

Poznań, dnia 18 sierpnia 2017 roku

Dr hab. Magdalena Zborowska
Instytut Chemicznej Technologii Drewna
Wydział Technologii Drewna
UP w Poznaniu

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Marty Anny Kucner

pod tytułem

Wpływ rodzaju, stanu i stopnia delignifikacji mas lignocelulozowych na przebieg procesu mielenia

wykonanej na Wydziale Technologii Drewna Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego

w Warszawie

pod kierunkiem dr hab. inż. Piotra Przybysza

I. Podstawa wykonania recenzji

Ocenę pracy wykonano na podstawie Uchwały Rady Wydziału Technologii Drewna SGGW w Warszawie z dnia 14.03.2017. powołującej dr hab. Magdalenę Zborowską na recenzenta niniejszej rozprawy doktorskiej oraz pisma prof. dr hab. Krzysztofa Krajewskiego, Dziekana Wydziału Technologii Drewna SGGW w Warszawie z dnia 23.06.2017 (TDr-I/200/2017).

II. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska pt.: **Wpływ rodzaju, stanu i stopnia delignifikacji mas lignocelulozowych na przebieg procesu mielenia**. Praca została wykonana pod kierunkiem dr hab. Piotra Przybysza. Funkcję opiekuna pomocniczego sprawował dr inż. Piotr Boruszewski. Składa się z 11 ponumerowanych rozdziałów, na 147 stronach zawiera 15 tabel, 94 rycin, spis tabel, spis rysunków oraz wykaz cytowanej w pracy literatury liczącej 213 pozycji.

III. Ocena ogólna

Rozprawa dotyczy rozpoznania wpływu stopnia roztworzenia, stanu i rodzaju mas włóknistych na proces mielenia, zdolności papierotwórcze oraz właściwości wytworzonego z nich papieru. Autorka przeprowadziła również weryfikację heterogenicznej koncepcji mielenia w odniesieniu do różnych mas włóknistych. W pierwszym etapie badań scharakteryzowała masy włókniste wykorzystane w doświadczeniu, w drugim określiła wpływ właściwości mas włóknistych na proces mielenia, w trzecim rozpoznała papierotwórcze właściwości badanych mas, a w ostatnim scharakteryzowała możliwości wykorzystania niekonwencjonalnych mas celulozowych. Poprawność heterogenicznej koncepcji procesu mielenia sprawdziła w

odniesieniu do mas włóknistych zróżnicowanych pod względem rodzaju surowca wyjściowego, stopnia delignifikacji i ich stanu.

Badania zależności procesu mielenia, zdolności papierotwórczych i właściwości papieru od właściwości mas włóknistych Autorka przeprowadziła na licznej i bardzo zróżnicowanej, pod względem sposobu produkcji, surowca, stopnia rozdrobnienia czy stanu, grupie mas celulozowych. Metodyka przeprowadzonych badań eksperymentalnych, zarówno w części dotyczącej badań procesu mielenia czy właściwości papierniczych, nie budzi zastrzeżeń i jest opracowana z uwzględnieniem najnowszych w tym zakresie osiągnięć. Rozdział ten jest odbiciem dobrego warsztatu badawczego, którym operowała Doktorantka. Uzyskane wyniki wskazują, że Doktorantka posiada wiedzę z zakresu właściwości mas włóknistych i ich technologii, które razem z Jej doświadczeniem w tym zakresie, umożliwiły realizację ocenianej pracy doktorskiej.

IV. Ocena szczegółowa

Wprowadzenie (str. 9) Rozdział ten zawiera syntetyczne informacje dotyczące historii papiernictwa oraz skali obecnej produkcji papieru na świecie. Doktorantka sygnalizuje również w tym rozdziale tendencję zmierzającą do wykorzystania w produkcji papieru roślin szybkoosuszących. W ten sposób Autorka przechodzi do zdefiniowania przyczyn podjęcia badań w ramach ocenianej dysertacji.

Część teoretyczna pracy (str. 11-66). Ta część pracy podzielona jest na 6 rozdziałów, w których Doktorantka opisuje kolejno: znaczenie i rozwój procesu mielenia papierniczych mas włóknistych, papiernicze masy włókniste, teoretyczne podstawy procesu ich mielenia, urządzenia i układy mielące, wpływ wybranych czynników na przebieg procesu mielenia oraz heterogeniczną koncepcję tego procesu.

