dr hab. Aleksandra Wesełucha-Birczyńska, prof. UJ
Wydział Chemii
Uniwersytetu Jagiellońskiego
Kraków

Kraków, 29 kwietnia 2019 roku

Recenzja

pracy doktorskiej Pana mgr inż. Krzysztofa Joachimiaka

pt. „Ocena możliwości modyfikacji otrzymywania mas półchemicznych z drewna brzozy (Betula verrucosa Ehrh.) poprzez zmianę składu ługu warzelnego oraz wsadu surowcowego"

Praca doktorska Pana mgr inż. Krzysztofa Joachimiaka została wykonana w Zakładzie Chemicznego Przerobu Drewna, na Wydziale Technologii Drewna Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu pod kierunkiem pana dr hab. Adama Wójciaka.

W pracy podjęta jest tematyka sposobów otrzymywania mas włóknistych do wytwarzania opakowań z tektury falistej. Temat ten wpisuje się w systematyczny program badawczy, w który zaangażowany jest pan dr hab. Adam Wójciak, promotor pracy doktorskiej. Tematyka pracy jest ogromnie istotna ze względu na trendy obserwowane na świecie, na stale wzrastające zapotrzebowanie na papiery na opakowania .

Problemy, których dotyczy praca, to złożone zagadnienia z jednej strony technologii otrzymywania mas celulozowych do produkcji tektury falistej, papieru na opakowania o charakterze wielofunkcyjnym, a z drugiej kwestia ich właściwości sprężysto-mechanicznych, rozpoznania odporności mechanicznej i odkształceń materiału pod wpływem wybranych naprężeń. Problematyka ta wiąże się ze wzrostem zapotrzebowania na takie masy włókniste, aby otrzymane z nich opakowania charakteryzowały się odpowiednimi, założonymi parametrami wytrzymałościowymi, najlepiej żeby również można było obniżyć gramaturę produktu, oraz dodatkowo aby nadawały się do kontaktu z żywnością. Celem poszukiwań takiej zmodyfikowanej technologii jest obniżenie kosztów produkcji kartonów. Ważnym zagadnieniem jest zgodność procedur technologicznych z obowiązującymi przepisami dotyczącymi ochrony środowiska, które wymagają maksymalnego zmniejszenia emisji związków siarki do atmosfery. Z tym problem łączy się również proces regeneracji ługów powarzelnych prowadzący do odzyskiwania chemikaliów i w ten sposób minimalizowanie negatywnego wpływu na zanieczyszczenie środowiska.

Praca została podzielona na 8 rozdziałów, z których pierwszy – wprowadzenie – w kolejnych podpunktach przedstawia parametry, które muszą posiadać opakowania z tektury falistej, oraz stosowane do ich produkcji procedury otrzymywania mas włóknistych, a także stosowane strategie modyfikacji tego postępowania.

Doktorant relacjonuje, że najlepsze wskaźniki warstw flutingu, stanowiących o parametrach wytrzymałościowych gotowych warstw tektury, można otrzymać dla mas włóknistych uzyskanych poprzez roztwarzanie surowca z drzew liściastych. Należy jednak być świadomym, ze włókna pierwotne są droższe biorąc pod uwagę ilość procesów technologicznych niezbędnych do utworzenia masy włóknistej. Stosowane są również masy wtórne, ale ze względu na znacznie gorsze parametry wytrzymałościowe wyprodukowanych z nich tektur, są używane do opakowań o niskich wymaganiach.

Autor podaje, ze surowiec drzewny stanowią zrębki drewna brzozowego, które ze względu na odległość z której są pozyskiwane i trudność dostępu uzupełniane jest alternatywnymi surowcami, np. drewnem topoli osiki (<5%). Podejmowane są próby dodawania zrębków drewna iglastego (5-20%), jednak jakość gotowego produktu, oceniana poprzez parametry mechaniczne, jest znacznie niższa.

Masy włókniste otrzymywane są w procesie roztwarzania drewna zwykle metodą siarczanową oraz sposobami półchemicznymi, tj. termomechanicznymi z modyfikacjami chemicznymi, a sposób roztwarzania wpływa na własności gotowego produktu. Autor przedstawia cechy użytkowe mas z włókien pierwotnych i wtórnych.

