



Prof. dr hab. inż. Marcin Banach

Kraków, dnia 22 maja 2023 roku

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Tyc

pt.: „Opracowanie technologii formulacji antyzbrylaczy stosowanych do produkcji nawozów saletrzanych”

wykonanej w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Wydziału Chemicznego
Politechniki Wrocławskiej

Promotor: dr hab. inż. Krystyna Hoffmann, prof. PWr

Podstawą opracowania recenzji jest Uchwała nr 280/34/RDND05/2021-2024 Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej z dnia 29 marca 2023 roku w sprawie wyznaczenia recenzentów w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna Pani mgr inż. Aleksandrze Tyc.

W XXI wieku powszechnie stosowana jest strategia zrównoważonego rozwoju, która ma zapewnić trwałą równowagę pomiędzy koniecznym zaspokojeniem potrzeb społeczno-ekonomicznych ludzkości, a wymogami ochrony środowiska i harmonijnego z nim współżycia. Wymóg ochrony środowiska traktowany jest jako priorytet, któremu podporządkowane zostają wszystkie inne przesłanki rozwoju. Troska o przyrodę stała się głównym celem nauki. Nie oznacza to jednak rezygnacji z postępu cywilizacyjnego, który jest niezbędny dla dobra obecnych i przyszłych pokoleń.

Idea „zrównoważonego rozwoju” dała początek różnym programom pochodnym, wprowadzającym zasady nowych zachowań i nowych obowiązków producenta, w tym nowych metod produkcji i użytkowania towarów.

W większości krajów praktykowane jest obecnie rolnictwo zrównoważone. W Polsce można obserwować jego dynamiczny rozwój. Nawożenie jest nieodłącznym elementem uprawy roślin. Nauka i przemysł skupiają się na problemach związanych z pozyskaniem przyjaznych dla środowiska nawozów, poprawą wykorzystania składników nawozowych w celu zwiększenia plonu, rolą dodatków wpływających na poprawę efektywności nawożenia i efekty ekonomiczne produkcji.

Rozwój technologii nawozowych jest więc aktualny, a to stanowi podstawę do podejmowania prac badawczych w tym zakresie.

Zagospodarowanie produktów ubocznych różnych gałęzi przemysłu stało się ideą gospodarki cyrkularnej, czyli dążenia do zamknięcia obiegów materiałowych, recyklingu i ponownego wykorzystania materii i energii, w celu osiągnięcia ich maksymalnej wartości przy minimalnym marnotrawstwie. Gospodarka o obiegu zamkniętym ma istotne znaczenie dla zrównoważonego rozwoju. Stanowi otwartą drogę dla wielu możliwych zastosowań nowych materiałów oraz rozwoju nowych technologii, a także umożliwia efektywną gospodarkę aktualnymi zasobami.

Olej talowy jest produktem ubocznym z procesu wytwarzania celulozy. Kwasy tłuszczowe oleju talowego stosowane są co prawda w wielu gałęziach przemysłu, ale mogą również znaleźć zastosowanie jako antyzbrylacze w produkcji wysokiej jakości nawozów granulowanych. Stanowi to przykład praktycznego wykorzystania idei gospodarki cyrkularnej.

Prace badawcze podejmowane we wskazanej tematyce są niezwykle aktualne.

Celem recenzowanej pracy doktorskiej było opracowanie technologii efektywnych, biodegradowalnych oraz bezpiecznych procesowo formułacji antyzbrylaczy przeznaczonych do zastosowania w produkcji nawozów saletrano-amonowych.

Celami szczegółowymi, których osiągnięcie stanowi o szczególnie wysokiej wartości pracy było opracowanie formułacji i procesu otrzymywania antyzbrylaczy oraz weryfikacja ich właściwości w skali laboratoryjnej, półtechnicznej oraz technicznej.

Tematyka pracy jest aktualna, a postawiony cel i przyjęty zakres badań jest szczególnie istotny ze względów użytkowych.

