



.Prof.dr hab.inż. Jolanta Bohdziewicz
Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice

Gliwice, dn. 5.07.2013r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej *mgr inż. Anny Kwiecińskiej*

„Ekologiczne zagospodarowanie gnojowicy z wykorzystaniem technik membranowych”

opracowana dla Rady Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki
Śląskiej

A. Wstęp

Recenzję pracy pt. „Ekologiczne zagospodarowanie gnojowicy z wykorzystaniem technik membranowych” mgr inż. Anny Kwiecińskiej opracowano na zlecenie Dziekana Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki z dnia 29.05.2013r.

B. Ocena tematyki podjętych badań

Gnojowica jest płynnym lub półpłynnym odpadem powstający w hodowli trzody chlewnej metodą bezściółkową. Stanowi ona mieszaninę moczu, kału i resztek pokarmowych z niewielką ilością wody. Jak wiadomo jest wartościowym nawozem organicznym, najczęściej wykorzystywanym do nawożenia upraw polowych, pastwisk i łąk. Jednak nadmierne i nieracjonalne nawożenie gnojowicą powoduje trwałe zmiany w środowisku glebowym przyczyniając się do zahamowania w niej życia biologicznego i utraty zdolności do samooczyszczania tzw. anerobiozy oraz pojawiania się flory syntantropijnej prowadzącej do zachwaszczania użytków zielonych i gruntów rolnych. Wzrost stężenia CO₂ w powietrzu glebowym prowadzi do intensyfikacji procesów beztlenowych, w wyniku których wydzielają się metan, siarkowodór, etylen i cała gama związków toksycznych dla roślin. Nieodpowiednio składowana nieuzdatniona gnojowica może stać się bezpośrednią przyczyną zanieczyszczenia wód gruntowych i powierzchniowych, przede wszystkim związkami fosforu i azotu. Obecność antybiotyków i innych preparatów medycznych w odchodach zwierzęcych przyczynia się również do skażenia wód i gleb farmaceutykami oraz powstawania groźnych, odpornych na antybiotyki szczepów mikroorganizmów przedostających się do środowiska naturalnego.

Masowa hodowla zwierząt w fermach przemysłowych jest przyczyną poważnych trudności z odpowiednim zagospodarowywaniem gnojowicy. Najczęściej traktowana jest ona, jak już wspomniano, jako nawóz i wykorzystywana rolniczo lub oczyszczana jako wysoko obciążone ścieki i odprowadzana do wód powierzchniowych. Do odchodów zwierząt gospodarskich dostaje się dodatkowo pewna ilość wody wykorzystywanej do mycia kojców

i prowadzenia innych czynności sanitarnych. Jej ilość jest ograniczana i nie powinna przekraczać 10-20% odchodów. Jednak w praktyce ilości zużywanej wody są znacznie większe, szczególnie w fermach gdzie spływ gnojowicy wspomagany jest wodą. Jeżeli sucha masa gnojowicy jest mniejsza od 8% mamy do czynienia z tzw. gnojowicą rozcieńczoną. I właśnie ten rodzaj gnojowicy stał się substratem w badaniach Doktorantki.

Celem dysertacji było opracowanie koncepcji zastosowania ciśnieniowych technik membranowych do odzysku z gnojowicy wody o odpowiedniej jakości, pozwalające na jej powtórne wykorzystanie w fermie. Został on sformułowany właściwie, a obszar planowanych badań jest bardzo obszerny. Niemniej jednak mam zastrzeżenia, co do wyboru metody oczyszczania ścieków zawierających tak duży ładunek zanieczyszczeń organicznych. Czy nie należałoby jednak gnojowicy poddać najpierw fermentacji metanowej? Doktorantka stosowała w badaniach złożone układy sekwencyjne kojarzące np. sedymentację z flotacją, dwustopniowy proces ultrafiltracji i dwustopniowy odwróconej osmozy czy wirowanie, mikrofiltrację, ultrafiltrację, nanofiltrację i dwustopniową odwróconą osmozę. Prawdopodobnie w przypadku oczyszczania odpływu z fermentora byłby wystarczający proces ultrafiltracji i odwróconej osmozy. Wiadomo, że najtańsze zarówno pod względem kosztów inwestycyjnych jak i eksploatacyjnych są metody biologiczne, zatem stosując fermentację beztlenową w połączeniu z dwoma ciśnieniowymi procesami membranowymi można by uzyskać zamierzony efekt mniejszym nakładem kosztów.

