

RECENZJA

PRACY DOKTORSKIEJ MGR INŻ. DOMINIKA NIEWESIA PT.,, MODELOWANIE
PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH EKSTRAKCYJNEGO OTRZYMYWANIA
Kwasów huminowych z torfu”

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Katedrze Inżynierii i Technologii Chemicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Józefa Hoffmanna znanego specjalisty z chemii rolnej, fizykochemii i technologii nawozów mineralnych, organiczno-mineralnych oraz ochrony środowiska. Promotorem pomocniczym była Pani dr inż. Marta Huculak-Mączka specjalista z chemii rolnej oraz technologii otrzymywania substancji humusowych z wybranych surowców (torf, węgiel brunatny).

Praca doktorska Pana mgr inż. Dominika Niewesia zawiera 246 stron maszynopisu, 52 tabele, 58 rysunków oraz 311 dobrze dobranych odnośników literaturowych z których aż 146 opublikowane jest w ciągu ostatnich dziesięciu lat. Cytowania literaturowe i dobór literatury świadczą o tym, że Doktorant bardzo dobrze orientuje się w aktualnym stanie wiedzy dotyczącej właściwości fizykochemicznych oraz technologii wydzielenia kwasów huminowych z torfu. W literaturze brak jest artykułów poświęconych modelowaniu procesów technologicznych wydzielenia kwasów huminowych z torfu. Stąd też uważam, że tematyka rozprawy jest ważna zarówno z poznawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia.

Celem pracy było opracowanie matematyczne modeli procesów otrzymywania kwasów huminowych z torfu z wykorzystaniem metod planowania eksperymentu oraz narzędzi analizy statystycznej. Prowadzone badania eksperymentalne zakładały opracowanie nowatorskiego, opierającego się na ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami, procesu pozyskiwania frakcji huminowej z torfu oraz opracowanie zintegrowanego rozwiązania

umożliwiającego otrzymanie produktu dla rolnictwa zawierającego kwasy huminowe oraz trzy makroskładniki nawozowe (azot, fosfor oraz potas).

Zakres badań podzielono na VII etapów

Etap I: badania fizykochemiczne torfu jako surowca do otrzymania frakcji kwasów huminowych

Etap II: dobór metodyki oznaczania udziału masowego frakcji kwasów huminowych uzyskiwanych w poszczególnych procesach ekstrakcyjnych

Etap III: określenie metodyki prowadzenia procesu ekstrakcyjnego pozyskiwania kwasów huminowych z torfu

Etap IV: analiza wpływu poszczególnych zmiennych niezależnych na wydajność otrzymywania frakcji kwasów huminowych z torfu

Etap IV a: selekcja zmiennych niezależnych na podstawie analizy wyników eksperymentalnych przeprowadzonych zgodnie z planem Placketta-Burmana

Etap IV b: ocena wpływu wybranych zmiennych niezależnych na wynik eksperymentu w oparciu o rezultaty uzyskane zgodnie z planem frakcyjnym

Etap V: badania nad procesem ekstrakcji kwasów huminowych wzbogaconych w makroskładniki nawozowe

Etap VI: ocena jakościowa otrzymanych frakcji kwasów huminowych

Etap VII: założenia dla koncepcji technologicznej procesu ekstrakcji funkcjonalnych produktów huminowych do celów rolniczych.

Pragnę podkreślić, że dorobek naukowy Doktoranta jest duży. Opublikował 20 artykułów w tym 11 w czasopismach z listy filadelfijskiej (Coatings -1, IF=2.881, Desalin. Water Treat. -1, IF=1.254, Hydrometallurgy-1, IF= 3.338, Materials -1, IF= 3.623, Pol. J. Chem. Technol. -1, IF=1.125 i Przem. Chem. -6, IF= 0.399-0.485), 4 zgłoszenia patentowe (w tym jedno międzynarodowe) 5 rozdziałów w monografiach krajowych, 15 komunikatów prezentowanych na konferencjach krajowych -7 i międzynarodowych -8 oraz 5 raportów dla przemysłu. Recenzowana rozprawa ma charakter zarówno badań podstawowych jak i aplikacyjnych o szerokim zakresie i uzyskane wyniki mogą znaleźć zastosowanie w technologii otrzymywania kwasów huminowych i ich soli. Pracę doktorską można podzielić na dwie zasadnicze części pierwszą literaturową oraz drugą eksperymentalną. Część



