

Łódź, dn.23.11.2024 r.

Prof. dr hab. inż. Marek Dziubiński  
Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony  
Środowiska Politechniki Łódzkiej  
90-924 Łódź, ul. Wólczańska 213

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**mgr inż. Radosława Krzosa**

**pt.” Badanie procesów deaglomeracji cząstek tlenku tytanu prowadzonych  
w urządzeniach przemysłowych”**

**Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Łukasz Makowski**

**Promotor pomocniczy: dr inż. Wojciech Orciuch**

### **1. Wybór tematu badawczego**

Tlenek tytanu ze względu na swoje specyficzne właściwości optyczne, dużą stabilność optyczną i wytrzymałość mechaniczną znajduje szerokie zastosowanie w wielu branżach przemysłu. Stosowany jest on głównie w przemyśle farbiarskim jako pigment do farb i lakierów, a także w przemyśle budowlanym, papierniczym, tworzyw sztucznych, kosmetycznym i medycynie. Jego właściwości optyczne wykorzystywane są do produkcji powłok odbijających światło, zaś jego właściwości fotokatalityczne - odkryte i opisane w 1972 r. - wykorzystuje się w procesie produkcji wodoru w reakcji rozkładu cząsteczek wody, a także w produkcji powłok o właściwościach antybakteryjnych. W produkcji tworzyw sztucznych tlenek tytanu jest stosowany w celu zwiększenia wytrzymałości mechanicznej wyrobów oraz zmniejszenia ich zużycia pod wpływem szkodliwego działania promieniowania UV.

Tak szerokie spektrum zastosowań tlenku tytanu powoduje, że jest on niezmiernie ważnym surowcem w wielu procesach technologicznych. O jego znaczeniu przemysłowym świadczy wartość światowego rynku sprzedaży tlenku tytanu szacowana na około 20 mld dolarów.

Cząstki tlenku tytanu przed zastosowaniem w rozlicznych procesach technologicznych muszą być rozdrabniane na mniejsze struktury. Stopień rozdrobnienia cząstek oraz ich kształt wpływa bowiem na cechy użytkowe tlenku tytanu w wielu procesach produkcyjnych. Im mniejsze są rozmiary cząstek tlenku tytanu tym wyższe są wartości współczynnika załamania światła przez tlenek tytanu oraz lepsze jego cechy użytkowe.

Recenzowana rozprawa doktorska podejmuje wybrane aspekty zagadnienia rozdrabniania cząstek tlenku tytanu przy użyciu przemysłowych urządzeń dyspergujących, określenie optymalnych parametrów prowadzenia takiego procesu oraz jego matematyczne modelowanie.

Celem recenzowanej pracy doktorskiej było wykonanie szerokiego zakresu badań rozbijania cząstek tlenku tytanu realizowanych w mieszalnikach zbiornikowych wytwarzających duże wartości naprężeń ścinających, mieszalnikach wyposażonych w układ stator – rotor oraz w młynie kuleczkowym.

Podjęcie tych zagadnień w recenzowanej pracy uważam za w pełni uzasadnione zarówno z teoretycznego jak i praktycznego punktu widzenia. Badania takie odpowiadają bowiem najnowszemu trendom badawczym związanych z opracowaniem nowych technologii rozbijania cząstek tlenku tytanu oraz co szczególnie ważne stwarzają bardzo szerokie możliwości aplikacyjne.

## **2. Charakterystyka pracy**

Recenzowana praca została wykonana na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Łukasza Makowskiego, zaś promotorem pomocniczym pracy był dr inż. Wojciech Orciuch.

Tekst rozprawy został podzielony na dziesięć rozdziałów oraz spis literatury zawierający 83 pozycje. Całość zawarta jest na 190 stronach tekstu oraz 9 stronach, na których Autor przedstawił spis rysunków i spis tabel.

Rozdział I jest wstępem do pracy, w którym Autor charakteryzuje znaczenie tlenku tytanu w wielu procesach technologicznych, opisuje proces jego otrzymywania, definiuje nomenklaturowe nazewnictwo cząstek  $\text{TiO}_2$  (aglomeraty i agregaty), oraz opisuje metody rozbijania cząstek tlenku tytanu. Zakończenie wstępu to krótkie przedstawienie struktury prezentowanej pracy doktorskiej.

