

Toruń, dnia 12 sierpnia 2022 r.

dr hab. Urszula Kiełkowska, prof. UMK
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Wydział Chemii
Katedra Technologii Chemicznej
ul. Gagarina 7
87-100 Toruń

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr. inż. Adama Krzysztofa Burkiewicza
zatytułowanej**

**"BADANIA PROCESU OTRZYMYWANIA EKSTRAKCYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO W ZALEŻNOŚCI OD SPOSOBU
ROZKŁADU SUROWCÓW FOSFOROWYCH"**

opracowana na zlecenie Pana prof. dr. hab. inż. Rafała Rakoczego – Dziekana Wydziału
Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w
Szczecinie

pismo WTilCh/A/96/2022 z dnia 06.07.2022 r.

Rozprawa doktorska Panna mgr. inż. Adama Krzysztofa Burkiewicza została zrealizowana w
wyniku programu „Doktorat wdrożeniowy” w Zakładach Chemicznych „Police” S.A., Grupa
Azoty. Promotorem pracy jest prof. dr. hab. inż. Barbara Grzmil z Katedry Technologii
Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, a promotorem
pomocniczym dr inż. Agata Tarnowska z Zakładów Chemicznych „Police” S.A.

Tematyka podjęta w ramach rozprawy związana jest z racjonalną gospodarką surowcami, co
w sposób naturalny przekłada się na aspekty finansowe i środowiskowe. Praca skupia się na
opracowaniu koncepcji rozkładu fosforytów i jej wpływu na proces otrzymywania
ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V). Zakres rozprawy obok walorów poznawczych posiada
również wartość praktyczną.

Mineralne surowce fosforowe należą do grupy surowców nieodnawialnych i chociaż ich zawartość w skorupie ziemskiej jest niewielka, a perspektywa wyczerpania zasobów odległa, to wiele krajów prowadzi działania zmierzające do tzw. czystszej produkcji m.in. poprzez odpowiedni dobór surowców produkcyjnych. W związku z zaostrzającymi się normami dotyczącymi poziomu zanieczyszczeń emitowanych do środowiska z instalacji przemysłowych wydaje się konieczne prowadzenie badań, mających na celu poszukiwanie nowych rozwiązań technologicznych, bądź modyfikacji istniejących metod produkcji. Mam tu na myśli zmiany parametrów technologicznych w kierunku maksymalnego wykorzystania odpowiednio dobranych surowców, co pozwoli jednocześnie na otrzymanie produktów o dobrej jakości, a także możliwie najlepsze zagospodarowanie odpadów powstających w tym procesie. Każdy z procesów technologicznych powinien być zaplanowany tak, aby był zgodny z zasadami technologicznymi, które określają sposoby najbardziej ekonomicznego prowadzenia produkcji przy maksymalnym wykorzystaniu surowców, minimalnym zużyciu energii, a także uzyskaniu możliwie dużej wydajności produktów z jednostki objętości aparatury.

Kwas fosforowy(V) jest jednym z ważniejszych kwasów nieorganicznych. Wykorzystywany jest głównie do produkcji nawozów, dodatków paszowych, wyrobów chemii gospodarczej, soli i dodatków do żywności. Zdolności produkcyjne kwasu fosforowego(V) na świecie wynoszą ponad 60 mln ton, w Europie około 4 mln ton.

Zagadnienia podjęte przez Doktoranta w recenzowanej rozprawie są istotne, a zaproponowane rozwiązania wpisują się w praktyczną realizację koncepcji zrównoważonego rozwoju w produkcji kwasu fosforowego(V). Tematyka jest bardzo aktualna, a postawiony cel oraz zakres badań jest szczególnie ważny ze względów użytkowych.

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została przedstawiona w formie klasycznej. Praca liczy 132 strony maszynopisu (39 stron stanowi część literaturowa), zawiera 24 tabele (5 tabel w części literaturowej) i 56 rysunków (17 rysunków w części literaturowej) oraz 128 pozycji literaturowych (artykuły, monografie, normy i patenty).

Ponadto praca zawiera: Streszczenie, Wstęp, Cel i zakres pracy, Część literaturową, Część doświadczalną, Propozycję wdrożenia i Wnioski. Rozpoczyna się streszczeniem w języku polskim i angielskim, po spisie treści, części literaturowej i doświadczalnej znajduje się zestawienie cytowanej literatury, spis rysunków i tabel oraz wykaz skrótów.

Rozprawa jest dobrze zredagowana. Została napisana poprawnym językiem, zawiera jednak dosyć liczne potknięcia oraz błędy typograficzne i interpunkcyjne, które nie umniejszają wartości pracy i nie wpływają na jej ocenę merytoryczną.

