

Prof. dr hab. inż. Hanna Obarska-Pempkowiak, prof. zw. PG  
Politechnika Gdańska  
Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska  
ul. G. Narutowicza 11/12  
80-233 Gdańsk

Gdańsk 26 kwiecień 2019

## Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. **Piotra Jana Świątczaka**

pt. „Oczyszczanie pofermentu w układzie z tlenowym osadem  
granulowanym i filtracją membranową”.

### 1. Podstawa formalna recenzji

Formalną podstawą recenzji jest pismo nr WNoŚ-Dz. 530.5.2019 z dn. 2 kwietnia 2019r. Dziekana Wydziału Nauk o Środowisku Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie dr hab. inż. Ewy Paturej, prof. UWM informujące mnie, że zostałam powołana na recenzentkę rozprawy doktorskiej Piotra Jana Świątczaka.

### 2. Umieszczenie tematyki badawczej

Temat rozprawy doktorskiej został wybrany trafnie. Wpisuje się w najnowsze trendy badań w obszarze inżynierii środowiska. Wody nadosadowe powstające podczas odwadniania przefermentowanych osadów tzw. pofermenty charakteryzują się wysokim stężeniem azotu i niskim stężeniem materii organicznej. Aktualnie odczuwa się brak efektywnych i tanich metod usuwania azotu z pofermentu. Zatem efektywne oczyszczanie pofermentu z wykorzystaniem granul tlenowych jest bardzo interesującym uzupełnieniem tego braku.

Równolegle niejako prowadzone przez Doktoranta badania wiążą się z bilansem paliw. Produkcja biogazu w ostatnich latach jest traktowana jako atrakcyjne odnawialne źródło energii (OZE). W 2016 roku w Europie liczba biogazowni wynosiła ponad 17 tys. (o łącznej zainstalowanej mocy ok. 8300 MW<sub>e</sub>). Około 80 % produkcji odbywało się w krajach wysokorozwiniętych: Niemcy, Włochy, Francja i Wielka Brytania. W UE dominują biogazownie rolnicze wykorzystujące substraty organiczne, przede wszystkim odpady z przemysłu rolno-spożywczego i produkcji zwierzęcej. Również w Polsce liczba biogazowni rolniczych wzrasta bardzo dynamicznie. W roku 2018 wytwarzano w nich ok. 400 mln m<sup>3</sup> biogazu rolniczego, a łączna moc instalacji wynosiła 100,6 MW<sub>e</sub>. Zgodnie z ideą gospodarki cyrkulacyjnej, produkcja energii nie powinna generować produktów ubocznych lub

ograniczać ich ilość do minimum. Postępujący wzrost liczby biogazowni powoduje, że ilość produktów ubocznych w postaci pofermentu szybko wzrasta. W związku z coraz częściej pojawiającym się problemem związanym z bezpośrednim wykorzystaniem pofermentu w rolnictwie, producenci biogazu poszukują alternatywnych rozwiązań, np. polegających na wdrażaniu nowych technologii umożliwiających ich oczyszczanie a następnie rolnicze zagospodarowanie.

Pofermenty powstające po kofermentacji odpadów rolniczych i odchodów zwierzęcych zawierają do kilku tysięcy mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>, co uniemożliwia ich przyrodnicze wykorzystanie. Wysokie stężenia azotu amonowego są toksyczne dla mikroorganizmów osadu czynnego co uniemożliwia ich oczyszczanie za pomocą wysokoefektywnych technologii w komunalnych oczyszczalniach ścieków. Natomiast w strukturze granul tlenowej występują zarówno mikroorganizmy odpowiedzialne z usuwanie związków azotu, i fosforu oraz rozkład materii organicznej. Jest to możliwe dzięki zasiedlaniu zewnętrznych warstw granul mikroorganizmami tlenowymi, podczas gdy ich wnętrze zawiera mikroorganizmy fakultatywne. Symultaniczne usuwanie związków biogenych zapewnia oczyszczanie ścieków w jednostopniowym reaktorze. Zastosowanie reaktorów z granulami tlenowymi umożliwia 2-3 krotny wzrost obciążenia biomasy w porównaniu z reaktorami z osadem czynnym. W ten sposób tworzy się warunki do bardziej intensywnej przemian biochemicznych i uzyskuje się wyższą efektywność usuwania zanieczyszczeń przy stosunkowo niskich kosztach eksploatacji.