C. Ogólna charakterystyka pracy

Opiniowana rozprawa doktorska posiada układ typowy dla prac o charakterze badawczym. Liczy 153 strony maszynopisu, w tym 33 tabele i 101 rysunków. Merytoryczne jej zręby tworzy 14 rozdziałów obejmujących wstęp, przegląd literatury, tezę pracy i zakres badań, opis stosowanych metod badawczych, prezentację i analizę wyników badań, statystyczne opracowanie wyników, wnioski i spisy rysunków, tabel oraz literatury. Cytowana literatura obejmuje 120 pozycji, z których większość wykorzystanych materiałów źródłowych to literatura anglojęzyczna. Opracowanie jest zwarte i przemyślane, wydrukowane estetycznie, a materiał badawczy zilustrowany czytelnymi rysunkami, zdjęciami i tabelami.

W części teoretycznej pracy wprowadzającej w problemy badawcze, Autorka omówiła źródła powstawania, rodzaje i charakterystykę gnojowicy. W sposób zwięzły poruszyła zagadnienie możliwości jej praktycznego wykorzystania jako nawozu organicznego oraz produkcji kompostu i wytwarzania biogazu. Kolejny rozdział rozprawy, bardzo ciekawy i niezbędny, opracowany w oparciu o literaturę przedmiotu, przedstawia przykłady oczyszczania gnojowicy z wykorzystaniem ciśnieniowych technik membranowych. Potwierdza on jednak wcześniejsze spostrzeżenie recenzenta. Prawie wszystkie omówione przez Autorkę procesy dotyczą membranowego doczyszczania odpływu z fermentora po wstępnej beztlenowej fermentacji gnojowicy.

Powyższe rozdziały pozwoliły Doktorantce na zdefiniowanie tezy pracy i przedstawienie zakresu prowadzonych badań. Kolejne zawierają opisy obiektu badań, ich metodyki, omówienie stosowanej aparatury i charakterystyki membran polimerowych i ceramicznych. Szczególnie wysoko oceniam rozdziały obejmujące prezentację i omówienie wyników badań.

Są one obszernie i bogato ilustrowane za pomocą tabel, wykresów i rysunków. Autorka przeprowadziła dwa podstawowe cykle badań. W pierwszym prowadzonym na skalę laboratoryjną, w układach zintegrowanych kojarzących procesy mikrofiltracji, ultrafiltracji, nanofiltracji i odwróconej osmozy stosowano 9 płaskich membran polimerowych firm KOCH Membrane Systems oraz GE Osmonics, różniących się materiałem membranotwórczym, a tym samym stopniem hydrofobowości i zwartością struktury. W drugim realizowanym w skali pilotowej, ultrafiltrację gnojowicy prowadzono przy użyciu 3 ceramicznych membran rurowych firmy PALL o zmiennej średnicy, a następnie doczyszczano na membranach polimerowych. Gnojowica przed membranowym oczyszczaniem była poddawana wstępnemu przygotowaniu, którego celem było obniżenie zawartości suchej masy. Procesy separacji przeprowadzono stosując: sedymentację i flotację, filtrację na 5 tkaninach firmy YAGRA oraz wirowanie. W badaniach prowadzonych na membranach polimerowych doczyszczano wodę nadosadową po procesie wirowania natomiast w przypadku modułów ceramicznych po sedymentacji i flotacji.

