



Poznań, 17.11.2020 r.

dr hab. Piotr Nowicki, prof. uczelni
Zakład Chemii Stosowanej
Tel. 61 829 1744
E-mail: piotrnow@amu.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Jakuba Mokrzyckiego

zatytułowanej:

„Biowęgle wytwarzane metodami termochemicznej konwersji biomasy
do zastosowań sorpcyjnych, energetycznych i nawozowych”

Podstawa: uchwała Komisji do Spraw Stopni Naukowych w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna w Politechnice Wrocławskiej z dnia 17 lipca 2020 r.

Podstawa prawna: w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668)

Cel i zakres pracy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została przygotowana w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych, na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, pod kierunkiem naukowym dr hab. inż. Piotra Rutkowskiego, profesora uczelni. Nadrzędnym celem naukowym recenzowanej dysertacji było przeprowadzenie szeroko zakrojonych badań nad zagospodarowaniem różnego rodzaju odpadowej biomasy roślinnej, na drodze jej konwersji termochemicznej do biowęgla. Co istotne, Autor rozprawy nie ograniczył się jedynie do wytworzenia serii nowych materiałów węglowych, ale także zbadał wpływ warunków termicznych procesu toryfikacji oraz pirolizy na parametry fizykochemiczne otrzymywanych produktów. Doktorant podjął się także próby wskazania optymalnych warunków wytwarzania biowęgla w zależności od rodzaju użytego

1

prekursora oraz perspektywicznych kierunków ich wykorzystania praktycznego, takich jak:

- (1) usuwanie jonów metali ciężkich z roztworów wodnych na drodze adsorpcji;
- (2) wytwarzanie węgla aktywnych, czyli adsorbentów o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej i rozbudowanej strukturze porowatej;
- (3) zastosowanie jako paliw bezdymnych do celów energetycznych;
- (4) wykorzystanie jako nawozu stymulującego wzrost wybranych gatunków roślin.

W moim odczuciu, zagadnienia poruszone przez mgr. inż. Jakuba Mokrzyckiego w ramach rozprawy doktorskiej, doskonale wpisują się w nurt aktualnych zainteresowań badawczych na świecie, a ich wartość merytoryczną oceniam wysoko. Celowość prowadzenia badań zaproponowanych przez Autora dysertacji nie podlega zatem dyskusji, zarówno z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia. Problem z zagospodarowaniem stale wzrastającej ilości różnego typu uciążliwych odpadów (między innymi biomasy roślinnej) stanowi bowiem poważne wyzwanie dla współczesnego świata. Rozwiązania zaproponowane przez Autora pracy posiadają bardzo istotną zaletę, jaką jest niewątpliwie fakt, że poddanie biomasy roślinnej nieskomplikowanemu procesowi konwersji termochemicznej przyczynia się w znacznym stopniu do ograniczenia objętości odpadów wymagających składowania i jednocześnie umożliwia wyprodukowanie z nich szerokiej gamy wartościowych materiałów, mogących z powodzeniem znaleźć zastosowanie praktyczne w wielu sektorach przemysłu oraz w ochronie środowiska. Czego potwierdzeniem jest coraz większa liczba publikacji naukowych poświęconych temu zagadnieniu, pojawiających się w ostatnim czasie na łamach wielu czasopism indeksowanych w bazie Scopus oraz JCR.

Ocena układu rozprawy

Dysertacja mgr. inż. Jakuba Mokrzyckiego została napisana w języku polskim i przedstawiona w układzie typowym dla eksperymentatorskich prac doktorskich, obejmującym następujące sekcje: (1) Część literaturową, (2) Cele pracy, (3) Część badawczą, (4) Wyniki i dyskusję, (5) Podsumowanie i wnioski, (6) Literaturę oraz (7) Dorobek naukowy. Generalnie mówiąc układ pracy jest poprawny i nie budzi zastrzeżeń. Pewne zaskoczenie

stanowi jednak dla mnie fakt, że Autor nie zamieścił w pracy chociażby krótkiego „Wstępu”, który mógłby stanowić doskonale i zarazem zwięzłe wprowadzenie do prezentowanych zagadnień naukowych i uzasadnienie podjęcia realizowanych badań.

