

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Przemysłu Organicznego

Recenzja

Rozprawy doktorskiej magistra inżyniera Andrzeja Nastały zatytułowanej
Opracowanie metody otrzymywania 2,4,6-trinitrotoluenu
o zmniejszonej zawartości niesymetrycznych izomerów

Podstawa wykonania recenzji

Podstawa prawna: zgodna ze stanem prawnym określonym w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 z 2003 r., poz. 595 z późn. zm.).

Recenzja została sporządzona na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej z dnia 22 czerwca 2023 r. reprezentowanej przez Przewodniczącego Rady Naukowej prof. dr hab. inż. Tomasza Sosnowskiego.

Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Andrzeja Nastały, która była realizowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Paweł Maksimowski, profesor Politechniki Warszawskiej.

Wybór tematu i określenie problematyki badawczej

2,4,6-trinitrotoluen (2,4,6-trinitrometylobenzen, trinitrotoluen, trotyl, TNT) został wynaleziony w 1863 r. i jest jednym z najczęściej stosowanych materiałów wybuchowych. Znajduje zastosowanie głównie w technice wojskowej i w mniejszym stopniu cywilnej. Z wytwarzaniem TNT jest związane powstawanie znacznej ilości uciążliwych i toksycznych odpadów. Jednym z nich są tzw. czerwone wody, które powstają podczas siarczynowania TNT. Proces siarczynowania ma na celu usunięcie niesymetrycznych izomerów trinitrotoluenu, które obniżają jakość TNT.

Produkcję dużych ilości TNT w Polsce prowadzą od wielu lat Zakłady Chemiczne NITRO-CHEM zlokalizowane w Bydgoszczy. Ubocznym produktem prowadzonego procesu technologicznego są m.in. czerwone wody. Znajdowane w ostatnim czasie (lato 2023 r.) na nielegalnych lub porzuconych składowiskach odpadów, niekiedy palące się, pojemniki z czerwonymi wodami są przekonującym dowodem, że ich utylizacja jest poważnym problemem.

TNT otrzymuje się najczęściej poprzez trzystopniowe nitrowanie toluenu. Głównym źródłem powstawania niesymetrycznych izomerów trinitrotoluenu jest pierwszy etap nitrowania, podczas którego tworzy się meta-nitrotoluen. Dalsze nitrowanie meta-nitrotoluenu prowadzi do powstania niesymetrycznych izomerów trinitrotoluenu. Zmniejszenie ilości powstającego meta-nitrotoluenu powoduje wytworzenie TNT zawierającego mniejszą ilość niesymetrycznych izomerów trinitrotoluenu. Postępowanie takie, tj. opracowanie metod pozwalających na prowadzenie procesu technologicznego, podczas którego nie powstają odpady, ewentualnie powstają w znacznie mniejszej ilości, jest lepszym rozwiązaniem niż utylizacja powstających odpadów.

Jednym ze sposobów prowadzących do zmniejszenia zawartości niesymetrycznych izomerów trinitrotoluenu jest selektywne nitrowanie toluenu na pierwszym etapie nitracji, polegające na takim prowadzeniu procesu nitracji aby powstawało jak najmniej meta-nitrotoluenu. Prace badawcze na ten temat są prowadzone od kilkadziesiąt lat, jednak prowadzenie procesu siarczynowania i powstawanie czerwonych wód są świadectwem, że metody selektywnego nitrowania toluenu nie zostały szeroko wdrożone do praktyki przemysłowej.

Doktorant podjął się zadania polegającego na wyeliminowaniu, ewentualnie znacznym zmniejszeniu, ilości czerwonych wód powstających podczas procesu wytwarzania TNT. Jak omówiono powyżej powstawanie czerwonych wód jest poważnym problemem, a ich utylizacja jest złożonym i energochłonnym procesem technologicznym. Problematykę zaproponowaną przez Doktoranta należy więc uznać za ważną i wpisującą się w nurt tzw. zielonej chemii, polegającej m.in. na wytwarzaniu mniejszej ilości odpadów. Jako sposób rozwiązania problemu Doktorant przyjął opracowanie takiej metody pierwszego etapu nitrowania toluenu, podczas którego będzie powstawało znacznie mniej meta-nitrotoluenu, co w konsekwencji doprowadzi do wytwarzania znacznie mniejszych ilości niesymetrycznych izomerów trinitrotoluenu.