literaturowa składa się z pięciu podrozdziałów. Doktorant w podrozdziale pierwszym omówił substancję organiczną gleby, charakterystykę substancji humusowych, ich oddziaływanie z substancją mineralną gleby, rolę w wiązaniu związków organicznych lub kationów metali oraz ich wpływ na wzrost i rozwój roślin. Istotną frakcją glebowej materii organicznej stanowią tzw. substancje próchnicze będące produktami rozkładu resztek organicznych oraz związki będące rezultatem procesu resyntezy powodowanej przez mikroorganizmy glebowe. Najważniejszymi składnikami próchnicy są substancje humusowe. W skład których wchodzi kwasy fulwowe, kwasy huminowe oraz huminy. Substancje humusowe (SH) to są związki organiczne występujące w glebach, wodach oraz osadach rzek, jezior i mórz. Podstawowymi pierwiastkami wchodzącymi w ich skład są: węgiel, wodór, azot i tlen. Związki humusowe składają się z części aromatycznej, które tworzą pierścienie aromatyczne, z części alifatycznej w postaci mostka łańcuchowego o różnej długości łączącego poszczególne pierścienie oraz z grup funkcyjnych (karboksylowych, fenolowych, alkoholowych, karbonylowych, chinonowych, aminowych i amidowych). W skład SH wchodzi elementy typowe dla węglowodorów, polifenoli, polimerów i monomerów lignin, a także fragmenty lipidów i innych struktur zawierających azot. Współczesne badania wskazują, że cząsteczki SH mają charakter supramolekularny, gdzie wiele różnych molekuł organicznych tworzy skupiska związane ze sobą wiązaniami wodorowymi lub na zasadzie oddziaływań hydrofobowych. Substancje humusowe obecne w glebie ulegają połączeniom zarówno z minerałami ilastymi jak i innymi składnikami mineralnymi tworząc układy o charakterze organiczno-mineralnym. Wiązania w tego typu agregatach mogą mieć charakter niestrukturalny bądź strukturalny. Powstają one poprzez tworzenie mostków wodorowych za pośrednictwem kationów metali takich jak Ca(II), Al(III) i Fe(III) lub na drodze reakcji z wodorotlenkami amfoterycznymi lub tlenkami występującymi na powierzchni materiału mineralnego. Możliwość tworzenia połączeń z innymi substancjami determinuje udział humusu w procesach unieruchamiania jonów metali ciężkich oraz toksycznych związków np. pestycydów, fenoli itp. Budowa humusu i jego właściwości decydują o istotnym wpływie na wzrost i rozwój roślin. Możliwość tworzenia wiązań pomiędzy humusem a składnikami pokarmowymi zapobiega wymywaniu ich w głąb profilu glebowego, ułatwia ich migrację, a w konsekwencji może zwiększyć efektywność działania nawozów mineralnych. Związki te są czynnikiem



regulującym takie właściwości gleby jak: struktura, porowatość, pojemność wodna, pojemność sorpcyjna oraz zdolność buforowa. W podrozdziale drugim podał właściwości oraz dane dotyczące torfu jako potencjalnego surowca substancji humusowych. Torf jest skałą osadową pochodzenia organicznego. Powstaje w wyniku degradacji biomasy roślinnej z udziałem grzybów i bakterii. Jego zasoby tworzą się w miejscu intensywnego gromadzenia się materii organicznej pochodzącej z obumarłych szczątków roślin. Stwierdzono, że nagromadzenie warstw torfu oraz przeobrażenia zachodzące w wyniku humifikacji nie są równomierne. Spowodowane jest to nieregularnymi zmianami rozmiaru oraz wytrzymałości włókien biomasy roślinnej. Humifikacja może zostać zapoczątkowana lub skutecznie podtrzymywana przez wprowadzenie do złoża ulegającego przemianom składników pokarmowych, których źródłem są wody gruntowe. W zależności od stopnia humifikacji poszczególne typy torfu można podzielić na: torf włóknisty (o niskim stopniu humifikacji), torf pseudowłóknisty (o średnim stopniu humifikacji) oraz torf amorficzny (o najwyższym stopniu humifikacji). W roku 2019 geologiczne zasoby torfu w Polsce oszacowane zostały na 92.42 mln.m³.

W podrozdziale trzecim przedstawił informacje dotyczące zastosowania substancji humusowych. Potencjalnymi surowcami substancji humusowych są torf, leonardyty oraz węgiel brunatny. Substancje humusowe ze względu na ich interesujące właściwości znajdują szerokie zastosowanie m.in. w rolnictwie i ogrodnictwie (jako modyfikatory gleby, nośniki mikroelementów, jako czynnik wpływający na aktywność niektórych enzymów zwalczających wolne rodniki powstające w sytuacjach stresowych, składniki nawozów, reagenty zmniejszające mobilność jonów metali ciężkich i toksycznych związków organicznych w glebie), w produkcji zwierzęcej (jako dodatki do paszy zmniejszające zawartość cholesterolu w mięsie, jako dodatki poprawiające apetyt i odporność bydła, trzody względnie drobiu) w medycynie (jako leki antywirusowe na wirusa grypy typu A i opryszczki HSV-1, leki mięśniowo-stawowe, przeciwbiegunkowe, kąpiele i maści borowinowe, suplementy diety), kosmetologii (poprawa struktury skóry, włosów, paznokci a także zapewnienie odpowiedniego stopnia nawilżenia na poziomie komórkowym), w farbiarstwie (synteza barwników), w przemyśle naftowym (dodatki do płuczek wiertniczych), odlewnictwie oraz produkcji papieru. W podrozdziale czwartym omówił procesy



