

Prof.dr hab.inż. Jerzy Piotrowski

Gliwice, VI.2018 r.

Politechnika Śląska w Gliwicach

Wydział Chemiczny

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Stec:

**Badania hydrodynamiki przepływu i kinetyki
krystalizacji z reakcją chemiczną w wybranych
mieszalnikach statycznych**

Rozprawa obejmuje bardzo szeroki zakres zagadnień, związanych z dwoma aspektami:

1) aspekt praktyczny: usprawnienie technologiczne amoniakalnej metody odsiarczania gazów spalinowych, poprzez usuwanie fluoru z roztworu poabsorpcyjnego, co umożliwi otrzymywanie czystego siarczanu amonu,

2) aspekt poznawczy: badania doświadczalne, obliczenia modelowe i analiza teoretyczna procesu krystalizacji CaF_2 prowadzonego w mieszalnikach statycznych.

Amoniakalna metoda oczyszczania gazów spalinowych jest atrakcyjna ze względu na otrzymywanie jako produktu siarczanu amonu, mającego zastosowanie jako cenny nawóz mineralny. Ograniczeniem jego wykorzystania w rolnictwie jest występowanie w roztworze poabsorpcyjnym fluoru, pochodzącego z paliwa. Zaproponowano metodę usuwania fluoru poprzez jego wytrącanie w formie fluorku wapnia CaF_2 , w reakcji fluorku amonu z azotanem(V) wapnia. Otrzymany produkt jest wartościowym związkiem, mającym dużą wartość rynkową.

Jako aparat do prowadzenia procesu krystalizacji CaF_2 z reakcją chemiczną (precypitacji) zaproponowano mieszalnik statyczny. Rozwiązanie to w przypadku szybkich reakcji chemicznych jest bardzo atrakcyjne procesowo. Wykonanie projektu procesowego wymaga jednak dokonania szczegółowej identyfikacji warunków hydrodynamicznych i mechanizmu krystalizacji strąceniowej, prowadzonej w mieszalnikach statycznych.

Przeprowadzona przez autorkę analiza danych literaturowych, wykazała konieczność uzupełnienia dostępnych, ograniczonych informacji o obszerne badania doświadczalne i modelowanie numeryczne procesu precypitacji CaF_2 .

Dużą uwagę zwrócono też na poszerzenie wiedzy podstawowej o zjawiskach fizykochemicznych, zachodzących w mieszalnikach statycznych podczas procesu krystalizacji z reakcją chemiczną.

Podjęcie tej tematyki przez doktorantkę jest więc w pełni uzasadnione.

Rozprawa podzielona jest na kilka logicznie uporządkowanych rozdziałów:

1. Omówienie stanu wiedzy w zakresie podjętej problematyki.
2. Cel i zakres rozprawy.
3. Krótkie omówienie teoretycznych ujęć zagadnień poruszanych w rozprawie, wraz z równaniami zastosowanymi przy opisie danych doświadczalnych.
4. Omówienie metodyki doświadczalnej i zakresu przeprowadzonych pomiarów.
5. Opis metody modelowania numerycznego badanych zależności.
6. Szczegółowe omówienie wyników doświadczeń i obliczeń numerycznych.
7. Podsumowanie i wnioski.

1. Przedstawiono charakterystykę mieszalników statycznych i ich zastosowanie, ze szczególnym uwzględnieniem procesu krystalizacji masowej. Podano podstawowe parametry projektowe, decydujące o właściwym doborze mieszalnika statycznego. Jako aparaty procesowe zaproponowano dwa mieszalniki statyczne: Koflo i Kenics. Stwierdzono brak całościowego ujęcia hydrodynamiki przepływu w mieszalnikach statycznych; większość prac dotyczy przepływu laminarnego a nie burzliwego. Podobnie, ograniczony jest zakres dostępnych danych, dotyczących wzajemnych relacji między charakterem przepływu w mieszalnikach statycznych a właściwościami produktu krystalicznego otrzymanego w wyniku procesu precypitacji.

Wykorzystanie metody CFD do modelowania numerycznego mieszalników statycznych ograniczone jest obecnie do opisu przepływu laminarnego i jednofazowego.

