



prof. dr hab. inż. Adam Grochowalski

Kraków, 24 maja 2016 roku

Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr Anny Zielińskiej p.t.:

Biowęgle z osadów ściekowych – właściwości fizykochemiczne i ekotoksykologiczne oraz zastosowanie w ochronie środowiska

Badania, których efekt został opisany w pracy doktorskiej pani mgr Anny Zielińskiej zostały wykonane w Zakładzie Chemii Środowiska Wydziału Chemii UMCS w Lublinie. Wykonane badania w zakresie termicznego przekształcania osadów ściekowych uważam za celowe i uzasadnione. Jest to aktualna tematyka, gdyż osady ściekowe wciąż są składowane jako nieprzetworzony materiał odpadowy, podczas gdy jest on cennym surowcem do wytwarzania wielu produktów o gospodarczym znaczeniu. Osady ściekowe stanowią doskonały surowiec, z którego podczas termicznego przekształcania - w zależności od warunków prowadzenia procesu – można uzyskać materiał do ulepszenia gleb na terenach rolniczych lub do rekultywacji terenów zdegradowanych. W zastosowaniach rolniczych pożądane są również materiały mające silne właściwości sorpcyjne w celu usuwania wielu chemicznych zanieczyszczeń obecnych w niektórych glebie i wodach powierzchniowych. Opracowany w zespole kierowanym przez dr hab. Patryka Oleszczuka, prof. nadzw. UMCS, promotora pracy doktorskiej, sposób wytwarzania biowęgla z osadów ściekowych pozwolił na otrzymanie produktu o wyjątkowych właściwościach sorpcyjnych. Pani mgr Anna Zielińska jest głównym autorem tych badań, w efekcie których powstała jej rozprawa doktorska.

Celem pracy było wykazanie, że uzyskany wskutek pirolizy osadu ściekowego biowęgiel ma doskonałe właściwości w zakresie usuwania zanieczyszczeń z gleb i wód w odniesieniu do jego rolniczego wykorzystania.

Rozprawa doktorska jest de-facto kompilacją sześciu publikacji naukowych będących opisem uzyskanych rezultatów z sekwencji badań fizykochemicznych osadów ściekowych i produktów jego pirolizy.

Zasadnicze badania autorka wykonała w latach 2014 – 2016, a wyniki tych badań są przedmiotem czterech prac już opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych o cyrkulacji międzynarodowej, a kolejne dwie zostały skierowane do druku zapewne w 2016 roku.

Pani mgr Anna Zielińska jest w większości tych prac głównym autorem.

Przedmiotem badania autorki były biowęgle otrzymane wskutek pirolizy osadów ściekowych pobranych z miejskich oczyszczalni ścieków w Koszalinie, Kaliszu, Chełmie lubelskim oraz w Suwałkach.

W moim przekonaniu procesy pirolizy oraz badania właściwości fizyko-chemicznych surowych osadów oraz produktów pirolizy zostały przeprowadzone poprawnie, a autorka wyciągnęła z uzyskanych wyników badań właściwe wnioski, choć w niektórych przypadkach pragnę je przedyskutować podczas obrony pracy.

Pomiary obejmowały niezwykle szeroki zakres badań w zakresie analiz chemicznych i pomiarów fizykochemicznych jak: pomiar pH wodnej dyspersji próbek osadu i biowęgla, oznaczanie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych techniką GC-MS, zawartości pierwiastków metalicznych techniką XRF, wydajność procesu pirolizy, badania krystalograficzne wykonane techniką XRD, złożone pomiary wykonane techniką FTIR-PAS (jakkolwiek dające niekiedy trudne do interpretacji sygnały), pomiar udziału form amorficznych i krystalicznych metodą spektroskopii ramanowskiej, badanie produktów rozkładu metodą analizy termogravimetrycznej, a także pomiary dotyczące struktury powierzchni i porowatości badanych próbek.

Uważam, że zakres przeprowadzonych badań jest imponujący, i dzięki temu pozwolił na dokonanie właściwej charakterystyki badanych próbek zarówno osadów jak i produktów ich pirolizy.

