

Dr hab. inż. Andrzej Wojewódka, prof. Pol.Śl.

Gliwice, 31.08.2017

Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

44-100 Gliwice, ul. ks. M.Strzody 7

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Dariusza Popławskiego pod tytułem:

„Kinetyka przemian fizykochemicznych w azotowych związkach nawozowych do oceny ich jakości i bezpieczeństwa technicznego”

Przedłożona do recenzji rozprawa autorstwa mgr inż. Dariusza Popławskiego powstała w Zakładzie Technologii i Procesów Chemicznych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, a jej promotorem jest Pan prof. dr hab. inż. Józef Hoffmann.

Praca dotyczy jakości, stabilności oraz bezpieczeństwa technicznego wytwarzania azotanu(V) amonu (AA) oraz saletrzaków – ważnych działów wysokotonazowych produkcji, a również aspektów życia społecznego. Azotan(V) amonu jest składnikiem, często głównym, materiałów wybuchowych o niedużym cieple wybuchu wynoszącym około 2MJ/kg ale dużej objętości gazowych produktów wybuchu, około 1m³/kg. Te właściwości AA oraz jego mieszanin skłoniły Unię Europejską do uznania go jako prekursora materiałów wybuchowych.

Jest wiele prac poświęconych jakości, stabilności oraz bezpieczeństwu wytwarzania, badań, składowania i stosowania AA i jego mieszanin. Jedną z nich jest przedstawiona do recenzji niniejsza rozprawa. Nowością tej pracy jest próba przedstawienia kinetyki przemian fizykochemicznych AA oraz saletrzaków i powiązanie jej z oceną jakości saletrzaków i bezpieczeństwem technicznym ich produkcji.

Dlatego uznaję, że praca jest aktualna, ważna a także ma element nowości.

Rozprawa jest napisana w typowym układzie, o objętości 232 stron, a literatura liczy 231 pozycji. Część przeglądowa to 86 stron, które zawierają: wstęp, charakterystykę azotowych związków nawozowych, właściwości i charakterystykę AA, skład i właściwości saletrzaków, informacje ogólne dotyczące analizy termicznej i kinetyki przemian fizykochemicznych.

Część badawcza obejmuje strony od 87 do 217 i zawiera: cel i zakres pracy, opis odczynników i surowców wykorzystywanych w badaniach, metodykę badawczą, wyniki badań: handlowych nawozów azotowych, surowców węglanowych, analizy termicznej mieszanin AA z wypełniaczami, analizę kinetyki przemian fizykochemicznych w badanych mieszaninach,

bezpieczeństwo i jakość nawozów azotowych z wypełniaczem, zalecenia dotyczące doboru i badania wypełniaczy w saletrzakach oraz podsumowanie.

W pierwszych rozdziałach pracy Pan mgr inż. Dariusz Popławski charakteryzuje rolę i źródła związków azotu do celów nawozowych. Omawia rodzaje nawozów azotowych, wielkość ich produkcji i zużycie. Więcej uwagi poświęca nowoczesnym rozwiązaniom technologicznym dotyczącym produkcji azotanu(V) amonu. Ta część pracy poprawnie i wyczerpująco wprowadza czytelnika w technologię, która dotyczy przedmiotowej rozprawy.

Ważnym rozdziałem części literaturowej pracy jest rozdział 3, w którym Doktorant przedstawia szczegółowo właściwości i charakterystykę AA, kładąc duży nacisk na jego przemiany fazowe i rozkład, przebiegający według mechanizmów: jonowego (w zakresie temperatur 200÷290°C) i wolnorodnikowego (powyżej 290°C).

Bezpieczeństwo i regulacje prawne dotyczące AA to podrozdział rozprawy ściśle powiązany z jej tezą. Autor przytacza tu najważniejsze wypadki (wybuchy) z udziałem AA oraz wyczerpująco omawia prawodawstwo unijne i krajowe. Pan mgr inż. Dariusz Popławski zasadnie wskazuje procesy:

- neutralizacji amoniaku kwasem azotowym,
- zatężania roztworu AA oraz
- granulację wieżową,

jako zagrożone wybuchowym rozkładem AA (w warunkach dwóch ostatnich procesów wrażliwość na uderzenie AA jest duża, równa wrażliwości trotylu). Wybuch może zostać zainicjowany bodźcem uderzeniowym odpowiadającym uderzeniu średniej wielkości młotka (1-2kg masy).

Ostatnie podrozdziały części literaturowej dotyczą saletrzaków oraz reakcji węglanów wapnia i magnezu z AA i są silnie powiązane z ideą pracy. Doktorant obszernie przedstawił korzystny wpływ węglanów wapnia i magnezu na stabilność termiczną saletrzaków.

W kolejności Autor podaje informacje dotyczące analizy termicznej oraz charakteryzuje zwięźle jej techniki. Część literaturową kończy ważny rozdział poświęcony kinetyce przemian fizykochemicznych. Doktorant uzasadnia w nim przydatność metod izokonwersyjnych do wyznaczania parametrów kinetycznych. Niezależnie od wybranej metody obliczeniowej (różniczkowej-Friedmana, czy całkowitej-Ozawy) pozwalają one wyznaczyć zależność energii aktywacji od stopnia przereagowania (powinna być w przybliżeniu stała w zakresie $\alpha=0,05\div0,95$). Ze względu na złożoność i wieloetapowość procesów, często obserwuje się istotne różnice w wartościach energii aktywacji w funkcji stopnia przereagowania – dlatego jest to pozorna energia aktywacji.

Pan mgr inż. Dariusz Popławski określa cel swojej rozprawy jako „(...) dokonanie oceny bezpieczeństwa i jakości nawozów azotowych wytwarzanych na bazie azotanu amonu, w oparciu o analizę kinetyki przemian fizykochemicznych zachodzących w mieszkankach nawozowego azotanu amonu z wypełniaczami węglanowymi o zróżnicowanym składzie, zbadanych z wykorzystaniem wybranych technik analizy termicznej”.

Dalej (strona 87) Doktorant wymienia swoje dokonania. Wartościowy fragment części badawczej rozprawy stanowi dokładne opisanie odczynników i surowców wykorzystanych w pracach.

Na stronach 89-109 Pan mgr inż. Dariusz Popławski przedstawia metodykę badań, która obejmuje m.in. oznaczanie: retencji oleju, zawartości azotu całkowitego, wody, składu ziarnowego, gęstości nasypowej, składu surowców węglanowych – zatem pomiarów standardowych. Następnie Doktorant przedstawił stosowane przez siebie metody instrumentalne: TG, DTA, DSC, MS skupiając się bardziej na trzech pierwszych.

Wyniki archiwalnych badań wybranych właściwości fizykochemicznych handlowych nawozów azotowych przedstawiono w tabeli 19: daje się zauważyć zbliżoną zawartość wody w saletrzakach ($0,138 \div 0,155\%$) oraz stosunkowo dużą retencję oleju w krajowych saletrzakach (saletrzaki I i II). Stabilność termiczną badanych nawozów oznaczono metodą DTA-TG. Wykazano, że masa pozostałości w temperaturze 330°C w przypadku wszystkich trzech saletrzaków wyniosła około 28%, a początkowy udział wypełniaczy w tych nawozach wyniósł 22%. Zatem część AA przereagowała do znacznie stabilniejszych termicznie azotanów wapnia oraz magnezu. Badania DTA wykonane przez Doktoranta potwierdziły, że zawarte w saletrzakach węglany pozytywnie wpływają na stabilność nawozów. W temperaturach $211 \div 215^{\circ}\text{C}$ obserwowano w przypadku polskich saletrzaków początek endotermicznych przemian, związanych z reakcją węglanów z AA. Efekt tych przemian kompensował egzotermiczny efekt rozkładu AA. Natomiast w saletrzaku norweskim zaobserwowano przesunięcie temperatury egzotermicznego rozkładu AA do 305°C .

Następnie Autor przeprowadził analizę termiczną DTA wybranych mieszanin AA z wypełniaczami (8 z 14 proponowanych wypełniaczy węglanowych). Pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem metod DTA-TG-MS, a wyniki zamieszczono w tabeli 25. Temperatury początkowe efektu endotermicznego zawierały się w zakresie od $211,3^{\circ}\text{C}$ do $232,2^{\circ}\text{C}$ dla wypełniaczy W1, W2 oraz W8÷W11 i W13, natomiast dla wapna rodzimego (W14) wynosiła $286,2^{\circ}\text{C}$. Natomiast temperatury maksymalne efektu egzotermicznego wahały się w zakresie od $281,0^{\circ}\text{C}$ do $326,6^{\circ}\text{C}$ dla analogicznych wypełniaczy, a dla wapna rodzimego wynosiła $314,6^{\circ}\text{C}$.

Ważnym rozdziałem pracy jest „Ocena reaktywności wypełniaczy węglanowych względem AA”. Z badań Autora wynika, że stopień przereagowania AA z wypełniaczami

sporządzanymi według metody I wynosi odpowiednio 24,4% (W1); 26,6% (W2); 26,6% (W8); 29,5% (W9); 26,6% (W10); 41,0% (W11); 49,2% (W13) oraz od 40,5 do 44,1% dla W14. Zgadzam się z Doktorantem, że wyniki te są szacunkowe. Autor dalej wysuwa wniosek, że „(...) w przypadku wszystkich zbadanych wypełniaczy surowce zawierające więcej CaCO_3 i charakteryzujące się wyższym stosunkiem CaO/MgO są bardziej reaktywne względem azotanu(V) amonu. Szczególnie wysoka reaktywność wapna rodzimego W14 spowodowana jest znaczną zawartością bardzo reaktywnego tlenku wapnia i jedynie około 20% mas. węglanów”.

Ważne dla istoty pracy jest, aby w sytuacji zagrożenia (nieoczekiwany wzrost temperatury) reaktywność wypełniacza była duża, jednak nie nadmierna w warunkach produkcji, tj. temperaturze $180\div 190^\circ\text{C}$.

W kolejności, przybliżone wyniki reaktywności wypełniaczy węglanowych uzyskane techniką DTA, Autor weryfikuje dokładniejszą techniką DSC. Interesującym jest, że Pan mgr inż. Dariusz Popławski wykonał badania trzech wybranych mieszanin AA z wypełniaczami węglanowymi metodą DSC-TG-MS w zakresie temperatur $40\div 850^\circ\text{C}$. Oczywistym jest, że z punktu widzenia bezpieczeństwa technologicznego i jakości saetrzaków, istotne są procesy zachodzące od temperatury otoczenia do około 320°C , jednak sprawdzanie przemian zachodzących w temperaturach powyżej 400°C do 800°C pozwala stwierdzić, że rozkładowi ulega całość azotanów i węglanów, a w próbkach pozostały głównie tlenki wapnia i magnezu.

W rozdziale trzynastym Doktorant uzasadnia ilość wykonywanych pomiarów i ich powtarzalność.

O merytorycznej wartości pracy decyduje rozdział 14 – „Analiza kinetyki przemian fizykochemicznych w badanych mieszkankach”. Autor przyjął, że szybkość każdej reakcji można wyrazić za pomocą iloczynu dwóch niezależnych członów, z których jeden jest wyłącznie funkcją temperatury i opisał go równaniem Arrheniusa, drugi zależy jedynie od stopnia przereagowania $f(\alpha)$ – odpowiednio dobrany model kinetyczny. Obliczenia kinetyczne wykonano z wykorzystaniem oprogramowania NETZSCH Thermokinetics 3.1.

Pan mgr inż. Dariusz Popławski poprawnie przedstawił zastosowane narzędzia i metody obliczeniowe w podrozdziale 14.2, a uzasadnienie wyboru danych eksperymentalnych w podrozdziale 14.3. Poglądowo przedstawił proponowany przez siebie uproszczony mechanizm opisanych przemian fizykochemicznych.

Istotne dla pracy wyniki przeprowadzonych obliczeń kinetycznych zawarł w podrozdziałach 14.5.1 – „Kinetyka endotermicznej dysocjacji AA”, 14.5.2 – „Kinetyka wtórnych egzotermicznych reakcji rozkładu” oraz 14.5.3 – „Kinetyka reakcji AA z węglanami”.

Oдноśnie bezpieczeństwa nawozów azotowych z wypełniaczami, Autor słusznie stwierdza, że zależy ono od zdolności wypełniacza do opóźniania i spowalniania rozkładu AA

oraz reaktywności wypełniacza, wyrażonej poprzez: temperaturę początkową reakcji węglanów z AA, szybkość tych przemian oraz intensywność wygenerowanego w ich wyniku efektu endotermicznego, zdolnego w odpowiednich warunkach do ograniczenia rozkładu mieszanki.

Wpływ wypełniaczy węglanowych na jakość saletrzaków powoduje z jednej strony „stabilizację” przemian fazowych AA, z drugiej może skutkować powstawaniem znacznych ilości amoniaku, ditlenku węgla oraz azotanów wapnia i magnezu.

W zaleceniach dotyczących doboru i badania wypełniaczy w nawozach azotowych Autor stwierdza, że nie powinny mieć negatywnego wpływu na jakość nawozów saletranych, o ile zawartość węglanu wapnia nie przekracza 40%. Dla każdej zbadanej mieszanki nawozowej wyznaczono stosunek stałej szybkości reakcji AA z węglanami, do stałej szybkości reakcji rozkładu AA. Doktorant wnioskuje, że wygenerowanie pożądanego efektu endotermicznego wymaga, aby reakcje z węglanami przebiegały ponaddwukrotnie szybciej niż rozkład azotanu(V) amonu.

Ważnym praktycznym stwierdzeniem w pracy jest: „(...) szczególnie korzystnym działaniem wydają się wykazywać dolomity wapniste o zawartości 31÷33% mas. CaO”.

Autor podaje również zalecaną metodykę badania skuteczności wypełniaczy będącą kwintesencją stosowanych przez Niego metodyk.

Podsumowanie pracy, napisane w sposób logiczny, omawia najważniejsze jej osiągnięcia.

Uwagi krytyczne, dyskusyjne i edycyjne.

Strona 17, wiersz 16 od dołu:

„W Azji Wschodniej oraz Ameryce Północnej i Łacińskiej zużycie mocznika również jest około dwukrotnie większe niż nawozów saletranych”. Z Tabeli 3 wynika, że w Azji Wschodniej to zużycie jest ośmiokrotnie większe.

Strona 45, wiersz 18 od góry:

„Jego podatność na detonację oraz utleniający charakter umożliwia wykorzystanie azotanu amonu jako skuteczny i stosunkowo bezpieczny komponent materiałów wybuchowych takich jak: ANFO, ANNM, amatole, amonale, akwatole, sznajderyt i wiele innych”. ANNM od dawna nie jest stosowany, podobnie jak sznajderyt, który był używany podczas I Wojny Światowej.

Strona 57, wiersz 6 od dołu, strona 63, wiersz 13 od dołu oraz strona 65, wiersz 17 od góry:

„(...) na przenoszenie detonacji (...)”. Takie określenie oznacza, że detonacja (właściwie wybuch) już występuje, choć najczęściej tak nie jest, a dopiero może dojść do niego. Powinno być: „(...) do wybuchu (...)”.

Strona 155, Rysunki 85 i 86 oraz strona 156, wiersz 20 od góry do wiersz 10 od dołu:

Recenzent uważa, że po pierwszej nieudanej próbie z wapniem dolomitycznym W11 należało zmniejszyć masy próbek W11 i W12, a badania przeprowadzić.

Strona 161, Podrozdział 13.2.4 Powtarzalność pomiarów wykonanych techniką DSC:

Recenzent całkowicie się zgadza z Doktorantem, co do konieczności powtarzania pomiarów, gdyż jednokrotnie zaobserwowane zjawiska mogą mieć charakter przypadkowy, a wyniki mogą nie być powtarzalne. Nie zgadza się z twierdzeniem, że kilkakrotne powtórzenie wszystkich pomiarów było niemożliwe. W pracy, której meritum zasadza się na kinetyce, opartej na badaniach TG, DTA i DSC zamieszczono łącznie 41 tych pomiarów dotyczących wszystkich badanych układów, wraz ze wstępnymi. To nie jest dużo. Na potwierdzenie przytaczam krzywe TG i DSC dla mieszanin AA z dolomitem wapnistym W4 (Rys. 99) ogrzewanych z szybkościami 3°C/min i 5 °C/min. Różnice są duże dla małego zróżnicowania szybkości ogrzewania. Tu także za duża próbka „wykipiała”, dla szybkości ogrzewania 10°C/min.

Strona 171, wiersz 14 od góry:

„W specyficznym przypadku rezultatem może być zerowy strumień ciepła rejestrowany przez urządzenie pomiarowe, co znacząco utrudnia obliczenia kinetyczne istotnie wpływając na ich wiarygodność”. Jest tu mowa o sumie efektów cieplnych, z którą mamy do czynienia, niezależnie od tego czy całkowity efekt cieplny jest zerowy, czy też nie. W przypadku gdy efekty są choć trochę rozdzielone temperaturowo, pomimo że w dużej mierze będą się kompensować, to możliwe jest ich zamodelowanie (Tabela 25, kolumny 7 i 8).

Strona 171, wiersz 16 od góry:

„Ponadto w przypadku bardziej reaktywnych wypełniaczy, ich reakcje z azotanem amonu mogą się rozpoczynać w temperaturze bliskiej temperatury topnienia azotanu amonu, a efekty endotermiczne obu procesów mogą się nakładać. Wykonanie obliczeń w oparciu o tego typu sygnały wymagałoby uprzedniego przeprowadzenia dekonwolucji pików, która również może znacząco wpłynąć na dokładność wyników”. Takie też jest i moje zdanie – należałoby to jednak zrobić i oszacować poziom niepewności.

Strona 173, wiersz 8 od dołu:

„Analogiczne rozważania przeprowadzono dla pomiarów mieszanek azotanu amonu z wypełniaczami węglanowymi. W tym przypadku wyniki analizy termicznej odzwierciedlały przebieg wszystkich trzech etapów badanych przemian, a do ich opisu należało zastosować trzy odpowiednio dobrane modele. Podobnie jak poprzednio, w celu ograniczenia liczby zmiennych, dla obu etapów rozkładu azotanu amonu wykorzystano wcześniej dobrane modele oraz parametry kinetyczne. Tym razem dopuszczono ich niewielką zmienność, w granicach $\pm 10\%$, ponieważ obecność węglanów w mieszanke powinna w pewnym stopniu wpłynąć na przebieg

dysocjacji i rozkładu azotanu amonu". Czy próbowano zrobić dopasowanie bez tej tolerancji? Wprowadzenie tej tolerancji prowadzi do procesu dopasowania dla 9 zmiennych parametrów, którego Pan chciał uniknąć (strona 172, wiersz 10 od dołu).

Strona 174, wiersz 8 od dołu oraz Rysunki 101 i 102:

„Zlogarytmowane wartości czynnika przedwykładniczego (A) zostały wyznaczone przy założeniu modelu kinetycznego dla reakcji pierwszego rzędu, w związku z czym mają one jedynie charakter przybliżony". Czy zmienność czynnika przedwykładniczego w funkcji stopnia przereagowania jest cechą metody izokonwersyjnej? Czy Autor postuluje, że mechanizm reakcji zmienia się ze stopniem przereagowania?

Strona 176, wiersz 2 od góry:

„Przy założeniu reakcji pierwszego rzędu, energii tej odpowiada wartość $\log(A)$ równa blisko 6,8". Dlaczego rząd reakcji wynosi 0,26 (Tabela 29) przy założeniu, że wynosi 1? Jaki jest sens fizyczny takiej cząstkowej rzędowości?

Strona 176, Tabela 29 oraz strona 177, Rysunki 103 i 104:

Pomimo stosunkowo wysokich wartości R^2 dopasowania pozostawiają wiele do życzenia. Wykonując analizę rezyduałów widać, że modelowana zależność ma inny charakter matematyczny niż zależność eksperymentalna (Rys. 104) i nie jest to kwestia parametrów, a założonej zależności (modeli kinetycznych) – występują punkty przecięcia dwóch krzywych, a wykres rezyduału miałby charakter zgrubnie zbliżony do fragmentu sinusoidy. Czy rozważano inne modele, bo przyjęte (Tabela 29) mogą nie uwzględniać zachodzenia reakcji pobocznych lub innych zjawisk, co tłumaczyłoby te deterministyczne odchylenia modeli od eksperymentalnych krzywych?

Strona 183, Tabela 30, kolumna 7:

Dane w Tabeli 30 ukazujące odparowanie w przedziale 19,8÷26,7%, a jednostkowo 48,1% sugerują istotny wpływ tego zjawiska na końcowe wyniki. Być może eksperymentalne oznaczenie tego odparowania ułatwiłoby dobranie parametrów i modelu kinetycznego.

Strona 188, Rysunek 114:

Czym Doktorant tłumaczy takie oscylacje wartości pozornej energii aktywacji oraz współczynnika przedwykładniczego dla przemian fizykochemicznych w mieszaninie azotanu(V) amonu z dolomitem wapnistym W4?

Strona 189, wiersz 5 od góry:

„Spośród przetestowanych modeli kinetycznych najlepsze dopasowanie uzyskano dla uproszczonego modelu Sestaka-Berggrena (SB) oraz modelu Avramiego-Erofeeva (An). W przypadku pierwszego z nich, czynnik przedwykładniczy istotnie przekracza wartość wyznaczoną na podstawie metod izokonwersyjnych. Wartość występującego w modelu SB

parametru m , wynosząca 0,59, sugerowałaby stosunkowo silny charakter autokatalityczny tego procesu, co nie znajduje odzwierciedlenia w dostępnych na ten temat danych literaturowych”.

Model sugeruje występowanie zjawiska autokatalizy. Czy brak doniesień literaturowych jest wystarczającą podstawą do odrzucenia tej hipotezy, a w konsekwencji, odrzucenia modelu SB? Czy zweryfikowano to doświadczalnie?

Strona 195, Tabela 32:

Wartość współczynników przedwykładniczych zmienia się zasadniczo bardziej niż zmienia się energia aktywacji w zależności od użytego wypełniacza, można więc przyjąć, że większy wpływ na szybkość reakcji będzie miał udział wypełniacza w reakcjach wtórnych, niż jego działanie jako inhibitora rozkładu azotanu(V) amonu.

Uwagi edycyjne

Praca jest napisana bardzo dobrym językiem polskim, logicznie, co ogromnie ułatwia jej czytanie. To jedna z najlepiej napisanych prac doktorskich jakie recenzowałem.

Mankamentami są: brak wykazu skrótów oraz nieliczne germanizmy (przy).

Praca napisana w specyficznym języku chemików-specjalistów branży „nawozowej”, w którym np. udział masowy związków wyraża się w przeliczeniu na zawartość procentową pierwiastków lub ich tlenków. Dobrze by było, przy wprowadzaniu opisów, zastosować podwójne oznaczenie, tym bardziej, że znacząca, merytoryczna część pracy dotyczy kinetyki.

W polskiej nomenklaturze dotyczącej materiałów wybuchowych występują trzy rodzaje przemian wybuchowych: spalanie, wybuch i detonacja. Nie stosuje się popularno-naukowego terminu „eksplozja”, tłumaczenia stosowanego często w języku angielskim terminu „explosion”.

Konkluzja

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Dariusza Popławskiego stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oceny jakości azotowych związków nawozowych i bezpieczeństwa technicznego za pomocą analizy kinetyki ich przemian.

Wynika z niej, że Doktorant wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie technologia chemiczna na dobrym poziomie.

Przeprowadzone badania, mimo przedstawionych uwag krytycznych, dowodzą umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Pana mgr inż. Dariusza Popławskiego.

Zatem rozprawa doktorska odpowiada warunkom określonym w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003r. i proszę o dopuszczenie jej do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Popławska