W pierwszym z rozdziałów opisano istotę procesu mielenia papierniczych mas włóknistych. Zagadnienie to Autorka opracowała w oparciu o 17 pozycji literaturowych (12-29), spośród których znaczną część stanowią prace anglojęzyczne opublikowane po 2000 roku. W rozdziale tym Autorka wyjaśnia, że istotą procesu mielenia włókien jest zwiększenie ich odkształcalności przez eliminację części wiązań wodorowych między elementami strukturalnymi i morfologicznymi mielonych włókien. Autorka zwraca uwagę, że proces mielenia z jednej strony wpływa korzystnie na zwartość struktury i właściwości wytrzymałościowe papieru lecz z drugiej strony proces ten powoduje pogorszenie odwadnialności masy, co niekorzystnie wpływa na wydajność maszyn papierniczych. Z tego względu mielenie mas stanowi ważny etap w procesie wytwarzania papieru. Podjęte przez Autorkę badania w głównej mierze poświęcone zostały temu właśnie etapowi procesu.

Z kolei drugi rozdział jest przeglądem papierniczych mas włóknistych, w których Autorka charakteryzuje pierwotne i wtórne masy włókniste. Dużo uwagi w tym rozdziale poświęca bardzo aktualnemu trendowi związanemu z produkcją papierniczych mas włóknistych wg koncepcji zrównoważonego rozwoju. Wskazuje ponadto na pewne braki w literaturze w zakresie oceny właściwości surowców niedrzewnych i wykorzystania ich do produkcji mas włóknistych i papieru. Dysertacja Autorki jest w pewnym stopniu odpowiedzią na wskazane braki.

W kolejnym podrozdziale, Autorka prezentuje skład chemiczny oraz budowę morfologiczną papierniczych mas włóknistych, wskazując jednocześnie rolę, jaką poszczególne jej składniki odgrywają podczas produkcji mas włóknistych i papieru. Pewną wątpliwość budzi stwierdzenie, że „Lignina występuje przede wszystkim w ścianie komórkowej – pełniąc funkcję spajającą” czy Autorka nie miała na myśli blaszki środkowej, która pełni funkcję właśnie spajającą? Wyjaśnienia wymaga również określenie „wyciąg z acetonu”. Być może Autorka na myśli aceton, który jest wykorzystywany do ekstrakcji substancji ekstrakcyjnych w aparacie Soxhleta.

Opisując substancje mineralne niepotrzebnie powołują metodykę ich oznaczania („Oznaczenie polega na spaleniu...”) gdyż wspomina o tej metodzie w pierwszym zdaniu tego akapitu. W tej części opracowania, prawdopodobnie z powodu fundamentalnego charakteru przedstawianych informacji, część z nich nie jest cytowana. Ogranicza to jednak możliwość konfrontacji przedstawionych faktów. I tak wyjaśnienia wymaga określenie „siły wartościowości zasadniczej”, warto byłoby również uzupełnić, w oparciu o literaturę, informacje co jest głównym składnikiem wewnętrznej ściany wtórnej (II₃) i ściany trzeciorzędowej.

Kolejne trzy rozdziały Autorka poświęca procesowi mielenia. Jest to swego rodzaju kompendium wiedzy, w którym bardzo szczegółowo i kompetentnie opisano zróżnicowane aspekty zasad działania urządzeń mielących, zmiany zachodzące w mielonej masie, scharakteryzowano również urządzenia i układy mielące, by ostatecznie przedstawić wpływ rodzaju i stanu włókna na przebieg procesu mielenia mas włóknistych. Biorąc pod uwagę cel podjętych badań, jest to bardzo ważny rozdział pracy.

Ostatni rozdział części teoretycznej Autorka poświęciła heterogenicznej koncepcji procesu mielenia. Stanowi on konieczne wprowadzenie do części doświadczalnej, z uwagi na założony przez Autorkę cel dysertacji. Rozdział ten Autorka opracowała wykorzystując tylko dwa źródła literaturowe, co świadczy o niewielkiej ilości opracowań dotyczących podjętego tematu i wskazuje na konieczność jego rozwijania. Dysertacja Autorki z pewnością jest odpowiedzią na tę konieczność.