Zastosowanie technologii granul tlenowych umożliwia efektywne oczyszczanie ścieków o wysokim stężeniu azotu i niskim stężeniu materii organicznej, jak np. odcieków ze składowisk odpadów komunalnych, czy wód nadosadowych wytwarzanych podczas odwadniania przefermentowanych osadów nadmiernych. Dotychczas nie udokumentowano w piśmiennictwie badań odnoszących się do oczyszczania pofermentu generowanego w biogazowniach rolniczych. Podjęty temat ma również znaczenie użytkowe, ponieważ w odpływie z reaktorów porcjowych z granulami tlenowymi notuje się wysokie stężenia utlenionych form azotu. Może to ograniczyć wykorzystanie rolnicze oczyszczonego pofermentu oraz jego recyrkulację do komór fermentacyjnych. Jakość oczyszczonego pofermentu można poprawić stosując końcową denitryfikację do usuwania utlenionych form azotu oraz filtrację membranową w celu eliminacji zawiesin.

### **3. Ocena pracy**

Kandydat przyjął ambitny cel badań, polegający na określeniu wpływu parametrów technologicznych układu z tlenowym osadem granulowanym i filtracją membranową na efektywność oczyszczania pofermentu oraz morfologię i strukturę gatunkową granul.

Realizacja celu badań wiązała się z udowodnieniem trzech hipotez:

1. technologia granul tlenowych umożliwia efektywne usuwanie azotu z pofermentu,
2. połączenie technologii tlenowego osadu granulowanego z filtracją membranową ma wpływ na efektywność oczyszczania ciekłej fazy pofermentu,
3. parametry technologiczne tlenowego osadu granulowanego mają wpływ na morfologię i skład gatunkowy granul.

Rozprawa składa się z wstępu i zbioru czterech publikacji. Tezy pracy, przedstawione powyżej, zostały omówione po wstępie. W *publikacji 1* został przedstawiony przegląd literatury

1. Świątczak, P., Cydzik-Kwiatkowska, A., 2018. Metody oczyszczania pofermentu. W: „Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki” (red. K. Pikoń, M. Bogacka, M. Czop), Wydawnictwo Katedry Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska, Gliwice. Punktacja MNiSW: 4, udział doktoranta 90%.

Doktorant przedstawił tu przegląd metod oczyszczania pofermentu wytwarzanego podczas fermentacji metanowej odpadów z przemysłu rolno-spożywczego. Poferment można oczyszczać metodami fizycznymi, jak np.: filtracja membranowa, odpędzanie azotu amonowego czy odparowywanie próżniowe. Są to metody energochłonne. Do drugiej grupy metod Doktorant zaliczył metody biologiczne, jak np.: wykorzystanie pofermentu do hodowli glonów, czy oczyszczanie w technologii granul tlenowych. Autor wskazuje, że tlenowy osad granulowany zapewnia wysoką efektywność usuwania zanieczyszczeń, przy stosunkowo niskich kosztach. Jednak zastosowanie metod biologicznych wymaga stosowania separacji pofermentu na frakcje stałą i ciekłą.

Materiał badawczy stanowił poferment z biogazowni rolniczej realizującej proces kofermentacji gnojowicy i kiszonki kukurydzianej.