ekstrakcyjnego wydzielania oraz frakcjonowania substancji humusowych. Ważnym elementem ekstrakcji jest dobór odpowiedniego ekstrahenta. Istotne jest stosowanie reagentów, które nie wpływają na zmianę charakteru chemicznego i fizycznego ekstrahowanych frakcji substancji humusowych. Do ekstrakcji i rozdzielania związków humusowych wykorzystuje się różne ekstrahenty, które ze względu na ich chemiczny charakter dzieli się na cztery grupy: alkaliczne, prawie obojętne, słabo kwaśne i chelatujące. Do alkalicznych ekstrahentów zalicza się roztwory m.in. wodorotlenków litowców, węglanu sodu, amoniaku, octanu sodu, tetraoksoboranu sodu i cytrynianu sodu. Do prawie obojętnych ekstrahentów zaliczamy wodę oraz roztwory: fluorku sodu, fluorku amonu, salicylanu sodu, urotropiny i mocznika, fosforanu diamonu oraz mrówczanu amonu. Do słabo kwaśnych cieczy ekstrahujących zalicza się kwasy organiczne takie jak: kwas octowy, kwas winowy, kwas cytrynowy itp. natomiast do chelatujących ekstrahentów zalicza się m.in. sól disodową kwasu etylenodiaminotetraoctowego. Doktorant przedstawił zalety i wady stosowania różnego typu ekstrahentów do wydzielania i frakcjonowania substancji humusowych. Omówił procedurę ekstrakcji substancji huminowych z surowców stałych według metodologii Międzynarodowego Towarzystwa Substancji Humusowych (IHSS). W przypadku wydzielania kwasów huminowych z próbek stałych IHSS zaleca tzw. metodę hybrydową, polegającą na bezpośrednim ich izolowaniu z alkalicznego ekstraktu. Po jego zakwaszeniu otrzymany jest żel kwasów huminowych oraz roztwór kwasów fulwowych który poddaje się rozdzielaniu na część hydrofobową i hydrofilową. Procedura izolowania i frakcjonowania substancji huminowych z próbek stałych według metodologii IHSS składa się z następujących etapów: I- przygotowanie surowca, II- właściwa ekstrakcja oraz III-oczyszczanie otrzymanych kwasów huminowych (IIIa) i fulwowych (IIIb). Według danych literaturowych dotyczących warunków procesu ekstrakcyjnego wydzielania substancji humusowych z różnych surowców stosunek objętości ekstrahenta do masy surowca mieści się w przedziale od 2.5:1 do 20:1, temperatura od 20 do 75°C, a czas kontaktu faz od 3 do 24 godzin. Konwencjonalne techniki związane z wymianą masy w układzie ciecz-ciało stałe są czasochłonne, wymagają stosowania dużych ilości często toksycznych ekstrahentów, które mogą zanieczyszczać produkt finalny. Alternatywą wobec tych technik mogą być procesy związane z ekstrakcją płynem w stanie nadkrytycznym (SFE), ekstrakcją wspomaganą



mikrofalami (MAE), ekstrakcją wspomaganą ultradźwiękami (UAE) oraz przyspieszoną ekstrakcją rozpuszczalnikową (ASE). Techniki te w porównaniu do konwencjonalnej ekstrakcji pozwalają na znaczne ograniczenie względnie wyeliminowanie stosowania toksycznych ekstrahentów oraz umożliwienie procesu wymiany masy w warunkach obniżonej temperatury przy utrzymaniu podobnej wydajności. Ekstrakcja wspomaganą ultradźwiękami ze względu na zastosowanie mniej toksycznych rozpuszczalników oraz niższej temperatury jest często określana mianem „zielonej alternatywy” w stosunku do tradycyjnych metod ekstrakcyjnych. Proces UAE można realizować w dwóch wariantach. W pierwszym z nich stosuje się ultradźwięki o niskiej intensywności wynoszącej poniżej $1\text{W}/\text{cm}^2$ drugi natomiast obejmuje sonifikację o wysokiej intensywności w zakresie $10\text{-}1000\text{ W}/\text{cm}^2$. Ultradźwięki o niskiej intensywności są wykorzystywane w procesach w których otrzymuje się produkty o odpowiedniej jakości. Wariant ten jest określany mianem procesu niedestrukcyjnego naturalnej struktury ekstrahowanych związków. Podczas gdy sonifikacja o wysokiej intensywności jest charakterystyczna dla tych procesów, w których akceptowana jest zmiana właściwości produktów. Godne podkreślenia jest szczegółowe omówienie 19 patentów dotyczących pozyskiwania substancji humusowych z węgla brunatnego, leonardytu oraz torfu. Proces ekstrakcji humusu był prowadzony zarówno metodą konwencjonalną jak i wspomaganą ultradźwiękami. Podano stosowane ekstrahenty takie jak: NaOH, KOH, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $(\text{NaPO}_3)_6$, $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ itp. Rozdzielanie frakcji kwasów huminowych od fulwowych następuje przez zakwaszenie ich roztworu do $\text{pH} = 2$. Wykazano, że możliwość otrzymywania aktywnej formy kwasów huminowych wiąże się z zastosowanymi procesami oczyszczania analogicznymi do zaproponowanych przez IHSS i obejmującymi dodatkowe etapy usuwania kationów (m.in. $\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Mg}(\text{II})$, $\text{Al}(\text{III})$) a także krzemionki. Część literaturową rozprawy kończy podrozdział dotyczący metody planowania eksperymentu i statystycznej analizy danych. Doktorant przedstawił plan Placketta Burmana (plan dwuwartościowy) oraz plan frakcyjny trójwartościowy.