Teza robocza – Autorka przyjmuje, że w związku z szybkim wzrostem zużycia wytworów papierowych, istnieje konieczność rozszerzenia bazy surowcowej i zmniejszenia energochłonności procesu produkcji mas włóknistych, w szczególności etapu mielenia.

Cel i zakres pracy (str. 68-69) - Celem pracy było zbadanie wpływu właściwości mas włóknistych, takich jak stopień roztworzenia mas i rodzaj masy, na przebieg procesu mielenia i ich właściwości papierotwórcze. Co więcej, Autorka podjęła się weryfikacji heterogenicznej koncepcji mielenia w odniesieniu do mas zróżnicowanych pod względem w/w właściwości. Ten ambitny cel, wymagający precyzyjnego planu badawczego i licznych analiz, został przez Autorkę nakreślony w nieco chaotyczny sposób, który wymaga od czytelnika weryfikacji z metodyką i wynikami. Podobnie jak zakres pracy, w którym wydaje się brakuje konsekwencji, np.: Autorka wymienia masy zróżnicowane pod względem rodzaju i stopnia roztworzenia, ale nie wymienia już tych różniących się stanem (w efekcie trudno się zorientować co oznacza „stan masy”), nie wspomina też, że będzie badała właściwości papieru.

Metodyka badań (str. 70-84) – Rozdział ten składa się z trzech podrozdziałów. W pierwszym Autorka charakteryzuje stosowane masy włókniste. Pomocną informacją w tym rozdziale byłaby ta mówiąca o tym, którą masę użyto do oznaczeń, np.:

- masy włókniste otrzymane w warunkach laboratoryjnych wykorzystano do oceny wpływu stopnia roztworzenia i rodzaju masy na proces mielenia i zdolności papierotwórcze;
- masy włókniste otrzymane w warunkach przemysłowych wykorzystano do oceny wpływu stanu i rodzaju masy na proces mielenia i zdolności papierotwórcze;

Opis stanowiska do wytwarzania mas włóknistych jest bardzo szczegółowy. Wyjaśnienia wymaga jedynie pojęcie „pojedynczego punktu badawczego”.

W celu zbadania wpływu rodzaju masy na przebieg procesu mielenia i zdolność papierotwórczą Autorka przygotowała aż 7 mas wykorzystując konwencjonalne (4) i niekonwencjonalne (3) surowce (rozdział 9.1.1.3.). Autorka mogła tu podać, że poza masami wykonanymi w laboratorium użyła do oznaczeń również masy otrzymane w warunkach przemysłowych (dodatkowe 3) lub inaczej zatytułować ten podrozdział, ponieważ ten: „Masy celulozowe stosowane do oceny wpływu rodzaju masy na przebieg mielenia”, wymaga podania wszystkich mas użytych do zbadania tej zależności. W rozdziale tym Autorka zawiera bardzo wartościowe

wyniki dotyczące parametrów procesu (tabela 9-1) oraz właściwości chemicznych mas (tabela 9-2). Opis wyników oznaczeń liczby Kappa budzi jednak zastrzeżenia. Dlaczego Autorka twierdzi, że zakres tego parametru zmienia się w zakresie 14,4-31,4 skoro najwyższa uzyskana wartość wg tabeli 9-1 to 56,8? Czy opis dotyczy tylko mas otrzymanych z surowców konwencjonalnych? Ale wówczas jak interpretować wartość 14,4 oznaczona dla miskantusa? Podobna sytuacja jest przy interpretacji wydajności masy sortowanej. Autorka nie tłumaczy też (tylko informuje) dlaczego w przypadku surowców niekonwencjonalnych zastosowano wyższe stężenia alkaliów (26%). Nie wspomina też o 22% stężeniu alkaliów w przypadku roztwarzania drewna sosny. I tu nasuwa się pytanie – czy inne warunki roztwarzania nie ograniczają możliwości porównywania uzyskanych rezultatów?