Praca doktorska liczy 179 stron, w tym 50 stron części literaturowej oraz 63 strony rozdziału prezentującego wyniki, cytuje 245 pozycji literaturowych (130 pozycji opublikowanych w ostatnim dziesięcioleciu), 54 rysunki (36 w rozdziale prezentującym wyniki) oraz 62 tabele (43 w rozdziale zawierającym wyniki).

Pracę rozpoczyna streszczenie w języku polskim i angielskim, następnie znajduje się spis treści, wprowadzenie (Rozdział 1), Rozdział 2 stanowiący część literaturową, cel i zakres pracy (Rozdział 3), Rozdział 4 prezentujący informacje na temat stosowanych materiałów i odczynników, technik instrumentalnych i metod badawczych, Rozdział 5 stanowiący zasadniczą część pracy prezentujący wyniki uzyskane w badaniach prowadzonych w skali laboratoryjnej, Rozdział 6 zawierający założenia produkcji w skali półtechnicznej, Rozdział 7 będący koncepcją technologiczną opracowanego procesu, Rozdział 8 informujący o pracach wdrożeniowych, wnioski (Rozdział 9), podsumowanie (Rozdział 10), spis literatury, potwierdzenia wdrożenia oraz zgłoszenia patentowego, wykaz stosowanych skrótów i symboli, spis tabel, spis rysunków oraz zestawienie dorobku naukowego Autorki.

Praca jest poprawnie zredagowana. W treści znajdują się nieliczne niedociągnięcia językowe dotyczące interpunkcji lub gramatyki. Układ i opracowanie graficzne tekstu również są poprawne.

Rozdział rozpoczynający pracę stanowi wprowadzenie do podejmowanej w pracy tematyki. Autorka nawiązała do aktualnej sytuacji gospodarczej i politycznej na świecie oraz do problematyki ciągłego wzrostu populacji. Doktorantka w tym rozdziale zaprezentowała uzasadnienie podejmowanej tematyki badawczej, wynikające z ciągle aktualnego problemu konieczności opracowywania zrównoważonych procesów otrzymywania i użytkowania produktów chemicznych, w tym nawozów. Jako jedną z wielu koniecznych do realizacji ścieżek zaspokojenia potrzeb obecnych i przyszłych pokoleń ludzi oraz zabezpieczenia przyrody przed degradacją wskazała zrównoważone nawożenie, opracowanie rozwiązań zapobiegających utracie wartości odżywczych nawozów oraz ich parametrów technicznych, a także stosowanie komponentów pochodzenia naturalnego, głównie stanowiących produkty uboczne innych procesów, w miejsce tych pozyskiwanych z ropy naftowej, co przyczyni się do rozwoju gospodarki obiegu zamkniętego. Jako przykład Autorka wskazała możliwość opracowania formułacji i stosowanie biodegradowalnych antyzbrylaczy do nawozów saletrzano-amonowych.

W rozdziale drugim Doktorantka zaprezentowała dane literaturowe dotyczące:

- nawożenia mineralnego, w tym roli związków azotu w przyrodzie, nawozów na bazie azotanu amonu oraz produkcji nawozów saletrzano-amonowych ze szczególnym uwzględnieniem metod granulacji,

- azotanu amonu, jego właściwości wybuchowych i przemian fazowych,
- zjawiska zbrylania nawozów saletrzano-amonowych, jego przyczyn, mechanizmu oraz roli dodatków do nawozów,
- przeciwdziałania zbrylaniu nawozów, antyzbrylaczy, ich technologii i mechanizmu działania oraz rynku,
- oleju talowego, jego rynku, zastosowania, wpływu na środowisko naturalne,
- metod badań służących do oceny właściwości nawozów zawierających antyzbrylacze, w tym metod badania skuteczności antyzbrylającej, właściwości użytkowych, metod planowania eksperymentu i doboru najkorzystniejszego składu antyzbrylaczy.

Część literaturową pracy oceniam pozytywnie. Doktorantka zawarła w niej zwięzłe informacje prezentujące tematykę związaną z zagadnieniami chemii i technologii nawozów saletrzano-amonowych oraz antyzbrylaczy.

