



Kraków, 16.08.2022 r.

Dr hab. inż. Agnieszka Makara, prof. PK
agnieszka.makara@pk.edu.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Edyty Zielińskiej

pt: "Opracowanie technologii wytwarzania polifosforanów(V) amonu z wykorzystaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i nawozów płynnych"

Promotor: prof. dr hab. inż. Barbara Grzmil

Promotor pomocniczy: dr inż. Monika Zienkiewicz

Recenzja została wykonana na podstawie uchwały Komisji Doktorskiej z dnia 5 lipca 2022 r., wyznaczonej przez Senat Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, w postępowaniu o nadanie stopnia naukowego doktora mgr inż. Edycie Zielińskiej w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna oraz pisma (WTiCh/A/97/2022) Dziekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej, prof. dr hab. inż. Rafała Rakoczego z dnia 6 lipca 2022 r.

Ocena formalna i merytoryczna rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy badań związanych z zastosowaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, produkowanego na bazie fosforytów przez Grupę Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A., do wytwarzania polifosforanu(V) amonu oraz płynnych nawozów zawierających ten polifosforan. Zrealizowane w ramach pracy badania wpisują się w tematykę prac badawczo – rozwojowych GA ZCh Police S.A. i mogą posłużyć jako wytyczne we wdrażaniu technologii otrzymywania specjalistycznych nawozów płynnych na bazie skondensowanych fosforanów. Należy podkreślić, że Doktorantka przeprowadziła pełny cykl badań, które pozwoliły określić: jakość ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (EKF) stosowanego do produkcji nawozów płynnych na bazie polifosforanu(V) amonu, stosunek czynnika kompleksującego do mikroelementu umożliwiający uzyskanie klarownych roztworów, wskaźniki zużycia surowców i mediów energetycznych, koszt jednostkowy wytworzenia 1 Mg nawozu NP 10-34, wpływ warunków przechowywania na stopień hydrolizy polifosforanów w otrzymanych nawozach oraz ich przydatność agronomiczną.

Rozprawa doktorska liczy łącznie 189 stron, zawiera 53 rysunki, 59 tabel i 169 pozycji literaturowych. Praca posiada klasyczny układ czyli zawiera część teoretyczną



i eksperymentalną. Na początku rozprawy Doktorantka zamieściła *Streszczenie* w wersji polskiej i angielskiej, następnie *Spis treści*, *Spis stosowanych skrótów*, *Spis rysunków*, *Spis tabel*, *Wstęp*, część literaturową, *Cel i zakres pracy*, *Charakterystykę stosowanych substratów*, *Stosowane metody analityczne* i część eksperymentalną. W końcowej części pracy znajduje się *Propozycja wdrożenia wyników badań*, *Wnioski*, spis literatury oraz dorobek naukowy Doktorantki.

We *Wstępie* (rozdział 1) zamieszczono ogólne informacje związane z nawożeniem roślin oraz trendem zużycia nawozów na świecie. Część literaturowa została podzielona na kilka rozdziałów i podrozdziałów, w których Doktorantka przedstawiła m.in. rolę składników odżywczych w nawozach (rozdział 2) opisując wpływ makro- i mikroelementów na rozwój roślin. W rozdziale 3 scharakteryzowano płynne nawozy zawieszinowe i klarowne oraz omówiono korzyści wynikające z ich stosowania. Zagadnienia związane z wykorzystaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego do otrzymywania nawozów płynnych przedstawiono w rozdziale 4, a informacje dotyczące metod produkcji kwasu polifosforowego(V) zamieszczono w podrozdziale 4.1. W dalszej kolejności Doktorantka skupiła się na omówieniu surowców stosowanych w produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (podrozdział 4.2) ich zasobach w skali światowej oraz składzie chemicznym (podrozdział 4.3) wpływającym na jakość otrzymywanego kwasu. Tematykę dotyczącą rodzaju czynników kompleksujących i ich funkcji w nawozach płynnych oraz trwałości związków kompleksowych poruszono w rozdziale 5. Ostatni rozdział 6 zamieszczony w części literaturowej dotyczy właściwości sekwestracyjnych polifosforanów(V), metod otrzymywania fosforanów skondensowanych (podrozdział 6.1) takich jak tripolifosforan sodu, trifosforan(V) potasu, polifosforan(V) cynku oraz fosforanów skondensowanych zawierających miedź. W podrozdziale 6.2. zamieszczono informacje na temat otrzymywania polifosforanu(V) amonu i nawozów płynnych na jego bazie.