Jak Autorka zauważa, masa wytworzona z modrzewia wykazała najwyższy (znacznie wyższy niż inne masy) udział niedowarków. Niestety Autorka nie próbuje skomentować tego wyniku. Bez komentarza pozostawia również zużycie alkaliów i wydajności masy warnikowej. Jaki zatem był sens tych oznaczeń?

Tabeli 9-2 zestawione zostały bardzo cenne wyniki, które powinny stanowić podstawę interpretacji wydajności procesu mielenia czy zdolności papierotwórczych. Zaskakując jest, że Autorka komentuje udział procentowy substancji mineralnych czy ekstrakcyjnych, a bez komentarza pozostawia udział składników węglowodanowych.

Kolejny rozdział (9.1.1.4) to bardzo ciekawa charakterystyka mas użytych do oceny wpływu stopnia roztworzenia na przebieg procesu mielenia. W tym doświadczeniu Autorka użyła jednego surowca – sosny i otrzymała z niej 7 mas różniących się liczbą Kappa (19,1-89,7). W tabeli 9-3 przedstawiła ponownie podstawowe parametry procesu roztwarzania tym razem mas sosnowych w warunkach laboratoryjnych. Zdaniem recenzentki jednakowe tytuły analogicznych tabel 9-1 i 9-3 ułatwiłyby ich zrozumienie. Szkoda, że te cenne wyniki Autorka zostawiła bez komentarza. Mimo, że są to wyniki wstępne, są niezwykle pomocne w interpretacji uzyskanych rezultatów badań głównych. W tabeli 9-4, (ponownie tytuł jest zmieniony w stosunku do analogicznej tabeli 9-2, prezentowanej wcześniej), Autorka zestawiła wyniki, które obrazują zmiany chemiczne jakie zachodziły w masie włóknistej podczas procesu roztwarzania. W opisie tabeli Autorka posłużyła się kilkoma skrótami „dla tej Kappy”, „ przy Kappie 64”, „spad” (powinien być „spadł”, a najlepiej „obniżył się”) czy „uzyskano spadek”. W tej części pracy brakuje podrozdziału poświęconego masom użytym do oceny wpływu stanu mas na proces mielenia i zdolności papierotwórcze. Natomiast kolejność tych zaprezentowanych w rozdziale Metodyka, czyli wykorzystanych w badaniach wpływu stopnia roztworzenia i rodzaju, jest inna niż w rozdziale Wyniki badań. Wprowadza to czytelnika w zagubienie. W podrozdziale 9.1.2. warto byłoby podać informacje, że masy otrzymane w warunkach przemysłowych wykorzystano do oceny wpływu stanu (masa Standal) i rodzaju (Standal, Kraft i Eukaliptus) na proces mielenia i zdolności papierotwórcze. W kolejnym podrozdziale 9.2. Ocena zdolności papierotwórczych stosowanych papierniczych mas włóknistych Autorka precyzyjnie opisuje kolejno stosowane metody. Jedynie w podrozdziale 9.2.2 pojawia się określenie „właściwości papiernicze” czy to określenie synonimiczne do określenia papierotwórcze? Wspomina o użyciu aparatu HS, warto byłoby wspomnieć co to za aparat.

Wyniki badań (str. 85-124) – rozdział ten składa się z 3 podrozdziałów. **Pierwszy, zatytułowany „Wpływ rodzaju urządzenia mielącego na przebieg zmian wskaźnika WRV (badania wstępne)** stanowi pewne zaskoczenie, ponieważ Autorka nie wspomina o tym badaniu ani w celu ani w zakresie badań ani we wnikliwie opracowanej metodyce. Czy podrozdział ten (z podtytułem wyniki wstępne), nie powinien zatem znaleźć się w metodyce właśnie? Precyzyjny opis w metodyce badań dotyczy tylko młynka PFI, który został wykorzystany do mielenia wszystkich mas badanych w doświadczeniu. Autorka podsumowuje ten rozdział stwierdzeniem, że otrzymane wyniki potwierdzają prawidłowość tezy roboczej pracy, że możliwe jest zastosowanie modelu heterogenicznego dla różnych urządzeń mielących. Niestety, w treści hipotezy roboczej, aspekt rodzaju urządzenia również nie został zasygnalizowany.