2. Biorąc pod uwagę oba aspekty rozprawy, jako cel pracy przyjęto badania doświadczalne i modelowanie numeryczne procesu precypitacji fluorku wapnia, prowadzonego w mieszalnikach statycznych, co z kolei ma zapewnić dogłębną identyfikację fizykochemiczną tego procesu i stworzenie jego modelu numerycznego i matematycznego, pozwalających na optymalizację hydrodynamiki i krystalizacji strąceniowej CaF_2 .

Całość rozprawy obejmuje w związku z tym dwa zagadnienia:

1) opis hydrodynamiki przepływu: określenie wpływu liczby Reynoldsa na opory przepływu, rozkład czasu przebywania i jednorodność mieszaniny

2) analiza procesu precypitacji CaF_2 : określenie wpływu warunków hydrodynamicznych na kinetykę procesu krystalizacji, rozkład ziarnowy produktu i charakter sił niszczących kryształy.

Badania prowadzono w trzech typach aparatów:

- 1) mieszalniku statycznym typu Kenics,
- 2) mieszalniku statycznym typu Koflo,
- 3) reaktorze przepływowym rurowym.

Modelowanie numeryczne prowadzono przy użyciu pakietu ANSYS – Fluent.

3. Przedstawiono w sposób zwięzły podstawowe zależności teoretyczne, opisujące badane zjawiska i wykorzystane przy ilościowym opisie wyników doświadczeń:

- a) opór przepływu,
- b) rozkład czasu przebywania RTD,
- c) stopień homogenizacji mieszaniny,
- d) mechanizm i kinetykę procesu krystalizacji masowej,
- e) bilans populacji kryształów,
- f) siły destrukcyjne kryształów.

4. Opór przepływu mierzono w zakresie $Re = 200 - 14000$, dla trzech aparatów:

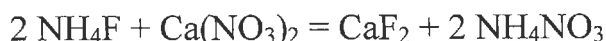
- a) mieszalnika statycznego typu Koflo z wkładami półokrągłymi,
- b) mieszalnika statycznego typu Kenics z wkładami typu helis,
- c) reaktora przepływowego rurowego bez wypełnienia.

Opór przepływu - spadek ciśnienia - mierzono i rejestrowano układem PRd.

Rozkład czasu przebywania mierzono metodą sygnału impulsowego, stosując jako znacznik 0.005% wodny roztwór czerni eriochromowej T, mierząc jego stężenie na wyjściu metodą spektrofotometryczną. Badania prowadzono w zakresie $Re = 800 - 5200$.

Stopień homogenizacji mieszaniny badano, podając do aparatów równe objętościowo strumienie wody i 25% r-ru NaCl. Stężenie NaCl mierzono w trzech miejscach na wylocie i oznaczano stosując metodę refraktometryczną. Badania prowadzono w zakresie $Re = 800- 4200$.

Precypitację fluorku wapnia prowadzono zgodnie z reakcją:



Stosowano wodne roztwory: 0,244 M r-r NH_4F i 0,122 M r-r $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Część pomiarów wykonano stosując roztwór o składzie zbliżonym do przemysłowego. Stężenie roztworu macierzystego określano metodą potencjometryczną.

Uzyskane kryształy badano metodą laserowej analizy ziarnowej i mikroskopii skaningowej SEM. Pomiarzy prowadzono w zakresie $Re = 700 - 3500$.

5. W rozprawie wykorzystano z dużym sukcesem nowoczesną metodę numerycznej mechaniki płynów Computational Fluid Dynamics – CFD. Opisano szczegółowo kolejne etapy prowadzenia numerycznych symulacji: przygotowanie domen obliczeniowych (pre-processing), wykonanie symulacji

obliczeniowych (processing) oraz analizę wyników (post-processing). Do modelowania przepływu wykorzystano metody RANS i URANS, do modelowania RTD i stopnia homogenizacji - model Non – Reacting Species Transport Model.

6.1. Wyniki pomiarów oporu przepływu przedstawiono na wykresach w układzie współrzędnych $\Delta p / (L_m/d) - Re$. Najwyższe opory przepływu wystąpiły w mieszalniku statycznym Kenics - najniższe w reaktorze rurowym. Określono parametry równań regresji $\Delta p = C Re^n$; dla obu mieszalników przy $Re \geq 1000$, uzyskano analogiczne wykładniki: 1.94 i 1.98. Stwierdzono, że dla mieszalników statycznych stosowanie równania Darcy–Weisbacha jest ograniczone. Porównanie wyników pomiarów z zależnościami teoretycznymi, wykazało, że dla mieszalników statycznych nie istnieje klasyczny podział na przepływ laminarny turbulentny, z granicą $Re = 2300$.

