

Lublin, 05.11.2020 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Jakuba Mokrzyckiego
pt. „Biowęgle wytwarzane metodami termicznej konwersji biomasy do zastosowań
sorpcyjnych, energetycznych i nawozowych”.

Praca została wykonana pod kierunkiem dr. hab. inż. Piotra Rutkowskiego, prof. uczelni na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej.

Początki zastosowania biowęgla datuje się na czasy starożytne, kiedy to ok. 2500 lat temu rdzenni mieszkańcy dorzecza Amazonki wykorzystali węgiel drzewny do użyźniania gleby. Obecnie wytwarzanie biowęgla w procesach pirolizy, a także możliwości jego wszechstronnego zastosowania są przedmiotem wzmożonych badań zarówno w Polsce, jak i na świecie. Powstaje on głównie z biomasy, która została już wykorzystana przez człowieka i stanowi materiał odpadowy stwarzający problemy związane z jego składowaniem, a także zachodzącymi procesami gnicia. Te ostatnie skutkują niekontrolowaną emisją gazów cieplarnianych, takich jak dwutlenek węgla i metan. Surowcem do produkcji biowęgla może być każdy rodzaj biomasy, tj. trociny z obróbki drewna w tartakach, pozostałości po wycince drzew, rośliny energetyczne (np. miskant olbrzymi, wierzba energetyczna, słonecznik bulwiasty), biomasa z produkcji rolnej i hodowli zwierząt, pozostałości z przetwórstwa owocowo-warzywnego, a także biodegradowalne odpady komunalne i osady ściekowe. Proces beztlenowego uwęglania biomasy skutkuje związaniem węgla pierwiastkowego w stabilną strukturę, która nie generuje gazów cieplarnianych. Krąg potencjalnych zastosowań biowęgla stale się poszerza i obejmuje obszary związane głównie z rolnictwem, ochroną środowiska i różnymi gałęziami przemysłu. Wśród wielu korzyści wynikających z jego wykorzystania warto wymienić następujące: poprawa właściwości gleby poprzez zwiększanie jej żyzności oraz aktywności mikroorganizmów, ograniczenie emisji amoniaku (biowęgiel jako składnik kompostów), zmniejszenie emisji metanu i poprawa zdrowotności zwierząt (jako dodatek paszowy), alternatywa do paliw kopalnych (jako paliwo odnawialne), sekwestracja CO₂, usuwanie zanieczyszczeń organicznych i metali ciężkich (jako sorbent i materiał filtracyjny), źródło „zielonej energii” w elektronice (jako półprzewodnik i element baterii), a nawet działanie antybakteryjne i oczyszczające (jako składnik kosmetyków). Ta wielokierunkowość potencjalnych zastosowań biowęgla wynika przede wszystkim z jego specyficznych i unikatowych właściwości, między innymi takich jak stabilność struktury i składu chemicznego, korzystne parametry teksturalne (znacznie rozwinięta powierzchnia właściwa i porowatość), bardzo dobre zdolności sorpcyjne, wysoka retencja wody i duża gęstość nasypowa.

Tematyka badawcza rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Jakuba Mokrzyckiego bardzo dobrze wpisuje się we wspomniany powyżej nurt otrzymywania i wielokierunkowego

wykorzystania biowęgla. Obejmuje ona syntezę biowęgla na drodze toryfikacji i pirolizy biomasy roślinnej oraz biomasy z alg, a także określenie wpływu temperatury konwersji termochemicznej na właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów oraz wytypowanie optymalnych układów do badanych zastosowań. W trakcie pracy eksperymentalnej Autor ocenił możliwość zastosowania uzyskanych biowęgla do: usuwania jonów metali ciężkich z fazy wodnej na drodze adsorpcji jonów Cr(III), wytwarzania węgla aktywnych metodą aktywacji chemicznej przy użyciu stałego KOH oraz ich wykorzystania do separacji pestycydu – izoproturonu (IPU) z roztworów wodnych, pozyskiwania energii (bezdymne paliwa stałe), a także uzyskania efektywnego nawozu poprzez stymulację kiełkowania nasion rzodkiewki i wzrost zawartości chlorofilu w jej częściach zielonych. Biowęgla do poszczególnych obszarów zastosowań wybrano na podstawie zawartości substancji mineralnej i węgla pierwiastkowego.