Podsumowując część literaturową rozprawy mogę stwierdzić, że jest ona dobrze opracowana, opiera się na przeglądzie naukowych prac badawczych i przeglądowych oraz zawiera istotne informacje będące wprowadzeniem do podjętej tematyki badawczej. Doktorantka w tej części pracy wykazała się umiejętnością studiowania dostępnej literatury naukowej oraz analizowania problemów badawczych.

W rozdziale 7 zatytułowanym *Cel i zakres pracy*, Doktorantka jasno i precyzyjnie sformułowała cel podjętych badań oraz przedstawiła etapy zakresu prac części doświadczalnej. Rozdział 8 zawiera wykaz substratów stosowanych w pracach eksperymentalnych. W badaniach stosowano ekstrakcyjne kwasy fosforowe oznaczone jako: Maroko, Algier, Senegal C, Senegal B czy Izrael, które zostały przygotowane z mieszanek dwóch lub trzech fosforytów o różnym składzie chemicznym. Zawartość fosforanów całkowitych w EKF zmieniała się w zakresie 23,72–52,95% mas. P₂O₅, a index MER mieścił się w zakresie 3,2–14,9%. W rozdziale 9 dosyć



pobieżnie opisano stosowane metody analityczne nie zagłębiając się w metodykę badań. Stosowane metody analityczne obejmowały oznaczenie zawartości: ortofosforanów, fosforanów całkowitych (z różnicy wyznaczano ilość fosforanów skondensowanych), mocznika, kationów metali oraz amoniaku i azotanów. Do oznaczeń różnych form fosforanów można było zastosować chromatografię jonową, która umożliwiłaby oznaczenia form orto-, piro-, tripoli- oraz form wyższych.

W rozdziałach 10 i 11 omówiono sposób prowadzenia eksperymentów oraz zamieszczono wyniki badań. Część doświadczalną rozpoczęto od omówienia procesu kondensacji kwasu ortofosforowego(V), który prowadzono w skali kilku gramów w piecu elektrycznym zawierającym pionowy reaktor szklany z rusztem w części środkowej oraz w skali kilkudziesięciu gramów w reaktorze umieszczonym w czaszy grzewczej. Warunki procesu kondensacji zostały szczegółowo omówione w pracy, a na rysunkach 10 i 11 dodatkowo przedstawiono laboratoryjne instalacje doświadczalne.

W pierwszym etapie prac doświadczalnych badano wpływ zanieczyszczeń na kondensację kwasu ortofosforowego(V). W badaniach na roztworach modelowych do kwasu ortofosforowego(V) o czystości odczynnikowej wprowadzono kolejno różne ilości zanieczyszczeń takich jak Mg, Al, Fe(III) i prowadzono proces dehydratacji w temperaturze 300°C, w czasie 60 minut. Stwierdzono, że w układzie modelowym na proces dehydratacji największy wpływ mają jony Al i Fe(III), natomiast magnez powodował nieznaczne obniżenie udziału wyżej skondensowanych form fosforanów w produktach dehydratacji. W układach rzeczywistych przeprowadzono kondensację EKF otrzymanych z różnych mieszanek fosforytów. Proces prowadzono w temperaturze 300°C w czasie od 45 do 60 minut oraz dodatkowo przeprowadzono kondensację EKF z mieszanki surowców Maroko i Senegal C (udział masowym 50:50) stosując temperatury 200°C, 250°C oraz 300°C oraz czas dehydratacji od 45 do 135 minut. Wyniki kondensacji EKF wykazały, że udział polifosforanów w produktach dehydratacji jest uzależniony od stężenia zanieczyszczeń w stosowanych kwasach i przy wysokiej zawartości związków żelaza i glinu znacznie zmniejszają się udziały wyżej skondensowanych fosforanów. Natomiast zawartość magnezu (powyżej 1% MgO), przy średnich stężeniach glinu i żelaza, w istotnym stopniu wpływa na udział polifosforanów w produktach kondensacji. Stwierdzono też, że na udział polifosforanów w otrzymanych produktach większy wpływ ma temperatura procesu dehydratacji niż czas jego trwania.

