



WBNS
UKSW

Wydział Biologii i Nauk o Środowisku
UNIwersytet Kardynała
Stefana Wyszyńskiego
w Warszawie

dr hab. Małgorzata Wszelaka-Rylik, prof. uczelni
Instytut Nauk Chemicznych
ul. Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa

Warszawa, 13 listopada 2024 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr. inż. Michała Hyrycza

pt. „Analiza procesu odwadniania osadu z oczyszczalni ścieków”

Podstawę formalną przygotowania niniejszej recenzji stanowi pismo prof. dr. hab. inż. Ewy Kaczorek, Dziekana Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, informujące o powołaniu mojej osoby, uchwałą Rady Dyscypliny Nauki Chemicznej z dnia 8 października 2024 roku, na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr. inż. Michała Hyrycza.

Recenzowana rozprawa została przygotowana przez mgr. inż. Michała Hyrycza w ramach programu Doktorat Wdrożeniowy Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego realizowanego w latach 2020-2024, pod kierunkiem promotora prof. dr. hab. inż. Marka Ochowiaka i opiekuna mgr. inż. Moniki Pielach, starszego technologa ds. ścieków.

1. Ocena zasadności podjęcia tematu

Jak wynika z tekstu rozprawy, jej głównym celem było zaproponowanie rozwiązania technologicznego umożliwiającego zmniejszenie kosztów odwadniania osadów ściekowych i ich zagospodarowania przez firmę Aquanet S.A.

Z raportu opracowanego przez Inspekcję Ochrony Środowiska, na podstawie ogólnokrajowego cyklu kontrolnego przeprowadzonego w latach 2021–2022, dotyczącego przestrzegania przepisów dotyczących gospodarki odpadami powstającymi w wyniku oczyszczania ścieków komunalnych wynika, że największe problemy ekologiczne i finansowe związane są z takimi obszarami jak odwadnianie, dezodoryzacja oraz technologie zagospodarowania osadów ściekowych.

W Polsce stale obserwowany jest wzrost ilości osadów ściekowych. Zgodnie z danymi Głównego Urzędu Statystycznego oczyszczalnie ścieków wyprodukowały w roku 2022 przeszło 1 mln ton suchej masy osadów ściekowych. Problem dużej ilości osadów ściekowych

stanowi wyzwanie finansowe i ekologiczne dla oczyszczalni ścieków biorąc pod uwagę fakt, iż koszty odwadniania osadów to około 50% kosztów całej oczyszczalni.

Jednym z najważniejszych wyzwań w tym obszarze jest doprowadzenie do sytuacji kiedy nowoczesne technologie będą dostępne ekonomicznie dla każdej oczyszczalni. Jak słusznie zauważa Autor, większość prac badawczych skupia się na opracowaniu metod dezintegracji i kondycjonowania, które wymagają dużych nakładów inwestycyjnych. Nieliczne są natomiast opracowania naukowe na temat zrozumienia wpływu procesu technologicznego na stopień odwodnienia powstających osadów ściekowych. Duże nadzieje pokłada się w zakresie innowacji technologicznych w tym procesie. W mojej ocenie temat dysertacji mgr. inż. Michała Hyrycza doskonale zatem wpisuje się w wyżej wymienioną tematykę i stanowi jednocześnie bardzo ciekawy tak dla nauki jak i branży gospodarki wodno-ściekowej problem badawczy, którego rozwiązanie ma na celu opracowanie skutecznych i tanich metod odwadniania osadów ściekowych i stanowi niewątpliwie cenny wkład naukowy w dyscyplinę.

