

Szczecin 25. 11. 2020 r.

dr hab. inż. Zofia Lendzion-Bieluń, prof. ZUT
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Macieja Kaniewskiego zatytułowanej:
**„Uwarunkowania techniczne i technologiczne zastosowania azotanu amonu w produkcji
nawozów wieloskładnikowych”**

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Józefa Hoffmana
na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w Katedrze Inżynierii i Technologii
Procesów Chemicznych

Wybór tematyki pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra inż. Macieja Kaniewskiego dotyczy badań związanych z oceną bezpieczeństwa wykorzystania azotu amonu w produkcji nawozów wieloskładnikowych. Azotan(V) amonu (AA), w nomenklaturze rolniczej i technicznej saletra amonowa (SA), jest produktem wytwarzanym rocznie na świecie w ilości kilkudziesięciu milionów ton w formie granulowanej. AA znajduje zastosowanie przede wszystkim w dwóch gałęziach gospodarki: w rolnictwie jest jednym z najczęściej używanych nawozów mineralnych oraz w przemyśle jest składnikiem materiałów wybuchowych stosowanych głównie do celów cywilnych.

W stanie czystym saletra amonowa nie jest niebezpieczna, jest jednak wrażliwa na zmiany parametrów, łatwo ulega rozkładowi pod wpływem temperatury lub czynników mechanicznych. Niektóre substancje obniżają temperaturę rozkładu. Zarówno czynnik

temperaturowy jak obecność innych substancji może wpływać na zmianę przebiegu przemian polimorficznych, które prowadzą do zmiany właściwości AA. Przyjmuje się, że rozkład AA może rozpocząć ok. 170 °C i towarzyszy mu duża ilość wydzielanego ciepła oraz objętość gazów. Efekty te są szczególnie niebezpieczne w zamkniętych przestrzeniach.

Pomimo znacznego postępu techniki i wielu tragicznych doświadczeń, zagrożenie przypadkowym wybuchem lub pożarem SA podczas produkcji, przechowywania, transportu lub stosowania jest realnym problemem, co potwierdzają zdarzające się wciąż wypadki, chociażby ten ostatni w Bejrucie w sierpniu 2020 r. Mechanizm reakcji przebiegu rozkładu AA nie jest dokładnie znany a wynika to przede wszystkim z tego, iż jest zależny od bardzo wielu parametrów. W przypadku nawozów o wysokiej zawartości azotu, powyżej 28 % N w formie azotanu amonu, wymagany jest atest odporności nawozu na detonację, wystawiony przez akredytowane specjalistyczne laboratorium. Wiedza chemiczna oraz przepisy prawne klasyfikują nawozy na bazie azotanu amonu, jako produkty stwarzające zagrożenie dla ludzi i środowiska. Ze względów bezpieczeństwa saletra amonowa oprócz testu odporności na detonację ma postawione wymagania odnośnie porowatości (retencja oleju), zawartości składników palnych itp.

W tym świetle praca Pana mgra Macieja Kaniewskiego jest bardzo aktualna i posiadająca duży potencjał aplikacyjny. Przedstawione w pracy wyniki badań mogą stanowić cenne źródło informacji podczas komponowania nowych formuł nawozów wieloskładnikowych na bazie azotanu amonu.

Cel i teza rozprawy

Celem pracy, jaki postawił sobie Autor rozprawy, było określenie uwarunkowań technicznych i technologicznych zastosowania AA w produkcji nawozów wieloskładnikowych. Zaplanowano przeprowadzenie badań 35 różnych dodatków na stabilność termiczną AA oraz dokonanie oceny bezpieczeństwa i jakości układów wieloskładnikowych. Autor pracy postawił tezę, iż odpowiednim narzędziem do tych badań będzie różnicowa analiza termiczna połączona z termograwimetrią oraz spektroskopią mas, jako istotne uzupełnienie metodyki wskazanej w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (EU) 2019/1009 obowiązującej przy określaniu ryzyka zagrożeń związanych ze stosowaniem azotanu amonu w procesie wytwarzania, magazynowania i transporcie nawozów.