Zintegrowana metoda obojętnego siarczynu sodu, NSSC (neutral sulfite semichemical), należy do bardzo istotnych metod półchemicznych, ze względu na jakość jak też wydajność produktu otrzymanego nawet z masy o krótkich włóknach. W dużych zakładach o zintegrowanych ciągach technologicznych, możliwa jest do przeprowadzenia krzyżowa regeneracja ługów, zamiast ich utylizacji, co jest istotne ze względu na ochronę środowiska. Tak właśnie może przebiegać łączenie ługu czarnego z powarzelnym ługiem czerwonym, aby wspólnie je spalić w kotle sodowym. Uniemożliwieniem wykorzystania regeneracji krzyżowej ługów może być niewłaściwe pH, konieczne do potrzeb eliminacji ligniny. Autor przedstawił trudności związane z wprowadzaniem zmian technologicznych i poszukiwaniem nowych rozwiązań związanych np. z różnorodnością surowca, kosztami chemikaliów do roztwarzania i wpływem dodatków chemicznych, np. antrachinonu, ługu zielonego, regeneracją ługów, kosztami budowy i eksploatacji instalacji, stabilności przebiegu procesu, oraz rozwiązaniami w różnych w zakładach produkujących masy celulozowe na całym świecie.

Po części wprowadzającej następuje w Rozdziale 2 zarysowanie celu i hipotezy badawczej pracy, którą było sprawdzenie czy zmiana składu surowcowego masy do roztwarzania oraz modyfikacja składu ługu w metodzie obojętnego siarczynu (NSSC) pozwoli otrzymać wysokowydajne masy włókniste. Autor interesująco zaprojektował przebieg eksperymentów, najpierw zaplanował badania w warunkach przemysłowych, a następnie przewidział ich dopracowanie w skali laboratoryjnej.

Rozdział 3 stanowi część doświadczalną pracy, autor rozpoczyna od analizy wpływu parametrów stosowanych przy roztwarzania surowca na wskaźniki smarności i wytrzymałości mas produkowanych w zakładzie Mondi Świecie S.A. Autor przeprowadzał modyfikację: hydromodułu, temperatury i czasu roztwarzania, tak zaplanował przebieg realizowanych zmian aby nie zaburzyć produkcji. Surowiec stanowiły zrębki drewna brzozy (*Betula verrucosa Ehrh*), których skład frakcyjny zostały określone przez doktoranta.

W analizie laboratoryjnej autor zastosował surowiec w formie trocin drewnianych. Modyfikacją było wzbogacenie wsadu o materiał włóknisty jednorocznej rośliny z rodziny *Miscanthus giganteus*. Również dla tego materiału autor oszacował skład frakcyjny masy włóknistej. Każdy rodzaj eksperymentu był przez autora przynajmniej dwa razy powtarzany.

Oznaczenie zawartości surowca drewna i mas włóknistych było dokładnie przeprowadzone ze względu na skład chemiczny zgodnie z postanowieniami Polskich Norm, w tym np. zawartość ligniny, holocelulozy, celulozy i α-celulozy. W ługach warzelnych autor oznaczał pH, w ługu pomarańczowym oznaczał np. siarczan (IV) sodu (Na_2SO_3) i węglan (IV) sodu (Na_2CO_3), we wszystkich ługach określał zawartość w nich suchej substancji, a także wydajność procesów, stopień i selektywność delignifikacji.

Doktorant stosował bardzo precyzyjną i szeroką analizę i metody badawcze, pomiary były wykonane w różnych specjalistycznych pracowniach. Do tych nowoczesnych metod spektroskopowych należą: spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni, spektroskopia ramanowska, rentgenowska spektroskopia fotoelektronów, optyczna mikroskopia konfokalna i elektronowa mikroskopia skaningowa. Ponadto określał skład frakcyjny masy włóknistej, oraz morfologię włókien. Przeprowadził również analizy wytrzymałościowe, sprawdził odporność na zgniatanie, na zgniatanie płaskie, na przepuklenie, i na przedarcie. Ostatecznie tak ogromną ilość danych doktorant opracował statystycznie wykorzystując analizę wariancji Annova, rozproszenia („scatter-plot"), metodę głównych składowych (PCA), oraz współrzędnych równoległych (PCP).