2. Ocena formalnej strony pracy

Praca doktorska mgr. inż. Michała Hyrycza jest klasycznym opracowaniem składającym się z 7 zasadniczych rozdziałów. Praca ponadto zawiera wprowadzenie, podsumowanie i wnioski. Uzupelnienie rozprawy stanowi spis rysunków (119 pozycje), spis tabel (40 pozycji) oraz bibliografia licząca 251 pozycji. Dodatkowo, recenzowana praca doktorska zawiera także streszczenie w języku angielskim i języku polskim oraz charakterystykę osiągnięć naukowych Autora. Ogółem recenzowane opracowanie liczy 168 stron. Strukturę pracy uważam za kompletną a podział na poszczególne rozdziały jest właściwy. Odwołania do podanej literatury mają pełne uzasadnienie wynikające z treści pracy i wskazują na dobrą znajomość literatury przedmiotu. W ostatnim rozdziale dysertacji Doktorant prezentuje swoją aktywność naukową, która składa się z 7 publikacji, 23 rozdziałów w monografiach o sumarycznym $IF=21,204$ (pkt. MEN = 1228), ośmiu komunikach na konferencjach naukowych, 9 posterach konferencyjnych, 2 udziałach w projektach naukowych.

Strona formalna pracy nie budzi większych zastrzeżeń, a recenzowana praca została napisana w sposób poprawny. Dostrzeżone, nieliczne błędy oraz kwestie wymagające dyskusji zostały przedstawione w dalszej części recenzji.

Wyniki dotyczące prowadzonych badań są udokumentowane w tabelach i na rysunkach oraz szczegółowo opisane w obszernej części tej pracy (strony 57-124).

Proponuję aby w kolejnych pracach naukowych Autor rozróżniał rysunki na: wykresy, zdjęcia i rysunki. Przy opisie każdego z nich proponuję podawać informację o źródle jego pochodzenia.

3. Ocena merytoryczna pracy

Za istotne dokonanie rozprawy, która ma charakter wdrożeniowy uważam wnikliwą analizę procesu odwadniania osadów z oczyszczalni ścieków oraz propozycję rozwiązania organizacyjno-technologicznego pozwalającego na zmniejszenie ilości przekazywanych do zagospodarowania osadów, jednocześnie zwiększającego produkcję biogazu. Moim zdaniem Autor pracy wykazał się umiejętnością planowania badań testujących przyjęte hipotezy i

zastosował odpowiednie metody badawcze. Doktorant przeanalizował zmiany oporów właściwych filtracji osadu nadmiernego oraz przefermentowanego w ciągu roku oraz w zależności od dawki i charakterystyki flokulantu. Określił wpływ pracy wirówki na procesy separacji. Określił również wpływ warunków beztlenowych i tlenowych na odwadnialność osadów oraz na jakość powstających odcieków. Zaproponował kryterium oceny ofert handlowych pozwalające na wybór flokulantu zapewniającego najniższy koszt odwodnienia i zagospodarowania osadów. Zebrane dane zostały prawidłowo przedstawione i zinterpretowane oraz poddane krytycznej dyskusji.

Część literaturowa pracy napisana jest w oparciu o dobrze znaną Doktorantowi literaturę przedmiotu czego dowodem jest pokaźny zbiór poprawnie dobranych i właściwie cytowanych publikacji. Ta część pracy składa się z czterech rozdziałów. We wstępie Autor krótko omawia istotę i znaczenie procesów odwadniania osadów ściekowych i wskazuje na problem związany z dużą zmiennością wilgotności uzyskiwanych osadów oraz trafnie uzasadnia wybór tematu dysertacji. W kolejnym rozdziale Autor w syntetyczny sposób opisuje metody poprawy odwadnialności osadów (mechaniczne, chemiczne, termiczne i biologiczne), wskazując na dwa główne aspekty ich wyboru: ekologiczny i ekonomiczny. Trzeci rozdział części literaturowej dotyczy procesów koagulacji i flokulacji. Autor opisuje mechanizmy tych dwóch procesów, które stosuje się łącznie jako kluczowe procesy przy usuwaniu zanieczyszczeń z wody lub innych rozpuszczalnych źródeł. Autor przedstawia kryteria klasyfikacji koagulantów oraz omawia wybrane czynniki wpływające na efektywność flokulantów takie jak: pH, temperatura układu, stężenie zdysocjowanych soli, moc i czas mieszania, wpływ struktury i masy cząsteczkowej flokulantów oraz ich dawki.

