

dr hab. inż. Robert Grzywacz, prof. PK
Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska
ul. Warszawska 24
31-155 Kraków

Kraków 24.11.2024

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Radosława Krzosa

pt.: *„Badania procesów deaglomeracji cząstek tlenku tytanu prowadzonych w urządzeniach przemysłowych”*

Podstawa formalna recenzji

Podstawą przygotowania recenzji było pismo Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna w Politechnice Warszawskiej w Warszawie, prof. dr hab. inż. Tomasza Sosnowskiego, z dnia 16.10.2024, powołujące mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Radosława Krzosa, pt. *„Badania procesów deaglomeracji cząstek tlenku tytanu prowadzonych w urządzeniach przemysłowych”*. Promotorem pracy jest prof. dr hab. inż. Łukasz Makowski a promotorem pomocniczym dr inż. Wojciech Orciuch.

Uzasadnienie przyjęcia tematu pracy

Tlenek tytanu(IV) to biały, bezzapachowy, drobnoziarnisty proszek występujący w przyrodzie w postaci minerałów — rutylu lub anatazu. Jego właściwości fizykochemiczne powodują, że znajduje on zastosowanie w produkcji farb, lakierów, papieru i tworzyw sztucznych. Poza tymi najważniejszymi zastosowaniami używany jest również jako pigment w produkcji farb drukarskich, kosmetyków i środków spożywczych. Wykorzystywany jest także w takich zastosowaniach jak produkcja tytanu, szkła i ceramiki szklanej, katalizatorów, przewodników elektrycznych i wielu innych. Coraz większe zastosowania dotyczą użycia tlenku tytanu (IV) do fotodegradacji światłem słonecznym resztkowych substancji organicznych takich jak barwniki czy trucizny. Tak szeroki obszar zastosowań powoduje, iż obserwuje się rosnący trend produkcji tego materiału.

Spory cios producenci ditlenku tytanu odczuli w 2021 roku kiedy to zmieniono dyrektywę z 2016 roku o zastosowaniu ditlenki tytanu w przemyśle spożywczym. Uznano mianowicie, że nie jest on w pełni bezpieczny i od 2022 jego stosowanie w żywności zostało zakazane, zezwolono natomiast na jego dalsze stosowanie w produktach medycznych, o ile nie istnieje bezpieczniejszy odpowiednik.

Kolejne ograniczenia związane są z wdychaniem jego pyłu. Opublikowane badania sugerują, że wdychanie pyłu ditlenku tytanu może powodować raka. W związku z tym w 2021 roku zmieniono

rozporządzenie CLP, kładąc duży nacisk na bardziej rygorystyczną klasyfikację ditlenku tytanu zawierającego nanocząstki.

W opisanych powyżej zastosowaniach, zwykle konieczne jest rozdrobnienie stosowanego materiału do osiągnięcia odpowiedniej granulacji. W celu rozdrobnienia należy użyć sił zewnętrznych w takim natężeniu aby przezwyciężyć wiązania między elementami struktury materiału. Wiąże się to z wykonaniem odpowiedniej pracy przez skonstruowane do tego celu aparaty. Ważne jest dostosowanie stosowanego aparatu do materiału oraz do docelowego stopnia rozdrobnienia.

Matematyczne modelowanie procesów rozdrabniania napotyka na wiele problemów. Podstawowym z nich jest konieczność uwzględnienia wpływ wielu rozmaitych czynników na proces rozdrabniania. Rozpatrywane modele uwzględniają głównie zależności pomiędzy wydatkiem pracy na przyrost powierzchni rozdrabnianego materiału a charakterem zmienności wymiarów rozdrabnianych cząstek. Energia która konieczna jest do przeprowadzenia procesu rozdrobnienia utożsamiana jest z energią potrzebną do pokonania sił spójności rozdrabnianego materiału. Zatem zdecydowana większość istniejących modeli rozdrabniania opiera się na teoriach wytrzymałościowych. Traktują one energię rozdrabniania jako funkcję właściwości fizycznych materiałów, a także ich cech geometrycznych. Najstarszym modelem rozdrabniania materiałów jest teoria Rittingera, sformułowana w 1867 roku. Potem powstały kolejne teorie, jak: Kicka, Bonda, Stadlera, Hermana, Rebintera, Mielnikowa, Bracha i inne. Żadna z tych teorii nie opisuje procesu w sposób wyczerpujący koncentrując się jedynie na określeniu koniecznych nakładów energetycznych. Wymagane są zatem dalsze badania doświadczalne i symulacyjne, szczególnie gdy możliwe jest powiązanie tych badań ze sobą w celu ich wzajemnej weryfikacji. Szczególnie cenne są badania z zastosowaniem nowoczesnych technik obliczeniowych czyli na przykład metod CFD bądź metod bilansu populacji. Metody te umożliwiają uzyskanie bardziej szczegółowych wyników a nie tylko określenia ogólnych nakładów energetycznych.

