



Wydział Chemiczny, 50-370 Wrocław Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
tel.(071) 320-22-92, fax (071) 322-35-03
Katedra Inżynierii Bioprocusowej, Mikro i Nanoinżynierii (K-21)
ul. C. Norwida 4/6, 50-373 Wrocław

Dr hab. inż. Krystyna Hoffmann, prof. uczelni
ul. C. Norwida 4/6, 50-373 Wrocław, tel. (071) 320-20-65
e-mail: krystyna.hoffmann@pwr.edu.pl

Wrocław, 17 sierpnia 2022 roku

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Edyty Zielińskiej

pt. „Opracowanie technologii wytwarzania polifosforanów(V)amonu z wykorzystaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i nawozów płynnych”

wykonanej pod kierunkiem promotora prof. dr hab. Barbary Grzmil oraz promotora pomocniczego dr inż. Moniki Zienkiewicz w Katedrze Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

Podstawą opracowania recenzji jest Uchwała Komisji Doktorskiej wyznaczonej przez Senat Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 05.07.2022 r.

Opis rozprawy doktorskiej - aktualność tematu, cel i teza rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Edyty Zielińskiej powstała w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Ma charakter pracy naukowo-badawczej i dotyczy aktualnych i bardzo ważnych problemów gospodarczych, ochrony środowiska, a także związanych z zapewnieniem żywności dla ciągle powiększającej się populacji ludności. Ze względów prawno-formalnych powiązana jest z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.)

Europejskie i polskie programy z obszaru tematyki rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Edyty Zielińskiej wytyczają konkretne, coraz bardziej rygorystyczne i rozłożone na poszczególne lata, wymagania odnośnie zawartości metali ciężkich w wodach, ściekach, glebie, stosowanych nawozach, produktach chemii gospodarczej itp. Zawarte w dokumentach prawnych ograniczenia wynikają z zastosowania zasad Zrównoważonego Rozwoju, którego sygnatariuszem jest także Polska. Mając na uwadze podstawowe założenia równowagi

między Ekologią – Ekonomią – Przyzwoleniem Społecznym można stwierdzić, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Edyty Zielińskiej ma, oprócz naukowego, również aspekt użyteczny i wpisuje się w rozwój nowych, przyjaznych środowisku technologii nawozowych preparatów przemysłowych.

Celem praktycznym recenzowanej rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Edyty Zielińskiej było wykonanie opracowań, badań, eksperymentów mających wykazać wdrożeniowe aspekty proponowanych rozwiązań technologicznych.

Opis rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska, łącznie ze streszczeniem, spisem treści, wykazem stosowanych skrótów, rysunków, tabel, cytowanego piśmiennictwa, wykazu prac naukowych liczy 189 stron, 59 tabel, 53 rysunki. Opiniowana praca została zredagowana w sposób tradycyjny. Składa się z części literaturowej – 51 stron, celu i zakresu pracy – 2 strony oraz części doświadczalnej – 117 stron, propozycji wdrożenia wyników badań – 2 strony, wnioski – 3 strony.

Część literaturowa liczy 34 strony w tym 5 tabel i 9 rysunków. Podzielona została na 6 części: wstęp, rola składników odżywczych w nawozach, charakterystyka nawozów płynnych, wykorzystanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego do otrzymywania nawozów płynnych, czynniki kompleksujące i ich trwałość oraz polifosforany(V) jako czynniki kompleksujące. Przegląd literaturowy liczy 169 pozycji. Są to publikacje, patenty, monografie, książki, opracowania naukowo-badawcze, opracowania własne oraz zleczone innym jednostkom badawczym przez GA ZCh Police, ustawy, normy.

W nienumerowanym rozdziale „Streszczenie” i „Abstract” doktorantka zaprezentowała w sposób skrótowy układ oraz poszczególne etapy swojej rozprawy doktorskiej.

Rozdział 1 części literaturowej „Wstęp” dotyczy uzasadnienia wyboru tematyki oraz ogólnego przedstawienia problemu rozwoju i modernizacji technologii nawozowych ze szczególnym zaznaczeniem roli nawozów płynnych.

