

Kielce, 12.11.2024r.

Dr hab. Lidia Dąbek, prof. PŚk
Katedra Inżynierii Sanitarnej
Wydział Inżynierii Środowiska, Geodezji i Energetyki Odnawialnej
Politechnika Świętokrzyska
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7
25-314 Kielce

Recenzja
rozprawy doktorskiej
mgr inż. Joanny Ładyńskiej
pt.: „Zastosowanie procesu wewnętrznej mikroelektrolizy do oczyszczania odcieków
z ustabilizowanych składowisk odpadów”

Podstawa wykonania recenzji

Przedstawiona recenzja przygotowana została na podstawie pisma Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Warszawskiej RND.İSGiE.137.2024 oraz umowy o dzieło na recenzję doktorską nr 1110/...../2024.

Recenzja rozprawy doktorskiej została opracowana wg zasad określonych w §3.ust.1 Umowy nr 1110/...../2024

a. Tytuł rozprawy doktorskiej stanowiącej podstawę ubiegania się o nadanie stopnia doktora

Niniejsza recenzja dotyczy rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Joanny Ładyńskiej pt. „Zastosowanie procesu wewnętrznej mikroelektrolizy do oczyszczania odcieków z ustabilizowanych składowisk odpadów”. Promotorem rozprawy był Pan dr hab. inż. Jeremi Naumczyk, prof. uczelni, a promotorem pomocniczym Pani dr Małgorzata Kucharska.

Problem gospodarki odpadami, w tym funkcjonowania składowisk odpadów i związana z tym emisja zanieczyszczeń oraz zagrożenia dla środowiska stanowią jedno z najważniejszych wyzwań stojących przed inżynierią środowiska. Szczególnie ważnym zagadnieniem jest problem unieszkodliwiania odcieków powstających na składowiskach odpadów, które ze względu na olbrzymi ładunek zanieczyszczeń w nich zawarty, nie mogą być odprowadzane bezpośrednio do kanalizacji miejskiej a tym bardziej do wód czy gruntu. Stosowane obecnie metody oczyszczania i unieszkodliwiania odcieków, z uwagi na ich złożony skład chemiczny oraz toksyczność, nie zawsze są skuteczne, co uzasadnia potrzebę prowadzenia badań i poszukiwań nowych, alternatywnych rozwiązań. Z tego też względu podjęta w pracy doktorskiej tematyka oczyszczania odcieków z wykorzystaniem procesu wewnętrznej mikroelektrolizy, należącego do metod pogłębionego utleniania (AOP), wpisuje się w aktualny kierunek badań nad rozwiązaniem niniejszego problemu, widoczny w najnowszej literaturze. Tytuł rozprawy doktorskiej jest zgodny z treścią rozprawy. Doktorantka analizowała skuteczność elektrochemicznego rozkładu zanieczyszczeń obecnych w odciekach z ustabilizowanych składowisk odpadów w zależności od parametrów procesu. Nowością jest połączenie procesu wewnętrznej mikroelektrolizy z koagulacją oraz próba wyjaśnienia udziału sorpcji w badanym procesie. Wyniki

prowadzonych badań są istotne zarówno z naukowego jak i użytecznego punktu widzenia i wpisują się w zakres dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

b. Ocena układu rozprawy doktorskiej, w tym informacje o jej poszczególnych częściach składowych

Praca doktorska została przygotowana w postaci manuskryptu liczącego 178 stron i zawierającego 39 rysunków i 37 tabel. Układ pracy jest typowy dla prac doktorskich i obejmuje części składowe takie jak:

- Streszczenie w języku polskim i angielskim
- Wstęp
- Przegląd literatury odnoszący się do takich zagadnień jak: bilans wodny składowiska, proces powstawania odcieków i metody ich unieszkodliwiania
- Tezy i cel pracy
- Metodyka badań
- Wyniki badań
- Dyskusja wyników
- Podsumowanie i wnioski końcowe
- Spis tabel i spis rysunków. Literatura
- Bibliografia

W rozdziale „Wstęp” Doktorantka krótko uzasadniła potrzebę prowadzenia badań dotyczących poszukiwania wysokoefektywnych metod oczyszczania odcieków, w szczególności ze składowisk ustabilizowanych, zawierających znaczący ładunek zanieczyszczeń trudno biodegradowalnych.

Pięć kolejnych rozdziałów rozprawy doktorskiej można określić jako przegląd literatury. W rozdziale 1 „Bilans wodny składowiska” Doktorantka bardzo pobieżnie i ogólnikowo przedstawiła problem bilansu wodnego składowiska oraz czynniki wpływające na ilość powstających odcieków.

