

prof. zw. dr hab. inż. Kazimierz Przybysz

## **Recenzja pracy doktorskiej**

**mgr inż. Karoliny Szymony**

**"Biologiczne oczyszczanie ścieków po produkcji płyt pilśniowych metodą mokrą w skojarzeniu z produkcją prądu w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych"**

### **Podstawa oceny**

Podstawą oceny przedstawionej rozprawy doktorskiej jest pismo nr TDr-I/412/2016 Pana Dziekana Wydziału Technologii Drewna Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie prof. dr hab. Krzysztofa Krajewskiego z dn. 27.10.2016 roku.

### **Celowość podjęcia badań**

Praca doktorska mgr inż. Karoliny Szymona wpisuje się w problematykę doskonalenia oczyszczania ścieków przemysłowych z produkcji płyt pilśniowych metodą mokrą w skojarzeniu z produkcją prądu w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych MFC (*Microbial Fuel Cell*). Podjęcie badań w tym zakresie jest celowe bowiem wykorzystanie ogniw paliwowych MFC do oczyszczania ścieków jest metodą w początkowym (laboratoryjnym) stadium rozwoju, która jednak ma duży potencjał rozwojowy.

### **Ogólna charakterystyka pracy**

Przedstawiona do oceny praca doktorska o objętości 115 stron składa się z 6 rozdziałów obejmujących:

- ◆ Wstęp,
- ◆ Przegląd literatury,
- ◆ Cel pracy,
- ◆ Materiał i metodykę badań,
- ◆ Wyniki badań i dyskusję,
- ◆ Wnioski,
- ◆ a ponadto, streszczenie i zestawienie literatury.
- ◆ W pracy zamieszczono 152 wykresy, 60 tabel oraz 107 odnośników literaturowych.

### **Wstęp**

We wstępie uzasadniono celowość podjęcia badań nad mikrobiologicznymi ogniwami paliwowymi MFC podkreślając zalety tej koncepcji w zastosowaniu do oczyszczania ścieków. Do zalet tych Autorka zalicza m.in.

- ✓ bezpośrednie przekształcenie energii substratu w prąd elektryczny,
- ✓ działanie ogniw MFC w temperaturze otoczenia,
- ✓ metoda nie wymaga oczyszczania gazów odlotowych,
- ✓ eliminacja energii koniecznej do napowietrzania ścieków.

Autora zwraca również uwagę na istotne mankamenty tej metody m.in. niską moc generowaną przez poszczególne ogniwa.

## **Przegląd literatury**

Przegląd literatury składa się z następujących podrozdziałów:

- ♦ melasa drzewna jako substrat,
- ♦ zasada działania MFC,
- ♦ metody transportu elektronów przez mikroorganizmy obecnie w MFC,
- ♦ bakterie elektrogeniczne,
- ♦ zastosowanie MFC,
- ♦ przykłady konstrukcji MFC,
- ♦ wybrane substraty wykorzystywane w MFC oraz wydajności systemów.

### ***Melasa drzewna jako substrat***

W podrozdziale tym Autorka przedstawia podstawowe etapy procesu wytwarzania płyt pilśniowych, globalna wielkość i geograficzne rozmieszczenie ich produkcji. Z analizy danych literaturowych wynika, że jednostkowe ilości emitowanych ścieków w zależności od asortymentu produkcji zawierają się w granicach 12÷25 m<sup>3</sup>/t, a ich ilość w zależności od wielkości zakładu zawiera się w granicach 19÷19000 m<sup>3</sup>/dobę. Niestety Autorka nie podaje w pracy składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych tych ścieków. Ścieki te są oczyszczane głównie różnymi odmianami metody osadu czynnego.

Część tych ścieków z produkcji płyt pilśniowych jest zagęszczana do ok. 50% suchej substancji i otrzymywana w postaci tzw. melasy drzewnej. Globalna ilość wytwarzanej melasy drzewnej szacowana jest na ok. 1,9 mln ton rocznie. Autorka również nie przedstawia właściwości oraz obecnych sposobów wykorzystania tego produktu.

### ***Zasada działania MFC***

Koncepcja budowy MFC pochodzi z roku 1911, gdy stwierdzono wytwarzanie elektryczności przez mikroorganizmy. Dopiero w latach 90-tych XX wieku podjęto szersze badanie tego zjawiska. W wyniku tych badań powstały pierwsze w miarę efektywne MFC. Ogólny mechanizm działania tych ogniw został przedstawiony przez Autorkę na przykładzie dwukomorowego ogniwa paliwowego.