Membrany przed właściwym procesem filtracji ciśnieniowej charakteryzowano wyznaczając ich właściwości transportowe na wodę dejonizowaną. Następnie określano wpływ ciśnienia transmembranowego na wielkości objętościowych strumieni ścieków oczyszczonych oraz na intensywność zanieczyszczania membran wskutek zachodzących procesów foulingu i polaryzacji stężeniowej. W badaniach podjęto również próbę wyjaśnienia, które z tych zjawisk dominuje w obniżeniu przepuszczalności membran. W trakcie procesów ultrafiltracji prowadzonych na membranach ceramicznych, podawano je procesowi płukania wstecznego permeatem. Po ich zakończeniu membrany były myte chemicznie roztworami wodnymi NaOH i HNO₃. Ocenę stopnia oczyszczenia strumieni odzyskiwanej wody określano na podstawie różnicy w wartościach wybranych wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki poddawane oczyszczaniu i oczyszczone.

Dyskusja wyników badań przeprowadzona została w sposób klarowny i wyczerpujący. Rozprawę zamyka statystyczne opracowanie wyników badań oraz rozdział poświęcony wnioskom.

D. Ocena rozprawy

Uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Anny Kwiecińskiej jest oryginalnym i wartościowym osiągnięciem naukowym Autorki, zawierającym ciekawy materiał poznawczy. Wnosi pewien wkład w rozwój technologii oczyszczania ścieków obciążonych dużym ładunkiem związków organicznych. Doktorantka potwierdziła umiejętność samodzielnego planowania i prowadzenia eksperymentów naukowych.

Za najważniejsze osiągnięcia Autorki pracy uważam:

- opracowanie schematu technologicznego umożliwiającego wykorzystanie ciśnieniowych technik membranowych do odzysku wody technologicznej z gnojowicy o jakości pozwalające na jej ponowne wykorzystanie w fermie;
- próbę oceny wpływu zjawisk foulingu i polaryzacji stężeniowej na efektywność ciśnieniowej filtracji membranowej.

Mam jednak kilka uwag do merytorycznej części pracy i muszę przyznać, że pewne jej fragmenty nie są do końca czytelne. W wielu przypadkach wynika to z mało precyzyjnych

sformułowań lub skrótów myślowych. Praca została napisana starannie pod względem edytorskim i graficznym.

Uwagi dyskusyjne i krytyczne

1. W tezie pracy założono, że odzyskana z gnojowicy woda będzie nadawała się do powtórnego wykorzystania w fermie, jednak Doktorantka nie wymieniła konkretnych przykładów tego zastosowania i nie podała warunków jakie powinna spełniać wówczas ta woda. Stosując wysokociśnieniowe techniki membranowe można otrzymać nawet wodę ultraczystą jednak bezwzględnie wiąże się to z odpowiednio wysokimi nakładami finansowymi. Czy w omawianym zastosowaniu zaproponowana technologia będzie ekonomiczna? Odzyskana woda w omawianych układach sekwencyjnych, z końcowym doczyszczaniem jej metodą dwustopniowej odwróconej osmozy i tak nadal nie nadaje się do pojenia bydła z uwagi na zbyt wysokie stężenie jonów NH_4^+ . A czy np. mycie kojców czy trzody chlewnej wymaga wody o aż tak wysokim stopniu czystości? W związku z powyższym stwierdzenie Autorki, że cyt. „jedną z najbardziej obiecujących technologii dających możliwość odzysku wody z gnojowicy jest zastosowanie nisko- i wysokociśnieniowych procesów membranowych” jest zdecydowanie przesadzone.
2. We wnioskach Doktorantka stwierdza, że doczyszczanie wody (permeaty po MF i UF) w dwustopniowym procesie RO zapewnia otrzymanie wody spełniającej wymagania sanitarnie. Jest to założenie błędne ponieważ stężenie jonów amonowych jest $> 0,5 \text{ mg/dm}^3$, a w pracy pominięto etap wykonania analiz mikrobiologicznych.
3. Wg recenzenta dobór 4 ultrafiltracyjnych membran polimerowych, których zadaniem było podczyszczanie cieczy nadosadowej po wirowaniu był zupełnie przypadkowy. O ich przydatności decydują przede wszystkim rodzaj polimeru membranotwórczego i rozdzielenność graniczna (cut-off). Autorka w badaniach zastosowała 1 membranę z polisulfonu, 1 z polifluorku winylidenu i 2 z polieterosulfonu. Każda z nich charakteryzowała się różnym stopniem hydrofobowości i graniczną masą molową, zmieniającą się w przedziale wartości 5-50 kDa.
4. Doktorantka powinna była wyznaczyć w badaniach właściwości hydrofobowe/hydrofilowe membran polimerowych, których miarą jest kąt zwilżenia polimeru membranotwórczego wodą dejonizowaną. Niejednokrotnie w swojej pracy tłumaczyła zachodzące zjawiska powinowactwem membran do separowanych zanieczyszczeń.
5. W badaniach Autorka wyznaczała wpływ ciśnienia transmembranowego na właściwości transportowo-separacyjne membran w procesie oczyszczania odzyskiwanej wody. Każdorazowo filtrację ciśnieniową prowadzono w systemie przepływu krzyżowego (cross-flow). Dlaczego nie uwzględniono w tych eksperymentach liniowej prędkości przepływu filtrowanego medium nad powierzchnią membrany? Przecież ten parametr procesowy w największym stopniu decyduje o warunkach hydrodynamicznych w module, a w związku z tym o wielkości strumienia permeatu i stopnia usunięcia zanieczyszczeń? Nie można wyznaczać

