

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Krystiana Czuby

„Odzysk wody i surowców z oczyszczonych ścieków komunalnych z wykorzystaniem zintegrowanego układu ultrafiltracja-nanofiltracja-wymiana jonowa”

wykonanej pod kierunkiem Promotora prof. dr hab. inż. Małgorzaty Kabsch-Korbutowicz
oraz Promotora pomocniczego dr inż. Daria Podstawczyk
w Politechnice Wrocławskiej

1. Podstawa prawna recenzji

Podstawą wykonania recenzji była uchwała Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Wrocławskiej z dnia 19 lutego 2025r. przekazana pismem Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Wrocławskiej prof. dr hab. inż. Roberta Króla RDND08/48/2025 z dnia 20 lutego 2025r.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Krystiana Czuby pt. **„Odzysk wody i surowców z oczyszczonych ścieków komunalnych z wykorzystaniem zintegrowanego układu ultrafiltracja-nanofiltracja-wymiana jonowa”** jest 203-stronicowym zwartym opracowaniem. W dysertacji wyróżniono: wykaz stosowanych skrótów, streszczenia w języku polskim i angielskim, wprowadzenie, część literaturową, hipotezy, cel, metodykę badań oraz wyniki, a także ich dyskusję i wnioski. Całość zamyka wykaz bibliografii, spis tabel i ilustracji oraz załączniki. W spisie literatury znajduje się 337 pozycji oraz 127 źródeł internetowych. Spośród literatury, 96% stanowią opracowania angielskojęzyczne. Większość cytowanych prac zostało opublikowane w ostatnich latach. W spisie znajduje się także 5 pozycji współautorskich Doktoranta w tematyce odpowiadającej rozprawie. Układ rozdziałów jest prawidłowy, z zachowaniem proporcji pomiędzy częścią przeglądową, opisem badań i wyników i tym samym zgodny z przyjętymi zasadami redagowania rozpraw doktorskich.

3. Ocena szczegółowa rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Krystiana Czuby jest rozprawą o charakterze badawczym dotyczącym zastosowania ciśnieniowych procesów membranowych, wymiany jonowej i strącania chemicznego do odzysku wody i składników użytecznych z oczyszczonych ścieków komunalnych i cieczy osadowych.

We wprowadzeniu nakreślono problem związany z racjonalnym wykorzystaniem zasobów wody. Informacje teoretyczne opracowane na bazie danych literaturowych przedstawiono w trzech podrozdziałach.

W pierwszym przedstawiono ogólne informacje dotyczące założeń gospodarki obiegu zamkniętego z uwzględnieniem oczyszczalni ścieków. W punkcie drugim scharakteryzowano ścieki komunalne surowe i oczyszczone według danych z różnych lokalizacji, odnosząc wyniki do przepisów prawnych. Opisano odzysk wody, kierunki oraz możliwości ponownego wykorzystania odzyskanej wody. Opisano wykorzystanie wody odzyskanej, ze ścieków w rolnictwie, przemyśle oraz do celów spożywczych, a także zagrożenia wynikające z jej użytkowania. Trzeci podpunkt zawiera informacje dotyczące odzysku surowców krytycznych, w tym fosforu, w oczyszczalni ścieków oraz możliwość pozyskiwania ze ścieków biostymulatorów wzrostu dla roślin. W kolejności poruszono także zagadnienie dotyczące pozyskiwania energii w procesach przetwarzania osadów w oczyszczalniach ścieków. Opis procesów technologicznych stosowanych w odnowie wody jest najobszerniejszy i zajmuje 13 stron tekstu. Uwzględniono koagulację, adsorpcję oraz separację membranową. Ostatnim procesom - poświęcono najwięcej uwagi opisując ich zastosowanie do odzysku wody ze ścieków komunalnych, przemysłowych, odcieków składowiskowych oraz składników użytecznych ze ścieków przemysłowych. Uwzględniono także rozwiązania hybrydowe oraz kilkustopniowe układy membranowe.

