rozwiązania oparte są o najprostsze rozwiązania jak osadnik gnilny i drenaż rozsączający, filtr piaskowy czy złożo biologiczne. W małych i przydomowych oczyszczalniach wykorzystywane są najczęściej rozwiązania z tlenowymi złożami biologicznymi, które nie zapewniają dostatecznego usunięcia ze ścieków związków azotu i fosforu. Jednym ze sposobów modernizacji tych obiektów jest ich uzupełnienie o moduł bio-elektrochemiczny, który łączy biologiczne i fizyko-chemiczne procesy oczyszczania w jednym reaktorze. Przykładem takiego rozwiązania jest anaerobowy sekwencyjny reaktor porcjowy z unieruchomioną błoną biologiczną (SBBR) na tarczach. Rozwiązanie to może być skuteczne ze względu na denitryfikację autotroficzną (hydrogenotroficzną) i elektrokoagulację. Procesy te mogą spełniać rolę III stopnia oczyszczania ścieków

ze związków biogenych. Wobec powyższego podjęcie badań w tym zakresie uważam za celowe i w pełni uzasadnione.

### **Konstrukcja pracy**

Na rozprawę doktorską Pani mgr inż. Izabelli Magdaleny Kłodowskiej składa się część wyników z sześciu niżej wymienionych publikacji naukowych współautorskich, w których pierwszym autorem jest Doktorantka. Zostały one dołączone wraz z oświadczeniami współautorów w załączniku. Wkład naukowy w wykonaniu badań i ich opracowanie mgr inż. I. Kłodowska oceniła po 60% w trzech publikacjach, a w pozostałych trzech po 50%, co potwierdzili współautorzy. Stało się to podstawą do opracowania rozprawy w formie przewodnika po przedstawionych publikacjach.

1. **Kłodowska I., Rodziewicz J., Janczukowicz W. (2015):** Effect of technological and environmental parameters on electrolytically aided denitrification using the anaerobic rotating multi-disc reactor. *Ecological Engineering*, 85, 223-225. **Punktacja MNiSW: 30, IF = 2,74**
2. **Kłodowska I., Rodziewicz J., Janczukowicz W., Gotkowska-Płachta A., Cydzik-Kwiatkowska A. (2016):** Hydrogenotrophic denitrification process efficiency and the number of denitrifying bacteria (MPN) in the sequencing batch biofilm reactor (SBBR) with platinum and carbon anodes. *Journal of Environmental Science and Health, part A Toxic/Hazardous Substance & Environmental Engineering*, 51 (5) 389-392. **Punktacja MNiSW: 20, IF = 1,276**
3. **Kłodowska I., Rodziewicz J., Janczukowicz W., Cydzik-Kwiatkowska A., Parszuto K. (2016):** Effect of citric acid on the efficiency of the removal of nitrogen and phosphorus compounds during simultaneous heterotrophic-autotrophic denitrification (HAD) and electrocoagulation. *Ecological Engineering*, 95, 30-35. **Punktacja MNiSW: 30, IF = 2,74**
4. **Kłodowska I., Rodziewicz J., Janczukowicz W., Cydzik-Kwiatkowska A., Rusanowska P. (2018):** Influence of carbon source on the efficiency of nitrogen removal and denitrifying bacteria in biofilm from bioelectrochemical SBBRs, *Water*, 10, 393, 1-12. **Punktacja MNiSW: 30, IF = 1,832**
5. **Kłodowska I., Rodziewicz J., Janczukowicz W. (2018):** The influence of electrical current density and type of the external source of carbon on nitrogen and phosphorus

efficiency removal in the sequencing batch biofilm reactor (SBBR), Journal of Ecological Engineering, przyjęty do druku. **Punktacja MNiSW: 12**

6. **Kłodowska I.**, Rodziejewicz J., Janczukowicz W. (2018): Effect of electrical current density and type and dose of the external source of carbon on the quantitative and qualitative characteristics of sludge formed during wastewater treatment in the sequencing batch biofilm reactors (SBBRs), Journal of Ecological Engineering, przyjęty do druku. **Punktacja MNiSW: 12**