Mając na uwadze powyższe rozważania uważam, iż przedstawiona do recenzji praca dobrze wpisuje się w aktualne trendy badań dotyczących procesów rozdrabniania. Dodatkowo zauważalne jest duże zaangażowanie przemysłu w prowadzone badania co podnosi wartość praktyczną tej dysertacji.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Radostawa Krzosa, pt. „*Badania procesów deaglomeracji cząstek tlenku tytanu prowadzonych w urządzeniach przemysłowych*” liczy 199 stron. Składa się z 10 rozdziałów. Zawiera 100 rysunków, zdjęć i wykresów oraz 16 tabel. Na Bibliografię składa się 83 pozycje z czego 26 pozycji opublikowano w okresie ostatnich 15 latach.

Przedmiotem dysertacji jest analiza procesu deaglomeracji cząstek przemysłowych materiałów zawierających tlenek tytanu IV. Deaglomerację badano doświadczalnie i poprzez wykonanie symulacji komputerowych dla wybranych typów aparatów przemysłowych. Były to: mieszalniki z mieszadłami o dużych siłach ścinających, aparaty typu rotor-stator oraz przemysłowe młyny kuleczkowe.

W pierwszym rozdziale rozdziałach Autor w sposób ogólny wprowadza czytelnika w problematykę badawczą. Czytelnik zapoznaje się z przedmiotem badań czyli tlenkiem tytanu IV, jego zastosowaniami, metodami produkcji i wynikającymi z nich postaciami przemysłowych produktów tego materiału. Następnie przedstawia powody występowania procesów aglomeracji oraz opisuje fizykę procesów deaglomeracji. Dalej Autor wymienia przemysłowe aparaty do prowadzenia procesów deaglomeracji.

W rozdziale drugim autor przedstawia cel i zakres swojej pracy oraz formułuje tezę badawczą o treści: *„metody obliczeniowej mechaniki płynów, połączone z technikami bilansu populacji mogą być zastosowane w badaniach procesów rozbijania cząstek stałych w urządzeniach przemysłowych.”*

W kolejnym rozdziale, autor szczegółowo opisuje przedmiot swoich badań, zamieszczając charakterystykę tlenku tytanu IV oraz jego sześciu użytych do badań komercyjnych proszków. Wybrane do badań materiały pochodziły z różnych źródeł. Autor, dla wybranych proszków, dokonuje analizy składu chemicznego, ich struktury i wielkości cząstek oraz właściwości mechanicznych. Określa także charakter i siłę trzech podstawowych oddziaływań pomiędzy cząstkami w poszczególnych proszkach. Analizy opisane w tym rozdziale posłużyły Autorowi do wyboru substratu – proszku B – do dalszych badań.

W rozdziale czwartym opisano badania reologiczne zawiesiny wybranego do dalszych badań proszku B. W badaniach wyznaczono krzywe płynięcia co pozwoliło na zaproponowanie modelu reologicznego.

Opisane w rozdziałach trzecim i czwartym badania stanowiły pierwszą, analityczną część pracy. W kolejnych trzech rozdziałach zamieszczono wyniki badań deaglomeracji wybranego proszku w trzech różnych aparatach.

