Łódź, 29.04.2019 r.

Dr hab. inż. Dariusz Danielewicz
Instytut Papiernictwa i Poligrafii
Wydział Organizacji i Inżynierii Produkcji
Politechnika Łódzka

Recenzja

rozprawy doktorskiej 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"**

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska liczy 143 strony maszynopisu formatu A4, w tym 72 rysunki, 29 tabel, 7 fotografii, 8 schematów urządzeń i reakcji oraz spis literatury obejmujący 106 pozycji. Układ treści rozprawy jest tradycyjny, ze streszczeniem zamieszczonym po literaturze źródłowej.

Po stronie tytułowej i spisie treści, we Wprowadzeniu, obejmującym 23 strony maszynopisu Doktorant zamieścił informacje dotyczące:
- wzrastającego znaczenia opakowań dla przemysłu celulozowo-papierniczego i budowie tektury falistej,
- poszczególnych etapów wytwarzania mas półchemicznych na pofalowaną warstwę tej tektury metodą obojętnego siarczynu sodu (NSSC),
- rodzaju mas włóknistych stosowanych do produkcji tektury falistej,
- istotnego znaczenia regeneracji chemikaliów stosowanych do obróbki drewna w metodzie obojętnosiarczynowej,
- możliwości poprawy efektów przetwarzania drewna na masy półchemiczne przez zastosowanie dodatku antrachinonu, boraksu i metaboranu do ługu warzelnego,
- rodzajów surowców stosowanych do produkcji mas półchemicznych.

Ta część pracy została przygotowana na podstawie doświadczeń własnych Doktoranta i literatury przedmiotu, jednak w spisie odnośników zabrakło cytowań prac dotyczących przerobu drewna na masy półchemiczne autorstwa pracowników Instytutu Papiernictwa i Poligrafii PŁ oraz Instytutu Celulozowo-Papierniczego w Łodzi, a ponadto krytycznego podsumowania przeglądu literatury i konieczności jej uzupełnienia. Zwraca również uwagę brak ujednolicenia zapisu odnośników w spisie literatury.

W punkcie 2 rozprawy przedstawiono hipotezę pracy, cel i zakres, a także plan badań przewidzianych do realizacji. Z założeń wstępnych wynika, że Autor zamierzał ustalić czy poprzez zmianę warunków roztwarzania drewna brzozowego ługiem warzelnym obojętnosiarczynowym, wprowadzenie

antrachinonu, boraksu i metaboranu do tego ługu oraz zastąpienie części drewna brzozy miskantem olbrzymim (*Miscanthus* × *giganteus*) można uzyskać lepsze efekty delignifikacji oraz poprawę właściwości masy półchemicznej przeznaczonej na środkową warstwę tektury falistej.

Rozdział 3 pracy, obejmujący 12 stron tekstu, został poświęcony metodyce badań. Zawiera on opis surowców włóknistych, rodzaje użytych w badaniach ługów warzelnych i dodatków do nich, opis przebiegu procesu wytwarzania mas półchemicznych w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych, rodzaje wykonanych oznaczeń surowców, procesów, ługów warzelnych i mas włóknistych, a ponadto badań wykonanych metodami instrumentalnymi i mikroskopowymi oraz zastosowanych analiz statystycznych.

Oceniając tę część pracy można stwierdzić, że mgr inż. Krzysztof Joachimiak dokonał wyboru aktualnej i ważnej tematyki dla zakładów celulozowo-papierniczych zajmujących się wytwarzaniem papierów do wyrobu tektur falistych. Należy uznać za właściwy wybór oznaczeń składu chemicznego roztworów warzelnych, właściwości surowców włóknistych, mas półchemicznych i metod oceny statystycznej uzyskanych wyników. Warto również zwrócić uwagę na pokaźną liczbę tych oznaczeń. Ujemną stroną metodyki jest jednak wybór trocin jako surowca do badań laboratoryjnych, niejasny opis postaci użytego do badań miskanta oraz wybór sposobu rozwłókniania obrobionego chemicznie surowca do postaci masy włóknistej, polegający na mieleniu cząstek drewna prawdopodobnie najczęściej w młynku PFI, przeznaczonym zasadniczo do mielenia mas włóknistych, a nie rozwłókniania surowca.

Rozdział czwarty, najobszerniejszy, obejmujący 92 strony maszynopisu, poświęcony jest przedstawieniu i omówieniu wyników badań.

W pierwszym ich etapie Doktorant określił wpływ wielkości hydromodułu, temperatury i czasu w procesie obróbki drewna brzozowego obojętno-siarczynowym ługiem przemysłowym oraz czasu mielenia uzyskanych mas półchemicznych na wskaźniki CMT, SCT, ciśnienie przepuklające i siłę przedarcia mas w postaci arkusika (podrozdział 4.1.). Wyniki badań przedstawiono na 35 stronach maszynopisu. Jak podaje Doktorant, badania te miały na celu analizę trendów zmian tych właściwości w zróżnicowanych warunkach procesu oraz dokonanie wyboru optymalnego poziomu smarności mas. W ocenie wyników badań zastosowano kilka metod statystycznych, które umożliwiły ocenę siły korelacji czynników technologicznych i właściwości masy półchemicznej, istotność różnic między poszczególnymi wynikami oznaczeń wskaźników wytrzymałości mas oraz wybór najlepszych kombinacji modułów ciecz-surowiec i smarności (analizy PCA i PCP). Te dość szeroko zakrojone badania, mające charakter optymalizacji procesu wytwarzania masy półchemicznej w warunkach przemysłowych wykazały, że krótkie czasy obróbki zrębków w warunkach przemysłowych i niskie hydromoduły (np. 1,5) są korzystne z punktu widzenia najwyższych wartości wskaźników sztywności

masy, a także zwiększenia w ługach powarzelnych stężenia substancji organicznych i nieorganicznych.

Kolejnym etapem pracy (podrozdział 4.2.) było badanie efektów przerobu trocin drewna brzozowego w warunkach laboratoryjnych na jakość masy półchemicznej; wpływu dodatku antrachinonu (AQ) do ługu obojętno-siarczynowego („pomarańczowego") na zawartość ligniny i węglowodanów w tej masie oraz jej właściwości; a także wpływu dodatku związków boru (boraksu i metaboranu) do ługów „pomarańczowego" i „zielonego" w procesie roztwarzania drewna brzozowego na zawartość w masach półchemicznych głównych składników chemicznych drewna.

Z badań tych wynika, że przerób trocin w warunkach laboratoryjnych prowadzi do niższych wartości wskaźników oceny jakości masy półchemicznej w porównaniu z wartościami tych wskaźników uzyskanych dla masy przemysłowej, a także, że wydłużenie czasu obróbki trocin ługiem „pomarańczowym" zmniejsza zawartość w nich ligniny i obniża te wskaźniki. Podobne efekty stwierdzono po wprowadzeniu antrachinonu do tego ługu warzelnego. Co się tyczy dodatku związków boru do ługów warzelnych to zaobserwowano hamujący wpływ tego dodatku na delignifikację trocin brzozowych ługiem „pomarańczowym" i brak tego efektu (występowanie wyraźnego efektu pogłębiającego delignifikację) przy zastosowaniu dodatku związków boru do ługu „zielonego".

W tej części pracy określono również korelację wyników zawartości ligniny we włóknach mas NSSC oznaczonych metodą grawimetryczną z wynikami pomiarów intensywności świecenia tej ligniny i jej absorpcji za pomocą mikroskopii konfokalnej, a także spektroskopii Ramana oraz FTIR ATR, uzyskując zgodność wyników. Interesujące tendencje zaobserwowano również badając zmiany stosunku tlenu do węgla i połączeń węgiel-węgiel na powierzchni włókien za pomocą spektroskopii elektronów XPS, wskazujące na pozostawanie części ligniny na tej powierzchni mimo spadku jej zawartości w masie.

Oceniając tę część pracy, zdaniem recenzenta, brakuje w niej porównania właściwości mas obojętnosiarczynowych uzyskanych z trocin drewna brzozowego bez- i z dodatkiem antrachinonu, a także oznaczeń właściwości mas półchemicznych uzyskanych z dodatkiem soli boru do ługu „zielonego". W rozdziale 4.2. do oceny selektywności delignifikacji użyto wskaźnika L/H_c, który jednak nie przyjmuje wartości 100% przy zachowaniu w masie całej holocelulozy zawartej w drewnie oraz ulega zmianie przy spadku w niej zawartości ligniny i zatrzymaniu całej holocelulozy. Całość badań można jednak ocenić pozytywnie, jeśli przyjąć, że ich celem była przede wszystkim wstępna ocena wpływu wprowadzenia antrachinonu i związków boru do ługów warzelnych na efekt delignifikacji drewna i retencji węglowodanów. Na uwagę zasługują badania wykonane metodami instrumentalnymi.

Druga część wyników badań, przedstawionych w rozdziale czwartym, dotyczy oceny możliwości zastąpienia części drewna brzozy łodygami miskanta olbrzymiego do wytwarzania masy półchemicznej. Łodygi te pod względem składu chemicznego okazały się nieco lepszym surowcem od drewna brzozy, ze względu na wyższą zawartość celulozy i pentozanów, przy porównywalnej zawartości ligniny w obydwu surowcach. Porównano również poziom delignifikacji miskanta i brzozy, jej selektywność przy ilości dozowanego siarczynu sodu 7,4; 19 i 31% oraz wydajność obojętnosiarczynowych mas półchemicznych z tych surowców. Z badań tych wynika, że wydajność masy z miskanta była niższa niż z drewna brzozy z uwagi na jego wyższy stopień delignifikacji przy danej ilości dozowanego siarczynu sodu, obecność w tym surowcu substancji łatwo ulegających ekstrakcji alkaliami i większą szybkość delignifikacji miskanta, natomiast selektywność delignifikacji była wyższa niż w przypadku drewna brzozowego.

Wyniki przedstawione w tej części pracy oceniam pozytywnie. Zwraca uwagę porównanie składu chemicznego łodyg miskanta i drewna brzozy (choć w przypadku drewna brzozy holoceluloza, lignina, substancje ekstrakcyjne i popiół nie bilansują się do 100%), porównanie wydajności mas półchemicznych z tych surowców oraz wprowadzenie do oceny selektywności delignifikacji wskaźnika $\Delta L/\Delta W$, moim zdaniem lepiej nadającego się do tego celu niż wskaźnik L/H_c. Przedstawione w tej części pracy rezultaty potwierdziły wcześniejsze informacje zawarte w literaturze źródłowej wskazujące na możliwą większą podatność miskanta olbrzymiego na delignifikację niż drewna, stwierdzone z zastosowaniem innych metod roztwarzania.

Kolejnym wątkiem badań w drugiej części pracy było porównanie składu frakcyjnego łodyg miskanta i drewna brzozy oraz właściwości morfologicznych włókien tych surowców (podrozdział 4.4.). Wyznaczono zawartość włókien i komórek niewłóknistych w jednym gramie łodyg miskanta i drewna brzozowego, ich średnią długość i szerokość, grubość ścianki komórkowej, średnicę lumenu, wskaźniki smukłości, Runkla i elastyczności włókien, a także „rozwłóknialność" mas NSSC miskantowej i brzozowej. W badaniach tych stwierdzono mniejszą zawartość włókien w 1 gramie łodyg miskanta i większą zawartość komórek miękiszowych niż w drewnie brzozy oraz zbliżoną długość i sztywność włókien tych surowców. Ponadto porównano wartości wskaźników CMT, SCT oraz ciśnienie przepuklające i siłę przedarcia arkusików mas półchemicznych obojętnosiarczynowych z miskanta i drewna brzozowego na podobnym stopniu smarności. Wyniki tych badań wykazały, że te właściwości mas z miskanta są niższe niż mas brzozowych, choć moim zdaniem wpływ na to mógł mieć ich zróżnicowany stopień obróbki w młynku PFI.

Oceniając tę część rozprawy doktorskiej można podkreślić duży nakład pracy włożony w wykonanie charakterystyki morfologicznej włókien miskanta i brzozy oraz właściwy wybór wskaźników oceny potencjalnych właściwości papierotwórczych mas półchemicznych z tego surowca. Pewien niedosyt

pozostawia brak porównania wskaźnika wytrzymałości na zerwanie mas miskantowej i brzozowej na różnych poziomach ich smarności, który dobrze odzwierciedla różnice w sztywności włókien mas papierniczych. Niezrozumiały jest również fakt określenia wskaźnika liczby obrotów walca nożowego młynka PFI wymaganej do zwiększenia smarności masy o 1°SR jako wskaźnika „rozwłóknialności", podczas gdy w rzeczywistości jest to wskaźnik określający podatność na mielenie mas włóknistych.

W podrozdziale 4.5. Doktorant zajął się badaniem wpływu udziału łodyg miskanta w mieszance surowców brzoza/miskant, jej impregnacji, ilości dozowanego w obróbce wstępnej siarczynu sodu oraz hydromodułu na stopień i selektywność delignifikacji tej mieszanki, a ponadto na wydajność masy, jej mielność, skład frakcyjny oraz wskaźniki oceny jakości mas półchemicznych. Badania te wykazały m.in. rosnącą selektywność delignifikacji wraz ze wzrostem udziału miskanta w mieszance surowców przy 49, 41 i 31% dozowanego siarczynu sodu oraz brak wpływu tego udziału na tę cechę procesu delignifikacji przy ilości dozowanej tego środka chemicznego 7.4%. Ponadto z tej części pracy wynika, że przy niskim udziale miskanta w mieszance surowców i obróbce chemicznej w warunkach zbliżonych do stosowanych w przemyśle dla zrębków drewna brzozy, jego większa podatność na delignifikację oraz wyższa zawartość komórek niewłóknistych nie uzewnętrzniają się tak wyraźnie w wartościach wskaźników wydajności masy z surowca, zawartości frakcji drobnej i włókien krótkich, jak w przypadku przetwarzania samego miskanta. Stwierdzono również, że wskaźniki jakości mas półchemicznych uzyskanych z mieszanki surowców wykazują wzrost wraz ze zwiększaniem udziału miskanta w mieszance do 15%, przy czym wynik ten uzyskano dla ilości dozowanego siarczynu sodu aż 41% w stos. do surowca włóknistego.

Po analizie tej części pracy warto zwrócić uwagę na jej sporą wartość poznawczą w aspektach zbadania wpływu roztwarzania mieszanki drewno brzozowe/miskant różnymi ilościami siarczynu sodu na selektywność delignifikacji i skład frakcyjny mas obojętnosiarczynowych oraz wpływu udziału miskanta w tego rodzaju mieszance na wskaźniki istotne dla pofalowanej warstwy tektur falistych, choć w tej części pracy brakuje porównania właściwości masy NSSC z tej mieszanki z właściwościami czystej masy obojętnosiarczynowej brzozowej. Pewne zastrzeżenia można również mieć do sposobu przedstawiania selektywności delignifikacji w oparciu o wskaźnik L/H_c z powodów wspomnianych powyżej.

W ostatnim podrozdziale omówienia wyników badań (4.6.) Autor przedstawił analizę wpływu ilości antrachinonu dozowanego w procesie roztwarzania drewna brzozowego metodą obojętnego siarczynu sodu na takie jego efekty jak: wydajność masy, zawartość w niej ligniny i holocelulozy, selektywność delignifikacji oraz stopień roztworzenia, a ponadto wpływ czasu roztwarzania tą metodą drewna brzozowego przy stałej ilości dozowanego antrachinonu na te wskaźniki.

Badania te wykazały dodatni wpływ użycia małej ilości antrachinonu (0,05%) na delignifikację drewna brzozowego i ujemny wpływ tej ilości katalizatora na wydajność masy; niewielki dodatni wpływ zwiększenia dawki antrachinonu do 0,25% do drewna na ten drugi parametr; a także korzystny wpływ użycia antrachinonu na zawartość holocelulozy i wskaźniki selektywności delignifikacji. Z kolei badania wykonane przy dozowaniu 19% siarczynu sodu i 0,15% antrachinonu do drewna brzozy wskazywały na możliwość uzyskania najwyższego stopnia delignifikacji, jej selektywności oraz najwyższej zawartości holocelulozy w masie dla czasu roztwarzania w przedziale 15-30 min.

Badania, których wyniki oceniono w oparciu o oznaczenia podobnych wskaźników, Doktorant wykonał również dla mieszanki drewno brzozowe/miskant o udziale tych surowców 90:10% wag. z uwzględnieniem:

- różnego dodatku antrachinonu do ługu warzelnego i stałej ilości dozowanego siarczynu sodu w stos. do surowca (odpowiednio 0,05-0,25% i 19%),
- stałej ilości dozowanego antrachinonu i zmiennej ilości siarczynu sodu (odpowiednio 0,15% oraz 7,4; 19; 31 i 49%),
- zmiennej temperatury, stałego czynnika H (187) oraz ilości dozowanego siarczynu sodu i antrachinonu odpowiednio 19 i 0,15%.

Te badania wykazały m. in.:

- ujemny wpływ dodatku antrachinonu do ługu obojętnosiarczynowego na wydajność mas półchemicznychh z mieszanki brzoza/miskant przy 19% dozowanego siarczynu sodu; dodatni wpływ zwiększania ilości tego katalizatora na zawartość holocelulozy w tych masach, ich stopień delignifikacji oraz jej selektywność,
- brak efektu pogłębienia delignifikacji działaniem antrachinonu w przypadku dozowania 7,4% siarczynu sodu; występowanie tego efektu przy zastosowaniu większych ilości tego środka chemicznego; oraz pozytywny wpływ użycia antrachinonu na zawartość holocelulozy w masach NSSC przy ilości dozowanego siarczynu sodu 7,4-31%,
- istotny wpływ temperatury na stopień delignifikacji i brak efektu wzrostu wydajności masy NSSC w niższej temperaturze roztwarzania do określonego czynnika H.

Oceniając tę część pracy stwierdzam, że przedstawione w niej wyniki mają zarówno wartość poznawczą, jak i technologiczną. W przypadku badania wpływu ilości antrachinonu na efekty delignifikacji trocin brzozowych zwraca jednak uwagę bardzo duża ilość dozowanego siarczynu sodu obniżająca wydajność mas półchemicznych obojętnosiarczynowych do poziomu wydajności tych mas przeznaczonych do bielenia oraz brak przedstawienia wpływu użycia antrachinonu na właściwości arkusików tych mas z mieszanki brzoza/miskant.

W końcowej części recenzji pragnę również zwrócić uwagę na kilka usterek, błędów językowych i redakcyjnych w tekście pracy takich jak

wspomniana już niejednorodność zapisu pozycji literatury źródłowej, stwierdzenie w podrozdziale 2 cyt. *w pracy zamierzano weryfikacje hipotezy badawczej*, brak na osi *y* na rys. 28 ilorazu *L/Hc*, pisanie słów *miskant*, *przedarcie* i *przepuklenie* z dużej litery oraz słowa *trzykrotnie* rozdzielnie (str. 114), błąd w oznaczeniu osi x na rys. 56, błąd w słowie *holoceluloza* w tab. 29.

Podsumowanie recenzji

Po analizie treści rozprawy doktorskiej mgr inż. Krzysztofa Joachimiaka stwierdzam, że zawiera ona elementy nowości naukowej, a także technologicznej w zakresie określenia:
- wpływu wybranych parametrów procesu roztwarzania drewna brzozowego obojętnosiarczynowym ługiem warzelnym w warunkach przemysłowych na właściwości masy półchemicznej,
- efektów użycia antrachinonu, boraksu i metaboranu w tym procesie, takich jak stopień delignifikacji drewna i wydajność jego węglowodanowych składników, a także właściwości masy półchemicznej brzozowej,
- składu frakcyjnego łodyg miskanta olbrzymiego; właściwości morfologicznych zawartych w nich włókien; wpływu warunków roztwarzania tych łodyg ługiem obojętnosiarczynowym na wydajność i selektywność tego procesu oraz właściwości mas półchemicznych,
- rezultatów delignifikacji ługiem obojętnosiarczynowym mieszanek brzoza/miskant z udziałem surowca niedrzewnego 5-25% w zróżnicowanych warunkach procesu i wpływu jego udziału w mieszance na właściwości masy NSSC,
- efektów zastosowania różnych ilości antrachinonu w stałych i zróżnicowanych warunkach procesu roztwarzania ługiem obojętnosiarczynowym mieszanek brzoza/miskant przy udziale wagowym surowców 90:10%,

a także wykazania możliwości określania zmian zawartości ligniny we włóknach obojętnosiarczynowych mas półchemicznych za pomocą metod instrumentalnych takich jak mikroskopia konfokalna, spektroskopia Ramana i FT IR oraz spektroskopia elektronów XPS.

Nie do końca uzasadnione jest użycie do badań trocin brzozowych oraz prawdopodobnie również trocin miskanta zamiast zrębków tych surowców; rozwłóknianie tych cząstek w młynku PFI po roztwarzaniu (raczej należało przygotować stanowisko badawcze do otrzymywania mas półchemicznych z laboratoryjnym młynem tarczowym); stosowanie do oceny selektywności delignifikacji wskaźnika L/H_c oraz niekiedy bardzo dużych, odbiegających od praktyki przemysłowej ilości siarczynu sodu w procesie roztwarzania. W opisie wyników pracy brakuje również jednoznacznego odniesienia się do możliwości praktycznego zastosowania dodatku antrachinonu i soli boru do ługów warzelnych w procesie wytwarzania mas półchemicznych obojętnosiarczynowych, a także kopii publikacji będących efektem jej realizacji.

Wniosek końcowy

Na podstawie merytorycznej i formalnej oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Krzysztofa Joachimiaka stwierdzam, że spełnia ona wymagania określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki, z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późn. zm.), rekomenduję Radzie Wydziału Technologii Drewna Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu jej przyjęcie i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

D. Danielewicz