Rozprawa doktorska wraz z załącznikami mgr inż. Izabelli Magdaleny Kłodowskiej liczy 145 stron. Na początku pracy zamieszczone zostało streszczenie rozprawy w języku polskim i angielskim, a następnie cztery zasadnicze rozdziały, po nich zamieszczono wnioski, spis literatury, a na końcu zamieszczono publikacje wraz z oświadczeniami współautorów. Pierwszy rozdział to wstęp, będący jednocześnie krótkim przeglądem literatury tematu i liczy 5 stron. Następne to cel badań, teza i zakres badań. Kolejny to metodyka badań, podzielony na pięć podrozdziałów. Następny dotyczy omówienia wyników i ich dyskusji, który został podzielony na pięć podrozdziałów. Zacytowano 115 pozycji literatury, głównie anglojęzycznej. Całość zakończono dwudziestoma trzema wnioskami.

#### **Ocena merytoryczna rozprawy**

Recenzowana rozprawa posiada znaczną wartość naukową, poznawczą oraz praktyczną. Dotyczy ważnego zagadnienia zwiększenia efektywności oczyszczania ścieków w małych oczyszczalniach poprzez zastosowanie bio-elektrycznego reaktora z błoną biologiczną w zależności od gęstości prądu elektrycznego i dawki zewnętrznego źródła węgla. We wstępie Autorka nawiązuje do eutrofizacji wód powierzchniowych, która powodowana jest między innymi dopływem biogenów ze źródeł antropogenicznych w tym z oczyszczalni ścieków. Następnie opisuje proces biologicznej heterotroficznej denitryfikacji najczęściej wykorzystywany do usuwania związków azotu ze ścieków i wady tego procesu. Podkreśla że korzystniejszą metodą do usuwania związków azotu może być denitryfikacja autotroficzna, w której autotrofy wykorzystują wodór jako źródło elektronów, który może być wytwarzany w bio-elektrochemicznym reaktorze. Opisuje ten proces na podstawie wcześniej prowadzonych badań przez innych autorów, w tym czynników wpływających na prawidłowy przebieg tego procesu t.j. odczyn, czas hydraulicznego zatrzymania ścieków w reaktorze, materiał, z którego wykonana są elektrody, źródło węgla zewnętrznego oraz dawki tego źródła na podstawie stosunku C/N. Drugim biogenem decydującym o eutrofizacji wód jest

fosfor i w tym przypadku Autorka opisuje możliwość adsorpcji rozpuszczalnych związków fosforu przez wodorotlenki matali wytworzone w procesie elektrolizy w bio-elektrochemicznym reaktorze. Porównuje proces elektrokoagulacji do koagulacji stosowanej najczęściej w dużych oczyszczalniach, podkreśla, że elektrokoagulacja jest prostsza, nie wymaga dawkowania koagulantów, a ilość regulowana jest natężeniem prądu. Jest także bardzo skuteczna, bo można usunąć ze ścieków nawet 98% związków fosforu. Następnie opisuje wpływ materiału z której zbudowana jest elektroda, podkreślając, że skuteczniejszą w usuwaniu fosforu jest elektroda aluminiowa.

Autorka sformułowała cel pracy, w którym wskazuje na istotę badań związanych z wpływem gęstości prądu elektrycznego oraz rodzaju i dawki źródła węgla zewnętrznego na sprawność usuwania związków azotu i fosforu w reaktorze bio-elektrochemicznym z błoną biologiczną. Sformułowała tezę pracy, która treścią jest spójna z postawionym celem. Zakres pracy obejmuje dwa główne zagadnienia, które Doktorantka rozwiązuje poprzez realizację badań. Pierwsze to: określenie efektywności usuwania związków biogenów w zależności od gęstości prądu, źródła węgla organicznego i nieorganicznego, stosunku C/N. W drugim założyła ustalenie wpływu: rodzaju materiału anody na proces hydrogenotroficznej denitryfikacji, gęstości prądu i zewnętrznego źródła węgla na ilość i jakość osadów w wyniku oczyszczania ścieków oraz na rozwój denitryfikantów w błonie biologicznej.