wpływu ciśnienia transmembranowego na efektywność procesu przy każdorazowo innym u.

6. Korzystniejszym byłoby prezentowanie na wykresach zależności zmiany wielkości strumienia permeatu oraz względnej przepuszczalności membran nie od czasu prowadzenia procesu lecz od stopnia odzysku permeatu (VRF). Dla roztworów obciążonych dużym ładunkiem zanieczyszczeń stopień zateżenia zdecydowanie wpływa na wydajność membrany i współczynnik retencji.
7. Str.74, 91 - Doktorantka pisze, że procesy mikro – i ultrafiltracji prowadzone na membranach polimerowych wpływały na stopień usunięcia jonów PO_4^{-3} , Cl^- , NH_4^+ . Zaznacza również, cyt. „, że efektywność zatrzymania jonów PO_4^{-3} wzrastała wraz ze zmniejszaniem się cut- off membrany, niezależnie od materiału membranotwórczego. Jaki był mechanizm separowania tych jonów ponieważ przedmiotowe membrany nie zatrzymują substancji w formie jonowej?
8. Str. 52,71,88,89 – nie mogę zgodzić się z założeniem, że aby wyznaczyć, które ze zjawisk fouling czy polaryzacja stężeniowa dominowały podczas prowadzenia filtracji membranowej należy, jak pisze Autorka cyt. „membrany przepłukać najpierw wodą, po czym mierzyć objętościowy strumień wody dejonizowanej”. Należało np. korzystając z modelu hydraulicznych oporów filtracji wyznaczyć wartość całkowitego oporu hydraulicznego pracującej membrany oraz opory składowe tj. opór membrany niepracującej i opory będące wynikiem zjawisk polaryzacji stężeniowej i foulingu.
9. Str.66 – Wiadomo, że wzrost ciśnienia transmembranowego wpływa na szybszy transport konwekcyjny zanieczyszczeń w kierunku membrany i ich kumulację na jej powierzchni. Proszę o wyjaśnienie dlaczego w tych warunkach wg Pani cyt.” wpływ zjawiska polaryzacji stężeniowej na wydajność procesu jest większy”?
10. Str.53 – membrany ceramiczne poddawane były operacji mycia chemicznego roztworami wodnymi NaOH i HNO_3 . Doktorantka nie podała stężeń tych roztworów i nie zaznaczyła w jakiej kolejności były wprowadzane do modułu.
11. Cytowane wnioski końcowe zostały opracowane zbyt szczegółowo (18 pozycji) tym bardziej, że wnioski z poszczególnych etapów pracy zostały dokładnie zestawione w podsumowaniach.
12. W opiniowanej pracy brakuje informacji dotyczącej stopnia odzysku wody dla zaproponowanych przez Doktorantkę najkorzystniejszych układów sekwencyjnych z membranami polimerowymi i ceramicznymi.