Rozdział 2 to krótki opis procesów zachodzących na składowiskach odpadów w kolejnych etapach ich funkcjonowania, mających wpływ na skład powstających odcieków. W rozdziale tym Doktorantka napisała, że „ilość odpadów komunalnych a także zmiana ich składu jest wynikiem zmian w sposobach zaopatrzenia gospodarstw domowych w materiały potrzebne do ich funkcjonowania”. Trudno zgodzić się ze stwierdzeniem, że to sposób zaopatrzenia ma wpływ na ilość i skład odpadów komunalnych i na etapie obrony rozprawy należałoby wyjaśnić, co Doktorantka miała na myśli.

W rozdziale 3 pracy Doktorantka przeanalizowała zmiany składu odcieków w zależności od fazy eksploatacji składowiska zwracając uwagę na coraz większe ilości nowych związków chemicznych zaliczanych do tzw. „nietypowych zanieczyszczeń”. Substancje te z uwagi na swój skład chemiczny i toksyczność stanowią poważne wyzwanie na etapie oczyszczania odcieków. Należy zauważyć, że przedstawiony w tabeli 1 skład chemiczny odcieków w zależności od wieku składowiska, będący opracowaniem własnym Doktorantki z pewnością powstał w oparciu o dane literaturowe, ale zabrakło informacji, które pozycje były źródłem tych danych.

W rozdziale 4 Doktorantka skoncentrowała się na metodach postępowania z odciekami oraz sposobach ich oczyszczania. Krótko omówiła metody mechaniczne i biologiczne poświęcając więcej uwagi metodom fizykochemicznym, w tym koagulacji, adsorpcji i procesom membranowym jak również

metodom chemicznym, w tym metodom pogłębionego utleniania. Analizując wykorzystanie koagulacji i flotacji do oczyszczania odcieków Doktorantka zwróciła uwagę na ograniczenia tej metody, a głównie wrażliwość na zmiany odczynu, generowanie znacznych ilości osadów oraz konieczność precyzyjnego dawkowania reagentów. Omawiając wykorzystanie adsorpcji do oczyszczania odcieków Doktorantka skupiła się głównie na wykorzystaniu węgla aktywnych, co jest znacznym zawężeniem zagadnienia z uwagi na szeroką gamę sorbentów. Należy również zwrócić uwagę, że Doktorantka analizując możliwość wykorzystania adsorpcji nie powiązała skuteczności tego procesu z właściwościami sorbentów wynikającymi z ich struktury porowatej oraz chemizmu powierzchni. Dyskusyjny jest także model sorpcji przedstawiony na rys. 4, ponieważ nie przedstawia ani struktury porowatej węgla aktywnych, w których makropory przechodzą w mezo- i mikropory, ani też nie oddaje struktury zeolitów. Zagadnienia te powinny być uzupełnione na etapie obrony pracy doktorskiej.

Omawiając możliwość wykorzystania procesów membranowych do oczyszczania odcieków Doktorantka zwróciła uwagę, że ich zastosowanie musi być poprzedzone wstępnym podczyszczaniem, jak również, że proces ten wiąże się ze znacznym zużyciem energii, powstawaniem dużych ilości koncentratu oraz zapychaniem się membran, co przekłada się na wysokie koszty.

Kolejnym z omawianych zagadnień było wykorzystanie metod chemicznych do oczyszczania odcieków, ze szczególnym uwzględnieniem pogłębionego utleniania. Doktorantka omówiła przebieg reakcji Fentona zarówno w obecności jonów Fe^{2+} bezpośrednio wprowadzanych do układu jak i w obecności rozdrobnionego żelaza metalicznego Fe^0 (co oznaczono w pracy jako ZVI/ H_2O_2), z którego dopiero w środowisku reakcji, w efekcie roztwarzania, powstają jony Fe^{2+} .

W rozdziale 5 pracy Doktorantka omówiła przebieg procesu wewnętrznej mikroelektrolizy (IME) i możliwości jej zastosowania do oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów. Doktorantka wskazała na zasadniczą różnicę pomiędzy przebiegiem reakcji Fentona, a mikroelektrolizą wynikającą z obecności żelaza Fe^0 oraz obecności węgla aktywnego. W warunkach reakcji w środowisku kwaśnym żelazo wprowadzane w postaci żeliwa, pełniąc funkcję anody, roztwarza się generując jony Fe^{2+} . Rolę anody w tym procesie pełni węgiel aktywny. Na anodzie, w środowisku kwaśnym i w warunkach tlenowych, powstawaniem nadtlenu wodoru, który wchodząc w reakcję z powstającymi w środowisku reakcji jonami Fe^{2+} generuje rodniki hydroksylowe odpowiedzialne za utlenianie i rozkład substancji, w tym zanieczyszczeń obecnych w odciekach składowiskowych. Doktorantka dokonała obszernego przeglądu literatury dotyczącego wykorzystania metody IME do oczyszczania odcieków wskazując na wysoką efektywność tego procesu w zakresie usuwania substancji organicznych mierzoną zmianą wartości wskaźników takich jak BZT₅, ChZT oraz OWO.

