

## **RECENZJA**

### **rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Podolak pod tytułem „Badanie wpływu właściwości fizykochemicznych ekstrakcyjnego kwasu fosforowego na procesy otrzymywania soli fosforowych”**

#### **Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej**

Podjęty w pracy doktorskiej temat dotyczył opracowania modelu sterowania technologiami produkcji kwasu fosforowego(V) i nawozów w GA Police w taki sposób, aby przy dostępnych surowcach uzyskać wysoką jakość produktów.

Zaproponowany kierunek badań związany jest z zastosowaniem w praktyce przemysłowej metod „czystszej produkcji”, związanych z zapobieganiem zanieczyszczeniu środowiska poprzez odpowiedni dobór surowców produkcyjnych. Techniki „czystszej produkcji” wymagają przede wszystkim opracowania nowych rozwiązań technologicznych, lub modyfikacji istniejących. W tym wypadku chodzi o modyfikacje parametrów technologii, opracowywane pod kątem odpowiedniego stosowania surowców, umożliwiającymi otrzymanie produktów nawozowych o jak najwyższej jakości.

Niezależnie od przedstawionej niżej szczegółowej oceny pragnę podkreślić przeprowadzenie pełnego cyklu badań, od laboratoryjnych, do rzeczywistych w skali przemysłowej, wybór najkorzystniejszych z opracowywanych metod i opracowanie modelu sterowania procesami technologicznymi możliwego do stosowania w skali przemysłowej. Doktorantka potrafił zaproponować modelowe sterowanie badanymi procesami technologicznymi, wykorzystując składniki surowców wprowadzanych do procesu jako zmienne niezależne i składniki uzyskanych nawozów jako zmienne zależne. Cały opracowany model sterowania procesem może być niezwykle przydatny w praktyce przemysłowej.

Zarówno ujęcie tematu, jak i zaproponowany model sterowania procesem są niezwykle rzadkie w pracach doktorskich dotyczących technologii chemicznej. Stąd też moja bardzo wysoka ocena recenzowanej pracy doktorskiej.

Trzeba też pozytywnie ocenić wszechstronny zakres badań własności fizykochemicznych stosowany w recenzowanej rozprawie doktorskiej i zastosowanie nowoczesnych technik badawczych do badań przemian i reakcji zachodzących w opracowywanych procesach technologicznych. Co ważne wszystkie zastosowane techniki badawcze uzupełniają się, co świadczy o starannym planowaniu badań i umiejętności odpowiedniego całościowego ujęcia ich wyników.

Praca doktorska liczy 185 stron, oraz zawiera 70 pozycji cytowanej literatury, 94 rysunki i 30 tabel. Praca jest właściwie zredagowana, czyta się ją dobrze. Należy też podkreślić dobry układ i opracowanie graficzne tekstu. Korektę wykonano poprawnie.

Pod względem merytorycznym pracę można podzielić na dwie części. Część literaturowa obejmuje wstęp, oraz punkty 1-3. W punkcie 4 przedstawiono cel pracy. Część doświadczalna obejmuje natomiast metodykę pracy (punkty 5-7) i wyniki badań (punkt 8). Możliwości zastosowania badań przedstawia punkt 9. Wnioski zawiera punkt 10.

We wstępie omówiono rolę nawożenia w zapewnieniu pokrycia zapotrzebowania na żywność ludności Ziemi. Przedstawiono dane dotyczące struktury zużycia nawozów w Polsce i ich eksportu, a także prognozy konsumpcji nawozów fosforowych na świecie. Krótko opisano też produkowane przez GA Police nawozy wieloskładnikowe.

W punkcie 1 scharakteryzowano światowe zasoby i rynek surowców fosforowych. Omówiono składy chemiczne fosforytów, metody ich wydobywania i wzbogacania i w szczególności wymagania jakościowe stawiane surowcom fosforonośnym. W stosunkowo obszernym punkcie 2 przedstawiono metody produkcji kwasu fosforowego, dokonując także przeglądu mokrych metod produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Szczegółowo opisano metodę dwuwodnianową otrzymywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego stosowaną w GA Police, a zwłaszcza problematykę zanieczyszczeń zawartych w substratach tego procesu, a także metody oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, w tym te stosowane w GW Police. Punkt 3 obejmuje syntetyczny przegląd używanych nawozów wieloskładnikowych, mieszanych i kompleksowych. Obszernie opisano technologie produkcji nawozów NPK w GA Police SA. Dokonano przeglądu technologii wytwarzania nawozów zawierających fosforany(V) amonu, w tym rozwiązań aparaturowych technologicznych stosowanych do ich produkcji na całym świecie. Omówiono także technologie wykorzystywane do produkcji fosforanów(V) amonu w GA Police SA.

