

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ MGR INŻ. ALEKSANDRY TYC
PT. „OPRACOWANIE TECHNOLOGII FORMULACJI ANTYZBRYLACZY
STOSOWANYCH DO PRODUKCJI NAWOZÓW SALETRZANYCH,,

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Krystyny Hoffmann, profesora P. Wr. specjalisty z fizykochemii i technologii nawozów mineralnych.

Celem recenzowanej pracy było opracowanie technologii skutecznych, ekonomicznie uzasadnionych, biodegradowalnych oraz nie stwarzających zagrożenia bezpieczeństwa procesowego formulacji przeznaczonych do produkcji nawozów saletrano-amonowych. Opracowane formulacje mają skutecznie zapobiegać zbrylaniu nawozów na bazie saletry amonowej, nie pogarszać właściwości mechanicznych granul nawozów zarówno w trakcie ich produkcji jak i przechowywania oraz spełniać wymagania Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady UE.

Zakres badań obejmował:

- Przeprowadzenie badań laboratoryjnych zmierzających do opracowania skutecznego, biodegradowalnego antyzbrylacza o zoptymalizowanym składzie i właściwościach, dedykowanego do nawozów saletrano-amonowych



- Wyprodukowanie w skali półtechnicznej biodegradowalnego antyzbrylacza, a następnie w celu oceny jego skuteczności przeprowadzono próbę technologiczną polegającą na pokryciu otrzymanym antyzbrylaczem partii nawozów saletrzano-amonowych na instalacji produkcyjnej w warunkach rzeczywistych (w Grupie Azoty ZAK S.A.)
- Opracowanie koncepcji technologicznej wytwarzania biodegradowalnego antyzbrylacza. Dokonano opisu procesu wytwarzania wraz z charakterystyką surowców, określono założenia technologiczne, sporządzono schemat ideowy procesu technologicznego, bilans materiałowy, wyliczono wskaźniki zużycia surowców, określono rodzaj aparatów i urządzeń niezbędnych do jego wytwarzania oraz wykonano wstępną analizę ekonomiczną
- Wyprodukowanie w skali przemysłowej 10 ton biodegradowalnego antyzbrylacza i przeprowadzenie z jego udziałem próby przemysłowej produkcji nawozów saletrzano-amonowych na instalacji produkcyjnej w Grupie Azoty ZAK S.A.

Praca doktorska Pani mgr inż. Aleksandry Tyc zawiera 179 stron maszynopisu, 62 tabel, 54 rysunków, spis skrótów, spis symboli próbek, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz 245 dobrze dobranych odnośników literaturowych, z których 138 opublikowane jest w ciągu ostatnich dziesięciu lat. Cytowana literatura i jej właściwy dobór świadczy o tym, że Doktorantka bardzo dobrze orientuje się w aktualnym stanie wiedzy dotyczącej nawozów mineralnych oraz syntezy i właściwości fizykochemicznych antyzbrylaczy co dowodzi również o Jej dojrzałości badawczej. Jest Ona



współautorem 7 wartościowych artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej (Coatings -1, IF=2.881, punktacja MNiSW = 100, Ecological Chemistry and Engineering A-2, punktacja MNiSW = 20, Materials-1, IF= 3.748, punktacja MNiSW = 140, Molecules-1, IF= 4.927, punktacja MNiSW =140 oraz Przemysł Chemiczny -2, IF= 0.485, punktacja MNiSW = 40), 1 artykułu z listy B MNiSW, 2 rozdziałów w książkach, 2 raportów dla przemysłu, 5 komunikatów i 4 posterów prezentowanych na konferencjach międzynarodowych (3) i krajowych (6), 2 patentów, 2 zgłoszeń patentowych oraz 1 wdrożenia. Czasopisma te dobrze charakteryzują tematykę badawczą prezentowaną w rozprawie doktorskiej. Dorobek naukowo-technologiczny Doktorantki jest godny uznania. Jest ona członkiem społeczności naukowej rejestrowanym przez światowe bazy danych (www.scopus.com). Jej publikacje były cytowane 18 razy. Za działalność naukowo-badawczą została wyróżniona trzema stypendiami JM Rektora PWr. dla najlepszych doktorantów (2017/2018, 2019/2020, 2020/2021), dwoma stypendiami projakościowymi (2021/2022, 2022/2023) oraz jednym stypendium z własnego funduszu stypendialnego PWr. semestr letni 2022. Odbyła dwa staże naukowo-badawcze: 3 miesięczny staż w Instytucie Konstrukcji Lekkich Politechniki w Chemnitz, Niemcy 2013 r. oraz 3.5 miesięczny staż w Volvo Polska Sp. z o.o. Wrocław 2016 r.

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka jest kierownikiem dwóch projektów (POIR01.01.01-00-0741/18 „Specjalistyczne nawozy wieloskładnikowe na bazie azotanu amonu zawierające podstawowe składniki pokarmowe (NPK), mikrośkładniki, selen oraz stymulatory wzrostu roślin”, 2023r., POIR. 01.01.01-00-1497/19 „Nowe formułacje wysokoazotowych nawozów typu CRF/SRF na bazie azotanu amonu i powłok



biodegradowalnych” 2023 r. oraz była wykonawcą projektu POIR. 01.02.00-00-0029/17 „Nowa formuacja specjalistycznych nawozów organiczno-mineralnych” 2022 r. Mimo, że przedstawiona rozprawa porusza szeroki wachlarz wątków jej czytelność jest dobra, a redakcja całości poprawna. Praca napisana jest starannie i jest poprawna pod względem językowym i graficznym, a proporcje pomiędzy zagadnieniami o charakterze podstawowym i opisem badań własnych zostały właściwie wyważone. Poszczególne rozdziały logicznie następują po sobie z czego widać, że pod względem konstrukcyjnym praca była głęboko przemyślana.