Przegląd literaturowy kończy rozdział 6 rozprawy, w którym Doktorantka posumowała główne kierunki badań dotyczące wykorzystania wewnętrznej mikroelektrolizy do oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów wskazując, że zasadniczo badania te koncentrowały się na optymalizacji parametrów procesu, a w mniejszym stopniu odnosiły się do innych aspektów jak na przykład wykorzystanie koagulacji jak procesu poprzedzającego proces elektrochemicznego utleniania czy też znaczenia udziału sorpcji w tym procesie. To właśnie te zagadnienia były przedmiotem badań Doktorantki i istotną nowością w stosunku do wyników badań opisanych w literaturze.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiony przegląd literatury, choć niekiedy ogólnikowy lub pomijający część zagadnień odnosi się do istotnych aspektów rozprawy i uzasadnia celowość badań prowadzonych w ramach niniejszego doktoratu. Jak wynika z przedstawionego przeglądu literaturowego zarówno wykorzystanie metod pogłębionego utleniania jak i wewnętrznej mikroelektrolizy do oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów nie jest zagadnieniem nowym, ale wciąż aktualnym i będącym przedmiotem licznych badań. W ten właśnie obszar wpisuje się tematyka

recenzowanej rozprawy doktorskiej, a uzyskane wyniki poszerzają wiedzę w tym zakresie wpisując się w rozwój dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

Niestety należy również zauważyć, że przedstawiony przegląd literaturowy nie jest pozbawiony licznych błędów oraz lapsusów językowych, co zostanie omówione w dalszej części recenzji.

Zawartość pozostałych rozdziałów rozprawy doktorskiej zostanie przedstawiona w kolejnych punktach niniejszej recenzji.

c. Ocena zastosowanego piśmiennictwa w ramach rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska została przygotowana w oparciu o 170 pozycji obejmujących publikacje z liczących się czasopism krajowych i zagranicznych z okresu 1999-2024, zgodnych z tematyką rozprawy doktorskiej. Należy podkreślić, że zdecydowana większość pozycji to publikacje w języku angielskim. Wobec powyższego należy stwierdzić, że recenzowana rozprawa doktorska została przygotowana w oparciu o najnowszą literaturę odnoszącą się do zagadnień dotyczących problematyki oczyszczania i unieszkodliwiania odcieków składowiskowych, w tym wykorzystania zarówno metod pogłębionego utleniania jak i wewnętrznej mikroelektrolizy, a liczba cytowanych pozycji wskazuje na gruntowną analizę aktualnego stanu wiedzy w tym obszarze.

d. Wskazanie oraz ocena celu pracy kandydata

W rozdziale 7 Doktorantka przedstawiła tezę, cel i zakres rozprawy doktorskiej. W oparciu o dane literaturowe Doktorantka sformułowała następującą tezę *„Proces wewnętrznej mikroelektrolizy IME może być zastosowany do oczyszczania odcieków pochodzących z ustabilizowanych składowisk odpadów komunalnych. Proces można kontynuować z dodatkiem nadtlenu wodoru jako proces hybrydowy: IME/H₂O₂.”*

Celem pracy doktorskiej sformułowanym przez Doktorantkę było:

- *„zbadać efektywność procesu wewnętrznej mikroelektrolizy – IME zastosowanego do oczyszczania odcieków z ustabilizowanego składowiska odpadów. Zastosowana metoda miała na celu obniżenie zawartości trudno biodegradowalnej materii organicznej” oraz*
- *„podjęcie próby zbadania wpływu szerokiego zakresu parametrów na efektywność procesu IME, oszacowanie udziału poszczególnych procesów składowych oraz ich wzajemnych zależności”.*

W celu udowodnienia postawionej tezy oraz osiągnięcia celu rozprawy Doktorantka zaplanowała następujące zadania badawcze:

- analizę efektywności oczyszczania odcieków pobieranych w różnych porach roku na przestrzeni 5 lat z wykorzystaniem metody IME w zależności od rodzaju źródła żelaza tj. staliwa i żeliwa, pH układu reakcyjnego, stosunku wagowego Fe/węgla aktywnego, czasu, dawki wprowadzonego dodatkowo H₂O₂ oraz momentu jego dozowania,
- ocenę wpływu wstępnej koagulacji na efektywność procesu IME,
- oszacowanie udziału poszczególnych etapów realizowanego procesu, w tym udziału sorpcji w procesie IME oraz wpływu wstępnego nasycania węgla aktywnego na skuteczność i efektywność usuwania zanieczyszczeń obecnych w odciekach,
- analizę kinetyki i wyznaczenie stałych szybkości badanego procesu.