Kolejny rozdział pracy to obszerne omówienie wyników badań, podzielone na fragmenty, z których każdy poświęcony jest konkretnemu zagadnieniu. Rozważa wiec

doktorant wpływ założeń technologicznych, rzeczywiście stosowanych w skali przemysłowej, na właściwości mas uzyskanych metodą obojętnego siarczynu (NSSC), a potem na właściwości wytrzymałościowe gotowego produktu, co jest niespotykanym i oryginalnym podejściem, a bardzo istotnym ze względu na wielość czynników występujących i istotnych w trakcie roztwarzania. Autor testował moduły cieczy w zakresie: 1.4-2.2, nie zmieniając temperatury i czasu roztwarzania, pobrane masy były mielone aby osiągnąć odpowiedni stopień smarności, wyrażony w stopniach Schoppera-Rieglera, w przedziale: 20- 35°SR. Zastosowanie metod statystycznych do dużej populacji wyników pozwoliło autorowi zauważyć pewne charakterystyki, mimo, że stosował niewielkie różnice w przebiegu procesu technologicznego, szukając ich korelacji z parametrami wytrzymałościowymi SCT- odpornością na zgniatanie, i CMT- odpornością na zgniatanie płaskie, oraz B- przepukleniem i T- przedarciem. Autor zauważył korelację pomiędzy odpowiednimi wskaźnikami wytrzymałościowymi, między przepukleniem, a SCT i CMT. Analizując precyzyjnie wyniki autor stwierdził, że trzeba dopasować do modułu cieczy inne parametry, przede wszystkim czas mielenia, aby osiągnąć odpowiednie parametry wytrzymałościowe gotowego produktu. Autor przeszedł następnie do przedstawienia wyników i analizy wpływu temperatury i następnie czasu roztwarzania, aby znaleźć ich korelację z parametrami wytrzymałościowymi.

Ten etap przy różnych zestawach rozpatrywanych zmiennych i kompleksowym zastosowaniu metod i analizy głównych składowych, PCA, oraz współrzędnych równoległych („parallel coordinates plot"), PCP, pozwolił określić autorowi warunki początkowe do eksperymentu w laboratorium, tzn. smarność 30° SR, moduł cieczy warzelnej 1.5 (<2), oraz temperatury w przedziale 170-180°C.

Celem tego etapu badań było monitorowanie wpływu parametrów technologicznych takich jak, wsad surowcowy, moduł cieczy, czas, skład ługu warzelnego, na właściwości mas półchemicznych. Najlepsze parametry SCT, CMT i przepuklenia otrzymał autor przy najkrótszym czasie gotowania, 15 min, z podobną charakterystyką zawartości ligniny jak w procesie przemysłowym. Autor wykorzystał metody spektroskopowe: spektroskopię absorpcyjną w podczerwieni, spektroskopię ramanowską, rentgenowska spektroskopię fotoelektronów, do określenia stopnia delignifikacji. Wykorzystał te wyniki jako punkt wyjścia do eksperymentów z różnymi składami ługów i cieczy warzelnych. Możliwy i korzystny okazał się niewielki dodatek antrachinonu (9,10-dioksoantracen, $C_{14}H_8O_2$) do uzyskania mas celulozowych za pomocą procesu obojętnego siarczynu (NSSC), dla krótkich czasów warzenie. Autor testował także inne dodatki, boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) i metaboran ($NaBO_2$), sprawdził, ze dalsze próby są konieczne, ale z mniejszym stężeniem alkaliów, aby