W rozdziale „ Metodyka badań ” w pierwszym podrozdziale opisano stanowisko badawcze i założenia eksperymentu. Stanowiskiem były wielo-katodowe (12 katod (tarcz) z unieruchomionym biofilmem, wykonane ze stali nierdzewnej, każda o średnicy 0,10 m i całkowitej powierzchni 0,19 m<sup>2</sup>) sekwencyjne reaktory porcjowe z błoną biologiczną (SBBR) o objętości 3,0 – 6,0 L, w warunkach anaerobowych, a anodą była elektroda glinowa. Część badań było wykonane w dwóch reaktorach z wykorzystaniem dwóch rodzajów anody: platynowej i węglowej oraz przepływu prądu elektrycznego o gęstości 79 i 132 mA/m<sup>2</sup>. Eksperymenty zostały wykonane w oparciu o ścieki syntetyczne. o parametrach fizykochemicznych charakterystycznych dla ścieków komunalnych poddanych biologicznemu oczyszczaniu w układzie z wysoką sprawnością usuwania związków organicznych i zapewniającym efektywny przebieg procesu nityfikacji. Ścieki charakteryzowały się wysokim stężeniem azotu azotanowego(V) i fosforu ogólnego oraz niskim stężeniem związków organicznych, wyrażonych wskaźnikiem ChZT.

Część eksperymentów prowadzono w warunkach bez oddziaływania prądu i w warunkach przepływu prądu elektrycznego. W reaktorze kontrolnym (R<sub>0</sub>), bez przepływu prądu i zewnętrznego źródła węgla oczyszczano ścieki biologicznie, a dwóch kolejnych

dodano zewnętrzne źródła węgla w postaci kwasu cytrynowego i wodorowęglanu potas (w ilości zapewniającego stosunek C/N<sub>NO3</sub> równy: 0,5; 0,75; 1,0 i 1,5). W reaktorach z oddziaływaniem prądu, w reaktorze R<sub>H2</sub>, nie wprowadzano do ścieków zewnętrznego źródła węgla, natomiast w pozostałych dwóch wprowadzono zewnętrzne źródło węgla i były to także kwas cytrynowy i wodorowęglan potasu w ilości zapewniający taki sam stosunek jak w przypadku reaktorów bez prądu. W reaktorach z przepływem prądu źródłem energii w procesie denitryfikacji był wodór wydzielający się na tarczach.

Elektrody katoda i anoda były podłączone do zasilacza laboratoryjnego, w celu utrzymania wymaganej gęstości prądu elektrycznego tj. 53, 105, 158, 210, 500 i 1000 mA/m<sup>2</sup> (natężenie prądu odpowiednio 10, 20, 30, 40, 95 i 190 mA, napięcie prądu 3,0 V). Czas zatrzymania ścieków w każdym reaktorze wynosił 24 godziny, reaktory były opróżniane i napełniane ściekami. Badania opisane w publikacjach 4 – 6 prowadzono w warunkach kontrolowanego 7,5 – 8,0 pH (regulacja za pomocą NaOH lub HCl).

W podrozdziale drugim opisano sposób przygotowania ścieków syntetycznych i ich skład, które zostały wykorzystane do badań.

Następny podrozdział obejmuje opis metody analitycznych stosowanych w analizie ścieków i osadów. Próbkę ścieków do analiz pobierano raz na dobę wykonano oznaczenia: stężenie azotu azotanowego (V) i azotanowego (III), azotu amonowego, stężenie fosforu ogólnego, stężenie związków organicznych wyrażone wartością ChZT, stężenie węgla całkowitego, ogólnego węgla organicznego (OWO) i węgla nieorganicznego (WN), stężenie glinu, przewodnictwo elektrolityczne i odczyn powszechnie przyjętymi metodami. W przypadku osadów określano ich ilość oraz zawartość azotu ogólnego i fosforu, wartość ChZT zawartość glinu i czas ssania kapilarnego (CSK)

Wykonano oznaczenia liczebności bakterii denitryfikacyjnych (NPL) w błonie biologicznej z tarcz reaktorów wykorzystując pożywkę Giltaya (w trzech równoległych powtórzeniach).