W mojej ocenie postawiona teza rozprawy jak i cel pracy są właściwe i możliwe do osiągnięcia, pomimo, że można mieć zastrzeżenia co do samego ich sformułowania, w tym licznych powtórzeń tych samych treści. Pomimo uchybień natury redakcyjnej wyraźnie widoczny jest zarówno naukowy jak i użyteczny cel rozprawy doktorskiej, co jest zgodne z wymogami stawianymi pracom doktorskim w dziedzinie nauk inżyniersko-technicznych.

e. Wskazanie oraz ocena zastosowanych metod badawczych

Obiektem badań w ramach recenzowanej rozprawy doktorskiej były odcieki pochodzące ze składowiska odpadów komunalnych Łubna w gminie Góra Kalwaria. Składowisko zostało zamknięte w 2011 roku i poddane rekultywacji. Odcieki pobierane były w okresie od czerwca 2017r do września 2022r, łącznie było to 15 próbek. Niestety Doktorantka nie podała informacji na temat ilości powstających odcieków ani też w jaki sposób odcieki te są obecnie unieszkodliwiane. Zabrakło również informacji jak pobierane były odcieki do badań i jaka była ich objętość oraz czy próbki były utrwalane. To wymaga uzupełnienia na etapie obrony.

Jako źródło żelaza Doktorantka wykorzystowała śrut żeliwny kulisty firmy Feimp, który jest materiałem handlowym o zdefiniowanym składzie oraz opiłki żeliwa i staliwa będące odpadem po procesie obróbki skrawaniem pochodzące z firmy Erjot (brak informacji o lokalizacji i charakterze działalności), Siarkopol oraz z bliżej nieokreślonej firmy z Chrzanowa. Jak sama Doktorantka podała dostępność tych materiałów była ograniczona i dlatego „*brak dostępności odpowiedniej ilości jednego materiału kompensowano pozyskaniem innego materiału żelaznego o jak najbardziej zbliżonych parametrach*”. Z tego też względu nasuwa się pytanie, dlaczego Doktorantka nie zabezpieczyła odpowiedniej ilości materiałów do badań i na czym dokładnie polegała ta kompensacja. Skąd pewność, że zmiana źródła żelaza nie miała wpływu na przebieg prowadzonych reakcji rozkładu zanieczyszczeń obecnych w odciekach. Zasadne jest również pytanie, dlaczego nie wykorzystano w badaniach materiałów powszechnie dostępnych, handlowych o zdefiniowanym i powtarzalnym składzie. Kolejne pytanie dotyczy składu chemicznego wykorzystywanego żeliwa i staliwa. Czy Doktorantka badała ten skład czy też dane te pochodziły od dostawcy oraz dlaczego nie podany został skład chemiczny złomu staliwnego Erjot (tabela 5).

Z punktu widzenia realizowanych badań istotne znaczenie miał węgiel aktywny. Doktorantka wykorzystowała dwa rodzaje granulowanego węgla aktywnego. Jeden to węgiel aktywny WDex 4H firmy GRYFSKAND z Hajnówki, a drugi, to bliżej nieokreślony węgiel aktywny spożywczy, który na stronie 49 rozprawy oznaczony jest jako „GAC spożywczy marki Fantom”, a w tabeli 5 jako „GAC Bender”. Powstaje pytanie, jakie przesłanki zadecydowały o wyborze zastosowanych węgli aktywnych oraz o ich właściwości fizykochemiczne. W pracy brak jest informacji o strukturze porowatej wykorzystywanych węgli aktywnych jak również chemizmie powierzchni, a przecież od tego zależą ich zdolności sorpcyjne, istotne dla realizowanych badań. Na etapie obrony niezbędne jest uzupełnienie brakujących informacji.

W dalszej części Doktorantka przedstawiła wykaz norm, według których wykonywała oznaczenia pH, przewodności elektrolitycznej, ChZT, OWO, BZT₅, żelaza ogólnego, azotu ogólnego, azotu amonowego, chlorków, jak również wykaz aparatury oraz opis realizacji badań. Uwagę zwraca to, że badając efektywność usuwania zanieczyszczeń z odcieków z wykorzystaniem metody ZVI (Fe⁰) oraz metody wewnętrznej mikroanalizy, jak również oceniając wpływ użytego węgla aktywnego, źródła żelaza, pH

czy sposobu mieszania, Doktorantka realizowała badania z wykorzystaniem różnych próbek odcieków. Takie podejście z pewnością pozwala na ocenę skuteczności, ale utrudnia porównywanie wyników.