Oceniana dysertacja jest opracowaniem liczącym 142 strony, z czego pierwsze 32 zostały poświęcone przeglądowi literatury ilustrującej aktualny stan wiedzy na temat zagadnień poruszanych w pracy, przygotowanemu na podstawie aż 132 odnośników, pochodzących z okresu ostatnich 20 lat. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i w pełni odpowiada zakresowi tematycznemu oraz rezultatom badań przedstawionym w ramach ocenianej dysertacji. W strukturze pracy Autor zamieścił 37 wysokiej jakości rysunków oraz 28 tabel, co nie tylko zwiększyło walory estetyczne pracy, ale uczyniło jej lekturę mniej monotonna i bardziej przystępną dla potencjalnego czytelnika. Uzupełnienie rozprawy doktorskiej stanowi wykaz dotychczasowego dorobku naukowego Pana mgr. inż. Mokrzyckiego, po analizie którego nasuwa się wręcz pytanie, dlaczego Autor nie zdecydował się na przygotowanie dysertacji w postaci monotematycznego cyklu artykułów.

Ocena merytoryczna rozprawy

W ramach części literaturowej Autor poruszył kilka wątków, przybliżając między innymi podstawowe informacje na temat budowy chemicznej biomasy roślinnej, jak również omawiając w sposób przejrzysty zagadnienia związane z metodami konwersji biomasy na drodze toryfikacji, pirolizy, zgazowania, karbonizacji i upłynniania hydrotermalnego oraz spalania. Kolejne rozdziały części literaturowej zostały poświęcone głównym kierunkom wykorzystania praktycznego biowęgla wytworzonych w wyniku toryfikacji i pirolizy, takim jak adsorpcja zanieczyszczeń z fazy ciekłej, wytwarzanie węgla aktywnych, produkcja paliw bezdymnych oraz nawozów do uprawy roślin. Ten fragment pracy stanowi zatem doskonale wprowadzenie do zagadnień poruszanych w ramach części eksperymentalnej. Podsumowując część literaturową ocenianej dysertacji można z całą pewnością stwierdzić, że została ona starannie przemyślana, a obszerna bibliografia wykorzystana przy jej przygotowaniu wskazuje na bardzo dobre rozeznanie literaturowe Doktoranta w ramach poruszanej tematyki badawczej.

Lektura tego fragmentu pracy pozostawia jednak niewielki niedosyt. Otóż w rozdziale 1.3.1 (str. 25-29) poświęconemu adsorpcyjnemu usuwaniu jonów metali ciężkich z użyciem biowęgla Autor ograniczył się jedynie do przedstawienia mechanizmów usuwania jonów Cr(VI) oraz Cr(III) z roztworów wodnych, całkowicie pomijając inne metale ciężkie. W moim odczuciu Autor zbyt pobieżnie opisał również proces aktywacji chemicznej za pomocą wodorotlenków metali alkalicznych (rozdział 1.3.2.1.2, str. 31-33), pomimo faktu, iż to właśnie ten wariant wytwarzania węgla aktywnych został wykorzystany przez niego w ramach części doświadczalnej.

W kolejnej części dysertacji Pan mgr. inż. Jakub Mokrzycki przedstawił cztery najważniejsze cele prowadzonych przez niego badań, które zostały jasno i precyzyjnie sformułowane.