W celu określenia zależności pomiędzy występującymi gatunkami i liczebnością bakterii denitryfikacyjnych unieruchomionych w błonie biologicznej wykonano analizę molekularną. dla dwóch gęstości prądu równej 105 mA/m<sup>2</sup> i najwyższej 210 mA/m<sup>2</sup>. Z próbek błony biologicznej wyizolowano DNA, którego ilość i jakość badano spektrofotometrycznie. DNA rozdzielono elektroforetycznie, a powielanie uzyskanego materiału genetycznego przeprowadzono w termocyklerze Mastercycler Personal (Eppendorf). Ustalono przynależność gatunkową bakterii denitryfikacyjnych. w poszczególnych reaktorach. Próbką referencyjną była próbka pobrana z reaktora bez oddziaływania prądu elektrycznego oraz bez dodatku zewnętrznego źródła węgla (R<sub>0</sub>).

Następny rozdział związany jest z omówieniem i dyskusją wyników badań i pierwszy podrozdział obejmuje wpływ gęstości prądu na efektywność usuwania związków azotu. Wykazano, że stosowanie wysokich gęstości prądu elektrycznego wyraźnie wpływa na zmniejszenie stężenia azotanów (V) w ściekach oczyszczonych i zwiększone stężenie azotanów (III). Autorka na podstawie wyników własnych i innych podkreśla, że na proces denitryfikacji ma wpływ odczyn. W prowadzonych badaniach wykazała, że wzrost odczynu do 9.4 i akumulacja azotanów (III), wywołane wzrostem gęstości prądu elektrycznego, nie wpłynęły na zahamowanie procesu denitryfikacji i efektywność usuwania związków azotu wyniosła ponad 98,6 %. Stosowanie prądu o niskiej gęstości wpłynęło na niższą wydajność procesu denitryfikacji, co ma związek z ilością produkcji wodoru na powierzchni katody. Autorka stwierdziła, że wzrost ilości produkowanego wodoru spowodowany wzrostem gęstości prądu, wpłynął znacząco na efektywność usuwania azotanów i po zastosowaniu gęstości prądu równej  $1000 \text{ mA/m}^2$ , co odpowiadało największej produkcji gazowego wodoru, który był intensywnie wykorzystywany przez bakterie autotroficzne, o czym świadczy ładunek usuniętych azotanów (V). Wolniejszy przebieg procesu obserwowano przy niższych gęstościach prądu. Stosowanie wysokich gęstości prądu elektrycznego może prowadzić do wzrostu temperatury ścieków, a optymalną temperaturą procesu denitryfikacji jest od  $25^\circ\text{C}$  do  $35^\circ\text{C}$ .

W następnym podrozdziale omówiono wyniki dotyczące wpływu gęstości prądu elektrycznego i materiału anody na efektywność procesu hydrogenotroficznej denitryfikacji oraz liczebność bakterii denitryfikacyjnych (NPL). W badaniach wykorzystano dwa rodzaje anody: platynową i węglową oraz dwa poziomy gęstości prądu 79 i  $132 \text{ mA/m}^2$ . W obu reaktorach stężenie azotanów (V) wynosiło  $55,0 \pm (1,62) \text{ mg N/L}$ . Badania wykazały, że najskuteczniej proces hydrogenotroficznej denitryfikacji przebiegał w reaktorze z węglową anodą. Stężenie azotu azotanowego (V) na odpływie zależało od gęstości prądu. Wzrost gęstości prądu elektrycznego wpłynął na wzrost warunków redukcyjnych w reaktorze. Gorsze działanie elektrody platynowej wynika z utworzenia się warstewki tlenku platyny na powierzchni katody, co utrudnia wydzielanie  $\text{H}_2$  i oddziałuje toksycznie na mikroorganizmy. W reaktorze z tą anodą mniej zostało usuniętego azotu azotanowego (V), ale na odpływie wystąpiła minimalna ilość azotanów (III) i azotu amonowego.

Wzrost gęstości prądu przyczyniał się do obniżenia liczebności bakterii denitryfikacyjnych (NPL), która zależała także od materiału elektrody. W wyniku wzrostu gęstości prądu na katodzie odkładały się tlenki metali, które negatywnie oddziaływały na mikroorganizmy i utrudniały produkcję wodorowego donora.

