

Poznań, 30.04. 2022 r.

Prof. dr hab. Zenon Foltynowicz
Profesor emeritus Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Kamili Masłowskiej
pt. „ *Opracowanie i optymalizacja metody wyodrębniania substancji humusowych
z wybranych frakcji węgla brunatnych* ”

przygotowana

na zlecenie Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Od lipca 2022 r. w Unii Europejskiej zaczną obowiązywać nowe przepisy ws. produktów nawozowych. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady Europejskiej (z 25 czerwca 2019 r.) w sprawie udostępniania na rynku UE produktów nawozowych zastąpiło rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) o nawozach z 2003 r., i objęło wszystkie rodzaje nawozów (mineralne, organiczne) oraz inne produkty nawozowe. Rozporządzenie jest częścią unijnego planu działania dotyczącego gospodarki o obiegu zamkniętym; harmonizuje normy dotyczące nawozów uzyskiwanych z surowców organicznych lub wtórnych w UE i stwarza nowe możliwości ich produkcji i sprzedaży na dużą skalę zgodnie z modelem gospodarki o obiegu zamkniętym. Dzięki nowym rozwiązaniom legislacyjnym rynek UE otwiera się na nawozy z bioodpadów i nawozy organiczne, w tym m.in. substancje próchnicowe/humusowe. Substancje próchnicowe to wyjątkowy rodzaj związków organicznych, które w ostatnich czasach budzą coraz większe zainteresowanie chemików. Ze względu na swoje właściwości stwarzają znakomite perspektywy przed współczesnym rolnictwem i sadownictwem, wpisującym się jednocześnie w filozofię poszanowania środowiska naturalnego. Mimo, że historia badań nad substancjami próchnicowymi sięga prawie dwustu pięćdziesięciu lat, to substancje te nadal stanowią wyzwanie dla chemików ze względu na nieprzewidywalność właściwości chemicznych i fizycznych oraz trudności w ich wydzieleniu z materiałów wyjściowych.

Recenzowana praca podejmuje ważne zagadnienie dotyczące optymalizacji metody pozyskiwania substancji humusowych z węgla brunatnego. Odnosząc się do aktualności podjętego tematu rozprawy, należy zauważyć, że wpisuje się on w najnowsze strategie Unii Europejskiej w zakresie produktów nawozowych.

Praca powstała pod opieką naukową Pana Profesora Włodzimierza Urbaniaka, uznanego specjalisty w zakresie badań nad innowacyjnymi technologiami z zakresu szeroko rozumianej ochrony środowiska.

Tytuł przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej Pani mgr Kamili Masłowskiej „*Opracowanie i optymalizacja metody wyodrębniania substancji humusowych z wybranych frakcji węgla brunatnych*” budzi pewną wątpliwość czy oddaje dokładnie treści rozprawy. Mianowicie w tytule jest „optymalizacja metody”, podczas gdy w pracy wielokrotnie stosuje się pojęcie technologii. Już w samym celu pracy czytamy: „Podstawowym celem doktoratu wdrożeniowego było opracowanie założeń technologii otrzymywania substancji humusowych z węgla brunatnego.....”, dalej: „Założono, że stworzona technologia powinna być korzystna

pod względem ekonomicznym oraz środowiskowym.” Między optymalizacją metody a opracowaniem założeń technologii jest znaczna różnica. Proszę o wyjaśnienie tej niespójności.

Praca składa się z 10 rozdziałów, przy czym Wstęp zwykle nie jest numerowany (plus bibliografia, Streszczenia i wykazy tabel oraz rysunków) zawartych na 161 stronach. Praca zredagowana jest w klasycznym układzie z podziałem na część teoretyczną i eksperymentalną. Ta pierwsza stanowi ok. 20% pracy. Nasuwa się pytanie czy podrozdział „Wprowadzenie do badań przemysłowych „ z Części eksperymentalnej nie powinien znaleźć się w Części teoretycznej?