Zgodnie z analizą wymiarową, wyniki opisano także równaniami kryterialnymi $Eu = C Re^a (L_m/d)$, uzyskując bardzo dobre dopasowanie.

Analiza wartości wykładników potęgowych w uzyskanych równaniach wykazała, że tym samym wartościom liczby Re , odpowiadają różne charaktery przepływu w mieszalnikach statycznych i w reaktorze rurowym.

Wyniki doświadczalne porównano z danymi producentów mieszalników statycznych Koflo i Kenics, stwierdzając dobrą zgodność.

Obliczone metodą CFD opory przepływu dla mieszalników statycznych w zakresie $Re \leq 1000$, wykazały względnie wysokie różnice w stosunku do wartości doświadczalnych. Dlatego też do kolejnej symulacji wykorzystano model Relizable $k-\epsilon$, przyjmując, że przepływ w całym zakresie Re jest turbulentny. Uzyskano w ten sposób lepsze dopasowanie wyników.

Wyniki doświadczalne opisano również liczbą Newtona i skorelowano równaniami empirycznymi: $Ne = C Re^a$.

Dla obu mieszalników liczba Newtona w obszarze $Re \geq 1000$ jest praktycznie stała, natomiast dla reaktora rurowego – maleje ze wzrostem liczby Re .

6.2. Wyniki pomiarów RTD przedstawiono w już przekształconej formie, jako zależność gęstości prawdopodobieństwa od czasu: $E(t)$. W zakresie $Re = 778 - 5186$, uzyskane krzywe posiadają symetryczny kształt i nie wykazują występowania martwych przestrzeni, kanałowania czy też wewnętrznej cyrkulacji we wszystkich aparatach. Charakterystyczne jest znaczne podobieństwo krzywych rozkładu dla 3 aparatów w zakresie przepływu burzliwego: $Re = 5186$.

Dyspersja jest dla wszystkich 3 aparatów zbliżona do siebie, szczególnie dla wyższych wartości Re . Wszystkie aparaty wykazują umiarkowane odchylenia od przepływu tłokowego spowodowane dyspersją wzdłużną.

Obliczono średni czas przebywania t_m dla pełnego zakresu Re i dokonano jego omówienia. Porównano średni czas przebywania t_m z czasem przestrzennym – space time – τ . Stwierdzono, że dla wszystkich aparatów $t_m \geq \tau$. Dla mieszalników statycznych występuje silne zróżnicowanie tych czasów, nawet osiągające $t_m = 2\tau$! Autorka rozprawy tłumaczy to występowaniem kanałowania lub by-passem części strumienia.

Określono też dystrybuantę czasu przebywania – funkcję $F(t)$. Jej analiza wykazała, że występujące odchylenia od przepływu tłokowego są dla wszystkich aparatów podobne przy tej samej wartości liczby Re , a przepływ można opisać jako przepływ dyspersyjny.

Obliczono wariancję czasu przebywania σ^2 . Dla wszystkich aparatów maleje ona ze wzrostem Re , przy czym najniższe wartości odpowiadają mieszalnikowi Kenics.

Symulacja numeryczna rozkładu czasu przebywania metodą CFD, wykazała bardzo dobrą zgodność wyników obliczeń z doświadczalnym przebiegiem krzywych $E(t)$, wartościami t_m oraz σ^2 .

6.3. Stopień zmieszania, opisany współczynnikiem kowariancji CoV, jest najwyższy dla mieszalnika Koflo. Zmieszanie płynu w reaktorze rurowym jest znacznie mniejsze, szczególnie w obszarze $Re \leq 4000$.

Uwzględniając równoczesny wpływ burzliwości na opory przepływu i stopień zmieszania płynu, określono równania regresji: $CoV = f(\Delta p)$. Wynika z nich, że optymalnym rozwiązaniem aparaturowym jest mieszalnik Koflo, pozwalający na uzyskanie niższych wartości współczynnika CoV przy niższych oporach przepływu. Stosowanie mieszalników statycznych pozwala na uzyskanie niskich wartości CoV przy stosunkowo niskich stosunkach (L/d).

