

Warszawa, 07.11.2016

Dr hab. inż. Paweł Sobieszuk
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Politechnika Warszawska w Warszawie

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Szymony

pt: **”Biologiczne oczyszczanie ścieków po produkcji płyt pilśniowych metodą mokrą w skojarzeniu z produkcją prądu w biologicznych ogniwach paliwowych”**

wykonanej na Wydziale Technologii Drewna

Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

pod kierunkiem dr. hab. inż. Mariusza Mamińskiego

1. Podstawa oceny

Podstawą oceny jest uchwała Rady Wydziału Technologii Drewna SGGW w Warszawie z dnia 12 kwietnia 2016 roku, która powołała mnie na recenzenta wyżej wymienionej rozprawy doktorskiej.

2. Przedmiot oceny

Przedstawiona do recenzji rozprawa została zredagowana w sześciu ponumerowanych rozdziałach oraz jest poprzedzona wykazem zastosowanych skrótów oraz streszczeniem w języku polskim i angielskim. Po wstępie, w którym przedstawiono problem badawczy będący tezą rozprawy, następuje przegląd literatury, w którym w kolejnych podrozdziałach przywołano aktualny stan wiedzy dotyczący omawianego zagadnienia. Na tej podstawie sformułowano cel pracy i przedstawiono metodykę i zakres planowanych badań doświadczalnych. W najobszerniejszym rozdziale piątym omówiono uzyskane wyniki badań i po każdej ich części formułowano wnioski, które finalnie zebrano i przedstawiono w ostatnim rozdziale szóstym. Rozprawę zakończono spisem cytowanej literatury. Wg mnie bardzo dobrą praktyką, chociaż nie zawsze stosowaną w rozprawach naukowych, jest umieszczanie na końcu pracy załącznika zawierającego wszystkie uzyskane dane doświadczalne. W recenzowanej pracy mi takiego załącznika zabrakło.

Całość pracy liczy 114 stron i zawiera 65 rysunków i 16 tabel. Spis literatury zawiera 107 pozycji, na które składa się 98 pozycji bibliograficznych oraz 9 cytowań będących odwołaniem do patentów, norm i stron internetowych. Należy tu podkreślić, że Doktorantka zgłębiła zdecydowanie najnowsze doniesienia, ponieważ zacytowała aż 90 pozycji bibliograficznych, które zostały opublikowane w XXI wieku.

3. Ocena ogólna

Opiniowana praca poświęcona jest zastosowaniu mikrobiologicznych ogniów paliwowych (MFC) do oczyszczania ścieków po produkcji płyt pilśniowych metodą mokrą. Doktorantka podaje, że jest to pierwsza próba skojarzenia zagospodarowania ww. ścieków z MFC, przez co zastosowanie substratu, który dotychczas nie był użyty w biologicznej produkcji prądu jest nowatorskim aspektem poznawczym rozprawy. Tematyka badań łączy dwie dziedziny nauki tj. technologię drewna i biotechnologię. W Polsce obserwuje się stały wzrost liczby produkowanych płyt pilśniowych, a więc podjęta tematyka jak najbardziej wpisuje się w aktualne trendy technologii drewna. Biotechnologia, a w szczególności biotechnologia środowiskowa, na całym świecie bardzo szeroko zajmuje się udoskonalaniem urządzeń, w których wykorzystuje się mikroorganizmy produkujące energię elektryczną. Dotyczy to zarówno konstrukcji aparatury, stosowanych materiałów oraz rodzajów mikroorganizmów jak również stosowanych mediów jako substratów. Wszystkie te aspekty są przez Doktorantkę rozważane. Koncepcja mikrobiologicznych ogniów paliwowych jest niezwykle obiecująca z kilku powodów. Po pierwsze wytwarzany produkt (energia elektryczna) jest niezwykle atrakcyjny, po drugie w MFC dochodzi oczywiście do redukcji ChZT i nie ma potrzeby oczyszczania gazów odlotowych. Wreszcie zalety natury technologicznej takie jak praca w temperaturze otoczenia oraz możliwość zastosowania w lokalizacjach, w których brakuje infrastruktury elektrycznej powodują, że koncepcja jednoczesnego oczyszczania ścieków i produkcji energii elektrycznej jest konfrontowana z produkcją biogazu, jako technologia bardziej zrównoważona i korzystniejsza. Jednakże uzyskiwane obecnie niezbyt wysokie wydajności pracy MFC wymagają wielu technicznych udoskonaleń w celu podwyższenia mocy wyjściowej do stabilnej i zadowalającej wartości. Sądzę, że ciągle prowadzone badania pozwolą w przyszłości uzyskać efektywny sposób konwersji węglowodanów do elektryczności z jednoczesnym oczyszczaniem ścieków. W ten sposób zakres badań zaprezentowany przez Doktorantkę, na podstawie którego stwierdzono, że pewną ilość energii zawartą w materii organicznej zawieszanej w wodzie ściekowej pochodzącej z produkcji płyt pilśniowych metodą mokrą można w efektywny sposób