W dwóch pierwszych rozdziałach części teoretycznej Autorka charakteryzuje w oparciu o dostępne materiały: trzy teorie powstawania substancji humusowych, właściwości fizykochemiczne substancji humusowych, wykorzystanie substancji humusowych (podrozdziały 3.4 i 3.6 mogłyby być połączone) oraz opisano węgiel brunatny. Przedstawiony materiał świadczy o dobrej znajomości problematyki przez Doktorantkę. Omówienie jest dość wyczerpujące, chociaż warto byłoby poruszyć problematykę rejestracji kwasów huminowych w systemach ECHA i REACH. Proszę o informację, czy podlegają one wymogowi rejestracji.

W punkcie 3.5 *Stan techniki opisany w bazach patentowych* Doktorantka podjęła wykonanie analizy typu patent landscape, prawdopodobnie w celu dokonania studium wykonalności (feasibility study). Podrozdział ten, aczkolwiek niezbędny w pracy, nie należy do silnych stron dysertacji ze względu na np. takie sformułowania jak „Analizę wykonano w oparciu o Konwencję Związkową Paryską” i inne akty prawne dotyczące ochrony własności przemysłowej.

Moim zdaniem w części teoretycznej brakuje rozdziału poświęconego problemom powiększania skali procesów technologicznych, które de facto Doktorantka realizuje w części badawczej, ale wiele elementów z tego obszaru nie zostało uwzględnione a doktorat jest wdrożeniowy.

Część teoretyczna pracy świadczy o dobrej znajomości przez Doktorantkę prezentowanej problematyki i stanowi dobre wprowadzenie do *Części doświadczalnej*, chociaż zabrakło w niej teorii odnośnie powiększania skali procesów technologicznych.

Cel pracy

Cel pracy brzmiący następująco: „*Podstawowym celem doktoratu wdrożeniowego było opracowanie założeń technologii otrzymywania substancji humusowych z węgla brunatnego....*” oraz cztery cele cząstkowe zostały sformułowane w rozdziale 2. Cel pracy. Można je uznać za poprawnie sformułowane. Jednakże w części badawczej pojawia się nieco inne sformułowanie celu pracy, mianowicie: ” *Celem badań prowadzonych w ramach doktoratu wdrożeniowego była weryfikacja przedstawionych założeń technologicznych oraz zaproponowanie rozwiązań bardziej optymalnych, z pominięciem słabych punktów proponowanej technologii.*” Proszę o sprecyzowanie korelacji między tymi dwoma nieco różnymi sformułowaniami celu tego doktoratu wdrożeniowego.

Część doświadczalna

Wykorzystując dotychczasowe spore doświadczenie grupy badawczej Prof. Włodzimierza Urbaniaka, Pani mgr Masłowska podejmuje w swoim doktoracie wdrożeniowym wyzwanie w postaci udoskonalenia sposobu wytwarzania kwasów huminowych z węgla brunatnych według technologii chronionej patentem PL216479B1. Mimo, że jak podaje Doktorantka: „Z treści patentu wynika, iż powyższy sposób wytwarzania kwasów huminowych wymaga nieskomplikowanej instalacji technologicznej oraz daje możliwość zastosowania go w skali przemysłowej”, to była w stanie, po przeanalizowaniu proponowanych rozwiązań, zweryfikować założenia technologii oraz zidentyfikować jej punkty krytyczne. Proszę wyjaśnić różnicę w ilości punktów krytycznych zaznaczonych na Rys. 16. – cztery a sześcioma wymienionymi w tekście.

Krytyczna analiza opatentowanej technologii pozwoliła opracować plan badań, który przewidywał:

- opracowanie metod oceny jakości surowca oraz przygotowania go do ekstrakcji,
- opracowanie metod otrzymywania kwasów huminowych w postaci soli,
- zbadanie właściwości otrzymanych produktów,
- wskazanie możliwości efektywnego wykorzystania otrzymanych produktów.