W rozdziale czwartym Doktorant omawia laboratoryjne metody stosowane w badaniach procesu odwadniania osadów ściekowych, wykorzystywanych na etapie projektowania instalacji i optymalizacji pracy już istniejących. Autor skupia się na pomiarze czasu ssania kapilarnego, badaniu oporu właściwego filtracji, testach zlewkowym i sedymentacji, metodzie filtracji tłokowej i odwirowaniu. W tej części Autor stwierdza, iż testy w skali laboratoryjnej wykorzystujące różnego rodzaju flokulanty pozwalają na wstępną ich selekcję oraz ograniczenie liczby kosztownych testów w pełnej skali.

Proszę o informację o ile testy laboratoryjne ograniczają liczbę testów w skali technicznej?

Pierwsze cztery rozdziały napisane są w sposób wyczerpujący, biorąc pod uwagę sugestie Autora co do wyboru omawianych metod i urządzeń, jako tych stosowanych w oczyszczalniach spółki Aquanet. Dokonany przegląd literaturowy stanowi dobre wprowadzenie do analizy części badawczej dysertacji.

W rozdziale 5, który rozpoczyna część badawczą pracy, Autor dobrze określił cel i zadania badawcze podjęte w pracy. Podstawowym celem było zaproponowanie rozwiązania technologicznego, który wpłynie na redukcję kosztów procesów odwadniania osadów ściekowych i ich zagospodarowania w oczyszczalniach należących do Aquanet S.A. Na wstępie części badawczej dysertacji Doktorant określił dwa zadania badawcze opierające się na analizie zmienności uzyskiwanego stopnia odwodnienia osadów ściekowych i dawek flokulantów oraz analizie wpływu czasu przetrzymywania osadów w warunkach tlenowych i beztlenowych na ich odwadnialność oraz na jakość uzyskiwanych odcieków. Co należy podkreślić, opracowana

i zaprezentowana w pracy doktorskiej metodyka została przetestowana w skali laboratoryjnej i w skali technicznej w oczyszczalniach Spółki.

Następnie Autor formułuje trzy hipotezy badawcze: 1) dobór flokulantu powinien być przeprowadzony nie rzadziej niż raz na kwartał; 2) zwiększenie czasu przetrzymywania osadu w zbiornikach uśredniających poprawia uzyskiwany stopień odwodnienia osadów nadmiernych i prefermentowanych; 3) napowietrzenie osadów poprawia ich odwadnialność oraz jakość uzyskiwanego odcieku. Hipotezy zostały zweryfikowane w oparciu o badania próbek osadów z dwóch oczyszczalni Centralnej Oczyszczalni Ścieków w Koziegłowach i Lewobrzeżnej Oczyszczalni Ścieków w Poznaniu oraz na podstawie danych technologicznych zebranych w okresie 2020-2023 z wszystkich pięciu oczyszczalni ścieków należących do spółki Aquanet, w tym także Oczyszczalni Ścieków w Mosinie, Oczyszczalni Ścieków w Szlachęcinie oraz Oczyszczalni Ścieków w Borówcu.

W rozdziale 6 przybliżono metodykę badawczą, a w szczególności opisano laboratoryjne stanowiska badawcze do pomiaru oporów filtracji, do badania czasu ssania kapilarnego oraz do badania potencjału biogazowego. Oznaczenia wybranych parametrów oraz zanieczyszczeń wskaźnikowych Autor dokonał zgodnie z obowiązującymi normami, które podał w tabeli 8 (str. 64). Wszystkie analizy wykonano zgodnie z procedurami badawczymi przy użyciu odpowiednich aparatów.

W podrozdziale 6.3 opisano sposób przetrzymywania osadów nadmiernych i prefermentowanych pobranych z obiektów wytypowanych przez Autora. Osady przetrzymywane były w zbiorniku modelowym o pojemności około 120 dm³, którego projekt przedstawiono na rysunku 48 (str. 65).

Proszę aby Doktorant w trakcie obrony omówił jakie kryteria zostały przyjęte przy projekcie modelowego zbiornika w odniesieniu do skali technicznej co zapewne związane jest z kryteriami przyjętymi przy modyfikacji układu w pełnej skali, o której Autor napisał na stronie 65 dysertacji.