Zasadniczą część pracy stanowią publikacje w których opisano wyniki badań:

2. Świątczak, P., Cydzik-Kwiatkowska, A., 2018. Treatment of ammonium-rich digestate from methane fermentation using aerobic granular sludge. *Water Air Soil Pollut.*, 229: 247. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3887-x>. Punktacja MNiSW: 25, IF = 1,769, udział doktoranta: 85%
3. Świątczak, P., Cydzik-Kwiatkowska, A., Zielińska, M., 2019. Treatment of liquid phase of digestate from agricultural biogas plant in a system with aerobic granules and ultrafiltration. *Water*, 11(1): 104. <https://doi.org/10.3390/w11010104>. Punktacja MNiSW: 30, IF = 2,069, udział doktoranta: 70%
4. Świątczak, P., Cydzik-Kwiatkowska, A., Zielińska, M., 2019. Treatment of the liquid phase of digestate from a biogas plant for water reuse. *Bioresour Technol.*, 276: 22-235. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.077>. Punktacja MNiSW: 45, IF = 5,807, udział doktoranta: 65%.

W pierwszym z przeprowadzonych eksperymentów (*Publikacja 2*) dwa porcjowe reaktory z tlenowymi granulami były eksploatowane w 8-godzinnym cyklu pracy przy obciążeniu ładunkiem związków azotu ogólnego na poziomie 1,0 g/(l · d) (41cykli). Analiza sitowa wykazała, że przy niższym obciążeniu w biomacie dominowały granulki o wielkości powyżej 710 µm, natomiast większe obciążenie skutkowało dominacją w biomacie granul o

średnicach powyżej 2000  $\mu\text{m}$ . Zastosowanie tlenowego osadu granulowanego pozwoliło na efektywne usunięcie azotu amonowego z pofermentu. Przy niższym obciążeniu ładunkiem związków azotu ogólnego jakość oczyszczanego biologicznie pofermentu była wyższa (efektywności usuwania ChZT i TKN wyniosły odpowiednio  $33,7 \pm 14,2\%$  oraz  $64,9 \pm 9,8\%$ ), ale przy wyższym obciążeniu następował wzrost efektywności usuwania azotu o 42%.

Granule umożliwiały pełne usunięcie azotu amonowego, jednak uzyskane wyniki wskazały na konieczność oddzielenia fazy stałej pofermentu i oczyszczanie jedynie fazy ciekłej w celu zminimalizowania stężeń zawieszin wprowadzanych do reaktora. Jakość oczyszczonego pofermentu można poprawić stosując końcową denitryfikację do usuwania utlenionych form azotu oraz filtrację membranową w celu eliminacji zawieszin.

W kolejnych badaniach (*na*) oczyszczano fazę ciekłą pofermentu. Trzy reaktory porcjowe były eksploatowane przy długościach cyklu pracy 6h, 8h oraz 12h odpowiadających obciążeniom reaktora ładunkiem związków azotu odpowiednio 1,6 g/(1 · d) (850 cykli), 1,2 g/(1 · d) (640 cykli) oraz 0,8 g N/(1 · d) (420 cykli). Reaktory eksploatowane były przez ponad 200 dni. Analiza sitowa wykazała, że ponad 60% biomasy stanowiły granule o rozmiarach powyżej 40  $\mu\text{m}$ . Wraz z wydłużaniem cyklu pracy w biomacie zwiększał się udział największych granul o średnicy powyżej 1mm do 12,7% w reaktorze z tlenowymi granulami eksploatowanym w 12-godzinnym cyklu pracy. Wydłużający się cykl w reaktorze powodował obniżenie stężenia białek w rozpuszczonej frakcji EPS i poprawę jakości odpływu pod względem ChZT oraz sprzyjał akumulacji polisacharydów w strukturze granul. Efektywność usuwania materii organicznej wzrastała ze wzrostem długości cyklu pracy reaktorów od około 46% do prawie 89%. Najwyższą efektywność usuwania fosforu (27%) obserwowano w reaktorze o 8-godzinnym cyklu pracy.

Zastosowanie tlenowego osadu granulowanego pozwoliło na usunięcie azotu amonowego z fazy ciekłej pofermentu z efektywnością 97%, niezależnie od długości cyklu pracy reaktora.

