

## Recenzja

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Grażyny Pęciak-Foryś**

pt. **„Usuwanie azotu z odcieków po odwadnianiu przefermentowanych osadów ściekowych w oczyszczalni ścieków Śródmieście w Zabrze”** przygotowanej na Wydziale Inżynierii Środowiska Energetyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach oraz w Zabrzeńskim Przedsiębiorstwie Wodociągów i Kanalizacji Sp.z o.o.

Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Krzysztof Barbusiński  
a Promotorem pomocniczym - mgr inż. Piotr Niemiec.

### 1. Podstawa prawna recenzji

Podstawą wykonania recenzji była uchwała Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej z dnia 19 stycznia 2023 r. przekazana pismem Przewodniczącego Rady Dyscypliny prof. dr hab. inż. Andrzeja Rusina Nr RIE-BD-512.5.2023 z dnia 14 lutego 2023 r.

### 2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. **Grażyny Pęciak-Foryś** zatytułowana „**Usuwanie azotu z odcieków po odwadnianiu przefermentowanych osadów ściekowych w oczyszczalni ścieków Śródmieście w Zabrze**” jest 166-stronicowym opracowaniem. W dysertacji wyróżniono: streszczenie w języku polskim i angielskim, wstęp, przegląd literatury, tezę, cel i zakres pracy, metodykę badań, ich wyniki oraz podsumowanie z wnioskami. Całość zamyka spis literatury, tabel, rysunków, wykresów, zdjęć oraz jeden załącznik. W spisie literatury znajduje się 148 pozycji; w tym 50% stanowią opracowania zagraniczne. Większość cytowanych prac zostało opublikowane w ostatnich latach, w tym 2 prace współautorskie Doktorantki. Część przeglądowa oparta na literaturze obejmuje 39 stron, co stanowi 27% merytorycznej części pracy zatem można stwierdzić, że proporcja pomiędzy częścią przeglądową i doświadczalną jest prawidłowa i zgodna z przyjętymi zasadami redagowania rozpraw doktorskich.

Rozprawa doktorska jest przygotowana w ramach doktoratu wdrożeniowego i jest ściśle związana z praktycznym rozwiązaniem problemu. Dlatego we wstępie nakreślono problem optymalizacji usuwania azotu ze ścieków w oczyszczalni ze szczególnym uwzględnieniem obiektu w Zabrze. W tym przypadku odcieki z odwadniania osadów przefermentowanych charakteryzują się dużym stężeniem azotu głównie amonowego i ich zwracanie do ciągu oczyszczania ścieków powoduje znaczny wzrost stężenia w strumieniu oczyszczanych ścieków.

Podjęto więc badania dotyczące innowacyjnej technologii usuwania azotu w procesie deamonifikacji w bocznym ciągu technologicznym oczyszczania ścieków czyli z odcieków z odwadniania osadów ściekowych.

### **3. Ocena szczegółowa rozprawy**

Jak już pisano, rozprawa doktorska mgr inż. Grażyny Pęciak-Foryś została zatytułowana „*Usuwanie azotu z odcieków po odwadnianiu przefermentowanych osadów ściekowych w oczyszczalni ścieków Śródmieście w Zabrze*”. Informacje zaczerpnięte z literatury przedstawiono w jednym rozdziale. W tej części opisano występowanie związków azotu w środowisku ze szczególnym uwzględnieniem form tego pierwiastka w ściekach komunalnych. Uwzględniono źródła emisji tych związków w ściekach oraz zagrożenia dla środowiska wodnego wynikające z występowania tych związków w ściekach oczyszczonych. W kolejnym rozdziale opisano przemiany biologiczne związków azotu tj. amonifikację, autotroficzną nityfikację, heterotroficzną denityfikację a także połączenia heterotroficzej nityfikacji z tlenową denityfikacją oraz autotroficzną denityfikację tlenową. Wśród innowacyjnych metod usuwania azotu scharakteryzowano procesy takie jak: autotroficzej denityfikacji beztlenowej (deamonifikacja), całkowitej nityfikacji (Comammox), autotroficzej denityfikacji, w tym Sulfammox oraz proces Anammox. Informacje na temat tej ostatniej technologii rozwinięto i poszerzono w następnym podrozdziale. Opisano przebieg procesu Anammox, mikroorganizmy zdolne do utleniania azotu amonowego w warunkach anoksydacyjnych, warunki procesu i parametry technologiczne. Jeden z podrozdziałów przeznaczono na opis aktualnie eksploatowanych oraz wprowadzanych do praktyki rozwiązań opartych na procesie deamonifikacji. Scharakteryzowano takie opatentowane technologie jak: DEMON®, SHARON®, ELAN®, PANDA®, BABE®, Anita™Mox® oraz połączenia SHARON® Anammox® i CANON® OLAND®. Opisy tych technologii uzupełniono schematami instalacji co podnosi czytelność rozprawy. W rozdziale czwartym przedstawiono problem usuwania azotu z odcieków z odwadniania przefermentowanych osadów ściekowych oraz opisano wady i zalety procesu deamonifikacji w odniesieniu do odcieków.

