



POLITECHNIKA WROCŁAWSKA

Wydział Chemiczny,
Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych
50-370 Wrocław Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
tel. (071) 320-34-40

Prof. dr hab. inż. Józef Hoffmann
ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. (071) 320-39-30
e-mail: jozef.hoffmann@pwr.edu.pl

Wrocław, 16 sierpień 2022r.

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Adama Burkiewicza
pt. „Badania procesu otrzymywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w zależności od sposobu rozkładu surowców fosforowych”
wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Barbary Grzmil na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Dziekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej, Prof. dr hab. inż. Rafała Rakoczego (WTiICh/A/94/2022) z 6.07.20022r w związku z uchwałą Komisji Doktorskiej wyznaczonej przez Senat Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Adama Burkiewicza dokumentuje przebieg realizacji doktoratu wdrożeniowego i wykonana została pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Barbary Grzmil oraz promotora pomocniczego z zakładów Grupa Azoty Z. Ch. „Police” S. A., dr inż. Agaty Tarnowskiej. Mgr inż. Adam Burkiewicz jest absolwentem studiów magisterskich na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej (kierunek ochrona środowiska) w roku 2004. Po odbytych stażach pracy w zespole Elektrowni Dolna Odra i Prokuratorze Okręgowej w Szczecinie rozpoczął pracę (2005r.) w Grupie Azoty ZCh Police S.A.. Pełnił takie funkcje jak Kierownik Wydziału Nawozów i Kierownik Wydziału Kwasu Fosforowego. Aktualnie pracuje jako Szef Produkcji Jednostki Biznesowej Nawozy w tych zakładach. Dodatkowo jest absolwentem podyplomowych studiów na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej (2014r.). Realizuje studia doktoranckie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, których efektem końcowym jest oceniana rozprawa doktorska. Jej tematyka, skupiona na procesie wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, jest powiązana ściśle z przebiegiem kariery zawodowej Doktoranta.

Tematyka pracy doktorskiej dotyczy zagadnień wytwarzania w ZCh Police S.A. ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. W zakładach tych wykorzystywane do tego celu są jednocześnie proces wykorzystujący kaskadę 5 reaktorów (ciąg D) oraz proces technologiczny bazujący na reaktorze pojedynczym (ciąg E). Pogarszające się w zakresie zawartości zanieczyszczeń parametry wykorzystywanych w produkcji kwasu fosforowego surowców fosforowych, powodują konieczność modyfikacji rozwiązań technologicznych w tym mieszania surowców. Ma to bezpośredni wpływ na efektywność jak i koszty procesów. W ocenianej pracy przedstawiono zrealizowane badania, ukierunkowane na określenie efektywności procesów dla stosowanej bazy surowcowej oraz rodzaju wykorzystywanej instalacji. Tematyka jest więc istotna dla ZCh Police S. A. w zakresie wdrożenia do praktyki sposobu przetwarzania surowców fosforowych w sposób pozwalający na optymalizację efektywności ekonomicznej.

Wytwarzanie kwasu fosforowego jest bardzo ważnym procesem przemysłowym ukierunkowanym na wytworzenie produktu mającego bardzo istotne znaczenie w wytwarzaniu nawozów, głównie wieloskładnikowych. Ma więc istotne znaczenie gospodarcze w strategicznym zapewnieniu wytwarzania żywności w ilościach niezbędnych do wyżywienia dynamicznie wzrastającej populacji ludności naszej planety. Wybrana tematyka rozprawy doktorskiej jest więc istotna nie tylko dla firmy zatrudniającej Doktoranta ale również kierunków rozwoju branży wytwarzania nawozów fosforowych.

Rozprawa doktorska - opis

Rozprawa doktorska, łącznie ze spisem treści, wykazem cytowanej literatury, streszczeniem w języku polskim i angielskim, spisem rysunków i tabel, spisem stosowanych w pracy skrótów liczy łącznie 131 stron. Zawiera 23 tabele, 56 rysunków. Opiniowana praca została zredagowana w klasyczny sposób. Składa się z części teoretyczno-literaturowej – 47 stron i części doświadczalnej, obejmującej cel pracy, metodologię badań i stosowane metody analityczne, omówienie wyników, obliczenia, propozycję wdrożenia oraz wnioski – około 72 stron.