Recenzowana praca ma charakter badań zarówno podstawowych jak i przede wszystkim aplikacyjnych i uzyskane przez Doktorantkę wyniki mogą znaleźć zastosowanie w technologiach otrzymywania antyzbrylaczy do nawozów mineralnych, a zwłaszcza na bazie azotanu amonu.

Rozprawę doktorską można podzielić na dwie części: część pierwszą literaturową oraz część drugą eksperymentalną. Część literaturowa składa się z sześciu podrozdziałów. W podrozdziale pierwszym omówiono nawożenie mineralne. Nawozy mineralne, a zwłaszcza azotowe są podstawowym czynnikiem plonotwórczym i spełniają dużą rolę w zwiększaniu pierwotnej produkcji rolnej jaką jest produkcja roślinna. Ponad połowę zapotrzebowania na składniki nawozowe stanowią związki azotowe. Podrozdział kończy informacje na temat typów nawozów na bazie azotanu amonu takich jak: azotan amonu, azotan amonu z wypełniaczem (wapniak, siarczan wapnia, dolomit, siarczan magnezu, kizeryt), siarczanoazotan amonu (azotan amonu, siarczan amonu i siarczan magnezu), nawóz azotowy z zawartością magnezu (azotan amonu i



związki magnezu: dolomit, węglan magnezu i /lub siarczan magnezu) oraz siarczanoazotan amonu zawierający inhibitor nitryfikacji (dicyjanodiamid).

Proces granulacji nawozów może być prowadzony zarówno mechanicznie jak i wieżowo. Jak wynika z danych literaturowych produkcja nawozów na bazie azotanu amonu wykorzystująca granulację wieżową jest bardziej uciążliwa dla środowiska, towarzyszy jej większe zagrożenie bezpieczeństwa, a dodatkowo daje niższej jakości granulaty niż w przypadku zastosowania granulacji mechanicznej. W podrozdziale drugim przedstawiła właściwości fizykochemiczne, odmiany polimorficzne i ich strukturę krystaliczną (7 odmian), diagram fazowy oraz zróżnicowane mechanizmy reakcji rozkładu azotanu amonu. Azotan amonu ze względu na swoje właściwości znalazł zastosowanie w przemyśle nawozowym do produkcji nawozów mineralnych stałych i płynnych, jako składnik materiałów wybuchowych oraz do sporządzania mieszanin chłodzących.

Na szczególne podkreślenie zasługują podane informacje dotyczące zarówno właściwości wybuchowych azotanu amonu jak i saletry amonowej zawierającej dodatki. Wykazano, że dodatki chlorku potasu, heksahydratu chlorku magnezu, pirytu, kwasu chlorowodorowego, kwasu siarkowego, chlorków, siarczków, chromianów (VI), manganianów (VII), oraz metali takich jak: Al, Cr, Ni, Cu, Pb, Bi, Cd, i Fe zmniejszają trwałość azotanu amonu oraz zwiększają jego właściwości detonacyjne. Większość związków organicznych ma negatywny wpływ na trwałość saletry amoniowej. Reaktywność mieszaniny związków organicznych z azotanem amonu jest zależna od: rodzaju związku organicznego (składu i struktury), postaci fizycznej materiału zawierającego azotan amonu, zawartości innych substancji oraz temperatury. Do stabilizatorów



termicznych azotanu amonu należą m.in. węglany wapnia(II), magnezu(II), sodu(I) oraz magnezyty i dolomity. W podrozdziale trzecim omówiła zjawisko zbrylania nawozów saletrzano-amonowych. Przyczynę zbrylania się nawozów oraz innych materiałów granulowanych i proszkowych można podzielić na dwie kategorie. Do pierwszej z nich należą właściwości materiału takie jak: skład chemiczny, higroskopijność, kształt i rozmiar granul, zawartość wody fizycznej, mechaniczna wytrzymałość oraz zachodzące przemiany fazowe. Druga kategoria to warunki składowania tych materiałów. Najważniejszym niepożądanym zjawiskiem jakiemu ulegają nawozy saletrzano-amonowe jest zbrylanie. Jego przyczyny leżą u podstaw właściwości fizykochemicznych azotanu amonu takich jak zachodzące przemiany fazowe, wybuchowość oraz duża higroskopijność. Zjawisko zbrylania nawozów saletrzano-amonowych polega na łączeniu się granul nawozów kryształami NH_4NO_3 w wyniku zachodzących przemian fazowych, zmian rozpuszczalności azotanu amonu w warstwie nasyconego roztworu oraz pochłaniania i odparowywania wody. W rezultacie zachodzących przemian fazowych azotanu amonu $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ i $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ dochodzi do jednego z głównych mechanizmów zbrylania się nawozów saletrzano-amonowych. Stwierdzono, że po przekroczeniu temperatury 32°C następuje przejście do fazy III co doprowadza do wzrostu objętości granul nawozów saletrzano-amonowych. Powoduje to zwiększony nacisk pomiędzy granulami nawozów i przyczynia się do ich deformacji oraz zwiększenia powierzchni styku. Powierzchnia styku granul uzależniona jest od ich kształtu, rozmiaru i plastyczności. W podrozdziale czwartym dotyczącym przeciwdziałaniu procesom zbrylania nawozów przedstawiła informację na temat antyzbrylaczy, mechanizmu ich działania w technologiach nawozowych,