Temat podjęty przez Doktoranta jest bardzo ważny ze względu na istniejącą w kraju, jedną z nielicznych w Europie, dużą wytwórnę TNT. Z powodu toczącej się na Ukrainie wojny zapotrzebowanie na materiały wybuchowe, w tym na TNT, jest bardzo duże i prawdopodobnie będzie utrzymywało się jeszcze przez wiele lat. Należy więc ocenić, że próba rozwiązania, ewentualnie zmniejszenia, problemu związanego z powstającym, uciążliwym i toksycznym odpadem jest bardzo ważnym zagadnieniem.

W mojej ocenie przyjęte przez Doktoranta główne założenia pracy były w pełni słuszne, zaś podstawowy cel pracy został sformułowany prawidłowo. Zdaniem recenzenta problematyka badawcza pracy jest bardzo ważna ze względu na poruszone w niej nowe aspekty poznawcze i aplikacyjne.

Struktura oraz strona opisowa i edytorska rozprawy

Pod względem formalnym praca ma klasyczny układ treści. Rozprawa doktorska zawiera stronę tytułową ze wszystkimi istotnymi informacjami, streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów i symboli użytych w pracy, wstęp składający się z wprowadzenia do tematyki rozprawy, cel pracy i spis treści - tytuł rozprawy odpowiada zaprezentowanym wynikom badań. Następnie znajduje się przegląd literatury, opis stosowanych metod badawczych, przedstawienie wyników badań i płynące z nich wnioski, podsumowanie i wnioski dotyczące całej pracy oraz bibliografia.

Rozprawa doktorska liczy 225 stron, zawiera 60 rysunków i 115 tabel, z których większa część jest udokumentowaniem przeprowadzonych badań. Cytowana literatura obejmuje 192 pozycje. Struktura pracy jest przejrzysta i spójna, i dobrze koreluje z koncepcją i zakresem wykonywanych badań. Pod względem opisowym i redakcyjnym w rozprawie występują liczne niedociągnięcia, które znacznie umniejszają wartość pracy i będą omówione w dalszej części recenzji. Podsumowując zaprezentowana struktura pracy odpowiada oczekiwaniom stawianym rozprawom doktorskim, jednak jej wartość umniejszają liczne niedociągnięcia.

Ocena merytoryczna pracy

W pierwszej części przeglądu literatury Doktorant przedstawił właściwości i powszechnie stosowany sposób produkcji TNT. Zwrócił uwagę na powstawanie i przyczynę powstawania niesymetrycznych izomerów trinitrotoluenu oraz wspomniał o ich usuwaniu poprzez reakcję siarczynowania, podczas której powstają czerwone wody. W kolejnym podrozdziale omówił oddziaływanie TNT na środowisko. TNT jest toksyczny dla organizmów żywych, co wykazały badania przeprowadzane na ssakach, gadach, rybach, rozwielitkach, bakteriach, zbożach i warzywach. Następnie przedstawił wpływ czerwonych wód na środowisko, który jest niekorzystny, co jest spowodowane obecnością nitrozwiązków i soli kwasów dinitrotoluenosulfonowych. W podrozdziale tym, w mojej ocenie, brakuje dokładniejszego omówienia składu czerwonych wód; Doktorant wskazał jedynie dwa ww. składniki, nie podając nawet ich stężeń.

Kolejna część jest poświęcona metodom rozwiązania problemu czerwonych wód. Doktorant omawia zmianę sposobu siarczynowania TNT poprzez zastosowanie siarczanu(IV) magnezu, tlenku magnezu i tlenku siarki(IV), siarczanu(IV) amonu oraz wodorosiarczanu(IV) sodu do reakcji siarczynowania, zamiast powszechnie używanego siarczanu(IV) sodu. Następnie przedstawia metody utylizacji czerwonych wód:

- biologiczne z zastosowaniem grzybów, kory sosnowej i bakterii,
- utleniające z użyciem katalizatora rozkładającego wodę na tlen i wodór, strumienia gorącego powietrza lub tlenu, ozonu, nadtlenu wodoru i chloranu(I) wapnia, tlenku tytanu(IV) i perowskitów, w niektórych przypadkach z udziałem promieniowania UV; omówiono także elektrolityczne utlenianie i nadkrytyczne utlenianie w wodzie,
- chemiczne powodujące przekształcenie składników czerwonych wód w substancje mniej toksyczne – metody te mogą być stosowane jako wstępny etap utylizacji,
- spaleniowe z użyciem łuku plazmy, pieca obrotowego i metodą tzw. podwodnego spalania,
- adsorpcyjne z zastosowaniem węgla aktywnego, węgla brunatnego, koksu, polistyrenu, alkoholu poliwinylowego, odpadu z produkcji aluminium oraz polimeru będącego produktem syntezy kilku związków organicznych,
- wytrącające polegające na dodaniu substancji powodujących wytrącanie zanieczyszczeń, ekstrakcji zanieczyszczeń lub znacznym ochłodzeniu roztworu, w którym znajdują się zanieczyszczenia,
- zatężające polegające na odparowaniu wody lub oddestylowaniu wody i składników roztworu pod obniżonym ciśnieniem oraz

- przerabianie czerwonych wód na substancje mogące znaleźć zastosowanie, np. na: 2,4-dinitrotoluen, 2,4-diaminotoluen, sól diazoniową, materiał wybuchowy albo użycie czerwonych wód w innych gałęziach gospodarki: przy produkcji papieru lub płynów zwiększające lepkość.

W podsumowaniu Doktorant stwierdza, że nie ma w pełni satysfakcjonującej metody utylizacji czerwonych wód, które są silnie toksyczne i wobec tego jest celowe prowadzenie badań nad takim sposobem otrzymywania TNT aby nie powstawały czerwone wody lub powstawało ich znacznie mniej.

Ostatnią dużą częścią przeglądu literatury jest omówienie sposobów syntezy TNT, w których będzie powstawało znacznie mniej niesymetrycznych izomerów trinitrotoluenu. Sposobami takimi są: użycie do syntezy o-nitrotoluenu lub p-nitrotoluenu, oddzielenie m-nitrotoluenu od dwóch pozostałych izomerów mononitrotoluenu, prowadzenie wytwarzania TNT przy użyciu jako surowców m-ksylenu albo innych związków chemicznych. Minusem ww. metod jest m.in.: wyższy koszt surowców, mniejsza wydajność instalacji, konieczność wprowadzenia dodatkowych operacji technologicznych lub wręcz wdrożenia nowych technologii.

W kolejnym podrozdziale Doktorant omawia selektywne sposoby prowadzenia pierwszego etapu nitrowania, w których będzie powstawało znacznie mniej izomeru meta. użytymi środkami nitrującymi były: kwas azotowy(V), tlenek azotu(V) i azotan(V) acetylu. Reakcje są prowadzone z użyciem różnych katalizatorów, rozpuszczalników organicznych lub cieczy jonowych, Ponadto krótko zostało przedstawione zastosowanie innych środków nitrujących, które jednak wydają się mniej perspektywiczne z względu na: stały stan skupienia, utrudniający ich zastosowanie w procesach ciągłych lub właściwości wybuchowe. Podsumowując tę część przeglądu literatury Doktorant stwierdza, że badanych było wiele sposobów selektywnego prowadzenia pierwszego etapu nitrowania, jednak każdy z nich ma pewne wady, np.: niewielka selektywność, wysoka cena materiałów używanych w tych procesach lub ich toksyczność.

Ostatnie podrozdziały przeglądu literatury są poświęcone drugiemu i trzeciemu etapowi nitracji oraz metodom oznaczania zawartości nitrotoluenów. Doktorant krótko omawia różne sposoby prowadzenia drugiego i trzeciego etapu nitracji zwracając uwagę na niekorzystne dla środowiska uboczne produkty reakcji. Odnosząc się do oznaczania zawartości nitrotoluenów, stwierdza że jest to bardzo ważna kwestia w prowadzonej przez niego pracy, ze względu na konieczność dokładnego oznaczania ich zawartości, a szczególnie m-nitrotoluenu. Ponieważ zawartość oznaczanych izomerów jest często bardzo mała, metody chromatograficzne mogą dawać niedokładne wyniki. Z tego względu do oznaczania zawartości nitrotoluenów jest niekiedy stosowana metoda NMR.