Część literaturowa obejmuje „Wstęp” oraz 5 rozdziałów: „Główne surowce stosowane w produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego”, „Produkcja kwasu fosforowego wraz ze stosowanymi metodami”, „Podstawy fizykochemiczne głównych procesów podczas produkcji kwasu ortofosforowego(V) metodą siarczanową”, „Otrzymywanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w G A Z.CH. Police S. A.”. W rozdziałach tych zawarto przegląd literaturowy tematyki związanej z badanym zagadnieniem naukowym, na podstawie którego Doktorant dokonał jego oceny oraz sformułował cel pracy, a także zaplanował realizację prac badawczych. Cytowane piśmiennictwo liczy 128 pozycje. Można tu wyróżnić publikacje naukowe, książki i monografie, raporty-sprawozdania instytucji naukowych, patenty, materiały konferencyjne, normy analityczne.

W rozdziale „Wstęp” przedstawiono problematykę gospodarczego wytwarzania kwasu fosforowego i jej znaczenia dla branży nawozowej. Przedstawiono regiony i głównych światowych producentów kwasu fosforowego. Przytoczono dane liczbowe charakteryzujące zdolności produkcyjne kwasu w ostatniej dekadzie. Aktualnie produkuje się rocznie ponad 90 122 tys. Mg H_3PO_4 . Dominująca pozycja przypada regionowi Azji Wschodniej (Chiny), 35 487 tys. Mg. Znaczące ilości wytwarza się również w Afryce i Ameryce Północnej, a więc regionach charakteryzujących się dynamicznie wzrastającą liczbą ludności.

W rozdziale pt. "Główne surowce stosowane w produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego" przedstawiono bazę surowcową przemysłu produkcji kwasu fosforowego opartą głównie na wykorzystywaniu złóż apatytów (minerały pochodzenia magmowego) i fosforytów, charakteryzujących się bardziej złożonym pochodzeniem i zróżnicowaniem składu chemicznego. Surowce fosforonośne oprócz głównych składników fosforu i wapnia, zawierają znaczne ilości fluoru, krzemianów, węglanów i związków organicznych. Wśród zanieczyszczeń można wymienić związki żelaza, glinu, magnezu, potasu, sodu, chloru, siarki, uranu, kadmu, tytanu, strontu, ołowiu, arsenu, lantanowców i wielu innych metali ciężkich. Zróżnicowanie składu chemicznego surowców komplikuje prowadzenie przemysłowego procesu ich przetwarzania. Wśród rozwiązań tego problemu brane jest pod uwagę stosowanie w jednym procesie mieszanki surowców dobranych tak by wyeliminować niekorzystne oddziaływanie wysokich zawartości zanieczyszczeń występujących w niektórych surowcach. Problem ten istotnie wpłynął na genezę ocenianej pracy doktorskiej w zakresie poszukiwania optymalnego sposobu przetwarzania takich mieszanin surowców. W ZCh Police S. A. przetwarza się rocznie około 1 mln Mg surowców fosforonośnych w tym głównie takich jak Maroko, Algier, Senegal, Jordan, Izrael, Egipt, Togo i Tunezja.