przeгляdu patentowego technologii antyzbrylaczy stosowanych do nawozów oraz analizy rynku producentów antyzbrylaczy. Na szczególne podkreślenie zasługuje omówienie 7 amerykańskich, 1 europejskiego oraz 17 polskich patentów technologii antyzbrylaczy stosowanych do nawozów mineralnych ze szczególnym uwzględnieniem nawozów saletrzano-amonowych. Jako antyzbrylacze do nawozów stosowano m.in. następujące mieszaniny: amin i kwasów tłuszczowych, di- lub trietanolaminy i alkilosiarczanów potasu lub sodu, aminy tłuszczowe i sole amin tłuszczowych z kwasami tłuszczowymi, aminy tłuszczowe z olejem mineralnym i gaczem parafinowym, I i II rzędowe aminy tłuszczowe z gaczem parafinowym i olejem parafinowym oraz kompozycję uwodornionych amin tłuszczowych I- rzędowych z N, N- dimetylo-1,3-propylodiaminą, niejonowe surfaktanty, oksyetylowane glicerydy roślinne i węglowodory parafinowe o różnej zawartości procentowej. Większość z w/w mieszanin reagentów organicznych (stosowanych do powlekania granul nawozów mineralnych) produkowanych na skalę przemysłową pochodzi z przetwórstwa paliw kopalnianych. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że żadna z krajowych i europejskich firm nie posiada w swojej ofercie antyzbrylaczy biodegradowalnych. W podrozdziale piątym omówiła metody otrzymywania, rafinacji oraz zastosowania oleju talowego. Zastosowanie surowców odnawialnych pozwala na ograniczenie wydobycia surowców kopalnianych i ich przerobu. Zasady zielonej chemii proponują wykorzystanie surowców odnawialnych jeżeli tylko jest to możliwe z ekonomicznego punktu widzenia. Z licznych przykładów tej rozwijającej się dziedziny można wymienić proces rafinacji oleju talowego (sosnowego) prowadzony przez firmę Arizona Chemical. Wykazano, że w produkcji 1 tony celulozy powstaje również 1.2 tony



czarnego ługu, 3-10 kg terpentyny i 10-60 kg oleju talowego. Firma Arizona Chemical rafinuje ten olej otrzymując kwasy tłuszczowe, kalafonię, pak kalafioniowy oraz frakcje steroli. Olej talowy zawiera co najmniej 95% mas. kwasów tłuszczowych (głównie mieszaninę kwasów oleinowego, linolonowego i palmitynowego). Pozostałość stanowią m.in. kwasy kalafioniowe oraz substancje niezmydlające się. Kwasy tłuszczowe oleju talowego ze względu na wyjątkowy skład, biodegradowalność, doskonałą smarowność, odporność na oksydację oraz właściwości niskotemperaturowe znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle. Oceniono ślad węglowy i ślad energii nieodnawialnej dla produktów z sosny pochodzących z przerobu surowego oleju talowego. Stwierdzono, że większość energii potrzebnej do otrzymywania produktów destylacji surowego oleju jest energią odnawialną (81-86%). Olej talowy jest surowcem ze względu na niższy ślad węglowy cenniejszym od olejów roślinnych i mineralnych. Część literaturową rozprawy kończy podrozdział szósty w którym omówiła metody służące do oceny nawozów pokrytych antyzbrylaczami, metody badań właściwości nawozów oraz metody planowania eksperymentu i optymalizacji składu antyzbrylaczy. Doktorantka w części literaturowej rozprawy zawarła imponujący przegląd literaturowy, który przeczytałem z uwagą i dużym zainteresowaniem.

Podsumowując można stwierdzić, że część literaturowa, a zwłaszcza podrozdziały 3, 4 i 5 stanowią dobrze przemyślaną analizę danych literaturowych. Ta część rozprawy ma bardzo dużą wartość jako materiał źródłowy, ponadto dobrze uzasadnia celowość podjętych badań eksperymentalnych .



Metodyka badań przedstawionych w części eksperymentalnej jest dokładnie opisana pod względem merytorycznym i nie budzi najmniejszych zastrzeżeń. Doktorantka zgromadziła bardzo duży materiał eksperymentalny. Do badań użyto saletrę amonowa oraz saletrzak. Nawozy te były powlekane zarówno handlowymi antyzbrylaczami (Amigos, Fluidiran, NovoFlow) jak i nowoopracowanymi antyzbrylaczami. W badaniach wstępnych testowano przydatność różnych reagentów jako potencjalnych surowców do otrzymywania powłok antyzbrylających m.in.: 1-oktadecyloaminę, 1-heksadecyloaminę, kwas 1-oktadekanowy, 1-oktadekanol, 1-heksadekanol, 1-tetradekanol, 1-tetradecyloaminę, kwas 1-heksadekanowy oraz kwas 1-tetradekanowy o różnym stopniu czystości.

Do sporządzenia gotowych formułacji antyzbrylających w skali laboratoryjnej, póltechnicznej i przemysłowej na bazie oleju talowego zastosowała następujące reagenty o czystości technicznej: uwodornioną pierwszorzędową aminę tłuszczową (C_{16} - C_{18}), surfaktant Epsilon 2502, który w swoim składzie zawiera głównie oktanamid N,N-bis (2-hydroksyetyl), oraz uwodorniony kwas tłuszczowy (C_{16} - C_{18}). Do określenia optymalnego składu środków antyzbrylających na bazie gacza parafinowego oraz nowych antyzbrylaczy na bazie oleju talowego zastosowała plan Boxa-Behnkena pozwalający na uwzględnienie nie tylko wpływu efektów liniowych i kwadratowych zmian wartości zmiennych ale również ich interakcji liniowej.