Następnie omówione zostały wyniki wpływu gęstości prądu elektrycznego, rodzaju zewnętrznego źródła węgla na sprawność usuwania związków azotu i fosforu. Wyniki z tej części badań wykazały że sprawność usuwania związków azotu w reaktorze bez zewnętrznego źródła węgla i przepływu prądu ( $R_0$ ) wyniosła 10,31%. W miarę wzrostu dawek wodorowęglanu potasu (wyrażony wzrostem C/N) osiągnięto wzrost efektywności usuwania związków azotu. Większy wzrost usunięcia o kilka % osiągnięto w przypadku dawkowania kwasu cytrynowego dla tych samych wartości C/N. Sprawność usuwania związków azotu znacznie wzrosła w wyniku stosowania wzrastającej gęstości prądu oraz rodzaju i wielkości dawki zewnętrznego źródła węgla. W serii z mniejszą gęstością prądu więcej azotu było usuwane po zastosowaniu kwasu cytrynowego, a przy wyższej gęstości  $105 \text{ mA/m}^2$  niż po zastosowaniu wodorowęglanu potasu. Po dalszym zwiększeniu gęstości lepsze efekty uzyskano po dawkowaniu kwasu cytrynowego niż wodorowęglanu potasu, co skutkowało pojawieniem się serii z tym źródłem węgla większego stężenia azotanów (III) i azotu amonowego w ściekach oczyszczonych. Autorka stwierdziła, że związki azotu usuwane były przede wszystkim w procesach biologicznych, a doprowadzenie substancji organicznych do systemu bio-elektrochemicznego prowadzi do wzmocnienia denitryfikacji. Natomiast niedobór źródła węgla może być głównym czynnikiem akumulacji azotanów (III). Zastosowanie odpowiednio wysokiej gęstości prądu elektrycznego wpływa na wzrost efektywności procesu. Zarówno zbyt wysoka lub zbyt niska gęstość prądu może powodować akumulację azotanów (III) w ściekach oczyszczonych. Niska gęstość prądu nie gwarantuje wytworzenia wymaganej ilości wodoru, podczas gdy wysoka gęstość prądu może hamować aktywność drobnoustrojów, a nawet prowadzić do ich wyginięcia.

Usuwanie związków fosforu odbywało się przede wszystkim w procesie elektrokoagulacji. Efektywność usunięcia tego zanieczyszczenia w reaktorze bez zewnętrznego źródła węgla była niska. Dodanie wodorowęglanu potasu nie miało znaczącego wpływu na efektywność tego procesu niezależnie od wartości stosunku C/N. Dodanie kwasu cytrynowego przyczyniło się do wzrostu efektywności usuwania fosforu do kilku procent przy najwyższym stosunku C/N.

Proces defosfatacji znacznie wzrósł w wyniku przepływu prądu elektrycznego przez układ. Stosowanie prądu o najniższej gęstości powodowało wzrost efektywności do ponad 70%. Efektywność usuwania fosforu wzrosła wprost proporcjonalnie do dawek zewnętrznego węgla bardziej dla kwasu cytrynowego i nieco mniej dla wodorowęglanu w serii z przepływem prądu efektywność usuwania fosforu wzrastała nawet do 98%. Nie bez znaczenia na usuwanie fosforu było zastosowanie w prowadzonych badaniach anody

aluminiowej, co Autorka podkreśla na podstawie badań i danych z literatury. Tłumaczy to wpływem prądu elektrycznego na rozpuszczanie elektrody w wyniku czego powstają jony  $Al^{3+}$ , które łączą się z jonami  $OH^-$  i tworzą wodorotlenki glinu, odpowiedzialne za efektywność elektrokoagulacji.