W części dotyczącej „Wpływu i doboru flokulantu” (podrozdział 6.6), zastanawia mnie wybór flokulantów i wybór firm do analizy kryteriów wyboru flokulantów.

Proszę o wyjaśnienie zasad doboru flokulantów oraz wyjaśnienie dlaczego w badaniach laboratoryjnych zastosowano Flopam FO 4800 SH (podrozdział 6.4). Proszę również o nawiązanie w tym wyjaśnieniu do zebranych danych w tabeli 36. Czy przedstawione dane dotyczące postępowań przetargowych na dostawę flokulantów realizowane przez wybrane spółki ma związek z kryteriami wyboru przez Autora flokulantów do badań? Jeśli tak, to proszę o wyjaśnienie jaki?

Kolejna, siódma, to najważniejsza w moim przekonaniu, część pracy doktorskiej, która zawiera oryginalne wyniki i przemyślenia Autora dotyczące prowadzonych przez Niego badań.

W podrozdziale 7.4 Doktorant dokonał analizy określonych w pracy parametrów charakteryzujących osady i odcieki wykorzystując regresję liniową (rysunki 68-96). Na trzynastu rysunkach (rys. 68, 69, 71, 75, 78, 79, 80, 81, 82, 84, 85, 86, 92) Autor podaje równania zależności liniowych przedstawionych danych podając współczynnik korelacji R², który może być miernikiem siły związku prostoliniowego między dwiema cechami mierzalnymi.

Proszę o wyjaśnienie czy Autor analizował podane współczynniki przy formułowaniu wniosków i z jakiego powodu wybrał właśnie te zależności do takiego opisu.

W podrozdziale 7.6, na podstawie wyników badań oporów właściwych dla osadu nadmiernego z Centralnej Oczyszczalni Ścieków w Koziegłowach Autor stwierdza, że nie zaobserwował silnej korelacji pomiędzy wyznaczonymi oporami właściwymi a jonowością i masą cząsteczkową wybranych flokulantów.

Proszę o wyjaśnienie w oparciu o jaki model analizy Autor stwierdził brak silnej korelacji.

W kolejnym podrozdziale na podstawie analizy użytego flokulantu i jego dawki Doktorant stwierdził, że efektywność flokulantów oraz dawka zapewniająca najniższe opory nie są stałe w analizowanym okresie w przypadku osadów nadmiernych. W celu obniżenia zużycia flokulantów i uzyskiwania najlepszego stopnia odwodnienia osadów produkty należy dobierać możliwie jak najczęściej - co najmniej raz w kwartale. Tym samym Autor jednoznacznie weryfikuje postawioną w rozdziale piątym hipotezę 1. Jednocześnie wskazuje na konieczność indywidualnego doboru flokulantów do osadu nadmiernego oraz przefermentowanego.

Autor stwierdza również, iż czas mieszania osadu z flokulantem, nie wpływa na stopień odwodnienia osadu. Autor powołuje się przy formułowaniu tego związku na rysunki 116 i 117.

Proszę o wyjaśnienie zależności przedstawionych na tych wykresach.

Ostatni podrozdział pracy ostatecznie potwierdza wdrożeniowy charakter przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej. Autor dysertacji podaje koncepcję zmniejszenia o 5% rocznie ilości osadów przekazywanych do zagospodarowania przez spółkę Aquanet oraz wzrostu produkcji energii elektrycznej o 1768 MWh.

Ostatni rozdział „Podsumowanie i wnioski” (rozdział 8) zawiera opis najważniejszych dokonań uzyskanych przez Autora w ramach wykonanej pracy. Dobrym zwyczajem w pracach badawczych jest wyjaśnienie, czy postawione na etapie planowania badań hipotezy badawcze zostały potwierdzone czy odrzucone.

Proszę Autora o przedstawienie podczas obrony pracy syntetycznej oceny zebranych wyników pod kątem weryfikacji przedstawionych trzech hipotez.