Oczyszczanie ciekłej fazy pofermentu w układzie: reaktor z granulami tlenowymi eksploatowanym w cyklu 8-godzinnym oraz ultrafiltracja przy TMP równym 0,4 MPa spowodowało pełne usunięcie azotu Kjeldahla, zawieszin ogólnych, znaczące usuwanie ChZT oraz barwy, przy zachowaniu wysokiego natężenia przepływu przez membranę. Uzyskany klarowny permeat zawierał ok. 250 mg/l utlenionych form azotu i mógł być wykorzystany np. do hodowli glonów na cele energetyczne zgodnie z założeniami gospodarki cyrkulacyjnej.

Badania technologiczne wykazały (*Publikacja 4*), że odpływy z reaktorów I stopnia oczyszczających zarówno poferment, jak i jego fazę ciekłą, zawierały wysokie stężenia utlenionych form azotu. Zaprojektowano eksperyment, którego celem było określenie optymalnych parametrów denitryfikacji końcowej (P-D) biologicznie oczyszczonej ciekłej fazy pofermentu oraz efektywności filtracji membranowej do doczyszczania odcieku po P-D. W reaktorach P-D badano wpływ hydraulicznego czasu zatrzymania (HTR), stężenia biomasy oraz dozowanie zewnętrznego źródła węgla w postaci gliceryny odpadowej (GL) na efektywność usuwania zanieczyszczeń. Substratem był odpływ z reaktorów z tlenowymi granulami.

Reaktor P-D eksploatowano przy HRT = 96h. Stężenie biomasy utrzymywano na poziomie 8 g s.m./l, a do reaktora dodawano glicerynę odpadową (GL) jako zewnętrzne źródło węgla, by zapewnić wysoką efektywność denitryfikacji oraz usuwania fosforu i ChZT. Dodatek GL sprzyjał rozwojowi biomasy akumulującej ortofosforany i denitryfikujących

mikroorganizmów *Janibacter* sp. i akumulujących kwas polihydroksymasłowy denitryfikantów *Paracoccus* sp. i *Thauera* sp., co skutkowało wysoką efektywnością usuwania związków biogenych.

Odpływ z reaktora P-D, do którego wprowadzano GL, poddano ultrafiltracji przy TMP równym 0,3 i 0,5 MPa. Oczyszczanie ciekłej fazy pofermentu w technologii granul tlenowych połączone z denitryfikacją końcową wspomaganą dodatkiem GL oraz doczyszczaniem metodą ultrafiltracji przy TMP 0,5 MPa zapewniło 100% usunięcie azotu amonowego, 95,7% usunięcie azoty ogólnego, 76,1% usunięcie fosforu ogólnego, 90,0% usunięcie ChZT oraz ponad 90% usunięcie barwy i mętności, dzięki czemu odpływ spełniał kryteria stawiane wodzie wykorzystywanej do nawodnień.

Badania zaprezentowane w publikacjach składających się na rozprawę doktorską były finansowane z projektu nr 2016/23/N/NZ9/02730 pt. „Usuwanie azotu z frakcji ciekłej pofermentu w technologii granul tlenowych” uzyskanego przez mgr inż. Piotra Świątczaka w konkursie Preludium 12, organizowanym przez Narodowe Centrum Nauki.

Publikacje stanowiące rozprawę doktorską mgr inż. Świątczaka, w których był pierwszym autorem, ukazały się w latach 2018-2019. Udział Doktoranta w ich wykonaniu został oceniony od 65 do 90% (średnio 75%) i należy uznać za znaczący, ponieważ Kandydat był odpowiedzialny za koncepcję pracy, prowadzenie badań laboratoryjnych a w niektórych również za koncepcję pracy i interpretację wyników i wnioskowanie.

Sumaryczny IF prac stanowiących rozprawę doktorską wyniósł 9,645. Biorąc pod uwagę średni udział Doktoranta, Jego wkład wyniósł 6,557. Za najważniejszą pozycję, należy uznać pozycję czwartą opublikowaną w *Bioresource Technology* (IF=5,807)

Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorant potwierdził postawione hipotezy badań.