Szczególnie wartościowe są dane dotyczące polskiego rynku nawozów saletrzano-amonowych oraz charakterystyka produktów oferowanych przez polskich producentów (pkt. 2.1.2), rynku antyzbrylaczy (pkt. 2.4.4) oraz przegląd aktualnego stanu techniki w zakresie antyzbrylaczy stosowanych do nawozów (pkt. 2.4.3). Ułatwieniem dla czytającego byłoby bardziej przejrzyste, bądź nawet tabelaryczne zestawienie rozwiązań technologicznych otrzymywania antyzbrylaczy prezentowanych w opisie stanu techniki.

W rozdziale 4. Metodyka i analityka badawcza Autorka zamieściła zestawienie materiałów i odczynników używanych w prowadzonych badaniach, informacje dotyczące badanych handlowych antyzbrylaczy oraz wykorzystywanych przez siebie surowców do otrzymywania antyzbrylaczy.

Jako materiał badawczy zastosowano saletrę amonową oraz saletrzak pozyskane od ich producenta GA ZAK S.A. Jako handlowe antyzbrylacze wykorzystano Amigos (GOS-CHEM Sp. z o.o.), Fluidiram (ARKEMA S.A.) oraz NovoFlow (Novochem Group). Skład opracowywanych w pracy doktorskiej formułacji antyzbrylaczy oparty został na frakcjach podestylacyjnych oleju talowego (Forchem Oyj) oraz gaczu parafinowym (Orlen Południe S.A.). Jako składniki funkcjonalne antyzbrylaczy zastosowano aminę tłuszczową (Ecogreen Oleochemicals), środek powierzchniowo czynny Empilan 2502 (Brenntag) oraz uwodorniony kwas tłuszczowy (Grupa Azoty Chorzów).

Analizując treść tej części pracy (Rozdział 4. Metodyka i analityka badawcza) nasunęło mi się pytanie, co przemawiało za wyborem planu Boxa-Behnkena do planowania eksperymentów?

W każdym eksperymencie konieczne jest odpowiednie przyporządkowanie czynników do grupy czynników wejściowych, stałych, zakłócających i wynikowych. Czynniki wejściowe są zmiennymi deterministycznymi i w trakcie realizacji eksperymentów przyjmują ustalone wartości. Formułacje antyzbrylające złożono z czterech składników, przy czym trzy potraktowane zostały jako czynniki wejściowe występujące na trzech poziomach zmienności, a czwarty (zawartość parafiny albo TOFA) nie został sklasyfikowany do żadnej grupy czynników i przyjmował wartości wynikające z konieczności sumowania udziałów wszystkich składników mieszaniny do 100%. Tym samym czynnik określający zawartość gacza parafinowego albo TOFA występował aż na 13 poziomach zmienności (od 55% mas. do 91% mas. parafiny i od 63,5% mas. do 87,5% mas TOFA). Czy zmienność ta mogła mieć charakter zakłócający bądź wpływać na wartości zmiennych zależnych bez możliwości określenia tego wpływu?

Biorąc pod uwagę, że obszar badawczy poddany został ograniczeniom (zawartość poszczególnych składników nie była możliwa do zmiany w przedziale od 0 do 100% mas. pojedynczego składnika) sądzę, że lepszym rozwiązaniem w stosunku do zastosowania planu Boxa-Behnkena byłoby zastosowanie planu dla ograniczonych obszarów i mieszanin.

Plany Boxa-Behnkena są szczególnie użyteczne w przypadku eksperymentów, których liczba powinna być maksymalnie ograniczona, np. długotrwałych albo kosztownych. W przypadku prezentowanych w pracy doktorskiej planów, dla trzech czynników wejściowych występujących na trzech poziomach zmienności, konieczne było wykonanie trzynastu eksperymentów regularnych oraz dodatkowych dwóch w punkcie centralnym. W przypadku zastosowania planu dla ograniczonych obszarów i mieszanin, dla czterech zmiennych występujących na trzech poziomach zmienności konieczne jest wykonanie jedenastu regularnych eksperymentów.