Część badawcza pracy obejmuje rozdział 6. Materiały i metody, rozbudowany rozdział 7. Wyniki badań laboratoryjnych wraz z analizą statystyczną, rozdział 8. Badania w skali pilotażowej, rozdział 9. Porównanie jakości wytworzonych soli potasowych kwasów huminowych z produktami dostępnymi na rynku oraz Podsumowanie i wnioski (wskazane, aby wnioski stanowiły osobny podrozdział).

Z uwagi na tematykę i cel recenzowanej pracy opisy metodyk pomiarów właściwości fizyko-chemicznych zarówno próbek węgla brunatnego (6.1), oceny zawartości kwasów huminowych w próbkach węgla brunatnego (6.2) jak i analizy otrzymanych preparatów frakcji kwasów huminowych (6.3) są bardzo ważne, gdyż wprowadzają czytelnika w koncepcję metod i prowadzonych oznaczeń. Zastosowane metodyki można by uznać za właściwe, jednakże szkoda, że niektóre procedury nie zostały wykonane zgodnie ze stosownymi normami ISO. Dla przykładu „Ocenę zawartości kwasów huminowych w próbkach węgla brunatnego wykonywano zmodyfikowaną metodą ekstrakcyjno – wagową uproszczoną”, podczas gdy dostępne są metody ISO do oznaczania ilościowego substancji humusowych w próbkach stałych (ISO 12782-4) i ciekłych (ISO 12782-5). W rozdziale 6. powinny być również scharakteryzowane zastosowane metody analizy statystycznej a nie dopiero w rozdz. 7. wraz z wynikami badań.

Opracowanie wyników.

Doktorantka przeprowadziła szeroko zakrojone badania w skali laboratoryjnej, na które składało się **360 przypadków ekstrakcji** kwasów huminowych otrzymanych metodą ekstrakcyjno-wagową uproszczoną. Pytanie: czy ta metoda to nie jest po prostu ługowanie? Być może można by uniknąć tylu eksperymentów, gdyby już na początku badań zastosować np. macierzową metodę planu doświadczenia? Wyniki tych eksperymentów zostały

wprawdzie wykorzystane w szeroko przeprowadzonej analizie statystycznej, która pozwoliła określić optymalne parametry prowadzenia procesu ługowania w większej skali niż laboratoryjna.

W pierwszym etapie badań Doktorantka na podstawie wydajności ekstrakcji dokonała wyboru węgle do dalszego etapu badań. W drugim etapie wykonała szczegółową charakterystykę próbek surowca oraz wytworzonych z niego ekstraktów. W trzecim etapie przeprowadziła szereg (360) ekstrakcji w skali laboratoryjnej. Wyniki tych eksperymentów stanowiły podstawę do opracowania modelu statystycznego procesu. Wnioski z analizy statystycznej pozwoliły przeprowadzić eksperymenty na pilotażowej linii technologicznej co należy uznać za jedno z głównych osiągnięć recenzowanego doktoratu wdrożeniowego.

Na uwagę zasługuje również wykonanie analizy porównawczej otrzymywanych soli potasowych kwasów huminowych z produktami handlowymi, która wykazała nie tylko ich bardzo dobre parametry jakościowe lecz również ich przewagę nad rynkowymi. Ponadto preparaty te sprawdziły się jako napełniacze tworzyw sztucznych oraz przydatne do celów nawozowych.

Pracę kończy Podsumowanie i wnioski, zamieszczono również Streszczenie. Wnioski w większości zostały sformułowane poprawnie, chociaż wnioski 3 i 5 nie wynikają bezpośrednio z przeprowadzonych badań.