Rozdział 2 „Rola składników odżywczych w nawozach” to zestawienie informacji literaturowych o znaczeniu składników odżywczych dla roślin, zarówno makroskładników biogennych jak i mikroskładników, stosowanych w formulacjach nawozowych.

Rozdział 3 „Charakterystyka nawozów płynnych” zawiera obowiązujące definicje nawozów płynnych oraz zasady ich podziału na nawozy zawieszinowe i klarowne. Doktorantka w tym rozdziale zamieściła także opis korzyści wynikających z zastosowania nawozów płynnych w rolnictwie i ogrodnictwie.

Rozdział 4 „Wykorzystanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego do otrzymywania nawozów płynnych” zawiera informacje o nawozach płynnych opartych na bazie polifosforanu(V) amonu, jego właściwościach i strukturze. W ramach rozdziału przedstawiono modyfikacje i metody otrzymywania kwasu polifosforowego(V) :

- poprzez rozpuszczanie stałego P_2O_5 w roztworze kwasu ortofosforowego(V), zatężanie tzw. termicznego kwasu ortofosforowego(V),
- zatężanie ekstrakcyjnych kwasów fosforowych poprzez wykorzystanie jako źródła ciepła gorących gazów o temp. 600^0-700^0C ,
- metodą elektrochemiczną poprzez wykorzystanie wyparek wyposażonych w odpowiednie elektrody dostarczające ciepła,
- poprzez wykorzystanie metod z zastosowaniem mikrofal.

Zamieszczono również ogólne dane o badaniach wpływu pH, zanieczyszczeń i czasu na hydrolizę i jakość otrzymanych skondensowanych polifosforanów i otrzymanych na ich bazie nawozów płynnych.

W produkcji ekstrakcyjnego kwasu ortofosforowego(V) jak i na jego bazie kwasów polifosforowych(V) istotną rolę odgrywają zastosowane w celu ich pozyskania surowce

fosforowe oraz sposób ich wykorzystania w produkcji, uwzględniający zawartość zanieczyszczeń takich jak: wapń, żelazo, glin, krzem, substancja organiczna, chlor, a także limitowane przepisami o stosowaniu nawozów fluor, metale ciężkie - As, Pb, Hg, głównie kadm.

Rozdział 5 „Czynniki kompleksujące i ich trwałość” zawiera ogólne informacje literaturowe o substancjach kompleksujących mikroelementy. Wymieniono rodzaje substancji w podziale na kwasy organiczne, chelaty oparte na EDTA, kwas nitrylotriooctowy (NTA), ligninosulfoniany, aminokwasy oraz polifosforany. Przedstawiono wzór chemiczny kompleksowania oraz szeregi dwuwartościowych mikroelementów nawozowych zestawione z uwagi na liczbę koordynacyjną powstającego chelatu. Szereg anionów chelatorów przedstawiono tzw. „szeregiem spektrochemicznym” według rosnącego natężenia pola elektrycznego.

Rozdział 6 „Polifosforany(V) jako czynniki kompleksujące mikroelementy” jest bardzo ważny dla celu realizowanej rozprawy doktorskiej. Zawiera informacje o właściwościach nawozów na bazie polifosforanów, wpływie pH, zanieczyszczeń jonami glinu, żelaza, magnezu na ich sekwestrację, stabilizację roztworów. Dane zostały poparte wartościami warunkowych stałych trwałości piro i tripolifosforanów.

W podrozdziale 6.1. przedstawiono metody otrzymywania skondensowanych fosforanów $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – tripolifosforanu(V) sodu - TPFS, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – tripolifosforanu(V) potasu oraz polifosforanu(V) cynku w postaci rozpuszczalnych form piro $[\text{ZnHP}_2\text{O}_7]^-$ i $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]^{2-}$.

