

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. **Agnieszki Żak**

pt. „ **Ocena efektywności współfermentacji w układzie dwustopniowym z wykorzystaniem zmodyfikowanego modelu ADM1**”

wykonanej pod kierunkiem Promotora dr hab. inż. Agnieszki Montusiewicz, prof.uczelni
i Promotora pomocniczego dr inż. Magdaleny Lebiockiej

1. Podstawa prawna recenzji

Podstawą wykonania recenzji była uchwała Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Lubelskiej z dnia 15 maja 2023 przekazana pismem Przewodniczącej Rady Dyscypliny prof. dr hab. inż. Małgorzaty Pawłowskiej z dnia 22 maja 2023r. Nr Ś-85/2023.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Żak pt. „**Ocena efektywności współfermentacji w układzie dwustopniowym z wykorzystaniem zmodyfikowanego modelu ADM1**” została wydana drukiem jako 156-stronicowe opracowanie zawierające dodatkowo 8 załączników na nienumerowanych stronach. W dysertacji wyróżniono: wstęp, cel i zakres pracy, przegląd piśmiennictwa, opis metodyki badań, wyniki, ich dyskusję oraz wnioski a także streszczenie w języku polskim i angielskim. Całość zamyka spis literatury, rysunków, tabel i załączników. W spisie literatury znajduje się 198 pozycji (w tym 97% – w języku angielskim) oraz 3 źródła internetowe. Większość cytowanych prac została opublikowana w ostatnich latach. Uwzględniając powyższe można stwierdzić, że układ pracy jest prawidłowy i zgodny z przyjętymi zasadami redagowania rozpraw doktorskich.

3. Ocena szczegółowa rozprawy

Rozprawa doktorska została zatytułowana „**Ocena efektywności współfermentacji w układzie dwustopniowym z wykorzystaniem zmodyfikowanego modelu ADM1**”. We **Wstępie** nakreślono ogólnie problematykę dotyczącą zastosowania procesu fermentacji do produkcji biogazu i modelowanie tego procesu. Następnie przedstawiono cel i zakres pracy. Celem pracy było „poszerzenie wiedzy z zakresu prowadzenia procesów beztlenowych w

układach dwustopniowych zasilanych mieszaninami wielosubstratowymi, w szczególności zaproponowanie autorskiego sposobu dozowania substratów do komór fermentacji, mającego na celu stabilizację parametrów ich pracy oraz zwiększenie produkcji biogazu”.

Przyjęto następujący zakres badań:

- przeprowadzenie badań uzysku biogazu z wykorzystaniem testów porcjowych dla każdego z analizowanych materiałów wsadowych;
- wyznaczenie indywidualnych parametrów kinetycznych etapu hydrolizy na podstawie uzyskanych krzywych produkcji biogazu;
- modyfikację modelu ADM1 poprzez rozbudowanie matrycy Petersena o nowe komponenty (wolno- i szybko rozkładalne węglowodany, białka i tłuszcze);
- rozkład materiału organicznego poszczególnych substratów na potrzeby zmodyfikowanego modelu ADM1;
- przeprowadzenie symulacji dla różnych mieszanin dwu- i trójskładnikowych z zastosowaniem klasycznego i autorskiego sposobu dozowania substratów.

W następnej kolejności podano informacje szczegółowe dotyczące osiągnięcia zamierzonego celu. Chociaż nie nazwano ich tezami, jednak można uznać te sformułowania jako tezy pracy: gdyż są następujące:

- istnieje możliwość stabilizacji procesu rozkładu beztlenowego poprzez zastosowanie autorskiego sposobu dozowania, w którym część materiału o wyższej kinetyce rozkładu (w szczególności odpadów owocowo-warzywnych oraz serwatki) kierowana jest bezpośrednio do komory fermentacji metanogennej (II stopnia);
- odpowiedni dobór kosubstratów, w połączeniu z autorskim sposobem dozowania, umożliwia zwiększenie produkcji biogazu z danego materiału wsadowego wpływając na bilans ekonomiczny biogazowni;
- przy niskich czasach zatrzymania substratów w komorach fermentacji, istnieje możliwość stabilnego prowadzenia procesu rozkładu w sytuacji, gdy klasyczna metoda ich dozowania powoduje inhibicję procesu.