W drugim podrozdziale rozdziału 10 zatytułowanym „Wpływ właściwości masy włóknistej na przebieg procesu mielenia” Doktorantka zgodnie z celem analizuje kolejno wpływ stopnia roztworzenia, stanu i rodzaju masy włóknistej. Stwierdza, że dla typowych mas celulozowych (liczba Kappa do około 60) wskaźnik α , czyli udział masy włóknistej przepływającej przez strefę mielenia w ogólnym strumieniu masy przepływającej przez urządzenie, jest niezależny od stopnia roztworzenia czyli od liczby Kappa. Podobnie zresztą jak parametr WRV czyli stopień spęcznienia włókien lub masy. Jedynie coarsennes jest wprost proporcjonalny do liczby Kappa. Kolejny czynnik, który Autorka zbadała w kontekście wpływu na proces mielenia to stan masy włóknistej. Dopiero w tym miejscu, czyli w rozdziale Wyniki dowiadujemy się, jakie warianty mas zaplanowano. Nie zbadano również tych mas pod względem składu chemicznego, co z pewnością utrudnia interpretację wyników dotyczących procesu mielenia czy zdolności papierotwórczych. Uzyskane w tej pracy wyniki pozwoliły na stwierdzenie że wskaźnik α jest ponownie niezależny, tym razem od stanu masy. Autorka stwierdziła jednak, że zmiana stanu masy pod wpływem temperatury powoduje obniżenie parametru WRV. Co więcej zaobserwowała, że wysuszenie masy powoduje nieodwracalne zmiany w WRV, ale ponieważ takich badań nie prowadziła, stwierdzenie to trzeba uznać za przypuszczenie. Wyjaśnienia wymaga interpretacja ryciny 10-10 ponieważ nie jest zgodna z danymi w niej zawartymi. Ostatni czynnik jaki Autorka zbadała w kontekście wpływu na proces mielenia to rodzaj masy. Autorka analizowała aż 10 mas otrzymanych z różnych surowców, co z pewnością dało możliwość rozpoznania badanej zależności. Najszybszy wzrost parametru WRV odnotowano dla topoli hybryda 275, brzozy, topoli i miskanta. Być może można to tłumaczyć wysokim (powyżej 90%) udziałem celulozy w tych czterech surowcach. Dobrze byłoby, gdyby Autorka korzystała z cennych wyników badań wstępnych w interpretacji uzyskanych rezultatów. Stwierdzono ponadto, że w przypadku mas otrzymanych z różnych surowców wskaźnik WRV jest zmienny i wyższy dla mas liściastych. Również w przypadku ostatniego badanego czynnika – rodzaju masy, okazało się że wskaźnik α jest ponownie stabilny i odbiega jedynie dla masy Kraft i uzyskanej z drewna bukowego.

W ostatnim podrozdziale omawianego rozdziału pt.: „Zdolności papierotwórcze badanych mas włóknistych”, zbadano ponownie wpływ stopnia roztworzenia, stanu i rodzaju masy. Analizowano również właściwości papieru. W ramach zdolności papierotwórczych zbadano czas mielenia, WRV, długość włókien, zawartość frakcji drobnej i coarsennes. Oznaczenie właściwości papieru obejmowały masę objętościową, samozerwalność i opór przedarcia. Autorka zaobserwowała, że wzrost stopnia roztworzenia w zakresie liczby Kappa 19-90 powoduje wydłużenie czasu mielenia. Zaobserwowano ponadto, że wzrost liczby Kappa do 30°SR powoduje wzrost WRV, lecz parametr ten, stabilizuje się powyżej tej wartości. Niezależne od stopnia roztworzenia są również długość włókien oraz zawartość frakcji drobnej (dla mas niemielonych). Jedynym parametrem zależnym od liczby Kappa zarówno dla mas mielonych do smarności 30°SR jak i niemielonych jest coarsennes. Autorka wykazała również, że właściwości papieru takie jak masa objętościowa, samozerwalność i opór przedarcia, są zależne od liczby Kappa mas włóknistych.

W badaniach wpływu stanu mas na ich właściwości papierotwórcze i właściwości papieru Autorka wykazała, że dopiero ogrzewanie przez 150h w temperaturze 150°C powoduje znaczne zmiany ocenianych parametrów. Brak wyników badań wstępnych dotyczących zawartości celulozy, ligniny czy stopnia polimeryzacji, uniemożliwia szerszą interpretację tych wyników i wyjaśnienie przyczyn obserwowanych zmian.