W roli surowców wyjściowych do badań wytypowano cztery rodzaje biomasy: wodną (alga słodkowodna (A) i rogatek sztywny (R)), lignocelulozową szybkoorosnącą (miskant olbrzymi (Mi)), zdrewniałą (drewno olszy czarnej (OCD) i kwiaty olszy czarnej (OCK)) oraz odpadową (wytłoki z nasion ostropestu plamistego (OP) i zielone odpady po uprawie pomidora (P)). Na wstępie scharakteryzowano biomasę stosując analizę techniczną (zawartość wilgoci, związków lotnych, popiołu i węgla związanego z materią stałą), elementarną, składu chemicznego (zawartość celulozy, hemicelulozy i ligniny), składu popiołu (technika ICP OES) oraz wytrzymałościową. Procesy toryfikacji prowadzono w temperaturach 250 i 300 °C, natomiast pirolizy – w temperaturach 400, 500, 600 i 800 °C. Właściwości fizykochemiczne uzyskanych biowęgla opisano przy użyciu analizy technicznej, wytrzymałościowej i elementarnej, technik FTIR, SEM i porozymetrii rtęciowej, a także poprzez pomiar pH wyciągów wodnych. W przypadku węgla aktywnych zastosowano metodę adsorpcji-desorpcji azotu oraz wyznaczono pH wyciągów wodnych. Z kolei badania potencjalnych zastosowań otrzymanych materiałów obejmowały określenie kinetyki (modele pseudo-pierwszorzędowy, pseudo-drugorzędowy, Elovicha, Banghama i ewentualnie Webera-Morrisa) oraz wielkości (metoda statyczna) i mechanizmu adsorpcji (modele Langmuira i Freundlicha) jonów chromu(III) na powierzchni biowęgla, a także izoproturonu na powierzchni węgla aktywnego. Ustalono również właściwości energetyczne biowęgla (poprzez wyznaczenie ciepła spalania, wskaźnika zagęszczenia energetycznego i wydajności energetycznej) oraz ich zdolności do stymulowania kiełkowania nasion rzodkiewki z użyciem statystycznej analizy danych (długość kiełków i zawartość chlorofilu).

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Jakuba Mokrzyckiego liczy 142 strony, z czego na część literaturową przypada 32 strony. Autor poświęcił ją charakterystyce biomasy roślinnej, przeglądowi termochemicznych metod jej konwersji (takich jak toryfikacja, piroliza, procesy hydrotermalne, zgazowanie i spalanie), a także prezentacji głównych kierunków zastosowań biowęgla otrzymanych w procesach toryfikacji i pirolizy. Ten fragment pracy napisany jest w sposób logiczny, spójny, wyczerpujący i przejrzysty, co świadczy o szerokiej wiedzy Doktoranta z tej dziedziny. Dokonał On obszernego przeglądu literaturowego, na który składają się 132 pozycje bibliograficzne. O dużej aktualności problemu badawczego, jaki został zdefiniowany i

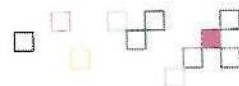


rozwiązany przez Autora w toku przeprowadzonych eksperymentów świadczy fakt, że w większości są to doniesienia z ostatnich lat opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych. Mam jednak pewne drobne uwagi i sugestie dotyczące tej części rozprawy. Przede wszystkim pewnym mankamentem pracy jest brak wstępu, który w mojej ocenie jest konieczny w tego typu opracowaniach. Powinien on zawierać krótkie wprowadzenie w tematykę badawczą, związane zdefiniowanie celu pracy oraz uzasadnienie wyboru problemu badawczego w kontekście istniejącego stanu wiedzy. Wprawdzie Autor omawia szeroko te kwestie w dalszych częściach pracy, jednak pożądanym rozwiązaniem byłoby krótkie zasygnalizowanie ich we wstępie rozprawy.