W rozprawie doktorskiej skoncentrowała się na skuteczności antyzbrylającej powłok organicznych w zapobieganiu zbrylaniu nawozów saletrzano-amonowych. Metodami statystycznymi oszacowano wpływ składu antyzbrylaczy na skuteczność zapobiegania zbrylaniu w/w granulowanych



nawozów. Antyzbrylacze na bazie gacza parafinowego otrzymano w skali laboratoryjnej poprzez zmieszanie go w temperaturze 65-70°C z wybranymi reagentami (o strukturze amfifilowej) oraz z surfaktantami w różnych proporcjach. W analogiczny sposób otrzymano antyzbrylacze na bazie oleju talowego.

Określiła skład formułacji antyzbrylaczy oraz ich właściwości fizykochemiczne takie jak: gęstość, zawartość wody w antyzbrylaczach i biodegradowalność (metodą respirometryczną wg normy PN-ENISO9408).

Przeprowadziła nanoszenie powłok antyzbrylających na nawozy saletrzano-amonowe w skali laboratoryjnej polegające na rozpylaniu roztworu antyzbrylacza w chloroformie. W skali przemysłowej antyzbrylacz jest rozpylany w temperaturze 70°C bezpośrednio (bez użycia rozpuszczalnika na granule nawozów).

Określiła stopień pokrycia granul nawozu antyzbrylaczem, oceniła skuteczność zapobiegania zbrylaniu, oznaczyła wytrzymałość granul nawozów na zbrylanie oraz morfologię powierzchni granul.

Za pomocą techniki różnicowej analizy termicznej (DTA) sprzężonej z termograwimetrią (TG) określiła trwałość termiczną nawozów na bazie azotanu amonu zarówno bez antyzbrylacza jak i pokrytych Fluidiramem oraz przygotowanymi antyzbrylaczami o optymalnym składzie (jednym na bazie gacza parafinowego oraz jednym na bazie oleju talowego).

Doktorantka stwierdziła, że wszystkie stosowane w rozprawie antyzbrylacze okazały się skuteczne w ochronie granul saletry amonowej. Najkorzystniejszym z nich okazał się Fluidiram zarówno dla saletry amonowej jak i saletrzaku. Wykazała, że w przypadku saletrzaku antyzbrylacz Amigos



powodował wzrost wytrzymałości granul na zgniatanie w porównaniu z nawozem bez antyzbrylacza. Stwierdziła, że dla saletry amonowej takie zjawisko miało miejsce w przypadku użycia antyzbrylacza NovoFlow po powlekanii oraz Amigos po miesiącu składania. Wykazała, że wszystkie trzy komercyjne antyzbrylacze bardzo dobrze zabezpieczały saletrę amonową przed zbrylaniem natomiast słabiej saletrzak. Jest to spowodowane tym, że saletrzak ma niższą wartość wilgotności krytycznej co zwiększa tendencję do zbrylania. Określiła procentowe składy komercyjnych antyzbrylaczy za pomocą techniki chromatografii gazowej sprzężonej z spektrometrią mas, które przedstawiają się następująco: Amigos (A1): heksadecyloamina-3,6, kwas palmitynowy -5,4, oktadecyloamina -7,4, kwas stearynowy -2,8, węglowodory C₂₂-C₃₆-77,3, inne -3,5, Fluidiram(A2): heksadecyloamina -3,4, kwas palmitynowy -0,6, oktadecyloamina -6,2, kwas stearynowy-1,0, węglowodory C₂₂₋₃₆ - 87,2, inne -1,6 i NovoFlow (A-3): heksadecyloamina -2,8, kwas palmitynowy -1,1, oktadecyloamina -6,2, kwas stearynowy -0,5 węglowodory C₂₂₋₃₆ -86,5 i inne 2,9. Stwierdziła, że Fluidiram wykazał się najwyższą skutecznością przeciwdziałania zbrylaniu, charakteryzował się najniższą lepkością i zawartością wody. Zawartość wody ma duże znaczenie dla skuteczności antyzbrylania, ponieważ woda bierze udział w procesie zbrylania się granulek nawozów. Doktorantka szczególną uwagę zwróciła na dobór substancji do wytwarzania antyzbrylaczy na bazie gacza parafinowego i TOFA. Jak wynika z przeprowadzonych badań antyzbrylacze komercyjne w swoim składzie zawierają głównie aminy tłuszczowe, kwasy tłuszczowe oraz węglowodory o długich łańcuchach. Określiła skuteczności reagentów na bazie gacza parafinowego w kontakcie z czystymi związkami amfifilowymi, które zawierają



grupy hydrofilowe takie jak: aminowa, hydroksylowa, karboksylowa oraz długi łańcuch węglowodorowy (C_{20-40}). Dobrała 9 związków (aminy tłuszczowe: C_{14} , C_{16} , C_{18}), które poddała weryfikacji. Wszystkie preparaty otrzymała po połączeniu 80% mas. gacza parafinowego z 20% mas. wybranej substancji amfifilowej. Zbadała ich skuteczność antyzbrylającą i wytrzymałość granul na zgniatanie zarówno po powlekaniiu jak i po miesiącu składowania saletry amonowej pokrytej w/w preparatami. Wykazała, że najwyższą skutecznością charakteryzowały się antyzbrylacze na bazie gacza parafinowego zawierające aminy tłuszczowe z których najkorzystniejszą okazała się amina C_{18} . Stwierdziła również, że wszystkie dodatki zwiększały wytrzymałość granul na zgniatanie w stosunku do nawozu niepokrytego. W następnym etapie badań zastąpiła gacz parafinowy kwasami tłuszczowymi oleju talowego głównie oleinowym i linolowym. W tym celu przygotowała 9 analogicznych preparatów (B1T-B9T) o następującym składzie 70% mas. TOFA i 30% mas. substancji amfifilowej. Wykazała, że podobnie jak w przypadku gacza parafinowego aminy tłuszczowe są najkorzystniejszymi dodatkami amfifilowymi, a z nich najlepszą okazała się amina C_{16} . Stwierdziła, że skuteczności antyzbrylające preparatów na bazie TOFA są stosunkowo mniej korzystne niż w przypadku gacza parafinowego. Wykazała, że połączenie aminy tłuszczowej z kwasem tłuszczowym w preparacie, którego wypełniaczem jest gacz parafinowy lub TOFA wykazuje skuteczniejsze działanie od antyzbrylaczy zawierających tylko aminy tłuszczowe.