Zakres zaplanowanych badań bardzo szeroki, można określić bardzo ambitny, ale jasno i dobrze sformułowany.

Struktura i strona edytorska rozprawy

Opiniowana rozprawa doktorska liczy 262 stron i zawiera następujące elementy:

- Strona tytułowa - zawierająca wszystkie istotne elementy
- Spis treści w formie klasycznej - spełniający swoje funkcje
- Wstęp wprowadzający do tematyki rozprawy
- Część literaturowa licząca 51 stron. Napisana ładnym językiem, zawierająca estetycznie przygotowane tabele, rysunki oraz schematy technologiczne. Z edytorskiego punktu widzenia nie budzi zastrzeżeń.
- Cel i zakres pracy, który omówiłam powyżej
- Część doświadczalna licząca 178 stron podzielona jest na podrozdziały. Pod względem edytorskim nie budzi zastrzeżeń.
- Podsumowanie zebrane na 4 stronach zamykają opisową część pracy.
- Literatura zawierająca imponującą ilość 220 pozycji, z czego ponad połowa ukazała się w ostatniej dekadzie. Około 25 pozycji stanowią katalogi oraz karty charakterystyk produktów nawozowych.
- Wykaz dorobku publikacyjnego związanego z tematyką rozprawy doktorskiej zamyka pracę. Składa się z 17 pozycji w skład, których wchodzi 5 artykułów znajdujących się na liście MNiSW, pozostałe pozycje stanowią materiały pokonferencyjne.

W pracy zabrakło streszczenia, które zostało dołączone oddzielenie w językach polskim i angielskim.

Podsumowując, zaprezentowana struktura pracy w pełni odpowiada oczekiwaniom stawianym rozprawom doktorskim.

Ocena merytoryczna pracy

W części literaturowej zostały przedstawione i omówione właściwości fizykochemiczne azotanu amonu, warunki przemian fazowych. Szczególnie interesujące są podrozdziały 2.3 oraz 2.4. W podrozdziale 2.3, Autor rozprawy prezentuje dotychczasowe wyniki badań dotyczące mechanizmu rozkładu azotanu amonu, który jest bardzo skomplikowany, wieloetapowy i

zależny od wielu parametrów, wśród których wymienia się ciśnienie, temperaturę oraz szybkość jej zmian, masę substancji, warunki wymiany masy i ciepła z otoczeniem oraz obecność w układzie śladowych zanieczyszczeń lub dodatków. Z kolei w podrozdziale 2.4 omawia czynniki, które wpływają na obniżenie stabilności termicznej AA. Na podstawie tragicznych doświadczeń wiadomo, iż czynnikiem mogącym zainicjować gwałtowny rozkład AA może być bodziec mechaniczny, uderzenie czy wybuch ładunku pobudzającego. Obecność chlorków oraz obniżenie pH, wilgoć, większość związków organicznych, wiele metali np. takie Ni, Cr, Cu, Fe, Sn, Zn, Al, Cd, Co, Mn, Mg, Pb, Hg, Ti czy FeS₂ są również czynnikami katalizującymi rozkład AA. W podrozdziale tym dokonano także analizy substancji zwiększających stabilność poprzez ograniczanie przemian fazowych, podwyższenie temperatury początkowej rozkładu i/lub zmniejszenie ilości wydzielającego się ciepła i/lub produktów gazowych. Jako skuteczne dodatki stabilizujące AA uznaje się azotany, fosforany siarczany i węglanu magnezu, wapnia i potasu.