Oceniając całościowo metodykę badań należy stwierdzić, że badania zaplanowane przez Doktorantkę były wystarczające dla oceny skuteczności usuwania zanieczyszczeń z badanych odcieków, również w zależności od zastosowanych warunków prowadzenia procesu. Uwagi krytyczne dotyczą, jak wykazano powyżej, doboru surowców będących źródłem żelaza oraz węgla aktywnych. Brak jest również informacji o liczbie powtórzeń poszczególnych oznaczeń oraz analizie statystycznej uzyskanych wyników. Wskazane jest, aby na etapie obrony uzupełnić te informacje.

f. Ocena części rozprawy doktorskiej dotyczącej omówienia wyników badań

Prezentacja wyników badań i ich omówienie zostały przedstawione w rozdziale 11 i 12 rozprawy doktorskiej. W podrozdziale 11.1 Doktorantka przedstawiła charakterystykę odcieków z wykorzystaniem wskaźników ogólnych, z której wynika, że skład chemiczny odcieków był zróżnicowany i zależny od pory roku. Z uwagi na złożony skład chemiczny i związane z tym problemy analityczne Doktorantka nie analizowała obecności poszczególnych związków chemicznych.

W kolejnych podrozdziałach od 11.2 do 11.8 Doktorantka zaprezentowała wyniki badań skuteczności usuwania zanieczyszczeń obecnych w odciekach surowych lub poddanych wstępnej koagulacji z wykorzystaniem zarówno procesu ZVI (Fe^0) jak i IME, w zależności od rodzaju materiału będącego źródłem żelaza, rodzaju użytego węgla aktywnego (GAC), stosunku Fe/GAC, pH, czasu oraz sposobu mieszania reagentów. Należy zauważyć, że kolejność prezentacji wyników nie jest zgodna z kolejnością wykonywania poszczególnych etapów badań na przestrzeni lat 2017-2022. Jako pierwsze (podrozdział 11.2) Doktorantka zaprezentowała wyniki badań oczyszczania odcieków z wykorzystaniem metody IME bez koagulacji wstępnej oznaczone jako k-IME oraz poprzedzonej wstępną koagulacją oznaczonej jako z-IME, przy zmianie pH od 2 do 4, różnych dawkach żeliwa lub staliwa w stosunku do węgla aktywnego (Fe/GAC), w ustalonym czasie (60 min.) i mieszaniu układu przy użyciu mieszadła mechanicznego. Badania te prowadzone były dla odcieków oznaczonych jako 4.3 i 5.1 pobranych w marcu i maju 2021r., a wyniki przedstawione w tabeli 8 i 9 zasadniczo stanowią podsumowanie całości pracy. Dopiero w dalszych podrozdziałach Doktorantka przedstawiła wyniki wcześniejszych badań obejmujących:

1. ocenę wpływu wstępnej koagulacji na skuteczność procesu IME, z równoczesnym uwzględnieniem mieszania mieszadłem magnetycznym i na wytrąsance, analizowaną dla odcieków oznaczonych jako 1.2, 1.3 i 2.2 pobranych w 2018r i powtórzonych dla próbek 4.3 i 5.1 pobranych w 2021r. Uzyskane wyniki wskazywały, że wstępna koagulacja znacząco poprawia skuteczność oczyszczania odcieków niezależnie od sposobu mieszania układu reakcyjnego;
2. ocenę efektywność oczyszczania odcieków metodą ZVI (Fe^0), które były realizowane dla odcieków pobranych w 2017r (próbka oznaczona jako 1.1) oraz w 2018r. (próbka 2.1), a następnie powtórzone dla odcieków pobranych w 2021r (próbka 5.1). Wyniki tych badań, przedstawione w podrozdziale 11.5 na rys. 19 i 21, wskazują zasadniczo na korzystny wpływ wstępnej koagulacji na skuteczność oczyszczania odcieków zastosowaną metodą, a jednocześnie dane przedstawione w tabelach 18 i 19 wskazują na wzrost wartości wskaźnika ChZT - wartość wskaźnika ChZT dla odcieków surowych wynosiła $1842 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ dla próbki 1.1 oraz $1241 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ dla próbki 2.1 i znacząco rosła w przypadku oczyszczania odcieków

klasyczną metodą ZVI (Fe^0) jak i modyfikowaną. Wskazane jest, aby na etapie obrony Doktorantka wyjaśniła, jak należy rozumieć wyniki podane w tabelach 18 i 19 oraz na rys. 19 i 21;