Podsumowując można stwierdzić, że część literaturowa rozprawy, a zwłaszcza podrozdziały od pierwszego do piątego stanowią dobrze przemyślaną analizę danych literaturowych. Ta część pracy ma bardzo dużą wartość jako materiał źródłowy, ponadto dobrze uzasadniona jest celowość podjętych badań eksperymentalnych.



Moim zdaniem w/w podrozdziały dotyczące wykorzystania materii organicznej w nawożeniu i ochronie gleby, charakterystyki substancji próchnicznych, oddziaływaniu substancji humusowych z substancją mineralną gleby, roli substancji humusowych w wiązaniu jonów metali ciężkich i toksycznych związków organicznych, torfu jako surowca substancji huminowych i jego zastosowania oraz ekstrakcyjnego wydzielania i oczyszczania substancji humusowych po niewielkich uzupełnieniach ze względu na ich dużą wartość zarówno poznawczą jak i przede wszystkim aplikacyjną powinny być opublikowane w formie opracowania monograficznego względnie cyklu artykułów w Przemysle Chemicznym.

Metodyka badań przedstawionych w części eksperymentalnej jest dokładnie opisana pod względem merytorycznym i nie budzi najmniejszych zastrzeżeń. Doktorant zgromadził bardzo duży materiał eksperymentalny, co nie było proste i wymagało wiele cierpliwości, dokładności i wiedzy. Do badań jako surowiec humusowy pobrał torf z Żuław Wiślanych w ilości około 120 kg, stanowiący ujednoczoną próbkę, powstałą w wyniku zmieszania ze sobą materiału z sześciu odwiertów. Próbki pobrał losowo z wybranych miejsc na różnej głębokości w odniesieniu do grubości pokładu. Oznaczył zawartość w torfie wilgoci, popiołu, azotu, fosforu oraz potasu. Zaproponował procedurę pozwalającą na określenie zawartości kwasów humusowych otrzymanych w poszczególnych procesach ekstrakcyjnych, opartą na dwóch normach krajowych PN-9-97051-16 oraz ISO 19822 dotyczących oznaczania w/w związków metodą wagową. Zaproponowana procedura masowego oznaczania zawartości kwasów huminowych w torfie w stanie suchym i bezpopiołowym obejmowała kilka etapów. Doktorant zastosował metodę pozyskiwania kwasów huminowych z torfu opartą na metodologii zaproponowanej przez IHSS. W przedstawionej metodzie IHSS zrezygnował z etapu związanego z oczyszczaniem kwasów huminowych, który według danych literaturowych może doprowadzić do częściowej utraty produktów, obniżając tym samym wydajność ich otrzymywania. Istotnym elementem badań ekstrakcji kwasów huminowych z torfu było opracowanie metody pozwalającej na ich wydajne usuwanie. Z tego też względu podjął próbę opisanie zależności pomiędzy wartościami zmiennych niezależnych procesu ekstrakcji alkalicznej. Zaproponowana przez Doktoranta metoda obejmowała dwuetapową ocenę wpływu wartości zmiennych niezależnych na wydajność ekstrakcji. W oparciu o równania wielomianowe określił optymalne warunki prowadzenia procesu, zapewniające



