

Prof. dr hab. inż. Zygmunt Kowalski
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią
Polskiej Akademii Nauk

Kraków 2023-05-15

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Tyc
pod tytułem „Opracowanie technologii formulacji antyzbrylaczy stosowanych do
produkcji nawozów saletrzanych”

Recenzję wykonano na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria
Chemiczna Politechniki Wrocławskiej z dnia 29 marca 2023.

Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Podjęty w pracy doktorskiej temat związany jest z opracowaniem technologii produkcji biodegradowalnych antyzbrylaczy do produkcji nawozów saletrzano-amonowych. Ich stosowanie pozwala zabezpieczać nawozy tego typu przed zbrylaniem, co zapobiega stratom materiałowym i poprawia jakość nawozów podczas ich produkcji, przechowywania i stosowania, a przede wszystkim zwiększa bezpieczeństwo procesu produkcji. Wykonane w dysertacji badania i obliczenia mogą znaleźć zastosowanie w projektowaniu i produkcji konkretnych rodzajów antyzbrylaczy, oraz w opracowaniu metod i procedur badawczych w celu kontroli ich jakości i standaryzacji. Badania umożliwiły opracowanie koncepcji technologicznej wytwarzania nowych rodzajów antyzbrylaczy wytwarzanych na bazie surowców biodegradowalnych skutecznie (prawie w 100%) zabezpieczających saletrę amonową i saletrzak przed zbrylaniem. Potwierdzono to zarówno w testach laboratoryjnych, jak i przemysłowych.

Należy podkreślić realizację badań przedstawionych w pracy doktorskiej w pełnym cyklu-badawczo-rozwojowym od badań laboratoryjnych poprzez skalę pilotową do skali przemysłowej. Utylitarny charakter pracy potwierdza podjęcie prac przedwdrożeniowych i wdrożeniowych w zakładach produkujących nawozy saletrzano-amonowe (ZA Kędzierzyn). Tak szeroki i kompleksowy zakres badań jest niezbyt często spotykany w pracach doktorskich i stąd też jest szczególnie godny uwagi.

Niezależnie od przedstawionej niżej szczegółowej oceny należy pozytywnie ocenić szeroki zakres badań własności fizykochemicznych wykonanych w ramach recenzowanej rozprawy doktorskiej i zastosowanie nowoczesnych technik badawczych właściwości antyzbrylaczy i pokrytych nimi nawozów. Praca została starannie zaplanowana i wykonana z zastosowaniem odpowiednich technik badawczych, które wzajemnie się uzupełniają, co potwierdza posiadanie przez doktorantkę umiejętności planowania badań i odpowiedniego całościowego ujęcia ich wyników. Bardzo umiejętnie zastosowano także metody statyczne do oceny wyników badań.

Na podstawie badań doświadczalnych i statystycznej analizy danych określono wpływ poszczególnych surowców stosowanych do produkcji antyzbrylaczy, oraz wyznaczono optymalny skład biodegradowalnych antyzbrylaczy możliwych do stosowania w produkcji saletry amonowej i saletrzaka. W wytworzonych antyzbrylaczach określono stopień ich biodegradacji. W nawozach wyznaczono stopień pokrycia nawozu antyzbrylaczem, skuteczność antyzbrylającą, wytrzymałość mechaniczną granul. Dla oceny bezpieczeństwa procesowego zbadano wpływ zastosowanych antyzbrylaczy na rozkład azotanu amonu.

Kompleksowy zakres badań i analiz, jaki zaprezentowano w rozprawie doktorskiej, jest godny podkreślenia.

Praca doktorska liczy 179 stron, oraz zawiera 245 pozycji cytowanej literatury, 54 rysunki i 62 tabele. Praca jest właściwie zredagowana. Należy podkreślić dobry układ tekstu i bardzo dobre opracowanie graficzne rysunków i tabel.

Celem recenzowanej rozprawy doktorskiej było opracowanie technologii produkcji skutecznych, biodegradowalnych i niestwarzających zagrożenia bezpieczeństwa procesowego formulacji antyzbrylaczy przeznaczonych do produkcji nawozów saletrzano-amonowych. W pkt. 3. przedstawiono także zakres pracy.

Pod względem merytorycznym rozprawę doktorską podzielono na dwie części. Pierwsza z nich to wprowadzenie, oraz część literowa (pkt. 1 i 2), wraz celem i zakresem pracy (pkt. 3). Druga natomiast, to część doświadczalna (pkt. 4-10) z podsumowaniem i wnioskami. Ponadto dołączono streszczenia w języku polskim i angielskim, zestawienie cytowanej literatury, a także wykaz dorobku naukowego doktorantki.

Bardzo obszernie opisano proces produkcji nawozów saletrzano-amonowych przedstawiając szeroko charakterystykę azotanu amonu i jego przemiany fazowe. Omówiono także mechanizm zbrylania nawozów saletrzano-amonowych i metody wytwarzania antyzbrylaczy. Scharakteryzowano rynek produkcji preparatów antyzbrylających, uwzględniając także surowce stosowane do ich produkcji. Przedstawiono też metody badań

skuteczności antyzbrylającej i metody badań właściwości użytkowych nawozów. Opisano również metody planowania eksperymentu i optymalizacji składu antyzbrylaczy.

Całość części literaturowej oceniam pozytywnie, gdyż udało się w niej kompleksowo przedstawić obszerną problematykę związaną pośrednio i bezpośrednio z tematem opiniowanej pracy doktorskiej.