W podrozdziale 6.2. przedstawiono metody otrzymywania polifosforanu(V) amonu. Przedstawiono metodę otrzymywania kwasu polifosforowego(V) stosowaną w Instytucie Sieci Badawczej Łukasiewicz INCh oraz metody otrzymywania na jego bazie plifosforanu(V) amonu o składzie NP 10-34 i 11-37. Przytoczono również podobny schemat koncepcji otrzymywania polifosforanów(V) amonu, ale z wykorzystaniem reaktora rurowego i następnie odparowaniem stopu w zbiorniku-wymienniku ciepła, gdzie wprowadzany jest również ciekły amoniak, w temp. 80°C . Alternatywna technologia opracowana przez amerykańską firmę TVA opiera się na reakcji kwasu ortofosforowego(V) 54% mas. P_2O_5 z amoniakiem. Otrzymany nawóz charakteryzuje się pH 6 i składem NP = 9-32 a 25 % P_2O_5 występuje w postaci polifosforanów.

„Cel i zakres pracy” został przedstawiony w osobnym rozdziale 7. Zasadniczym sposobem otrzymywania polifosforanu(V) amonu jest zastosowanie w produkcji czystego kwasu ortofosforowego(V) otrzymanego w tzw. procesie termicznym lub z ekstrakcyjnego kwasu ortofosforowego(V) bazującego na rozkładzie stosunkowo czystego surowca apatytowego. Głównym, alternatywnym w stosunku do wymienionych wyżej sposobów, celem rozprawy doktorskiej było określenie możliwości zastosowania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) z rozkładu kwasem siarkowym(VI) fosforytów pochodzenia osadowego, produkowanego w Z.Ch. Police S.A. w technologii polifosforanu(V) amonu oraz mikroelementowych nawozów płynnych. Badania obejmowały:

- określenie wpływu zanieczyszczeń na proces otrzymywania kwasu polifosforowego(V),
- otrzymanie roztworu polifosforanu(V) amonu z otrzymanych kwasów polifosforowych(V),
- opracowanie stabilnych formułacji klarownych, mikroelementowych nawozów płynnych NP i NPK na bazie polifosforanu(V) amonu,
- określenie stabilności wytworzonych preparatów mikroelementowych w czasie, uwzględniając w badaniach przebieg procesu hydrolizy poprzez zawartość form skondensowanych,
- opracowanie bilansu masowego i cieplnego oraz określenie kosztów produkcji polifosforanu(V) amonu dla zaproponowanego wariantu produkcji,
- ocenę rolniczą zaproponowanych preparatów mikroelementowych na bazie polifosforanu(V) amonu w nawożeniu dolistnym i doglebowym.

Część doświadczalna pracy składa się z 6 rozdziałów obejmujących charakterystykę stosowanych substratów, stosowane metody analityczne, sposób prowadzenia doświadczeń, omówienie przeprowadzonych doświadczeń, bilans masowy i cieplny otrzymywania nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu, ocenę przydatności otrzymanych nawozów w badaniach wazonowych. Podsumowaniem prowadzonych badań jest propozycja wdrożenia wyników w warunkach GA ZCh Police S.A. oraz wnioski.

W rozdziale 8. „Charakterystyka stosowanych substratów” zamieszczono nazwę zakładów produkujących stosowane w doświadczeniach odczynniki chemiczne oraz charakterystykę fizykochemiczną zastosowanych w eksperymentach doświadczalnych ekstrakcyjnych kwasów fosforowych(V) produkowanych w Zakładach Chemicznych Police. W tabelach ze składem fizykochemicznym stosowanych ekstrakcyjnych kwasów fosforowych(V) uwzględniono pochodzenie surowca fosforowego, a także udział poszczególnych surowców, przy stosowaniu ich mieszanin. W badaniach dehydratacji zastosowano również ekstrakcyjny kwas fosforowy po usunięciu kadmu metodą strącenia.

Rozdziale 9 „Stosowane metody analityczne”- założony cel rozprawy doktorskiej Doktorantka zrealizowała stosując, oprócz metod tradycyjnych miareczkowych, spektrofotometrycznych czy potencjometrycznych, metodę emisyjnej spektrometrii ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-OES). Do zastosowanych metod badawczo-analitycznych przyswajalności składników odżywczych można także zaliczyć wykonane badania wazonowe.

