

Prof. dr hab. Kazimierz Szymański

Koszalin, 14 kwiecień 2022 r

Politechnika Koszalińska

75-453 Koszalin

ul Śniadeckich 2

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Kamili Masłowskiej

pt. „Opracowanie i optymalizacja metody wyodrębniania substancji humusowych z wybranych frakcji węgla brunatnych”

1. Podstawa opracowania recenzji

Rada Naukowa Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, decyzją z dnia 18 marca 2022 roku zleciła mi opracowanie recenzji rozprawy doktorskiej mgr Kamili Masłowskiej pt." **Opracowanie i optymalizacja metody wyodrębniania substancji humusowych z wybranych frakcji węgla brunatnych**". W recenzji zostaną uwzględnione obowiązujące dokumenty prawne - art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku, Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, poz.1668 oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 20 września 2018 r. w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz dyscyplin artystycznych (Dz.U. z 2018 r. poz.1818). Promotorem rozprawy jest prof. UAM, dr hab. Włodzimierz Urbaniak.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawę stanowi 160 stron tekstowych, w tym 287 pozycji bibliograficznych, głównie w języku angielskim. Praca zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim oraz spis 28 tabel i 38 rysunków, a też jeden załącznik stanowiący raport z badania stanu techniki.

Załącznik ten zawiera zestawienie wyników badań - lista wybranych opisów zgłoszeniowych i patentowych. Wyróżniono w pracy: część teoretyczną, wstęp, cel pracy, przegląd literatury, część dotyczącą węgla brunatnego jako źródła substancji humusowych, część eksperymentalną pracy, badania pilotażowe, elementy porównawcze syntetyzowanych soli potasowych kwasów huminowych, oraz podsumowanie i wnioski. Recenzowana rozprawa doktorska stanowi doktorat wdrożeniowy co rzutuje na specyficzną problematykę poruszaną w całym opracowaniu. Doktorantka już we wstępie porusza problemy pozyskiwania i wykorzystania do różnych celów materiału energetycznego, który stanowi węgiel brunatny. W ostatnim czasie eksploatacja i wykorzystanie energetyczne tego paliwa wywołuje szereg kontrowersji. Jednakże węgiel ten może stanowić źródło materiału wykorzystywanego do kondycjonowania gleby, produkcji biostymulatorów wzrostu roślin, surfaktantów a też jako materiał o właściwościach adsorbentów. Realizacja projektu badawczego w ramach którego, jako alternatywne rozwiązanie, było wykorzystanie węgla brunatnego do produkcji substancji humusowych, stosowanych w rolnictwie i sadownictwie można ocenić bardzo pozytywnie.

Doktorat wdrożeniowy Pani mgr Kamili Masłowskiej doskonale wpisuje się, poprzez swą innowacyjność, w nurt polityki dekarbonizacyjnej Polski i ochronę klimatu. Kopalnia Węgla Brunatnego Sieniawa, tym samym nawiązuje do problematyki ochrony środowiska naturalnego. Z tych założeń wynika cel pracy Doktorantki, który dotyczy opracowania założeń technologii otrzymywania substancji humusowych z węgla brunatnego, spełniających warunki segmentu biostymulatorów roślinnych oraz nawozów organiczno-mineralnych. Założona technologia produkcji wymienionych substancji winna spełniać korzystne warunki ekonomiczne i środowiskowe (rozdział 2). Doktorantka dokonała bardzo bogatego przeglądu literatury naukowej, wskazującej na złożoność obiegu węgla w przyrodzie, zawartego w substancjach humusowych w tym w glebie, wodzie, osadach, węglu brunatnym i torfie. Obecności tego pierwiastka w tak złożonym materiale towarzyszą reakcje polimeryzacji i kondensacji powstałych produktów. Stąd też w literaturze naukowej spotykamy szereg teorii powstawania i właściwości substancji humusowych. Doktorantka skupiła się m.in. na teorii Waksmana, która zakłada rozkład ligniny na alkohol koniferylowy i sinapyłowy a też grupę związków zawierających grupy: metoksyłowe, metylowe, fenolowe i karboksylowe. Następuje wówczas skracanie bocznych łańcuchów węglowych. Teoria ta bardzo często publikowana jest w wielu opracowaniach naukowych. Dodatkowo, Doktorantka wskazuje na inne teorie powstawania substancji humusowych w tym teorię polifenole i kondensacji cukrowo-białkowej. Z porównania tych modeli w ocenie Doktorantki wynika, że model