3. ocenę wpływu sposobu mieszania układu reakcyjnego analizowaną dla próbek odcieków 1.2, 1.3 oraz 2.2 pobranych w 2018r. Porównując wyniki zmiany wartości wskaźnika ChZT dla tych samych próbek odcieków i warunków prowadzenia procesu, ale przy różnym sposobie mieszania Doktorantka wykazała, że korzystniejsze jest mieszanie na wytrząsarce niż z użyciem mieszadła magnetycznego, co wynikała z faktu, że efektem działania pola magnetycznego było nierównomierne rozproszczenie żeliwa jak i staliwa będącego źródłem żelaza zarówno w procesie IME jak i ZVI (Fe^0). Z tego też względu trudno zrozumieć, dlaczego na dalszym etapie badań dla próbek odcieków z 2021r Doktorantka nadal stosowała mieszanie na mieszadle magnetycznym;
4. ocenę wpływu dawek Fe/GAC na skuteczność oczyszczania odcieków z wykorzystaniem IME poprzedzonej koagulacją, analizowaną dla próbek odcieków 1.4 i 3 pobranych w 2019r oraz 4.1 pobraną w 2020r i 5.2 pobraną w 2021r. Należy zauważyć, że w badaniach dla poszczególnych odcieków stosowano różne dawki żelaza, którego źródłem było żeliwo lub staliwo, różne dawki węgla aktywnych jak również różne sposoby mieszania. Na etapie obrony wskazane byłoby wyjaśnienie, dlaczego Doktorantka zastosowała tak zróżnicowane warunki i w oparciu o jakie przesłanki ustalała stosunek Fe do GAC. Należy jednak podkreślić, że wyniki zaprezentowane w tabelach 12-15 jednoznacznie wskazują na istotne, choć zróżnicowane obniżenie wartości wskaźnika ChZT badanych odcieków przy rosnących dawkach żelaza i węgla aktywnego, niezależnie od pozostałych czynników, co świadczy o skutecznym utlenianiu zanieczyszczeń;
5. ocenę wpływu czasu na skuteczność oczyszczania odcieków metodą z-IME poprzedzoną koagulacją. Badania prowadzone były dla odcieków oznaczonych jako 4.1 pobranych w 2020 r. oraz 5.1 i 5.3 z roku 2021. Wyniki badań zaprezentowane w tabeli 17 i na rys. 16 wskazują, że najwięcej zanieczyszczeń zostaje usuniętych w początkowym okresie prowadzenia procesu, co uzasadnia prowadzenie przez Doktorantkę pozostałych badań w czasie 60 min.;
6. ocenę skuteczności roztwarzania zarówno żeliwa jak staliwa w zależności od warunków prowadzenia reakcji z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody ZVI (Fe^0) jak i IME, zarówno w środowisku odcieków jak i dla porównania w wodzie destylowanej zakwaszonej do pH 3. Badania te zaprezentowane w podrozdziale 11.6 i 11.7 prowadzone były zarówno dla odcieków oznaczonych jako 3 z 2019r jak i 4.1 z 2020r oraz 5.1 z 2021r. Wyniki badań podane w tabelach 21-23 oraz na rys. 22 i rys. 24 wskazują, że niezależnie od zastosowanego materiału roztwarzanie żelaza jest największe w czasie pierwszych 60 min i jest skuteczniejsze w warunkach procesu prowadzonego metodą mikroelektrolizy wewnętrznej oraz że procesowi temu sprzyja mieszanie mieszadłem mechanicznym. Jednak z punktu widzenia prezentacji całości wyników badań zabrakło powiązania oceny skuteczności roztwarzania materiału żelaznego z dawkami tych materiałów wykorzystywanymi w ramach poszczególnych badań oraz stosunkiem Fe/GAC, co należałoby uzupełnić na etapie obrony pracy. Wyjaśnienia wymaga też stwierdzenie, że „w trakcie 60 min. procesu ZVI wraz ze wzrostem dawki żeliwa F roztworzeniu uległa tylko niewielka część powierzchni materiału żelaznego, która w odniesieniu do dawki wyjściowej, wraz z wzrostem uległa zmniejszeniu”. Dlaczego raz dawka materiału żelaznego podawana jest w gramach, a w innym przypadku w g/dm^3 ?

W ramach prowadzonych badań Doktorantka dokonała również oceny skuteczności usuwania zanieczyszczeń z odcieków drogą sorpcji na wybranych węglach aktywnych, w zależności od warunków prowadzenia procesu. Badania, których wyniki przedstawione zostały w podrozdziale 11.8, obejmowały zarówno wpływ pH, wstępnej koagulacji jak i dawki sorbentu. Doktorantka zasadniczo wykazała, że wstępna koagulacja poprawia skuteczność oczyszczania odcieków drogą sorpcji oraz że środowisko kwaśne (pH 3) sprzyja usuwaniu zanieczyszczeń. Należy zauważyć, że czas niezbędny do osiągnięcia stanu równowagi sorpcji wynosił 90 min. (tabela 31), natomiast Doktorantka prowadziła badania w czasie 60 min. Doktorantka podała, że sorpcja zanieczyszczeń na badanych węglach, wyrażana zmianą wartości ChZT, zachodzi zgodnie z kinetyką reakcji pseudo-drugiego rzędu oraz że proces ten najlepiej opisuje izoterma Ferundlicha, ale zabrakło analizy porównawczej i odniesienia do innych modeli. W tej części badań zabrakło również wnikliwej analizy wpływu właściwości fizykochemicznych węgla aktywnych, w tym struktury porowatej oraz chemizmu powierzchni na wielkość jak i mechanizm sorpcji. Aspekt ten wymaga uzupełnienia na etapie obrony.