W rozdziale piątym opisano deaglomerację prowadzoną w mieszalniku z mieszadłem o dużych naprężeniach ścinających. Przebadano siedem rodzajów mieszadeł z czego do dokładniejszej analizy wybrano cztery. Badania prowadzono dla kilku prędkości obrotowych mieszadeł. Przedmiotem badań były wszystkie analizowane proszki. Wyniki zobrazowano w postaci wykresów zmian średniego rozmiaru cząstek w funkcji czasu. W rozdziale tym przeanalizowano również wpływ zanieczyszczeń czyli dużej ilości węgla wapnia znajdującego się w proszku B.

W rozdziale szóstym Autor zamieścił wyniki badań deaglomeracji z wykorzystaniem aparatu typu rotor – stator. W pracy opisane są badania rozbijania zawiesiny proszku B. Wyniki badań zobrazowano w postaci wykresów zmian średniego rozmiaru liniowego cząstek w czasie oraz zmian chwilowej i średniej mocy pobieranej przez układ w czasie dla wybranych częstości obrotów rotora.

W rozdziale siódmym opisano badania rozbijania cząstek TiO_2 przy zastosowaniu dwóch rodzajów młynów kuleczkowych tj. młynu pracującego w trybie ciągłym oraz pracującego w trybie okresowym. Badania prowadzono dla kilku wybranych częstości obrotów wałów. Analizowano wpływ zawartości części stałych w zawieszynie oraz wpływ ilości i wielkości kulek mielących w młynie. Wyniki przedstawiono w postaci wykresów. Analizowano także zmiany mocy pobieranej przez urządzenia w funkcji czasu.

W wszystkich opisanych w pracy badaniach analizowano zmiany rozkładu rozmiarów cząstek co umożliwiło określenie mechanizmów deaglomeracji w tych urządzeniach.

Zamieszczone w rozdziałach pięć do siedem wyniki badań doświadczalnych zostały przez Autora zweryfikowane opisanymi w rozdziałach ósmym i dziewiątym wynikami badań symulacyjnych.

W rozdziale ósmym Autor zamieścił wstęp teoretyczny opisujący zastosowaną metodę oraz wyniki symulacji prowadzonych z wykorzystaniem obliczeniowej dynamiki płynów (CFD). Symulacje prowadzono dla wszystkich przebadanych doświadczalnie układów. W tym celu stworzono stosowne geometrie 3D lub 2D, przygotowano siatki obliczeniowe oraz zdefiniowano parametry procesów i ich warunki brzegowe. Obliczenia prowadzono dla modelu turbulencji Standard k- ϵ . Wyniki symulacji przedstawiono w postaci map i wykresów. Analizując uzyskane wyniki Autor zaproponował własną modyfikację młynów kuleczkowych. Prototypowe urządzenie wykonano na drukarce 3D. Na urządzeniu prototypowym przeprowadzono badania laboratoryjne oraz po wykonaniu jego modelu 3D badania symulacyjne. Wykazano, że zastosowana modyfikacja polepsza rezultaty mielenia.

Natomiast w rozdziale dziewiątym Autor wykorzystał do modelowania procesu rozbijania cząstek w analizowanych aparatach techniki bilansu populacji. W treści rozdziału zamieszczono podstawy teoretyczne metody oraz opisano procedurę formułowania modelu. Uzyskane po przeprowadzeniu symulacji wyniki zobrazowano w postaci wykresów zmian średniego rozmiaru cząstek w czasie dla każdego z analizowanych urządzeń.

Ostatni rozdział pracy stanowi jej podsumowanie w którym Autor zawarł syntetyczny opis prowadzonych prac. W podsumowaniu Autor zamieścił informację iż: *„Na podstawie uzyskanych wyników można z powodzeniem stwierdzić, że teza o możliwości zastosowania technik CFD, połączonych z technikami bilansu populacji może być zastosowana w badaniach przebiegu procesów zachodzących w przemysłowych urządzeniach dyspergujących.”*

Całość pracy zakończono spisem literatury, rysunków oraz tabel.

Należy zauważyć, iż forma redakcyjna Pracy jest zgodna ze standardem przyjętym dla prac doktorskich. Po lekturze i analizie pracy stwierdzam, iż sformułowana teza została przez Autora udowodniona.