budowy substancji humusowych najlepiej wyjaśnia polidispersyjny charakter, heterogeniczną budowę oraz właściwości amfifilowe tych substancji. Można dostrzec wówczas bardzo powtarzające się cechy w poszczególnych modelach jak budowę aromatyczną, obecność grup funkcyjnych oraz łańcuchów alifatycznych. Utrudnia to klasyfikowanie substancji humusowych jako sumę frakcji kwasów huminowych, fulwowych i humin. Najczęściej wykorzystuje się podział oparty na rozpuszczalności substancji na podstawie rozpuszczalności w środowisku wodnym w roztworach zasad. Kwasy huminowe rozpuszczalne w wodnych roztworach zasad, kwasy fulwowe rozpuszczalne w całym zakresie pH a kwasy hmatomelanowe rozpuszczalne w alkoholach. Do tych związków zalicza się również huminy, zdecydowanie bardziej opornych na ekstrakcję z materiału organicznego. Doktorantka w rozdziale 3.2.1 szczegółowo omawia kwasy huminowe, zwracając uwagę na ich właściwości chemiczne, strukturę a też skład pierwiastkowy. Równocześnie zamieszcza model wewnętrznej budowy i kształt cząsteczki kwasu huminowego wg Stevensona. Tym niemniej wg Europejskiej Agencji Chemikaliów substancje te definiowane jako UVCB traktowane są jako substancje chemiczne o zmiennym lub nieznanym składzie. W kolejnym podrozdziale omawia charakterystykę kwasów fulwowych w tym parametry fizyczne i chemiczne oraz model wewnętrznej budowy i kształt cząsteczki kwasów wg Buffle. Nieco inną strukturę i właściwości reprezentują huminy, jako substancje humusowe, trudne do oczyszczania i wyizolowania, tym samym najslabiej rozpoznane. Charakteryzują się wyższą masą cząsteczkową oraz nielicznymi grupami karboksylowymi i hydroksylowymi i w konsekwencji słabszą rozpuszczalnością w wodnych roztworach zasad. Tym niemniej pełnią ważną rolę w kontrolowaniu śladów ksenobiotyków organicznych i nieorganicznych w środowisku oraz sekwestracji węgla z atmosfery. Doktorantka zdecydowanie rozszerzyła wiedzę o strukturach substancji humusowych w rozdz. 3.3. Recenzent dostrzega tu dodatkowe 5 modeli, przy czym jako piąty zamieszcza model supramolekularny struktury standardowej frakcji kwasów huminowych z leonardytu (kolor zielonym) oznaczający jony Ca^{2+} , a niebieskim cząsteczki wody. Możliwości takowe dają nowoczesne spektralne i optyczne metody badawcze. Jak można zauważyć na rysunku 8, omawiane tu substancje humusowe budzą zainteresowanie coraz większej grupy badaczy, a szczególnie w ostatnich dwóch dekadach. W bazach patentowych pojawia się dziennie z tej dyscypliny setki wynalazków, nowych technologii i rozwiązań technicznych. W tej grupie umiejscowimy patent PL216479B1 z Politechniki Wrocławskiej, dotyczący wytwarzania kwasów humusowych z węgla brunatnego. Przedmiotem prowadzonej analizy stanu techniki przez Doktorantkę były założenia technologii wytwarzania kwasów huminowych lub ich soli (humianów) z węgla