Autor stosuje termin „wiązania β -1-4 glikozydowe”, a poprawny zapis jest następujący: „wiązania β -1,4-glikozydowe”). W tekście pojawiają się też nieliczne błędy stylistyczne w sformułowaniach typu: „zwiększoną szansę emisji” (powinno być „większe prawdopodobieństwo emisji”), „o negatywnie naładowanej powierzchni” (powinno być „o ujemnie naładowanej powierzchni”), „wysokie powierzchnie właściwe” (powinno być np. „znacznie rozwinięte powierzchnie właściwe”), „większa doza sorbentu” (powinno być „większa masa/naważka sorbentu”) czy też „teksturę porowatą” (powinno być: „strukturę porowatą” lub po prostu „porowatość”).

Część badawczą Autor poprzedził krótką prezentacją celów rozprawy doktorskiej, które sprecyzował dokładnie w czterech punktach. Następnie przedstawił wykorzystywane materiały i metody ich charakterystyki na wszystkich etapach syntezy, począwszy od surowców, poprzez biowęgle, aż do węgla aktywnych. Najbardziej wartościowy i najciekawszy w mojej ocenie jest fragment pracy dotyczący prezentacji wyników i ich dyskusji. Na 65 stronach zawarto wnikliwą analizę uzyskanych danych oraz zależności zarówno w odniesieniu do substancji wyjściowych, jak i poprzez ocenę możliwości wykorzystania wytworzonych z nich biowęgla jako sorbentów jonów Cr(III). Następnie Autor skupił się na opisie biowęgla jako prekursorów węgla aktywnych, a szczególnie określeniu wpływu temperatury karbonizacji na rozwinięcie powierzchni właściwej uzyskanych węgla aktywnych. W dalszej kolejności scharakteryzowano zdolności adsorpcyjne tych ostatnich materiałów w odniesieniu do izoproturonu. Ważnym elementem prezentacji i dyskusji wyników były fragmenty poświęcone właściwościom energetycznym biowęgla i ocenie ich przydatności jako stymulatorów wzrostu roślin. Lekturę tej części pracy znacznie ułatwiają liczne zestawienia danych w tabelach oraz bardzo dobrej jakości kolorowe rysunki, wykresy i diagramy.

W rozdziale *Podsumowanie i wnioski* poprawnie sformułowano najważniejsze konkluzje wynikające z przeprowadzonych doświadczeń. Końcowe fragmenty rozprawy zawierają spis cytowanej literatury oraz prezentację dorobku naukowego Doktoranta. Dwa lata intensywnej pracy badawczej zaowocowały opublikowaniem 5 artykułów naukowych w czasopismach fachowych (z czego 4 dotyczą bezpośrednio tematyki związanej z rozprawą doktorską) oraz prezentacją dwóch komunikatów na konferencji międzynarodowej. Sumaryczny IF prac objętych doktoratem wynosi 11,667, natomiast IF wszystkich prac jest równy 16,218. Uważam, że jest to



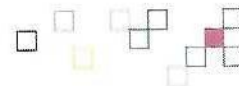
bardzo dobry rezultat, biorąc pod uwagę stosunkowo krótki czas realizacji badań oraz nierzadko długi proces publikacji artykułu.

Przedstawiony przez Pana mgr. inż. Jakuba Mokrzyckiego materiał doświadczalny i dyskusja uzyskanych wyników wnosi znaczący element nowości naukowej w obecny stan wiedzy. Wszystkie postawione cele pracy zostały poprawnie i w pełni zrealizowane. Przeprowadzone badania odznaczają się oryginalnością, a ich rezultaty wskazują na duży potencjał uzyskanych biowęgla i węgla aktywnych, w aspekcie ich wszechstronnego zastosowania w praktyce. Jest to niezwykle istotne z punktu widzenia stale rosnącego zapotrzebowania na nowe rozwiązania przyjazne środowisku naturalnemu, co skłania do zagospodarowania uciążliwych odpadów i ich ponownego wykorzystania w różnych dziedzinach działalności człowieka. Za najważniejsze i najbardziej wartościowe osiągnięcia recenzowanej rozprawy doktorskiej uważam:

- 1) przeprowadzenie syntezy biowęgla metodą toryfikacji i pirolizy z wykorzystaniem różnych rodzajów biomasy roślinnej i biomasy z alg, stanowiącej bardzo często materiał odpadowy lub powodującej eutrofizację zbiorników wodnych,
- 2) wykazanie skuteczności biowęgla o wysokiej zawartości substancji mineralnej w procesie usuwania jonów Cr(III) z roztworów wodnych oraz wyjaśnienie mechanizmów tego procesu,
- 3) zdefiniowanie najbardziej korzystnych warunków temperaturowych karbonizacji biowęgla o niskiej zawartości substancji mineralnej i wysokiej zawartości węgla pierwiastkowego, które gwarantują znaczne rozwinięcie powierzchni właściwej węgla aktywnych uzyskanych na drodze aktywacji chemicznej przy użyciu KOH oraz wskazanie pozytywnego wpływu na ten proces wysokiej zawartości hemicelulozy w biomacie,
- 4) udowodnienie przydatności otrzymanych węgla aktywnych w usuwaniu izoproturonu – herbicydu działającego toksycznie na organizmy wodne,
- 5) wytypowanie spośród biowęgla o wysokiej zawartości węgla pierwiastkowego materiałów o najbardziej korzystnych wskaźnikach zagęszczania energetycznego oraz wysokich wartościach ciepła spalania,
- 6) wykazanie efektywności biowęgla o wysokiej zawartości substancji mineralnej w procesie stymulacji kiełkowania nasion rzodkiewki oraz wskazanie na ich możliwe działanie fitotoksyczne.

W czasie lektury fragmentów rozprawy doktorskiej dotyczących prezentacji materiałów oraz metod badawczych, a także przedstawienia i interpretacji wyników, nasunęły mi się pewne uwagi, wątpliwości i pytania. Dotyczą one poniższych zagadnień.

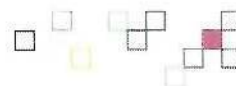
- 1) Autor stosuje pojęcie pH_{pzc} (określając je jako punkt zubożenia powierzchni) w odniesieniu do wartości pH jaką uzyskał po zalaniu odpowiedniej naważki biowęgla wodą destylowaną, po wytrząsaniu próbki przez 24 godziny. Według mnie poprawne określenie tej wartości to pH wyciągu wodnego, natomiast skrót pzc oznacza punkt ładunku zerowego powierzchni (od angielskiej nazwy: point of zero charge). Punkt ten





przypada przy takiej wartości pH (stąd pH_{pzc}), przy której całkowity ładunek powierzchni ciała stałego jest równy zero, tzn. stężenia grup powierzchniowych naładowanych dodatnio i ujemnie są takie same. Wartość pH_{pzc} można wyznaczać różnymi metodami, np. z użyciem techniki miareczkowania potencjometrycznego. Literatura, a także moje własne badania potwierdzają, że wartości pH_{pzc} uzyskiwane dla biowęgla, czy też węgla aktywnych nie są tożsame z wartościami pH ich wyciągów wodnych.