Doktorantka w celu opracowania najefektywniejszych antyzbrylaczy na bazie gacza parafinowego wykorzystwała metodę planowania eksperymentu Boxa-Behnkena. Na podstawie tej metody dla trzech zmiennych niezależnych



zbadala 13 kompozycji antyzbrylaczy w których wypełniaczem był gacz parafinowy. Otrzymała 15 formułacji antyzbrylających według macierzy eksperymentalnej, a trzy ostatnie punkty doświadczalne scharakteryzowała jako centralny punkt przestrzeni Boxa-Behnkena. Otrzymane zgodnie z macierzą eksperymentu preparaty zbadala pod kątem ich skuteczności antyzbrylającej oraz wytrzymałości granul nawozów na zgniatanie. Ponadto określiła procentowy wzrost wytrzymałości granul na zgniatanie nawozów z antyzbrylaczem w odniesieniu do granul nawozów bez antyzbrylacza. Wartości tych trzech parametrów wyznaczyła dla saletry amonowej oraz saletrzaku zaraz po pokryciu nawozów opracowanymi wg macierzy antyzbrylaczami (1G-15G), a także po miesiącu ich składowania. Nie stwierdziła typowej zależności pomiędzy skutecznością antyzbrylająca a wytrzymałością nawozów na zgniatanie w przypadku saletry amonowej i saletrzaku z zastosowaniem preparatów na bazie gacza parafinowego. Wykazała, że najkorzystniejszymi antyzbrylaczami okazały się w przypadku saletry amonowej 6G, 9G i 10G a dla saletrzaku 5G, 6G, 9G i 10G. Podczas gdy wytrzymałość granul saletry amonowej na zgniatanie skutecznie poprawiały preparaty 4G i 6G, a dla saletrzaku 5G i 9G. Stwierdziła, że preparaty na bazie gacza parafinowego skuteczniej zabezpieczały saletrę amonową przed zbrylaniem w porównaniu do saletrzaku. Ponadto stwierdziła, że w/w formułacje lepiej podnosiły wytrzymałość granul saletrzaku na zgniatanie niż saletry amonowej. Doktorantka wykazała za pomocą GC - MS, że składniki formułacji antyzbrylających są trwałe i nie reagują ze sobą po podgrzaniu do temperatury 65°C. Określiła dla wszystkich zaproponowanych (wg macierzy Boxa-Behnkena) antyzbrylaczy (1G-15G) na bazie gacza parafinowego następujące



parametry fizykochemiczne takie jak: gęstość ($0,800-0,830 \text{ g/cm}^3 - 70^\circ\text{C}$), lepkość ($8,3-18,8 \text{ mPa}\cdot\text{s}-70^\circ\text{C}$), zawartość wody ($0,04-0,10\% \text{ mas.}$) oraz liczbę zasadową ($11-53 \text{ mg KOH/g}$). Stwierdziła, że najbardziej efektywny antyzbrylacz 6G wykazał wartości gęstości, lepkości i zawartości wody zbliżone do wartości dostępnych w handlu preparatów A1-A3. Analizie SEM poddała saletrę amonową zarówno bez jak i z dodatkiem antyzbrylacza 1G lub 10G. Antyzbrylacz 10G zawierał więcej aminy tłuszczowej, a nie zawierał surfaktanta. Charakteryzował się wysoką skutecznością antyzbrylającą, natomiast 1G wykazywał stosunkowo najniższą skuteczność antyzbrylającą w porównaniu z wszystkimi otrzymanymi formułacjami. Wykazała w oparciu o wyniki badań SEM skuteczność pokrycia granul nawozów antyzbrylaczami. Stwierdziła, że zwiększenie zawartości w formułacji amin tłuszczowych oraz wyeliminowanie surfaktanta spowodowało bardziej efektywne pokrycie granul nawozu antyzbrylaczem. Dokonała oceny statystycznej analizy wpływu składu reagentów powlekających na zapobieganie zbrylaniu się nawozów granulowanych na bazie azotanu lub saletrzaku. Na rysunkach 31-34 przedstawiła wykresy odpowiedzi oraz wykresy konturowe dla saletry amonowej oraz saletrzaku. Te trójwymiarowe wykresy opisują odpowiedzi jako funkcję dwóch zmiennych niezależnych, natomiast trzecia zmienna niezależna była stała. Wykazała, że zwiększenie zawartości amin tłuszczowych i zmniejszenie zawartości surfaktanta w składzie formułacji antyzbrylających podwyższa wartość parametru EPC w przypadku świeżo granulowanej saletry amonowej i saletrzaku. Podczas gdy wyniki EPC dla granulatów saletry amonowej oraz saletrzaku po 30 dniach magazynowania w funkcji składu środków powlekających były bardziej złożone niż w przypadku w/w nawozów