brunatnego, polegającej na ekstrakcji za pomocą roztworów alkalicznych. Projekt technologii wg Doktorantki zakładał minimalne zużycie wody oraz energii, jak również generowanie niewielkich ilości odpadów a nawet stworzenie technologii bezodpadowej. Celem projektu było opracowanie prototypowej linii technologicznej do pozyskiwania kwasów huminowych lub humianu potasu z węgla brunatnego na skalę przemysłową, w tym określenie wartości parametryzujących produkt, zapewniając jego wysoką jakość. Doktorantka przeanalizowała szereg platform bibliograficzno-abstraktowych, ustaw oraz opisów patentowych polskich i międzynarodowych a też publikacji naukowych. Zwracała uwagę na zagadnienia dotyczące medycyny lub weterynarii, kosmetyki lub podobne preparaty toaletowe. Kolejny dział to procesy przemysłowe i transport, chemia i metalurgia. W rezultacie w zakładach Grupy Azoty w 2021 roku została uruchomiona linia pilotażowa do produkcji kwasów humusowych, jako efekt badań tej grupy. Proces technologiczny polegał na wieloetapowej ekstrakcji tych kwasów z węgla brunatnego oraz ich rozdziale za pomocą filtracji membranowej. Uzyskany ekstrakt substancji humusowych był zobojętniany za pomocą kwasu siarkowego VI w celu otrzymania żelu kwasów huminowych. Technologia była chroniona patentem PL234524B1. Surowcem do produkcji kwasów humusowych był węgiel brunatny z Kopalni Węgla Brunatnego "Bełchatów". W kolejnym rozdziale Doktorantka szeroko omawia przykłady wykorzystania substancji humusowych w rolnictwie, weterynarii i hodowli zwierząt, medycynie, farmacji, kosmetologii i ochronie środowiska. Rozdział ten jest szczególnie obszernie rozbudowany, poparty mnogością cytowań bibliograficznych. Interesującym elementem wykorzystania substancji humusowych jest rozdział poświęcony nowym strukturom węglowym w tym: fulerenom, nanorurkom, nanokapsułkom węglowym, grafenom, węglowym kropkom kwantowym, nanowłóknom węglowym, nanocebulkom, oraz nanorożkom. Materiały te wyróżniają się różnorodnością fizyczną i chemiczną, wytrzymałością mechaniczną przy równocześnie niskiej masie i mogą być stosowane w różnych dziedzinach życia w tym w medycynie, katalizie i energetyce. Informacje te uzupełnia rozdział 4. poświęcony węglu brunatnemu jako źródło substancji humusowych, w którym to rozdziale poruszane jest zagadnienie: charakterystyki węgla brunatnego, charakterystyki zasobów węgla na Ziemi Lubuskiej, charakterystyki szczegółowej złoża Sieniawa. Informacje te poszerzają poszczególne tabele oraz rysunki. W kolejności Doktorantka skupia się na bardzo istotnych problemach własnej rozprawy doktorskiej (część eksperymentalna pracy - wprowadzenie do badań przemysłowych). Badania przemysłowe wytwarzania kwasów huminowych z węgla brunatnych według technologii chronionej patentem PL216479B1 polegał na alkalicznej ekstrakcji tych kwasów z węgla brunatnego,

który poddawany był wstępnemu suszeniu do wilgotności nie przekraczającej 10% , następnie rozdrabniany do frakcji od 0,05 do 0,5 mm i ekstrahowany przez 0,5 do 1. godziny w temperaturze od 0⁰C do 90⁰C pod normalnym ciśnieniem. Zakres ten wynikał zapewne z ograniczeń patentowych, w rzeczywistości stosowane inne parametry procesowe. Stosowano tu roztwory ekstrakcyjne NaOH i/lub KOH lub NH₄OH z dodatkiem kompleksującym związki fosforanowych (piro.,tri..heksa..). Uzyskiwano żele przez stosowanie kwasu siarkowego. Po oddzieleniu kwasów huminowych wytrącano siarczany korzystając z CaO lub Ca(OH)₂. Schemat technologii produkcji kwasów huminowych tą metodą zilustrowani na rys. 16. Doktorantka zweryfikowała tę technologię i wyszczególniła w niej tzw. punkty krytyczne w tym:

- suszenie surowca nie większe niż 10% uwodnienia,
- zmieniony stosunek wody do węgla jak 1:20,
- wytrącanie żelu kwasów huminowych za pomocą kwasu siarkowego VI,
- wytrącaniu odpadowego gipsu jako uciążliwość,
- bardzo duże zużycie wody,
- konieczność usuwania czynników kompleksujących.

Celem badań prowadzonych przez Doktorantkę było zaproponowanie rozwiązań optymalnych, tym samym plan badawczy przewidywał:

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

Tym samym zaproponowała:

- jednoetapową ekstrakcję alkaliczną węgla brunatnego bez konieczności wstępnego suszenia surowca,
- zrezygnowała z wytrącania kwasów huminowych z osadu przez zakwaszenie,
- wyodrębnienie produktu na etapie soli potasowej lub koncentratu.