Stwierdzono bardzo dobrą zgodność wartości współczynnika CoV obliczonych metodą CFD z doświadczeniem.

Przedstawiono własne oryginalne równania, opisujące współczynnik CoV w funkcji liczb Reynoldsa, Pecleta, modułu (L/d) oraz współczynnika kształtu ϕ .

Współczynnik dyspersji wzdłużnej D_a występujący w liczbie Pecleta określono na podstawie modelu matematycznego przepływu dyspersyjnego, opisującego przebieg krzywych $E(\theta)$ lub $E(t)$. Przyjęto model odpowiadający dużym odstępstwom od przepływu tłokowego. Dla reaktora rurowego jako warunki brzegowe przyjęto układ „open – open”, natomiast dla mieszalników statycznych, układ: „closed – closed”. Stąd, na podstawie teoretycznej zależności między wariancją σ^2 i współczynnikiem dyspersji wzdłużnej, obliczono wartości D_a oraz liczby Pecleta: Pe.

Stwierdzono, że współczynnik dyspersji wzdłużnej szybko wzrasta z liczbą Re, natomiast wartości liczby Pe – maleją. Najwyższe wartości

współczynnika dyspersji wzdłużnej D_a opowiadają mieszalnikowi Kenics, najniższe – reaktorowi rurowemu.

Na tej podstawie określono ostatecznie oryginalne równania (7.32) i (7.33), umożliwiające obliczenia współczynnika CoV , oraz przeprowadzono ilościową analizę wpływu warunków przepływu na stopień zmieszania w mieszalnikach oraz w reaktorze rurowym.

6.4. Na podstawie równania Nielsena i Tofta obliczono przesycenie względne roztworu, dla stężeń początkowych $NH_4F = 0,244$ M i $Ca(NO_3)_2 = 0,122$ M, uwzględniając siłę jonową roztworu i współczynniki aktywności jonów. Uzyskana wartość przesycenia względnego była bardzo wysoka: $\sigma = 157$.

Na podstawie wykresu Mersmanna, stwierdzono, że w badanym procesie krystalizacji strąceniowej występuje nukleacja pierwotna o charakterze heterogenicznym. Wartość przesycenia względnego wskazuje natomiast, że mechanizmem limitującym wzrost ziaren jest dyfuzja objętościowa.

6.5. Dokonano analizy ziarnowej produktu i określono rozkład gęstości masowej kryształów CaF_2 dla różnych warunków przepływu, a następnie określono rozkład gęstości populacji: $n(L)$. Wykazano istotny wpływ warunków hydrodynamicznych na rozkład ziarnowy kryształów CaF_2 . W celu wyjaśnienia mechanizmu tego zjawiska porównano czas indukcji z czasem mikromieszania i stwierdzono, że wpływ burzliwości na rozkład ziarnowy jest związany z nukleacją wtórną, czyli z destrukcją kryształów charakterze powierzchniowym.

Wpływ liczby Re na średni rozmiar ziarna jest dla obu mieszalników analogiczny, natomiast wartość liczby Re ma istotny wpływ na kształt kryształów CaF_2 .

6.6. Stwierdzono istotny wpływ burzliwości na destrukcję kryształów CaF_2 . W mieszalniku Koflo rozmiar cząstek zmniejszył się w zakresie 330 -10 μm ,

w mieszalniku Kenics w zakresie 273 – 11 μm a w reaktorze rurowym - w zakresie 274 - 60 μm .

Decydującymi parametrami procesowymi są tu połączone ze sobą: liczba Re i czas przebywania τ , odwrotnie proporcjonalny do wartości liczby Re.

W celu jednoznacznego określenia mechanizmu destrukcji kryształów, czyli identyfikacji sił niszczących, oszacowano poszczególne energie destrukcji oraz ich sumaryczną wartość. Stwierdzono, że w przypadku mieszalników statycznych, przyczyną destrukcji są zderzenia mechaniczne kryształ – kryształ oraz kryształ – wypełnienie statyczne, natomiast w przypadku reaktora rurowego - zderzenia kryształ – kryształ.

Oszacowano efektywną energię destrukcji i określono jej związek z czasem przebywania i średnim rozmiarem ziarna. Zależność ta umożliwia dla dowolnego układu aparaturowego prognozowanie średniego rozmiaru ziarna na podstawie oszacowanej całkowitej efektywnej energii destrukcji, co ma duże znaczenie praktyczne.