Istotną częścią prac prowadzonych przez Doktorantkę była ocena wpływu dodatkowej ilości nadtlenu wodoru wprowadzanego do środowiska reakcji w początkowym okresie procesu z-IME jak i po 120 minutach. Uzyskane wyniki przedstawione w podrozdziale 11.9 jednoznacznie wskazują, że wprowadzenie w końcowym okresie dodatkowych ilości czynnika utleniającego znacząco poprawia skuteczność oczyszczania odcieków metodą z-IME. Bardzo interesujące jest porównanie wkładu poszczególnych etapów składających się na proces oczyszczania odcieków na efekt końcowy dość skrótowo omówiony w podrozdziale 11.10 pomimo, że w mojej ocenie jest to podsumowanie badań Doktorantki i wskazanie optymalnych warunków prowadzenia procesu.

Prezentację wyników badań zamyka podrozdział 11.12, w którym Doktorantka analizowała możliwość wykorzystania w procesie wewnętrznej mikroelektrolizy węgla aktywnego wstępnie nasyconego zanieczyszczeniami obecnymi w oczyszczanych odciekach. Uzyskane wyniki należałoby przedyskutować w kontekście udziału sorpcji i procesów zachodzących przy i na powierzchni węgla aktywnych biorących udział w procesie IME w kontekście możliwości wielokrotnego wykorzystania tego samego węgla aktywnego w oczyszczaniu kolejnych porcji odcieków metodą IME.

Rozdział 12 rozprawy obejmuje dyskusję wyników, która zasadniczo jest powtórzeniem rozważań przedstawionych na etapie prezentacji wyników, ale w odniesieniu do danych literaturowych. Doktorantka wykazała, że uzyskane wyniki odnoszące się do wpływu wstępnej koagulacji oraz wpływu pH na efektywność procesu z-IME są zbieżne z doniesieniami innych autorów wskazując jednocześnie, że wyższa skuteczność oczyszczania odcieków jest wynikiem usunięcia substancji humusowych, które potencjalnie mogą blokować powierzchnię czynną mikroelektrod. Inną kwestią, na którą zwróciła uwagę Doktorantka jest stosunek Fe/GAC powiązany z konkurencyjnością procesów jednostkowych składających się na efekt końcowy tj. sorpcji i mikroelektrolizy. Wyższe dawki Fe mogą skutkować sorpcją jonów Fe(II) jak i blokowaniem powierzchni sorbentów węglowych wytracającymi się kłaczkami wodorotlenków żelaza. Znaczna część omówienia wyników odnosi się do roli węgla aktywnych pełniących zarówno rolę sorbentów jak i mikroelektrod. Doktorantka zwróciła również uwagę na istotne znaczenie procesu roztwarzania materiałów stanowiących źródło żelaza niezbędnego w procesie pogłębionego utlenienia. To czego zabrakło w omówieniu wyników to wskazanie, które właściwości węgla aktywnych decydują o możliwości ich wykorzystania w procesie IME jak również, który z wykorzystywanych materiałów żelaznych był lepszym źródłem żelaza i dlaczego. Również dość

pobieżnie Doktorantka omówiła rolę i znaczenie nadtlenu wodoru wprowadzonego do układu reakcyjnego IME, co należałoby uzupełnić na etapie obrony.

W rozdziale 13 Doktorantka przedstawiła wnioski wynikające z przeprowadzonych badań wskazujące, że proces wewnętrznej mikroelektrolizy może z powodzeniem być wykorzystywany do oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów komunalnych. Sformułowane wnioski wskazują, że tezy pracy zostały udowodnione i cel pracy został osiągnięty.