Następny podrozdział został poświęcony omówieniu wpływu gęstości prądu elektrycznego, rodzaju zewnętrznego źródła węgla na ilość i jakość osadów powstających w trakcie oczyszczania ścieków. Uzyskane wyniki wskazują na wpływ materiału, z których wykonane były elektrody na ilość osadów. Więcej osadów powstało przy tym samym zakresie gęstości prądu gdy elektroda wykonana była z żelaza niż z aluminium. Na ilość osadów wpływał rodzaj związku węgla i była nieco wyższa w serii z kwasem cytrynowym w porównaniu wodorowęglan potasu. Wykazano także wpływ gęstości prądu na wytwarzanie osadów, których ilość rosła wraz ze wzrostem gęstości prądu do  $158 \text{ mA/m}^2$ , a przy wyższej gęstości ilość osadów nieznacznie spadła. Ilość osadów zależna była także od zewnętrznego źródła węgla i więcej ich było w serii z kwasem cytrynowym niż wodorowęglanem dla wszystkich gęstości prądu. Różnice wynikały z rodzaju procesów jakie zachodziły w reaktorach o różnych zmiennych. Oceniona została jakość ścieków, a zawartość związków organicznych wyrażonych jako ChZT była najniższa dla reaktora kontrolnego. Związki organiczne obecne w ściekach będących przedmiotem badań wykorzystane zostały przede wszystkim przez organizmy tworzące biomasę w procesie jej przyrostu. Część została wykorzystana przez bakterie denitryfikacyjne heterotroficzne. Doprowadzenie do reaktorów dodatkowego źródła węgla organicznego wpłynęło na wzrost ilości związków organicznych w osadach. W osadach z reaktorów z przepływem prądu i zewnętrznym źródłem węgla wartości ChZT w przypadku wodorowęglanu potasu były wyższe niż w osadzie z reaktorów z przepływem prądu i bez doprowadzania węgla i wyższe od ChZT dla osadów z reaktorów z kwasem cytrynowym. Doktorantka tłumaczy to efektem większej dostępności węgla, który w zależności od rodzaju (organiczny, nieorganiczny) został utleniony przez mikroorganizmy, wykorzystany w procesach denitryfikacji heterotroficznej lub hydrogenotroficznej albo stracony do osadów w procesie elektrokoagulacji.

Na zawartość azotu ogólnego w osadach bez stosowania przepływu prądu miał wpływ rodzaj źródła węgla. Najwięcej azotu ogólnego zanotowano w osadzie pochodzącym z reaktora kontrolnego, a po dodaniu zewnętrznego źródła węgla spadła jego zawartość w osadach wraz ze wzrostem proporcji C/N. Było to bardziej widoczne w przypadku dodania wodorowęglanu potasu w porównaniu do kwasu cytrynowego. Taki stan świadczy o denitryfikacji autotroficznej i heterotroficznej, przebiegającej z różną intensywnością.



W reaktorach z przepływem prądu i zewnętrznym źródłem węgla przy wzrastającej gęstości zawartość azotu ogólnego w osadzie malała wraz ze wzrostem stosunku  $C/N_{NO_3}$ . Niezależnie od gęstości prądu i stosunku  $C/N$  ilość azotu w osadzie pochodzącym z reaktorów z kwasem cytrynowym była wyższa niż w osadzie z reaktorów z wodorowęglanem potasu. Autorka podkreśla, że jest to efekt denitryfikacji o bardzo wysokiej sprawności, jaka miała miejsce w reaktorach z przepływem prądu i specyfiki oczyszczanych ścieków zawierających wyłącznie azot azotanowy.

Zawartość fosforu w osadach, które powstały bez przepływu prądu w niewielkim stopniu była zróżnicowana rodzajem węgla zewnętrznego oraz ich dawkowania. Najmniej fosforu było w reaktorze kontrolnym, co było wynikiem wyłącznie wbudowywania tego pierwiastka w biomasę. Natomiast w reaktorach z przepływem prądu, w wyniku zastosowania anody aluminiowej, obserwowano bardziej intensywne usuwanie fosforu ze ścieków w procesie elektrokoagulacji. Wzrost wartości stosunku  $C/N_{NO_3}$  dla danego natężenia prądu powodował wzrost koncentracji fosforu w osadzie. Także wzrost gęstości prądu przyczyniał się do wzrostu ilości fosforu w osadach powstających w czasie oczyszczania ścieków.

Czas ssania kapilarnego wytworzonych osadów świadczy o ich bardzo dużej podatności na odwadnianie. Dla żadnego z przebadanych osadów nie przekraczały 10 s. Na CSK wpływał przepływający prąd i zewnętrzne źródło węgla. Osady te odwadniały się szybciej niż z reaktorów, do których dawkowano tylko źródło węgla. Najdłużej odwadniały się osady biologiczne z reaktora kontrolnego. Krótszy czas odwadniania osadów uzyskano po zaaplikowaniu wodorowęglanu potasu niż kwasu cytrynowego. Wyniki wskazują na to, że osady z bio-elektrochemicznego reaktora typu SBBR nie będą wymagały kondycjonowania. Ze względu na zawartość związków biogenych będzie można je wykorzystać przyrodniczo.