Oceniając całokształt części literaturowej, stwierdzam że Doktorant dokonał obszernego przeglądu literatury, a dobór materiału został przeprowadzony właściwie. Opracowanie literaturowe zawiera najistotniejsze informacje, które pozwalają umieścić tematykę pracy na tle aktualnego stanu wiedzy.

Kolejny rozdział zatytułowany Część doświadczalna jest poświęcony pracom wykonywanym podczas przeprowadzania doświadczeń. Doktorant omawia odczynniki używane w wykonywanych eksperymentach, z których część była przez niego wytwarzana lub modyfikowana. Następnie są przedstawione sposoby otrzymywania używanych katalizatorów i stosowane metody oznaczeń. Kolejnych kilka podrozdziałów jest poświęconych prowadzonym reakcjom nitrowania: toluenu, moninitrotoluenu i dinitrotoluenu, w różnych temperaturach, bez i z użyciem katalizatorów, stosując różne typy reaktorów, metodami periodyczną i ciągłą, w tym w układzie kaskady. Doktorant stosował różne środki nitrujące: kwas azotowy(V) i tlenek azotu(V) i używał różnych rozpuszczalników organicznych, które wpływały na selektywność reakcji nitrowania. Warunki prowadzenia reakcji modyfikował stosując absorpcję środka nitrującego na nośniku i używając sit molekularnych.

Oceniając tę część pracy, stwierdzam że Doktorant w sposób wystarczający opisał przeprowadzone prace eksperymentalne. Mam tutaj jednak wiele uwag dotyczących dokładności podawanych informacji, co będzie omówione osobno.

Niewątpliwie najważniejszą częścią pracy jest kolejny rozdział, w którym przedstawiono uzyskane wyniki, ich omówienie oraz dyskusję o wynikach. Wyniki są zilustrowane formie licznych tabel i wykresów. W pierwszym podrozdziale Doktorant omówił reakcję mononitrowania periodycznego. Najważniejszym wnioskiem z tego podrozdziału jest możliwość istotnego zmniejszenia ilości m-nitrotoluenu poprzez zaabsorbowanie toluenu w sitach molekularnych i bentonicie. Kolejny podrozdział jest poświęcony mononitrowaniu metodą ciągłą. W celu doboru optymalnych warunków prowadzenia nitracji Doktorant zastosował matematyczną metodę planowania eksperymentu. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły wyniki uzyskane podczas nitrowania metodą periodyczną, że wraz ze spadkiem temperatury maleje zawartość izomeru meta w produktach reakcji. Oceniono także wpływ różnych czynników na wydajność reakcji mononitrowania. Trzeci podrozdział zawiera informacje o reakcjach nitrowania w rezultacie których jest otrzymywany dinitrotoluen. Doktorant dokonał najpierw sprawdzenia różnych metod oznaczania zawartości dinitrotoluenów. Sprawa ta była omówiona w części literaturowej, gdzie wskazano, że ze względu na niewielką zawartość niektórych izomerów występują problemy z oznaczeniem ich zawartości. Na podstawie przeprowadzonych badań uznano, że najlepszą ze stosowanych metod jest GC-FID. Znaczna część tego podrozdziału jest poświęcona bezpośredniemu nitrowaniu toluenu do dinitrotoluenu, co nie znajduje odzwierciedlenia w tytule podrozdziału – „Badania reakcji nitrowania mononitrotoluenu do dinitrotoluenu”. Również w tej części pracy Doktorant zastosował matematyczną metodę planowania eksperymentu. W podrozdziale tym podano bardzo mało informacji o powstawaniu niepożądanych izomerach dinitrotoluenu, co jest głównym tematem rozprawy, natomiast skupiono się na ocenie przebiegu reakcji nitrowania. Również kolejny podrozdział poświęcony nitrowaniu dinitrotoluenu do trinitrotoluenu zawiera przede wszystkim informacje dotyczące przebiegu reakcji. Ostatni podrozdział przedstawia badania nad otrzymywaniem TNT w układzie kaskady. Aby dobrać odpowiednie parametry prowadzenia procesu Doktorant dokonał najpierw nitrowania toluenu do dinitrotoluenu, a następnie, wykorzystując uzyskane informacje, nitrowania toluenu do TNT. Przeprowadzone badania wykazały, że zawartość niesymetrycznych izomerów trinitrotoluenu w otrzymanym produkcie nieznacznie przekracza 1%, a wydajność całego procesu jest na poziomie 73%.