Uwagi redakcyjne

Praca przedstawiona do recenzji napisana jest w sposób przejrzysty i logiczny. W treści pracy Autor nie ustrzegł się błędów stylistycznych i lapsusów słownych czy też błędów edycyjnych. Jednak nie wpływają one zbyt na ogólny odbiór dysertacji. Niektóre z nich zostały wyszczególnione poniżej:

- 1) W pracy jest nieścisłość polegająca na tym, że mamy związek chemiczny tlenek tytanu (IV) oraz materiał przemysłowy tlenek tytanu. Autor nie rozróżnia tych dwóch substancji w swojej pracy. Jest to o tyle ważne, że znamy więcej niż jeden tlenek tytanu.
- 2) str.15, wiersz 2. W pracy jest: „*Dzięki temu rotor rozpędza płyn, natomiast ścianka rotora go hamuje.*” Chodziło raczej o stator.
- 3) str.15, wiersz 9. Autor napisał: „*Przewężenie przekroju przepływu powoduje wzrost prędkości płynu ze względu na zasadę zachowania masy*”. W mojej opinii raczej chodzi o zasadę ciągłości strugi.
- 4) str.39. Skąd wzięto wzory znajdujące się na tej i dalszych stronach tego punktu wydaje się, że brak jest odniesienia do materiałów źródłowych.
- 5) str.89, rys.5.9; str.92, rys 5.11, str.131, rys 7.15. Rysunki dla mnie niemożliwe do odczytania bez mocnej lupy. Niestety w pracy zdarzają się rysunki, które są trudne do odczytania lub analizy ze względu na użyty rozmiar czcionki bądź zagęszczenie punktów przy zbyt małym rozmiarze wykresu. Dzieje się tak wszędzie tam gdzie Autor umieszcza trzy wykresy w jednym wierszu.
- 6) str.120. Wydaje się, że rys 7.7 nie ma odniesienia w tekście.
- 7) str.141. Co oznacza zapis, nawias kwadratowy, w równaniu 8.20 i dalej na stronie 142 w równaniu 8.24.
- 8) W Bibliografii dwie pozycje o takim samym odnośniku a innych źródłach:
„[Bałdyga et al., 2008] Bałdyga, J., Orciuch, W., Makowski, Ł., Malik, K., Özcan-Taskin, G., Eagles, W., and Padron, G. (2008). *Dispersion of nanoparticle clusters in a rotor- stator mixer. Industrial & engineering chemistry research, 47(10):3652-3663.*
[Bałdyga et al., 2008] Bałdyga, J., Łukasz Makowski, Orciuch, W., Sauter, C., and Schuchmann, H. P. (2008). *Deagglomeration processes in high-shear devices. Chemical Engineering Research and Design, 86(12):1369-1381.*”
W drugiej pozycji jest niekonsekwencja w cytowaniu imienia. Dodatkowo, w przyjętym przez Autora systemie, powinien być układ alfabetyczny kolejnych cytowani a odnośniki z publikacjami prof. Bałdygi nie są w uporządkowane.
- 9) Ogólna uwaga dotycząca oznaczeń. Szkoda, że Autor nie zdecydował się na zamieszczenie spisu oznaczeń. W mojej ocenie taki spis porządkuje pracę i ułatwia studiowanie tekstu.

Przykładem niech będzie oznaczenie ϵ w punkcie 9.1. Raz oznacza dyssypację energii a raz porowatość cząstki dodatkowo raz użyte jest jako ϵ a raz jako ϵ .

10) Niektóre lapsusy słowne, sformułowania potoczne i skróty myślowe, których raczej powinniśmy unikać w pracach naukowych:

- str.73. „*obserwowany jest powolny, logarytmiczny wzrost wartości lepkości w czasie działania szybkości ścinania.*”

- str.77. „*Rozbijanie jest spowodowane przez pierwszy człon równania 4.11.*”

- str.78. „*To nie całkowite naprężenia powodują rozbijanie aglomeratów lecz część asymetryczna tensora naprężeń.*”

- str.81. „*Analiza wykazała cztery z nich jako najbardziej obiecujące cztery z nich, które były przedmiotem badania ich w przemyśle farbiarskim.*”