Część badawczą rozprawy doktorskiej Autor rozpoczął od scharakteryzowania szerokiego spektrum prekursorów wykorzystanych do produkcji biowęgla, wśród których znalazły się alga słodkowodna i rogatek sztywny (przedstawiciele biomasy wodnej), miskant olbrzymi (reprezentujący biomasę lignocelulozową szybkoorosnącą), drewno i kwiaty olszy czarnej (stanowiące przykłady biomasy zdrewniałej) oraz wyłoki nasion ostropestu plamistego i odpady zielone pochodzące z uprawy pomidorów (jako przedstawiciele biomasy odpadowej). Kolejne z rozdziałów części badawczej zostały poświęcone dokładnemu przedstawieniu procedury wytwarzania biowęgla z wyżej wymienionych surowców oraz opisowi technik analitycznych wykorzystanych do charakterystyki fizykochemicznej zarówno materiałów wyjściowych, jak i poszczególnych produktów konwersji, wśród których znalazły się między innymi: analiza techniczna i elementarna, porozymetria rtęciowa, niskotemperaturowa sorpcja azotu, spektroskopia FT-IR, skaningowa mikroskopia elektronowa, atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej, a także oznaczenie pH wyciągów wodnych, wyznaczenie ciepła spalania, czy też testy wytrzymałościowe.

Najbardziej wartościowy fragment części eksperymentalnej stanowią w moim odczuciu Rozdziały 3.4.1; 3.4.2; 3.4.3 oraz 3.4.4, w których to Doktorant przedstawił badania

nad możliwościami praktycznego wykorzystania wytworzonych przez niego biowęgla, obejmujące między innymi:

- szeroko zakrojone testy sorpcyjne na przykładzie jonów chromu, uwzględniające zbadanie zarówno kinetyki, jak i statyki sorpcji z roztworów wodnych oraz porównanie uzyskanych danych eksperymentalnych z licznymi modelami adsorpcji, takimi jak: model pseudo-pierwszorzędowy, pseudo-drugorzędowy, Elovicha, Banghama oraz Langmuira i Freundlicha;

- wytworzenie serii węgla aktywnych na drodze aktywacji chemicznej oraz ich dalsze wykorzystanie jako sorbentów do usuwania pestycydów, na przykładzie izoproturonu;

- zbadanie przydatności uzyskanych biowęgla do celów energetycznych w oparciu o wartość ciepła spalania, wskaźnik zagęszczenia energetycznego oraz wydajność energetyczną;

- ocenę przydatności wybranych biowęgla jako stymulatorów kiełkowania roślin na przykładzie nasion rzodkiewki.

Wyniki tych działań zostały przedstawione i dogłębnie zinterpretowane w kolejnej części dysertacji, zatytułowanej „Wyniki i dyskusja”. Po lekturze części badawczej dysertacji, mogę z pełnym przekonaniem stwierdzić, że została ona starannie zaplanowana przez Autora i bardzo rzetelnie zrealizowana, a sposób przedstawienia przeprowadzonych badań jest przejrzysty i zrozumiały. Warto też nadmienić, iż prezentacja uzyskanych wyników w formie licznych tabel i rysunków w znacznym stopniu ułatwia ich interpretację podczas lektury, co jest szczególnie istotne z punktu widzenia potencjalnego czytelnika. Należy też zaznaczyć, iż zebrany przez Doktoranta materiał doświadczalny prezentuje nie tylko interesujące walory poznawcze, ale także wysoką wartość merytoryczną, a zaproponowane badania aplikacyjne mogą w niedalekiej przyszłości zostać wdrożone w praktyce.

Reasumując, do najważniejszych osiągnięć rozprawy doktorskiej przygotowanej przez mgr. inż. Jakuba Mokrzyckiego należy zaliczyć przede wszystkim:

- Wykazanie, że poprzez mało skomplikowaną i co szczególnie istotne, mało uciążliwą dla środowiska naturalnego obróbkę termochemiczną różnych kategorii biomasy, możliwe jest

wytworzenie szerokiej gamy nowych materiałów węglowych o bardzo zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych, a co za tym idzie różnorodnych możliwościach zastosowania praktycznego.

– Otrzymanie serii biowęgli wykazujących dość wysoką skuteczność w usuwaniu jonów Cr(III) z układów jednoskładnikowych oraz zaproponowanie mechanizmu sorpcji tych jonów.