4. Dostrzeżone uchybienia i uwagi

Pomimo odpowiedniej wiedzy oraz doświadczenia zawodowego Autor nie ustrzegł się jednak błędów oraz niejasności wymagających rozwinięcia czy dyskusji:

1. Na stronie 84 w podrozdziale 7.4 Autor podał: „*W przypadku odcieków z ON zaobserwowano wzrost stężenia ChZT w czasie o około $1,3 [mg \cdot dm^{-3} \cdot h^{-1}]$, co spowodowane jest obumieraniem, a w następstwie uwolnieniem związków organicznych do wody nadosadowej. W odciekach z DS obserwowano spadek stężenia ChZT o około $1,3 [mg \cdot dm^{-3} \cdot h^{-1}]$, co świadczy o postępującym procesie fermentacji i zużyciu rozpuszczonych substancji organicznych*”.

Nasuwa się pytanie: obumieraniem czego?

2. Na stronie 90 w podrozdziale 7.5 Autor zapisał: „*Powstający azot amonowy był utleniany przez formę azotynów (rys. 76) do azotanów (rys. 77)*”.

Należałoby unikać takich uproszczeń poprzez podawanie zwięzłego opisu omawianego procesu.

3. Na stronie 36 w podrozdziale 3.1 Doktorant podaje sformułowanie: „*Sole w roztworach wodnych dysocjują do anionu i kationu*”.
Tutaj należałoby podać zapis: Sole w roztworach wodnych ulegają dysocjacji na kationy metalu i aniony reszty kwasowej.
4. Na stronie 36 w rozdziale 3 jest: „*Proces flokulacji osadu można podzielić na etapy: dyspersja łańcuchów w medium, dyfuzja łańcucha do granicy faz, adsorpcja łańcucha na powierzchni i wzrost flokuł [113]. Adsorpcja łańcuchów może nastąpić w wyniku: c) utworzenia wiązań wodorowych – pomiędzy np. grupami amidowymi łańcucha a grupami hydroksylowymi na powierzchni cząstek;*”
W celu uniknięcia tego typu uproszczeń należałoby podać krótką charakterystykę wiązania wodorowego.
5. Należałoby podać właściwe nazwy systematyczne (wzory Stocka) siarczanów używanych w procesie koagulacji:
 - na stronie 36 w podrozdziale 3.1: „*W procesie koagulacji wykorzystywane sole metali wielowartościowych zdolnych do dysocjacji np. chlorek żelaza (III), chlorek magnezu (II), siarczan (IV) żelaza (III), siarczan (IV) glinu.*”
 - na stronie 71 w podrozdziale 7.1 „*Mniejsze stężenie na LOS wynika z dozowania do ścieku surowego chlorku żelaza (II) celem redukcji uciążliwości zapachowych. Tutaj, podobnie jak na LOS, jony żelaza powodują związanie fosforu. Równanie reakcji strącania fosforu przedstawiono poniżej [249]. $Fe^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow FePO_4$* ”
 - na stronach 88 i 89 w podrozdziale 7.4: „*Może być to rozwiązanie prowadzące do zmniejszenia ilości zużywanego siarczanu (IV) żelaza (III) w procesie technologicznym, a także poprawiające właściwości nawozowe powstających osadów odwodnionych.*”
6. Niefortunne są sformułowania:
 - Na stronie 14 w podrozdziale 1.1: „*W niniejszym przeglądzie największy nacisk położono na wirówki dekantacyjne, ponieważ stanowią znaczącą większość wśród wykorzystywanych urządzeń odwadniających w spółce Aquanet S.A.*”
 - Na stronie 22 w podrozdziale 1.3.1: „*W literaturze dostępne są jedynie szcątkowe informacje na temat wpływu czasu przetrzymywania oraz panujących warunków beztlenowych w zbiornikach uśredniających na charakterystykę osadów ściekowych.*”
 - Na stronie 83 w podrozdziale 7.4: „*Na powierzchni okresowo pojawiała się piana, która łatwo gasła po wstrząśnięciu próbką*”
 - Na stronie 103 w podrozdziale 7.6 „*Jak wynika z danych w tabeli 29, w celu obniżenia rocznego zużycia flokulantów oraz uzyskiwania możliwie najlepszego stopnia odwodnienia osadów, produkty powinny być dobierane możliwie jak najczęściej.*”