W kolejnym rozdziale 3.2 Autor omawia surowce wykorzystywane do produkcji azotanu amonu oraz stosowane rozwiązania technologiczne podczas wytwarzania. W podrozdziale dotyczącym surowców 3.2.1. str. 29 Doktorant pisze:

„Amoniak można również wytwarzać w oparciu o 2 procesy – pólspalanie ciężkich olejów oraz gazyfikację węgla” –wydaje mi się, iż jest to skrót myślowy. Ale oczywiście proszę o wyjaśnienie. Dalej, na tej samej stronie znajduje się określenie „niszczenie katalizatora syntezy amoniaku” w mojej ocenie bardziej właściwe jest określenie „trucie katalizatora”.

Zanieczyszczenia takie np. tlenki węgla w gazie do syntezy amoniaku są truciznami katalizatora w węźle syntezy.

W podrozdziale 3.2.2 zostały przedstawione obecnie stosowane na świecie rozwiązania technologiczne w produkcji AA. **Biorąc pod uwagę źródła, z których Autor korzystał [poz. 154, 155, 156,] można by odnieść wrażenie, iż w technologii wytwarzania AA od lat niewiele się zmieniło.** Na uwagę zasługują czytelne i bardzo starannie przygotowane schematy technologiczne. **Na stronie 37 wkradł się mały skrót myślowy „instalacje atmosferyczne” – domyślam się, iż Autorowi chodziło o instalacje pracujące w warunkach ciśnienia atmosferycznego?**

W rozdziałach 3.3., 3.4 i 3.5. została przedstawiona, w sposób zwięzły i jasny, przemysłowa produkcja nawozów azotowych opartych na azotanie amonu. Szczególnie interesujące

uważam dane dotyczące produkcji i charakterystyki nawozów wieloskładnikowych dostępnych na światowym rynku. W podrozdział 3.6.1. zostały scharakteryzowane nawozy wieloskładnikowe produkowane w Polsce, do produkcji których, ze względów między innymi bezpieczeństwa, jako źródło azotu wykorzystywany jest głównie mocznik, co ogranicza zawartość azotu maksymalnie do ok. 12 % mas.. W nawozach wieloskładnikowych opartych na azotanie amonu zawartość azotu może być zwiększona nawet do 27% mas., jednak produkcja takich nawozów odbywa się obecnie poza naszym krajem. **Zestawienie to pokazuje jak bardzo ważna jest tematyka recenzowanej pracy i prezentowane wyniki.**

W rozdziale 4 zostały scharakteryzowane techniki i metody badawcze rejestrujące zmiany właściwości badanej substancji pod wpływem programowanej zmiany temperatury ze szczególną uwagą na różnicową analizę termiczną (DTA), skaningową kalorymetrię różnicową (DSC), termograwimetrię (TG). Metody te były wykorzystywane w badaniach. Parametry, modele aparatów i warunki, w jakich przeprowadzane były badania, zostały przedstawione w podrozdziale 7.2.

Rozdział 6 pracy zawiera informacje na temat odczynników i surowców wykorzystywanych w badaniach. **Autor stosuje niespójną nomenklaturę związków chemicznych raz tzw. „starą” nomenklaturę a raz tzw. „nową”, czyli właściwą, którą należy stosować szczególnie podczas redagowania pracy naukowej.** Uwaga ta, dotyczy całej pracy jednak poruszam ten temat w tym miejscu, ponieważ ten rozdział pracy skupia największą liczbę nazw związków chemicznych.

Rozdział 7 pracy przedstawia metodykę badawczą stosowaną w pracy. W podrozdziale 7.1. został przedstawiony sposób przygotowywania próbek do analizy. Proszę o wyjaśnienie:

- na jakiej podstawie zostały ustalone stosunki wagowe azotanu amonu do dodatku w mieszaninach dwuskładnikowych (4:1; 9:1; 49:1)?

Do oceny stabilności termicznej badanych układów wybrana została różnicowa analiza termiczna (DTA) sprzężona z termograwimetrią (TG) oraz spektrometrią mas.