Udało się w stosunkowo niezbyt obszernym materiale przedstawić w interesujący sposób obszerną problematykę związaną pośrednio i bezpośrednio z tematem opiniowanej pracy doktorskiej. Część literaturowa pracy doktorskiej opracowana jest wręcz wzorcowo. Może

być ona podstawą do opracowania wykładów, czy też skryptu akademickiego na temat surowców fosforowych, kwasu fosforowego i nawozów fosforowych.

Celem pracy było określenie najkorzystniejszych parametrów prowadzenia produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i nawozów wytwarzanych na jego bazie, poprzez opracowanie optymalnego prostego modelu wspierającego sterowanie strumieniami wejściowymi do reaktora, tak, aby poziom zanieczyszczeń zawartych w surowcach był optymalny i nie powodował problemów techniczno-technologicznych podczas produkcji.

W punktach 5-7 przedstawiono metodykę badań. W pkt. 5 opisano surowce stosowane do otrzymywania diwodorofosforanu(V) amonu, zestawiono wszystkie strumienie materiałowe wchodzące do systemów produkcji kwasu fosforowego i diwodorofosforanu(V) amonu. W pkt. 6 omówiono klasyczne metody analityczne i metody instrumentalne zastosowane do analiz surowców, półproduktów i produktów. Sposób prowadzenia doświadczeń przedstawia pkt.7. Badania laboratoryjne dotyczyły wpływu zanieczyszczeń zawartych w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym na właściwości fizykochemiczne diwodorofosforanu(V) amonu. Badania przemysłowe dotyczyły przemieszczania się zanieczyszczeń z surowców do ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i nawozów, oraz wpływu zanieczyszczeń zawartych w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym na właściwości fizykochemiczne diwodorofosforanu(V) amonu i doboru optymalnych warunków prowadzenia tego procesu.

Część doświadczalną otwiera punkt 8. Badania laboratoryjne pozwoliły określić wpływ wzrostu zawartości zanieczyszczeń zawartych w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym na stopień rozpuszczalności MAP, oraz wpływ na tą rozpuszczalność dodatku polifosforanów. Wpływ dodatku polifosforanów zależał także od stopnia zanieczyszczenia kwasu fosforowego. Badania przemysłowe wykazały min, że z fosforytów do ekstrakcyjnego kwasu fosforowego przemieszcza się 61-89% glinu, 94-98% żelaza, 92-97% magnezu, 59-95% kadmu. Stwierdzono, że stosowanie fosforytu Togo i pohydrolitycznego kwasu siarkowego powoduje wzrost zawartości zanieczyszczeń w produkcji. Stwierdzono, że stosowanie odpowiednich mieszanek fosforytowych do produkcji kwasu fosforowego umożliwia prowadzenie procesu produkcji nawozów w sposób stabilny. Drugim możliwym sposobem sterowania procesem wytwarzania nawozów jest odpowiednie zarządzanie ilością pohydrolitycznego kwasu siarkowanego zużywanego do produkcji kwasu fosforowego. Wyniki badań pozwoliły na opracowanie modelu wspomagającego sterowanie procesem produkcji kwasu fosforowego(V), oraz nawozów w GA Police SA przedstawiono w pkt. 9. Dosyć obszerne wnioski przedstawia pkt. 10.

Wnioski odzwierciedlają wyniki badań.

Pragnę podkreślić szczególnie zaplanowanie, oraz wykonanie bardzo szerokiego i wszechstronnego zakresu badań w skali przemysłowej, a zwłaszcza bardzo umiejętne wykorzystanie do tego celu bilansów materiałowych.

Właściwe opracowanie wyników badań pozwoliło na dobór najkorzystniejszych parametrów produkcji kwasu fosforowego i nawozów i co najważniejsze na opracowanie modelu sterowania procesami możliwego do stosowania w skali przemysłowej. Cały opracowany model sterowania procesem może być niezwykle przydatny w praktyce przemysłowej.