Część literaturową dysertacji Pan mgr inż. Adam Burkiewicz zestawił w pięciu rozdziałach: (1) Wstęp, (2) Główne surowce stosowane w produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, (3) Produkcja kwasu fosforowego wraz ze stosowanymi metodami, (4) Podstawy fizykochemiczne głównych procesów podczas produkcji kwasu ortofosforowego(V) metodą siarczanową oraz (5) Otrzymywanie kwasu fosforowego w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A.

W ramach przeglądu literaturowego autor zaprezentował informacje dotyczące surowców fosforonośnych z uwzględnieniem surowców wykorzystywanych w ZCH „Police” S.A., a także scharakteryzował metody produkcji kwasu fosforowego(V): termiczną i mokre (ekstrakcja HCl, H₂SO₄, HNO₃). Przedstawił również podstawy fizykochemiczne produkcji EKF, krystalizacji siarczanu(VI) wapnia i filtracji. W rozdziale tym znalazły się także informacje dotyczące rodzaju reaktorów, filtrów i rozwiązań technologicznych stosowanych w produkcji kwasu fosforowego(V). Autor zwrócił uwagę na wady i zalety stosowanych urządzeń. Część literaturową kończy charakterystyka produkcji kwasu fosforowego(V) w GA Z.CH. „Police” S.A., która została potraktowana dosyć marginalnie.

Poza tym część literaturową pracy oceniam pozytywnie. Doktorant zamieścił w niej informacje dotyczące obszernej tematyki produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V).

Analiza literaturowa była główną podstawą do uzasadnienia kierunku badań podjętych w ramach niniejszej rozprawy. Pan mgr inż. Adam Burkiewicz zdefiniował nadrzędny cel oraz zakres badań, który dotyczy opracowania koncepcji składu surowców fosforonośnych,

wykorzystywanych w wybranych instalacjach produkujących kwas fosforowy(V) w GA ZCH „Police” S.A.

Zakres prac realizowanych w ramach rozprawy doktorskiej obejmował:

- określenie stopnia rozkładu wybranych surowców fosforowych,
- charakterystykę otrzymanych ekstrakcyjnych kwasów fosforowych(V),
- oszacowanie strat produkcyjnych fosforu – analiza odpadowego fosfogipsu,
- ocenę efektywności procesu ekstrakcji czterech rodzajów surowców fosforonośnych na dwóch instalacjach produkcyjnych: układ pięciu reaktorów i pojedynczy reaktor,
- sporządzenie bilansu zysku i strat,
- propozycję wdrożenia, uwzględniającą rekomendacje do zastosowania w GA ZCH „Police” S.A.

Część doświadczalną rozprawy doktorskiej rozpoczyna charakterystyka surowców stosowanych w badaniach oraz sposobu prowadzenia procesu. Doktorant wytypował do badań dwie instalacje: PF3 (układ pięciu reaktorów) i PF4 (jeden reaktor). Szczegółowo opisał kolejne etapy procesu w obu instalacjach. W dalszej części (rozdział 3) Doktorant zamieścił krótki opis metodyki badań oraz metod analitycznych zastosowanych do charakterystyki fizykochemicznej analizowanych próbek. W badaniach wykorzystano:

- metodę spektrofotometryczną i wagową do oznaczania zawartości jonów fosforanowych(V),
- metodę objętościową do oznaczania zawartości jonów siarczanowych(VI),
- metodę potencjometryczną do oznaczania zawartości jonów fluorkowych,
- metodę ICP-AES do oznaczania składu fosforytów,
- metodę wagową do oznaczania gęstości kwasu fosforowego(V).

Oznaczano także ciężar nasypowy fosforytów, wilgotność oraz rodzaj i wielkość kryształów fosfogipsu (wykorzystano w tym celu mikroskop świetlny prosty i wiązkę światła spolaryzowanego).

Należy podkreślić, że rozdział ten nie jest zbyt obszerny. Autor bardzo skrótowo potraktował stosowane techniki, bez podawania szczegółów.

W części eksperymentalnej rozprawy Doktorant zaprezentował również omówienie otrzymanych wyników, obliczenia bilansowe, propozycję wdrożenia oraz wnioski.

Część pracy poświęcona wynikom i ich dyskusji stanowi najbardziej obszerny materiał rozprawy.

Doktorant rozpoczął od zaprezentowania wyników badań roztwarzania wytypowanych fosforytów w instalacji wieloreaktorowej (tabele 7, 9, 11, 13) oraz jednoreaktorowej (tabele 8, 10, 12, 14). Dla każdej szarży określał:

- temperaturę pulpy,
- gęstość oraz zawartość P_2O_5 i jonów siarczanowych(VI) w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym(V)
- zawartość wody oraz P_2O_5 w fosfogipsie.

Dokonał analizy i dyskusji uzyskanych wyników pod kątem zmian zawartości oznaczanych składników w EKF, zachodzących w każdej dobie, i jego wpływu na skład powstającego w procesie fosfogipsu.