W rozdziale 4.2 str. 59 Doktorant opisuje zasadę pomiaru metodą różnicowej analizy termicznej. Polega ona na: *„rejestrowaniu zmian różnicy temperatury pomiędzy próbką a materiałem odniesienia, które ogrzewane są zgodnie ze specjalnie ustawionym programem temperaturowym”*. Dalej Autor pisze, *„Aby uzyskać wiarygodne wyniki, stosowana substancja odniesienia musi być stabilna termicznie w zakresie temperatury prowadzonego pomiaru*

oraz nie powinna reagować z naczyniem oraz termoparą. Największą precyzję pomiaru uzyskuje się, gdy jej pojemność cieplna jest bardzo zbliżona do pojemności cieplnej badanej próbki. Często stosowanymi substancjami odniesienia są tlenek glinu lub karborund...". Natomiast w rozdziale 7.2.3. str. 68 w opisanej metodyce pomiaru jest napisane, iż jako odniesienie wykorzystywano pusty tygiel o masie zbliżonej do masy tygla pomiarowego. **Proszę o wyjaśnienie, w jaki sposób dokonywano korekty linii bazowej DTA.** Na niektórych wykresach (np. rys. 50 do 61) widać różnice w szybkości nagrzewania się tygla z próbką w porównaniu do tygla odniesienia, co objawia się płynięciem linii DTA, która jest ważna, szczególnie podczas określenia wielkości efektu energetycznego.

W rozdziale 8 zostały przedstawione wyniki badań stabilności układów dwuskładnikowych na bazie azotanu amonu. W pierwszym etapie Doktorant przeprowadził badania rozkładu czystego azotanu amonu w celu określenia parametrów, które stanowiły wartości odniesienia kolejnych układów. Wyniki prezentowane są w postaci wykresów TG, DTA. Na podstawie krzywych Doktorant określał: temperatury przemian fazowych, temperaturę, w której ubytek masy wyniósł 3 %mas., początkową temperaturę rozkładu AA oraz temperaturę, w której szybkość procesu rozkładu jest maksymalna, temperaturę końcową rozkładu oraz ciepło wydzielone w trakcie rozkładu.

W podrozdziale 8.1. przedstawione są wyniki badań przeprowadzone na 32 próbkach czystego azotanu amonu. **Czy liczba prób ma jakieś znaczenie?** W kolejnym podrozdziale 8.2. przeprowadzono badania stabilności termicznej 5 nawozów różniących się zawartością azotu. Saletra 1 zawierała 34% mas. azotu całkowitego porównując przebieg rozkładu i porównując z przebiegiem dla czystego AA Doktorant stwierdził, str. 72: „*Bardzo wysoka zawartość azotu całkowitego w nawozie oraz tak znaczne zwiększenie temperatury końca rozkładu, połączone z niewielkim spadkiem masy próbki przed rozpoczęciem egzotermicznego rozkładu, może sugerować, że zastosowano bardzo reaktywny rodzaj dodatku będącego źródłem magnezu*”. **Czy wykonano analizę na zawartość magnezu w badanej saetrze?**

Saletra 2 zawierała mniej azotu całkowitego 32 %, str. 72 „*co sugeruje zawartość niewielkiej ilości wypełniacza, w odróżnieniu od próbki Saetry1*”- **czy wysunięty wniosek jest prawdziwy?** Krzywa TG na rysunku 43 sugeruje, iż Saletra 2 zawiera więcej wypełniacza.

Na rysunkach 44, 45 i 46 przedstawiono przebieg rozkładu trzech próbek nawozów tzw. Saletrzaków. Nawozy te zawierają znacznie mniej azotu całkowitego w porównaniu do Saletry 1 czy 2, co sugeruje, iż zawierają większą ilość wypełniaczy.

Proszę o wyjaśnienie:

Na jakiej podstawie dobierano masę próbek tak, aby zgodnie procedurą zawierała 20,0 mg AA? Czy przeprowadzano analizę wstępną w celu określenia zawartości wypełniacza? Naniesienie na wykresy porównawczych linii TG i DTA dla czystego AA ułatwiłoby czytelnikowi identyfikację zmian i określenie czy jakiś dodatek przyspiesza proces rozkładu czy spowalnia.