Dokonany przegląd danych literaturowych jest ściśle związany z przedmiotem badań własnych. Informacje bazowe zostały właściwie rozpoznane i opisane, co świadczy o teoretycznym przygotowaniu Doktoranta do planowania badań. Po przeglądzie literatury wprowadzającym czytelnika w tematykę pracy, zamieszczono cel pracy i hipotezy badawcze.

Jak napisano w rozprawie, celem pracy było określenie możliwości odzyskiwania wody i wartościowych składników z oczyszczonych mechaniczno-biologicznie ścieków komunalnych z wykorzystaniem ultra- i nanofiltracji uzupełnionych o wymianę jonową oraz strącanie chemiczne. Podano także cel użytkowy pracy, którym było opracowanie technologii, która pozwalałaby na otrzymanie wody o wysokiej jakości oraz innych produktów, które potencjalnie mogą mieć zastosowanie w rolnictwie.

Następnie w tabeli przedstawiono zadania szczegółowe, do których przypisano 8 hipotez badawczych. Jest to duża liczba postawionych hipotez, niespotykana w pracach doktorskich, a w trzeciej hipotezie - zawarto właściwie już wnioski. Przebieg badań przedstawiono na schemacie. Na schemacie i w tabeli podano, że strącanie soli będzie realizowane

z wykorzystaniem ścieków z regeneracji jonitów, a pominięto udział cieczy nadosadowych po procesie fermentacji osadów ściekowych (podobnie jak w streszczeniu).

W rozdziale czwartym opisano materiały i metody badawcze. Materiałami badawczymi były ścieki oczyszczone i odcieki pofermentacyjne pobrane z oczyszczalni ścieków. W procesach membranowych stosowano polimerowe membrany ultrafiltracyjne i nanofiltracyjne, a w procesie wymiany jonowej – żywice kationowymienne. Badania prowadzono z wykorzystaniem automatycznej ułamkowo—technicznej instalacji we Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków „Janówek”. Następnie podano, że badania prowadzono w trzech etapach:

- Separacja membranowa w układzie UF-NF z recyrkulacją retentatu po nanofiltracji
- Wymiana jonowa w odniesieniu do koncentratu po nanofiltracji
- Regeneracja żywicy jonowymiennej.

Dalsze badania natomiast przedstawiono oddzielnie, opisując strącanie soli, w których wykorzystano roztwory po regeneracji kationitów określanych jako koncentraty wapniowo-magnezowe Ca-Mg. Ponadto przeprowadzono badania wytrącania fosforanu amonowo-magnezowego określanego jako struwit. W kolejności opisano testy biostymulacji roślin, w których dokonano oceny przydatności koncentratów po nanofiltracji oraz roztworu koncentratu po NF poddanego wymianie jonowej na kationicie pracującym w cyklu sodowym (filtratu po wymianie jonowej) jako biostymulatora wzrostu roślin. W kolejnym podpunkcie przedstawiono zakres oznaczeń analitycznych, aparaturę oraz testy przyjęte do obróbki statystycznej wyników badań.

W rozdziale piątym opisano wyniki badań z podziałem na cztery części dotyczące etapów badań, inaczej nazwane niż opisano w części metodycznej, a mianowicie:

- Odzysk wody,
- Zatężanie surowców,
- Odzysk składników odżywczych w testach biostymulatorów wzrostu roślin,
- Odzysk wapnia i magnezu w testach strąceniowych.

W ramach badań odzysku wody opisano wydajność hydrauliczną membran UF i NF, parametry fizyczno-chemiczne permeatu (37 wskaźników jakości) kolejno po procesach UF i NF, wyliczono efektywność usuwania zanieczyszczeń. Cenną częścią tego opisu jest wykorzystanie wyników badań do sporządzenia bilansu masy w badanych procesach. Na zakończenie zamieszczono proponowane sposoby zagospodarowania permeatów uzyskanych z procesów membranowych. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że w tab.11 podano wymagania jakości wody odzyskanej do nawadniania w rolnictwie zawierające wartości dopuszczalne dla BZT₅, ChZT, mętności oraz *E.coli*, *Legionella* sp. oraz nicieni jelitowych. W badaniach nie określono jednak liczby kolonii *Legionelli* sp ani nicieni, natomiast stwierdzono, że woda odpowiada jakością klasie B, a po dezynfekcji – będzie zaliczać się do klasy A pozwalającej na zastosowanie do nawadniania wszystkich roślin do spożycia w stanie surowym oraz roślin okopowych (str. 86). Nie określono także wskaźnika BZT₅. W odniesieniu do zastosowania odzyskanej wody do celów chłodniczych