W tabeli 15 i na rysunku 55 Doktorant zestawiał wszystkie uzyskane wyniki w zależności od rodzaju fosforytu poddawanego ekstrakcji i zastosowanego rozwiązania technologicznego. Otrzymał kwasy fosforowe(V) o stężeniu w zakresie $24,1 \div 26,7\%_{m/m}$ P_2O_5 . Kwasy o wyższym stężeniu uzyskał na instalacji jednoreaktorowej. Odpadowy fosfogips zawierał $1,22 \div 2,05\%_{m/m}$ P_2O_5 . Na podstawie analizy uzyskanych wyników nie znalazł korelacji pomiędzy rodzajem rozkładanego fosforytu a stężeniem kwasu fosforowego(V), zawartością fosforu w fosfogipsie czy typem instalacji.

W rozdziale 5 Autor zaprezentował obliczenia dotyczące efektywności pracy dwóch testowanych instalacji w stosunku do standardów obowiązujących w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A.

Bilans zysku i strat w procesie ekstrakcji czterech surowców fosforonośnych oznaczonych jako: Maroko, Algier, Maroko/Senegal i Algier/Senegal zestawiał w tabelach (16, 18, 20, 22), uwzględniając ilość użytego fosforytu, ilość EKF, wielkość produkcję gipsu oraz dopuszczalne zawartości P_2O_5 w fosfogipsie. Wynik bilansu dotyczącego zażycia ekstrakcyjnego kwasu

fosforowego(V) zamieszczono w tabelach (16, 18, 20, 22). Doktorant uwzględnił w bilansie ilość P_2O_5 w EKF i kwasie zatężonym, zużycie i koszty ciepła oraz ilość wyprodukowanego kwasu.

Otrzymane wyniki pozwoliły na ustalenie najkorzystniejszych finansowo warunków prowadzenia procesu rozkładu surowców fosforonośnych i doprowadziły do opracowania rekomendacji do wdrożenia proponowanych rozwiązań.

Recenzowana rozprawa kończy się poprawnie sformułowanymi wnioskami.

Uważam, że na podstawie uzyskanych wyników Pan mgr inż. Adam Burkiewicz wyciągnął właściwe i konstruktywne wnioski. Przeprowadzone badania i uzyskane na ich podstawie wyniki odpowiednio akcentują znaczenie poznawcze i aplikacyjne rozprawy.

Aby osiągnąć założone cele Autor zaprezentował duży zakres wykonanych prac. Realizacja ich wymagała opanowania umiejętności eksperymentalnych, które Doktorant niewątpliwie posiada.

Analizując poszczególne elementy pracy, a w szczególności wybór tematu oraz uzyskane wyniki jestem przekonana, że oceniana praca zawiera elementy nowości naukowej.

Niemniej jednak, podczas przygotowywania rozprawy Doktorant nie ustrzegł się błędów, i z obowiązku recenzenta pozwolę sobie przytoczyć kilka przykładów:

- praca powinna być staranniej zredagowana pod względem edytorskim,
- strona tytułowa: zgodnie z zasadami po tytule i skrócie mgr w mianowniku nie stawiamy kropki,
- spis treści powinien znaleźć się na początku pracy – streszczenia są również w nim ujęte,
- w całej rozprawie Doktorant używa sformułowania „siarczanów(V), fosforanów(V)” – powinno być „jonów siarczanowych(V), jonów fosforanowych(V)”,
- w pracy stosowany jest również różny styl pisania nazw związków chemicznych np. kwas ortofosforowy(V), kwas fosforowy – na przyszłość zwracam uwagę, aby stosować jednolite i zgodne z nomenklaturą nazwy w całej pracy,
- w rozprawie zdarzały się uchybienia takie jak: powtórzenia słowne w obrębie jednego zdania, niedokończone zdania oraz potoczne sformułowania. Jeśli wyniki będą w