Autorka w pracy dokonała podsumowania uprzednio opublikowanych wyników jej badań, a za szczególnie cenne uważam dokładne opisanie przeprowadzonych eksperymentów w zakresie pirolizy badanych próbek, oraz oznaczania metali i WWA i określenia wielu najistotniejszych parametrów fizykochemicznych badanych próbek.

Krótkie omówienie treści przedstawionych publikacji:

Publikacja nr 1:

Anna Zielińska, Patryk Oleszczuk, Barbara Charnas, Jadwiga Skubiszewska-Zięba, Sylwia Pasieczna-Patkowska. Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 2015, 201-213.

Praca ta poświęcona jest de facto porównaniu właściwości fizykochemicznych osadów ściekowych jako substancji wyjściowej oraz biowęgla powstających w procesie kontrolowanej pirolizy próbek tych osadów. Autorka w opisanych w tej pracy badaniach wykazała, że aby otrzymać pożądane właściwości biowęgla należy dobrać odpowiedni osad ściekowy na podstawie ściśle określonych właściwości fizykochemicznych.

Publikacja nr 2:

Anna Zielińska, Patryk Oleszczuk. The conversion of sewage sludge into biochar reduces polycyclic aromatic hydrocarbon content and ecotoxicity but increases trace metal content. *Biomass & Bioenergy* 75, 2015, 235-244

W pracy opisano badania w zakresie oceny toksyczności osadów ściekowych i otrzymywanych z nich biowęgla. Przedmiotem badań były wybrane metale oraz WWA. Autorka wykazała tam, że toksyczność biowęgla jest znacznie mniejsza niż osadu ściekowego, z którego je otrzymała.

Publikacja nr 3:

Anna Zielińska, Patryk Oleszczuk. Effect of pyrolysis temperatures on freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in sewage sludge-derived biochars. *Chemosphere*, 153, 2016, 68-74

Badano wpływ temperatury pirolizy na obecność wolnych, rozpuszczalnych WWA uwalnianych z otrzymanego z osadu ściekowego biowęgla. Autorka wykazała, że zawartość rozpuszczalnych WWA w biowęgla jest od 2,3 – 3,4 krotnie mniejsza niż dla surowego osadu ściekowego.

Publikacja nr 4:

Anna Zielińska, Patryk Oleszczuk. Evaluation of sewage sludge and slow pyrolyzed sewage sludge-derived biochar for adsorption of phenanthrene and pyrene. *Bioresource Technology*, 192, 2015, 618-626.

W pracy tej autorka badała sorpcję fenantrenu i pirenu do próbek osadu ściekowego i biowęgla z niego otrzymanego. Autorka wykazała, że biowęgiel otrzymany z osadu ściekowego znacznie silniej sorbuje te związki niż materiał wyjściowy. Ponadto wykazała również, że model Freundlicha najlepiej opisuje uzyskane dane eksperymentalne procesu sorpcji.

Publikacja nr 5:

Anna Zielińska, Patryk Oleszczuk. Attenuation of phenanthrene and pyrene adsorption by sewage sludge-derived biochars in biochar-amended soils. *Environmental Science and Pollution Research Journal*. – praca wysłana do druku

Wyniki badań wskazują na znaczne obniżenie zdolności sorpcyjnych biowęgla wobec WWA wykazały gleby bogate w węgiel organiczny. Autorka sugeruje zastosowanie biowęgla do usuwania WWA z gleb ubogich w węgiel organiczny.

Publikacja nr 6:

Anna Zielińska, Patryk Oleszczuk. Bioavailability and bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in historically contaminated soils after application of sewage sludge-derived biochars. Chemosphere. – praca wysłana do druku

Autorka wykazała, że uzyskane przez nią biowęgla z osadów ściekowych mają podobne właściwości w remediacji gleb skażonych WWA do biowęgla otrzymanych z biomasy. Mogą zatem skutecznie immobilizować te zanieczyszczenia na terenach skażonych przez WWA.