W rozdziale trzecim zamieszczono przegląd danych literaturowych. Podzielono go na pięć podrozdziałów. W pierwszej części opisano rozkład związków organicznych w warunkach beztlenowych. Podano etapy procesu, czynniki wpływające na efektywność rozkładu oraz parametry technologiczne. Ze szczególną starannością opisano zagadnienia ściśle związane z tematyką rozprawy tzn. proces fermentacji dwustopniowej, współfermentację, obróbkę wstępną substratów oraz bioaugmentację. W opisie obróbki wstępnej uwzględniono obróbkę fizyczną, chemiczną i biologiczną i te informacje zestawiono w zbiorczej czytelnej tabeli. W kolejnym podpunkcie przedstawiono dane dotyczące biogazowni w Polsce z uwzględnieniem rodzaju substratów oraz produkcji biogazu. Informacje te uzupełniono charakterystyką materiałów stosowanych do współfermentacji. W punkcie 3.4 opisano założenia modelu ADM1, strukturę i przemiany związków organicznych oraz zastosowanie tego modelu do symulacji przebiegu

rozkładu związków organicznych podczas procesu fermentacji. W rozdziale 3.5 natomiast wyjaśniono na czym polega nowatorska modyfikacja modelu ADM1 zastosowana w rozprawie doktorskiej. Te wyjaśnienia oraz Informacje literaturowe uzasadniają podjęcie badań w zakresie opracowania metodyki dozowania substratów w dwustopniowej fermentacji oraz modyfikacji modelu ADM1.

W rozdziale czwartym opisano metodykę badań z podziałem na badania laboratoryjne i symulacyjne z wykorzystaniem modelu ADM1. Substratami były cztery wybrane materiały, tj. kiszonka kukurydzy, wysłodki buraczane, odpady owocowo-warzywne oraz serwatka pobierane sześciokrotnie do badań. Inokulum stanowił materiał pobrany z komory fermentacji metanogennej II stopnia biogazowni rolniczej. Fermentację substratów prowadzono w temperaturze 38°C przez okres 35 dób w butlach inkubacyjnych z wyposażeniem umożliwiającym pomiar ciśnienia. Proces kontrolowano wykonując takie oznaczenia jak: sucha masa, sucha masa organiczna, potencjał biogazowy, potencjał redox, odczyn pH, ChZT, zasadowość ogólna, stężenie azotu ogólnego i azotu amonowego oraz stężenie kwasów organicznych. Ponadto wyznaczano skład biogazu i potencjał biogazowy. Skład biogazu wyznaczano na podstawie bilansu masy, a potencjał biogazowy – z wykorzystaniem systemu OxiTop®. Stopień rozkładu substancji organicznych oraz masę biogazu wyznaczano dwoma metodami. W następnej kolejności opisano modyfikację modelu ADM1 i metodologię frakcjonowania substancji organicznych (białek, tłuszczów, węglowodanów, frakcji inertnej). Podano sposób wyznaczenia frakcji wolno- i szybko-rozkładalnej oraz algorytm wyznaczania stałych hydrolizy. Zasadniczą częścią metodyki są założenia do badań symulacyjnych z wykorzystaniem modelu ADM1 do kontroli procesu fermentacji. Autorski sposób dozowania substratu polegał na skierowaniu części materiału wsadowego bezpośrednio do komory metanogennej stanowiącej II stopień fermentacji. Taki sposób dozowania pozwalał na zróżnicowanie czasu trwania fermentacji dla substratów różniących się zawartością frakcji łatwo i trudno-rozkładalnej. Dla porównania przeprowadzono symulacje fermentacji mieszanin dwu i trójskładnikowych przy dozowaniu substratów w sposób konwencjonalny oraz stopniowy w którym jeden lub dwa substraty były kierowane bezpośrednio do komory metanogennej (II stopień). Ilość przekierowanego strumienia do tej komory stanowiła 20, 40, 60, 80 i 100% ogólnej ilości danego substratu przyjętej w badaniach. Symulacje uzysku biogazu wykonano dla identycznych warunków jak prowadzono badania laboratoryjne z wykorzystaniem gotowych bloków z programu SIMBA. Wyznaczone parametry kinetyczne etapu hydrolizy dla analizowanych substratów były podstawą do symulacji procesu współfermentacji w układzie dwustopniowym z różnym dozowaniem substratów. Symulacje prowadzono dla pięciu różnych czasów zatrzymania przy różnych proporcjach substratów oraz przy zróżnicowanym dawkowaniu jednego lub dwóch substratów do komory fermentacji metanogennej. Ocenę efektywności procesu oraz stabilności warunków dokonano w oparciu o ilość biogazu, wartości odczynu pH, stopnia rozkładu związków organicznych i stężenia związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT. Przeprowadzono łącznie 15 serii symulacji, w tym 10 – dla dwóch