Podsumowując dotychczas ocenioną część pracy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Tyc stwierdzam, że wstęp do pracy wskazujący na aktualność podejmowanej tematyki badawczej, informacje zaprezentowane w części literaturowej pracy, zaplanowane eksperymenty oraz dobór metod badawczych świadczą o tym, że Doktorantka posiada odpowiednią wiedzę w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Część poświęconą wynikom i ich dyskusji (Rozdział 5) rozpoczyna prezentacja efektów prac zmierzających do określenia właściwości dostępnych na rynku antyzbrylaczy, w szczególności składu, właściwości antyzbrylających oraz wytrzymałości na zgniatanie pokrytych nimi granul nawozów, a także właściwości fizykochemicznych tj. gęstość, lepkość, zawartość wody, liczba zasadowa. Uzyskane wyniki stały

się podstawą do wyboru surowców możliwych do zastosowania w formulacjach antyzbrylaczy otrzymywanych na bazie gacza parafinowego, a następnie kwasów tłuszczowych oleju talowego (TOFA) – pkt. 5.2. Zastosowanie TOFA podyktowane było możliwością zastosowania biodegradowalnego materiału wsadowego.

W dalszej części tego rozdziału Autorka przedstawiła wyniki prezentujące wpływ składu opracowywanych formulacji na efektywność ich antyzbrylającego działania oraz wytrzymałość granul saletry amonowej i saletrzaka na zginiatanie (pkt. 5.3 i 5.4). Eksperymenty prowadzono zgodnie z planem Boxa-Behnkena. Otrzymane wyniki pozwoliły określić najbardziej korzystny skład antyzbrylaczy. Dla wszystkich wykorzystywanych w prowadzonych pracach formulacji przeprowadzono analizy składu metodą GC-MS oraz oznaczono ich parametry fizykochemiczne tj. gęstość, lepkość, zawartość wody, liczba zasadowa. Dla wybranych próbek nawozów pokrytych antyzbrylaczami wykonano analizę SEM, której wyniki pozwoliły na ocenę morfologii powierzchni granul.

W dalszych badaniach (pkt. 5.5) Doktorantka potwierdziła właściwości fizykochemiczne formulacji, których skład określony został jako najkorzystniejszy ze względu na skuteczność antyzbrylającą nawozów saletrzano-amonowych oraz określiła najkorzystniejszy stopień pokrycia granul antyzbrylaczami.

Na podstawie otrzymanych wyników analiz termicznych (TG-DTA) Doktorantka potwierdziła, że otrzymane antyzbrylacze nie wpływają niekorzystnie na rozkład azotanu amonu i tym samym nie wpływają negatywnie na bezpieczeństwo w trakcie ich produkcji, przechowywania i transportu.

Wyniki badań biodegradowalności antyzbrylaczy pozwoliły stwierdzić, że produkt otrzymany na bazie kwasów tłuszczowych oleju talowego jest biodegradowalny.

W Rozdziale 6 Doktorantka zamieściła wyniki prac otrzymywania i zastosowania w skali półtechnicznej antyzbrylacza opracowanego na bazie kwasów tłuszczowych oleju talowego. Prace te przeprowadzone zostały w Grupie Azoty ZAK S.A. Prezentowane wyniki potwierdzają skuteczność działania antyzbrylacza.

Rozdział 7 pracy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Tyc stanowi koncepcja technologiczna wywarzania antyzbrylacza na bazie TOFA. W rozdziale tym Autorka zamieściła opis opracowanego procesu, charakterystykę surowców, założenia technologiczne, schemat ideowy oraz aparaturowy procesu, bilans materiałowy wraz ze wskaźnikami zużycia surowców, zestawienie aparatów i urządzeń oraz wstępną analizę ekonomiczną.