- str.87. „*Średni rozmiar przesunął się w kierunku mniejszych rozmiarów, jednak cały czas obserwowana jest populacja aglomeratów, które stanowi większy udział objętościowy w populacji.*”

- str.181. „*Wyniki pokazały również, że rozbijanie cząstek nie pozwoliły na całkowite rozbitcie populacji większych cząstek.*”

Ocena merytoryczna

Recenzent nie ma praktycznie szans sprawdzenia poprawności wyników doświadczalnych czy też obliczeniowych, jednak lektura pracy, reprezentowany przez Doktoranta warsztat naukowy i sposób interpretacji wyników z dużym prawdopodobieństwem pozwala przyjąć, iż są one w porządku.

Lektura pracy nasunęła mi jednak, jako jej recenzentowi, szereg uwag i pytań które przedstawię poniżej:

- 1) Uwaga ogólna do całości zawartej treści i tytułu pracy. Autor w pracy, wg jej tytułu opisuje deaglomerację cząstek tlenku tytanu (IV) i dzieje się tak do końca rozdziału 3. Autor napisał tam, że: „*Z tego powodu produkt B będzie wykorzystany jako substrat skrajnie niekorzystny.*” Natomiast w rozdziale 5 Autor napisał że: „*Badania były prowadzone dla materiału B (tabela 3.1) z uwagi na to, że był to materiał najczęściej wykorzystywany przez partnera przemysłowego.*”. Jest to jak najbardziej prawidłowe podejście do zagadnienia, trudny do przetworzenia a zapewne z powodu ceny najczęściej używany preparat. Warto zatem go zbadać. Tyle, że jak sam Autor stwierdził w punkcie 3.2 w proszku B jest aż 35,23% węgla wapnia. Dodatkowo Autor napisał że: „*Obecność tego typu cząstek będzie miała znaczący wpływ na pomiary rozkładów rozmiarów cząstek podczas rozbijania ich w urządzeniach przemysłowych.*”. W mojej opinii należałoby zastanowić się czy tytuł pracy nie powinien brzmieć nieco inaczej np. poprzez zaznaczenie, że chodzi o: *Badania procesów deaglomeracji*

cząstek **komercyjnych proszków tlenku tytanu...** itd. W tym samym punkcie Autor pisze, że: „proszek B był **najczęściej** wykorzystywany w dalszych eksperymentach”. To mogło by sugerować inne rozwiązanie powyższego problemu tj. poprzez zamieszczenie porównań wyników: proszek B versus inny znacznie czystszy proszek, dla kluczowych elementów pracy. Szkoda na przykład, że nie pokuszono się na zamieszczenie takiego porównania w kontekście symulacji modelami bilansu populacji gdzie różnice w odniesieniu do wyników doświadczeń były największe.

- 2) Biorąc pod uwagę, że przy deaglomeracji ważny jest cel który chcemy osiągnąć to w pracy brakuje mi zestawienia do czego właściwie autor dąży. Jakie rozdrobnienie, dla jakich zastosowań jest oczekiwane. Dodatkowo mając wyznaczone parametry geometryczne, fizykochemiczne i wytrzymałościowe proszków, można by obliczyć, przy wykorzystaniu modeli mechanistycznych, jaka jest konieczna minimalna energia którą trzeba do układu dostarczyć aby osiągnąć cel. Ciekawe było by porównanie badań doświadczalnych, tam gdzie Autor wyznaczał energię, z badaniami symulacyjnymi oraz z wyliczoną energią minimalną.
- 3) str.34, wiersz 9. Dotyczy interpretacji fizycznej momentów. W statystycznym opisie krzywych rozkładu funkcjonują następujące interpretacje momentów. Moment zerowy – licznosc, moment pierwszy – wartość średnia, moment drugi – wariancja rozkładu, moment trzeci – asymetryczność (skośność) rozkładu. Proszę o wytłumaczenie jak to się ma do interpretacji podanej przez Pana. Dodatkowo, wbrew temu co Autor napisał, momenty wyższych rzędów mają swoją interpretację fizyczną np. moment rzędu czwartego to tzw. kurtoza. Opisuje on kształt wierzchołka i ogonów rozkładu co rzeczywiście przekłada się na opisaną przez Pana czułość na obecność małej liczby cząstek o dużych rozmiarach.
- 4) str.52, tabela 3.8. Co może powodować, iż praktyczne te same materiały (no może z wyjątkiem proszku B) raz mają dodatnie a raz ujemne potencjały zeta.
- 5) str.112, wiersz 5. Autor napisał: „Przy dostarczeniu danej ilości energii do układu, otrzymuje się większe rozmiary cząstek. Różnice te nie są duże, jednak zauważalne.” I dwa wiersze dalej: „Wyniki pokazują również, że po dostarczeniu do układu energii powyżej 1 kWh nie otrzymuje się większego rozdrobnienia, a rozmiar cząstek jest stały.” Ponieważ wykres jest dość nieczytelny proszę o wyjaśnienie tego zdania i zobrazowanie większym wykresem. Dotyczy to również drugiego zdania gdyż nie można na zamieszczonym wykresie określić czy dotyczy to każdej prędkości obrotów młyna.
- 6) str.140. Autor charakteryzując modele ciecz-ciało stałe w Ansys Fluent popełnił pewną nieścisłość w opisie. Ogólne podejście do formułowania modeli w symulacji CFD może być Lagrangowskie lub Eulerowskie. Możliwe jest także podejście mieszane. Natomiast w Ansys Fluent możemy stosować jeden z czterech szczegółowych modeli opisujących układy ciecz -

