

Puławy, 18.08.2022

dr hab. Piotr Rusek
Sieć Badawcza Łukasiewicz-
Instytut Nowych Syntez Chemicznych
Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A
24-110 Puławy

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Edyty Zielińskiej nt..” Opracowanie technologii wytwarzania polifosforanów(V) amonu z wykorzystaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i nawozów płynnych.”

Recenzja została opracowana na zlecenie Dziekana Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 06.07.2022 r., w związku z uchwałą Komisji Doktorskiej, wyznaczonej przez Senat Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 05.07.2022 r. o powołaniu mnie na recenzenta w postępowaniu o nadanie stopnia doktora mgr inż. Edycie Zielińskiej w dziedzinie nauk inżynieryjno – technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska wykonana została na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Barbary Grzmil.

Przemysł nawozowy jest ważnym sektorem przemysłu chemicznego na świecie i w Polsce. Podstawę przemysłu nawozowego stanowią duże zakłady chemiczne zaliczane do przedsiębiorstw tzw. wielkiej syntezy chemicznej wytwarzające nawozy azotowe, fosforowe, potasowe i wieloskładnikowe. Drugą grupę stanowią mniejsze przedsiębiorstwa produkujące głównie nawozy płynne przeznaczone do dolistnego nawożenia roślin. W Polsce wytwarza się około 20% nawozów azotowych i 18% nawozów fosforowych produkowanych w Unii Europejskiej. Pod względem produkcji nawozów azotowych Polska zajmuje trzecie miejsce po Rosji i Ukrainie oraz drugie po Rosji w produkcji nawozów fosforowych. Produkcja krajowa nawozów mineralnych w przeliczeniu na czysty składnik w latach 2012-2017 wyniosła od 2,51 do 2,96 mln ton. Fosfor (P) jest niezbędny do życia i rozwoju wszystkich organizmów. W przeciwieństwie do innych życiodajnych pierwiastków – węgla, wodoru,

tłenu i azotu, obieg fosforu tylko w niewielkim zakresie obejmuje atmosferę i ogranicza się głównie do ekosystemów wodnych i lądowych. Niedobór fosforu ogranicza rozwój roślin i zwierząt, natomiast nadmiar fosforu nie jest szkodliwy dla organizmów żywych, a wręcz odwrotnie sprzyja zwiększaniu produkcji biomasy, co zwiększa żyzność systemu – eutrofizację, która zakłóca równowagę w ekosystemach wodnych, a w ekosystemach lądowych ogranicza bioróżnorodność. Ujemne skutki nadmiaru fosforu są szczególnie widoczne w ekosystemach wodnych, co prowadzi do powstawania osadu dennego i powstawania warunków bez tlenowych. W Polsce w ostatnich latach notuje się stały wzrost zużycia nawozów płynnych, opartych głównie na RSM. Prowadzone są prace nad wprowadzaniem dodatkowych składników wśród , których jest min. APP (polifosforan (V) amonu). APP (polifosforan amonu) jest wodnym roztworem fosforanu amonu, zawierającym dwa składniki pokarmowe: azot i fosfor w proporcjach 11 % N-37% P₂O₅. Azot obecny w postaci orto i polifosforanów, jest w pełni przyswajalny. APP jest nawozem o szybkim i skutecznym działaniu, przeznaczonym do przedsiewnego i pogłównego nawożenia dla wszystkich upraw, we wszystkich regionach, polecany szczególnie na gleby wapienne. APP zawierający wszystkie niezbędne składniki pokarmowe ma wyraźną przewagę - w porównaniu z nawozami stałymi - wysoką efektywność, fosfor całkowicie rozpuszczalny w wodzie. APP jako nawóz płynny jest przede wszystkim bardzo dobrze przyswajany przez rośliny, można go też dość łatwo wzbogacać o dodatkowe składniki . APP można łączyć (stosować jednocześnie) ze środkami ochrony roślin, innymi nawozami. Stosowanie APP jest też korzystniejsze z punktu widzenia wymogów ekologicznych, gdyż azot ze względu na płynną postać nawozu i możliwość równomiernego nim pokrycia upraw jest pełniej i efektywniej pobierany przez rośliny. Nawóz nie zawiera szkodliwych substancji, jest przyjaznym do środowiska. Z tego punktu widzenia podjęta w pracy doktorskiej tematyka jest istotna pod względem badawczym i gospodarczym.