Proszę o wyjaśnienie terminu „reaktywność wypełniacza”, str.74, czy jest to inhibitor reakcji rozkładu czy katalizator? W tym samym podrozdziale omawiane są wyniki badań z analizatora mas, które nie są pokazane. Pomimo, iż technika spektroskopii masowej jest wymieniona przez Doktoranta, jako narzędzie wykorzystywane w pracy. Uwaga ta dotyczy całej pracy.

Opis w podrozdziale 8.2.4. str. 75 rozpoczyna się od zdania: „Próbka Saletrzaku 2 wykazała się względnie największą stabilnością termiczną spośród badanych na tym etapie nawozów.” Wniosek został wyciągnięty na podstawie wyników, które są omawiane dalej i czytelnik ich nie zna. Ta sama forma powtarza się wielokrotnie w pracy moim zdaniem, wnioski należy wyciągać po zapoznaniu się z wynikami.

Czy wykonana została analiza składu fazowego i/lub pierwiastkowego badanych nawozów handlowych oraz pozostałości po rozkładzie? Analiza mogłaby by posłużyć do określania rodzaju wypełniacza.

W podrozdziale 8.3 przedstawiono wyniki DTA i TG dla układów dwuskładnikowych AA w formie wykresów na rys.47-151. Uwagi:

- dlaczego na rysunkach dla krzywej TG stosowano różne skale dla tego samego dodatku tylko w innych proporcjach w stosunku do AA , np. rysunki 47, 48 i 49?

- str. 98. „Masa końcowa badanych układów AN-KCl pozwala na założenie, że produktem końcowym pozostałym w tyglu po analizach termicznych jest azotan potasu.....”,
str. 121 „Podczas przygotowywania badanych próbek, poprzez rozcieranie mieszaniny w móżdżerku, wyczuwalny był wyraźny zapach amoniaku. Mogło to oznaczać, że częściowa reakcja między dwoma zawiązkami rozpoczęła się już w temperaturze otoczenia”,

str. 123” ... KNO_3 był końcowym produktem pozostałym w tyglu.”- wykonanie analizy XRD pozwoliłoby potwierdzić czy powyższe przypuszczenia i założenia były słuszne.

- str. 111, „Określenie temperatury osiągnięcia maksimum efektu egzotermicznego rozkładu dla próbki zawierającej 20% mas. wodorofosforanu amonu nie było możliwe...” – określenie punktu przegięcia na krzywej TG mogłoby pomóc w określeniu T_{max} na rys. 92, 93. Ta sama sugestia w przypadku rys. 95 i 96.

Na podstawie wyników badań układów dwuskładnikowych wybrano dodatki inertne lub zwiększające stabilność termiczną AA. Posłużono się nimi do skomponowania 17 mieszanin nawozowych wieloskładnikowych NPK, które zostały poddane badaniom a wyniki przedstawione w rozdziale 9 pracy. Otrzymane wyniki posłużyły do wytypowania trzech układów wieloskładnikowych stabilizujących rozkład termiczny AA, rozdział 10.

Wniosek końcowy

Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pana mgra Macieja Kaniewskiego zawiera obszerny materiał eksperymentalny. Końcowe wnioski trafnie opisują i podsumowują przeprowadzone prace. Pewien niedosyt budzi brak próby podjęcia się wyjaśnienia mechanizmu przebiegu rozkładu azotanu amonu w zależności od dodatku. Brak próby połączenia wyników TG, MS i DTA oraz dodatkowych badań składu fazowego, pierwiastkowego pozostałości po rozkładzie.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty **stwierdzam, że przedstawiona rozprawa stanowi wartościowy dorobek naukowy, spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki [Dz. U.nr 65 poz595] wraz z późniejszymi poprawkami, dlatego też wnioskuję o dopuszczenie mgra Macieja Kaniewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