3. Analiza i ocena merytoryczna rozprawy

W badaniach eksperymentalnych własnych Doktorantka wykorzystwała węgle brunatne z kopalnie Sieniawa, które charakteryzują się wysoką zawartością substancji humusowych oraz

dobrymi parametrami energetycznymi. Materiał do badań został wyselekcjonowany na podstawie analiz fizyko-chemicznych i był pobrany z głębokości 20m danego złoża. Wyodrębniono tu 4 grupy węgli: huminowy, opałowy, ksylicowy oraz miał węgla brunatnego. W pierwszym etapie badań wykorzystano węgle charakteryzujące się dobrymi właściwościami ekstrakcyjnymi. W drugim etapie dokonano szczegółowej charakterystyki surowca, natomiast w trzecim etapie badań prowadzono szereg etapów ekstrakcji. Wyniki tych badań pozwoliły na opracowanie statystyczne wyników badań oraz opracowanie modelu statystycznego. Badania z trzeciego etapu wykorzystano przy wdrożeniu technologii na skalę produkcyjną. Próby do badań pobierano zgodnie z obowiązującą normą i z tego materiału przygotowano próbki, po uprzednim wykonaniu analizy sitowej. Oznaczano wilgotność materiału (średni 51,5%), zawartość popiołu jako części mineralne (średnio 21,7%), zawartość substancji organicznych (średnio 78,3%). Oznaczano też pH w wodzie oraz KCl, wilgotność metoda wagowo-suszarkową, popielność i zawartość substancji organicznych, kwasowość całkowitą jako grup karboksylowych i fenolowych, zawartość węgla organicznego, skład elementarny oraz wykonano widma w podczerwieni FTIR (spektrofotometria w podczerwieni z transformacją fourierowską). Metodyka prowadzonych badań spełnia wszelkie warunki w tego typu oznaczeniach. Istotnym elementem badań była ocena zawartości kwasów huminowych w próbkach węgla brunatnego. Doktorantka bardzo szczegółowo opisuje tę procedurę a wyniki oznaczeń opracowuje na podstawie stosownych wzorów (2 i 3). Podobnie bez zastrzeżeń można przyjąć badania preparatów frakcji kwasów huminowych. W badaniach widma w podczerwieni wykorzystano Spektrometr IR300 Thermo Mattson. Również pomiary pH prowadziła korzystając z przyrządu wielofunkcyjnego Elmetron CX-705. Skład elementarny badanych materiałów przeprowadzono w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu. W tym przypadku korzystała z aparatu EA Vario EL III. Wyniki badań przedstawiła w procentach atomowych w przeliczeniu na suchą masę. Pozwoliło to na wyznaczenie stosunków atomowych H/C, C/N, O/C, N/C i O/H oraz na wyliczenie stopnia utlenienia wewnętrznego (ω) dla kwasów huminowych. Zawartość węgla organicznego oznaczono metodą Orłowa i Grindel. Wspomniane już w recenzji widma FTIR wykonano dla liczb falowych 400 - 4000 cm^{-1} . Pozwoliło to na jakościowe określenie grup funkcyjnych w strukturze badanego węgla oraz otrzymywanych substancjach humusowych. Widma te wykonywano w programie Statistica 13, który pozwalał na uwzględnienie pozostałych parametrów statystycznych. Posługiwano się tutaj tzw. współczynnikiem zmienności (CV) który jako wartości procentowe pozwalał uwzględnić stosunek odchylenia standardowego