W rozdziale pt. „Produkcja kwasu fosforowego wraz ze stosowanymi metodami” skupiono się na przedstawieniu literaturowych informacji dotyczących stosowanych metod przemysłowych wytwarzania kwasu fosforowego. Do najczęściej stosowanych należą 2 metody określane w żargonie technologicznym jako „termiczna” oraz „mokra”. W tej pierwszej wykorzystuje się przeprowadzany w wysokiej temperaturze proces redukcji fosforu zawartego w surowcach z wykorzystaniem koksu w warunkach beztlenowych. Uzyskiwany w ten sposób pierwiastkowy fosfor jest utleniany i absorbowany w roztworze kwasu fosforowego. W metodach „mokrych” wykorzystywany jest proces roztwarzania surowca fosforowego przy pomocy roztworów kwasów mineralnych. Najczęściej wykorzystywany jest kwas siarkowy. Kwas azotowy stosowany jest w przypadku założenia wykorzystywania produktów roztwarzania do wytwarzania nawozów zawierających azotany. Kwas solny stosowany jest rzadko z uwagi na konieczność rozwiązania w takim procesie problemu składowania odpadu jakim w tym przypadku jest CaCl_2 . W przypadku stosowania do procesu rozkładu surowca fosforowego kwasu siarkowego istotną rolę może odgrywać postać odpadowego siarczanu wapnia w tym procesie, która w zależności od warunków procesu, głównie stężenia kwasu fosforowego, siarkowego i temperatury może występować w postaci hydratu dwuwodnego lub półhydratu. Nieliczne wykorzystywane w świecie metody zakładają występowanie w procesie etapów w których w fazie stałej kolejno występują obie formy siarczanu wapnia. Określane są one najczęściej terminem metod kombinowanych.

W kolejnym rozdziale pt. „Podstawy fizykochemiczne głównych procesów podczas produkcji kwasu ortofosforowego(V) metodą siarczanową” w sposób kompleksowy i szczegółowy wyjaśniono zasady i podstawy fizykochemiczne procesu w przypadku wykorzystywania do rozkładu surowców fosforowych kwasu siarkowego. Określono zapis reakcji chemicznej według której przebiega proces oraz przytoczono zapisy wtórnych reakcji przebiegających w wyniku pojawienia się w układzie bardzo reaktywnego HF. Przedstawiono na wykresie krzywe równowagowej przemiany hydratów siarczanu wapnia w zależności od stężenia kwasu fosforowego i temperatury. Omówiono przebieg przemieszczania się zanieczyszczeń pomiędzy fazy procesowe tj. fosfogips i roztwór kwasu fosforowego oraz wpływ obecności poszczególnych zanieczyszczeń na właściwości otrzymywanego kwasu fosforowego. Wyjaśniono istotę krystalizacji siarczanu wapnia w warunkach realizacji procesu, znaczenie tej operacji dla prowadzenia procesu oraz możliwości regulacji istotne dla osiągnięcia

optymalnej wydajności procesu technologicznego. Ważnym parametrem, który ma istotne znaczenie jest prowadzenie procesu w sposób odpowiadający uzyskiwaniu odpowiednich kształtów i rozmiarów kryształów siarczanu wapnia. Decydujące w tym zakresie aspekty związane są z uwarunkowaniami w zakresie stężeń głównych reagentów, przesylenia, obecności zanieczyszczeń oraz temperatury procesu. Kolejnym obszarem opisującym przebieg procesu w tym rozdziale jest charakterystyka reaktorów wykorzystywanych w procesie. Skupiono się na wyjaśnieniu zjawisk dominujących przy stosowaniu reaktorów typu kaskadowego oraz reaktora pojedynczego. Przedstawiono rozwiązania opatentowane i stosowane przez głównych światowych producentów kwasu fosforowego a także wpływu stosowanego typu reaktora na organizację i przebieg całego procesu produkcyjnego. Ostatnim ważnym dla przebiegu procesu i wyjaśnionym w rozdziale elementem instalacji jest operacja rozdziału faz procesowych po procesie rozkładu surowca fosforowego do czego wykorzystywana jest filtracja. Omówiono podstawowe rozwiązania aparaturowe stosowane do tego celu.

W rozdziale pt. " Otrzymywanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w G A Z.CH. Police S. A." omówiono sposób przetwarzania surowców fosforowych w celu otrzymywania kwasu fosforowego w ZCh Police S. A.. Zakłada on wytwarzanie kwasu fosforowego, charakteryzującego się zawartością 25 –27 % mas. P_2O_5 , następnie dwustopniowo zatężanego do zawartości około 40 %mas. P_2O_5 podczas zatężania I stopnia i kolejno do zawartości około 50% mas. P_2O_5 w zatężaniu końcowym. Faza stała z procesu roztwarzania surowców jako tzw. fosfogips kierowana jest na składowisko.