Rozdział II to cel i zakres pracy oraz sformułowanie tezy naukowej pracy doktorskiej. Celem pracy było określenie na drodze doświadczalnej efektywności

procesu deaglomeracji cząstek tlenku tytanu w przemysłowych mieszalnikach, zarówno zbiornikowych jak i typu rotor-stator i młynach kuleczkowych oraz modelowanie technikami CFD przebiegu procesu rozbijania cząstek stałych w wyżej wymienionych urządzeniach.

Zakres pracy podzielony został na 7 etapów. Obejmowały one: charakterystykę dostępnych proszków tlenku tytanu, zbadanie właściwości reologicznych wodnych zawiesin proszku tlenku tytanu, przeprowadzenie badań procesu rozbijania cząstek  $TiO_2$  w trzech urządzeniach: mieszalniku zbiornikowym wyposażonym w mieszadła wytwarzające duże naprężenia ścinające, układzie rotor – stator oraz młynie kuleczkowym, przeprowadzenie symulacji numerycznych parametrów pracy wyżej wymienionych urządzeń do rozbijania cząstek  $TiO_2$  oraz wykorzystanie technik CFD oraz bilansu populacji do przewidywania efektywności pracy tych urządzeń, a także weryfikacja opracowanego modelu kinetyki rozbijania cząstek własnymi danymi doświadczalnymi.

W prezentowanej pracy postawiono następującą tezę badawczą: metody obliczeniowej mechaniki płynów, połączone z technikami bilansu populacji mogą być zastosowane w badaniach procesów rozbijania cząstek stałych w urządzeniach przemysłowych.

Rozdział III to bardzo dokładna charakterystyka właściwości badanych proszków tlenku tytanu. W badaniach stosowano 6 komercyjnie dostępnych proszków  $TiO_2$  pochodzących z 6 różnych krajów. Scharakteryzowano rozmiary i kształt cząstek  $TiO_2$ , ich skład pierwiastkowy oraz zanieczyszczenia próbek  $TiO_2$ . Przedstawiono charakter struktur cząstek  $TiO_2$  za pomocą ich wymiaru fraktalnego oraz opisano wytrzymałość aglomeratów proszków  $TiO_2$ .

W rozdziale IV Autor prezentuje kompleksową charakterystykę reologiczną wodnych zawiesin tlenku tytanu. Stosując reometr rotacyjny MCR 302 firmy Anton Paar Autor wykonał pomiary właściwości reologicznych wodnych zawiesin tlenku tytanu dla szerokiego zakresu wartości szybkości ścinania od 0,01 do około 4 - 5 tys.  $s^{-1}$  oraz dla temperatur od  $10^0$  do  $40^0C$ . Stwierdził, że badane zawiesiny były płynami nienewtonowskimi oraz posiadały granicę płynięcia. Opisał krzywe lepkości tych zawiesin zmodyfikowanym modelem Ostwalda-de Waele. Na str.69 Autor stwierdza, że lepsze dopasowanie danych doświadczalnych uzyskuje się stosując model reologiczny Carreau w połączeniu z równ.(4.8). W dalszej części opisu uzyskanych danych reometrycznych Autor zaproponował metodę wyznaczania wartości

wytrzymałości aglomeratów  $\text{TiO}_2$  na podstawie wykonanych pomiarów reologicznych, otrzymując bardzo dobrą zgodność z wartościami teoretycznymi wytrzymałości obliczonymi z zależności Rumpfa [Rumpf, Agglomeration, 1962].

Rozdziały V, VI i VII to szczegółowy opis wyników badań doświadczalnych stanowiących główną część pracy dotyczących rozbijania cząstek  $\text{TiO}_2$  w trzech różnych urządzeniach przemysłowych: mieszalniku zbiornikowym - rozdział V, układzie rotor – stator – rozdział VI oraz w młynie kuleczkowym – rozdział VII.

Rozdział V prezentuje badania rozbijania cząstek w mieszalniku zbiornikowym, wyposażonym w mieszadła wytwarzające duże naprężenia ścinające. Badania kinetyki procesu rozbijania cząstek  $\text{TiO}_2$  wykonano dla 40% mas. zawiesiny proszku B w wodzie. W badaniach stosowano 7 różnych mieszadeł, ich prędkości obrotowe zmieniano od 500 do 3000 rpm. Na podstawie wykonanego szerokiego zakresu badań wytypowano mieszadło M06 dające najlepszą efektywność rozbijania cząstek. Minimalne średnice cząstek po procesie rozbijania były nieznacznie mniejsze od 6  $\mu\text{m}$ .