względem średniej arytmetycznej (str. 60 rozprawy). Doktorantka dokonała w tym miejscu podziału tych zmienności na cztery grupy. Pytanie recenzenta dotyczy " czy te podziały były już narzucone w programie czy też są autorstwa Doktorantki". Nie jest to uwaga krytyczna. W rozdziale 7. Doktorantka prezentuje wyniki badań próbek węgla brunatnego, w pierwszej kolejności dot. to kwasowości. Odczyn ekstraktów wodnych kształtuje się na poziomie 3,5 - 5,5 w wodzie destylowanej oraz w roztworze $KCl \cdot dm^{-3}$. Różnice te zależą od rodzaju węgla i tak w przypadku węgla ksylitowego charakteryzował się najwyższym pH. Poproszę Doktorantkę o pełniejszą interpretację tego zjawiska. Stwierdzenie, że "może to świadczyć o znacznych ilościach wodoru w pozycjach wymiennych w badanych próbkach " jest dość powierzchowne. Doktorantka sporo uwagi poświęca wilgotności, co w przypadku ekstrakcji surowca ma istotne znaczenie. Wilgotność złożowa zawiera się w granicach od 40,62 do 57,89 % i jest najwyższa dla próbek pobieranych z trzech pierwszych metrów złoża. Zamieszcza również ciekawą interpretację tego zjawiska. Wykres liczby obserwacji (nazywana jako częstość występowania) od wilgotności w stanie roboczym wskazuje, że najczęściej mamy "do czynienia" z wartościami od 45 do 55 % (rys 17) natomiast w przypadku próbek, wilgotność analityczna zawiera się w granicach od 7 do 12 jako częstość występowania. Parametry te decydują o wartościach paliwowych materiału. Również w tym przypadku recenzent w pełni zgadza się z interpretacją Doktorantki tych zjawisk. Podobnie oceniam interpretacje dotyczące popielności i zawartości substancji organicznej. Przejrzyste wykresy na rysunkach 19 - 21 potwierdzają moją pozytywną opinię. Rozdział 7.1.4 jako kwasowość całkowita i zawartość grup funkcyjnych częściowo odpowiadają na moje wcześniejsze pytanie. Decydują o niej grupy hydroksylowe i karboksylowe. Zawartość węgla organicznego oznaczana metodą Orłowa i Grindelli obecnego w surowcu oraz otrzymanych frakcjach huminowych została wyliczona z równania metodą najmniejszych kwadratów na podstawie krzywej kalibracyjnej. Doktorantka może w przyszłości sięgnąć do programu pakiet *STATISTICA* - *moduł regresja wieloraka*, który przy tak dużej liczbie pomiarów pozwoli na jeszcze szerszą interpretację wyników badań. Wyniki badań składu elementarnego dotyczące: węgla, wodoru, azotu, siarki i tlenu zostały podane w procentach wagowych. Pozwalają one na ocenę właściwości użytkowych paliwa, jego kaloryczności a też zawierają informacje o budowie substancji organicznej. Między poszczególnymi rodzajami węgla występują znaczne różnice. Z badań Doktorantki wynika, że węgiel huminowy pochodzący z węgla brunatnego zawiera najmniej węgla perwiastkowego. Węgle huminowe i ksylitowe mają mocniej rozwiniętą część alifatyczną. Węgiel ksylitowy posiada właściwości zbliżone do ligniny, który jest głównym składnikiem storzniętego drewna. Badania

zawartości azotu pozwalają na śledzenie jego przemian w środowisku jak również siarki. Pierwiastek ten występował w badanych węglach w ilościach 0,76 do 2,53%. W węglach huminowych stężenie siarki utrzymywało się na poziomie 0,88%. Doktorantka szczegółowo omówiła szereg właściwości analizowanych węgli. Korzystała też ze spektralnej metody analitycznej w podczerwieni, która pozwoliła na identyfikację poszczególnych grup funkcyjnych w węglach oraz substancjach humusowych. Badania te polegały na analizie spektrogramów określających pasma absorpcji, odpowiadające charakterystycznym funkcjom i wiązaniom chemicznym (rys.24 a i b). Poszczególne piki na tych wykresach odpowiadały charakterystycznym wiązaniom węgla i wodoru, grupom COO^- , $\text{C}=\text{C}$, CH_3 , $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, występujących w bardzo dużej grupie węglowodorów. Kolejny rozdział poświęciła ocenie zawartości substancji humusowych w wybranych próbkach węgla - wydajność ekstrakcji. Badaniom tego rodzaju towarzyszą zróżnicowane opinie. Zadaniem Doktorantki nie była to dyskusja nad metodologią badawczą a jedynie praktyczne jej wykorzystanie. Badania te były uzupełnieniem wcześniej prowadzonych. Ze względu na wdrożeniowy charakter pracy, w której wykorzystano węgiel brunatny z Kopalni Sieniawa oraz na podstawie ekspertyz naukowych, wykonanych przez zespół badaczy Boguta, Skic i Cybulak postanowiła wykorzystać w badaniach metodę ekstrakcyjno - wagową po drobnych modyfikacjach. Ekstraktorami były wodorotlenki sodu i potasu a też sole fosforanowe i kwas mrówkowy. Korzystała też ze związków chelatujących w postaci acetyloacetonu, hydrochinoliny i cupfferonu. Wykorzystanie ekstrakcji alkalicznej materiału węglowego za pomocą roztworu KOH , bez uprzedniej dekalcytacji pozwoliło na otrzymanie soli potasowych całkowitych kwasów huminowych. Wydajność tego procesu ilustruje tabela 12. Pozwoliło to na rezygnację z etapu oczyszczania wyizolowanych kwasów mieszaniną $\text{HCl}:\text{HF}$ z uwagi na zakończenie procesu pilotażowego na etapie soli rozpuszczalnych w postaci humianów. Pominięto przy etapu suszenia materiału a w to miejsce ekstrakcję prowadzono na surowym lub powietrznie suchym materiale. Otrzymane produkty Doktorantka prezentuje na fotografiach (rys.25). Wyniki badań otrzymanych frakcji kwasów humusowych stanowiły analizy frakcji kwasów humusowych w roztworze wodnym o $\text{pH} < 2$. Procentowa zawartość wilgoci w badanych próbkach nie przekraczała 3% co jest szczególnie pożądane w materiałach sypkich. Bardzo korzystnie na to zjawisko wpływała procedura otrzymywania kwasów huminowych. Również zawartość popiołu w tym materiale nie przekraczała zawartości oznaczonych w materiale wyjściowym. Kolejny parametr w postaci kwasowości całkowitej i zawartości grup funkcyjnych określił kwasowość karboksylową, obliczoną z różnicy zawartości grup fenolowych, mając na uwadze, że grupy huminowe charakteryzują