### ***Metody transportu elektronów przez mikroorganizmy obecnie w MFC***

W procesie rozkładu biomasy przez mikroorganizmy wytwarzane są protony i elektrony, które powinny być odprowadzane do anody i katody. Ładunki te muszą jednak najpierw przenikać przez błony komórkowe bakterii, a następnie roztwór. Autorka przedstawiła mechanizm transportu tych ładunków oraz rolę pewnych związków chemicznych określanych mianem mediatorów zwiększających efektywność tego procesu.

### ***Bakterie elektrogeniczne***

W rozdziale tym przedstawiono 15 szczepów bakteryjnych, które wykazują zdolność do relatywnie wysokiego zewnątrzkomórkowego transportu elektronów. Autorka podkreśla również duże znaczenie tzw. konsorcjów bakteryjnych, czyli zespołów bakterii współdziałających w przetwarzaniu biomasy na prąd elektryczny.

### ***Zastosowanie MFC***

Obok podstawowego zastosowania ogniw MFC do oczyszczania ścieków z jednoczesnym wytwarzaniem prądu elektrycznego, odpowiednio zmodyfikowane ogniwa mogą być wykorzystywane również do innych celów. Na podstawie dokonanego przeglądu literatury naukowej Autorka wskazuje również na inne zastosowanie tych ogniw m.in. do: wytwarzania wodoru, metanu, prostego monitorowania BZT itp.

### ***Przykłady konstrukcji reaktorów MFC***

Reaktory MFC mogą być w praktyce wykorzystywane w różny sposób m.in. do

- ♦ długoterminowego rozkładu jednej partii roztworu,
- ♦ okresowego oczyszczania roztworu,

- ♦ przepływowego oczyszczania roztworu.

W zależności od przeznaczenia opracowano wiele typów i konstrukcji reaktorów MFC, które zostały w pracy przedstawione.

### **Wybrane substraty wykorzystywane w MFC oraz wydajności systemów**

Według Autorki „substrat jest czynnikiem odgrywającym bardzo istotną rolę w układach biologicznych, stanowiących źródło węgla i umożliwiającym pozyskanie energii.” Najprostszym i najlepiej chyba zbadanymi substratami są cukry proste i ich pochodne. Autorka cytuje m.in. jedną z prac dotyczącą tego zagadnienia. W pracy tej, w zależności od rodzaju monosacharydu uzyskiwano gęstość mocy w granicach 0,12 W/m<sup>2</sup> dla mannozy do 0,27 W/m<sup>2</sup> dla kwasu glukuronowego. W przypadku celulozy, ze względu na konieczność jej wstępnej hydrolizy, uzyskano znacznie niższe wyniki na poziomie ok. 0,05 W/m<sup>2</sup>.

Badano również ścieki pochodzące z przerobu makulatury, uzyskując wskaźnik gęstości mocy na poziomie 0,5 W/m<sup>2</sup>

### **Cel pracy**

Celem pracy było określenie możliwości oczyszczania melasy drzewnej pochodzącej z produkcji płyt pilśniowych produkowanych metodą mokrą z jednoczesną produkcją prądu elektrycznego w mikrobiologicznych ogniach paliwowych.

W rozdziale tym przedstawiono również zakres pracy „Wykorzystano dwa typy reaktorów: jednokomorowe z katoda powietrzną oraz reaktory typu H. Zastosowano czyste szczepy takich bakterii jak: *Bacillus cereus*, *Klebsiella oxytoca*, *Enterobacter cloacae*, oraz konsorcja bakteryjne pochodzące z treści jelitowej bydła oraz z osadu czynnego.

### **Materiały i metodyka**

Rozdział ten składa się z 9 podrozdziałów:

- ♦ Układ pomiarowy,
- ♦ Konstrukcja bioreaktorów
- ♦ Wykorzystane substraty,
- ♦ Mikroorganizmy i medium hodowlane,
- ♦ Analiza składu bakteryjnego roztworu roboczego,
- ♦ Charakterystyka prądowa,
- ♦ Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT),
- ♦ Wydajność kulombowska,
- ♦ Zestawienie warunków działania badanych reaktorów

#### **Układ pomiarowy**

Do oceny elektrycznej charakterystyki działania bioreaktorów MFC konieczny jest precyzyjny układ pomiarowy, który zbudowano. Według mnie w rozdziale tym wystarczyłoby zamieścić ogólną charakterystykę tego układu, natomiast jego schemat i program komputerowy w załączniku.

#### **Konstrukcja bioreaktorów**

W rozdziale tym przedstawiono konstrukcję i podstawowe parametry stosowanych reaktorów typu H oraz reaktorów jednokomorowych z katoda powietrzną.

#### **Wykorzystane substraty**

Rozdział przygotowany niezbyt niestarannie. Jednym ciągiem (do czegoś służą przecież akapity) przedstawiono w dużym uproszczeniu metodykę oznaczania popiołu, ekstraktu, ligniny, polisacharydów. Dlaczego nie oznaczono podstawowych właściwości fizykochemicznych stosowanych substratów m.in. odczynu pH, zawiesiny, przewodności elektrycznej, toksyczności i innych parametrów mających kluczowe znaczenie dla funkcjonowania badanych układów biologicznych.