ciało stałe. Są to: Mixture Model, Eulerian Model zwany często Euler-Euler Model, Discrete Phase Model oraz stosowany przez Autora Volume of Fluid. Według danych literaturowych model ten jest rzadko stosowany do układów ciec-ciało stałe. Proszę o wytłumaczenie czym Autor się kierował przy wyborze.

- 7) str.148. Autor napisał, że do opisu turbulencji wybrał model Standard k- ϵ . Zwykle w modelowaniu przepływów mieszanin ciec-ciało stałe stosuje się model RNG k- ϵ w przypadku przepływów z dużymi liczbami Reynoldsa i dużymi gradientami bez efektów przyściennych lub model SST k- ω przy dużych gradientach przyściennych. Czym Pan się kierował wybierając w sumie najprostsz i niestety najmniej dokładny z dwurównaniowych modeli turbulencji.
- 8) Ogólne pytanie dotyczące rozdziału 9. Brakuje mi informacji w jaki sposób zaimplementował Pan do modelu wykorzystującego bilanse populacji wyniki z symulacji CFD.
- 9) Ogólna uwaga dotycząca rozdziału „Podsumowanie”. W pracy, w mojej ocenie, brakuje syntetycznych wniosków ogólnych i szczegółowych. Jest podsumowanie w którym Autor opisuje co zrobił i jakie uzyskał wyniki ale ich nie uogólnia. Wnioski szczegółowe są wprowadzane w poszczególnych punktach pracy. Zebranie ich w jednym miejscu i uogólnienie ułatwiło by studiowanie dysertacji.
- 10) Uwaga dotyczy praktycznych zastosowań wykonanych badań. We wstępie Autor napisał: *„Praca ta była realizowana w ścisłej współpracy z otoczeniem przemysłowym. Wyniki w niej otrzymane zostały zaaplikowane w procesach przemysłowych.”* Ponieważ nigdzie w pracy nie znalazłem opisu które wyniki autor „zaaplikował” w procesie przemysłowym proszę o jakąś informację na ten temat.

Podsumowanie

Powyższe uwagi nie umniejszają ogólnej wartości merytorycznej pracy, dyskusja wyników jest poprawna i wystarczająca. W mojej opinii Autor rozprawy wykazał niezbędną ogólną wiedzę teoretyczną i umiejętność jej wykorzystania w samodzielnym rozwiązywaniu postawionego przed nim zagadnienia naukowego.

W związku z tym wnoszę o dopuszczenie rozprawy doktorskiej mgr inż. Radosława Krzosa do publicznej obrony, ponieważ moim zdaniem praca ta spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim wynikające z obowiązujących w tym względzie przepisów ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018r. poz. 1668 z późn. zm.).

Robert Grzywacz

dr hab. inż. Robert Grzywacz, prof. PK