substratów oraz 5 – dla trzech. W każdej serii symulacje prowadzono jako trzy różne serie i dla 5 różnych wartości HRT co razem stanowi 75 serii. Wydaje się, że byłoby uzasadnione podzielenie badań na etapy, a następnie wydzielenie serii. Stopień dopasowania wyników z modelu do testów laboratoryjnych oceniono wyznaczając współczynnik determinacji R^2 .

W punkcie 5. zamieszczono opis wyników. Punkt ten podzielono na pięć podpunktów odpowiadających seriom głównym. W pierwszym podpunkcie przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych. Określono potencjał biogazowy poszczególnych substratów (kiszonka kukurydzy, wysłodki buraczane, odpady owocowo-warzywne, serwatka oraz inokulum). Następnie opisano dane wejściowe do modelowania rozkładu składników organicznych. W komentarzu znajduje się odniesienie do wartości zysku energetycznego i metanu, o których nie pisano w części metodycznej (brak sposobu wyznaczania wskaźników). Dane literaturowe dotyczące analizy jakościowej pasz posłużyły do wyznaczenia frakcji poszczególnych składników (rozpuszczona, wolno- i szybko-rozkładalna, inertna) oraz udziału węglowodanów, białek i tłuszczów oraz suchej masy i suchej masy organicznej. W oparciu o wyniki badań laboratoryjnych wyznaczono wartości stałej hydrolizy badanych czterech substratów. W trzecim podpunkcie przedstawiono wyniki symulacji testów uzysku biogazu i podano wartości wskaźnika determinacji świadczącego o stopniu dopasowania wyników badań laboratoryjnych do modelowych.

Opis wyników symulacji procesu współfermentacji dwuskładnikowej przedstawiono w punkcie 5.4. Kolejno opisano wyniki modelowania procesu współfermentacji, w którym substraty dodawano w sposób tradycyjny oraz autorski zaproponowany w tej pracy. Tradycyjny sposób polegał na skierowaniu całkowitych porcji substratów do komory fermentacji kwasogennej (I stopnia). Autorski sposób dozowania polegał na tym, że jeden z kosubstratów był stopniowo kierowany do komory fermentacji metanogennej (II stopnia). Serie symulacyjne zostały przeprowadzone dla czterech mieszanin substratów dla trzech różnych udziałów poszczególnych materiałów:

- kiszonki kukurydzy i odpadów owocowo-warzywnych
- kiszonki kukurydzy i wysłodków buraczanych
- wysłodków buraczanych i odpadów owocowo-warzywnych
- kiszonki kukurydzy i serwatki.

Opisano obszernie wyniki z trzech powyższych serii stosując jednolity układ komentarza i rysunków. W każdym przypadku oceniono wydajność produkcji biogazu z badanej mieszaniny substratów oraz stabilność przebiegu procesu w odniesieniu do wartości pH dla dwóch sposobów wprowadzania składników do komór fermentacyjnych. Na rysunkach przedstawiono zależności produkcji biogazu oraz zmiany wartości pH i ChZT w komorach kwasogennej oraz metanogennej dla różnych proporcji substratów i czasu HRT wyznaczonego dla substratów przy różnym sposobie ich dozowania do komór fermentacyjnych. W kolejnym podrozdziale opisano wyniki dotyczące współfermentacji trzech składników w mieszaninach takich jak:

- kiszonka kukurydzy, odpady owocowo-warzywne i serwatka

- kiszonka kukurydzy, odpady owocowo-warzywne i wysłodki buraczane.