### ***Mikroorganizmy i medium hodowlane***

W badaniach zastosowano następujące szczepy bakterii Bakterie szczepu *Bacillus cereus*, *Bacillus cereus* + *Klebsiella oxytoca*, *Enterobacter cloacae* oraz bakterie zawarte w osadzie czynnym i w przewodzie pokarmowym bydła.

Zaznaczono, że eksperymenty prowadzono według procedur opisanych w literaturze. Nie podano optymalnych fizykochemicznych warunków funkcjonowania tych szczepów bakteryjnych. Jedynie określono temperaturę pracy reaktorów dwukomorowych (30°C) i typu H (37°C).

### ***Analiza składu bakteryjnego roztworu roboczego***

Analiza składu bakteryjnego jest procedurą bardzo złożoną. W pracy podano jedynie odnośnik literaturowy dotyczący procedury badawczej i stosowanej aparatury.

### ***Charakterystyka prądowa***

Dla określenia charakterystyki prądowej ogniwa wykorzystano następujące parametry i ich zespoły: napięcie (mV), natężenie (mA), opór elektryczny ( $\Omega$ ), moc (mW), powierzchniowa gęstość mocy ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ), objętościowa gęstość mocy ( $\text{mW}/\text{cm}^3$ ).

### ***Chemiczne zapotrzebowanie tlenu***

Różnica ChZT ścieków przed i po oczyszczeniu jest jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących proces oczyszczania ścieków. W niniejszej pracy parametr ten przyjęto jako podstawowy.

### ***Wydajność kulombowska***

Wydajność kulombowska ogniwa określa stosunek ładunku przeniesionego z substratu do anody do teoretycznego ładunku możliwego do wygenerowania z roztworu roboczego.

### ***Zestawienie warunków działania badanych reaktorów***

Uwzględniając stosowane: rodzaje reaktorów, rodzaje szczepów bakteryjnych, stężenie melasy drzewnej itp. Autorka zaplanowała i zbadała 29 wariantów badawczych. Tak dużą liczbą wariantów badawczych wymagała również dużej pracowitości.

### ***Wyniki i ich dyskusja***

Rozdział ten składa się z następujących podrozdziałów:

- ♦ Skład melasy drzewnej,
- ♦ Reaktory typu H
- ♦ Reaktory jednokomorowe z katodą powietrzną,
- ♦ Ubytek chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) i wydajność kulombowska,
- ♦ Ewolucja składu bakteryjnego roztworu roboczego.

### ***Skład melasy drzewnej***

Melasa drzewna jest podstawowym surowcem z którego przygotowują substraty do badań. W tabeli 4 (s. 57) przedstawiono skład chemiczny badanej melasy, w której sumaryczna liczba składników wynosi 62%, można się jedynie domyślać, że pozostałe 38% stanowiła woda. Skoro melasa ta pochodziła ze ścieków z drewna liściastego, zwraca uwagę niski udział ksyłanu w stosunku do innych polisacharydów.

W wykonywanych badaniach jako punkt odniesienia zastosowano również różne odmiany ksylozy. Głównym składnikiem hemiceluloz drewna liściastego jest  $\beta$ -D-ksylopiranoza, natomiast L-ksyloza występuje w niewielkich ilościach, zaś co to jest DL-ksyloza? Wystarczyłoby więc ograniczyć się do D-ksylozy

W rozdziale tym nie przedstawiono również podstawowych właściwości fizykochemicznych zarówno badanej melasy drzewnej, jak również otrzymywanych z niej roztworów stosowanych jako substraty w dalszych badaniach.

Natomiast wydaje się zupełnie zbędne, wyjaśnianie w części doświadczalnej czym są hemicelulozy.

### **Reaktory typu H**

W badaniach wykonanych w reaktorach typu H zastosowano roztwory melasy drzewnej w zakresie stężeń 0,1÷10%, oraz przy udziale szczepów bakterii: *Bacillus cereus*, *Bacillus cereus* + *Klebsiella oxytoca*, *Enterobacter cloacae*, a także bakterii przewodu pokarmowego bydła.

Generalnie wszystkie badane parametry elektryczne układu ulegały pogorszeniu wraz ze wzrostem stężenia substratu, a w niektórych badanych przypadkach wzrost stężenia powyżej 2% powodował praktycznie zanik aktywności elektrycznej ogniwa.

Autorka słusznie diagnozuje, że powodem mniejszej produkcji prądu dla wyższych stężeń może być obecność w melasie drzewnej inhibitorów enzymów m.in. ligniny.