Ostatni etap zaprezentowanych w pracy badań stanowiła próba przemysłowa produkcji saletry amonowej i saletrzaka zabezpieczonych antyzbrylaczem opracowanym na bazie kwasów tłuszczowych oleju talowego, przeprowadzona na Wydziale Saletrzaku Grupy Azoty ZAK S.A. Prezentowane w tej części pracy wyniki potwierdziły wysoką efektywność działania opracowanego produktu.

Recenzowaną pracę doktorską kończą poprawnie sformułowane wnioski (Rozdział 9) oraz podsumowanie (Rozdział 10).

W trakcie studiowania części doświadczalnej przedstawionej mi do recenzji rozprawy zauważyłem pewne drobne błędy i nieścisłości, o których wyjaśnienie proszę oraz pojawiły się pytania, na które o odpowiedzi proszę:

- 1) Na stronie 72 (pkt. 5.1.1) Autorka stwierdza, że „w przypadku nawozu CAN tylko preparat o nazwie handlowej Amigos (oznaczony jako A1) powodował wzrost wytrzymałości granul na zgniatanie w porównaniu z nawozem bez zastosowanego antyzbrylacza”. Stwierdzenie to dotyczy zmiany wartości wspomnianego parametru z 53,2 N do 53,3 N bezpośrednio po powlekanii oraz z 73,5 N do 74 N po miesiącu magazynowania. Czy zmianę wartości o 0,1 N albo 0,5 N można uznać za istotną? Jaka jest wartość miary rozproszenia wyników wokół średniej w przypadku pomiaru wytrzymałości granul na zgniatanie?
- 2) W tab. 20 (str. 72), tab. 32 (str. 85), tab. 33 (str. 86), tab. 42 (str. 104), tab. 43 (str. 105), tab. 53 (str. 122), tab. 54 (str. 123) Autorka podała wartość średnią skuteczności antyzbrylającej równą 100% z wartością rozproszenia równą 0%. Czy wyniki te uzyskano dla powtarzanych pomiarów dla jednej próbki, pomiarów powtarzanych dla kilku próbek z jednej serii produktowej czy pomiarów wykonywanych dla próbek z kilku serii produktowych?
- 3) Dlaczego w badaniach zmierzających do wyboru składu antyzbrylaczy stosowano różne zawartości gacza parafinowego (80% mas.) i TOFA (70% mas.) – pkt. 5.2?

W przypadku powłok bazujących na gaczu parafinowym najwyższy stopień pokrycia granul nawozów uzyskano po zastosowaniu aminy C18 – ok. 0,137% mas. Po miesiącu magazynowania skuteczność antyzbrylająca takiej formułacji wyniosła ok. 96,7%. W przypadku powłok bazujących na kwasach tłuszczowych oleju talowym stopień pokrycia granul nawozów był niższy. Maksymalną wartość uzyskano po zastosowaniu amin C16 – ok. 0,127% mas. i C18 – 0,128% mas. Po miesiącu magazynowania skuteczność antyzbrylająca formułacji zawierającej aminę C16 wyniosła ok. 90,2% i była niższa w stosunku do wartości uzyskanej po zastosowaniu formułacji bazującej na gaczu parafinowym. Czy zawartości gacza parafinowego i TOFA miały wpływ na uzyskane wyniki?