Dokonaną w pracy analizę literaturową wykorzystano do sformułowania celu pracy doktorskiej (Część literaturowa). Celem zaplanowanych badań było przeprowadzenie w skali przemysłowej oceny efektywności stopnia przereagowania do fazy ciekłej fosforanów w instalacjach zlokalizowanych w ZCh Police S.A.. Badania założono przeprowadzać przy wykorzystaniu zarówno instalacji bazującej na reaktorze kaskadowym (5 reaktorowym) jak i reaktorze pojedynczym. Założono wykorzystanie 4 różnych wariantów stosowanych surowców. Ocenę założone przeprowadzić biorąc pod uwagę:

- stopień rozkładu surowców
- właściwości otrzymywanych roztworów kwasu fosforowego
- strat związków fosforu w odprowadzonym z procesów fosfogipsie.

W efekcie założono uzyskanie rozstrzygnięcia jakiego rodzaju surowce powinny być przetwarzane na testowanych instalacjach produkcyjnych. W obu testowanych instalacjach prowadzono proces według optymalnych uwarunkowań przewidywanych dla otrzymywania w fazie stałej fosfogipsu w którym siarczan wapnia występuje w postaci hydratu dwuwodnego. W zakresie stosowanych surowców założono wykorzystywanie fosforytów Maroko i Algier i ich mieszanin z fosforytem Senegal. W mieszaninach założono udział 70 % surowca Maroko lub Algier oraz 30 % udział surowca Senegal. Wszystkie 4 warianty surowcowe założono przetwarzać na obu instalacjach a więc w układzie wieloreaktorowym (ciąg D) i jednoreaktorowym (ciąg E). W czasie realizacji procesów co 4 godziny pobierano próbki pulpy reakcyjnej ze strumienia kierowanego do sekcji filtracji i analizowano stosunek fazy stałej do ciekłej i gęstości faz. W fazie ciekłej a więc roztworze kwasu fosforowego oznaczano zawartość ortofosforanów i siarczanów, natomiast w fosfogipsie zawartość ortofosforanów całkowitych i rozpuszczalnych w wodzie. Oznaczenia zawartości fosforanów wykonywano przy użyciu metod wykorzystywanych w produkcji kwasu fosforowego w ZCh Police S.A. Ponadto oznaczano zawartość fluoru metodą potencjometryczną

a zawartość głównych zanieczyszczeń przy pomocy spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem plazmowym. Gęstość oraz zawartość wilgoci określano metodami wagowymi. Jakość kształtu fosfogipsu określano przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego.