odzyskać stosując mikrobiologiczne ogniwa paliwowe, jest wystarczający. Wobec powyższego stwierdzam, że tematyka podjęta w ocenianej rozprawie ma charakter interdyscyplinarny i nowatorski, co podkreśla trafność podjętej tematyki badań. Uzyskane rezultaty i wnioski poszerzają wiedzę z zakresu sprawności mikrobiologicznych ogniw paliwowych wnosząc wiele nowych wartości poznawczych.

4. Ocena szczegółowa

Wstęp oraz Przegląd Literatury (Rozdziały 1 i 2 rozprawy) zawierają uzasadnienie tematyki wykonywanych badań. Pierwszy podrozdział przeglądu literatury dotyczy omówienia uzyskiwania melasy drzewnej w trakcie produkcji płyt pilśniowych metodą mokrą. Autorka precyzyjnie wskazuje i dowodzi, iż badania nad utylizacją tego odpadu z przemysłu drzewnego są zasadne. Następne podrozdziały dotyczą kolejnych aspektów pracy mikrobiologicznych ogniw paliwowych. I tak Doktorantka w sposób syntetyczny i precyzyjny wyjaśniła zasadę działania i wytwarzania energii elektrycznej w MFC. Wskazała podstawowe czynniki wpływające na sprawność tych bioreaktorów wyróżniając ich różną konstrukcją (jedno lub dwukomorowe), omawiając rodzaje stosowanych bakterii elektrogenicznych i wybranych substratów oraz metody transportu elektronów przez mikroorganizmy. Badania dotyczące tego ostatniego zagadnienia zostały opublikowane w 2015 roku w prestiżowym czasopiśmie *Applied Energy*, IF (2015)=5,746; mgr inż. Karolina Szymona jest współautorem tej publikacji. Przegląd literatury jest właściwy, zwłaszcza, że cytowano zdecydowanie najnowsze doniesienia naukowe. W opinii recenzenta rozdział ten powinien także zakończyć się krótkim podsumowaniem, przez co odczuwa się pewien niedosyt po lekturze.

W Rozdziale 3 przedstawiono cel pracy. Autorka postawiła hipotezę o możliwości oczyszczania ścieków pochodzenia drzewnego w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych. Zwięźle opisała jaki zakres badań został zrealizowany i co udało się wywnioskować po analizie uzyskanych wyników.