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionej do recenzji pracy należy zaliczyć:

1. Wykazanie, że na podstawie szczegółowej charakterystyki badanych próbek osadów, głównie obecności faz krystalicznych obecnych w osadach ściekowych można określić niektóre, istotne właściwości uzyskanego z nich biowęgla. Pozwoli to na dobranie odpowiednich osadów ściekowych jako surowca do produkcji biowęgla o pożądanych właściwościach.
2. wykazanie zależności zawartości składników odżywczych biowęgla od prowadzenia procesu pirolizy osadów ściekowych. Dotyczy to głównie zawartości i specjacji potasu, wapnia i magnezu. Ze względu na dużą hydrofobowość biowęgla jako adsorbenty mogą mieć duże zastosowanie w oczyszczaniu wód (a i zapewne ścieków) od wielu związków organicznych.
3. Wykazanie, że w wyniku pirolizy następuje znaczne zmniejszenie się biodostępnych metali ciężkich oraz WWA. Proces pirolizy osadu ściekowego pozwolił w większości przypadków na otrzymanie produktu – biowęgla o znacznie mniejszej toksyczności. Otrzymany w ten sposób produkt może mieć duże zastosowanie praktyczne jako środek do usuwania wielu szkodliwych zanieczyszczeń w środowisku. Ze względu na dużą hydrofobowość biowęgla jako adsorbenty mogą mieć duże zastosowanie w oczyszczaniu wód (a i zapewne ścieków) od wielu związków organicznych.
4. Wykazanie, że biowęgla mogą zostać zastosowane do oczyszczania gleb ubogich w węgiel organiczny.
5. Autorka sugeruje również możliwość szerokiego zastosowania otrzymanego produktu do odkwaszania gleb oraz jako substytut niektórych nawozów sztucznych.

Uwagi i komentarze:

Punkt 3.4 str. 18

W zakresie przeprowadzonego eksperymentu dotyczącego zdolności sorpcyjnych osadów ściekowych oraz biowęgla mam zastrzeżenie odnośnie kwestii jednoczesnego wprowadzenia próbki gleby oraz próbnika pasywnego (paski 4x4 cm POM-76) do roztworu WWA, co w moim przekonaniu nie pozwoli na poznanie pełnego obrazu biodostępności WWA. Nastąpi równoczesna sorpcja WWA do powierzchni POM oraz osadu (biowęgla). Zatem roztwór zostanie zubożony o WWA, uprzednio zaadsorbowane w POM. Dotyczy to również opisu stosowanej procedury w publikacji nr 4 w Bioresource Technology z 2015 r. Uważam, że wstępnie należałoby ustabilizować okład: roztwór WWA – osad/biowęgiel, a dopiero potem wprowadzić sorbent typu POM.

W tabeli 1 na str. 202 w publikacji 1 autorka podała stopień ubytku masy (Yield) wysuszonego osadu poddanego pirolizie. Z podanych tam wartości wynika, że nastąpił około 50% ubytek masy. Można się zatem spodziewać, że zawartość nielotnych składników, takich jak metale powinna wzrosnąć dwukrotnie, a tak nie jest. Dotyczy to takich metali jak np.: Zn i Cd oraz Pb. Z kolei dla TiO₂ po pirolizie nastąpił ubytek masy (szczególnie dla SSKN i BCKN500 - tabela 3 na str 207 publikacja 1 itd.).