świeżo granulowanych. Świadczą o tym bardziej zakrzywione kontury wykresów. Dopasowana funkcja opisująca zależność między parametrem EPC po miesiącu składowania w/w nawozów a składem antyzbrylaczy wskazuje nie tylko na liniowe efekty zmiennych niezależnych. Wykorzystała do oszacowania wpływu czynników na odpowiedzi model kwadratowy z liniowymi interakcjami między zmiennymi niezależnymi. Wyniki oszacowania efektów dla saletry amonowej lub saletrzaka po granulacji (Y_1) wykazały liniowy wpływ zawartości aminy tłuszczowej (X_1) i surfaktanta na wartość EPC. Pozytywny wpływ % zawartości amin tłuszczowych w powłokach oznacza, że wzrost ich stężenia w antyzbrylaczach wpływa korzystnie na zapobieganie zbrylaniu nawozów po granulacji. Podczas gdy wpływ zawartości % surfaktanta (X_3) na wyniki oceny eksperymentów był ujemny. Wykazała, że pozostałe efekty kwadratowe oraz liniowo-liniowe interakcje pomiędzy trzema zmiennymi niezależnymi charakteryzowały się wartością $p > 0,05$, co oznacza, że nie były one istotne statystycznie. Analiza statystyczna umożliwiła utworzenie równań wielomianowych opisujących zmienne zależne (Y_1 i Y_2) w funkcji składu antyzbrylaczy zarówno dla saletry amonowej jak i saletrzaku. Wysokie wartości współczynników korelacji R_2 świadczą o dobrym dopasowaniu opracowanych modeli do danych eksperymentalnych. Najlepszym dopasowaniem charakteryzował się model otrzymany dla saletrzaku po miesiącu składowania. Doktorantka określiła optymalny skład antyzbrylaczy na bazie gacza parafinowego zarówno dla saletry amonowej jak i saletrzaku. Następnie Doktorantka przeprowadziła obszerne badania nad opracowaniem składu antyzbrylaczy na bazie kwasów tłuszczowych oleju talowego metodą Boxa-Behnkena. Opracowanie nowych antyzbrylaczy opierało się na zastąpieniu



surowców ropopochodnych biodegradowalnymi kwasami tłuszczowymi oleju talowego (TOFA). W celu otrzymania najskuteczniejszych antyzbrylaczy na bazie TOFA wykorzystano analogicznie jak w przypadku gacza parafinowego macierz Boxa-Behnkena. Na podstawie w/w metody dla trzech zmiennych niezależnych zbadano 13 antyzbrylaczy w których dopełnienie stanowiło TOFA. Otrzymała 15 formuł antyzbrylających według macierzy doświadczalnej, a trzy ostatnie punkty eksperymentalne scharakteryzowała jako centralny punkt przestrzeni doświadczalnej Boxa-Behnkena. Określiła skuteczność antyzbrylającą oraz wytrzymałość granul badanych nawozów na zgniatanie, dodatkowo obliczyła procentowy wzrost wytrzymałości granul na zgniatanie w/w nawozów z antyzbrylaczem w odniesieniu do granul nawozów bez antyzbrylacza (1G). Określiła wartości trzech parametrów w przypadku saletry amonowej i saletraku zaraz po pokryciu świeżo wyprodukowanych nawozów opracowanymi według macierzy antyzbrylającej (1T-15T) oraz po miesiącu ich składowania. Nie stwierdziła występowania typowej zależności pomiędzy skutecznością antyzbrylającą, a wytrzymałością w/w nawozów na zgniatanie dla antyzbrylaczy na bazie TOFA, tak jak to miało miejsce w przypadku formuł, których wypełnieniem był gacz parafinowy. Wykazała, że najkorzystniejszym antyzbrylaczem okazała się formuła 6G, która zabezpiecza w/w nawozy oraz zapewnia im bardzo wysoką jakość. Stwierdziła za pomocą analizy GC-MS, że w najskuteczniejszym preparacie na bazie TOFA nie doszło do reakcji pomiędzy jego składnikami. Określiła parametry fizykochemiczne otrzymanych według macierzy Boxa-Behnkena antyzbrylaczy formuł na bazie TOFA. Wykazała, że wszystkie otrzymane antyzbrylacze charakteryzowały się gęstością w zakresie 0,84-0,86 g/cm³ oraz lepkością w zakresie 13,2-32,0 mPa·s



wyznaczonymi w 70°C. Stwierdziła, że najskuteczniejszy antyzbrylacz 6T posiadał wartości gęstości i zawartości wody zbliżone do preparatów komercyjnych. (A1, A2, A3) oraz do antyzbrylacza na bazie gacza parafinowego. Analogicznie jak w przypadku antyzbrylacza na bazie gacza parafinowego przeprowadziła analizę morfologii powierzchni dla formulacji na bazie TOFA. Analizie SEM poddała saletrę amonową bez antyzbrylacza oraz z zastosowaniem formulacji o najslabszych (1T) lub najkorzystniejszych właściwościach antyzbrylających (6T). Wykazała korzystniejszą morfologię pokrycia granuli saletry amonowej antyzbrylaczem 6T niż 1T. Zwiększenie zawartości amin tłuszczowych i wyeliminowanie surfaktanta w składzie formulacji antyzbrylającej spowodowało efektywniejsze pokrycie granul nawozu. Na podstawie uzyskanych punktów macierzy eksperymentalnej Boxa-Benhkna oraz wartości odpowiedzi dokonała oceny statystycznej analizy wpływu składu antyzbrylaczy na zapobieganie zbrylaniu się saletry amonowej i saletrzaku. Stwierdziła, że w przypadku świeżo granulowanych w/w nawozów pokrytych opracowanymi antyzbrylaczami (1T-15T) zwiększenie zawartości amin tłuszczowych oraz zmniejszenie zawartości surfaktanta podwyższa EPC. Duża gęstość konturów szerokokresowych, wskazuje na silną korelację pomiędzy zawartością amin tłuszczowych i surfaktantów, a parametrem EPC. Wykazała, że uzyskane wartości EPC granulatu po 30 dniach składowania w funkcji składu preparatów były podobne jak dla saletry amonowej zaraz po jej powlekanii antyzbrylaczem. Na podkreślenie zasługuje fakt, że dopasowana funkcja opisująca zależność między parametrem EPC nawozu świeżo powlekanego i po miesiącu składowania wykazuje nie tylko liniowe efekty zmiennych niezależnych. Przeanalizowała także oszacowania wpływu