Ostatni rozdział rozprawy zawiera podsumowanie wyników badań i ogólne wnioski. Zdaniem recenzenta są one sformułowane prawidłowo. Wyniki zawarte w rozprawie są dobrze opracowane i udokumentowane. Zawierają wiele interesujących i ważnych informacji. Oceniając część doświadczalną rozprawy, stwierdzam że zostały wykonane badania, które pozwalają na wyciągnięcie ważnych i dobrze udokumentowanych wniosków. Wszystkie eksperymenty zostały wykonane bardzo starannie i prawidłowo, a interpretacja wyników badań nie budzi wątpliwości recenzenta. Należy podkreślić, że większość doświadczeń była wykonywana z użyciem niebezpiecznych materiałów, jak stężone kwasy czy tlenek azotu(V) co wymagało zachowania szczególnych środków ostrożności. Zawarte we wstępie tezy badawcze zostały zweryfikowane poprawnie, a sposób opracowania wyników wskazuje na dużą wiedzę Doktoranta w zakresie tematyki jaką poruszał w swoim doktoracie.

Główne osiągnięcia rozprawy doktorskiej mgr inż. Andrzeja Nastały

- Zbadanie jak warunki prowadzenie reakcji mononitrowania toluenu wpływają na ilość powstającego m-nitrotoluenu. Ustalono, że największy wpływ na ilość powstającego m-nitrotoluenu miała temperatura, w której przebiega reakcja i wraz ze spadkiem temperatury maleje zawartość tego izomeru w produktach reakcji.
- Zbadanie wpływu różnych katalizatorów na ilość powstającego m-nitrotoluenu. Określono, że duży wpływ na ilość powstającego m-nitrotoluenu ma porowatość katalizatora, a najmniejsza zawartość m-nitrotoluenu jest uzyskiwana przy zaabsorbowaniu toluenu w katalizatorze.
- Zbadanie, że najlepszym spośród środków nitrujących użytych do pierwszego etapu nitracji jest roztwór tlenku azotu(V) w chloroformie.
- Badania nad prowadzeniem nitrowania mononitrotoluenu do dinitrotoluenu i dinitrotoluenu do trinitrotoluenu.
- Ustalenie warunków prowadzenia pierwszego i drugiego etapu nitrowania w układzie kaskady oraz trzeciego etapu nitrowania.
- Opracowanie metody produkcji TNT charakteryzującej się zmniejszona, w stosunku do typowej metody otrzymywania TNT, zawartością niesymetrycznych izomerów trinitrotoluenu.

Krytyczne uwagi dotyczące strony opisowej i edytorskiej rozprawy

Przedmiotowa rozprawa zawiera wiele niedociągnięć dotyczących opisów i edycji. Nie są to nieliczne przypadki, lecz jest ich wiele. Dokładnego omówienia mogę, w przypadku zainteresowania, dokonać podczas spotkania z Doktorantem, a poniżej wskażę niektóre z nieprawidłowości.

Podawanie nieprecyzyjnych opisów

str. 90 Otrzymywanie tlenku molibdenu(VI) Molibdenian(VI) amonu umieszczano w rurze do prażenia i prażono w temperaturze 500 °C w przepływie powietrza przez noc.

Komentarz – informacje podawane w pracach o charakterze naukowym lub technicznym powinny przedstawiać wartości liczbowe (jeśli jest to możliwe). Jeżeli nie jest to potrzebne, nie muszą to być określenia bardzo dokładne; wystarczające mogą być typu przez (10 do 15) godzin albo co najmniej 12 godzin czy (2 do 4) g. Natomiast nie mogą to być sformułowania typu: przez noc, niewielką ilość, łopatkę, od czasu do czasu itp. Takie określenia przedstawiają niewielką wartość i np. nie mogą służyć do odtworzenia przebiegu procesu lub jego wdrożenia w skali przemysłowej.