– Wytworzenie serii węgla aktywnych o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej oraz wybitnie mikroporowatym charakterze tekstury, charakteryzujących się przy tym bardzo wysokimi pojemnościami sorpcyjnymi wobec bardzo niebezpiecznego herbicydu, jakim jest izoproturon.

– Wytypowanie odpowiednich prekursorów i warunków obróbki termochemicznej biomasy, umożliwiających uzyskanie biowęgli o korzystnych wskaźnikach zagęszczenia energetycznego oraz wysokich wartościach ciepła spalania (kształtujących się na poziomie zbliżonym do niektórych z węgla kopalnych).

– Wykazanie przydatności niektórych z wytworzonych biowęgli (zwłaszcza tych o wysokim udziale domieszek mineralnych w strukturze) jako potencjalnych stymulatorów kiełkowania nasion, na przykładzie rzodkiewki.

Jak powszechnie wiadomo, obowiązkiem każdego z recenzentów jest wskazanie zarówno mocnych stron ocenianej dysertacji, jak również wszelkiego rodzaju nieprawidłowości, nieścisłości lub kwestii dyskusyjnych, których nie sposób uniknąć podczas opracowywania obszernego materiału badawczego. W trakcie lektury rozprawy doktorskiej przygotowanej przez mgr. inż. Jakuba Mokrzyckiego nasunęło mi się kilka drobnych uwag, wątpliwości oraz sugestii, które pozwoliłem sobie przedstawić poniżej:

– W Tabeli 1 przedstawionej na str. 11 należałoby doprecyzować o jaki [%] konkretnie chodzi. Czy jest to procent masowy czy może atomowy? Ta sama uwaga dotyczy fragmentu tekstu o ilości tlenu w atmosferze gazu nośnego (zamieszczonym poniżej Tabeli 1), gdzie można mieć do czynienia np. z % objętościowym.

– Na str. 16 padło niezbyt zrozumiałe dla mnie sformułowanie: „...*biowęgiel otrzymany w procesie szybkiej pirolizy charakteryzuje się niższą powierzchnią właściwą (S_{BET}) oraz małą powierzchnią porów.*” Czy Autor nie miał tu raczej na myśli małej objętości porów?

– Na stronie 31, wśród aktywatorów używanych podczas aktywacji chemicznej Doktorant wymienił między innymi HNO_3 i H_2O_2 (bez stosownych odnośników literaturowych), które jak wiadomo z literatury przedmiotu są zazwyczaj używane jako czynniki utleniające, służące do wygenerowania tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni adsorbentów węglowych.

– Jedna z reakcji przedstawionych w Tabeli 5 (str. 32) została źle zbilansowana. Prawidłowa wersja powinna wyglądać następująco:



– Proszę sprecyzować jakiego rodzaju młynków użyto podczas rozdrabniania biomasy do uziarnienia $< 0,4$ mm?

– W opisie procedury toryfikacji i pirolizy (str. 44) brakuje informacji na temat szybkości narostu temperatury podczas tych procesów. Nie zauważyłem również żadnego uzasadnienia, dlaczego wśród warunków termicznych procesu pirolizy pominięto temperaturę 700 °C.

– Według mnie wzór na obliczanie zawartości popiołu powinien wyglądać następująco:

$$A^a = \frac{m_2 - m_3}{m_1 - m_3} \cdot 100 \%$$

– Proszę o wyjaśnienie, dlaczego zawartość tlenu O^{diff} była obliczana na dwa różne sposoby oraz na jakiej podstawie za wartość graniczną przyjęto zawartość substancji mineralnej na poziomie 17 % mas.?

– Szkoda, że Autor rozprawy analizę grup tlenowych w otrzymanych materiałach węglowych oparł jedynie na badaniach w podczerwieni. W przyszłości warto byłoby rozważyć wykorzystanie do tego celu rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej, miareczkowania potencjometrycznego lub przynajmniej metodę selektywnego zobojętniania grup funkcyjnych wg Boehma.