się niższą kwasowością niż kwasy fulwowe. Dalszą analizę tego procesu prowadzono w oparciu o badania Zhanga, z których wynika, że istnieje przewaga grup karboksylowych nad fenolowymi. Wnioski takie Doktorantka interpretuje jako wynik utlenienia grup zawartych w węglach naturalnie utlenionych. Różnice te potwierdzają wyniki badań zawarte w tabeli 15. Pewne informacje można wyciągnąć prowadząc badania zawartości węgla organicznego w badanych próbkach, zawierających frakcje substancji humusowych. Często podaje się, że jest to różnica między sumą węgla substancji humusowych, węgla kwasów huminowych oraz oszacowanie węgla kwasów fulwowych na podstawie różnicy. Obecność węgla organicznego w glebie ma istotne znaczenie w procesie wzbogacania gleby w preparaty powodujące polepszenie i wzrost plonów. Podobne wnioski można formułować w przypadku składu pierwiastkowego kwasów huminowych i oceniać je na podstawie zawartości pierwiastków dominujących w kwasach huminowych, gdzie wodór stanowi około 41%, węgiel 42%, tlen 20% a współczynnik zmienności parametru wynosi 16%. Udział siarki i azotu wynosi odpowiednio na poziomie 0,28% i 0,61%. Dużo informacji bardzo praktycznych na temat substancji humusowych możemy otrzymać stosując spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera. Doktorantka bardzo dokładnie opisała to zagadnienie prezentując jednocześnie poszczególne pasma absorpcyjne jako drgania m.in. grup: -OH, - wiązań C-H, C=O również w obrębie połączeń aromatycznych, drgania rozciągające fenoli C-O lub deformacyjne -OH z grupy karboksylowej, drgania zginające wiązań C-H grupy metylowej. W trakcie badań wykonała widma humianu potasu oraz wyizolowanych kwasów huminowych w postaci wodorowej w stanie powietrznie suchej oraz wysuszonych do stałej masy. Recenzent prosi o bliższą interpretację kwasów huminowych w postaci wodorowej. Powołując się na rysunki 27 a i b oraz 28 a i b można zauważyć, że Doktorantka doskonale opanowała technikę analityczną – spektroskopową w podczerwieni. Prezentowane widma posiadają bardzo duże podobieństwo do struktury referencyjnej leonardytu. Temu zagadnieniu więcej uwagi recenzent poświęcił już wcześniej. Również aktualne są propozycje recenzenta dotyczące wykorzystania analizy statystycznej do analizy zjawisk występujących w badanych materiałach. Tym niemniej zarówno wyniki dotyczące wydajności ekstrakcji kwasów huminowych z węgla brunatnego w zależności od poziomu zmiennej grupującej (rys.30) czy też testy istotności zaprezentowane w tabelach 19 i 20 zdecydowanie podnoszą rangę dysertacji. Jakby podsumowaniem rozważań Doktorantki w modelowaniu statystycznym jest wzór ogólny statystycznej zależności zmiennej zależnej od predyktorów. Wyniki tych rozważań prezentuje na rys 31 jako wykres rozrzutu wartości wg modelu względem rzeczywistych wartości $R^2 = 0,9252$ oraz na rys. 32 jako wyniki testu