W prowadzonych badaniach wykazano, konieczność usuwania zawiesin (fazy stałej) i oczyszczanie fazy ciekłej - pofermentu.

Na podstawie analizy mikrobiologicznej potwierdzono obecność m. in. *Thauera* sp., co wskazywało na usuwanie azotu amonowego przede wszystkim w wyniku nitryfikacji heterotroficznej.

Wykazano, obecność licznych mikroorganizmów produkujących polimery zewnątrzkomórkowe (EPS) w granulach. Jednak wzrost stężenia EPS był przyczyną *biofoulingu* i spadku strumienia permeatu.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że pomimo iż wzrost stężenia biomasy w reaktorach denitryfikacji końcowej przyczyniał się do wzrostu efektywności usuwania tlenowych form azotu, to jednak powodował obniżenie efektywności usuwania materii organicznej. Doprowadziło to Doktoranta do zastosowania gliceryny odpadowej jako zewnętrznego źródła węgla w denitryfikacji końcowej. W przeprowadzonych badaniach wykazano, że podjęte działania przyczyniły się do wzrostu liczby denitryfikantów akumulujących ortofosforany (*Janibacter* sp.) i kwas polihydroksymasłowy (*Paracoccus* sp. i *Thauera* sp.) co spowodowało wzrost efektywności usuwania związków biogenych.

#### 4. Uwagi szczegółowe

- str. 9 wyrażenia: „azot całkowity i fosfor całkowity” w Tabeli 1 powinny zostać zastąpione obowiązującymi w Polsce terminami: azot ogólny i fosfor ogólny
- str. 9 zamiast „ilość zawiesin” powinno być „stężenie zawiesin”
- w efektywności usuwania zanieczyszczeń podano zbyt wiele cyfr znaczących; efektywność należy podawać z dokładnością do 0,1%
- w przypadku przymiotników wielosylabowych należy stosować stopniowanie opisowe, np. str. 10 zamiast „najkorzystniejsze” powinno być „najbardziej korzystne”.
- str. 28 wyrażenie „biogeny” powinno być zastąpione wyrażeniem „związki biogenne”.

#### 5. Walory poznawcze pracy

Za najbardziej wartościowy element pracy należy uznać zaproponowanie parametrów pracy oryginalnej technologii oczyszczania ciekłych pofermentów w porcjowych reaktorach z granulami tlenowymi w cyklu 8- godzinnym i denitryfikacji końcowej wspomaganą dodatkami gliceryny odpadowej oraz ultrafiltracją (TMP= 0,5 M Pa)

Za istotne dokonanie rozprawy uważam wykazanie, że technologia granul tlenowych umożliwia efektywne usuwanie azotu z pofermentu z jego ciekłej fazy:

- zastosowanie *ultrafiltracji* zapewniało poprawę jakości ciekłego pofermentu do poziomu umożliwiającego jego wykorzystanie do nawodnień obszarów przeznaczonych do rolniczego użytkowania
- sprecyzowanie parametrów pracy układu technologicznego złożonego z: biologicznego reaktora z granulami tlenowymi, denitryfikacji końcowej (z wykorzystaniem odpadowej gliceryny) oraz ultrafiltracji a także określenie efektywności i opłacalności układu.

#### 6. Wniosek końcowy

Podane nieliczne uwagi i zastrzeżenia w niczym nie ujmują bardzo pozytywnego odbioru całokształtu rozprawy.

Podsumowując moją recenzję stwierdzam, że oceniana rozprawa mgr inż. Piotra Jana Świątczaka spełnia wymagania ustawy art. 30 z dn. 14 marca 2013 roku stawiane rozprawom doktorskim. Wniosuję o dopuszczenie rozprawy doktorskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę zakres pracy i udowodnienie ambitnych tez wniosuję o wyróżnienie pracy mgr inż. Piotra J. Świątczaka.

*p. Otkonka*