Po zapoznaniu się z przedstawionym przeglądem danych literaturowych można stwierdzić, że zagadnienie ściśle związane z przedmiotem badań własnych zostało rozpoznane i opisane. Po przeglądzie literatury wprowadzającym czytelnika w tematykę pracy, sformułowano tezę, cel i zakres pracy. Uzasadniając konieczność zaprojektowania działań zmierzających do zwiększenia efektywności usuwania związków azotu ze ścieków w oczyszczalni, tezę sformułowano następująco: „Zastosowanie innowacyjnej technologii deamonifikacji do oczyszczania odcieków pofermentacyjnych pozwoli na zwiększenie efektywności usuwania azotu całkowitego w głównym ciągu technologicznym oczyszczalni ścieków Śródmieście w Zabrze”.

Głównym celem pracy było wskazanie korzyści i zasadności wdrożenia innowacyjnej technologii deamonifikacji do usuwania azotu z odcieków po odwadnianiu przefermentowanych osadów ściekowych w bocznym ciągu technologicznym w oczyszczalni ścieków Śródmieście w

Zabrzu. Do realizacji celu głównego przyjęto cele cząstkowe obejmujące przegląd danych literaturowych dotyczących usuwania związków azotu ze ścieków i odcieków z fermentacji osadów ściekowych, zebranie danych rzeczywistych z konkretnej oczyszczalni ścieków oraz opracowanie działań zmierzających do rozwiązania problemu zwiększenia efektywności usuwania azotu ze ścieków. W ramach w/w działań wyszczególniono:

- Budowę modelu laboratoryjnego, wraz z systemem sterowania, który jest odwzorowaniem układu technologicznego części biologicznej oczyszczalni
- Badania efektywności usuwania związków azotu w zmiennych warunkach technologicznych
- Wybór technologii deamonifikacji
- Budowę modelowej instalacji do deamonifikacji wraz z systemem sterowania
- Przeanalizowanie przebiegu usuwania różnych form azotu w modelowej instalacji z uwzględnieniem istniejących lub symulowanych warunków eksploatacyjnych
- Ocenę wpływu procesu deamonifikacji prowadzonej dla odcieków z przeróbki osadów ściekowych na efektywność usuwania azotu w głównym ciągu technologicznym oczyszczania ścieków.

W rozdziale szóstym obszernie opisano obiekt badań czyli oczyszczalnię ścieków Śródmieście w Zabrzu. Przedstawiono ciąg technologiczny oczyszczania ścieków i przetwarzania osadów ściekowych w formie opisowej, na schemacie i zdjęciach wybranych urządzeń. W tekście na str. 45 znajduje się informacja, że osad recykulowany jest do komór predenitryfikacji, a z rysunku wynika, że także do komór defosfatacji. Na schemacie brakuje zbiornika stanowiącego obejście osadników wstępnych. W tekście nie są potrzebne oznakowania komór skoro nie są zamieszczone na schemacie ani w innych miejscach.

W części biologicznej oczyszczalni znajdują się komory predenitryfikacji, defosfatacji, denitryfikacji oraz nityfikacji. Przetwarzanie osadów ściekowych realizowane jest w procesie fermentacji mezofilowej. Osady przefermentowane są odwadniane w wirówkach z wykorzystaniem polielektrolitu. Ciecze nadosadowe (odcieki z wirówek) są wprowadzane do głównego ciągu oczyszczania ścieków czyli do ścieków surowych. Następnie zestawiono tabelarycznie wartości stężeń azotu ogólnego i ładunków azotu w ściekach surowych, azotu amonowego i ogólnego w odciekach z zagęszczacza osadu nadmiernego oraz w odciekach z odwadniania osadów ściekowych jakie odnotowano w latach 2018-2019.