normalności rozkładu reszt z modelu. Pozwala to na prognozę warunków ekstrakcji wg modelu gdzie wynik prognozy wyrażony jest w odniesieniu do suchej masy, przykładowo dla czasu warunki ekstrakcji wynoszą 6,5 a prognoza modelu 69,8%. W rozprawie znajdujemy też bardzo przejrzyste trójwymiarowe wykresy powierzchni odpowiedzi wpływu czasu i stężenia roztworu ekstrahującego na wydajność ekstrakcji kwasów huminowych przy różnym stosunku cieczy ekstrahującej względem masy surowca. Tego typu przykładów Doktorantka prezentuje bardzo wiele. Wyniki badań laboratoryjnych zostały wykorzystane w skali pilotażowej. Możliwe było podjęcie produkcji ekstraktów w postaci soli alkalicznych kwasów huminowych w skali przemysłowej. Etap ten uwzględnia: analizę biznesową, zapotrzebowanie rynku na produkt, opłacalność produkcji według opracowanej metody a jednocześnie nie narusza praw osób trzecich, jest przyjazny dla środowiska oraz minimalizuje ryzyko powiększenia skali. Z analizy statystycznej wynikają bardzo praktyczne wnioski dotyczące warunków ekstrakcji substancji humusowych z węgla brunatnego o wilgotności 50%. Warunki te to stężenie KOH – $0,36 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, czas ekstrakcji – 6,5 h i stosunek S: L jak 1 : 5,5. Opracowana technologia w skali pilotażowej zakłada: suszenie surowca, mieszanie i rozdrabnianie substancji stałych w zawieszynie wodnej, pompowanie zawiesiny, filtrację, zateżnienie ekstraktów oraz suszenie produktów. W celu wdrożenia technologii produkcji soli kwasów huminowych w skali pilotażowej przeprowadzono ocenę: surowca wraz z wydajnością ekstrakcji, zasobności złoża, otrzymywanych ekstraktów a też opracowano koncepcję chemiczną procesu oraz koncepcję technologiczną procesu i wykonano projekt procesowy. Schematy tych procesów ilustrują rysunki 36 i 37. Recenzent nie może odnieść się krytycznie do schematów ideowych technologii, która została już wdrożona. Przeciwnie, wyraża duże uznanie dla twórcy technologii – Doktorantki. Nowa technologia wg opracowania Doktorantki rezygnuje z wcześniejszych rozwiązań i pomija punkty krytyczne identyfikowane we wstępnym etapie badań. Rezygnuje z : wstępnego suszenia surowca, wysokiego zużycia wody w procesie, wytrącania żelu frakcji kwasów huminowych za pomocą kwasu mineralnego. Jednocześnie zamieszcza w pracy bilans masowy procesu pilotażowego, w oparciu o własne badania laboratoryjne i wyniki analizy statystycznej. Zamieszcza też w rozdziale 8.2 szczegółowy sposób otrzymywania substancji humusowych na instalacji pilotażowej. Warte podkreślenia jest wtórne wykorzystanie wody procesowej (wyparki). Sukcesem jest wydajność procesu ekstrakcji, która wynosi 76,4% uzyskanych kwasów huminowych mimo, że prognozowana wydajność stanowiła 69,82 %. To potwierdza wiarygodność opracowanego modelu oraz dobre dopasowanie warunków ekstrakcji. Należy dodać, że współczynnik zmienności występuje na poziomie 8% a tym