Metodykę i analitykę badawczą opisano w pkt. 4 charakteryzując w szczególności nawozy użyte do badań, handlowe antyzbrylacze przebadane do celów porównawczych, surowce stosowane do produkcji antyzbrylaczy. Zestawiono aparaturę użytą do badań, oraz opisano metody statystyczne, zwłaszcza plan Boxa-Behnkena użyty do konstrukcji macierzy planowania eksperymentu i optymalizacji składu antyzbrylaczy. Omówiono szczegółowo metody badań fizykochemicznych antyzbrylaczy i metodykę badań nawozów pokrytych antyzbrylaczami.

Pkt. 5 przedstawia wyniki badań laboratoryjnych obejmujące badania handlowych antyzbrylaczy do nawozów saletrzano-amonowych, dobór surowców do produkcji antyzbrylaczy, badania doboru składu antyzbrylaczy na bazie gacza i TOFA przy wykorzystaniu metody Boxa-Behnkena, badania otrzymanych formułacji o zoptymalizowanym składzie, oraz nawozów z użyciem opracowanych formułacji (w tym badania biodegradowalności formułacji antyzbrylaczy).

W pkt. 6 przedstawiono założenia produkcji antyzbrylacza na bazie TOFA w skali półtechnicznej z wynikami badań zastosowania biodegradowalnego antyzbrylacza w skali przemysłowej, natomiast w pkt. 7 koncepcję technologiczną jego wytwarzania, wraz ze wstępną analizą ekonomiczną.

Pkt. 8 omawia prace wdrożeniowe związane wyprodukowaniem 10t antyzbrylacza i zastosowaniem go w skali przemysłowej w ZA Kędzierzyn.

Cel pracy został osiągnięty. Wykazano, że opracowane antyzbrylacze na bazie gacza parafinowego i TOFA wykazują 100% skuteczność antyzbrylającą dla azotanu amonu i 90-100% dla saletrzaku przy stopniu pokrycia 0,10-0,11%. Wyniki badań potwierdzono w próbach w skali półtechnicznej i przemysłowej.

Wnioski odzwierciedlają wyniki badań.

Uwagi ogólne

Cele pracy zostały osiągnięte i poparte opracowanymi wynikami badań, które oceniam jako bardzo wartościowe, zarówno pod względem naukowym, jak i rozwojowym. Tym samym

spełnione zostały warunki do pozytywnej oceny merytorycznej przedstawionej rozprawy doktorskiej.

Analizując pracę doktorską pozwolę sobie na sformułowanie następujących uwag:

1. Wyniki badań przedstawionych części doświadczalnej mają pewien mankament formalny. Wszystkie tabele i rysunki powinny być tak sformułowane aby zawierać pełne dane opisujące tabele, aby nie trzeba było ich szukać w tekście (używany jest termin *self explaining* w literaturze naukowej). Ułatwia to bardzo analizę wyników.
2. Język pracy, bardzo starannie opracowanej, powinien być jednak odpowiednio sprawdzony.

Uwagi szczegółowe

1. Streszczenie - I akapit, s.3 – II akapit, s.153- II akapit . Gospodarka obiegu zamkniętego GOZ jest modelem ekonomicznym obejmującym min. gospodarkę zasobooszczędną czy zrównoważony rozwój. Używanie terminu gospodarka zasobooszczędna zamiast GOZ jest błędem
2. Str. 39 – tab. 9. Tabela powinna zawierać dane dotyczące składu poszczególnych handlowych antyzbrylaczy.
3. Str. 54 – I akapit. Proponuję ...”Celem”... zamiast ...”Głównym celem”...
4. Str. 54 – I akapit. Z definicji technologii wynika, że musi być ona uzasadniona ekonomicznie.
5. Str. 56 – ostatni akapit. Na jakiej podstawie określono dawkę antyzbrylacza do powlekania (literatura, wcześniejsze badania)?
6. Str. 57. tab. 14 - brak danych o składzie przebadanych antyzbrylaczy handlowych.
7. Str. 78, przedostatni akapit – proponuję skreślić ...”olej talowy, a właściwie”...
8. Str. 134, tab. 57 – powinien być podany skład antyzbrylacza.
9. Pkt. 7 – w koncepcji brak zestawienia i opisu parametrów procesu.
10. Pkt.8 – brak danych o składzie antyzbrylacza użytego do prób przemysłowych.
11. Nie jest jasne dlaczego wybrano antyzbrylacz na bazie TOFA (ujęty także w zgłoszeniu patentowym) zamiast produktu na bazie gacza parafinowego. Wymaga to komentarza.

Tak niewielka ilość uwag potwierdza moją bardzo wysoką ocenę pracy doktorskiej. Doktorantka wykazała się umiejętnościami planowania i wykonywania eksperymentów przy wykorzystaniu nowoczesnych technik laboratoryjnych i metod analitycznych. Należy podkreślić wykonanie szerokiego zakresu badań, które zostały właściwie zinterpretowane i

podsumowane. Bardzo cennym elementem jest realizacja badań przedstawionych w pracy doktorskiej w pełnym cyklu- badawczo-rozwojowym od badań laboratoryjnych poprzez skalę pilotową do skali przemysłowej.

Recenzowaną pracę doktorską oceniam jako bardzo dobrą pracę eksperymentalną. Uważam podjęcie tego tematu za bardzo wartościowe działanie.

Stwierdzam, że przedstawiona praca doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2021r., poz478 z późn.zm.) i wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie mgr inż. Aleksandry Tyc do jej publicznej obrony.

Zygmunt Kowalski