Kolejny etap prac badawczych dotyczył otrzymywania polifosforanu(V) amonu. Ten proces prowadzono w skali laboratoryjnej w szklanym reaktorze poprzez zobojętnianie kwasu polifosforowego(V) roztworem wody amoniakalnej, do konkretnych założonych wartości pH. Intensywne chłodzenie w trakcie amonizacji oraz utrzymanie temperatury na poziomie ok. 30°C umożliwiło otrzymanie polifosforanu(V) amonu o wysokiej zawartości fosforanów skondensowanych. Polifosforan(V) amonu został także otrzymany w układzie ciągłym z



wykorzystaniem trójsekcyjnej wyparki elektrotermicznej (syntezę zlecono do Sieci Badawczej Łukasiewicz – INS), a wyniki badań składu chemicznego otrzymanych roztworów oraz udziału poszczególnych form fosforanów zamieszczono w podrozdziale 11.3.2. (tabela 22 oraz 23). W pracy jednak nie zamieszczono informacji jakimi metodami oznaczono m.in. zawartość azotu ogólnego, fluoru, chloru oraz udział form fosforanowych, co zostało podkreślone w uwagach szczegółowych niniejszej recenzji.

W dalszej części pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące przygotowania nawozów NP i NPK z mikroelementami na bazie polifosforanu(V) amonu otrzymanego z EKF. Badania obejmowały przygotowanie: nawozów płynnych o niskiej zawartości fosforu z mikroelementami, nawozów o wysokiej zawartości fosforu z mikroelementami oraz nawozów z dodatkiem roztworu saletrzano-mocznikowego (RSM). W celu uzyskania stabilnych w czasie klarownych roztworów Doktorantka określiła, że wymagany stosunek molowy polifosforanów(V) jako pirofosforanów, w przeliczeniu na jon metali kompleksowanych powinien wynosić nie mniej niż 5. Badania stabilności roztworów nawozowych prowadzone na przestrzeni 225 dni wykazały, że na stopień hydrolizy fosforanów skondensowanych w otrzymanych nawozach wpływają: temperatura, promieniowanie słoneczne, stosunek molowy czynnika kompleksującego do mikroelementu oraz poziom rozcieńczenia roztworów polifosforanów(V) amonu.

Bilanse masowy i cieplny sporządzone dla otrzymywania 1 Mg nawozu NP 10-34 na bazie polifosforanu(V) amonu (rozdział 12) wskazały, że głównymi pozycjami wpływającymi na koszt produkcji nawozu są: EKF, woda amoniakalna oraz para grzewcza stosowana w procesie dehydratacji. Rozdział 13 obejmuje badania wazonowe, w uprawie sałaty i rzodkiewki nawożonych dolistnie i doglebowo, w których stosowano dwa nawozy na bazie polifosforanu(V) amonu zawierające formy poli- na poziomie 75% i 50%. Stwierdzono, że nawożenie dolistne było bardziej efektywne, a udział polifosforanów na poziomie ok. 75% wpływa korzystnie na wzrost masy badanych roślin.