Zasadnicza jednak kwestia dotyczy ubytku masy WWA wskutek pirolizy osadu ściekowego do biowęgla. Doktorantka podaje (str. 27 wiersz 5 od dołu), że nastąpił od 8 do 25 krotny ubytek masy WWA, oraz to, że konwersja osadu spowodowała nawet całkowity ubytek masy niektórych WWA (również w publikacji 2 na str. 237 w p. 3.2.) i że zmienił się skład (rozumiem, że chodzi tu o profil) WWA. Zmniejszeniu uległ udział WWA składających się z 5 i 6 pierścieni. Natomiast zawartość naftalenu i innych WWA o mniejszej masie cząsteczkowej uległa bądź znacznie mniejszemu ubytkowi bądź też jak w przypadku naftalenu nastąpił wzrost zawartości procentowej jego masy. To może dziwić, gdyż wskutek pirolizy w zakresie temperatur 500 – 700°C odparują najbardziej lotne z WWA. Pani mgr Anna Zielińska rozważa również katalityczny rozkład niektórych z WWA, gdzie katalizatorem są sole Zn^{2+} oraz Cd^{2+} (publikacja 2 na str. 239). Aby jednak potwierdzić tą teorię, można by wykonać prosty eksperyment wprowadzając do osadu poddawanego pirolizie sole Zn i Cd i sprawdzić, jak zmienia się zawartość WWA w otrzymanym z tak wzmocnionego metalami biowęgla.

Autorka w publikacji 1 na str. 202 p.2.2. pisze, że nie badała produktów gazowych ani tzw. bio-oleju, który powstał wskutek pirolizy. Szkoda, że nie wykonała choćby jednego pomiaru zawartości WWA w tym oleju, co pozwoliłoby na podjęcie dyskusji w kwestii ubytku masy oznaczanych WWA w biowęgla.

Moim zdaniem jednak kwestia ubytku masy WWA o 5 i 6 pierścieniach może wynikać również z innego powodu. Otóż wskutek pirolizy produkt ulega aromatyzacji, o czym zresztą autorka pisze na str. 26. Powstaje węgiel aktywny o znacznie większej pojemności sorpcyjnej. Z mojego doświadczenia wiem, że WWA są silnie zaadsorbowane na węglu aktywnym i aby oznaczyć ich zawartość należy przeprowadzić wielogodzinną ekstrakcję np. wrzącym toluenem. Dotyczy to również ekstrakcji przyspieszonej tym rozpuszczalnikiem. Obawiam się, że fakt zmniejszonej zawartości oznaczonych przez autorkę wielopierścieniowych WWA w biowęglach może wynikać również z niecałkowitego wyekstrahowania analitu z badanego produktu pirolizy – biowęgla – silnie adsorbującego związki planarne.

Nie zmienia to faktu, że zaadsorbowane w biowęgla WWA nie będą biodostępne, a zatem – to, co wykazała autorka – produkt pirolizy jest znacznie mniej toksyczny niż substrat.

Doktorantka we wstępie rozprawy wspomina o problemie występowania w osadach ściekowych takich związków jak PCB oraz inne związki fluorowcoorganiczne zaliczane do AOX. Otóż w wyniku moich badań wielokrotnie stwierdziłem, że w osadach ściekowych poddanych pirolizie pojawiają się polichlorowane dibenzodioksyn i dibenzofurany (dioksyn) oraz heksachlorobenzen.

Termiczne przekształcenie osadu ściekowego w procesie pirolizy stanowi pod względem termodynamicznym wręcz idealne warunki do powstawania dioksyn. Związki te są planarne, wobec czego ulegają silnej sorpcji do węgla aktywnych i nie są wskutek tego biodostępne. Ciekawi mnie fakt, jakie może być stężenie tych związków w otrzymanych przez autorkę biowęglach i jaki może być ich udział w wyznaczonej toksyczności.

Pragnę nadmienić, że w osadach ściekowych znajdują się również inne, szkodliwe związki takie jak polibromowane etery difenylowe. Podczas pirolizy mogą one być źródłem polibromowanych dioksyn i furanów, których toksyczność jest porównywalna do ich chlorowych analogów.

Biorąc jednak pod uwagę praktyczny aspekt wykonanej przez autorkę pracy należy wziąć pod uwagę fakt, że niektóre międzynarodowe rozporządzenia odnośnie przyrodniczego i rolniczego wykorzystania pozostałości po termicznej konwersji osadów ściekowych nakładają obowiązek monitorowania obecności w/wym. związków.