– Badania opisane w rozdziale 3.3.9 nie są metodą wyznaczania pH_{pzc} jak twierdzi Autor, tylko równowagowego pH wodnej zawiesiny węgla (określanego również mianem pH wyciągu wodnego węgla).

– Proszę o krótkie uzasadnienie na jakiej podstawie do testów sorpcyjnych wobec jonów Cr(III) wybrano roztwór o stężeniu początkowym równym 300 mg/dm^3 i pH roztworu wynoszące 5? To samo dotyczy wyboru temperatury i wzajemnego stosunku wagowego czynnik aktywujący : biowęgiel zastosowanych podczas aktywacji chemicznej. Czy oparto się na danych literaturowych uzyskanych dla innych biowęgla, czy też może wykonano jakieś badania wstępne w tym kierunku?

– Proszę o wyjaśnienie czy podczas badań kinetyki sorpcji jonów chromu (w przypadku biowęgla), jak również izoproturonu (w przypadku węgla aktywnych) próbki analitu po upływie kolejnych odstępów czasu były pobierane z tej samej kolby, czy też przygotowano serię równoległych układów adsorbent-adsorbat?

– W przyszłości warto byłoby porównać pojemności sorpcyjne uzyskiwane dla wytwarzanych biowęgla oraz węgla aktywnych z innymi materiałami opisanymi dotąd w literaturze przedmiotu, a zwłaszcza adsorbentami komercyjnymi dedykowanymi do tego typu zastosowań.

– W Tabeli 9 należałoby również podać zawartość tlenu w poszczególnych prekursorach.

– Przy omawianiu widm FTIR poprawnym jest stosowanie określenia „pasma”, a nie „piki”.

– W Tabeli 18 zamiast pH (które nie jest parametrem teksturalnym) należałoby podać wartość średniego rozmiaru porów dla otrzymanych węgla aktywnych.

– Legenda dołączona do Tabeli 24 (str. 114) oprócz właściwych danych, zawiera również opis wartości, które nie zostały w niej przedstawione.

– W pracy występują również drobne błędy językowe, stylistyczne oraz tzw. „literówki”.

Należy jednak wyraźnie podkreślić, że przedstawione powyżej uwagi, pytania oraz sugestie nie umniejszają w istotnym stopniu wysokiej wartości merytorycznej zaprezentowanych wyników, a przede wszystkim nie wpływają na bardzo pozytywną ocenę recenzowanej dysertacji. Każdy z celów badań wyznaczonych przez Autora został w pełni zrealizowany, a uzyskane wyniki wykazują istotne elementy nowości naukowej, dzięki czemu stanowią bardzo solidny materiał wyjściowy do przygotowania kolejnych publikacji i dalszych badań.

Wniosek końcowy:

Biorąc pod uwagę powyższe fakty stwierdzam jednoznacznie, że Pan mgr. inż. Jakub Mokrzycki posiada istotną wiedzę teoretyczną w ramach reprezentowanej dziedziny naukowej, wykazał się także znaczną umiejętnością do samodzielnego prowadzenia badań naukowych, a przygotowana przez niego dysertacja zatytułowana „Biowęgle wytwarzane metodami termochemicznej konwersji biomasy do zastosowań sorpcyjnych, energetycznych i nawozowych” spełnia kryteria stawiane pracom doktorskim, wymienione w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668).

W związku z powyższym wnioskuję do Komisji do Spraw Stopni Naukowych w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna w Politechnice Wrocławskiej o przyjęcie pracy oraz przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, mając na uwadze ogromny nakład wykonanej pracy eksperymentalnej, bardzo krótki czas realizacji badań, a przede wszystkim znaczny potencjał aplikacyjny uzyskanych wyników oraz dorobek naukowy Doktoranta, wnioskuję również o wyróżnienie recenzowanej dysertacji.