Rezultaty badań oceniono na podstawie przeprowadzenia powyżej opisanych metod badawczych zakładając analizę wyników na podstawie przebiegu ciągłych procesów przebiegu procesu produkcyjnego w okresach 10-13 dobowych na obu instalacjach (rozdz. 4 Części doświadczalnej pt. Omówienie wyników). Wyniki przeprowadzanych badań zestawiano w tabelach i na wykresach, dodatkowo wyliczając średnie wartości dla kolejnych dób. W ten sposób zebrano pokaźny zasób danych uzupełniany o dane ilościowe dotyczące masy wytwarzanego kwasu fosforowego. Dla każdego z przeprowadzanych w ten sposób cykli badawczych dokonywano również mikroskopowej analizy kryształów siarczanu wapnia, występującego w oddzielanym fosfogipsie. Warte podkreślenia jest to, że w każdym z takich cykli pomiarowych wytwarzano od kilku do kilkunastu tys. Mg kwasu fosforowego, co charakteryzuje skalę przeprowadzanych eksperymentów. Uzyskane rezultaty wykorzystano do przeprowadzenia ciekawych obliczeń efektywności poszczególnych etapów badań, wyliczając je jako uzysk lub stratę kwoty pieniężnej w odniesieniu do standardów obowiązujących dla każdego z przetwarzanych surowców w ZCh Police S. A. Uwzględnia się w nich zdefiniowaną ilość i jakość uzyskiwanego kwasu oraz normy strat fosforanów zawartych w fosfogipsie. Decydujące znaczenie ma więc w nich bilans fosforanów w procesie oraz stężenie otrzymywanego kwasu fosforowego, co pozwala na uwzględnienie w obliczeniach kosztów energii niezbędnej do jego zateżania. Biorąc pod uwagę perspektywę wdrożenia wypracowanych rozwiązań do praktyki zakładowej efekty takiej analizy mają zasadnicze znaczenie. Uzyskane rezultaty okazały się złożone. I tak dla eksperymentu w którym przetwarzano surowiec marokański dla obu testowanych ciągów stwierdzono w zakresie uzysku fosforanów efekt ujemny. Bilans energetyczny procesu zateżania okazał się korzystny w przypadku instalacji w której wykorzystywano reaktor pojedynczy a ujemny w przypadku ciągu z rozkładem wieloreaktorowym. Dla eksperymentu w którym przetwarzano surowiec marokański zmieszany z Senegalem dla obu testowanych ciągów stwierdzono w zakresie uzysku fosforanów efekt pozytywny. Bilans energetyczny procesu zateżania okazał się korzystny w przypadku instalacji w której wykorzystywano reaktor pojedynczy a ujemny w przypadku ciągu z rozkładem surowca wieloreaktorowym. Dla eksperymentu w którym przetwarzano surowiec Algier dla obu testowanych ciągów stwierdzono w zakresie uzysku fosforanów efekt pozytywny. Bilans energetyczny procesu zateżania okazał się korzystny w przypadku instalacji w której wykorzystywano reaktor pojedynczy a ujemny w przypadku ciągu z rozkładem wieloreaktorowym surowca. Dla eksperymentu w którym przetwarzano surowiec Algier zmieszany z Senegalem dla ciągu D stwierdzono efekt pozytywny uzysku fosforanów oraz ujemny dla ciągu E. Bilans energetyczny procesu zateżania okazał się korzystny w przypadku instalacji ciągu E a ujemny w przypadku ciągu D. Uwzględniając konkretne wartości liczbowe tych kalkulacji sformułowano wnioski rekomendacji dotyczący preferencji roztwarzania surowców dla testowanych instalacji. I tak dla instalacji wieloreaktorowej kolejność ta przedstawia się: mieszanina surowca Algier z Senegalem, kolejno mieszanina Maroka z Senegalem oraz sam Algier. W przypadku instalacji z reaktorem pojedynczym najbardziej efektywnym okazał się etap w którym stosowano mieszaninę surowca Maroka z Senegalem a kolejno surowca Algier oraz jego mieszaniny z Senegalem.

Rekomendacja wdrożeniowa Doktoranta określa jako najkorzystniejsze rozwiązanie przetwarzania mieszaniny Maroka z Senegalem na ciąg E, surowca Algier z wykorzystaniem ciągu E i kolejno mieszaniny surowca Algier z Senegalem na ciąg D.

Ocena merytoryczna

Założony cel pracy doktorskiej polegający na perspektywicznym zaleceniu wdrożenia optymalnych ciągów technologicznych, zlokalizowanych w G A ZCh Police S.A. do przetwarzania konkretnych surowców fosforowych i ich mieszanin Pan mgr Adam Burkiewicz wykonał. W ramach realizacji ocenianej pracy wykonano eksperymenty w skali przemysłowej, pozwalające na zebranie danych na podstawie których można było dokonać oceny ekonomicznej procesów, przy uwzględnieniu najważniejszych parametrów wpływających na kosztochłonność technologii. Przeprowadzone badania przeprowadzono więc w warunkach przebiegu procesów w warunkach rzeczywistych co przybliżyła ich miarodajność i wiarygodność a rezultaty do możliwości ich wykorzystywania w praktyce.