Rozdział 10 „Sposób prowadzenia doświadczeń” obejmuje wytwarzanie kwasu polifosforowego(V) oraz polifosforanów(V) amonu w skali laboratoryjnej okresowej i w układzie ciągłym oraz technologii fosforanów skondensowanych z mikroelementami o niskiej i wysokiej zawartości fosforu. Opisano także sposób wytwarzania, w skali laboratoryjnej, nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu z dodatkiem roztworów saletrzano-mocznikowych (RSM).

Proces wytwarzania kwasu polifosforowego(V) zrealizowano stosując modelowy kwas ortofosforowy(V) o czystości odczynnikowej i założonym stężeniu P_2O_5 , który uzupełniano założoną ilością zanieczyszczeń Fe, Al, Mg występujących w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym(V). Badania prowadzono w specjalnie skonstruowanym piecu elektrycznym w skali kilku gram oraz dla otrzymywanych w skali laboratoryjnej polifosforanów(V) amonu, w reaktorze z możliwością ogrzewania przeponowego, w ilości kilkudziesięciu gram. W ramach badań testowano parametry procesowe takie jak: czas procesu dehydratacji i temperaturę. Analogiczne badania wykonano stosując EKF otrzymane z surowców fosforowych Maroko, Algier, Izrael, Senegal, mieszanin surowców Senegal-Maroko 50:50, 20:80, 10:90, Algier-Senegal 50:50, Maroko-Algier-Senegal 70:15:15 oraz Maroko-Senegal po uprzednim usunięciu kadmu. Zawartość zanieczyszczeń Fe, Mg, Al oceniano biorąc pod uwagę, wcześniej zdefiniowany, wskaźnik MER i MER*. Proces kondensacji kwasu fosforowego(V) prowadzono w założonych temperaturach $200^{\circ}C$, $250^{\circ}C$ i $300^{\circ}C$. Otrzymywanie polifosforanów(V) amonu w układzie ciągłym zostało zrealizowane w ramach projektu NCBiR „Opracowanie technologii wytwarzania nowego typu nawozów płynnych w oparciu o surowce fosforonośne pochodzenia osadowego” przy współpracy z INSch Sieć Badawcza Łukasiewicz. Technologia ta zakłada wykorzystanie do kondensacji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego trójsekcyjnej wyparki elektrotermicznej. Do otrzymywania polifosforanu(V) amonu zastosowano 25% mas. roztwór wody amoniakalnej i kwas polifosforowy(V) z EKF otrzymanego na bazie mieszaniny fosforytów Maroko-Senegal 90:10.

Nawozy płynne NP i NPK o niskiej zawartości fosforu 3% mas. P_2O_5 z mikroelementami zostały otrzymane na bazie polifosforanu(V) amonu. Składy nawozów obejmowały dla NP 3 formułacje, a dla NPK 2 formułacje. Założoną w składzie zawartość azotu (0,84 lub 11% mas. N) uzupełniano mocznikiem, a potasu siarczanem(VI) potasu lub KCl. Jako źródło fosforu zastosowano polifosforany(V) amonu na bazie surowca Maroko lub Izrael. Odczyn

roztworów regulowano do wartości pH 4,5–6 stosując HCl lub NaOH. W formulacjach nawozowych zastosowano jako mikroelementy siarczan(VI) Cu(II) (200-400ppm), Zn(II) (100-200ppm), Mn(II) (200-400ppm).

Nawozy płynne NP i NPK o wysokiej zawartości fosforu wytworzono o składzie 25-30% mas. P₂O₅ z dodatkiem siarczan(VI) cynku(II) w ilości 1-3% mas., o zawartości 22-30% mas. P₂O₅ z dodatkiem miedzi(II) w ilości 1,6-2,4% mas. oraz 32-35% mas. P₂O₅ z dodatkiem 0,2 - 0,6 %mas. manganu. Jako źródło fosforu wykorzystano wcześniej otrzymany polifosforan(V) amonu.

Zbadano również możliwość wytwarzania nawozów na bazie APP-RSM zakładając w 6 formulacjach APP od 4 do 81% mas., RSM 28 od 19-96% mas. azotu od 15 do 27% mas. Zawartość P₂O₅ w tak założonych formulacjach wynosiła od 1,5 do 30 % mas..