Z moich doświadczeń w zakresie oczyszczania ścieków wynika, że szczególną toksycznością charakteryzują się substancje ekstrakcyjne. Dlatego w wytwórniach papierniczych mas włóknistych ścieki z przygotowania drewna (korowalnia) kierowane są do oddzielnej linii oczyszczania.

### **Reaktory jednokomorowe z katodą powietrzną**

W eksperymentach przeprowadzonych z ogniwami jednokomorowymi wszystkie układy działały w trybie periodycznym. Po osiągnięciu odpowiedniego stanu kolonizacji elektrod przez stosowane bakterie osadu czynnego, komora była napełniana badanym roztworem (melasy lub ksylozy) i utrzymywana w temperaturze 30°C.

Podobnie jak w przypadku reaktorów H, można wnioskować z tych samych przyczyn, wraz ze wzrostem stężenia roztworu również pogorszeniu ulegały parametry elektryczne układu.

Szkoda, że nie przeprowadzono eksperymentu z roztworami D-ksylozy o różnym stężeniu, umożliwiłoby to w pewnym stopniu zweryfikowanie tezy o toksycznym działaniu składników zawartych w melasie drzewnej.

### **Ubytek chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) i wydajność kulombowska**

Ubytek chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) zarówno badanych ścieków, jak i wzorcowego (0,1%) roztworu D-ksylozy osiągał w optymalnych warunkach wartości ok. 90%, co jest rezultatem znakomitym. Nie zaznaczono jednak wyraźnie po jakim czasie osiągnano te rezultaty.

### **Wnioski**

W rozległych i pracochłonnych badaniach wykonanych w ramach niniejszej pracy uzyskano wiele interesujących wyników, które powinny być poddane głębszej analizie.

Wnioski zawarte w pracy ograniczają się do ogólnych stwierdzeń, które nie zostały zilustrowane, bądź poparte danymi uzyskanymi w trakcie badań m.in.:

- ✓ Po raz pierwszy określono możliwość wykorzystania melasy drzewnej jako substratu do produkcji prądu skojarzonej z redukcją ChZT,
- ✓ Moc uzyskiwana podczas działania reaktorów MFC (szczególnie typu H) jest niska,
- ✓ Ważnym czynnikiem jest w każdym przypadku dobór oporu zewnętrznego ogniwa,
- ✓ Długoterminowe działanie reaktorów wiąże się ze zmianami w składzie konsorcjum mikrobiologicznego,
- ✓ Wydajność redukcji ChZT uzależniona jest od początkowego stężenia substratu

Moim zdaniem w przedstawionych wnioskach nie wykorzystano wielu wartościowych walorów tej pracy.

## **Podsumowanie**

Przedstawiona do oceny praca poświęcona jest niezwykle interesującemu i ważnemu zagadnieniu jakim jest oczyszczanie ścieków skojarzone bezpośrednio z wytwarzaniem prądu elektrycznego. Jest to dziedzina w początkowym stadium rozwoju lecz o potencjalnie ogromnych możliwościach. W tym ujęciu jest to w odniesieniu do naszego kraju praca pionierska i tym bardziej ciekawa, że związana jest ona z przemysłem drzewnym.

Obowiązkiem recenzenta jest wnikliwe przedstawienie krytycznej oceny recenzowanej pracy doktorskiej, co wyżej uczyniłem (aż na pięciu pełnych stronach).

W mojej ocenie nadmierny zakres badań (zbyt wiele wariantów badawczych) wpłynął niekorzystnie na wnikliwe ich przebadanie. Podkreślam, że przy bardzo pracowitym przygotowaniu materiału badawczego dodanie kilku prostych oznaczeń fizykochemicznych m.in. pH, przewodności elektrycznej, temperatury itp.) rozszerzyłoby ogromnie materiał poznawczy i możliwości publikacyjne materiału zawartego w pracy.

Brak mi również (można tego jeszcze dokonać) porównania tej metody z obecnie stosowanymi metodami oczyszczania ścieków np. jaka część ChZT ulega rozkładowi w ciągu 24 i 48 godzin, lub ile z jednego kilograma ładunku ChZT można uzyskać prądu i o jakich parametrach? Nie należy obawiać się niekorzystnych efektów tych porównań, wyniki te wskazują bowiem jedynie w jakim stadium rozwoju jest ta nowa metoda oczyszczania ścieków.

Mam nadzieję, że materiał ten po pewnych uzupełnieniach stanowił będzie podstawę do kilku artykułów naukowych.

Pomimo wniesionych uwag, które są obowiązkiem recenzenta, stwierdzam, że przedstawiona praca spełnia wszelkie formalne wymogi stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 roku, nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Wnoszę przeto o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Szymony do publicznej obrony pracy doktorskiej.

*Prof. Kazimierz Przybysz*