Praca doktorska jest niezwykle interesującym przykładem bardzo umiejętnego wdrożenia wyników badań przemysłowych i uzyskania odpowiednich efektów bez nakładów inwestycyjnych, co zdarza się bardzo rzadko. Jest to też świetny przykład techniki „czystszej produkcji”, związanych z zapobieganiem zanieczyszczaniu środowiska, poprzez odpowiedni dobór surowców produkcyjnych.

### **Uwagi ogólne**

Cele pracy określone w punkcie 4 zostały osiągnięte i poparte bardzo szerokimi i starannie opracowanymi wynikami badań. Zrealizowany też został przedstawiony zakres badań. Tym samym spełnione zostały warunki do pozytywnej oceny merytorycznej przedstawionej rozprawy doktorskiej.

Analizując szczegółowo recenzowaną pracę doktorską pozwolę sobie na sformułowanie następujących uwag:

- Brak jest zestawienia wszystkich skrótów stosowanych w pracy. Ułatwiłoby to jej czytanie.
- W spisie treści należy zmodyfikować formę pkt. 8, tak, aby odzwierciedlał faktyczną zawartość tego rozdziału. Jest to połowa (najważniejsza i najbardziej wartościowa) całej pracy doktorskiej.

### **Uwagi szczegółowe**

1. Str. 14, drugi akapit, ostatnie zdanie – lub także oczyszczony kwas ekstrakcyjny.
2. Str. 35 – nie podano w tab. 7 pełnego składu kwasu siarkowego.
3. Str. 38; Tabela 9 - ...Związki X? - proszę wyjaśnić.
4. Str. 58, rys. 17 – użyte terminy ...nierozpuszczalność wodna... i ...wodna rozpuszczalność... nie wydają się prawidłowe.
5. Str. 60, 2 akapit – w celu pracy proponuję użyć określenia ...najkorzystniejszych ... zamiast ...optymalnych...

6. Str.60, 3 akapit, 1 zdanie – Proponuję zmienić na: Zakres pierwszego etapu badań obejmował:
7. Str. 77-83, rys.18 i 19 - opisy rysunków nie są jasne. Określenie ...udział... powinno być szerzej zdefiniowane. To samo dotyczy rys. 20-27 i części tekstu.
8. Str. 89 – nie są jasne sformułowania w akapitach 2 i 6.
9. Str. 97 i dalsze – rysunki 37a,b,c, 38c, 39b wymagają poprawek formalnych.
10. Str. 127 – opisy osi Y na rysunkach 50-55 są niejasne.
11. Str. 134 – rysunki 58-60 są niezbyt czytelne i wymagają poprawek formalnych.
12. Str. 148, ostatni akapit – a co z fluorem?
13. Str. 150, 5 akapit – powinno być ...glinu...
14. Str. 157, 1 zdanie - ...wymieniany... czy ...czyszczony...
15. Str. 158, ostatni akapit – brak korelacji z rys. 89
16. Str. 160 – brak rys. 90
17. Str. 170, 2 akapit – proszę uzupełnić jakie produkty;
18. str. 171, ostatni akapit – proszę uzupełnić nazwę nawozu
19. Str. 172 – trzy ostatnie wnioski z tej strony proponuję połączyć w jeden
20. Str. 177 – widoczne błędy korekty

Wymienione wyżej uwagi nie obniżają bardzo wysokiej wartości recenzowanej rozprawy doktorskiej. Doktorantka wykazał się umiejętnościami samodzielnego planowania i wykonywania eksperymentów przy wykorzystaniu nowoczesnych metod analitycznych. Należy podkreślić wykorzystanie dużej ilości eksperymentów z badań w skali przemysłowej, które zostały właściwie zinterpretowane i podsumowane, także z wykorzystaniem metod statystycznych. Doktorantka potrafił zaproponować modelowe sterowanie badanymi procesami technologicznymi, wykorzystując składniki surowców wprowadzanych do procesu jako zmienne niezależne i składniki uzyskanych nawozów jako zmienne zależne. Cały opracowany model sterowania procesem może być niezwykle przydatny w praktyce przemysłowej. Stad też recenzowaną rozprawę doktorską oceniam bardzo pozytywnie.

**Stwierdzam, że przedstawiona praca doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie o Stopniach i Tytułach Naukowych i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Anny Podolak do jej publicznej obrony.**

*Zygmunt Kowalski'*