Rozdział 11 „Omówienie przeprowadzonych doświadczeń” zawiera otrzymane wyniki badań i doświadczeń opracowane w postaci tabel i wykresów, uzupełnione wnioskami dla eksperymentów opisanych i zaplanowanych w rozdziale 10.

Rozdział 12 „Bilans masowy i cieplny otrzymywania nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu” został opracowany dla nawozu NP 10-34 na bazie polifosforanu(V) amonu otrzymanego w procesie dehydratacji EKF realizowanego w temperaturze 320⁰C. Opracowanie bilansów poprzedza schemat koncepcji technologicznej.

Założono czas pracy instalacji 300 dni w roku, wydajność instalacji 10000 Mg/rok nawozów NP 10-34. Wymagania jakościowe dla surowców przyjęto

- na podstawie Karty Wymagań Jakościowych EKF o stęż. 52% mas. P₂O₅ (0,2% mas. F, 4,0% mas. SO₄, MER 4-5%, MER* 2,5-3%, gęstość 1,6 g/cm³, zawartość części stałych poniżej 1% obj.),

- wymagania jakościowe dla kwasu polifosforowego(V) – 76% mas. P₂O₅ całk., 17,3% mas. P₂O₅ formy orto, 54,7% mas. P₂O₅ formy poli, udział polifosforanów(V) 76%, fluoru 0,01%mas.F, gęstość 2-3 g/cm³,

- wymagania jakościowe dla roztworu amoniaku zawartość NH₃ 24-24,9% mas., gęstość 0,91 g/cm³,

Założono straty P₂O₅ w procesie dehydratacji na poziomie poniżej 2% mas. w stosunku do wprowadzonego, a straty NH₃ w procesie amonizacji na poziomie 4,5 % mas.

Bilans masowy opracowano dla 1 Mg produktu NP 10-34, zawartości fluoru 0,06% mas. i udziale polifosforanów(V) wynoszącym 76%.

Bilans cieplny opracowano dla założenia, że polifosforany(V) będą występowały głównie w formie piro. Równania reakcji to dehydratacja kwasu ortofosforowego(V) do formy pirofosforowej(V), a następnie amonizacja wodą amoniakalną. W opracowaniu ujęto entalpię substratów lub produktów, molową entalpię reakcji chemicznych, entalpię reakcji chemicznych, średnie ciepło właściwe mieszanin, temperaturę strumieni EKF 52% mas. P₂O₅ – 20⁰C, wody technologicznej- 20⁰C, kwasu polifosforowego(V) po dehydratacji- 320⁰C, kwasu polifosforowego(V) w reakcji amonizacji-30⁰C, woda amoniakalna- 20⁰C, produkt NP 10-34 - 20⁰C, opary z dehydratacji – 320⁰C, opary z amonizacji – 40⁰C, temp. pary grzewczej – 360⁰C, temp. wody chłodzącej – 15⁰C.

Obliczony bilans cieplny wynosił dla procesu dehydratacji 3422,44 MJ/h, dla chłodzenia kwasu polifosforowego(V) 1059,89MJ/h, dla procesu amonizacji 2268,4 MJ/h.

Koszt wytworzenia roztworu NP 10-34 obliczony na podstawie bilansów masowego i cieplnego, wskaźników zużycia surowców i mediów oszacowano na poziomie 1793,26 zł/1Mg produktu.

Rozdział 13 „Ocena przydatności otrzymanych nawozów w badaniach wazonowych” został opracowany na podstawie zleconych badań Wydziałowi Kształtowania Środowiska i Rolnictwa ZUT w Szczecinie. Do badań wytypowano dwa płynne preparaty na bazie polifosforanu(V) amonu o udziale polifosforanów(V) 75 i 50%. Nawozy zawierały mikroelementy Zn(II), Cu(II) i Mn(II). Jako preparat porównawczy zastosowano

mikroelementowy nawóz INSOL U, oparty na EDTA, charakteryzujący się podobnym składem. Badania wykonano w skali wazonowej w hali Wwegetacyjnej. Jako rośliny testujące wybrano rzodkiewkę i sałatę. Badane nawozy zostały podane dolistnie i doglebowo. Z porównania wyników badań masy roślin przy nawożeniu dolistnym i doglebowym można oszacować, że zastosowanie nawożenia dolistnego pozwala uzyskać 1,5-2 razy korzystniejsze rezultaty. Masy liści testowanych roślin były zbliżone z wynikami osiągniętymi przez stosowanie nawozu INSOL U natomiast masa główki kapusty była wyższa dla preparatów opartych na polifosforanach(V).