maksymalną wydajność ekstrakcji w rozpatrywanym przedziale wartości zmiennych niezależnych. Pierwsza część oceny wpływu parametrów ekstrakcji na wydajność pozyskiwania kwasów huminowych z torfu obejmowała zidentyfikowanie zmiennych niezależnych, których zmiana ma największy wpływ na wynik eksperymentu. Dla tego stworzył macierz planu Placketta-Burmana. Konstrukcja macierzy eksperymentalnej obejmowała siedem zmiennych niezależnych. Zgodnie z założeniami macierz wymagała wykonania 8 eksperymentów. Wyboru zmiennych niezależnych dokonał na podstawie danych literaturowych dotyczących badań nad ekstrakcją alkaliczną substancji humusowych. Wykazał, że zmienna odnosząca się do dekalcyfikacji surowca ma charakter jakościowy. Jej wprowadzenie było możliwe z uwagi na konstrukcję planu Placketta-Burmana, gdzie każdy z parametrów procesowych przyjmuje dwie wartości. W projektowanej macierzy uwzględnił również dwa parametry mające wpływ na całkowity czas trwania procesu. Na uwagę zasługuje fakt, że realizacja procesu w cyklach oraz określenie ich liczby pozwoliło na wykazanie wpływu sumarycznego czasu ekstrakcji w szerokim zakresie, mimo stosunkowo niewielkiej liczby punktów eksperymentalnych w macierzy. Ocenę przeprowadzono dla procesu ekstrakcji alkalicznej z wykorzystaniem roztworów NaOH, KOH oraz $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o założonych stężeniach, zdefiniowanych przez wartości graniczne dla planu eksperymentalnego. Doktorant wykazał, że uwzględnienie trzech w/w eksperymentów (a także realizowane powtórzenia punktów eksperymentalnych), związane z oceną wpływu zmiennych niezależnych na wydajność wydzielania kwasów huminowych z torfu wymaga przeprowadzenia 72 ekstrakcji. Wyniki eksperymentów przeprowadzonych zgodnie z macierzą eksperymentalną dla planu Placketta-Burmana pozwalają na wstępną ocenę wpływu poszczególnych zmiennych niezależnych na uzyskany rezultat. Ograniczenia wynikające z konstrukcji planu eliminacyjnego umożliwiły jedynie określenie liniowych efektów dla poszczególnych zmiennych niezależnych, bez uwzględnienia czynników pokazujących interakcję pomiędzy parametrami procesowymi. W oparciu o rezultaty wstępnej analizy wpływu siedmiu zmiennych na wynik, spośród ocenianych parametrów wytypował cztery, których zmienna wartości miała największy wpływ na uzyskany wynik. W oparciu o te dane stworzył macierze eksperymentalne zgodnie z założeniami planu frakcyjnego trójwartościowego. Analogicznie jak w przypadku planu Placketta-Burmana obejmowały one



procesy z zastosowaniem trzech ekstrahentów alkalicznych. Zgodnie z założeniami planu trójpoziomego, każda z wybranych zmiennych niezależnych przyjmowała trzy wartości, kodowane odpowiednio -1, 0 oraz +1, przy czym wartości minimalne oraz maksymalne zostały w większości zdefiniowane poprzez konstrukcję planu Placketta-Burmana. Stwierdził, że rozbudowanie planu o poziom środkowy w przypadku każdej z wytypowanych zmiennych pozwoliło na zwiększenie możliwości analizy uzyskanych wyników dla najistotniejszych parametrów procesowych. Możliwe było określenie liniowych efektów wpływu zmian wartości wybranych czynników na wydajność ekstrakcji, zdefiniowanie efektów kwadratowych oraz czynników interakcji pomiędzy zmiennymi niezależnymi. Dokonał analizy wariacji (ANOVA) oraz wygenerował trójwymiarowe wykresy powierzchni odpowiedzi wraz z wykresami warstwicowymi. Oceniał stopień dopasowania modeli, wyłączając z równania człony, które nie były istotne dla końcowego wyniku. Wygenerowane modele posłużyły do wyznaczenia optymalnych warunków prowadzenia ekstrakcji poprzez określenie wartości czterech ocenianych parametrów procesowych zapewniających maksymalną wydajność pozyskiwania produktów.

Doktorant ocenił właściwości fizykochemiczne torfu jako surowca w procesie otrzymywania frakcji kwasów huminowych. Oznaczył w próbkach torfu średnią zawartość % mas: wilgoci-73.84, popiołu 11.89, azotu-1.65, fosforu (P_2O_5)-0.48 oraz potasu (K_2O)-0.14. Przeprowadził szeroko zakrojone badania nad doбором metody ekstrakcyjnego wydzielania kwasów huminowych z torfu. Porównał wydajność ekstrakcji prowadzonej przez mechaniczne wytrząsanie z ekstrakcją wspomaganą ultradźwiękami o niskiej intensywności. Określił parametry ekstrakcji takie jak: temperatura, czas, stężenie ekstrahenta oraz stosunek masowy ekstrahenta do surowca. W procesie UAE dodatkowo zastosował ultradźwięki o różnej intensywności. Przed ekstrakcją torf poddawał dekalcyfikacji zgodnie z metodologią INSS. Analizę porównawczą wpływu parametrów procesów wykonał dla trzech ekstrahentów tj. NaOH, KOH oraz $NH_3 \cdot H_2O$. Wykazał, że dla wszystkich przeprowadzonych eksperymentów zastosowanie procesu wspomaganego ultradźwiękami daje wyższy stopień ekstrakcji kwasów huminowych w porównaniu do wytrząsania mechanicznego. Stwierdził, że różnice w wydajności dla obu metod są najniższe w przypadku łagodniejszych warunków ekstrakcji (punkt A) w porównaniu z pozostałymi wariantami (punkty B oraz C). W