Ostatni badany przez Autorkę wariant zakładał sprawdzenie wpływu rodzaju masy na jej zdolności papierotwórcze i właściwości papieru. Widać wyraźnie, że rodzaj masy istotnie wpływa na właściwości papierotwórcze mas i właściwości papieru. I tak na przykład badanie smarności wykazało, że wartość 30°SR najszybciej osiągnięta jest w przypadku masy otrzymanej z miskantusa. Natomiast masa modrzewiowa i Kraft najdłużej osiągały tę wartość. Korzystając z wyników badań wstępnych, można zauważyć, że obie masy mają podobne zawartości celulozy i ligniny. Być może to jest przyczyna obserwowanych różnic. Korzystając z wyników

badan wstepnych wiele rezultatow otrzymanych w toku badan glownych moglaby Autorka przewidziec i z pewnoscia szerzej zinterpretowac. Podobnie sprawa sie ma w przypadku kolejnych oznaczen parametrów, jak chociazby zawartosc falkji drobnej – najwyzszy wzrost tego parametru po mieleniu do smarnosci 30°SR w przypadku modrzewia i sosny moze byc zwiazany z najnizszym stopniem polimeryzacji celulozy oznaczonym dla tych dwuch mas. W podsumowaniu tej czesci pracy Autorka stwierdza, ze oznaczone parametry mas wloknistych i papieru w wiekszosci przypadkow sa zalezne od rodzaju masy i ze masy niekonwencjonalne moga byc wykorzystane jako substytuty mas konwencjonalnych. Co wiecej, te otrzymane z miskantusa i topoli hybryda 275 maja wlasciwosci zblizone do mas listciastych, a z modrzewia do iglastych.

Analizujac te czesc pracy uwage recenzentki zwrócił fakt, ze Autorka w interpretacji wykorzystala tylko nieliczne pozycje literaturowe. Z jednej strony nie dalo to mozliwosci przeprowadzenia obszerniejszej dyskusji wyników, z drugiej wskazuje na celowosc podjetych badan i koniecznosc uzupelnienia wiedzy obszarze podjetych przez Autorkę.

Wnioski – Prace Doktorantka konczy wnioskami, ktore rzeczowo i jasno przedstawiaja najwazniejsze rezultaty zrealizowanej pracy. Dotycza one wplywu stopnia roztworzenia, stanu i rodzaju masy na proces mielenia oraz weryfikacji heterogenicznego modelu procesu mielenia. Autorka mogla sformulowac rowniez wniosek z obszernej czesci pracy dotyczacej wlasciwosci papiertworczych czy papieru.

V. **Podsumowanie oceny**

Mgr Marta Anna Kuncer dobrze wywiazala sie z podjetych zadania. Zawarte w recenzji uwagi maja charakter dyskusyjny i nie wplywaja na pozytywna ocene pracy. Autorka wykazala sie opanowaniem wiedzy teoretycznej z zakresu technologii papieru oraz umiejtnoscia prowadzenia badan naukowych. Uwazam, ze dysertacja jest opracowaniem o duzej wartosci naukowej i jednoczesnie o potencjalnie duzych mozliwosciach implementacyjnych w przemyśle papierniczym.

W konkluzji stwierdzam, ze rozprawa mgr Marty Anny Kuncer spelnia wymagania stawiane w Ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dn. 14.03. 2003 r. (Dz.U. z 2003. Nr 65,poz 595, z pozn. zm.) oraz Rozporzadzenia Ministra Szkolnictwa Wyzszego z dnia 3 pazdziernika 2014 r. w sprawie szczegolowego trybu przeprowadzania czynnosci w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postepowaniu o nadanie tytulu profesora (Dz. U. poz. 1383) i stanowi podstawe merytoryczna do ubiegania sie o stopien doktora nauk leśnych w dyscyplinie drzewnictwo. Stawiam wiec wniosek o dopuszczenie mgr Marty Anny Kuncer do publicznej obrony Jej rozprawy doktorskiej.