Następnie zostały omówione wyniki dotyczące wpływu rodzaju źródła węgla oraz gęstości prądu elektrycznego na rozwój denitryfikantów w błonie biologicznej.

Czynnikiem, który najbardziej wpływał na skład zbiorowiska bakterii denitryfikacyjnych było oddziaływanie prądu elektrycznego. W reaktorach, do których nie doprowadzano prądu elektrycznego występowała odrębna gałąź denitryfikatorów. W reaktorach, do których wprowadzano prąd elektryczny, o składzie zbiorowiska denitryfikantów decydował rodzaj wprowadzanego zewnętrznego źródła węgla. W dalszej kolejności zostały opisane szczepy bakterii jakie wystąpiły w reaktorach eksperymentalnych. Wprowadzony wodorowęglan potasu zwiększał ilość bakterii denitryfikacyjnych w porównaniu z reaktorem kontrolnym, natomiast wzrost gęstości prądu powodował obniżenie ilości denitryfikantów. Autorka

potwierdziła swoimi badaniami występowanie heterotroficznych bakterii fakultatywnych (*Alicyclophilus* sp.) w reaktorach bez dodatku węgla, wykorzystaniu przez nie produktów lizy komórek powstających w warunkach niedoboru substancji odżywczych w ściekach, a także produkty uboczne z procesu denitryfikacji autotroficznej. Zwróciła uwagę, że pomimo spadku liczebności denitryfikantów w reaktorach gdzie przepływał prąd, efektywność denitryfikacji wzrosła w porównaniu z reaktorem kontrolnym bez prądu co wskazuje, na stymulowanie wzrostu aktywności autotroficznych denitryfikantów w błonie biologicznej. Wspomaganie procesu autotroficznego źródłem węgla organicznego zależy od dawki substratu i rodzaju źródła węgla. Substrat organiczny, w postaci kwasu cytrynowego należący do prostych źródeł węgla organicznego, był w pierwszej kolejności wykorzystywany na przyrost i funkcje życiowe mikroorganizmów heterotroficznych tworzących biofilm. Powstający w procesie denitryfikacji heterotroficznej dwutlenek węgla mógł natomiast stanowić dla bakterii autotroficznych dodatkowe źródło węgla nieorganicznego (tzw. synergizm). Tylko w ten sposób kwas cytrynowy może wspomagać proces autotroficzny. W reaktorach, do których dozowano zewnętrzne źródło węgla w postaci kwasu cytrynowego obserwowano około 4-krotny wzrost liczebności bakterii denitryfikacyjnych w porównaniu z reaktorem kontrolnym  $R_0$ . Jednocześnie nie odnotowano istotnych różnic w relatywnej liczebności denitryfikantów w reaktorach bez i z oddziaływaniem prądu elektrycznego.

Całość posumowano w 23 wnioskach wynikających z przeprowadzonych badań.

#### **Uwagi do rozprawy:**

1. Tytuł rozprawy został sformułowany prawidłowo, jest krótki i oddaje istotę treści zawartej w rozprawie.
2. Wstęp został połączony z krótkim przeglądem literatury. Należało oddzielić wstęp, który mógł być napisany na jednej do półtorej strony, a przegląd literatury należało oddzielić w odrębnym rozdziale. W przeglądzie literatury brak pozycji odnoszących się do zbiorowisk bakterii denitryfikacyjnych. Natomiast dobrze została przedstawiona część dotycząca przebiegu procesu denitryfikacji w bio-elektrochemicznym reaktorze w zależności od różnych czynników jak materiał elektrody, HTR, natężenia prądu i zewnętrznych źródeł węgla. Ta część jest spójna z badaniami wykonanymi przez Autorkę.
3. Cel został sformułowany w większości prawidłowo, można było dodać jeszcze jakoś materiału elektrody. Teza budzi jednak zastrzeżenia, ponieważ w zasadzie jest to cel sformułowany w odwrotnej kolejności.