Z racji funkcji recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na następujące kwestie:

1. Doktorantka zamiennie używa pojęć efektywność („pozwoła uzyskać maksymalną efektywność”) oraz wydajność ekstrakcji (*Tabela 12. Wydajność ekstrakcji wybranych frakcji węgla brunatnych [%] w suchej masie (według wzoru 8)*). Proszę o wyjaśnienie, czy te dwa terminy można stosować zamiennie? W tym miejscu muszę zaznaczyć, że trudno ustalić, czy Doktorantka właściwie interpretuje wyniki testów, ponieważ prezentując w tabeli 12. *Wydajności ekstrakcji* powołuje się na wzór 8. Jednakże wzór 8 nie służy do określenia tego parametru, ale jak podaje Doktorantka na str. 58 do obliczania *Kwasowości ogólnej*, z kolei na str. 90 podaje „*KH – czyli zawartość kwasów huminowych w suchej masie próbki (obliczoną według wzoru 8)*), zatem wg jakiego wzoru liczono efekty ługowania?
2. Doktorantka w wielu miejscach stosuje znaczne skróty myślowe, np.
 - a) str. 53 *Materiał do badań został wyselekcjonowany na podstawie analiz fizyko - chemicznych przeprowadzonych na głębokości do 20m w głąb złoża.*
 - b) str. 60 *Widma przedstawione w pracy wykonano w programie Statistical3.*
 - c) str. 80 *Ogólna kwasowość jest niższa różnice obserwowane są w udziale poszczególnych grup, z przewagą grup karboksylowych nad fenolowymi.*
 - d) str. 101 *Ze względu na wdrożeniowy charakter pracy i aspekty ekonomiczne należy uznać za bezzasadne utrzymywanie czasu reakcji powyżej 12 godzin.*
3. Znacznym problemem dysertacji są sformułowania dotyczące efektywności ekonomicznej oraz środowiskowej opracowanej metody. Użyte w kilku miejscach takie stwierdzenia jak:
 - a) „*Założono, że stworzona technologia powinna być korzystna pod względem ekonomicznym oraz środowiskowym.*

b) Założeniem pracy było opracowanie technologii otrzymywania substancji humusowych z węgla brunatnego korzystnej pod względem ekonomicznym oraz środowiskowym.

c) Zgodnie z przyjętymi zasadami, proces produkcji powinien być wydajny, bezpieczny i przyjazny dla środowiska. Wskazane jest, aby procedura ekstrakcji była tania i niezawodna. Głównymi problemami powiększania skali produkcyjnej są koszty, bezpieczeństwo, wpływ na środowisko naturalne, łatwość prowadzenia procesu w skali technicznej.”

nie znajdują w pracy sparametryzowanego potwierdzenia, ponieważ:

- nie została wykonana środowiskowa weryfikacja technologii (ETV, Environmental Technology Verification) przez uprawnioną Jednostkę Weryfikującą, aby potwierdzić przez weryfikację deklarowaną sprawność ekologiczną proponowanej technologii;
- nie wykonano chociażby uproszczonej analizy ekonomicznej, przynajmniej określenia wewnętrznej stopy zwrotu IRR (Internal Rate of Return). Fakt, że technologia została uruchomiona w KWB Sieniawa nie znaczy, że jest ona opłacalna, lub , że nie można zwiększyć jej strony ekonomicznej, poszukując minimum funkcji $Ef = f(KI)$, tzn., Efektywność operacji / procesu - vs. koszty łączne (koszty inwestycyjne + operacyjne + inne).

4. Doktorantka donosi o przejściu ze skali laboratoryjnej do pilotażowej, jednakże nie precyzuje, który stopień osiągnęła ta technologia w skali TRL.
5. Powiększanie skali procesów ze skali laboratoryjnej do skali technicznej (procesowej), odbywa się poprzez wielkolaboratoryjną, ¼ techniczną, półtechniczną, zwanymi skalą „pilotażową”. W pracy pada sformułowanie „ Skala techniczno-doświadczalna pozwala uzyskać 10% zdolności produkcyjnej skali przemysłowej.” Czy można uznać, że taką zdolność uzyskano?