- 4) Jaka jest „typowa zależność” pomiędzy skutecznością antyzbrylającą a wytrzymałością granul nawozów na zgniatanie – str. 82?
- 5) Na stronach 96 i 110 Autorka stwierdza, że „uzyskane wykresy (...) wskazują na silną korelację pomiędzy zawartością amin tłuszczowych i surfaktantu, a parametrem EPC”. W pracy zaprezentowano wykresy przestrzenne powierzchni odpowiedzi oraz wykresy konturowe, na których nie zostały zamieszczone punkty eksperymentalne. Nie można na ich podstawie wnioskować o sile korelacji, tym bardziej, że zależności prezentowane na wykresach mają charakter nieliniowy, a w takim przypadku nie został zdefiniowany uniwersalny odpowiednik współczynnika korelacji r Pearsona (można posłużyć się miarami korelacji nieparametrycznych albo wynikiem testu dobroci dopasowania krzywej).
- 6) Analiza statystyczna wyników eksperymentów prowadzonych według planu Boxa-Behnkena pozwoliła Doktorantce określić zmienne (w postaci zależności liniowych, kwadratowych i wzajemnych interakcji) istotnie wpływające na czynniki wyjściowe. Autorka wykazała, że nie wszystkie zmienne są istotne (przy $\alpha=0,05$). Dlaczego utworzone zostały kompletne równania modelowe? Równania ujmujące parametry nieistotne tylko pozornie wydają się lepiej opisywać obiekt badań.
- 7) Współczynnik R^2 nie jest współczynnikiem korelacji (str. 99,118), to współczynnik determinacji. Wysokie wartości współczynnika R^2 nie świadczą o dobrym dopasowaniu modeli do danych doświadczalnych i o istotności wyznaczonych równań modelowych, jak Autorka stwierdza na stronach 99 i 118. Współczynnik R^2 może dawać błędne wyjaśnienie zmienności czynnika wynikowego w sytuacji, gdy model nie jest liniowy, a właśnie modele nieliniowe zostały wykorzystane w pracy doktorskiej. Współczynnik determinacji jest bowiem kwadratem współczynnika korelacji liniowej Pearsona. Dobre dopasowanie modelu mogą potwierdzać błędy szacunku parametrów modelu oraz istotność tych parametrów. O istotności całego modelu świadczy przede wszystkim wynik testu F wyznaczony metodą analizy wariancji.
- 8) Na stronach 84 i 103 pracy Autorka stwierdza, że opracowane antyzbrylacze, zarówno na bazie gacza parafinowego jak i kwasów tłuszczowych oleju talowego lepiej zabezpieczają saletrę amonową przed zbrylaniem niż saletrzak. Na stronie 123 Autorka stwierdza natomiast, że dla saletry amonowej najkorzystniejszy stopień pokrycia antyzbrylaczami na bazie gacza parafinowego i oleju talowego wynosi 0,11%, natomiast dla saletrzaka odpowiednio 0,10% i 0,09%. Stwierdzenie to stanowi również treść wniosku nr 7 ze strony 151. Prezentowane na stronie 123 wartości nie potwierdzają informacji prezentowanych we wcześniejszych częściach pracy. Jest to niespójne. Wynika to prawdopodobnie z różnicy między teoretycznym

a rzeczywistym stopniem pokrycia granul antyzbrylaczami, do których Autorka nie odnosi się dyskutując wyniki na stronach 84 i 103.

Postawiony cel pracy, przyjęty zakres badań oraz dobrane i wykonane badania i analizy potwierdzają umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez mgr inż. Aleksandrę Tyc. Otrzymane wyniki badań, ich opracowanie i interpretacja, a także wyciągnięte wnioski, a przede wszystkim wdrożona w praktyce gospodarczej opracowana technologia potwierdzają, że rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i technologicznego.

Na ogólny dorobek Doktorantki składa się łącznie 7 publikacji w czasopismach z listy Journal Citation Report, 1 publikacja spoza listy JCR, 2 rozdziały w książkach, 2 patenty i 2 zgłoszenia patentowe. Doktorantka odbyła także 2 staże naukowo-przemysłowe oraz brała udział w 3 projektach naukowych (w 2 jako kierownik).

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Tyc pt. „Opracowanie technologii formulacji antyzbrylaczy stosowanych do produkcji nawozów saletrzanych” spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2021 poz. 478 z późn. zm.). Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Aleksandry Tyc do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę treść rozprawy doktorskiej, jej poziom naukowy, dokonane wdrożenie opracowanego rozwiązania w działalności gospodarczej Grupy Azoty ZAK S.A. oraz osiągnięcia mgr inż. Aleksandry Tyc wnoszę o wyróżnienie niniejszej pracy doktorskiej.