W odniesieniu do mieszanin trójskładnikowych symulacje z wykorzystaniem modelu ADM1 przeprowadzono przy założeniu, że głównym substratem będzie kiszonka kukurydzy. W tych badaniach przyjęto, że kiszonka kukurydzy będzie wprowadzana w całości do komory kwasogennej, natomiast do metanogennej będą kierowane pozostałe kosubstraty (serwatka, odpady owocowo-warzywne). Wykazano bowiem, w badaniach fermentacji dwuskładnikowej, że są to substraty, których przekierowanie bezpośrednio do komory metanogennej miało wyraźny wpływ na przebieg procesu. Zdecydowano także, aby przeprowadzić dodatkową symulację procesu współfermentacji z wykorzystaniem kosubstratów w postaci odpadów owocowo-warzywnych i wysłodków buraczanych, w przypadku których autorski sposób dozowania nie miał wpływu na produkcję biogazu. Wyniki badań tej części pracy zinterpretowano w identyczny sposób jak dla mieszanin dwuskładnikowych.

Na zakończenie rozdziału piątego przedstawiono uwagi o charakterze aplikacyjnym. Jest to ważna część rozprawy podsumowująca przeprowadzone badania laboratoryjne i modelowe. Wykazano, że dla stabilności przebiegu procesu współfermentacji, najważniejsze znaczenie ma dobór rodzaju i udziału substratów oraz sposobu ich dozowania. Badania porównawcze przy tradycyjnym i zaproponowanym sposobie dozowania substratów wykazały, że możliwe jest zwiększenie produkcji biogazu przy przekierowaniu części materiałów do II stopnia fermentacji. Dla wybranych substratów najkorzystniejsze efekty takiego sposobu prowadzenia procesu uzyskano przy przekierowaniu odpadów owocowo-warzywnych lub serwatki do komory metanogennej. Określono także, w jakim przypadku autorski sposób dozowania substratów nie poprawi efektywności procesu współfermentacji. Dotyczyło to substratów o podobnych wartościach stałej hydrolizy i przy braku materiału zapewniającego wytwarzanie biogazu w ilości przekraczającej 50% sumarycznej ilości. Te obserwacje są bardzo cennymi wskazówkami do dalszych badań, szczególnie prowadzonych w kierunku zastosowania w praktyce porcjowego dozowania substratów do komór fermentacyjnych.

Punkt szósty to dyskusja wyników, gdzie wyniki badań własnych odniesiono do wyników innych badaczy. Przeprowadzone i opisane w rozprawie badania oparto o modyfikację modelu ADM1 wprowadzając nowe komponenty do matrycy Petersena. Inne modyfikacje dotyczące rodzaju i dozowania substratów, opisane w literaturze zestawiono w tabeli. Wnikliwa dyskusja wyników prac innych badaczy wskazuje, że mimo wielu badań w tym zakresie, brakuje badań porównawczych odnośnie tradycyjnego i rozdzielnego systemu dozowania substratów. Dlatego przeprowadzone badania i symulacje uzupełniają te braki.

Końcowy punkt rozprawy to rozdział zatytułowany *Wnioski*. Zostały sformułowane następująco:

- Przy odpowiednim doborze kosubstratów istnieje możliwość zwiększenia efektywności produkcji biogazu oraz stabilności parametrów procesowych w układach dwustopniowych poprzez modyfikację sposobu dozowania substratów do komór fermentacyjnych.