W Rozdziale 4 (Materiały i metodyka) omówiono wykorzystywany we wszystkich badaniach układ pomiarowy, który umożliwia ciągły pomiar i archiwizację wytwarzanego napięcia a także stosowanie różnych oporów zewnętrznych. Przedstawiono również konstrukcję badanych mikrobiologicznych ogniw paliwowych. Stosowano bioreaktory typu H, tzn. dwukomorowe, w których komory anodowa i katodowa połączone były kluczem elektrolitycznym, zaś w komorze katodowej katolitem był roztwór kwasu octowego lub żelazicyjanku potasu (związki typowo używane jako katolit). Drugim typem bioreaktorów było ogniwo jednokomorowe z katodą powietrzną. Autorka omówiła sposób wytwarzania

katody, co jest niezwykle istotne w przypadku katod powietrznych. Należy tu zauważyć, że dołączone zdjęcia aparatury i jej opis pozwalają na zrozumienie zasady działania badanych mikrobiologicznych ogniw paliwowych, co jest niezwykle istotne w późniejszym zrozumieniu prezentowanych wyników badań. W dalszej części Rozdziału omówiono wykorzystywane substraty. Autorka mierzyła zawartość ligniny w melasie drzewnej i bardzo dokładnie opisała procedurę stosowanej metody analitycznej. Badanymi mikroorganizmami elektrogennymi był osad czynny pochodzący z Oczyszczalni Ścieków „Czajka” w Warszawie (w jednokomorowym MFC), bakterie pochodzące z przewodu pokarmowego bydła oraz czyste szczepy bakteryjne (w dwukomorowych MFC). Proponowane rodzaje inokulum są oczywiście właściwe, jednakże zabrakło krótkiego uzasadnienia, dlaczego nie stosowano tych samych mikroorganizmów w dwóch różnych typach bioreaktorów. W dalszej części Rozdziału omówiono metodologię pomiarów uzyskiwanych napięć U oraz metod określania natężenia prądu I , gęstości prądu J , generowanej mocy P , gęstości mocy K , oraz mocy objętościowej P_v . Przedstawiono również metodę pomiaru ubytku $ChZT$, co umożliwiło określenie wydajności kulombowskiej CE . Są to zwyczajowo wyznaczone wartości, które umożliwiają poprawną analizę pracy MFC. Słusznie też zdecydowano, aby w bioreaktorze typu H moc objętościową odnosić do objętości komory anodowej. Autorka nie ustrzegła się jednak pewnej nieściśłości, takiej jak określenie krzywej polaryzacyjnej jako zależność $K=f(J)$ (str. 50) lub $U=f(J)$ (str. 51), podczas gdy na stronie 52 obie zależności są już odpowiednio nazwane krzywymi mocy i krzywymi polaryzacyjnymi. Na bardzo pozytywne odnotowanie zasługuje zakończenie rozdziału poświęconego materiałom i metodyce badań tabelą, w której zestawiono wszystkie serie przeprowadzonych badań i przedstawiono ich opis zawierający informacje o konstrukcji reaktora, zastosowanym katolicie, anodzie i substracie oraz trybie pracy aparatu. Zaskakująca jest jednak pewna niedbałość językowa w Tabeli 3: „10-ciowy kwas octowy” czy też niestosowanie indeksów dolnych. Jednakże tabela jest czytelna i znakomicie konkluduje Rozdział 4 rozprawy.

W Rozdziale 5 Autorka szczegółowo przedstawiła i omówiła wyniki badań eksperymentalnych. W pierwszym podrozdziale przedstawiono skład melasy drzewnej. Następnie omówiono długoterminową zdolność do działania dwukomorowego mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z wykorzystaniem melasy w zakresie stężeń od 0,1 do 2,0%. Pierwszym testowanym inokulum były bakterie przewodu pokarmowego bydła. Autorka poparła wybór mikroorganizmów najnowszymi doniesieniami literaturowymi. Na podstawie analizy krzywych mocy oraz krzywych polaryzacji stwierdzono, że największe napięcie i gęstość mocy otrzymuje się przy zastosowaniu 0,1% stężenia melasy drzewnej w