Rozdział 14 „Propozycja wdrożenia wyników badań” powiązany jest z charakterem wykonywanej rozprawy doktorskiej tzw. „doktoratem wdrożeniowym”. Doktorantka oceniła możliwość wykorzystania uzyskanych wyników w warunkach GA ZCh Police S.A. W ramach badań określono podstawowe parametry, które należy wziąć pod uwagę w realizacji przemysłowej projektu wytwarzania specjalistycznych mikroelementowych nawozów płynnych na bazie polifosforanu(V) amonu otrzymanego na bazie EKF produkowanego w ZCh Police. W trakcie badań określono wymagania jakościowe w stosunku do EKF, stosunek molowy czynnika kompleksującego do mikroelementu w celu uzyskania preparatu klarownego, warunki i czas przechowywania uzyskanego nawozu płynnego na bazie polifosforanów(V) z mikroelementami oraz przydatność agronomiczną. W ramach badań możliwych do wykorzystania w pracach wdrożeniowych sporządzono także bilanse masowy i cieplny oraz wstępnie oszacowano koszt jednostkowy produktu.

Rozdział 15 „Wnioski” obejmuje podsumowanie i oszacowanie wyników badań związanych z:

- dehydratacją kwasu ortofosforowego(V) w skali laboratoryjnej (7 wniosków szczegółowych),
- otrzymywaniem polifosforanu(V) amonu w skali laboratoryjnej (4 wnioski szczegółowe),
- wytwarzaniem nawozów NP i NPK z mikroelementami zawierających polifosforany(V) (2 wnioski szczegółowe),
- oceną nawozów na bazie APP- RSM,
- oceną plonowania nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu, NPK 12-4-6 z mikroelementami w badaniach rolniczych wazonowych (2 wnioski szczegółowe),
- oceną stabilności uzyskanych kwasów polifosforowych(V) oraz roztworów nawozowych (4 wnioski szczegółowe).

Podsumowaniem efektów pracy jest opinia, że przedstawione w pracy wyniki badań stanowią wytyczne w produkcji oraz magazynowaniu nawozów płynnych NP i NPK z mikroelementami na bazie kwasu polifosforowego(V) otrzymanego w procesie dehydratacji produkowanego w firmie EKF.

Ocena merytoryczna

Doktorantka, Pani mgr inż. Edyta Zielińska, wykonała założony cel realizacyjny swojej rozprawy doktorskiej. Wysoko oceniam poziom naukowy wykonanych eksperymentów i prac badawczych zamieszczonych w rozprawie. Część prac badawczych była zlecona na zewnątrz firmy zatrudniającej Doktorantkę. W badaniach wykorzystano wysokiej jakości sprzęt i aparaturę pomiarową wymagającą dużego doświadczenia w interpretacji wyników i wyciąganiu na ich podstawie wniosków. Sprawnie dla wykonanych badań empirycznych uzasadniała znaczenie poszczególnych parametrów. Wyniki badań zostały zamieszczone w 4 publikacjach w czasopiśmie z *Listy Filadelfijskiej* oraz w 4 publikacjach w materiałach konferencyjnych.