6.7. Dla wszystkich trzech aparatów, w pełnym zakresie Re uzyskano wysoki stopień przemiany fluoru, równoznaczny ze stopniem jego usunięcia z roztworu: $\eta \geq 97\%$. W przypadku obu mieszalników zmiana liczby Re w zakresie 1000 – 4000 nie zwiększa istotnie stopnia usunięcia fluoru, co jest szczególnie widoczne w przypadku reaktora rurowego. Jest to bezpośrednio związane ze stopniem wymieszania reagentów, charakteryzowanym przez współczynnik CoV.

Badania prowadzone z użyciem roztworu o składzie przemysłowym, wykazały uzyskanie nieco niższego stopnia przemiany fluoru, jednak przekraczającego 91%, co jest już wynikiem spełniającym wymagania procesowe.

7. Uwagi

1. Str. 16. Danych doświadczalnych nie waliduje się. Zgodnie z ISO 9001 walidacja to sprawdzenie danego procesu na wybranej próbce lub określenie czy symulacja daje wyniki zgodne z odpowiedzią danego systemu.

2. Str. 20. Średni czas przebywania t_m to w istocie średnia rozkładu, nie zależąca od rozkładu czasu przebywania. O rozkładzie czasu przebywania poszczególnych frakcji płynu, decyduje gęstość prawdopodobieństwa $E(t)$. Wielkości t_m i wariancja σ^2 to jedynie parametry rozkładu, którym przypisuje się sens fizyczny.

3. Str. 23. Ocena charakteru przepływu powinna być dokonana przede wszystkim na podstawie przebiegu oryginalnych krzywych odpowiedzi $C(t)$, a następnie na porównaniu czasu średniego t_m i czasu przestrzennego τ . Warunek $t_m = \tau$ nie jest dowodem przepływu tłokowego, lecz jest zawsze spełniany dla pustego aparatu. Decyduje tu wartość wariancji $\sigma^2 = 0$. Zgodnie z bilansem trasyera, możliwe są tylko dwa przypadki: $t_m \leq \tau$. O występowaniu tłokowania (kanałowania) lub by-pasowania świadczy jednoznacznie przebieg krzywej odpowiedzi $C(t)$ lub $E(t)$.

4. Str. 42. Brak zwymiarowanych rysunków wszystkich aparatów. Nie zachodzi proporcja: $L - 2L - 3L$, lecz w rzeczywistości: $L - 1.5L - 2.5L$.

Nie podano ważnego szczegółu: jak obliczono objętość swobodną, co ma zasadnicze znaczenie przy interpretacji wyników. Czy w rzeczywistości przy jednakowych rozmiarach mieszalnika Koflo i reaktora rurowego objętość swobodna $V_K = 0.5 V_R$? Jeżeli mieszalnik Koflo posiada 6 elementów mieszających to dlaczego niezależnie od wartości L , zawsze $V_K = 0.5 V_R$. Zgodnie z przyjętą ogólnie metodyką, objętość swobodną aparatu wyznacza się na podstawie porównania czasu przestrzennego τ i średniego czasu przebywania t_m wyznaczonego na podstawie pomiarów RTD.

5. Str. 44. Brak dokładnego, zwymiarowanego rysunku pokazującego geometryczne usytuowanie punktów podawania sygnału impulsowego i odbioru odpowiedzi.

6. Str. 45. Tzw „długie ogony” nie świadczą o poprawności podawania sygnału impulsowego, lecz jedynie o ew. występowaniu martwych przestrzeni w aparacie.

7. Str. 45. Jak technicznie rozwiązano problem poboru próbek w odstępach 0.3 s? Jak uśredniano stężenie traseira, jakie były objętości pobieranych próbek?

8. Str. 46. Brak krzywej wzorcowej. Brak oryginalnych danych doświadczalnych. W tego typu pomiarach podaje się obowiązkowo oryginalne krzywe $C(t)$, które następnie przekształca się w krzywe $E(t)$. Należało podać krzywe $C(t)$ i sprawdzić bilans traseira, obliczając całkę $C(t)dt$ w zakresie $0 - \infty$. Ta całka jest podstawą dalszych obliczeń. Nie podano też metody całkowania. Dla każdego aparatu należało oprócz liczby Re podawać przepływ, co umożliwiłoby obliczenie czasu przestrzennego τ .