na str. 89 stwierdzono, że nie ma jednoznacznych przepisów określających parametry fizykochemiczne, a kilka zdań dalej i w tabeli podano typowe wartości.

W podrozdziale 5.2 przedstawiono wyniki badań nad zateżaniem surowców. W tym punkcie przedstawiono charakterystykę koncentratu po nanofiltracji oraz zateżanie kationów Ca i Mg z wykorzystaniem wymiany jonowej. Krotność zateżania składników analizowanych składników oraz zmiany wartości wskaźników jakości koncentratu przedstawiono na rysunku. Koncentrat po nanofiltracji skierowano do wymienników jonitowych pracujących w cyklu wodorowym lub sodowym. Monitorowano zmiany stężenia wapnia i magnezu oraz twardość w czasie 45/50 minut trwania procesu wymiany jonowej z częstotliwością wynoszącą 5 minut. Analizowano także stopień retencji innych kationów. Kolejnym etapem badań była regeneracja jonitów i analiza jakościowa roztworów poregeneracyjnych. Sporządzono bilans masowy jonów wapnia, magnezu, potasu i azotu amonowego w procesie wymiany jonowej dla cyklu wodorowego i sodowego. Kolejny podpunkt (5.3) dotyczy odzysku składników odżywczych w testach biostymulatorów wzrostu roślin. Odzysk ten oceniono poprzez wpływ wybranych strumieni ścieków na wzrost roślin, tj. liczbę wykiełkowanych nasion, długość i masa kiełków oraz zawartość chlorofilu. Badania te prowadzono z wykorzystaniem koncentratu po nanofiltracji oraz filtratu po wymianie jonowej w cyklu sodowym. Wyniki badań poddano obróbce statystycznej. Były to testy istotności Shapiro-Wilka, Tukeya. Wyniki badań przedstawiono na wykresach i fotografiach, przedstawiających wzrost i wykiełkowane nasiona. W odniesieniu do koncentratu po procesie nanofiltracji badania prowadzono także w kierunku odzysku kationów wapnia i magnezu poprzez strącanie soli. Do tych badań przeznaczono roztwory poregeneracyjne, po obróbce koncentratu z nanofiltracji na kationicie i dalej prowadzono strącanie wapnia w postaci węglanu i fosforanu. Węglan wapnia strącano dodając do roztworu węglanu sodu. Otrzymano osad, który poddano analizie FT-IR oraz XRD i stwierdzono, że otrzymany w wyniku reakcji materiał to kalcyt niezależnie od tego czy roztwór poregeneracyjny pochodził z regeneracji jonitu pracującego w cyklu sodowym czy wodorowym. Strącanie fosforanu wapnia prowadzono dwoma sposobami; z dodatkiem diwodorofosforanu potasu lub odcieków pofermentacyjnych. Analiza FT-IR wskazała występowanie hydroksyapatytu z domieszkami innych związków, w tym fosforanu amonowo-magnezowego potocznie nazywanego struwitem. Odzysk magnezu w postaci struwitu prowadzono z wykorzystaniem roztworu po regeneracji kationitu pracującego w cyklu sodowym po uprzednim usunięciu jonów wapnia (po strącaniu kalcytu). Badania te prowadzono w czterech wariantach z wykorzystaniem zewnętrznych źródeł fosforu i azotu amonowego (modelowy), przy stosunku molowym N:P:Mg=1:1:1, przy stosunku molowym P:Mg=1:1 i ponad 10-krotnym nadmiarem N (testy bez zewnętrznego źródła fosforanów), przy stosunku molowym N:Mg=1:1 i nadmiarem Mg i N względem P, w których nadmiar Mg i N wynosił 1,2 oraz przy stosunku molowym N:Mg=1:1 i nadmiarem P. Do oceny struktury powstających kryształów zastosowano techniki obrazowe FT-IR, XRD, SEM i analizę pierwiastkową EDS. Strącanie struwitu prowadzono także z wykorzystaniem roztworów poregeneracyjnych kationitu pracującego w cyklu