przypadku ekstrakcji roztworami NaOH lub KOH stwierdził zwiększenie wydajności procesu wraz ze wzrostem parametrów. Tendencja ta jest widoczna zarówno w przypadku wytrząsania mechanicznego jak i procesu wspomaganego ultradźwiękami. Wykazał, że w przypadku zastosowania roztworów amoniaku w ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami, maksimum wydajności wynoszącej 45.31% zanotowano dla parametrów charakterystycznych dla punktu B, a po zwiększeniu wartości zmiennych niezależnych (punkt C) doszło do zmniejszenia wydajności ekstrakcji. Jest to przypuszczalnie spowodowane zwiększeniem intensywności usuwania amoniaku z układu wraz ze wzrostem mocy generowanych ultradźwięków oraz temperatury. Stwierdził, że pierwszym elementem wpływu warunków prowadzenia ekstrakcji alkalicznej na wydajność otrzymywania frakcji kwasów huminowych z torfu było określenie poziomów istotności poszczególnych zmiennych niezależnych na wynik procesu. W tym celu przeprowadził szereg eksperymentów, zgodnie z macierzą wg planu Placketta-Burmana. Zapewnienie wysokiej wiarygodności analizy przeprowadzonej na podstawie wyników zgromadzonych w macierzy wymagało trzykrotnego wykonania każdego punktu eksperymentalnego. Z tego powodu uzupełnienie macierzy dla ekstrakcji kwasów huminowych jednym ekstrahentem wymagało przeprowadzenia 24 eksperymentów. Istotność wpływu każdej ze zmiennych niezależnych określił na podstawie wartości prawdopodobieństwa (p). Pozwala ona określić czy dany parametr jest istotny statystycznie. Wszystkie efekty w przypadku których $p < 0.05$ są istotne statystycznie dla otrzymanego wyniku. Wykazał, że wszystkie zmienne niezależnie miały istotny wpływ na wyniki eksperymentów. Stwierdził, że dla wszystkich określonych zmiennych niezależnie od typu zastosowanego ekstrahenta, wartości ocen efektów liniowych są większe od zera. Doktorant wytypował cztery zmienne procesowe takie jak temperatura, stężenie ekstrahenta, czas trwania cyklu sonifikacji oraz intensywności generowania ultradźwięków, które niezależnie od rodzaju zastosowanego ekstrahenta mają największy wpływ na wydajność wydzielania kwasów huminowych z torfu. Uzyskane wyniki analizy statystycznej dla poszczególnych punktów eksperymentalnych pozwoliły na dokonanie bardziej szczegółowej, w porównaniu z analizą dla planu eliminacyjnej oceny statystycznej. Umożliwiło to dokładniejsze zobrazowanie zależności pomiędzy wynikiem eksperymentu, a wartościami zmiennych niezależnych, które miały największy wpływ na wydajność procesu ekstrakcji. Wykazał, że



zastosowanie planu frakcyjnego znacząco zmniejszyło liczbę eksperymentów (90) w porównaniu do planu kompletnego (243). Wszystkie zmienne niezależne które były oceniane na podstawie wyników planu Placketta-Burmana, miały statystycznie istotny wpływ na wydzielanie kwasów huminowych z torfu. Wszystkie procesy, prowadzone w celu uzupełnienia macierzy, były wykonane dla stosunku masowego ekstrahent : surowiec wynoszącego 15:1. Zakresy czasów trwania procesu ujęte w planie frakcyjnym różnią się od wartości granicznej zdefiniowanych w planie Placketta-Burmana. Analiza statystyczna wpływu poszczególnych zmiennych niezależnych na wydajność ekstrakcyjnego wydzielania kwasów huminowych w odniesieniu do suchego bezpopiołowego torfu za pomocą roztworów reagentów alkalicznych została przeprowadzona na podstawie wyników wykonanych zgodnie z planem frakcyjnym trójpoziomowym. Doktorant wykazał, że dopasowanie opracowanych modeli wielomianowych w przypadku wspomaganiej ultradźwiękami ekstrakcji kwasów huminowych z torfu za pomocą roztworów NaOH, KOH oraz $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wynosiło odpowiednio 88.35%, 96.02% oraz 98.85%. Stwierdził, że zaproponowane modele wielomianowe umożliwiają określenie wydajności ekstrakcji jedynie w odniesieniu do wartości zmiennych niezależnych znajdujących się w obszarze zdefiniowanym przez macierze eksperymentalne. Wykazał, że optymalne warunki prowadzenia procesu zapewniające maksymalny stopień odzysku kwasów huminowych pokrywają się z przebiegiem wykresów powierzchniowych odpowiedzi określających zależność pomiędzy wartościami zmiennych niezależnych a odpowiedzią układu. Stwierdził, że zgodnie z opracowanymi modelami w przypadku optymalnych warunków procesu wydajność ekstrakcji kwasów huminowych z torfu wynosi odpowiednio 73.50% dla NaOH, 67.20% dla KOH oraz 68.25% dla $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Porównanie rezultatów doświadczalnych z wynikami przewidywanymi teoretycznie może sugerować, że wartości dopasowania pozwalają na dość dokładne przewidywanie odpowiedzi w funkcji ocenianych, których wartości mieszczą się w zdefiniowanej przestrzeni eksperymentalnej. Z tego też względu można przypuszczać, że modele te mogą znaleźć zastosowanie na etapie opracowania założeń technologicznych podczas projektowania procesów przemysłowych np. ekstrakcyjnego wydzielania kwasów huminowych z torfu.