Propozycję wdrożenia wyników badań przez Grupę Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A. zamieszczono w rozdziale 14. Rozdział 15 zawiera wnioski, które odnoszą się do każdego z etapów prowadzonych prac badawczych. Kolejne dwa rozdziały dotyczą *Literatury* (rozdział 16) oraz dorobku publikacyjnego Doktorantki (rozdział 17). Należy zaznaczyć, że Doktorantka część badań objętych pracą doktorską opublikowała w czasopiśmie *Przemysł Chemiczny* (3 publikacje) oraz w materiałach konferencyjnych (3 publikacje).

Wyniki badań wnoszą istotny wkład, w poszerzenie wiedzy, w zakresie produkcji nawozów płynnych na bazie polifosforanu(V) amonu otrzymanego z ekstrakcyjnych kwasów fosforowych pochodzenia osadowego. Uzyskane wyniki badań o dużym charakterze aplikacyjnym oraz doświadczenie nabyte w trakcie realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej,



pozwalają na wykorzystanie ich przez GA ZCh Police S.A. do realizacji działań mających na celu wdrożenie technologii produkcji nawozów płynnych na bazie fosforanów skondensowanych.

Uwagi ogólne

Ogólna ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej Pani Edyty Zielińskiej jest pozytywna. Doktorantka zrealizowała zakładane cele badawcze, które zostały potwierdzone pełnym cyklem badań doświadczalnych popartym opracowanymi wynikami oraz umiejętnością ich interpretacji. Zaprezentowany bogaty materiał doświadczalny ma charakter aplikacyjny, wskazuje na umiejętność eksperymentalnego prowadzenia badań przez Doktorantkę oraz na wiedzę w zakresie realizowanej tematyki. Wnioski odzwierciedlają wyniki badań.

Praca jest napisana starannie i jest uzupełniona dobrej jakości rysunkami oraz tabelami. Dysertacja jest również dobrze przygotowana pod względem edytorskim, jednakże Doktorantka nie uniknęła drobnych błędów literowych oraz interpunkcyjnych, które nie wpływają na jakość naukową rozprawy i nie wymagają ich wymieniania.

Uwagi szczegółowe

1. Str. 32, ...”W tabeli 4 przedstawiono główne zasoby rudy fosforowej na świecie [89].”
... Powinno być w tabeli 2.
2. Str. 49, Rysunek 8 – w podpisie rysunku nie wyjaśniono oznaczenia M-6 zamieszczonego na schemacie instalacji do otrzymywania nawozów na bazie polifosforanu(V) amonu.
3. Rysunki: 30, 31, 33, 34 – podpisy pod rysunkami powinny być bardziej precyzyjne.
4. Str. 82, Tabela 20 – suma form orto- i poli- policzona dla kwasu Maroko 2 nie wynosi 70,05 lecz 69,85. Ta sama uwaga dotyczy Tabeli 21 na str 86.
5. Str 87, Tabela 22 – w pracy nie podano jaką metodą oznaczono parametry zamieszczone w tabeli takie jak N_{og} , SO_4^{2-} , F, Cl, TiO_2 .
6. Str. 88, Tabela 23 – w tabeli podano udział różnych form fosforanów (ortofosforany, pirofosforany, tripolifosforany, fosforany wyższe) w roztworze polifosforanu(V) amonu jednakże w pracy nie wspomniano jaką metodą oznaczono wymienione formy fosforanów.
7. Str. 89, Tabela 24 – jaką metodą określano zawartość azotu podaną w tabeli w % mas.?
8. Str. 169, Rysunek 51 oraz str. 170 Rysunek 52 – na osi Y wykresu podano masę badanych roślin w mg, a interpretacja w tekście odnosi się do gramów.

Konkluzja końcowa

Stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Edyty Zielińskiej pt. ”Opracowanie technologii wytwarzania polifosforanów(V) amonu z wykorzystaniem ekstrakcyjnego kwasu



fosforowego i nawozów płynnych” spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.). W związku z powyższym, wnioskuję do *Rady Naukowej Dyscypliny inżynieria chemiczna* Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o przyjęcie rozprawy i o dopuszczenie mgr. inż. Edyty Zielińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Agnieszka Makara