1. Ogólna charakterystyka pracy

Praca została zredagowana w sposób klasyczny, liczy 189 stron, 169 pozycji cytowanej literatury, 59 tabel, 53 rysunki. . Zawiera wstęp, część literaturową, część doświadczalną oraz sformułowane wnioski. W części literaturowej składającej się z 5 rozdziałów Doktorantka omówiła: rolę składników odżywczych w nawozach, charakterystykę nawozów płynnych, wykorzystanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego do otrzymywania nawozów płynnych, czynniki

kompleksujące i ich trwałość, rolę polifosforanów (V) jako czynników kompleksujących mikroelementy. Część doświadczalna została podzielona na 7 rozdziałów tj.: charakterystyka stosowanych substratów, stosowane metody analityczne, sposób prowadzenia doświadczeń, omówienie przeprowadzonych doświadczeń, bilans masowy i cieplny otrzymywania nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu, ocena przydatności otrzymanych nawozów w badaniach wazonowych, propozycja wdrożenia wyników badań (co jest bardzo istotne przy realizacji doktoratu wdrożeniowego, a następnie sformułowała wnioski. Godnym podkreślenia jest kompleksowy i interdyscyplinarny zakres badań i analiz, jaki zaprezentowano w rozprawie doktorskiej.

2. Ocena formalna i merytoryczna pracy

Celem pracy było określenie możliwości wykorzystania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego otrzymywanego z surowców pochodzenia osadowego, produkowanego na terenie GA ZCh „Police” S.A., do wytwarzania polifosforanu(V) amonu oraz nawozów płynnych na jego bazie a także określenie stabilności tych roztworów. Badania prowadzone były wieloetapowo, w dobrze zaplanowanej sekwencji prac. Prace te obejmowały:

- 1) określenie wpływu zanieczyszczeń na proces kondensacji kwasu ortofosforowego(V).
- 2) wytworzenie roztworu polifosforanu(V) amonu z kwasów polifosforowych(V) otrzymanych we wcześniejszym etapie;
- 3) opracowanie formuł nawozowych NP i NPK z mikroelementami na bazie przygotowanego polifosforanu(V) amonu.
- 4) określenie wpływu czasu przechowywania kwasów polifosforowych(V) oraz poszczególnych roztworów nawozowych na przebieg procesu hydrolizy polifosforanów(V) do ortofosforanów(V) czyli zmianę w nich udziału wyżej skondensowanych fosforanów(V);
- 5) wykonanie bilansu masowego i cieplnego produkcji nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu oraz określenie jednostkowego kosztu wytwarzania tego roztworu;
- 6) ocenę przydatności wybranego roztworu nawozowego na bazie polifosforanu(V) amonu z mikroelementami w nawożeniu dolistnym oraz doglebowym w odniesieniu do wytypowanych roślin.

Cel i zakres badań zostały jednoznacznie zdefiniowane, a tytuł pracy doktorskiej odpowiada zakresowi badań. Tym samym spełnione zostały warunki do pozytywnej oceny merytorycznej przedstawionej rozprawy doktorskiej. Całą rozprawę oceniam jako wartościową pod względem technologicznym, zwłaszcza że praca była realizowana w ramach doktoratu wdrożeniowego.

3. Uwagi ogólne

Badania nad opracowaniem technologii wytwarzania polifosforanów(V) amonu z wykorzystaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i nawozów płynnych zrealizowano pełnym cyklem badawczym, poczynając od charakterystyki stosowanych substratów, stosowanych metod analitycznych, sposobu prowadzenia doświadczeń, omówienie przeprowadzonych doświadczeń, bilanse masowe i cieplne otrzymywania nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu po propozycję wdrożenia wyników badań.