czynników wejściowych na funkcje odpowiedzi. Do tego celu wykorzystano model kwadratowy z liniowymi interakcjami między zmiennymi niezależnymi. Wyniki oszacowania efektów dla saletry amonowej po granulacji (Y_1) wykazały liniowy wpływ zawartości aminy tłuszczowej (X_1) i surfaktanta (X_3) na wartość EPC oraz kwadratowy wpływ zawartości aminy tłuszczowej (X_1^2) i kwasu tłuszczowego (X_2^2). Wartość p-walnej ($<0,05$) była istotna dla tych czterech efektów. Efekt dla X_2 , X_1^2 , X_2^2 był większy od zera co wskazywało na ich pozytywny wpływ na zapobieganie zbrylaniu w/w nawozów. Wpływ zawartości surfaktanta był ujemny, co oznacza negatywny wpływ zwiększenia jego stężenia na działanie przeciwzbrylające świeżych granulatów badanych nawozów. Wykazała, że oszacowanie efektów zapobiegania zbrylaniu saletry amonowej po 30 dniach składowania ma istotny statystycznie wpływ wszystkich czynników liniowych, niektórych kwadratowych (X_1^2 i X_2^2) oraz jednej interakcji liniowo-liniowej ($X_1 \cdot X_2$) na parametr EPC. Stwierdziła, że wartości efektów wykazywały pozytywny wpływ interakcji liniowo-liniowych pomiędzy zawartością aminy tłuszczowej i kwasu tłuszczowego na skuteczność antyzbrylacza. Uzyskane dane pozwoliły na utworzenie równań wielomianowych opisujących zmienne zależne (Y_1 i Y_2) w funkcji składu antyzbrylacza zarówno wyznaczonych dla saletry amonowej jak i saletrzaku. Uzyskane wartości współczynników korelacji (R^2) świadczą zarówno o dobrym dopasowaniu modeli do danych eksperymentalnych jak i o istotności zaproponowanych równań. Wykazała, że najlepszym dopasowaniem charakteryzował się model opracowany dla saletrzaku po miesiącu składowania. Stwierdziła analogiczną zależność opracowanych modeli dla saletry amonowej i saletrzaku przy zastosowaniu formulacji na bazie TOFA oraz gacza



parafinowego która charakteryzowały się większym dopasowaniem ze względu na użyty inny zakres zmiennych niezależnych. Określiła na podstawie modeli że, optymalny skład opracowanych antyzbrylaczy na bazie TOFA wynosi 27% mas. amin tłuszczowych $C_{16}-C_{18}$, 4-6% mas. kwasów tłuszczowych $C_{16}-C_{18}$ dla saletry amonowej oraz 30% mas. amin tłuszczowych $C_{16}-C_{18}$, 2-4% mas. kwasów tłuszczowych $C_{16}-C_{18}$ dla saletrzaku. Dopelnienie do 100% stanowi surowiec TOFA. Po przeprowadzeniu optymalizacji składu formulacji na bazie gacza parafinowego oraz TOFA określiła najkorzystniejsze składki antyzbrylaczy. Antyzbrylacze te otrzymała w ilościach 5kg i oznakowała symbolem 16G (na bazie gacza) i 16T (na bazie TOFA). Skład otrzymanych antyzbrylaczy jest następujący : dla 16G (22% amina tłuszczowa $C_{16}-C_{18}$, 4% kwas tłuszczowy i 76% gacz) oraz dla 16T (30% amina tłuszczowa $C_{16}-C_{18}$, 5% kwas tłuszczowy $C_{16}-C_{18}$ i 65% TOFA). Określiła również parametry fizykochemiczne takie jak: gęstość, lepkość, zawartość wody i liczbę zasadową w/w formulacji. Otrzymane antyzbrylacze nanosiła na saletrę amonową i saletrzak w celu określenia optymalnego stopnia pokrycia dla badanego nawozu. Zbadała skuteczność antyzbrylającą i wytrzymałość granul na zgniatanie. Wykazała, że antyzbrylacz na bazie gacza parafinowego powinien być stosowany w dawce 0,11% mas. dla saletry amonowej i 0,10% dla saletrzaku. Podczas gdy antyzbrylacz na bazie TOFA powinien być stosowany w dawce 0,11% mas. dla saletry amonowej i 0,09% mas. dla saletrzaku. Zbadała metode termograwimetryczną stop azotanu amonu wykorzystywany do produkcji nawozów saletrzanoamonowych, saletrę amonową i saletrzak nie pokryte antyzbrylaczami oraz pokryte Fluidiramem lub antyzbrylaczam 16G i 16T. Określiła w przypadku saletry amonowej wartości temperatur, w których