Wynikiem tej serii badań było stwierdzenie, że mieszalniki zbiornikowe generują zbyt niskie naprężenia ścinające, aby uznać proces rozbijania cząstek  $\text{TiO}_2$  w mieszalnikach za zadawalający.

W rozdziale VI przedstawiono analogiczne badania jak w rozdziale V ale realizowane w mieszalniku z układem rotor - stator wytwarzającym dużo wyższe wartości naprężeń ścinających. Proces rozbijania cząstek w układzie rotor – stator prowadzono przez 60 minut przy częstościach obrotów rotora zmienianych od 600 do 4000 rpm. Badano wpływ częstości obrotów rotora, sposobu dozowania proszku oraz wielkości poboru mocy na efektywność procesu rozbijania cząstek  $\text{TiO}_2$ . W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że układ rotor-stator umożliwia uzyskanie mniejszych rozmiarów rozbijanych cząstek niż osiągnęte w mieszalniku zbiornikowym. W przypadku układu rotor-stator minimalna średnia wielkość rozbijanych cząstek wynosiła 5,1  $\mu\text{m}$  przy obrotach rotora 4000 rpm.

Wykonano również pomiary poboru mocy przez układ rotor – stator. Najkorzystniejszym energetycznie okazał się proces rozbijania cząstek realizowany przy obrotach rotora wynoszących 4000 rpm. W takich warunkach procesowych uzyskano najmniejsze rozmiary rozbijanych cząstek przy niskim zużyciu energii.

Rozdział VII prezentuje badania rozbijania cząstek w młynie kuleczkowym szybkoobrotowym dostarczonym przez firmę ICHEMAD-Polifarb sp.z o.o. pracującym w zakresie obrotów od 900 do 2900 rpm. Stosowano dwie komory mielące o

objętościach roboczych 1000 i 2000 cm<sup>3</sup>. Badano wpływ stopnia wypełnienia i geometrii komory, rozmiaru kulek oraz stężenia zawiesiny (10-30% mas.) na przebieg procesu rozbijania cząstek TiO<sub>2</sub>. Stwierdzono, że przy stosowaniu mniejszych kulek i mniejszego stężenia zawiesiny otrzymywano najmniejsze rozmiary cząstek tlenku tytanu wynoszące około 2,4 μm przy jednoczesnym najniższym zużyciu energii.

Rozdziały VIII i IX dotyczą opisu modelowania technikami CFD procesu rozbijania cząstek tlenku tytanu w mieszalnikach zbiornikowych, układach typu rotor – stator oraz młynach kuleczkowych. Autor opracował na bazie bilansu populacji modele rozpadu cząstek w wyżej wymienionych urządzeniach i porównał je z uzyskanymi wcześniej własnymi danymi doświadczalnymi. Bardzo dobrą zgodność modelu z danymi doświadczalnymi uzyskał dla procesu rozpadu cząstek realizowanego w młynie kuleczkowym. Dla pozostałych przebadanych urządzeń dokładność zaproponowanego modelu była nieco gorsza i co ciekawe model opisywał zadawalająco jedynie końcowy rozmiar rozbijanych cząstek tlenku tytanu.

Rozdział X to rozbudowane podsumowanie i szczegółowe wnioski dotyczące uzyskanych wyników pracy.

Uwagi i zapytania do uzyskanych w pracy danych doświadczalnych i zaproponowanych metod opisu i korelacji tych danych zostaną przedstawione w punkcie 4 recenzji pt. Uwagi i zapytania.

### **3. Ocena merytoryczna pracy**

Recenzowana rozprawa doktorska ma charakter pracy doświadczalno - teoretycznej. Praca napisana jest w języku polskim, szata graficzna jest staranna i nie budzi zastrzeżeń. Prezentowane rysunki i wykresy są dobrze opracowane, chociaż ich wielkość jest zdecydowanie za mała, powodując trudności w ich analizie. W mojej ocenie praca jest wykonana samodzielnie i w znacznym stopniu stanowi oryginalne opracowanie wybranych aspektów procesów deaglomeracji cząstek tlenku tytanu. Umiejętność ta świadczy o dojrzałości Doktoranta do samodzielnego rozwiązywania stawianych przed nim problemów naukowo-badawczych.

