

## **Abstract of doctoral dissertation**

**„Development of ammonium polyphosphate and liquid fertilizers based on wet process phosphoric acid. ”**

**MSc Edyta Zielińska**

**PhD thesis supervisor: Prof., D. Sc., Eng. Barbara Grzmil**

**Associate PhD thesis supervisor: Ph.D., Eng. Monika Zienkiewicz**

The main goal of this study was to determine the production possibility of ammonium polyphosphate and liquid fertilizers with APP, based on phosphoric acid from GA ZCh Police S.A. Manufacturer use a raw materials of sedimentary origin to produce this acid. Such materials have a certain amount of impurities, which may affect to the dehydration process and final quality of the liquid fertilizers.

The first stage of this study, was to investigate impact of temperature, dehydration time and main impurities content (Mg, Al, Fe(III)) on phosphoric acid condensation process. Research was carried out both in model approach and real-world system. It has been found that in model system, presence of Al and Fe(III) ions from investigated impurities has the most significant impact on condensation of phosphates. In the real-world system, where Mg content was above 1 % by mass MgO, Al and Fe(III) was at average concentration, the influence of Mg on the dehydration process was observed..

Next stage was to obtain ammonium polyphosphate in laboratory scale, using previously obtained polyphosphoric acids. Initially the process was carried out at 40°C analysing the influence of pH to the polyphosphates level. It was found that, with the increase of pH, the polyphosphate rate decreased. Then, more intense cooling (30°C) was applied, which allowed to obtain APP with high content of polyphosphate at higher pH.

In the next part of the research, NP and NPK fertilizers with micronutrients were prepared based on APP obtained from wet process phosphoric acid. In the preparation of these fertilizers, it is necessary to know the chemical composition of the base solutions, in particular Fe(III), Mg and Al content, because some part of polyphosphates could be already used to complex these impurities, and the limiting the possibility of the microelements sequestration.

NPK fertilizers with microelements (NPK 12-4-6 + 0,01 % Cu + Zn + Mn) based on APP with different polyphosphate level, were used in pot tests of lettuce and radishes cultivation. The solutions were used both in soil and foliar fertilization. It was observed that fertilizer

with polyphosphate level at 75%, had a positive effect on the plants weight. It was determined that foliar fertilization was more effective.

The next stage was to investigate stability of the solutions. It was observed that polyphosphate hydrolysis process depended on: storage conditions (temperature and exposure to solar radiation), molar ratio of complexing agent and macronutrient, and APP dilution rate.

The final stage was to calculate mass and heat balance for the production of liquid fertilizers based on APP (NP 10-34). It was assessed that phosphoric acid, ammonia solution and heating steam have a significant impact on production costs. The obtained results will be used by GA ZCh Police S.A. as an implementation guideline for the technology of the ammonium polyphosphate liquid fertilizers production.

29.06.2022

*Zielińska Edyta*



**Wydział Chemiczny**, 50-370 Wrocław Wybrzeże Wyspiańskiego 27,  
tel.(071) 320-22-92, fax (071) 322-35-03  
**Katedra Inżynierii Bioprocessowej, 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](mailto: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.  $80^\circ\text{C}$ . Alternatywna technologia opracowana przez amerykańską firmę TVA opiera się na reakcji kwasu ortofosforowego(V) 54% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  z amoniakiem. Otrzymany nawóz charakteryzuje się pH 6 i składem NP = 9-32 a 25 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  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. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> z dodatkiem siarczan(VI) cynku(II) w ilości 1-3% mas., o zawartości 22-30% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> z dodatkiem miedzi(II) w ilości 1,6-2,4% mas. oraz 32-35% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 320<sup>0</sup>C. 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. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,2% mas. F, 4,0% mas. SO<sub>4</sub>, MER 4-5%, MER\* 2,5-3%, gęstość 1,6 g/cm<sup>3</sup>, zawartość części stałych poniżej 1% obj.),

- wymagania jakościowe dla kwasu polifosforowego(V) – 76% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> całk., 17,3% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formy orto, 54,7% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formy poli, udział polifosforanów(V) 76%, fluoru 0,01%mas.F, gęstość 2-3 g/cm<sup>3</sup>,

- wymagania jakościowe dla roztworu amoniaku zawartość NH<sub>3</sub> 24-24,9% mas., gęstość 0,91 g/cm<sup>3</sup>,

Założono straty P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w procesie dehydratacji na poziomie poniżej 2% mas. w stosunku do wprowadzonego, a straty NH<sub>3</sub> 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. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 20<sup>0</sup>C, wody technologicznej- 20<sup>0</sup>C, kwasu polifosforowego(V) po dehydratacji- 320<sup>0</sup>C, kwasu polifosforowego(V) w reakcji amonizacji-30<sup>0</sup>C, woda amoniakalna- 20<sup>0</sup>C, produkt NP 10-34 - 20<sup>0</sup>C, opary z dehydratacji – 320<sup>0</sup>C, opary z amonizacji – 40<sup>0</sup>C, temp. pary grzewczej – 360<sup>0</sup>C, temp. wody chłodzącej – 15<sup>0</sup>C.

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 utylitarnych 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, przekażę je 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 czasopismach 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

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% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 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 zawieszinowych **mineralno-organicznych...**” powinno być „Istnieje również możliwość produkcji nawozów zawieszinowych **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 zawieszinowych 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 czasopismach 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*



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 umożliwiającą 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.  $P_2O_5$ , 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 trójsekccyjnej 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*

## **Uchwała nr 254**

### **Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 10 października 2022 r.**

#### **w sprawie nadania mgr inż. Edycie Zielińskiej stopnia doktora**

Na podstawie art. 178 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jedn. Dz. U. z 2022 r. poz. 574, z późn. zm.) w związku z § 10 pkt 9 Statutu ZUT uchwała się, co następuje:

#### **§ 1.**

Senat Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie nadaje mgr inż. Edycie Zielińskiej stopień doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

#### **§ 2.**

Uchwała wchodzi w życie z dniem podjęcia.

Przewodniczący Senatu

Rektor

dr hab. inż. Jacek Wróbel, prof. ZUT