anolicie. Zwiększanie dodatku tego substratu pogarsza sprawność ogniwa, choć największe stężenie melasy (2,0%) daje wyniki lepsze niż w przypadku braku tego dodatku. W odczuciu Recenzenta, Doktorantka bardzo trafnie interpretuje uzyskany wynik sugerując hamującą rolę ligniny czy wręcz występowanie zjawiska inhibicji substratowej. W celu zastosowania jeszcze wyższych stężeń melasy (2,5 i 5,0%), zmodyfikowano skład anolitu (sól fizjologiczna w buforze fosforanowym zamiast wody) i katolitu (roztwór żelazicyjanku potasu zamiast kwasu octowego). Miało to na celu zmniejszenie wewnętrznego oporu ogniwa. Jednakże i tym razem Autorka stwierdziła, że mniejszy dodatek melasy drzewnej jest korzystniejszy ze względu na sprawność MFC. Kolejną serię badań przeprowadzono z wykorzystaniem szczepu *Bacillus cereus* a następnie w połączeniu ze szczepem *Klebsiella oxytoca*. Anolitem był roztwór soli fizjologicznej w buforze fosforanowym z 10% dodatkiem melasy. W tym przypadku otrzymano bardzo niewielkie wartości generowanych mocy, przez co wykluczono oba szczepy jako skuteczne elektrogeny, gdy substratem jest melasa drzewna. Pragnę tu podkreślić, że oba szczepy są bardzo często w literaturze podawane jako niezwykle wydajne mikroorganizmy w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych. Doktorantka wykazała natomiast jednoznacznie, że w przypadku tak specyficznego substratu jak badane ścieki drzewne, uzyskiwane wyniki są niezadowolające co potwierdza, że mikroorganizmy pracujące w różnych warunkach zachowują się bardzo różnie. Autorka pracy sięgnęła zatem jeszcze po szczep *Enterobacter cloacae*, który był wcześniej stosowany w MFC z substratem celulozowym. Badania przeprowadzono dla zawartości melasy drzewnej od 1,0% do 10,0%. Co prawda na stronie 73 Autorka podała zakres od 0,1% do 2,0%, ale zakładam, że wartości te zostały podane błędnie. Tym razem uzyskano lepsze wydajności pracy MFC, a ponadto optymalnym stężeniem melasy drzewnej było 5,0%, czyli wartość dużo większa, niż w poprzednich seriach badań. W zastosowaniach czystego szczepu *Enterobacter cloacae* nie obserwuje się zatem efektu inhibicji substratowej lub ligniną jak to było w przypadku bakterii treści jelitowej bydła. Stosowanie czystego szczepu zdecydowanie jednak powoduje generowanie niższych gęstości mocy co oznacza, że szczep *Enterobacter cloacae* może pracować z wyższymi stężeniami biomasy drzewnej, ale użycie bakterii treści jelitowej bydła generuje wyższe napięcia. Ostatecznie, na podstawie badań w dwukomorowym MFC, Doktorantka słusznie stwierdziła, że lepsze rezultaty można uzyskać stosując złożone konsorcja bakteryjne, ponieważ kluczowym parametrem pracy MFC są wartości generowanych mocy. W związku z tym w dalszej części pracy przedstawiono badania jednokomorowego ogniwa z katodą powietrzną oraz osadem czynnym jako inokulum. Zastosowano 3 stężenia melasy drzewnej: 0,10%; 0,25% i 0,50%. Eksperymenty