Do najważniejszych osiągnięć pracy - będących w mojej ocenie elementami nowości naukowej - należy zaliczyć:

1. Wykonanie bardzo szerokiego zakresu nowatorskich badań dotyczących procesu deaglomeracji cząstek tlenku tytanu zrealizowanych w urządzeniach przemysłowych.

2. Opracowanie optymalnych parametrów procesu rozbijania cząstek tlenku tytanu realizowanego w mieszalniku zbiornikowym, mieszalniku z układem rotor – stator i młynie kuleczkowym.
3. Zaproponowanie nowej metody określania wartości wytrzymałości agregatów tlenku tytanu na podstawie wykonanych pomiarów reologicznych.
4. Zastosowanie technik CFD do modelowania pracy przemysłowych urządzeń dyspergujących.
5. Opracowanie modelu rozpadu cząstek z wykorzystaniem technik bilansu populacji.

Podsumowując wykonane w pracy badania należy podkreślić, że Doktorant zaprezentował bardzo dobrze przemyślaną i zgodną z zasadami inżynierichemicznej sekwencję wykonanego szerokiego i wielowątkowego zakresu prac badawczych. Daje się również odczuć dużą staranność i dbałość Autora o uzyskanie możliwie najwyższej jakości wyników pomiarów i ich dogłębną analizę. Badania zostały wykonane za pomocą następującej bardzo specjalistycznej i nowoczesnej aparatury badawczej: analizatora wielkości cząstek Laser Diffraction Particle Size Analyzer LS 13 320 firmy Beckman-Coulter Life Sciences (USA), ultrawysokorozdzielczego mikroskopu firmy Hitachi 8230, (Japan) oraz mikroskopu SEM Zeiss Ultra Plus, analizatora XRF Epsilon 3 firmy Malvern Panalitics, analizator termograwimetrycznego TGS /DSC 3+ produkcji Mettler-Toledo (USA) oraz reometru rotacyjnego MCR 302 firmy Anton Paar (Austria), co jest dodatkowym dowodem na uzyskanie w pracy bardzo wartościowych danych doświadczalnych.

Szczegółowa analiza zaprezentowanych w recenzowanej pracy doktorskiej badań doświadczalnych i modelowania numerycznego CFD procesu deaglomeracji cząstek  $TiO_2$  oraz uzyskanych końcowych wyników pracy pozwala mi stwierdzić, że Doktorant w pełni potwierdził postawioną na początku pracy tezę badawczą.

#### **4. Uwagi i zapytania**

W trakcie czytania pracy nasunęło mi się kilka uwag i zapytań merytorycznych oraz korektorsko-stylistycznych, które wymagają wyjaśnienia w trakcie publicznej obrony pracy:

1. Dlaczego w badaniach właściwości reologicznych stosowano zawiesiny tlenku tytanu o stężeniu 40% mas., i w jakim celu pomiary te wykonano w bardzo szerokim zakresie szybkości ścinania?

2. Jaki był zakres wartości szybkości ścinania w pomiarach rozbijania cząstek tlenku tytanu realizowanych w mieszalniku zbiornikowym ?
3. Na str. 64 i 65 - patrz rys.4.3 Doktorant słusznie stwierdza, że badane zawiesiny  $TiO_2$  (również zawiesina proszku D – patrz rys.4.5) to płyny nienewtonowskie posiadające granicę płynięcia o znaczącej wartości. Dlaczego więc opisano krzywe lepkości badanych zawiesin najprostszym modelem reologicznym Ostwalda - de Waele, który nie zawiera granicy płynięcia ?
4. Dane doświadczalne przedstawione na rys.8.1 nie dają silnych podstaw, a więc nie upoważniają do ich opisu modelem Carreau.
5. Dlaczego do obliczania wartości liczby Reynoldsa równ.(6.1) przyjęto definicje liczby Reynoldsa słuszną jedynie dla mieszania płynu newtonowskiego, a stosowane w badaniach płyny wykazywały bardzo silne właściwości nienewtonowskie?
6. Dlaczego do obliczania wartości liczby Reynoldsa w badaniach procesu mieszania przyjęto stałą i akurat taką a nie inną wartość lepkości badanych zawiesin równą 0,11 Pas – patrz str.83 i 97? Wyjaśnienie przedstawione na str.97 „...*że, jest to minimalna wartość lepkości, jaka jest osiągnana w modelu Carreau*” jest dalece niewystarczające i nieprzekonywujące, nie mówiąc o jego żargonowej formie. Badane zawiesiny są bowiem płynami nienewtonowskimi, a więc mają zmienną lepkość w zależności od warunków procesowych. Jaki związek z warunkami hydrodynamicznymi panującymi w mieszalniku - w zakresie stosowanych w badaniach parametrów procesu mieszania - ma przyjęta wartość lepkości ?
7. Dlaczego w analizie efektywności procesu deaglomeracji cząstek  $TiO_2$  realizowanego w mieszalniku zbiornikowym uwzględniono tylko czas mieszania, a nie uwzględniono wielkości poboru mocy, jak to wykonano dla układu rotor – stator i młynów kuleczkowych ?
8. Zabrakło mi w recenzowanej pracy krytycznego wspólnego porównania efektywności pracy wszystkich urządzeń, w których badano proces deaglomeracji cząstek tlenku tytanu i zaproponowanie jednego optymalnego rozwiązania dla trzech badanych urządzeń: mieszalnika, układu rotor-stator i młyna kuleczkowego.
9. Doktorant nie ustrzegł się nielicznych błędów stylistycznych i wyrażen żargonowych. Występują one na str. 15, 21, 30, 63, 65, 66, 73, 77, 78, 81, 88, 97 i 109. Wspomnę tylko o kilku z nich. Na str.15 czytamy *‘Przewężenie przekroju przepływu powoduje wzrost prędkości płynu ze względu na zasadę zachowania*