Podsumowanie

Przedstawioną do recenzji pracę doktorską Pani mgr Kamili Masłowskiej pt. „ *Opracowanie i optymalizacja metody wyodrębniania substancji humusowych z wybranych frakcji węgla brunatnych*” oceniałem przyjmując za główną podstawę spełnienie przez nią wymagań stawianych rozprawom doktorskim, biorąc pod uwagę następujące kryteria: tematyka rozprawy, cel, zastosowane metody badawcze, wnoszony element nowości, kompozycję i stronę warsztatową całej rozprawy oraz trafność wnioskowania.

Stwierdzam, że kryterium związane z **trafnością wyboru tematyki rozprawy**, z uwagi na jej aktualność i innowacyjność, zostało spełnione bez zastrzeżeń a założony cel pracy został osiągnięty w postaci praktycznego wdrożenia opracowanych założeń procesowych w KWB Sieniawa.

Odnosząc się do **kompozycji pracy** mogę stwierdzić, że jej konstrukcja jest poprawna. Proporcje pomiędzy częścią teoretyczną a badawczą w zasadzie zostały zachowane.

Oceniając **warstwę teoretyczną** rozprawy stwierdzam, że stanowi ona bardzo dobrą podstawę do uzasadnienia wyboru tematu, określenia celu pracy, analizy wyników i prognozowania. Świadczy również o dobrej znajomości problematyki przez Autorkę.

Brakuje jednakże rozdziału poświęconego problemom powiększania skali procesów technologicznych

Według mojej opinii, **stosowane metody badań** zostały dobrane prawidłowo i pozwoliły Autorce na realizację przedstawionych w pracy zamierzeń. Szkoda, że nie stosowano metod określonych w normach ISO.

Biorąc pod uwagę tzw. **stronę warsztatową** stwierdzam, że wyniki przeprowadzonych w pracy badań laboratoryjnych i ich analiza statystyczna dały podwaliny do powiększenia skali procesu i jego praktycznej weryfikacji w KWB Sieniawa. Doktorantka wykazała się dużą umiejętnością i profesjonalizmem przy opracowywaniu nowej metody ługowania substancji humusowych z wybranych frakcji węgla brunatnych .

Podsumowując eksperymentalną część dysertacji chciałabym podkreślić ogrom pracy włożonej przez mgr. Masłowską w realizację chociażby 360 ekstrakcji i wykazanie się przez nią wysokimi kompetencjami badawczymi.

Wnioski z analizy statystycznej oraz większość wniosków końcowych zostało sformułowane poprawnie.

Edycja – Praca od strony technicznej jest poprawna. Autorka cytuje łącznie 287 pozycji literaturowych, w tym wiele źródeł anglojęzycznych, co świadczy o bardzo dobrej orientacji w literaturze zagadnienia.

Konkluzja

W podsumowaniu chciałabym stwierdzić, że temat rozprawy dał Doktorantce szansę wykazania, że jest nie tylko wszechstronnie przygotowana do pracy naukowo-badawczej, lecz także potrafi samodzielnie zrealizować segment analityczny wraz z edycją dysertacji. Doktorantka wykazała się znajomością literatury przedmiotu, umiejętnością formułowania i rozwiązywania problemów naukowych, a także wiedzą metodyczną i umiejętnością interpretacji wyników. Założony cel pracy został osiągnięty, jak przystało na doktorat wdrożeniowy, w postaci praktycznego wdrożenia opracowanej metody.

Niezależnie od pewnych zastrzeżeń i wątpliwości powstałych w trakcie studiowania rozprawy, mogę wyraźnie stwierdzić, że według wszystkich powyżej analizowanych kryteriów moja ocena pracy doktorskiej Pani mgr. jest pozytywna.

Stwierdzam zatem, że przedłożona mi do recenzji rozprawa Pani mgr Kamili Masłowskiej pt. „ Opracowanie i optymalizacja metody wyodrębniania substancji humusowych z wybranych frakcji węgla brunatnych” spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z zapisami ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.).

Wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie Pani mgr Kamili Masłowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Zerem Foltynowska