Te dane oraz bieżąca analiza parametrów technologicznych procesów przebiegających w części biologicznej ciągu oczyszczania ścieków i przeróbki osadów pozwoliły na zidentyfikowanie problemu jaki występuje w przedmiotowej oczyszczalni. Przeanalizowano także możliwości techniczne, które mogą przyczynić się do okresowego usprawnienia przebiegu procesów oczyszczania. Jednak te działania mogą doraźnie usprawniać przebieg procesu, ale nie rozwiązują kompleksowo problemu stałej poprawy efektywności usuwania związków azotu ze ścieków. Dlatego w etapie wstępnym rozpoznano dane literaturowe dotyczące zastosowania procesu deamonifikacji w strumieniu odcieków będących znaczącym źródłem azotu amonowego

w ściekach surowych. Kolejny rozdział zatytułowano „*Koncepcja badań jako potencjał wdrożeniowy wybranej technologii*”. W treści tego rozdziału znajdują się wyniki badań wstępnych na modelu odzwierciedlającym węzeł usuwania azotu w oczyszczalni ścieków w Zabrze, które powinny być umieszczone w osobnym punkcie. Z wykorzystaniem modelowej instalacji wzorowanej na części biologicznej istniejącej oczyszczalni przeprowadzono 5 serii badań. W pierwszej serii nie dodawano odcieków do strumienia ścieków oczyszczanych. W drugiej serii nie podano udziału odcieków w ściekach poddawanych oczyszczaniu, podając jedynie, że „porcjowo dopływały odcieki z wirówek w trakcie normalnej pracy oczyszczalni” (str. 66). W kolejnych seriach odcieki stanowiły odpowiednio: 20, 30 i 40% ilości ścieków. Podczas badań wykonywano oznaczenia azotu ogólnego, azotu Kjeldahla, azotu amonowego, azotanowego(III) oraz azotanowego(V), fosforu ogólnego, zasadowości, tlenu rozpuszczonego oraz ChZT, BZT<sub>5</sub>, oraz zawiesiny ogólnej w ściekach, w osadzie czynnym oraz wyznaczano wartość indeksu Mohlmana. Oznaczenia te wykonywano z różną częstotliwością w odniesieniu do ścieków wprowadzanych do układu, oczyszczonych, odcieków oraz osadu czynnego w komorze denitryfikacji i nityfikacji. Otrzymane wyniki zostały obszernie opisane oraz porównane z danymi literaturowymi. Pozwoliło to na ocenę przebiegu procesów przemian biologicznych związków azotu jakie mogą zachodzić w warunkach rzeczywistych. Wyznaczono maksymalny udział odcieków (20%) oraz maksymalne stężenie azotu amonowego (200 mg/L) w strumieniu ścieków przeznaczonych do biologicznego oczyszczania, powyżej którego może nastąpić załamanie procesów przemian związków azotu.

Zmiany wartości analizowanych wskaźników jakościowych przy zwiększonym udziale odcieków są uzasadnieniem podjęcia badań nad oceną możliwości zastosowania deamonifikacji w odniesieniu do odcieków. Zdecydowano, że badania te będą wykonane zgodnie z technologią ANITA™Mox®. W tej części pracy szczegółowo opisano tę technologię polegającą na zastosowaniu immobilizowanej błony biologicznej na złożu zawieszonym w reaktorze tlenowym. Technologia polega na częściowej tlenowej nityfikacji azotu amonowego (do azotanów III) oraz beztlenowego utleniania azotu amonowego przez bakterie Anammox. Przy zachowaniu optymalnych warunków procesowych, produktem przemian jest azot gazowy (90%) oraz azot azotanowy(V) (10%). W ramach badań wykonano model reaktora przystosowanego do odtworzenia technologii ANITA™Mox® w warunkach laboratoryjnych. W instalacji zastosowano system sterowania i czujników, które pozwoliły na bieżące monitorowanie przebiegu procesów i kontrolę wartości wybranych wskaźników. Analizowano temperaturę, wartość pH, stężenie tlenu rozpuszczonego oraz formy azotu mineralnego. Wyznaczono także parametry procesowe jak: obciążenie ładunkiem azotu amonowego i obciążenie hydrauliczne złoża. Badania prowadzono w dwóch etapach (nazwanych seriami) z udziałem zaszczepów bakterii Anammox pochodzących z dwóch źródeł. Do reaktora wprowadzano odcieki z odwadniania osadów w odpowiednim rozcieńczeniu w celu zachowania ustalonego stężenia początkowego azotu amonowego.

W pierwszym etapie badań trwającym 2 tygodnie nie otrzymano zadowalających wyników w odniesieniu do zakładanej efektywności usuwania związków amonowych.