- 4 Metodyka napisana została słabo jako rozdział, część metodyki została zamieszczona w poszczególnych rozdziałach omówienia wyników. Korzystniej było zamieścić te fragmenty w rozdziale metodyki i wtedy byłaby ona znacznie jaśniejsza. Należało zacząć od tej części metodyki, której wyniki zostały zamieszczone w rozdziale 4,1. Następnie metodykę dotyczącą badań zamieszczonych w publikacji nr 2, które były nakierowane na wykazanie wpływu rodzaju materiału anody na proces denitryfikacji i opisano je w rozdziale 4.2. Kolejna część to zasadnicze badania, które stanowiły większość badań w rozprawie, czyli opis eksperymentów zamieszczonych w publikacjach 3-6 i opisane w rozdziale 4.3. w metodyce należało wyraźnie zaznaczyć, z których reaktorów pobierano osady ile serii badań wykonano. Podobnie w przypadku ścieków czy próbki były pobierane raz na dobę i jaka była liczebność analizowanych próbek. Poprawnie została opisana metodyka dotycząca badań biologicznych.
- 5 Rozdziały poświęcone omówieniu wyników zostały przedstawione w prawidłowej kolejności. Wyniki zostały omówione w sposób czytelny oraz porównane w wynikami innych badaczy głównie zagranicznymi. Występują nieścisłości w używaniu stosunku C/N. w metodyce podano że stosunek C/N występuje jako  $\text{NO}_3$  z węglem nieorganicznym lub organicznym a w opisie wyników jako C/N lub  $\text{C}/\text{N}_{\text{NO}_3}$ . Wystarczyło dodać w metodyce że dalej w tekście będzie używany jako zapis C/N. Należało zwrócić uwagę na zapis azotany (III), bo występują raz tak, a innym razem jako azotyny. W rozdziale 4.5 dodatek węgla raz zapisano w postaci wodorowęglanu potasu, a innych miejscach jako wodorowęglan sodu. Brakuje w pracy zastosowania metod statystycznych do oceny wyników. Ułatwiłoby to także ich interpretację i pozwoliłoby ocenić istotność wpływu czynników stosowanych w eksperymentach. Program Statistica daje wiele możliwości oceny wyników badań i warto z nich skorzystać.
- 6 Wnioski Autorka napisała poprawnie, ale na poziomie pracy magisterskiej, a nie rozprawy doktorskiej. Wnioski należało ująć problemowo i zmniejszyć co najwyżej do 10. Brakuje wniosku podsumowującego czy proponowany układ nadaje się do oczyszczania niewielkich ilości ścieków i które rozwiązanie na podstawie przeprowadzonych badań jest najlepsze ze względu na postawiony cel.

Większość uwag ma charakter dyskusyjny i nie umniejszają one wartości rozprawy. Doktorantka wypełniła lukę dotyczącą wykorzystania bio-elektrochemicznego reaktora do usuwania biogenów ze ścieków. Wartością dodaną tej pracy jest powiązanie badań wpływu czynników fizyczno-chemicznych na jakość oczyszczonych ścieków z badaniami biologicznymi. Szczególnie ta część pracy stanowi nowe rozwiązanie i wyjaśnienie procesu denitryfikacji i elektrokoagulacji wspomaganą prądem elektrycznym i zewnętrznymi źródłami węgla. Oceniana rozprawa świadczy o dużych umiejętnościach Doktorantki w organizowaniu badań, opanowaniu metod badawczych oraz możliwościach samodzielnego rozwiązania postawionego celu badawczego i właściwego wnioskowania na podstawie dużej ilości wyników. Treść ocenianej pracy kwalifikuje **mgr inż. Izabelli Magdaleny Kłodowskiej** do ubiegania się o stopień doktora w dziedzinie technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Izabelli Magdaleny Kłodowskiej pt. „**Efektywność usuwania azotu i fosforu w bio-elektrochemicznym reaktorze SBBR**” w pełni odpowiada wymogom określonym w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule sztuki (Dz. U. Nr.65 poz. 595) . Stawiam wniosek o przyjęcie jako rozprawy doktorskiej i dopuszczenie Autorki do publicznej obrony.

Białystok, 05.06 2018 r.  
Prof. dr hab. Józefa Wiater 