*masy*” – moim zdaniem chodzi raczej o zasadę ciągłości strugi, str.21 mamy „...kształt cząstek wpływa znacząco na reologię otrzymanej zawiesiny”, zaś na str.109 Autor pisze „...z zawiesinami cząstek w płynach o różnych reologiach”- nie ma płynów o różnych reologiach, reologia jest nauką, działem fizyki. Są natomiast płyny lub zawiesiny o różnych właściwościach reologicznych. Str.73 „... obserwowany jest powolny, logarytmiczny wzrost wartości lepkości w czasie działania szybkości ścinania”. Na str.77 mamy „Rozbijanie jest spowodowane przez pierwszy człon równania 4.11”, zaś na str.88 czytamy „...zaobserwowano końcowo kwaśny odczyn pH”. Zacytowane wyrażenia żargonowe nie mają oczywiście żadnego wpływu na merytoryczną ocenę pracy, ale w pracach naukowo-badawczych należy ich zdecydowanie unikać.

10. Autor nie ustrzegł się drobnych braków w danych bibliograficznych kilku pozycji w spisie literatury.
11. Autor nie zamieścił spisu oznaczeń, co znacznie utrudnia czytanie tekstu pracy.

Przedstawione powyżej uwagi mają charakter polemiczny, lecz dla przejrzystości pracy wymagają wyjaśnienia podczas jej publicznej obrony.

## **5. Wniosek końcowy**

Praca doktorska mgr inż. Radosława Krzosa podejmuje bardzo trudny i złożony, interdyscyplinarny problem określenia optymalnych parametrów procesu deaglomeracji cząstek tlenku tytanu prowadzonych w urządzeniach przemysłowych oraz opracowania na bazie modelowania numerycznego CFD modelu rozpadu cząstek pozwalającego obliczyć końcowy ich rozmiar oraz wydatek energetyczny niezbędny do uzyskania pożądanego rozmiaru cząstek końcowego produktu.

Rozprawa napisana jest poprawnie pod względem formalnym i merytorycznym. Założone przez Doktoranta cele badań i postawiona na początku pracy teza badawcza zostały zrealizowane, co świadczy o umiejętności planowania i właściwej realizacji prac badawczych. Wnioski wynikające z wykonanych badań są właściwie udokumentowane. Autor wykazał się bardzo dobrą znajomością wiedzy z zakresu inżynierii chemicznej, modelowania numerycznego CFD wybranych procesów przemysłowych i jest dobrze przygotowany do prowadzenia badań w tej dziedzinie.



Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. R. Krzosa stanowi samodzielne rozwiązanie wybranych problemów badawczych dotyczących deaglomeracji cząstek tlenku tytanu w urządzeniach przemysłowych, a uzyskane wyniki pracy wnoszą istotne elementy nowości naukowej.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana praca wykonana w dziedzinie nauk inżyniersko - technicznych i dyscyplinie inżynieria chemiczna spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim, o których jest mowa w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023 r., poz. 742). W związku z tym zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr inż. R. Krzosa do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'H. Krawiec'.