7. Na stronie 88 w tabeli 23, w podrozdziale 7.4 jest: „*Obliczone ładunki NH_4 z odcieków z osadów nadmiernych.*” Należałoby uwzględnić, iż azot amonowy to azot występujący w formie kationu NH_4^+ .
8. Na stronie 74 w podrozdziale 7.2 są błędy w zapisie jednostek stężeń zawiesiny ogólnej w ścieku oczyszczonym: „*Dopuszczalne stężenie zawiesiny ogólnej w ścieku oczyszczonym według obowiązujących pozwoleń dla analizowanych obiektów wynosi 35 [mg·dm⁻¹]. Należy zaznaczyć, że w warunkach normalnej eksploatacji średnie stężenie zawiesiny ogólnej dla analizowanych obiektów Spółki w ścieku oczyszczonym rzadko przekracza 10 [mg·dm⁻¹].*”
Proponuję Autorowi w przyszłości ujednoczyć sposób przedstawiania jednostek w pracach naukowych. np. jednostka stężenia zapisywana jest na wykresach mg/dm³ a w tekście mg·dm⁻³.
9. Na stronie 31 w podrozdziale 2.2.3, w podpisie rysunku 17 (*Propozycja mechanizmu utleniania osadu z wykorzystaniem reakcji fentona i hydroksyloaminy*) nazwa reakcji nadtlenku wodoru z jonem żelaza (II) z wytworzeniem rodnika hydroksylogowego, pochodzącej od nazwiska chemika H.J. H. Fentona, powinna być zapisana: *Propozycja mechanizmu utleniania osadu z wykorzystaniem reakcji Fentona i hydroksyloaminy.*
10. W podpisach rysunków 75-96 należałoby wprowadzić zmianę: Porównanie (...) dla osadu (...) z napowietrzaniem i bez napowietrzania (zamiast z i bez napowietrzania) Warunki tlenowe należałoby oznaczyć jako O₂ (w pracy podano jako O2).
11. Na stronie 65 w podrozdziale 6.5 jest: *Jako flokulant zastosowano kationowy Flopam EM 840 MEB o stężeniu 0,4% . Należałoby określić jaki to procent. Czy masowy?*
12. Brak odnośników do publikacji: na stronie 65 w podrozdziale 6.5: „*W analizie literaturowej zagadnienia omówiono teoretyczny wpływ czasu mieszania na efektywność flokulacji*”, na stronie 78 w podrozdziale 7.3: „*Jak wynika z przeprowadzonego przeglądu literatury, zawartość związków organicznych w osadzie jest czynnikiem wpływającym na efektywność odwadniania osadów.*”, podobnie na stronie 116 w podrozdziale 7.8: „*Jak wynika z przeprowadzonej analizy literatury, odpowiednie wymieszanie osadu z flokulantem jest ważnym czynnikiem decydującym o sprawności procesu odwadniania*”.

5. Ocena końcowa pracy

Powyższe uwagi oraz wymienione kwestie do wyjaśnienia nie zmieniają ogólnej, pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Podsumowując podkreślam aktualność i znaczenie tematyki rozprawy, sformułowane cele i pytania badawcze, wykorzystane narzędzia badawcze, znaczenie poznawcze, a przede wszystkim znaczenie aplikacyjne wyników przeprowadzonych badań. Uważam że recenzowana rozprawa doktorska stanowi poprawnie zaplanowaną i zrealizowaną pracę badawczą i potwierdza dobry poziom wiedzy teoretycznej i umiejętności samodzielnej

prowadzenia prac badawczych oraz stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego z dyscypliny nauki chemiczne.

Tak więc stwierdzam, że dysertacja Pana mgr. inż. Michała Hyrycza spełnia wymagania formalne stawiane pracom doktorskim, określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.).

Wnioskuje do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne o dopuszczenie mgr. inż. Michała Hyrycza do dalszego etapu postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Margareta Wszelaka-Rylik