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

- W rozdziale 5 Doktorantka nieprawidłowo opisała wzór chemiczny kompleksowania. Jonem centralnym jest anion ligandu kompleksonu L natomiast M to kation metalu. Brakuje wzorów na stałe trwałości powstawania kompleksów ligandów z kationami metali dwu i trójwartościowymi typu ML , ML_2 , M_2L oraz połączeń typu MH_nL , MH_nL_2 , M_2H_nL tworzących się w środowisku kwaśnym (czyli kwasu ortofosforowego(V) i polifosforowego(V)) i $MLOH$, $M_2L(OH)$ w środowisku zasadowym. Stałe te mają istotne znaczenie tworzenia trwałych, stabilnych połączeń z mikroelementami. Wartości stałych trwałości kompleksów mają również znaczenie ekologiczne z punktu widzenia biodegradacji. Jedynie kompleksy metali o stałych trwałości poniżej 10^{-14} są transportowane do wnętrza komórek, które w następstwie powodują wzmożony rozwój roślin i eutrofizację zbiorników wodnych. (B.Nowak, H.Xue, L.Sigg, Environmental Science and Technology, 31 (1997), 866-872, M. Bucheli-Witschel, T.Egli, FEMS Microbiology Reviews, 25 (2001), 69-106)

Brakuje wyników pomiarów wskazujących na stopień skompleksowania mikroelementów przez polifosforany(V), podano tylko udział form poli, co nie jest jednoznaczne ze stopniem skompleksowania. Według Rozporządzenia 2021/1768 oraz Rozporządzenia (UE) 2019/1009 istnieje wymóg podawania zawartości procentowej każdego mikroskładnika pokarmowego schelatowanego przez każdy czynnik chelatujący i każdego mikroskładnika pokarmowego skompleksowanego przez każdy czynnik kompleksujący. Produkty zawierające mikroskładniki pokarmowe mogą zawierać mieszaninę czynników chelatujących, czynników kompleksujących lub obu tych czynników. W takich przypadkach dostępne metody analityczne nie mogą pomóc w określeniu dokładnej zawartości procentowej każdego mikroskładnika pokarmowego schelatowanego lub kompleksowanego przez każdy poszczególny czynnik. Sugeruje się zmienić rozporządzenie (UE) 2019/1009, aby umożliwić producentowi spełnienie tych wymogów, a tym samym ułatwić mu dostęp do rynku wewnętrznego w przypadku gdy deklarowane mikroskładniki pokarmowe są schelatowane przez czynniki chelatujące, zakres pH gwarantujący akceptowalną stabilność. Prawo sugeruje wykorzystanie w tym celu metody analitycznej umożliwiającej prawidłowe określenie stopnia skompleksowania/schelatowania danego mikroelementu, ale nie narzuca w jaki sposób to wykonać. Wydaje się że celowe byłoby zastosowanie metod chromatograficznych HPLC lub chromatografii par jonowych w przypadku oceny produktów handlowych, a w pracach badawczych można stosować w przypadku braku odpowiedniej aparatury np. metody polarograficzne.

W metodach analitycznych nie zostały zamieszczone wszystkie sposoby analiz chemicznych wykorzystywane w rozprawie doktorskiej. Brakuje np. metod oznaczania form pirofosforanów(V) w kwasie polifosforowym(V) czy ortofosforowym(V).

Ze względu na charakter rozprawy doktorskiej tzw. „doktorat wdrożeniowy” brakuje rozszerzenia i podkreślenia charakteru utylitarnego pracy. Na str. 156 rozdział 12 zamieszczono wykorzystywany w celach bilansowych schemat ideowy otrzymywania nawozu NP 10-34, ale jest on stosunkowo uproszczony. Nie zamieszczono wszystkich parametrów procesowych i np. sposobu dozowania mikroelementów.

Uważam również, że brakuje schematu ciągu aparaturowego wykorzystującego do otrzymywania płynnego mikroelementowego nawozu na bazie polifosforanu(V) amonu istniejące już w firmie rozwiązania technologiczne oraz propozycji uzupełnień i modernizacji w tym zakresie.

Wydaje się celowe, z uwagi na dalsze prace wdrożenie, opracowanie na tym etapie Studium Możliwości Realizacji Projektu (Studium Feasibility) oraz ze względów pozyskiwania zezwoleń środowiskowych oraz Rozporządzenia REACH, wykonanie analizy LCA.

Nie podano daty obliczeń kosztów wytworzenia roztworu NP 10-34 co w obecnej, zmiennej i niestabilnej sytuacji finansowej kraju jest bardzo istotne i wskazuje na konieczność

zastosowania w dalszych opracowaniach, wymienionych powyżej, metod UNIDO – Przemysłowych Studiów Przedinwestycyjnych i Cyklu Projektu Inwestycyjnego oraz ostatecznej wersji studium Feasibility projektu.