Do uwag krytycznych, nie umniejszających wartości naukowej rozprawy, zaliczyłbym:

1. W przedstawionych w pracy danych dotyczących przebiegu procesu występują liczby świadczące o występowaniu okresów charakteryzujących się znacznym odchyleniem w zakresie obciążenia instalacji od wartości średnich. Niewątpliwie mogło się to przełożyć na zmianę czasu przebywania pulpy w reaktorze a więc warunków krystalizacji siarczanu wapnia jak i strat fosforanów w fosfogipsie. Eliminacja takich okresów mogłaby dodatkowo zwiększyć dokładność uzyskanych danych.
2. Przy wytwarzaniu kwasu fosforowego „termicznego” wykorzystuje się raczej utlenianie fosforu pierwiastkowego (oczywiście wcześniej trzeba go uzyskać) przy użyciu tlenu zawartego w powietrzu. Tekst w opracowaniu sugeruje używanie samego tlenu co nie jest konieczne (str. 15)
3. Przedstawiając otrzymywanie kwasu fosforowego przy użyciu kwasu azotowego użyto sformułowań nieprecyzyjnie wyjaśniających jego uwarunkowania (rozdz. 3.2.1. str. 17). Sugerowałbym dokonanie zmian i uzupełnień. Chodzi o fragment: „ Z uwagi na to, że stosunek wapnia do fosforu w większości skał fosforanowych jest wyższy niż w czystym fluoroapatycie, dlatego zakres rozpuszczalności w wodzie wynosi 30-40%. Z tego też powodu w produkcie końcowym występuje więcej azotanu(V) amonu niż wynikałoby to z powyższego równania”, kolejnym fragmentem wymagającym zmiany w tym rozdziale jest zdanie: „Roztwór azotanu(V) amonu można oddzielić od roztworu węglanu wapnia przez filtrację.”
4. Opisując zastosowanie spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem plazmowym (rozdz. 3.5, str. 54) nie wymieniono do jakich konkretnie składników fosforatów technika ta została wykorzystana
5. Pomimo dysponowania doskonałym sprzętem do określania rozmiarów i kształtu kryształów siarczanu wapnia w fosfogipsie dokonana analiza wpływu tego czynnika na straty fosforanów w pracy budzi niedosyt
6. Na pochwałę w pracy zasługuje wykorzystanie do oceny przebiegu procesu parametrów wyliczających zyski lub straty wyrażone w konkretnych sumach pieniężnych. Doktorant wykorzystał w tym celu unormowania obowiązujące w ZCh Police S. A. Recenzent wykazuje jednak niedosyt w tym zakresie, nie użyciem w tym celu metodologii UNIDO (najczęściej określanym w kraju terminami studium inwestycyjnego lub studium

wykonalności), wykorzystywanej w całym świecie do tego celu. Poza ewidentnymi korzyściami w zakresie oceny potencjalnej inwestycji jako członek UE jesteśmy do stosowania tej metodologii zobowiązani od 18 lat.

Uwagi redakcyjne

1. Korzystnie byłoby ujednoczyć w całej pracy stosowane jednostki np. dotyczące jednostek masy,
2. Surowców fosforonośnych zamiast „surowców fosforonośnych” (str. 19)
3. Przedstawiając kombinowane metody otrzymywania kwasu fosforowego dla technologii półwodzianowej z rekystalizacją oraz półwodzianowo-dwuwodzianowej użyto tego samego symbolu: HH-DH (str. 20)
4. We wzorze hydratów np. $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ niepotrzebnie stosowano często „spacje” w części oddzielającej H_2O (cała praca)
5. Zmiana lub wyjaśnienie zapisu reakcji nr 17 (str. 26)
6. W rozwiązaniach zamiast „W rozwiązania...” (str. 32)
7. Materiały syntetyczne zamiast „materiały syntetyczna ...” (str. 45)
8. Na stronie nr 48 zaczyna się część doświadczalna a nie „CZĘŚĆ LITERATUROWA”
9. P_2O_5 zamiast P_2O_5 – wielokrotnie w całej pracy
10. Przedstawiając parametry przebiegu procesów na wykresach tej samej skali użyto dla ilustrowania zawartości P_2O_5 i siarczanów w fazie ciekłej. Z uwagi na zróżnicowanie konkretnych wartości tych parametrów śledzenie wartości szczególnie w zakresie siarczanów nie jest możliwe (rys. 19, 23, 27, 31, 35, 39, 43, 47)
11. W rozdz. 4 pt. Omówienie wyników na osi odciętych na rysunkach użyto terminu „liczba dni”. Powinno się raczej używać określenia „doba pomiarowa”.
12. Poprawek wymagają zdania zamieszczone na str.95: „Przekątne kryształów z siódmej doby produkcyjnej są o wiele większe, kryształy wyraźny regularny kształt rombów.”, oraz „Kryształizacja dużej ilości małych, drobnych kryształów może wynikać z nieprawidłowego wymieszania kwasu siarkowego(VI) z popłuczkaami, z być niewłaściwej pracy mieszadeł w reaktorze lub ze zbyt dużej zawartości fazy stałej w pulpie”
13. Niepotrzebne „...na...” w zdaniu na str. 103 „ W omawianym badaniu procesu zarówno na dla ...”
14. Dziwny zapis na str. 110: „Zauważono, że otrzymany ...”
15. Błąd w zdaniu na str. 113 „ „Sposób obliczania ewentualnych zysków lub strat wyliczonych ...”
16. Niepełny zapis w cytowanej pozycji literaturowej nr 67
17. Błędne stosowanie jednostek: % zamiast % mas – wielokrotnie w całej pracy