Odnosząc się do powyższego opisu można Doktorantowi postawić co najmniej następujące pytania:

- noc w jakiej porze roku i na jakiej szerokości geograficznej,
- czy może to być noc polarna,
- czy prażenia nie można przeprowadzić w dzień,
- czy prażenie może trwać dłużej albo krócej,
- czy można prażyć przez cały weekend,
- o jakie pojęcie nocy chodzi - astronomiczne, w ujęciu kodeksu drogowego itp.

str. 90 dodawano łopatkę wodorku wapnia

str. 97 wsypywano niewielką ilość siarczanu(VI) magnezu

str 98 co jakiś czas zbierano 20 ml próbki

Podanie w Wykazie skrótów i oznaczeń i następnie powtórzenie opisu skrótu w treści rozprawy

Tabele na stronach 27 i 28 – skróty ChZT, TDS, OWO, OAO i TSS – skróty te są wymienione i wyjaśnione w Wykazie, a następnie jest to powtórzone w przypisach wszystkich tabel.

Komentarz – wykazy skrótów i oznaczeń wprowadza się po to, aby raz wyjaśnić co oznaczają i nie powtarzać tych informacji. Powtarzanie tych samych informacji zwiększa jedynie objętość pracy.

Stosowanie słowa procent, zawartość procentowa itp.

str. 114 tab. 3.4 Procent izomerów niepożądaných [%]

str. 176, 177, 178 i 179 Procentowa zawartość substancji po reakcji [%]

str. 170 Wartość ta jest nieznacznie większa od procentowej zawartości izomeru meta

Komentarz – procent jest formą przedstawienia ułamka. Zawartość można wyrazić w procentach lub w inny dogodny sposób. Czy przy wyrażeniu zawartości w promilach albo ppm byłaby to promilowa albo „pipiemowa” zawartość? Podobnie np. rezystancja wyrażona w omach byłaby omową rezystancją?

Jeżeli jedna wartość jest większa od drugiej to jest ona po prostu większa i nie ma znaczenia w jaki sposób to wyrazimy: procentach, promilach, ppm itd. Podobnie średnica Słońca jest większa od średnicy Ziemi, niezależnie od tego w jakich jednostkach będzie wyrażona.

Przedstawianie nieczytelnych informacji

str. 54 rysunek jest praktycznie nieczytelny

Stosowanie „oderwanych” określeń a niekiedy całych zdań

str. 114 Stosunek molowy w danej temperaturze nie powoduje zmiany zawartości izomeru meta w produktach reakcji.

str. 132 tab. 3.19 Ilość niepożądanych (bez uwzględnienia toluenu)

str. 144 Stosunek nie miał wpływu na zawartość izomeru meta ...

str. 149 Na początku są niskie wartości izomeru meta.

str. 167 Ponieważ nie można było osiągnąć wystarczająco niskiej temperatury w reaktorze z płaszczem chłodzącym.

str. 167 Spowodowane jest to tym, że im dłużej prowadzona jest reakcja, tym większa pewność, że całość przereaguje.

str. 180 Potrzeba około godziny, aby całość przereagowała.

Stosowanie „potocznych” określeń

str. 85 Następnie sprawdzano kwas azotowy(V) na zawartość kwasu siarkowego(VI) ...

str. 96 ... i odczytywano ilość jaka zeszła.

str. 126 ...w związku z czym łatwiej będzie znitrować pozycję meta.

Dwukrotne podawanie tych samych informacji

str. 115 tab. 3.5 te same informacje – ilość niepożądanych izomerów - podano w kolumnach 4 i 6 różnie zatytułowanych.

Podawanie niesprawdzonych informacji

str. 128 ... po każdym użyciu tracone są jony siarczanowe z powierzchni. Po 2 użyciach nie ma ich wcale ...

Komentarz – określenie i wniosek, które nie powinny znaleźć się w pracy naukowo-technicznej. Fakt, że nie wykryto jonów siarczanowych nie oznacza, że „nie ma ich wcale”. Należało użyć odpowiedniego określenia, np. nie wykryto w trakcie badania, co oznacza że ich zawartość jest pomijalnie mała.

Podawanie niepowiązanych informacji

str. 35 Optymalne pH wynosi 11, przepływ ozonu 4 m³/h.

Komentarz - powyższa informacja dotyczy oczyszczania czerwonych wód. Doktorant podał przepływ ozonu, a nie podał jakiej ilości czerwonych wód on dotyczy. Uniemożliwia to ocenę czy jest to duża/mała ilość w stosunku do czerwonych wód, czy metoda jest opłacalna itp.