- późniejszym okresie publikowane, należy zwrócić uwagę na te kwestie. np. str. 10 – w zdaniu rozpoczynającym się od „Ma również ogromne oddziaływanie na plonowanie....” słowo roślin jest użyte trzy razy,
- str. 11 – ostatni akapit – o jakie metale chodzi, wcześniej autor pisze tylko o jonach Ca^{2+} ,
 - str. 15 – pojawia się parametr MER, który nie został scharakteryzowany – jaki jest jego sens fizyczny?
 - str. 17 – równanie (5) jest źle zbilansowane; w równaniu (6) nie ma fosforanu(V) amonu, o którym jest mowa w opisie poniżej tej reakcji,
 - niektóre rysunki zamieszczone w rozprawie są słabej jakości,
 - rozdział opisujący otrzymywanie kwasu fosforowego w GA ZCH „Police” S.A. powinien być potraktowany bardziej szczegółowo,
 - str. 48 – powinno być: Część Eksperymentalna
 - akapit 2 i 3 w celu pracy str. 48 zawierają informacje dotyczące produkcji kwasu fosforowego(V) w GA ZCH „Police” S.A. , które nie są celem pracy i powinny się znaleźć w Rozdziale 5,
 - większość danych zawartych w Tabeli 6 znajduje się także w Tabeli 5, można się było do nich odwołać; ponownie pojawia się tu wzór na parametr MER oraz jego wartość w tabeli bez podania jakie ma znaczenie w charakterystyce surowców,
 - str. 49, ostatni akapit – sformułowanie „.....gęstość zawiera się w *okolicach* 1,83-1,84 g/cm³.” jest niefortunne,
 - str. 53
- Rozdział 3.1. – należałoby napisać jaki związek był czynnikiem kompleksującym, a jaki był użyty do redukcji heteropolikwasu molibdenofosforowego do błękitu,
- Rozdział 3.2. – powinno być: Jony fosforanowe(V) w fosforytach oznaczano metodą wagową (a nie masową),
- str. 54 Rozdział 3.3. – czy nazwa wskaźnika jest poprawna? i jaką ilość H_2SO_4 dodajemy do oznaczenia jonów siarczanowych(VI),



- str. 55
- Rozdział 3.8. – jaki cylinder używano do oznaczenia, niestety nigdzie w pracy nie znalazłam wyników ciężaru nasypowego. W jakim celu je wykonywano?
- Rozdział 3.9. – dlaczego do określenia wielkości, rozmiaru i kształtu kryształów użyto tylko mikroskopu polaryzacyjnego? Czy poza mikroskopem, nie brano pod uwagę innych metod do określenia rodzaju, wielkości kryształów i składu fazowego produktów stałych?
- w tabelach zawierających wyniki badań rozkładu fosforytów powinna być dodatkowa kolumna dotycząca liczby porządkowej (dnia w którym prowadzono badanie), ułatwiłoby to porównanie wyników w tabelach i na rysunkach,
- w ilu powtórzeniach były wykonywane analizy składu EKF i fosfogipsu?
- co Autor rozumie przez:
 - str. 49, pierwszy akapit – „.....bardziej *wyrazisty* kształt kryształów.”
 - str. 76, pierwszy akapit – „.....bardziej *ładny* wyraźny kształt rombów...”,
- tabela 8 powinna być przed rysunkiem 23,
- Rys. 27, 32 – brak oznaczenia osi x,
- czym kierował się Doktorant przy wyborze obrazów kryształów z mikroskopu polaryzacyjnego?
- w tabeli 24 kwoty powinny być wyrównane do prawej, a nie wyśrodkowane poprawiałoby to znacznie jej czytelność,
- str. 118 – pierwszy wniosek – użycie słowa „ewakuowany” w odniesieniu do fosfogipsu nie jest zbyt fortunne,
- w pracy rysunki ilustrujące kryształy fosfogipsu mają inne podpisy niż w spisie. Te w spisie rysunków są bardziej szczegółowe i poprawniejsze,
- w pracy są 24 tabele a w spisie 23,
- spis skrótów stosowanych w pracy – są wymienione tylko 3, w pracy jest ich znacznie więcej.

Na koniec, chciałabym podsumować działalność naukową Pana mgr. inż. Adama Burkiewicza, szkoda że informacje na ten temat nie zostały załączone do pracy. Doktorant jest współautorem trzech publikacji w czasopiśmie Przemysł chemiczny, jedna z nich dotyczy tematyki poruszonej

w rozprawie. Brał także udział w czterech konferencjach krajowych i jest współautorem trzech prac w materiałach konferencyjnych.

Recenzowana rozprawa doktorska mgr. inż. Adama Burkiewicza ma duże znaczenie aplikacyjne z uwagi na walory ekonomiczne i środowiskowe. Doktorant posiada odpowiednią wiedzę i umiejętności do prowadzenia badań naukowych. Zaplanował i przeprowadził liczne eksperymenty, które pozwoliły na wytypowanie najkorzystniejszych surowców do otrzymywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V). Praca ma charakter wdrożeniowy i jej wyniki powinny znaleźć zastosowanie na wytypowanych instalacjach w GA ZCH „Police” S.A. Doktorant posiada odpowiednie przygotowanie do rozwiązania postawionych problemów, co wykazał w rozprawie doktorskiej. Recenzowaną pracę oceniam pozytywnie.

Stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Adama Burkiewicza zatytułowana „*Badania procesu otrzymywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w zależności od sposobu rozkładu surowców fosforowych*” **spełnia wszystkie wymogi** określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z dnia 16 kwietnia 2003 r. wraz z późniejszymi zmianami).

Wnioskuje zatem do Wysokiej Rady Naukowej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr. inż. Adama Burkiewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Urszula Kiełkowska