Najważniejsze osiągnięcia Doktoranta

Recenzowana praca przedstawia rezultaty badań przeprowadzonych w skali przemysłowej oraz przy wykorzystaniu specjalistycznej aparatury analitycznej pozwalającej na uzyskanie danych i ich analizę w warunkach rzeczywistych, nie odbiegających od występujących w procesach wytwarzania kwasu fosforowego w G A ZCh Police S. A.. Umożliwiło to dokonanie analizy efektywności ekonomicznej realizacji procesów dla 4 wersji surowców w dwóch zlokalizowanych na terenie G A ZCh Police S. A. instalacjach, wykorzystujących zróżnicowane

układy reakcyjne, w których odbywa się proces wytwarzania kwasu fosforowego. W ten sposób uzyskano wyniki świadczące o tym że określone ciągi instalacji powinny być używane dla wytypowanych warunków surowcowych. Efektem są konkretne zyski ekonomiczne w postaci lepszego wykorzystania fosforanów zawartych w surowcach, niższych strat fosforanów w fosfogipsie i oszczędności w kosztach energii związanej z koniecznością załączenia produkowanego kwasu fosforowego. Dla przebadanych surowców wydaje się, że przeprowadzone badania są wystarczające do podjęcia decyzji wdrożeniowych. Oczywiście niezbędne są ewentualne zmiany w dokumentacji technologicznej produkcji. Dla innych wariantów surowcowych wdrożenie wydaje się możliwe po przeprowadzeniu podobnych badań technologicznych jakie przeprowadzono w ocenianej pracy.

Biorąc pod uwagę prowadzenie badań dla sprecyzowanych warunków surowcowych oraz procedurę analizy uzyskanych rezultatów opracowanie należy uznać za oryginalne.

Doktorant wykorzystując doświadczenia zawodowe oraz studia literaturowe zaplanował realizację złożonego zagadnienia badawczego, przeprowadził niezbędne badania i opracował ich rezultaty. Wykazał się więc dojrzałością i samodzielnością do rozwiązywania takich zagadnień.

Ocena końcowa

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska **mgr inż. Adama Burkiewicza pt. „Badania procesu otrzymywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w zależności od sposobu rozkładu surowców fosforowych”** spełnia wymagania formalne i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim określonych w art. 187 ustawie pt. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z dnia 20 lipca 2018r. (Dz. U. 2018, poz. 1668 z późniejszymi zmianami).

Ponadto Doktorant wykazał się aktywnością naukową poprzez współautorstwo 3 publikacji w czasopiśmie, 3 publikacji w materiałach konferencyjnych oraz aktywny udział w konferencjach – 4 prezentacje.

Analiza recenzowanej pracy, ocena wiedzy teoretycznej i praktycznej, szczegółowość badanych zagadnień, umiejętność interpretacji wyników, a także wykorzystanie specyficznych branżowych metod badań wskazują że Pan **mgr inż. Adam Burkiewicz** posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w dziedzinie **nauki inżynierjno-techniczne w dyscyplinie inżynieria chemiczna**.

Wnoszę do Komisji Doktorskiej wyznaczonej przez Senat Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie Pana mgr inż. Adama Burkiewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Józef Hoffmann