- 2) Przytaczane równania modeli kinetycznych adsorpcji, a także modeli Langmuira oraz Freundlicha używanych do opisu jej mechanizmu, powinny być opatrzone odpowiednimi odnośnikami literaturowymi.
- 3) Czym się kierowano dobierając naważkę biowęgla do pomiarów adsorpcji jonów Cr(III)? Autor podaje wartości: 0,2 g w odniesieniu do badań kinetycznych oraz 0,04g - do badań statycznych. To samo pytanie odnosi się także do naważki węgla aktywnych (10 mg) wykorzystywanej w przypadku adsorpcji izoproturonu.
- 4) Podobna uwaga dotyczy powodów wyboru wartości pH równej 5, w której prowadzono proces adsorpcji jonów chromu(III). Wiąże się to oczywiście z możliwością wytrącania wodorotlenku chromu(III) w roztworach o wyższym pH, ale dlaczego nie wytypowano do badań np. pH 3, czy 4? Warto byłoby sprawdzić efektywność procesu adsorpcji jonów Cr(III) w funkcji pH roztworu w zakresie niższych wartości pH, w których nie obserwuje się procesu wytrącania osadu i na tej podstawie określić najbardziej korzystne warunki adsorpcji.
- 5) Autor stwierdza na str. 81, że „wytrącanie się osadu $Cr(OH)_3$, było także mechanizmem usuwania jonów chromu, szczególnie dla biowęgla wytworzonych w temperaturach powyżej $600^{\circ}C$ – zasadowe pH (powyżej 8) po adsorpcji jonów Cr(III)”. Uważam, że w celu określenia możliwości usuwania jonów metalu na drodze adsorpcji (a taki był jeden z celów pracy) należy prowadzić eksperymenty przy stałej wartości pH, która jednocześnie gwarantuje brak wytrącania wodorotlenku metalu. W tym konkretnym przypadku należało kontrolować pH roztworu w czasie procesu i utrzymywać je na stałym poziomie. W związku z tym dla próbek, dla których pH w czasie adsorpcji wzrastało znacznie, ubytek stężenia adsorbentu z roztworu nie był wynikiem tylko jego adsorpcji, ale również strącania. W takich przypadkach stosowanie różnych modeli adsorpcji nie jest do końca uzasadnione.
- 6) Zdaję sobie sprawę, że zakres przeprowadzonych prac doświadczalnych był bardzo szeroki, ale w przyszłości warto rozważyć wykonanie pomiarów desorpcyjnych, gdyż możliwość regeneracji określonego adsorbentu jest ważnym kryterium jego praktycznego zastosowania.
- 7) Analizując i interpretując wyniki badań adsorpcyjnych izoproturonu na powierzchniach wybranych węgla aktywnych Autor wskazał na istotną rolę chemisorpcji w tym procesie. W celu precyzyjnego określenia mechanizmu wiązania cząsteczek herbicydu z grupami powierzchniowymi adsorbentu warto określić ich stężenia i rodzaje. Można w tym celu

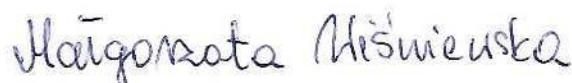


zastosować metody oparte na miareczkowaniu przy użyciu różnych odczynników (w zależności od rodzaju oznaczanych grup), a także metody analizy termicznej połączonej z detekcją produktów gazowych powstających podczas rozkładu próbki.

Powyższe uwagi nie wpływają jednak na ogólną pozytywną ocenę jakości przeprowadzonych badań i nie umniejszają wartości merytorycznej prezentowanych rezultatów. Zawierają one także pewne sugestie, które mogą być uwzględnione w planowaniu przyszłych badań.

Na podstawie przeprowadzonej analizy rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Jakuba Mokrzyckiego stwierdzam, że recenzowana praca jest oryginalnym i wartościowym opracowaniem, które stanowi znaczące rozszerzenie wiedzy w dziedzinie otrzymywania, charakterystyki i wykorzystania biowęgla oraz węgla aktywnych w różnych obszarach działalności człowieka. Na uwagę zasługuje niezwykle szeroki zakres wykonanej pracy doświadczalnej, a także umiejętność interpretacji danych uzyskanych przy zastosowaniu różnych technik pomiarowych. Wskazuje to na solidne podstawy naukowe Autora, a także nowoczesne podejście do postawionego problemu badawczego. Dodatkowo, tematyka pracy bardzo dobrze wpisuje się w realizowane aktualnie strategie zagospodarowania biomasy, czego rezultatem są podejmowane obecnie coraz częściej inicjatywy biowęglowe.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Jakuba Mokrzyckiego spełnia kryteria określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668). Na tej podstawie wnioskuję do Komisji do Spraw Stopni Naukowych w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna w Politechnice Wrocławskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę aktualność tematyki badawczej, jej duży zakres, wysoką jakość prezentowanych wyników oraz ich istotny wkład w istniejący stan wiedzy, a także znaczącą aktywność naukową Pana mgr. inż. Jakuba Mokrzyckiego składam wniosek o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej.



Prof. dr hab. Małgorzata Wiśniewska