g. Informacje dotyczące praktycznego zastosowania uzyskanych wyników badań

Badania realizowane w ramach recenzowanej rozprawy doktorskiej miały zarówno charakter aplikacyjny prowadzący z jednej strony do poszerzenia wiedzy w zakresie poszukiwania alternatywnych metod usuwania/rozkładu/utleniania substancji stanowiących istotne zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego jak i użyteczny wskazujący na przydatność rozpatrywanej metody wewnętrznej mikroelektrolizy do oczyszczania odcieków pochodzących ze składowisk odpadów komunalnych. Uzyskane wyniki, poszerzone o dodatkowe badania, wykraczające poza zakres recenzowanej rozprawy mogą być interesujące dla technologów zajmujących się oczyszczaniem ścieków jak i odcieków ze składowiska odpadów jak i eksploatatorów składowisk odpadów i oczyszczalni ścieków.

h. Informacje o ewentualnych nieprawidłowościach, które pojawiły się w ocenianej rozprawie doktorskiej

Wnikliwa lektura recenzowanej rozprawy prowadzi do kilku zasadniczych spostrzeżeń i uwag. Uwagi merytoryczne zostały przedstawione powyżej, natomiast pozostałe odnoszą się głównie do strony redakcyjnej bez wpływu na ocenę końcową pracy, a jako przykłady można podać:

- w pracy występują liczne błędy językowe, stylistyczne oraz interpunkcyjne,
- za nieprawidłowe należy uznać używanie przez Doktorantkę takich określeń jak „usuwanie ChZT”, „pogorszenie ubytku ChZT_{col.}”, „najstabszy ubytek ChZT_{col.}”, „obniżenie ubytku ChZT”, „wzrost ubytku ChZT”, „uzyskano dodatkową wartość ubytku ChZT” - Doktorantka analizowała zmiany zawartości materii organicznej obecnej w badanych odciekach wyrażonej wartością wskaźnika ogólnego jakim jest ChZT,
- brak wyjaśnienia akronimów,
- w opisie symboli występujących we wzorze (1) oraz (32) brak jest jednostek,
- na rys.1 i rys. 2 brak opisu osi „Y”,
- w tabeli 1 brak jest odniesienia do literatury – Doktorantka podała, że jest to „opracowanie własne”, ale dokonane na podstawie danych literaturowych,
- rys. 5 - brak odniesienia do literatury,
- rys. 7 – podana została niewłaściwa pozycja literaturowa,
- rys. 10 – przedstawione zdjęcie jest mało czytelne,
- brak odniesienia w tekście do następujących pozycji literaturowych 96, 110, 114, 115, 116.

i. Ocena czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego

Recenzowana rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Wyniki badań uzyskane w ramach recenzowanej rozprawy doktorskiej są ważne zarówno z naukowego jak i utylitarne punktu widzenia. Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczam wykazanie, że:

- proces wewnętrznej mikroelektrolizy z powodzeniem może być rozpatrywany jako alternatywna metoda oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów komunalnych,
- skuteczność analizowanego procesu jest wypadkową procesów sorpcji i reakcji elektrochemicznych zachodzących w układzie reakcyjnym,
- wstępna koagulacja odcieków jest warunkiem wysokiej efektywności procesu IME,
- wprowadzenie do układu reakcyjnego nadtlenu wodoru skutkuje poprawą efektywności oczyszczania odcieków metodą IME.

j. Ocena czy rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej

Recenzowana rozprawa doktorska, pomimo przedstawionych powyżej uwag krytycznych, dotyczących głównie aspektów redakcyjnych oraz sposobu prezentacji wyników, których nie należy traktować jak istotne zarzuty, potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w zakresie dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka, w szczególności w zakresie dotyczącym problematyki oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów. Doktorantka wykazała się gruntowną znajomością literatury dotyczącej tematyki pracy oraz dobrym przygotowaniem do realizacji badań, które zostały przeprowadzone samodzielnie, prawidłowo i rzetelnie.

Wniosek końcowy

W podsumowaniu niniejszej recenzji stwierdzam, że treść rozprawy jest zgodna z tytułem, a cel pracy został zrealizowany. Podjęta w rozprawie tematyka badań dotycząca możliwości wykorzystania procesu wewnętrznej mikroelektrolizy do oczyszczania odcieków z ustabilizowanych składowisk odpadów wpisuje się w aktualny nurt badań dotyczących ograniczania emisji zanieczyszczeń z obiektów gospodarki komunalnej. Pomimo uwag krytycznych przedstawione wyniki badań mają znaczenie naukowe i utylitarne. W mojej opinii, rozprawa doktorska Pani mgr inż. Joanny Ładyńskiej pt. „Zastosowanie procesu wewnętrznej mikroelektrolizy do oczyszczania odcieków z ustabilizowanych składowisk odpadów”, odpowiada wymaganiom stawianym pracom doktorskim określonym w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz.1668 ze zm.), ponieważ potwierdza: ogólną wiedzę Doktorantki w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka, umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, prezentuje oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Tym samym recenzowana rozprawa doktorska może stanowić podstawę do nadania stopnia naukowego doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Warszawskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