Godne szczególnego podkreślenia są rezultaty badań nad wydzielaniem kwasów huminowych z torfu wzbogaconych w makroskładniki nawozowe. Opracowana przez Doktoranta koncepcja procesu ekstrakcyjnego wydzielania kwasów huminowych z torfu związana jest z wieloetapową procedurą obejmująca wprowadzanie do układu roztworów kwasów lub zasad o określonym stężeniu. Zmodyfikował pierwotną procedurę otrzymywania frakcji kwasów huminowych wzbogacając ją w makroskładniki nawozowe takie jak azot, fosfor oraz potas. Przeprowadził badania które były skierowane na opracowanie technologii wydzielania kwasów huminowych zawierających w/w makroskładniki. Opracował rozwiązanie, którego istotą było wykorzystanie roztworów HNO_3 , H_3PO_4 , KOH oraz $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wykazał, że zastąpienie w procesie dekalcyfikacji torfu HCl przez H_3PO_4 lub HNO_3 spowodowało zmiany wydajności ekstrakcji alkalicznej wspomaganej ultradźwiękami. Zrezygnował z etapu związanego z przemywaniem torfu wodą demineralizowaną po procesie jego dekalcyfikacji. Następnie doprowadził pH surowca do wartości ok. 7 za pomocą 1M roztworu KOH lub $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kolejnym elementem procedury zmierzającej do otrzymania frakcji kwasów huminowych wzbogaconych w makroskładniki nawozowe była ekstrakcja roztworami KOH lub $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Końcowym etapem uzyskania frakcji kwasów huminowych było zakwaszenie ekstraktu do wartości pH 2 za pomocą 1M roztworu HNO_3 lub H_3PO_4 . Doktorant w oparciu o opracowany schemat technologiczny wytypował cztery warianty procesu oznaczone symbolem od I do IV. Warianty te różniły się rodzajem roztworu kwasu lub zasady zastosowanym w danym etapie. Najkorzystniejszy wariant wybrał na podstawie oceny wydajności otrzymania frakcji kwasów huminowych w odniesieniu do masy torfu w stanie suchym, bezpopiołowym, a także przez określenie zawartości trzech wprowadzonych makroskładników nawozowych w produkcie końcowym. Badania mające na celu wytypowanie spośród czterech wariantów sposobu pozwalającego uzyskać najwyższy stopień ekstrakcji kwasów huminowych z torfu przeprowadził dla różnych wartości zmiennych niezależnych procesu ekstrakcji alkalicznej. Pozwoliło to na analizę wydajności ekstrakcji w przypadku tych wariantów, gdy proces był realizowany przy różnych wartościach temperatury, czasu ekstrakcji, intensywności ultradźwięków oraz stężenia ekstrahenta. Każdorazowo stosunek masowy ekstrahenta do surowca wynosił 15:1. Dla każdego z zaproponowanych wariantów przeprowadził ekstrakcje dla trzech punktów



eksperymentalnych. Wyniki doświadczalne porównał z rezultatami przewidywanymi na podstawie modeli wielomianowych dla ekstrakcji kwasów huminowych za pomocą roztworów KOH lub $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dzięki temu określił stopień dopasowania w przypadku rozwiązań gdy w procesie dekalcytacji surowca oraz zakwaszenia ekstraktu stosowane są roztwory różnych kwasów mineralnych. Wyniki uzyskane dla ekstrakcji amoniakiem (wariant I oraz II) wskazują, że najwyższy stopień ekstrakcji można uzyskać, gdy parametry procesowe przyjmują wartości pośrednie w rozpatrywanym zakresie. Dla wariantów III i IV zastosował jako ekstrahent roztwory KOH. Stwierdził, że w ich przypadku wydajność ekstrakcji rośnie wraz ze wzrostem wartości czterech zmiennych niezależnych. Porównanie ekstrakcyjnego wydzielania kwasów huminowych z torfu dla poszczególnych punktów eksperymentalnych w obrębie wariantów I i II oraz III i IV może wskazywać, że rodzaj kwasów mineralnych, które zostały zastosowane w etapie dekalcyfikacji oraz do zakwaszenia ekstraktu miał wpływ na stopień wydzielania kwasów huminowych. Wykazał, że wydajność ekstrakcji kwasów huminowych z suchego bezpopiołowego torfu za pomocą roztworów KOH była najwyższa w przypadku wariantu III. Ponadto określił wpływ sposobu realizacji ekstrakcji kwasów huminowych na zawartość makroskładników nawozowych w produkcie końcowym. Stwierdził, że istotnym czynnikiem określającym zasadność podjętych badań było uzyskanie stosunkowo wysokich zawartości makroskładników nawozowych w produkcie. Wykazał, że różnice w zawartościach azotu, fosforu i potasu w analizowanych próbkach wynikają zarówno z odmiennych schematów realizacji procesu, jak i zmian wartości czterech zmiennych niezależnych. Stwierdził na podstawie przeprowadzonych badań, że najwyższe zawartości makroskładników w otrzymanych produktach huminowych osiągnięto w przypadku ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami (o intensywności $0.4\text{W}/\text{cm}^2$) za pomocą 0.5M roztworu ekstrahenta alkalicznego w czasie 135 minut i w temperaturze 60°C .