wodorowym. Badania prowadzono przy stosunku molowym N:P:Mg równym 1:1:1, gdzie źródłem azotu amonowego były odcieki pofermentacyjne, a fosforanów także te odcieki oraz dodatkowo KH_2PO_4 , przy dwóch wartościach stężenia wodorotlenku sodu do neutralizacji.

Na zakończenie rozprawy zamieszczono 8 obszernych wniosków w odniesieniu do sformułowanych tez, które w skrócie są następujące:

- zastosowanie ultrafiltracji pozwala na częściowe usunięcie analizowanych zanieczyszczeń,
- permeat po ultrafiltracji, może znaleźć zastosowanie w niektórych celach rolniczych uwzględniając aktualne przepisy prawne, a permeat po nanofiltracji, także w systemach chłodniczych i do produkcji wody do spożycia,
- odzysk wody w dwustopniowym układzie doczyszczania ścieków oczyszczonych z wykorzystaniem ultrafiltracji i nanofiltracji z recyrkulacją retentatu wynosi ok. 90%,
- wymiana jonowa na jonitach kationowymiennych koncentratu po nanofiltracji pozwala na separację jonów wapnia i magnezu,
- w roztworach poregeneracyjnych kationitów, osiągnięto 7 - 11-krotne załadowanie jonów magnezu i wapnia w odniesieniu do koncentratu po nanofiltracji,
- koncentrat po nanofiltracji i filtrat po wymianie jonowej nie wykazują fitotoksycznego wpływu na kiełki rzodkiewki (ale badania dotyczyły stymulacji wzrostu),
- ustalono warunki stosowania koncentratu po nanofiltracji i filtratu po wymianie jonowej do stymulacji wzrost roślin,
- z koncentratu wapniowo-magnezowego możliwe jest strącenie wapnia w postaci kalcytu oraz słabokrystalicznego hydroksyapatytu,
- ustalono warunki wytrącania jonów magnezu w formie struwitu z dodatkowym źródłem Mg, N i P, w tym z wykorzystaniem odcieków pofermentacyjnych.

Na zakończenie wyniki badań podsumowano i nakreślono kierunki dalszych badań. Uważa się, że należy kontynuować badania nad opracowaniem biostymulatora wzrostu roślin oraz badania produktów strącania (kalcytu, hydroksyapatytu, struwitu) w kontekście otrzymania dodatku nawozowego do uprawy roślin.

Należy podkreślić, że mimo tego, że wartości wybranych wskaźników jakościowych spełniają aktualne wymagania prawne, to jednak do wykorzystania rolniczego oczyszczonych ścieków czy jako źródło wody do przygotowania wody do spożycia należy wnioskować z dużą ostrożnością.

Analizując treść pracy, opis wyników i podsumowanie należy stwierdzić, że tezy zostały udowodnione, a cele osiągnięte i udokumentowane wynikami badań. Rozprawa jest opracowaniem przedstawiającym wyniki badań naukowych, które poszerzają wiedzę o technologii doczyszczania oczyszczonych ścieków oraz odzysku innych składników użytecznych. Rozprawa zawiera bardzo duży materiał wynikowy obejmujący dwa zagadnienia badawcze; odzysk wody ze strumienia ścieków oczyszczonych oraz odzysk cennych surowców z wykorzystaniem zanieczyszczonych odpływów w oczyszczalni ścieków. Praca stanowi

kompleksowe podejście do wykorzystania produktów powstających w oczyszczalniach ścieków. Proponowane rozwiązanie dwustopniowej separacji membranowej i wymiany jonowej do odzysku wody ze ścieków wpisuje się w problematykę podwyższenia stopnia oczyszczania ścieków oraz zapewnia rozważenie możliwości wykorzystania odzyskanej wody. Z kolei produkty odpadowe tego oczyszczania wraz z odciekami pofermentacyjnymi z przetwarzania osadów ściekowych są rozwiązaniem nowatorskim w kontekście odzysku wapnia i magnezu w postaci soli, które mogą również znaleźć zastosowanie gospodarcze.