- Zastosowanie dwóch kosubstratów o różnych parametrach kinetycznych etapu hydrolizy pozwala na intensyfikację produkcji biogazu w przypadku skierowania materiału o wyższej kinetyce bezpośrednio do komory fermentacji metanogennej.
- Największy wzrost produkcji biogazu przy zastosowaniu autorskiego sposobu dozowania odnotowano w mieszaninach, w których główne źródło powstającego biogazu stanowił materiał wymagający dłuższego czasu zatrzymania (kiszonka kukurydzy).
- Najkorzystniejszy wpływ autorskiego sposobu dozowania odnotowano w przypadku mieszaniny kiszonki kukurydzy z serwatką, zapewniającej produkcję biogazu w stosunku 3:1 (75% produkcji biogazu z kiszonki kukurydzy, 25% produkcji biogazu z serwatki), przekierowanie całości serwatki bezpośrednio do komory fermentacji metanogennej pozwoliło na zwiększenie produkcji biogazu o 5,97% przy czasie zatrzymania 35 dni oraz o 5,82% przy czasie zatrzymania 50 d.
- Przy użyciu kosubstratów o zbliżonej kinetyce procesu hydrolizy jedynie tradycyjny system dozowania pozwala na uzyskanie wysokich uzysków biogazu. Przekierowanie części substratów może okazać się niezbędne do stabilizacji procesu rozkładu beztlenowego w systemie fermentacji dwustopniowej w warunkach krótkich czasów zatrzymania.
- Przy zastosowaniu mieszanin trójskładnikowych wpływ autorskiego sposobu dozowania materiałów wsadowych do komór fermentacji na produkcję biogazu jest mniejszy niż w przypadku współfermentacji dwuskładnikowej, co wiąże się z niższym udziałem całkowitej produkcji biogazu z głównego substratu (na poziomie 50% versus 75%). W przypadku zastosowania wyższego udziału substratu głównego w mieszaninie, istnieje możliwość zaobserwowania zwiększonego wpływu przekierowania części materiałów wsadowych na całkowitą produkcję biogazu.
- Przy zastosowaniu mieszanin wielosubstratowych wpływ autorskiego sposobu dozowania na produkcję biogazu w systemie fermentacji dwustopniowej zależy nie tylko od parametrów kinetycznych charakteryzujących poszczególne substraty, ale przede wszystkim od udziału głównego substratu.
- Stopniowe przekierowywanie jednego z substratów pozwala na stabilizację parametrów procesowych niemożliwą do osiągnięcia w przypadku, gdy jest on w całości kierowany do komory fermentacji metanogennej.
- W celu osiągnięcia miarodajnych wyników symulacji niezbędne jest wykonanie modyfikacji modelu ADM1 uwzględniającej dodatkowe frakcje poszczególnych kosubstratów wraz z ich indywidualną charakterystyką i stałymi hydrolizy.

Analizując treść pracy, opis wyników i podsumowanie należy stwierdzić, że cele zostały w pełni osiągnięte i udokumentowane wynikami badań. Rozprawa obejmuje wykonanie wielu serii badawczych obejmujących badania laboratoryjne oraz modelowanie komputerowe. Praca zawiera bardzo bogaty materiał wynikowy. Wyniki zostały opracowane w formie przejrzystych

wykresów oraz w tabelach zamieszczonych w tekście oraz w formie załączników. Obszar badań wpisuje się w najnowsze problemy inżynierii środowiska w zakresie technologii przetwarzania odpadów biodegradowalnych z odzyskiem biogazu. Można więc stwierdzić, że tematyka badań wpisuje się w zagadnienia gospodarki o obiegu zamkniętym. Wyniki badań mają wartość nie tylko poznawczą ale także aplikacyjną. Do najważniejszych osiągnięć wynikających z przeprowadzonych badań należy zaliczyć:

- wyznaczenie stałych hydrolizy dla wybranych substratów (kiszonka kukurydzy, wysłodki buraczane, odpady owocowo-warzywne, serwatka) w przyjętych warunkach
- modyfikacja modelu AMD1 z uwzględnieniem frakcjonowania substancji organicznych
- porównanie klasycznego i autorskiego dozowania wybranych substratów do komór fermentacji w układzie dwustopniowym w aspekcie produkcji biogazu oraz stabilności przebiegu procesu współfermentacji.