Podanie błędnych informacji

str. 19 Ciepło wybuchu trotylu wynosi 4533 kJ/mol ...

Komentarz - wartość ta odnosi się do kg a nie do mola.

str. 27 tab. 1.2 i str. 28 tab. 1.5 po uwzględnieniu tolerancji zawartość substancji może być mniejsza od zera ($7,4 \pm 13$) i (18 ± 20).

Komentarz - Doktorant błędnie przepisał informacje podane w literaturze albo przepisał błędne wartości. Gdyby Doktorant zasygnalizował problem świadczyłoby to, że krytycznie przeanalizował literaturę, a nie tylko ją przeczytał.

Podawanie niedokładnych informacji

str. 26 opis rysunku – Zbiornik czerwonych wód ...

Komentarz – nie jest to zbiornik czerwonych wód, a czerwone wody w zbiorniku.

str. 165 Toluenu dozowano z cylindra miarowego o temperaturze pokojowej.

Komentarz – była to i jest istotna temperatura toluenu, a nie cylindra.

str. 205 tab. 3.91 – Temperatura dozownika

Komentarz – nie jest to temperatura dozownika, a temperatura dozowanego substratu.

Duża ilość błędów redakcyjnych zarówno drobnych, jak i poważnych

str. 5 i 7 w polskiej wersji streszczenia podano temperaturę topnienia TNT $80,22\text{ }^{\circ}\text{C}$, a w angielskiej $80,2\text{ }^{\circ}\text{C}$

Komentarz - drobna rozbieżność, jednak informacje podawane w obu wersjach streszczenia powinny być jednakowe.

str. 7 sulphuric acid(VI) – powinno być – sulphuric(VI) acid

str. 10 TNT trójnitrotoluen

Komentarz – Doktorant w całej pracy stosuje przedrostki mono, di, tri natomiast w kilka razy używa nazwy trinitrotoluen.

str. 19 2,4,6 trójnitrotoluen - brak myślnika

str. 19 dwukrotne podanie wartości temperatury i jednostki w różnych wierszach

str. 56 wiązanie węgiel- heteroatom – powinno być heteroatom

str. 57 Na podstawie prac prowadzonych przez mnie kwas azotowy(V) częściowo rozpuszcza się w czterochlorku węgla.

Komentarz – rozpuszczalność jest właściwością materiałów i nie zależy od prowadzonych prac.

str. 59 Najniższą zawartość izomeru meta otrzymano z dodatkiem zeolitu NaY ...

str. 102 Rozpuszczalnik odparowywano na wyparce ...

Komentarz – w wyparce.

str. 104 Katalizator brano potem do kolby kulistej ...

str. 115 Potrzebny jest dwukrotny nadmiar, aby całość przereagowała ...

Podsumowując krytyczne uwagi, stwierdzam że wskazane niedociągnięcia nie powinny pojawić się w żadnej pracy naukowej lub technicznej i znacznie obniżają poziom przedstawionej rozprawy doktorskiej. Uważam, że w dalszej swojej pracy Doktorant powinien bardzo dużą uwagę zwracać na wyeliminowanie omówionych niedostatków.

Wniosek końcowy

Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Andrzeja Nastały zawiera bardzo obszerny materiał eksperymentalny. Końcowe wnioski trafnie opisują i podsumowują przeprowadzone prace. Rozprawa doktorska wniosła nową wiedzę w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Doktorant wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań naukowych, eksperymentalnych i aplikacyjnych oraz korzystania z nowoczesnych narzędzi i metod badawczych, niezbędnych w zakończonej sukcesem realizacji doktoratu. Podkreślić należy fakt, że większość doświadczeń było wykonywanych z użyciem niebezpiecznych materiałów, co wymagało stosowania szczególnych środków ostrożności.

Wartość recenzowanej pracy znacznie obniżają niedostatki w stronie opisowej i redakcyjnej.

Reasumując uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa mgr inż. Andrzeja Nastały pt.: „Opracowanie metody otrzymywania 2,4,6-trinitrotoluenu o zmniejszonej zawartości niesymetrycznych izomerów” spełnia wszystkie warunki stawiane przez art. 13 ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z dnia 14 marca 2003 r. wraz z późniejszymi zmianami) i zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna o dopuszczenie mgr inż. Andrzeja Nastały do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Daniel Buczowski