Uwagi szczegółowe i redakcyjne

1. Brak prawidłowej numeracji rozdziałów w spisie treści. Część tytułów rozdziałów jest pozbawiona numeracji, a w przypadku niektórych numery się powtarzają.
2. Brak w dysertacji wykazu oznaczeń, a uwzględnione w tekście powtarzają się i nie posiadają jednostek.
3. Nietypowy jest zapis numeracji tabel i wykresów.
4. Zdjęcia nie są rysunkami i powinno wprowadzić się ich odrębną numerację.

5. Brak numeracji wzorów chemicznych i zależności matematycznych.
6. Str.12 – pH nie jest jednostką odczynu.
7. Str.14 – nie hydrolizuje azot organiczny tylko hydrolizują związki organiczne zawierające azot.
8. Str.17 – co należy rozumieć pod sformułowaniem cyt. „Większe minerały przechodzą podczas oczyszczania do fazy stałej....” ?
9. Str.17 – nieprawidłowe jest stwierdzenie cyt. „stężenie jonów w gnojowicy wyrażone jako siła jonowa...”. Siły jonowej nie oblicza się tylko na podstawie sumy stężenia jonów.
10. Str.39 – we wzorze na objętościowy strumień permeatu zapisano błędny symbol lepkości dynamicznej.
11. Str.42 – nieprawdą jest, że rurowe moduły membranowe pozbawione są wstępnych filtrów.
12. Str.51, tabela 10,11 – tabele nie posiadają odnośników literaturowych. Niejasne są określenia: membrana „o wysokiej odporności” i wysokiej „wydajności”. Membrany komercyjne, a takie stosowano w badaniach, posiadają pełną charakterystykę zamieszczaną w katalogu firmowym lub udostępnianą przy ich zakupie przez producenta.
13. Str.56, tabela 13 – dla jakich stężeń chlorków podany jest współczynnik retencji dla membran osmotycznych? Jego wielkość jest funkcją stężenia jonów.
14. Str.62,63, rys.25,27 – na osi „x” brak jednostek prędkości wirowania.
15. Str.74, tabela 17 – nieprawidłowo zredagowany jest podpis tabeli. Wartości wskaźników zanieczyszczeń nie znajdują się w filtratach.
16. Str.75, rys.38 i str. 82, rys.46 – R^2 nie jest współczynnikiem korelacji tylko determinacji, a jego wartość nie świadczy o prawidłowym doborze zakresu ciśnień transmembranowych tylko o dopasowaniu krzywej do wyników pomiarów.
17. Str.81, rys.45 - nieprawidłowo zredagowany jest podpis rysunku. Wskaźników zanieczyszczeń się nie usuwa.
18. Str.90 – obserwowane obniżanie się wydajności membran UF-PVDF-50 i UF-PS-15-25 ze wzrostem ciśnienia membranowego było wynikiem nie tylko właściwości polimeru ale również zdecydowanie zróżnicowanej porowatości membran.

E. Konkluzja końcowa

W oparciu o przedstawioną do oceny rozprawę doktorską stwierdzam, że mgr inż. Anna Kwiecińska wykazała samodzielność w prowadzeniu badań naukowych, umiejętność prezentowania ich wyników oraz prawidłowego wyciągnięcia wniosków.

Stwierdzam, że przedłożona do recenzji praca nt. „Ekologiczne zagospodarowanie gnojowicy z wykorzystaniem technik membranowych” spełnia wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z dnia 16 kwietnia 2003r., nr 65 poz.595). W związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki w Politechnice Śląskiej o dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.