Podrozdział 9.1.5 zatytułowany *Test aktywności bakterii Anammox* nie zawiera wyników badań aktywności bakterii lecz wyniki badań zmian stężenia form azotu w ściekach pobranych z reaktora przy 5-godzinnym zatrzymaniu dopływu ścieków surowych. Bazując na doświadczeniach uzyskanych podczas pierwszej serii, w drugiej - zastosowano wypełnienie zasiedlone bakteriami Anammox z innego źródła oraz wprowadzono dodatkowe modyfikacje usprawniające kontrolę procesu. Badania prowadzono przez okres 11 tygodni. Brakuje informacji w jaki sposób przygotowywano substrat do badań procesu deamonifikacji (jednorazowo, cyklicznie czy codzienne). Wyniki otrzymane podczas monitorowania przebiegu procesu pozwoliły na wyszczególnienie trzech faz procesu. Pierwsza faza (rozruch) trwała 4 tygodnie i była prowadzona przy rozcieńczonym dopływie i małym obciążeniu hydraulicznym i obciążeniu osadu ładunkiem zanieczyszczeń. W drugiej fazie, trwającej 4 tygodnie, stopniowo zwiększano obciążenie reaktora, a trzecia (3 tygodnie) - polegała na optymalizacji parametrów technologicznych. Zasadniczy punkt rozprawy zawierający wyniki ściśle związane z tematem pracy zamieszczono w podpunkcie 9.2.4. Wyniki zamieszczono na wykresach stosując dla każdej fazy jednolitą formułę zależności pomiędzy analizowanymi wskaźnikami:

- Zmiany wartości azotu amonowego oraz azotu azotanowego(III) i azotanowego(V) w czasie badań na dopływie i odpływie z reaktora (w trzech fazach)
- Efektywność usunięcia azotu amonowego w czasie badań
- Zmiany stężenia azotu amonowego na dopływie i odpływie z reaktora w odniesieniu do obciążenia hydraulicznego lub wartości pH lub temperatury lub stężenia tlenu rozpuszczonego w (trzech fazach)
- Zmiany stężenia azotu azotanowego (III) i azotanowego(V) na odpływie z reaktora w odniesieniu do wartości pH lub temperatury lub stężenia tlenu rozpuszczonego (w trzech fazach)
- Zmiany wartości pH i tlenu rozpuszczonego, zmiany wartości pH i temperatury oraz zmiany wartości temperatury i tlenu rozpuszczonego podczas trwania procesu (oddzielnie dla trzech faz).

W celu uzyskania informacji dotyczących zmian wartości ogólnych wskaźników jakości ścieków podczas każdego z trzech etapów wykonano badania ścieków doprowadzanych i odprowadzanych z reaktora ANITA™Mox®. Końcowy punkt rozprawy to rozdział zatytułowany *Podsumowanie*. W głównej części tego podsumowania jest streszczenie przeprowadzonych badań. W części końcowej natomiast podano wyznaczone wartości parametrów technologicznych procesu deamonifikacji oraz efektywność oczyszczania ścieków podczas tego procesu. Efektywność usuwania azotu ogólnego i amonowego wynosiła odpowiednio: 84% i 85%, a związków organicznych wyrażanych wskaźnikami ChZT i BZT<sub>5</sub> – 39% i 42%. Usunięcie zawiesiny ogólnej było na poziomie 72%. Dodatkowo zamieszczono informację odnośnie wstępnych obliczeń dotyczących instalacji w skali technicznej w kontekście przygotowań do wdrożenia przyjętej i przebadanej technologii.

Analizując treść pracy, opis wyników i podsumowanie należy stwierdzić, że cele zostały osiągnięte i udokumentowane wynikami badań. Materiał wynikowy jest bardzo szeroki, gdyż badania prowadzono na dwóch układach modelowych i podczas monitorowania przebiegu procesów wykonywano kilkanaście analiz chemicznych. Należy podkreślić, że Doktorantka podjęła się trudnego zadania i badania prowadziła z wykorzystaniem rzeczywistych próbek odcieków. Badania z wykorzystaniem próbek rzeczywistych często nie są łatwe do jednoznacznej interpretacji. Opracowanie wyników w formie przejrzystych wykresów pozwala na wnikliwą ocenę przebiegających procesów i dostarcza informacji potwierdzających przemiany form związków azotu. Tematyka doktoratu wpisuje się w aktualne problemy inżynierii środowiska w zakresie wdrażania efektywnych metod usuwania związków azotu z odcieków pofermentacyjnych w procesach biologicznych. Pozwala to na uniknięcie stosowania środków chemicznych w oczyszczaniu tych odpływów (np. podczas wytrącania struwitu). Wyniki badań mają znaczenie użytkowe: obecnie są potwierdzeniem technologii deamonifikacji z udziałem bakterii Anammox, a w późniejszym okresie mogą zostać wykorzystane do prawidłowego prowadzenia eksploatacji w oczyszczalni ścieków.