samym pozwala na prognozowanie procesu metodami statystycznymi tak aby otrzymany produkt charakteryzował się najwyższą jakością. Pozytywnym elementem rozprawy jest próba porównywania jakości otrzymywanych soli potasowych kwasów huminowych z produktami dostępnymi na rynku. Do celów porównawczych wykorzystano 10 dostępnych na rynku preparatów zawierających substancje humusowe. Okazało się, że produkt z KWB Sieniawa odznacza się bardzo wysoką jakością na tle innych konkurencyjnych. Potwierdzają to badania stosownych instytutów polskich. Recenzowana rozprawa wskazuje na umiejętność Doktorantki do samodzielnego prowadzenia eksperymentów naukowych i szczegółowej interpretacji otrzymanych wyników badań. Główny nurt badań Doktorantki oraz analiza wyników badań wskazują na szereg cennych informacji naukowych, które recenzent przedstawia poniżej. Nieliczne dyskusyjne uwagi, w formie pytań recenzenta, w niczym nie pomniejszają wartość tego opracowania. Doktorantka zrealizowała założony cel pracy, który poległ na opracowaniu założeń technologii otrzymywania substancji humusowych z węgla brunatnego, spełniające wymagania jakościowe stawiane produktom z segmentu biostymulatorów roślinnych oraz nawozów organiczno- mineralnych.

4. Podsumowanie

Rozprawa doktorska, Pani mgr Kamalii Masłowskiej, jako doktorat wdrożeniowy, wykorzystujący węgiel brunatny do produkcji substancji humusowych w postaci soli alkalicznych zasługuje na szczególne wyróżnienie. Zaproponowana i wdrożona technologia oparta jest na ściśle naukowych i praktycznych przesłankach. Jest konkurencyjną wobec innych technologii znanych w naszym kraju. Charakteryzuje się zdecydowanie mniejszym zużyciem wody, która w pewnym sensie znajduje się w obiegu zamkniętym. Substratem do produkcji tego preparatu są rodzime złoża węgla brunatnego, który głównie wykorzystywany jest jako materiał energetyczny. Otrzymywany produkt, jako sól potasowa lub koncentrat może również pełnić rolę nawozu organicznego, polepszając strukturę gleb o niskiej klasie bonitacyjnej. Inne możliwości wykorzystania preparatu humusowego recenzent zawarł we wstępie opracowywanej recenzji. W ramach realizowanej rozprawy Doktorantka zweryfikowała technologię opierającą się na patencie PL216479B1.

Celem badań prowadzonych przez Doktorantkę było zaproponowanie optymalnych nowych rozwiązań. Tym samym plan badawczy przewidywał:

- opracowanie metody oceny jakości surowca oraz przygotowanie go do ekstrakcji,

- opracowanie metody otrzymywania kwasów huminowych w postaci soli,
- badanie właściwości otrzymywanych produktów,
- wskazanie możliwości efektywnego wykorzystania otrzymanych produktów.

Według własnego rozwiązania Doktorantka zaproponowała jednoetapową ekstrakcję alkaliczną węgla brunatnego, bez konieczności wstępnego suszenia surowca. Zrezygnowała z wytrącania kwasów huminowych z osadu przez zakwaszenie. Jako produkt wydzieliła badany związek jako sól potasową lub koncentrat. Opracowana technologia w skali pilotażowej zakłada: suszenie surowca, mieszanie i rozdrabnianie substancji stałych w zawiesinie wodnej, pompowanie zawiesiny, filtrację, zateżanie ekstraktów oraz suszenie produktów. W celu wdrożenia technologii produkcji soli kwasów huminowych w skali pilotażowej przeprowadziła ocenę: surowca wraz z wydajnością ekstrakcji, zasobności złoża, otrzymywanych ekstraktów a też opracowała koncepcję chemiczną procesu oraz koncepcję technologiczną procesu w formie projektu procesowego.

5. Wniosek końcowy

Zgodnie z art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku, Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, poz.1668 oraz Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 20 września 2018 r. w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz dyscyplin artystycznych (Dz.U. z 2018 r. poz.1818) stwierdzam, że Doktorantka posiada szeroką wiedzę teoretyczną na temat optymalizacji metod wyodrębniania substancji humusowych z wybranych frakcji węgla brunatnych a sprecyzowane cele i zakres pracy oraz interpretacja wyników badań, świadczą o dojrzałości naukowej Opiniowanej. Zatem wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne w Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr Kamili Masłowskiej i prowadzenie dalszego postępowania kwalifikacyjnego, przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych.

Kamień Synowski