9. Str. 51. Nie zapewnia się stechiometryczności reakcji, one zawsze przebiegają w stosunkach stechiometrycznych. Chodziło zapewne o skład stechiometryczny substratów.

10. Str. 77. Danych doświadczalnych, jak już wspomniano, nie waliduje się. Wykresy 29 – 31 świadczą jedynie o spójności własnych danych z danymi producenta (do których należy jednak podchodzić z dużą ostrożnością).

11. Str. 86. Wniosek powinien być odwrotny: wyniki symulacji poprawnie opisują dane doświadczalne.

12. Str. 88. Rysunki 38 – 40 są nieczytelne. Brak oryginalnych krzywych odpowiedzi $C(t)$, co umożliwiłoby by sprawdzenie poprawności bilansu traseira.

13. Str. 92. Tab.12. Jak obliczano t_m ? Wg tab.2 zawsze dla mieszalnika Koflo o analogicznych wymiarach zewnętrznych jak reaktor rurowy, podana

objętość swobodna $V_K = 0.5V_R$. Jeżeli tak jest w rzeczywistości to powinno być: $t_{mK} = 0.5 t_{mR}$, a zgodnie z tab.12. $t_{mK} = t_{mR}$!! Ponieważ zachodzi teoretyczna relacja $\tau = C/Re$, powinna być również spełniana dla danych doświadczalnych zależność $t_m = C/Re$, co nie występuje. Szczególnie drastycznie i niewytłumaczalnie wygląda to dla reaktora rurowego.

14. Str. 93. Rys.43 – 45. Nie jest wytłumaczalny fizykalnie fakt wystąpienia relacji $t_m > \tau$. Szczególnie jest to widoczne dla obu mieszalników, przy czym nawet $t_m = 2 \tau$! Kształt krzywych $E(t)$ nie wskazuje na występowanie zjawiska kanałowania lub by-passowania części strumienia. W takich przypadkach krzywe odpowiedzi $C(t)$ i $E(t)$ mają zupełnie inny kształt.

15. Str. 98. Dane z tab.12 i 14 pozwalają na obliczenie odchylenia standardowego σ . Uwzględnienie 95% przedziału ufności t_m przy stosunkowo dużych wartościach σ ($t_m \pm 1.96 \sigma$) zbliża nieco wartości t_m i τ , nie tłumaczy jednak zaistniałych dużych rozbieżności.

16. Str. 100. Przepływ tłokowy to co innego niż laminarny. Jest on opisany innymi zależnościami $E(t)$ i $F(t)$. Ponadto, przy $\theta = 1$:

dla przepływu laminarnego: $F(\theta) = 0.75$

dla przepływu tłokowego: $F(\theta) = 1.00$

dla mieszania doskonałego: $F(\theta) = 0.63$.

17. Str. 106. Wielkość τ to nie jest czas teoretyczny, lecz tzw. space time, wyrażający średni czas przebywania w pustym aparacie, obliczany wg. równania 4.21 a nie 7.18. Analiza charakteru przepływu powinna być dokonywana w pierwszej kolejności na podstawie oceny przebiegu krzywej $C(t)$. Patrz: O. Levenspiel „Tracer technology”, Springer, 2012.

18. Str. 116. Przepływ tłokowy lub doskonałe mieszanie to nie tylko modele reaktorów, lecz ogólnie modele przepływu.

19. Str. 119. Równanie 7.26 jest w istocie równaniem bilansu masowego trasyera, a rozwiązanie tego równania nie zależy od kształtu krzywej $C(t)$ lecz od warunków hydrodynamicznych na wlocie i wylocie z aparatu, tzw. warunków brzegowych.

20. Str. 122. Pomimo braku dokładnego pokazania miejsc wprowadzania i odbioru sygnału impulsowego w zastosowanych aparatach, wydaje się bardziej prawidłowe przyjęcie jako warunków brzegowych:

- dla reaktora rurowego: open – open
- dla mieszalników: closed – open.

Wtedy, dla obu mieszalników istnieje inne przybliżone rozwiązanie równania bilansu trasyera, opisujące kształt krzywej $C(t)$ czy też $E(\theta)$.