#### 4. Uwagi edycyjne

Podkreślając profesjonalne podejście Doktorantki do zagadnienia, zarówno w kwestii przeglądu literatury jak i organizacji badań a także opisu wyników, w rozprawie znalazły się nieliczne niedociągnięcia edycyjne. Nie mają one jednak wpływu na ocenę strony merytorycznej rozprawy. Uwagi edycyjne to przykładowo:

- Identyczne tytuły dwóch podrozdziałów: 9.1.3 oraz 9.2.3; 9.1.4 oraz 9.2.4
- powtórzenia informacji: str. 12 i str.13; str. 13 i str.15; str. 55 i str. 57
- nieprawidłowe sformułowania: „... trafią do” (str.10, str.37, str. 45), „zatrucie wód” (str.16), „stworzenie warunków konkurencji” (str.28), „Anammox konsumują jony amonowe” (str.29), „czas napowietrzania uzależniony jest” (str.31), „wewnętrzna recyrkulacja wykorzystująca zasadowość” (str.35), „deamonifikacja....powoli, ale systematycznie zrewolucjonizuje technologię usuwania azotu” (str.38), „... jest procesem dojrzałym technologicznie” (str.40), „wyniki potwierdzają mechanizm braku efektywności oczyszczania ścieków” (str. 76), „pozwoliły na zachodzenie procesów przemian azotowych” (str.78), „potwierdziła braku zachodzenia procesu nitryfikacji w stworzonym laboratoryjnym modelu” (str.79), „układ osadu czynnego... jest wydolny i efektywny” (str.79), „ technologia... to zrównoważona odpowiedź” (str.84), „50% oszczędności w zużyciu dostosowania zasadowości” (str.86), „podjęto próbę reanimacji układu” (str.102),
- w tekście podano ilość odwadnianego osadu odwołując się do tab. 6 (str. 55), w której nie znaleziono tych danych
- niejednolity zapis w tekście; np. azot azotanowy, azot azotynowy, azotany(V) i azotany(III)
- brak odwołania do rys.10, .zdj. 5, rys. 16

- tab. 18, 19, 20 – w nagłówkach jest informacja odnośnie dopływu i odpływu z bioreaktora, a w tabeli – wartości wskaźników w ściekach surowych i oczyszczonych co sugeruje że dotyczą ścieków doprowadzanych i odprowadzanych z oczyszczalni
- wykres 10 – oznaczenia niejasne (dwie linie jednakowo oznakowane), rys. 40, 41, 42 – opis jest niewłaściwy.

#### 5. Zagadnienia do wyjaśnienia:

- Podać jakie są wartości dopuszczalne wskaźników jakości ścieków oczyszczonych w aktualnym pozwoleniu dla oczyszczalni (w tab. 3 zacytowano w pracy wartości dopuszczalne z rozporządzenia nie dotyczące aglomeracji)
- Omówić wartość ilorazu  $BZT_5/ChZT$  pod względem oceny podatności substratu na rozkład biochemiczny oraz wartość ilorazu  $BZT_5/N$
- Omówić najczęściej stosowane wskaźniki aktywności bakterii
- Omówić wpływ zastosowania deamonifikacji w odciekach na efektywność usuwania azotu w głównym ciągu oczyszczania w odniesieniu do tezy rozprawy
- Omówić ogólnie korzyści ekonomiczne wynikające z planowanej instalacji w odniesieniu do sformułowania na str. 145
- Opracować wnioski końcowe w odniesieniu do tezy i celów pracy.

#### 6. Wniosek końcowy

Uwzględniając zakres badań przedstawiony w rozprawie, stwierdzam, że opracowanie otrzymane do recenzji spełnia warunki prawne określone dla rozpraw doktorskich (Dz. U z 2018r. poz. 1668). Rozprawa doktorska, przygotowywana pod opieką Promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w danej dyscyplinie naukowej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedstawiona rozprawa potwierdza wiedzę Doktorantki, a rzeczowe sprecyzowanie celu i zakresu badań, ich zaplanowanie, opis, wyczerpująca interpretacja wyników świadczą o umiejętności samodzielnego prowadzenia badań. Przedstawione perspektywy wdrożeniowe pozwalają stwierdzić, że opracowanie spełnia także warunki przypisane doktoratom wdrożeniowym. Zatem wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynierii Środowiska, Górnictwa i Energetyki Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr inż. Grażyny Pęciak-Foryś do dalszego postępowania kwalifikacyjnego przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora nauk inżynierijno-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

*Marta Włodarczyk-Kalutę*