Najważniejsze osiągnięcia Doktorantki

Recenzowana praca zawiera zarówno elementy poznawcze i naukowe jak i sugestie wykorzystania wyników w przemyśle. Wskazuje na opanowanie warsztatu badawczego i biegłości w stosowaniu i interpretacji wyników metod analitycznych w praktyce. Jest oryginalnym sposobem zastosowania w GA ZCh Police S.A. technologii mikroelementowych nawozów płynnych opartych na polifosforanach (V).

Doktorantka udowodniła, poprzez przeprowadzenie szeregu eksperymentów badawczych, że założony cel główny rozprawy doktorskiej jakim było określenie możliwości zastosowania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) z rozkładu kwasem siarkowym (VI) fosforytów pochodzenia osadowego, produkowanego w Z.Ch. Police S.A. w technologii polifosforanu(V) amonu oraz nawozów płynnych mikroelementowych jest możliwy i daje szansę na wykorzystanie praktyczne w zakładach fosforowych produkujących EKF.

Do ważnych wyników badań należy opracowanie bilansu masowego i cieplnego w rozbiciu na realizowane procesy, określenie wpływu czasu na stabilizację i powiązaną z nią hydrolizę produktów, wykonanie badań wazonowych z otrzymanymi formułacjami nawozowymi. Dane te można wykorzystać w celach użytkowych w projektowaniu ciągów technologicznych, a także w nowych, naukowych opracowaniach w podobnych technologiach przemysłowych.

Uwagi redakcyjne

Praca została zredagowana poprawnie, wykresy i tabele są czytelne, zawiera wszystkie rozdziały wymagane w rozprawach doktorskich.

W trakcie czytania rozprawy zauważyłam sporo błędów literowych i stylistycznych. Nie chcę ich tutaj przytaczać, praca jest bardzo obszerna, prześlę ją Doktorantce w terminie późniejszym. Nie wnoszą one nic do merytorycznej oceny pracy

Ocena końcowa

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska **mgr inż. Edyty Zielińskiej pt. „Opracowanie technologii wytwarzania polifosforanów(V) amonu z wykorzystaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i nawozów płynnych”** spełnia wymagania formalne i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.).

Rozprawa doktorska mgr inż. Edyty Zielińskiej powstała w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Pani mgr inż. Edyta Zielińska jest pracownikiem Grupy Azoty Zakłady Chemiczne Police S. A. a doktorat ma charakter tzw. „doktoratu wdrożeniowego” bazującego na doświadczeniu zawodowym i realizowanych badaniach własnych powiązanych z tematyką rozprawy. Głównym celem rozprawy doktorskiej było określenie możliwości zastosowania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) z rozkładu kwasem siarkowym (VI) fosforytów pochodzenia osadowego, produkowanego w Z.Ch. Police S.A. w technologii polifosforanu(V) amonu oraz nawozów płynnych. Przedstawiona rozprawa stanowi oryginalne, poparte badaniami naukowymi, rozwiązanie otrzymywania kwasu polifosforowego(V) polifosforanów(V) amonu i mikroelementowych nawozów płynnych z wykorzystaniem

ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Dogłębne i szczegółowe rozważania odnośnie otrzymanych wyników, a także wykorzystanie nowoczesnych metod badań wskazują na dużą wiedzę teoretyczną i praktyczną Pani mgr inż. Edyty Zielińskiej oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Doktorantka jest również współautorką, wymaganych przez ustawę z dnia 20 lipca 2018r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*, publikacji naukowych w czasopiśmie z *Listy Filadelfijskiej*. Dodatkowym atutem pracy jest powiązanie wyników naukowo-badawczych z opracowaniami technologicznymi umożliwiającymi wdrożenie technologii w przemyśle nawozowym.

Wnoszę do Komisji Doktorskiej wyznaczonej przez Senat Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie Pani mgr inż. Edyty Zielińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

K. Hoffmann