przeprowadzone w bioreaktorach jednokomorowych z katodą powietrzną wykazały, że największą mocą wyjściową charakteryzowało się ogniwo z najmniejszą zawartością melasy. Podobnie jak w bioreaktorach dwukomorowych, potwierdzono efekt inhibicji. W reaktorach jednokomorowych uzyskano ponadto większe wartości mocy w porównaniu do aparatów dwukomorowych, ale w moim odczuciu zabrakło wyraźnej konstatacji tej istotnej obserwacji. Doktorantka co prawda wspomina o tym we wnioskach końcowych, ale w Rozdziale 5 zabrakło większego komentarza uzyskanego wyniku. W ostatniej serii badań jednokomorowych MFC wykorzystano jako substrat 3 rodzaje ksylozy: D-ksylozę, L-ksylozę oraz DL-ksylozę. Uzyskane wyniki nie pozwoliły jednak na jednoznaczne określenie, który stereoizomer ksylozy jest preferowany przez stosowane bakterie osadu czynnego. Przedostatni podrozdział omawianego Rozdziału 5 poświęcono przedstawieniu pomiarów redukcji ChZT oraz uzyskiwanym wartościom wydajności kulombowskiej. Badanie te dotyczyły jednokomorowego MFC i zarówno w przypadku zastosowania ksyloz jak i melasy drzewnej jako substratów otrzymano akceptowalne wartości CE oraz wysokie wartości redukcji ChZT. Niestety Autorka nie wyjaśnia dlaczego tego typu badań nie przeprowadziła dla ogniwa dwukomorowego. Przypuszczam, że było to związane z tym, że w tych MFC nie wymieniano anolitu, ale brak wyraźnego komentarza nasuwa pewne wątpliwości. Ponadto Rozdział 5 zakończono przedstawieniem badań ewolucji składu bakteryjnego roztworu roboczego tylko w MFC typu H, czyli dotyczących tylko konsorcjum bakterii pochodzących z treści jelitowej bydła. Doktorantka powinna skomentować czym kierowała się dobierając rodzaj inokulum do rodzaju ogniwa oraz dlaczego nie zbadano ewolucji składu bakteryjnego osadu czynnego pracującego w jednokomorowych mikrobiologicznych ogniwach paliwowych. Te niewielkie uwagi krytyczne w żaden sposób nie umniejszają mojej bardzo pozytywnej oceny Rozdziału 5, w którym w sposób przejrzysty przedstawiono wyniki imponująco obszernych badań. Autorka wykazała się niewątpliwą znajomością rozpatrywanej tematyki oraz trafnym doбором kierunku kolejnych etapów prowadzonych eksperymentów. W ostatnim Rozdziale 6 Doktorantka przedstawiła wnioski końcowe. Stwierdzam, że zostały one sformułowane prawidłowo i są poparte wcześniejszymi wynikami badań doświadczalnych. Autorka obiektywnie zauważa, że uzyskane generowane gęstości mocy nie były bardzo wysokie w stosunku do aparatów pracujących z innymi substratami niż melasa drzewna. Jednocześnie Doktorantka wyraźnie nakreśliła dalsze kierunki badań służące polepszeniu sprawności mikrobiologicznych ogniw paliwowych stosowanych do biologicznego oczyszczania ścieków po produkcji płyt piłśniowych metodą moką.

Tym samym stwierdzam, że Autorka udowodniła możliwość wykorzystania melasy drzewnej jako substratu do produkcji prądu w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych.

5. Wniosek końcowy

Stwierdzam, że opiniowana praca doktorska mgr inż. Karoliny Szymony stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i potwierdza umiejętność prowadzenia przez Doktorantkę badań naukowych. Doktorantka wywiązała się z postawionego zadania i udowodniła możliwość biologicznego oczyszczania ścieków po produkcji płyt pilśniowych metodą mokrą w skojarzeniu z produkcją prądu w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych. W swoich bardzo szerokich badaniach doświadczalnych Doktorantka skutecznie wykorzystwała nowoczesne techniki pomiarowe oraz umiejętnie opracowała uzyskane wyniki. Otrzymała szereg oryginalnych wniosków, które stanowią element nowości naukowej.

W świetle powyższych argumentów uważam, że zakres badań w przedstawionej pracy i sposób ich realizacji odpowiadają warunkom stawianym rozprawom doktorskim określonym w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) oraz Rozporządzenia Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15 stycznia 2004 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzenia czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz postępowaniu o nadanie tytułu profesora i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Szymony do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.



Paweł Sobieszuk