Zweryfikowano właściwości otrzymanych nawozów na bazie APP (2 wybrane nawozy o różnym stopniu kondensacji APP) w doświadczeniach wazonowych, przy użyciu roślin testowych (sałaty i rzodkiewki). Wykonano dużą ilość dobrze zaplanowanych eksperymentów i analiz z wykorzystaniem wielu nowoczesnych technik badawczych. Wyniki zinterpretowano prawidłowo.

Z obowiązku Recenzenta pozwolę sobie przedstawić poniższe uwagi:

1. Przy opisywaniu technologii otrzymywania nawozów na bazie APP oraz w części literaturowej zabrakło mi przeglądu patentowego w bazie Urzędu Patentowego RP i European Patent Office co jest istotne zwłaszcza przy wdrożeniach.
2. W pracy przedstawiono tylko schematy ideowe wytwarzania nawozów na bazie APP. W oparciu o opracowane bilanse materiałowe i cieplne warto byłoby opracować schemat technologiczny instalacji do wytwarzania tych nawozów.
3. W koncepcji technologicznej uważam za celowe umieszczenie spisu aparatów i urządzeń, przynależnych do schematu technologicznego wraz z wydajnościami odnoszącymi się do zamieszczonych bilansów.

4. Uwagi szczegółowe:

Pod względem edytorskim i językowym, praca została przygotowana poprawnie. Ilość błędów stylistycznych i edytorskich jest mała i nie wpływa na wysoką ocenę merytoryczną rozprawy doktorskiej. Analizując recenzowaną rozprawę doktorską pozwolę sobie na sformułowanie następujących uwag szczegółowych:

1. Str. 23 jest: „Istnieje również możliwość produkcji nawozów zawiesinowych **mineralno-organicznych...**” powinno być „Istnieje również możliwość produkcji nawozów zawiesinowych **organiczno mineralnych...**”. Terminy jak i wymogi regulowane są w Ustawie o nawozach i nawożeniu z 7 lipca 2007 r (rozdz. 1 art. 2 czytamy nawozy organiczno-mineralne jako mieszaniny nawozów mineralnych i organicznych. W Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r również jest mowa o nawozach organiczno-mineralnych.
2. Str. 23 jest: „Główne problemy związane ze stosowaniem nawozów zawiesinowych wynikają z ograniczonego czasu przechowywania ze względu na **powolną sedymentację**.” Wg mnie powolna sedymentacja jest cechą pożądaną i wydłuża czas przechowywania.
3. Str. 165 Proszę o wyjaśnienie co było kryterium wyboru jako nawozu porównawczego Insolu U.

WNIOSEK KOŃCOWY

Biorąc pod uwagę zakres badań, przyjętą metodologię i zastosowane metody badawcze oraz sposób opracowania i przedstawienia wyników, rozprawy doktorskiej mgr inż. Edyty Zielińskiej pt. „ Opracowanie technologii wytwarzania polifosforanów(V) amonu z wykorzystaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i nawozów płynnych.” uznaję za w pełni spełniającą wymogi stawiane tego typu opracowaniom. Doktorantka wykazała się umiejętnościami samodzielnego planowania i wykonania badań przy bardzo wszechstronnym wykorzystaniu różnych technik badawczych. Badania te dały podstawę do opracowania koncepcji technologicznej otrzymywania nawozów na bazie APP.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Edyty Zielińskiej spełnia wymogi wymogi Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.) art. 187 i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Edyty Zielińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Analizując dorobek mgr inż. Edyty Zielińskiej, na który składają się 4 pozycje, które ukazały się w czasopiśmie znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JRC) oraz 3 pozycje w materiałach konferencyjnych a przede wszystkim całokształt badań w ramach doktoratu wdrożeniowego i opracowanej rozprawy doktorskiej wnioskuję do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii i Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego o wyróżnienie recenzowanej pracy doktorskiej.

Piotr Rusek