następuje niskotemperaturowe przejście fazowe IV-III, III-II, II-I, temperaturę topnienia, temperaturę początkową utraty masy, maksimum efektu egzotermicznego i temperaturę końca rozkładu. Wyznaczenie niskotemperaturowych przejść jest istotne, gdyż powodują znaczną zmianę objętości granul nawozu, co wpływa na stabilność termiczną azotanu amonu. Wykazała, że saletra amonowa (33,5% mas. N) pokryta antyzbrylaczami A2, 16G i 16T wykazuje podobną zależność rozkładu NH_4NO_3 , jednak przesuniętą w kierunku niższych temperatur w stosunku do saletry amonowej bez antyzbrylacza. Stwierdziła, że dodatek antyzbrylaczy do saletry amonowej powoduje zwiększenie wydzielania ciepła podczas rozkładu NH_4NO_3 . Określiła biodegradowalność dla antyzbrylaczy 16G i 16T oraz dla TOFA i gacza parafinowego. Badania biodegradowalności tych substancji przeprowadziła metodą respirometryczną na glebie piaszczystej i gliniastej. Wykazała, że badane próbki ulegają w wyższym stopniu biodegradacji na podłożu gleby gliniastej niż piaszczystej. Stwierdziła, że zarówno na podłożu gleby piaszczystej jak i gliniastej biodegradacji uległy kwasy tłuszczowe oleju talowego i antyzbrylacz 16T. Określiła wartość ThOD dla TOFA, gacza parafinowego i antyzbrylaczy 16G i 16T, które wynosiły odpowiednio: 2852, 3500, 3408 2957 mgO_2/g próbki. Wykazała, że stopień biodegradacji TOFA po pięciu dniach obecności w glebach piaszczystej i gliniastej wyniósł odpowiednio 78,6% i 86,3%, a dla antyzbrylacza 16T 44,8% i 74,8%. Stwierdziła, że proces biodegradacji nie wystąpił w przypadku gacza jak i antyzbrylacza na jego bazie 16G w glebie piaszczystej, a dla gleby gliniastej stopień biodegradacji wyniósł dla gacza 16G ok. 4%. Wykazała, że otrzymany biodegradowalny preparat 16T na bazie TOFA nie tylko jest skutecznym antyzbrylaczem dla nawozów



saletrzano-amonowych ale również poprawia wytrzymałość mechaniczną granul po pokryciu. Przewyższa pod tym względem komercyjne antyzbrylacze nawozów na bazie azotanu amonu, które są oparte o gacze, oleje mineralne lub związki polimerowe. Część eksperymentalną kończą bardzo wartościowe rozdziały poświęcone opracowaniu założeń produkcji biodegradowalnego antyzbrylacza na bazie TOFA w skali póltechnicznej, opracowaniu koncepcji technologicznej wytwarzania biodegradowalnego antyzbrylacza na bazie TOFA: obejmujące założenia technologiczne, schemat ideowy procesu technologicznego, bilans materiałowy i wskaźniki zużycia surowców, zestawienie aparatów i urządzeń oraz wstępną analizę ekonomiczną. W celu wdrożenia zaproponowanego rozwiązania objętego zastrzeżeniem patentowym zlecono wyprodukowanie 10 ton antyzbrylacza według opracowanej technologii. Wyprodukowany antyzbrylacz został dostarczony do Grupy Azoty ZAK S.A., a następnie przepompowany do zbiornika w celu kondycjonowania nawozów w ostatnim etapie produkcji. Antyzbrylacz ten został przetestowany przez Grupę Azoty ZAK S.A. w ciągu produkcyjnym na Wydziale Saletrzaku podczas próby przemysłowej. Próba przewidywała zastosowanie 10 ton antyzbrylacza potrzebnego do pokrycia 10 tys. ton nawozów saletrzano-amonowych. Wyprodukowano nawozy takie jak: saletrzak i saletra amonowa zostały poddane trzem testom skuteczności przeciwdziałania zbrylaniu się nawozów. Pierwszy test polegał na poddaniu nawozów w warunkach laboratoryjnych cyklicznym zmianom temperaturowym pod obciążeniem po 3 dniach po ich wyprodukowaniu i po miesiącu składowania. Wykazała, że skuteczność przeciwdziałania zbrylaniu po przeprowadzonej próbie przemysłowej po 3 dniach po wyprodukowaniu nawozów i po miesiącu



składowania wynosiła 98,5 % i 98,8% dla saletrzaku oraz 99,9% i 100% dla saletry amonowej. Drugi test polegał na usypaniu luzem w magazynie nawozów w formie stożków. Ocenę sypkości stożka prowadzono po miesiącu od ich wyprodukowania. Stwierdzono, że przyzma po miesiącu składowania była całkowicie sypka oraz nie pyliła zarówno w przypadku saletrzaku jak i saletry amonowej. Trzeci test był związany z zapakowaniem nawozów w odpowiednie worki (500kg) i ułożenie worków tego samego nawozu w dwóch kolumnach. Następnie worki były rozpakowane po miesiącu składowania. Testy sypkości nawozu i w tym przypadku wypadły korzystnie potwierdzając tym samym przydatność antyzbrylacza.

Rozprawę należy ocenić pod kątem zawartych w niej rezultatów badań jako źródła eksperymentalnych danych, które wraz z przedstawioną wnikliwą interpretacją przyczyniły się do opracowania i wdrożenia w Grupie Azoty ZAK S.A. oryginalnej technologii biodegradowalnego antyzbrylacza saletry amonowej i saletrzaku. Doktorantka w pełni opracowała szereg technik instrumentalnych i uzyskała nowe wyniki.

Reasumując przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane przez art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018r. przepisy wprowadzające ustawę – prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018r. z dnia 30 sierpnia 2018r. art.219)

Biorąc powyższe pod uwagę stawiam wniosek Radzie Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna o dopuszczenie Pani mgr Aleksandry Tyc do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie w przekonaniu o bardzo wysokiej wartości opracowanej i wdrożonej oryginalnej technologii otrzymywania biodegradowalnego





antyzbrylacza popartej siedmioma artykułami w czasopismach z listy filadelfijskiej o sumarycznym IF=12,526 oraz 2 patentami i 2 zgłoszeniami patentowymi wnioskuje o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Lublin 7.06.2023

Z. Hubicki
prof. dr hab. Zbigniew Hubicki