Tematyka doktoratu wpisuje się w aktualne problemy inżynierii środowiska w zakresie możliwości przekształcania gospodarki linearnej oczyszczalni ścieków w obiekt stosujący zasady gospodarki o obiegu zamkniętym. Dotyczy to wykorzystania ścieków oczyszczonych oraz strumieni odpadowych do produkcji materiałów użytecznych. Oczyszczalnia jest obiektem, gdzie stosuje się zasadę GOZ, ale również jest elementem GOZ w aglomeracji. Wyniki badań mają znaczenie użytkowe, gdyż proponowane rozwiązanie może zostać zastosowane w oczyszczalniach ścieków, a produkty – w celach gospodarczych poza tymi obiektami.

4. Uwagi edycyjne

Podkreślając profesjonalne podejście Doktoranta do zagadnienia, zarówno w kwestii przeglądu literatury jak i organizacji badań, a także opisu wyników, w rozprawie znalazły się drobne niedociągnięcia edycyjne. Nie mają one jednak wpływu na ocenę strony merytorycznej rozprawy. Uwagi te są następujące: nieprawidłowe sformułowania: „mamy do czynienia” (str.11), „stworzenie systemu tworzenia towarów” (str.12), „należy spojrzeć na ścieki” (str.19), „ścieki trafiały/trafiają” (str.29/39/44), „dzienne zapotrzebowanie na wodę” (str.29), „główną uwagę przykuwa struwi” (str.33), „w swojej toksyczności potrafią być jeszcze bardziej szkodliwe niż substancje organiczne” (str.39), „stworzenie kombinacji procesów” (str.39), „związków wysoce problematycznych”, „atrakcyjna metoda” (str.42), „techniki membranowe znalazły swój potencjał” (str.43), „nie powodują fitotoksyczności” (str. 52) „wzmózona defosfatacja” (str. 53), „małocząsteczkowe przeszły przez membranę” (str.73).

5. Zagadnienia do wyjaśnienia w ramach obrony pracy

- Zaproponować sposób postępowania z koncentratem z ultrafiltracji
- Wyjaśnić określenie „liczność przed/po wytrącaniu” zastosowane we wzorze (1)
- Wyjaśnić podstawę stwierdzenia, że „koncentrat po nanofiltracji oraz filtrat po wymianie jonowej nie powodują toksyczności” (czy wykonano testy toksyczności?)
- Uzasadnić wybór nasion rzodkiewki do badań biostymulacji wzrostu roślin
- W kontekście strącania wapnia/magnezu - jaka jest proporcja ilościowa koncentratu z procesu NF i cieczy nadosadowych z procesu fermentacji oraz zawartości tych składników w opróbowanej oczyszczalni?

5. Wniosek końcowy

Rozpoznanie literaturowe tematu, zaplanowanie badań i ich przeprowadzenie a także szczegółowy opis wyników i ich wyczerpująca interpretacja potwierdzają teoretyczną wiedzę Doktoranta z zakresu podjętego tematu oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, mające perspektywę zastosowania, opisanych w rozprawie wyników badań naukowych, w praktyce. Dlatego stwierdzam, że opracowanie otrzymane do recenzji spełnia aktualne warunki prawne określone dla rozpraw doktorskich (*art., 187 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce – Dz. U. z 2024r. poz. 1571*). Wobec powyższego, wnioskuję do Rady dyscypliny Naukowej Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Krystiana Czuby do dalszego postępowania kwalifikacyjnego przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.



PODPIS ZAUFANY
MARIA
WŁODARCZYK-MAKUŁA
24.04.2025 13:44:39 [GMT+2]
Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym