

Puławy, 28.07.2017 r.

Dr hab. inż. Edward Rój, prof. nadzw.
Zakład Ekstrakcji Nadkrytycznej
Instytut Nowych Syntez Chemicznych
Aleja Tysiąclecia Państwa Polskiego 13 a
24-110 Puławy
edward.roj@ins.pulawy.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Dariusza Popławskiego pt. „Kinetyka przemian fizykochemicznych w azotowych związkach nawozowych do oceny ich jakości i bezpieczeństwa technicznego”

1. Uwagi formalne

Niniejszą recenzję opracowano na podstawie:

- pisma prof. dr hab. inż. Wojciecha Bartkowiaka, Prodziekana ds. Nauki Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z dn. 26.06.2017, znak W3/4020-22/2017 r. informującego o decyzji Rady Wydziału w sprawie powołania mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Dariusza Popławskiego;
- przesłanej rozprawy doktorskiej pt. „Kinetyka przemian fizykochemicznych w azotowych związkach nawozowych do oceny ich jakości i bezpieczeństwa technicznego”.

2. Ogólna charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Dariusza Popławskiego została wykonana w Zakładzie Technologii i Procesów Chemicznych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Józefa Hoffmanna.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska składa się osiemnastu rozdziałów.

Rozdział 1. Wstęp. W rozdziale tym dokonano wprowadzenia w tematykę badawczą związaną z bezpieczną produkcją i przechowywaniem saletry amonowej. Omówiono zastosowanie wybranych wypełniaczy, które poprzez reakcje z azotanem amonu mogą być czynnikiem inhibitującym niekontrolowany rozkład azotanu amonu, przy zachowaniu odpowiedniej jakości oraz składu finalnego produktu. Jako narzędzie do oceny wpływu wypełniaczy użyto aparaturę do analiz termicznych z odpowiednim wyposażeniem.

Rozdział 2. Charakterystyka azotowych związków nawozowych. W rozdziale tym zostały omówione rola związków azotu w nawożeniu, źródła związków azotu do celów nawozowych, rodzaje nawozów azotowych, wielkość produkcji i zużycia nawozów azotowych zużycia oraz przemysłowe wytwarzanie nawozów azotowych.

Rozdział 3. Właściwości i charakterystyka azotanu amonu. W rozdziale tym omówione zostały ogólne informacje dotyczące azotanu amonu, przemiany fazowe azotanu amonu, rozkład azotanu amonu, związki obniżające stabilność chemiczną azotanu amonu oraz szczegółowo omówione zostały dodatki stabilizujące przemiany azotanu amonu. Omówiono także problemy bezpieczeństwa i regulacje prawne dotyczące azotanu amonu.

Rozdział 4. Skład i właściwości saletrzaków. W rozdziale tym omówiono surowce węglanowe stosowane w produkcji saletrzaków oraz oddziaływanie węglanów wapnia i magnezu z azotanem amonu.

Rozdział 5. Analiza termiczna-definicja, podział, zastosowania. W rozdziale tym przedstawiono ogólne informacje literaturowe na temat analizy termicznej, omówiono wybrane techniki i metody analizy termicznej oraz zastosowanie analizy termicznej.

Rozdział 6. Kinetyka przemian fizykochemicznych. Jest to kluczowy rozdział dla niniejszej pracy. W rozdziale tym omówiono zasady opisu szybkości procesów z użyciem równań kinetycznych oraz sposoby wyznaczania wartości parametrów kinetycznych.

Rozdział 7. Cel i zakres pracy. W rozdziale tym zdefiniowano cel i zakres pracy. Cel pracy został zdefiniowany jako dokonanie „oceny bezpieczeństwa i jakości nawozów azotowych wytwarzanych na bazie azotanu amonu, w oparciu o analizę kinetyki przemian fizykochemicznych zachodzących w mieszankach nawozowego azotanu amonu z wypełniaczami węglanowymi o zróżnicowanym składzie z wykorzystaniem technik analizy termicznej”.

Rozdział 8. Odczynniki i surowce wykorzystane w badaniach. W rozdziale tym omówiono użyte surowce pochodzące z dostaw na bazie nawozów handlowych, surowce węglanowe poddawane badaniom oraz odczynniki użyte do oznaczeń.

Rozdział 9. Metodyka badawcza stosowana w pracy. W rozdziale tym omówione zostały badania właściwości fizykochemicznych nawozów handlowych, w tym oznaczanie retencji oleju w nawozach, oznaczanie zawartości azotu całkowitego w nawozach, oznaczanie zawartości wilgoci w nawozach, pomiar odczynu wodnych roztworów nawozów, analizy składu surowców węglanowych użytych w badaniach, badania właściwości

fizykochemicznych surowców węglanowych, przygotowanie mieszanek azotanu amonu z wypełniaczami węglanowymi, przeprowadzenie analizy termicznej badanych próbek, wraz z przeprowadzeniem badań z użyciem różnicowej analizy termicznej, skaningowej kalorymetrii różnicowej, oraz wykorzystania spektrometrii mas do pomiarów składu.

Rozdział 10. Dobór tygli pomiarowych oraz masy próbek w analizie termicznej. W rozdziale tym opracowano sposób doboru tygli oraz masy próbek zapewniający wiarygodne wyniki pomiarów.

Rozdział 11. Wyniki badań handlowych nawozów azotowych. W rozdziale tym omówiono właściwości fizykochemiczne nawozów handlowych oraz stabilność termiczną nawozów handlowych.

Rozdział 12. Wyniki badań surowców węglanowych. Omówiono wyniki analiz składu badanych surowców węglanowych.

Rozdział 13. Wyniki analizy termicznej mieszanek azotanu amonu z wypełniaczami. W rozdziale tym omówiono wpływ wybranych właściwości wypełniaczy węglanowych na przemiany zachodzące w badanych mieszankach, w tym badania oddziaływań występujących podczas wytwarzania nawozów oraz omówiono wyniki badań nad przemianami zachodzącymi w gotowych produktach nawozowych, a także przeprowadzono ocenę reaktywności wypełniaczy węglanowych względem azotanu amonu. Omówiono także wyniki badań nad określeniem optymalnego składu wypełniaczy węglanowych, w tym wyniki analizy termicznej azotanu amonu bez dodatków, wyniki analizy termicznej z wypełniaczami węglanowymi, wyniki analizy termicznej wybranych mieszanek w zakresie 40 °C-800 °C, powtarzalność pomiarów wykonanych techniką DSC oraz wyniki pomiarów wykonane ze zróżnicowaną szybkością ogrzewania.

Rozdział 14. Analiza kinetyki przemian fizykochemicznych w badanych mieszankach. W rozdziale tym omówiono przyjęte założenia oraz zasady wykonywania obliczeń kinetycznych, zastosowane narzędzia i metody obliczeniowe, przyjęte uproszczenia mechanizmu przemian fizykochemicznych oraz analizę uzyskanych wyników. Omówiono także kinetykę endotermicznej dysocjacji azotanu amonu oraz kinetykę wtórnych egzotermicznych reakcji chemicznych rozkładu, a także kinetykę reakcji azotanu amonu z węglanami.

Rozdział 15. Bezpieczeństwo i jakość nawozów azotowych z wypełniaczem. W rozdziale tym omówiono bezpieczeństwo badanych mieszanek nawozowych oraz ich jakość.

Określono wpływ wypełniaczy na szybkość przemian mieszanek nawozowych w zależności od różnej ich zawartości.

Rozdział 16. Zalecenia dotyczące doboru i badania wypełniaczy w nawozach azotowych. W rozdziale tym omówiono optymalny skład wypełniaczy węglanowych oraz rekomendowaną metodykę badania skuteczności wypełniaczy.

Rozdział 17. Podsumowanie. W rozdziale tym dokonano syntetycznego omówienia wykonanych prac wraz z podaniem najważniejszych osiągnięć. Zarekomendowano modele matematyczne do opisu mechanizmu przemian zachodzących w określonych mieszankach nawozowych. Podane zostały szacunkowe wartości energii aktywacji oraz wartości tzw. czynnika przed-wykładniczego. Potwierdzono korzystny wpływ węglanów wapnia i magnezu na bezpieczeństwo magazynowania i transportu mieszanek nawozowych.

Rozdział 18. Literatura. W rozdziale tym zebrano 231 pozycji literaturowych, z których korzystano w przygotowaniu tej pracy doktorskiej. Wybór był bardzo trudny, gdyż saletra amonowa jest produkowana od wielu lat, stąd także literatura przedmiotu jest bardzo bogata. Należy jednak przyznać, że tematyka związana z wytwarzaniem i przechowywaniem saletry jest ciągle niezwykle ważna, a procesy związane z bezpieczeństwem nie zostały dotychczas do końca wyjaśnione ze względu na ich niezwykle wprost złożoność. Dlatego praca ta jest kolejnym przyczynkiem do opracowania coraz bardziej bezpiecznej technologii nawozów azotowych na bazie azotanu amonu.

3. Ocena merytoryczna pracy

Praca doktorska mgr inż. Dariusza Popławskiego ma cel użytkowy zdefiniowany jako dokonanie oceny bezpieczeństwa i jakości nawozów azotowych wytwarzanych na bazie azotanu amonu w oparciu o analizę kinetyki przemian fizykochemicznych zachodzących w mieszankach nawozowego azotanu amonu z wypełniaczami węglanowymi o zróżnicowanym składzie z wykorzystaniem technik analizy termicznej oraz cel naukowy jako badanie kinetyki przemian fizykochemicznych oraz identyfikację parametrów modeli opisujących szybkość badanych przemian. Badania naukowe miały stworzyć narzędzie do oceny reaktywności wypełniaczy względem azotanu amonu oraz umożliwić opracowanie metod doboru wypełniaczy zapewniających skuteczną kontrolę reakcji rozkładu azotanu amonu przy zachowaniu składu i jakości produkowanego nawozu.

Lektura pracy doktorskiej mgr inż. Dariusza Popławskiego pozwala stwierdzić, że oba cele zostały zrealizowane.

Saletra amonowa jest bardzo popularnym nawozem azotowym w wielu krajach świata, w tym także w Polsce. Jest jednak związkiem chemicznym ulegającym w określonych warunkach gwałtownemu rozkładowi, co czyni ten związek szczególnie niebezpiecznym. Przez to niektóre kraje nawet monitorują obrót saletry na rynku.

Na świecie ciągle prowadzi się wiele badań na temat bezpieczeństwa. W bazie danych Science Direct na hasło „thermal decomposition of ammonium nitrate” otrzymano 18,695 pozycji. Niniejsza praca wpisuje się w ten trend.

W pracy Doktorant przedstawił wyniki badań stabilności termicznej mieszanek azotanu amonu z dodatkami węglanowymi (dolomitami i wapieniami) o różnej zawartości. Do badań użyto techniki z zakresu analizy termicznej, a mianowicie różnicową analizę termiczną (DTA) i skaningową kalorymetrię różnicową (DSC) sprzężone z termogravimetrią (TG) oraz spektrometrią mas (MS). W wyniku badań wykazane zostało, że wypełniacze o odpowiedniej koncentracji mogą wpływać na temperaturę rozkładu azotanu amonu oraz na poziom efektu egzotermicznego podczas rozkładu azotanu amonu.

Doktorant zaproponował uproszczone modele matematyczne do opisu kinetyki przemian zachodzących w układach azotan amonu-wypełniacz oraz mechanizmy przemian, w którym wyróżnione zostały następujące trzy etapy:

1. Endotermiczna dysocjacja azotanu amonu i kwasu azotowego oraz odparowanie powstałych produktów,
2. Wtórne reakcje egzotermiczne pomiędzy powstałymi produktami dysocjacji azotanu amonu,
3. Endotermiczne reakcje zachodzące pomiędzy węglanami wapnia i magnezu oraz azotanem amonu.

Dla etapu pierwszego zaproponowany został model reakcji rzędu $1/2$, dla etapu drugiego - model reakcji rzędu n oraz dla etapu trzeciego - model Avramiego-Erofeeva.

Dla tych trzech etapów Doktorant wyznaczył parametry (energie aktywacji oraz czynniki przed-wykładnicze). Analizując wyniki, zaobserwowano, że zwiększony udział wypełniaczy powodował wzrost wartości energii aktywacji dla obydwu etapów rozkładu azotanu amonu. Wyznaczone zostały także parametry wtórnych reakcji egzotermicznych pomiędzy produktami dysocjacji oraz określony został rząd reakcji.

Uzyskane dane pozwoliły na obliczenie stałych szybkości reakcji dla poszczególnych etapów przemian chemicznych. Okazało się, że dla badanych wypełniaczy węglanowych ich dodatek

powodował obniżenie wartości stałej szybkości reakcji egzotermicznego rozkładu azotanu amonu od 1,5 do 3,5 – krotnie. Jest to jeden z ważniejszych wniosków wynikających z tej pracy.

Uzyskane dane kinetyczne pozwoliły także na wyznaczenie i porównanie reaktywności wypełniaczy w odniesieniu do azotanu amonu.

Zaobserwowano, że reaktywność wypełniacza jest zależna od zawartości węgla wapnia w surowcu. Reaktywność powinna być na tyle wysoka, aby mogła ograniczyć wpływ niekorzystnych przemian związanych z rozkładem azotanu amonu przy podwyższonej temperaturze oraz także aby wypełniacz nie wchodził zbyt intensywnie w reakcje z azotanem amonu. Ważne również jest to, aby jakość produktu ze względu na wytrzymałość granul oraz higroskopijność była optymalna.

Analizując tekst rozprawy nasuwają się pytania:

1. Czy wypełniacze, które mogą pochodzić z różnych urobków skalnych, nie wniosą substancji niebezpiecznych do finalnego produktu. Czy surowiec jest lub będzie kontrolowany pod tym kątem?
2. Jak oceniane są krajowe zasoby surowców, które można uznać za źródła wypełniaczy?
3. Dodatek wypełniaczy spowoduje nieco zwiększoną emisję ditlenku węgla do atmosfery. Jaki byłby przewidywany udział tej emisji pochodzącej z wdrożenia technologii z użyciem wypełniaczy przy określonych założeniach dotyczących krajowych potrzeb w zakresie produkcji nawozów.
4. Nawozy generalnie w odczuciu rolników są drogie. Jaki wpływ na finalny koszt nawozów miałyby wprowadzenie proponowanych wypełniaczy?
5. W tekście doktoratu pojawiły się stwierdzenia w trybie przypuszczającym lub z określoną dozą prawdopodobieństwa, np.: „... może to być spowodowane wyższą zawartością wilgoci ...”, str. 139; lub „.. najbardziej prawdopodobne wyjaśnienie tego zjawiska wydaje się być topnienie podwójnej soli ..”, str. 139; lub „...ostateczne potwierdzenie powyższych przypuszczeń wymagałoby jednak przeprowadzenia badań w szerszym, niż założono w pracy, zakresie zmienności składu surowca ...”, str. 143. Jakie badania należałoby jeszcze wykonać, aby odpowiedzieć bardziej precyzyjnie na wskazane wątpliwości?

4. Uwagi dotyczące języka i edycji

Język jest zwięzły i komunikatywny. Polszczyzna jest poprawna.

Pojawiły się powtórzenia w tekście, str. 138, 144, 145.

Edycję tekstu oraz obiekty graficzne opracowano starannie. Tekst został napisany dobrze dobraną czcionką Arial z pojedynczą interlinią, co spowodowało nieco zagęszczenie tekstu, ale dawało niezły komfort czytania. Wydaje się, że byłoby wygodniej łączyć numerowanie równań, rysunków i tabel z numerem rozdziału wiodącego. Przy istniejącej numeracji sekwencyjnej trochę trudno jest znaleźć określony obiekt.

5. Dorobek naukowy

Pan mgr inż. Dariusz Popławski posiada dość bogaty dorobek naukowy: dziesięć publikacji w czasopismach z IF (w tym cztery zagraniczne), cztery publikacje w materiałach konferencyjnych (w tym dwie zagraniczne), pięć w czasopismach periodycznych o zasięgu międzynarodowym i jedną o zasięgu krajowym.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że w trzynastu wymienionych artykułach Doktorant jest pierwszym współautorem.

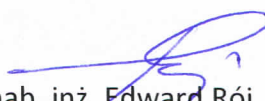
6. Podsumowanie i wnioski końcowe

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Dariusza Popławskiego dotycząca kinetyki przemian fizykochemicznych w azotowych związkach azotowych stanowi ważny przyczynek do oceny ich jakości i bezpieczeństwa technicznego.

Pan mgr inż. Dariusz Popławski udowodnił, że posiada umiejętności prowadzenia badań i interpretacji wyników. Biegłe posługuje się nowoczesnymi technikami eksperymentalnymi.

Niniejszym stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Dariusza Popławskiego spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 2014, poz. 1852).

Na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Dariusza Popławskiego do publicznej obrony rozprawy doktorskiej przed Radą Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.



dr hab. inż. Edward Rój, prof. nadzw.