Na szczególne podkreślenie zasługują wyniki analiz ATR-FTIR oraz ^{13}C CPMAS NMR kwasów huminowych otrzymanych metodą ekstrakcji alkalicznej (w różnych warunkach) zarówno w procesie wytwarzania mechanicznego jak i wspomaganego ultradźwiękami. Ponadto zanalizował również próbki kwasów huminowych wzbogaconych w makroskładnikach nawozowych. Widma spektroskopowe FT-IR uzyskanych próbek



wykazały obecność struktur kwasów huminowych, których występowanie zostało także potwierdzone na podstawie analizy widm ^{13}C NMR. Wykazał, że udziały zawartości węgla, obliczone poprzez określenie pól powierzchni pod pikami w poszczególnych obszarach rezonansowych widm ^{13}C NMR świadczą o dominującej roli struktur alifatycznych w otrzymanych produktach co jest zgodne z analizami technicznych kwasów huminowych firmy Sigma-Aldrich. Stwierdził, że udziały atomów węgla występującego w strukturach kwasów huminowych były uzależnione zarówno od rodzaju ekstrahenta alkalicznego jak i innych parametrów ekstrakcji. Zaobserwował spadek sumarycznego udziału atomów węgla grup karboksylowych i karbonylowych w otrzymanych kwasach huminowych wraz ze wzrostem temperatury, stężenia ekstrahenta, czasu ekstrakcji oraz intensywności ultradźwięków.

Obszerną część eksperymentalną rozprawy kończy podrozdział dotyczący określenia założeń dla opracowania koncepcji technologicznej procesu ekstrakcji alkalicznej kwasów huminowych z torfu nakierowanej na otrzymanie produktu wzbogaconego w makroskładniki nawozowe. Badania te obejmowały szereg prób mających na celu uzyskanie najwyższej wydajności procesu. Zaproponowane warianty prowadzenia procesu ekstrakcji nie pozwoliły na wytypowanie wariantu dla którego możliwe byłoby uzyskanie produktu huminowego charakteryzującego się najwyższą zawartością makroskładników nawozowych. Dlatego wyboru optymalnego wariantu dokonał na podstawie analizy wydajności ekstrakcyjnego wydzielania kwasów huminowych. Rezultaty badań dotyczące wybranego wariantu pozwoliły na opracowanie modelu wielomianowego. Wykazał, że dopasowanie równania wynosiło 98.15%, a przewidywana maksymalna wydajność wynosiła 62.71%. weryfikacja tego wyniku w warunkach laboratoryjnych pozwoliła na otrzymanie produktu z wydajnością 60.38%. Doktorant stwierdził, że w opracowanej koncepcji technologicznej (zgłoszenie patentowe) otrzymania kwasów huminowych wzbogaconych w makroskładniki nawozowe konieczne jest maksymalnie zmniejszenie zużycia roztworów wodnych.

Rozprawę należy ocenić pod kątem zawartych w niej rezultatów badań jako źródło eksperymentalnych danych, które wraz z przedstawioną wnikliwą interpretacją przyczynią się do opracowania i wdrożenia oryginalnych technologii otrzymywania kwasów huminowych oraz kwasów huminowych wzbogaconych w makroskładniki nawozowe. Doktorant w pełni




opanovał szereg technik instrumentalnych i uzyskał nowe wyniki istotne zarówno z poznawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia.

Reasumując przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane przez art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 z dnia 30 sierpnia 2018 r., art. 219).

Biorąc powyższe pod uwagę stawiam wniosek Radzie Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna o dopuszczenie Pana mgr inż. Dominika Niewesia do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie w przekonaniu o wysokiej wartości merytorycznej rozprawy zawierającej elementy nowości naukowej popartej 11 artykułami w czasopismach z listy filadelfijskiej (w tym dwóch Hydrometallurgy i Materials o punktacji 140 pkt.) i 4 zgłoszeniami patentowymi (w tym jedno międzynarodowe) wnioskuję o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Lublin 23.03.2022


prof. dr hab. Zbigniew Hubicki