zachować wysoką wydajność masy celulozowej. Autor przedstawił również możliwość zastosowania surowca niedrzewnego *Miscanthus giganteus*, wyselekcjonował łodygi, gdyż stanowią one około 75% masy rośliny. Surowiec ulegał delignifikacji już po 15 min warzenia, wydłużenie czasu prowadziło do znacznych strat wydajności, związanych z ubytkami węglowodanów, składowych holocelulozy. Doktorant eksperymentalnie sprawdził, że w analogicznych warunkach wydajność dla mas celulozowych z łodyg miskanta jest niższa w porównaniu do brzozy. Mikroskopowa analiza obu surowców, a także jak autor wspomina, gotowych materiałów wskazała różnicę w charakterze włókien, ich długości i lumenów, które były mniejsze dla miskanta, a także znaczną ilość w materiale niedrzewnym elementów niewłóknistych. Podsumowując ten fragment wyników doświadczalnych Autor wskazał na możliwość stosowania dodatku miskanta jako surowca uzupełniającego w procesie obojętnego siarczynu (NSSC) drewna brzozy, najlepiej w ilości 10-15% w stosunku do brzozy. Niewielki dodatek antrachinonu może przyspieszyć delignifikację, ale jest korzystny, ze względu na wydajność, tylko w krótkim czasie roztwarzania.

Ostatnim rozdziałem są wnioski ogólne świetnie podsumowujące całość pracy. Recenzowana praca doktorska dotyczy trudnego materiału badawczego. Należy podkreślić imponującą korelację prób technologicznych, nowocześnie przeprowadzoną ich analizę statystyczną, a także wielość i doskonały dobór technik eksperymentalnych, zastosowanych w części laboratoryjnej i dogłębne ich wykorzystanie.

Praca zwiera odpowiednią literaturę obejmującą 106 pozycji.

Pod względem edytorskim praca została przygotowana starannie, zawiera sporo ilustracji, wykresów i tabel podsumowujących przeprowadzane modyfikacje, także tabel porównawczych ułatwiających czytanie, np. Tabela 1 na str.23. Obejmuje imponujący materiał badawczy, stad sugestie, uwagi dotyczące korekty:

1) Przydatna byłaby tabela, czy też lista obejmująca wyjaśnienie wszystkich skrótów i parametrów znajdujących się w pracy.

2) Proponowałabym zdefiniowanie, określenie ługów, nazywanych różnymi kolorami, dla lepszego zorientowania czytelnika.

3) Na (str. 36, także str. 131) spektroskopia Ramana to nie FT-IR choć pomiar przebiega rzeczywiście metodą fourierowską, a laser wzbudzający jest z zakresu bliskiej podczerwieni.

4) Podpis pod Rys. 16, T - przepuklenie- i B – przedarcie, powinno być B- przepuklenie i T- przedarcie.

5) Na rysunkach 25 i 26 sugerowałabym wstawienie pozycji pasm markerowych, które później autor dyskutuje np. w tabeli 16.

W trakcie czytania rozprawy nasunęło mi się kilka pytań:

1) Autor wykorzystał roślinę jednoroczną *Miscanthus giganteus* jako dodatek wsadu surowcowego. Dlaczego autor wybrał właśnie taką roślinę? co przemawia za jej wytypowaniem?

2) Czy autor myślał o innych roślinach niedrzewiastych np. łodygach zbóż?

3) Autor wspominał o możliwości kontroli jakości papieru w skali przemysłowej metodą spektroskopii ramanowskiej? Proszę o komentarz takiej aplikacji.

4) Na jakiej zasadzie przebiegają konsultacje z zakładami celulozowymi w różnych krajach, z kierownikami produkcji? czy są to wizyty stałe czy okazjonalne?

Materiał pracy doktorskiej mgr inż. Krzysztofa Joachimiaka zdecydowanie przyczynił się do powiększenia wiedzy o możliwości modyfikacji ługu warzelnego oraz wsadu surowcowego przy otrzymywaniu wysokowydajnych mas celulozowych z drewna brzozy, stanowi świetny przykład rzetelnej pracy naukowej.

Uważam, że recenzowana praca spełnia wszelkie warunki stawiane pracom doktorskim zgodnie z Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dziennik Ustaw Nr 65/2003 poz. 595 z późniejszymi zmianami).

Z całym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Krzysztofa Joachimiaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wesołowska - Pawnik