4. Uwagi edycyjne

Podkreślając profesjonalne podejście Doktorantki do zagadnienia, zarówno w kwestii przeglądu literatury jak i organizacji badań i opisu wyników, w rozprawie znalazły się nieliczne niedociągnięcia edycyjne. Nie mają one jednak wpływu na ocenę strony merytorycznej rozprawy. Uwagi edycyjne to przykładowo:

- W całej pracy stosowane są zróżnicowane oznaczenia suchej masy organicznej : sm lub smo (przykładowo tab.4, 13-17, tekst na str. 53), oraz czas fermentacji w dniach, dzienna produkcja biogazu (powinno być odniesienie do doby),)
- W drugim punkcie zakresu pracy, określenie „parametrów kinetycznych” wskazuje, że będą wyznaczane co najmniej dwa parametry, a w dalszej części pracy opisano jeden - wyznaczenie stałej hydrolizy.
- Na niektórych rysunkach i tabelach brak opisu skrótów (rys. 7, rys.8 (G1, G2), tab. 5 , 19, skrót OLR (str. 71)
- Brak odniesienia do literatury (rys.1)
- Tabele powinny być w możliwie najbliższym miejscu za odniesieniem w tekście (np. tab.1 str. 24, odwołanie – str.21)
- Nieprawidłowe sformułowania: „wyższa/niższa kinetyka”, „klasyczna metoda dozowania powoduje inhibicję procesu”, „dane wyjściowe (str.59)/wejściowe do modelu?” „zadowalające dopasowanie”, „wysymulowana krzywa” (str.66), „wielkość korekty”, „największa korekta”(str.68), „prowadzenie procesu bez występowania jego inhibicji” (str.71, 77), „niski czas zatrzymania’ „wydłużenie HRT” (str.71, 74), „w porównaniu do symulacji bez inhibicji procesu” (str.84, 85), „najwyższy wpływ autorskiego sposobu dozowania” (str.89),
- Tytuły podrozdziałów nie powinny zawierać znaków „plus”

5. Zagadnienia do wyjaśnienia/skomentowania:

- Wyjaśnić sposób wyznaczania metanu i obliczenia zysku energetycznego użytego w opisie wyników (np. na str. 60, tab. 12 str.103,105)
- Skomentować czy wartość stałej hydrolizy substratu może być jedyną przesłanką do wyboru miejsca jego dozowania w układzie fermentacji dwustopniowej (str.65)
- Wyjaśnić jak klasyfikowano „substraty o niskiej/wysokiej kinetyce”
- Skomentować odnotowane zmiany ilości biogazu pod względem istotności statystycznej i efektów ekonomicznych
- Wyjaśnić ujemne wartości HRT (tab.21, 22, 23, 24, 28, 29,30, 31)
- Wyjaśnić „ dozowanie odpadów owocowo-warzywnych do komory metanogennej przyczyniło się do dalszego wzrostu odczynu w komorze kwasogennej „ (str. 96)
- Skomentować tekst wniosku 4 – „... pozwoliło na zwiększenie produkcji biogazu o 5,97% przy czasie zatrzymania 35 dni oraz o 5,82% przy czasie zatrzymania 50 d”.
- Wyjaśnić tekst wniosku 6 - „...istnieje możliwość zaobserwowania zwiększonego wpływu przekierowania części materiałów wsadowych na całkowitą produkcję biogazu”

6. Wniosek końcowy

Uwzględniając zakres badań przedstawiony w rozprawie, stwierdzam, że opracowanie otrzymane do recenzji spełnia warunki prawne określone dla rozpraw doktorskich (Dz. U z 2003, nr 65 poz. 595, Dz. U z 2018r. poz.261). Rozprawa doktorska powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu oraz potwierdzać umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Informacje literaturowe oraz dyskusja wyników potwierdzają wiedzę teoretyczną Doktorantki, a rzeczowe sprecyzowanie celu i zakresu badań, ich zaplanowanie, opis a także wyczerpująca interpretacja wyników świadczą o umiejętności samodzielnego prowadzenia badań. Zatem wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynierii Środowiska, Górnictwa i Energetyki Politechniki Lubelskiej o dopuszczenie mgr inż. Agnieszki Żak do dalszego postępowania kwalifikacyjnego przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

Ze względu na oryginalny, innowacyjny zakres badań wpisujący się w aktualne problemy związane z przetwarzaniem odpadów wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.

Marta Lubosawczyńska