Mam jednak wątpliwości odnośnie szerszego, praktycznego wykorzystania uzyskanych efektów pracy naukowej. Proces pirolizy autorka prowadziła przez kilka godzin w atmosferze azotu. W skali laboratoryjnej nie stwarza to żadnego problemu. Przeniesienie jednak skali do warunków przemysłowego wytwarzania biowęgla w oparciu o tą technologię może okazać się bardzo kosztowne. Jakkolwiek czysty azot jest wytwarzany w różnych gałęziach przemysłu, a zatem jest łatwo dostępnym inertem, to piroliza osadu ściekowego prowadzona w temperaturach w zakresie 500 – 700°C przez kilka godzin wymaga dostarczenia dużej ilości kosztownego paliwa. Uzyskany wskutek pirolizy gaz może jedynie w niewielkim stopniu być wykorzystany jako uzupełnienie paliwa podstawowego.



Kolejnym problemem jest powstawanie oleistej pozostałości powstającej po procesie pirolizy. Zapewne odpad ten musiałby być w sposób zgodny z prawem odpowiednio przekształcony. A to dodatkowo podnosi koszty procesu.

Pomijając znakomite właściwości fizykochemiczne do usuwania szkodliwych zanieczyszczeń na terenach rolniczych, należy rozważyć ekonomicznie aspekty wytwarzania biowęgla z osadu ściekowego w skali przemysłowej.

Prosiłbym doktorantkę o przedyskutowanie również i tej kwestii podczas obrony jej pracy.

Uwagi o charakterze redakcyjnym i edytorskim

Autorka stosuje w opisie swoich eksperymentów slang analityczny. Pojawiają się tu określenia takie jak: „deuterowany standard wewnętrzny”, „standard odzysku”, „wialki”, „zalewanie kolb Erlenmayera”, „dopuszczalne limity”, „likwidacja oznaczanych zanieczyszczeń”,

Nie uważam też, aby pręty silikonowe miały „nieograniczoną zdolność sorpcyjną” jak napisane jest na str. 10. Jakkolwiek w odniesieniu do stężenia analitu w wykonanym eksperymencie nie było prawdopodobne, aby pojemność sorpcyjna tych materiałów została przekroczona.

Na str. 14 w p. 3.2 jest błąd w podaniu grubości sorbentu POM-76, gdzie podano, że ma grubość 0,76 μm , a powinno być 0,76 mm.

Podsumowanie

Pragnę zaznaczyć, że moje powyższe uwagi nie umniejszą wartości merytorycznej wykonanej pracy, a odnoszą się jedynie do przedyskutowania zakresu niezwykle interesujących i ważnych informacji naukowych, uzupełniających luki w zakresie badań dotyczących uzyskania biowęgla z osadów ściekowych.

Uwagi te mają również na celu zwrócenie uwagi autorki na stosowanie właściwego nazewnictwa i sformułowań podczas dalszego publikowania wyników przeprowadzonych badań.

Spodziewam się, że odpowiedź na najistotniejsze pytania uzyskam od Doktorantki podczas obrony rozprawy doktorskiej.

Podsumowując, stwierdzam że wykonane przez Panią mgr Annę Zielińską badania stanowią oryginalne, nowatorskie rozwiązanie problemu naukowego, autorka osiągnęła nie tylko zaplanowany cel badań, ale wykonała szereg eksperymentów dostarczających nowych, cennych informacji naukowych odnośnie badanych biowęgla. Uważam zatem, że w świetle obowiązujących przepisów przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Anny Zielińskiej spełnia warunki określone w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30 października 2015 w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, ogłoszonym w Dz.U. z dnia 10 listopada 2015, art. 13. ust.1 i dlatego z pełnym przekonaniem wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczeniu Doktorantki do dalszych etapów wszczętego przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom naukowy przeprowadzonych badań, oryginalne rozwiązania problemów naukowych, wykorzystanie w badaniach najnowszej aparatury analitycznej oraz to, że wyniki badań Doktorantki mają charakter nowatorski i wskazują na możliwość praktycznego wykorzystania efektów jej pracy wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Anny Zielińskiej.

Adam Grochowalski