21. Str. 146. Wniosek, że czas średni t_m ulega obniżeniu ze wzrostem liczby Re jest oczywistością. Istnieje przecież zależność: $\tau = C/Re$, co przedstawia graficznie hiperbola.

22. Str. 160. Nie podano stężeń roztworów stosowanych w odniesieniu do roztworu przemysłowego, czy uwzględniano strącanie wapnia w formie $CaSO_4$ co mogło obniżyć sprawność strącania CaF_2 ?

8. Podsumowanie

Przedstawiona rozprawa mgr inż. Magdaleny Stec przeczy powszechnemu przekonaniu „jakość przechodzi w ilość”. Zarówno zakres (materiał wystarcza w zupełności na trzy rozprawy) jak i wnikliwość analizy wyników (choć często zbyt szczegółowa i zaciemniająca istotę problemu) są na bardzo wysokim, wyróżniającym się poziomie.

Podziw budzi erudycja doktorantki, poruszającej się swobodnie w problematyce hydrodynamiki przepływów, pomiarów i analizy wyników rozkładu czasu przebywania, dynamiki mieszania, równowag jonowych, mechanizmu procesu krystalizacji, analizy rozkładu gęstości populacji.

Szczególnie wyróżnić należy tu opanowanie trudnej, nowoczesnej metody modelowania numerycznego procesów dynamicznych CFD, zarówno pod względem wykonania obliczeń jak i ich przedstawienia i analizy.

Przedstawione uwagi recenzenta mają jedynie na celu dalsze udoskonalanie warsztatu badawczego kandydatki, są też czasami dyskusyjne. Nie obniżają ogólnej, bardzo wysokiej całościowej oceny rozprawy.

Najważniejsze osiągnięcia rozprawy to:

1. Wyczerpująca analiza dynamiki przepływu i mieszania w dwóch typach mieszalników statycznych: Kenics i Koflo oraz w reaktorze rurowym.

2. Określenie rozkładu czasu przebywania RTD i wyznaczenie współczynników dyspersji wzdłużnej dla trzech typów aparatów przepływowych (dwa mieszalniki statyczne i reaktor rurowy) w szerokim zakresie liczby Re.

3. Analiza mechanizmu procesu krystalizacji z reakcją chemiczną (precypitacji) CaF_2 w tym szczegółowa analiza procesów zarodkowania i wzrostu kryształów.

4. Precyzyjna analiza wyników doświadczeń i określenie wpływu parametrów hydrodynamicznych na przebieg wszystkich cząstkowych procesów, zachodzących podczas krystalizacji CaF_2 z reakcją chemiczną w różnych typach aparatów.

5. Podanie równań regresji, opisujących dokładnie wszystkie procesy cząstkowe, co jest niezbędne przy projektowaniu procesowym.

6. Efektywne zastosowanie metody modelowanie numerycznego CFD do opisu procesu krystalizacji CaF_2 z reakcją chemiczną, prowadzonego w reaktorach typu mieszalniki statyczne i w reaktorze rurowym.

7. Wykazanie celowości zastosowania mieszalników statycznych w procesie usuwania fluoru z roztworu poabsorpcyjnego w amoniakalnej metodzie odsiarczania gazów spalinowych.

8. Stworzenie kompletnej bazy danych, umożliwiającej modelowanie i wykonanie projektu procesowego instalacji usuwania fluoru roztworu poabsorpcyjnego w metodzie amoniakalnej.

Stwierdzam z pełnym przekonaniem, że zarówno recenzowana rozprawa doktorska jak też ocena wiedzy oraz umiejętności prowadzenia pracy naukowej przez mgr inż. Magdalenę Stec spełniają wszystkie wymagania Art.13.1 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 27 września 2017 r.Poz.1789) i wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Stwierdzam też, że zarówno jakość naukowa rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Stec pt. **„Badania hydrodynamiki przepływu i kinetyki krystalizacji z reakcją chemiczną w wybranych mieszalnikach statycznych”** jak też spełnianie przez nią wymogów formalnych RW (uchwała RW Nr 91/2016/2017 z dnia 22.03.2017 r.) upoważniają mnie do wystąpienia do Rady Wydziału Chemicznego o wyróżnienie rozprawy.

Prof.dr hab. inż. Jerzy Piotrowski

