

Dr hab. inż. Marcin Banach, prof. nadzw. PK
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

Kraków, dnia 16 lutego 2018 roku

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Olgi Patrycji Żurek
pt.: „Badania otrzymywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego
metodą dwuwodnianowo-półwodnianową”
wykonanej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

Promotor: prof. dr hab. inż. Barbara Grzmil

Promotor pomocniczy: dr inż. Bogumił Kic

Podstawą opracowania recenzji jest uchwała Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 19 grudnia 2017 roku.

Kwas fosforowy (V) ze względu na skalę produkcji oraz wartość rynkową jest jednym z najważniejszych kwasów nieorganicznych. Wykorzystywany jest m.in. w procesach produkcji nawozów, dodatków paszowych dla zwierząt, fosforanów sodu i potasu. Światowa produkcja kwasu fosforowego w ostatnich latach wynosiła 43-45 mln Mg/rok.

Ilość kwasu fosforowego produkowanego w procesach mokrych stanowi 95% całej europejskiej produkcji tego kwasu. Na każdy Mg kwasu fosforowego (V) powstaje jednak 4-5 Mg odpadu stałego w postaci siarczanu wapnia. Występuje on w kilku postaciach krystalicznych uzależnionych od temperatury procesu, stężenia P_2O_5 oraz siarczanów. Istotne ze względów środowiskowych (ograniczenie ilości fosfogipsu oraz zawartych w nim zanieczyszczeń), jak też ekonomicznych i technicznych (otrzymywanie kwasu o wyższym stężeniu oraz mniejszej zawartości zanieczyszczeń, ograniczenie zużycia energii) jest stosowanie zamiast tradycyjnego procesu dwuwodnianowego produkcji kwasu fosforowego

(V), procesów kombinowanych, których przykładem jest metoda dwuwodnianowo-półwodnianowa.

Celem recenzowanej pracy doktorskiej było określenie możliwości i stopnia modyfikacji dwuwodnianowej metody produkcji kwasu fosforowego (V). Proponowana modyfikacja obejmowała przeprowadzenie rekrytalizacji całości lub części dwuwodnego siarczanu (VI) wapnia do α -CaSO₄·0,5H₂O. Zastosowanie metody dwuwodnianowo-półwodnianowej produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego powinno doprowadzić do ograniczenia negatywnego wpływu tego procesu na środowisko naturalne oraz wzrostu wydajności P₂O₅.

Tematyka pracy jest aktualna, a postawiony cel i przyjęty zakres badań jest szczególnie istotny ze względów użytkowych.

Praca doktorska liczy 148 stron (28 stron stanowi część literaturowa). Zawiera 81 pozycji literaturowych (49 pozycji anglojęzycznych, 50 pozycji po roku 2000), 48 rysunków (9 rysunków w części literaturowej) oraz 44 tabele (6 tabel w części literaturowej).

Praca jest poprawnie zredagowana. Układ i opracowanie graficzne tekstu również są poprawne.

Rozprawa doktorska podzielona została na cztery części: część literaturową, cel i zakres pracy, część doświadczalną oraz wnioski. Pracę rozpoczyna streszczenie w języku polskim i angielskim, następnie znajduje się spis treści, merytoryczna część pracy, załączone tabele, spis tabel, spis rysunków, zestawienie cytowanej literatury oraz zestawienie publikacji własnych Doktorantki w czasopiśmie i materiałach konferencyjnych.

Część literaturowa pracy (licząca 8 rozdziałów) rozpoczyna się od wstępu, w którym zaprezentowano informacje dotyczące światowej zdolności produkcyjnej kwasu fosforowego (V), informacje dotyczące produkcji kwasu w Polsce oraz jego zastosowania. W kolejnych rozdziałach zaprezentowano informacje dotyczące:

- surowców wykorzystywanych do produkcji kwasu fosforowego (V) – surowców fosforonośnych (apatytów i fosforytów) z uwzględnieniem ich charakterystyki, zawartości zanieczyszczeń oraz zasobów, a także kwasu siarkowego (VI) – w tym metod jego produkcji, skali produkcji, zastosowania oraz pochodzenia kwasu siarkowego wykorzystywanego w procesie produkcyjnym Zakładów Chemicznych POLICE S.A.,

- przemysłowych metod otrzymywania kwasu fosforowego (V) w podziale na metody mokre i termiczne; wśród metod mokrych scharakteryzowano procesy opierające się na roztwarzaniu fosforytów kwasem solnym, kwasem azotowym (V) oraz kwasem siarkowym (VI) (proces dwuwodnianowy, półwodnianowy, anhydrytowy oraz metody kombinowane), a wśród metod termicznych – jednostopniową i dwustopniową,
- zastosowania metod mokrych produkcji kwasu fosforowego (V) w przemyśle, w tym dokonano prezentacji producentów H_3PO_4 oraz zestawienia wad i zalet poszczególnych metod produkcji,
- procesu krystalizacji siarczanu (VI) wapnia w ekstrakcyjnej metodzie produkcji kwasu fosforowego (V),
- parametrów wpływających na krystalizację siarczanu (VI) wapnia i proces produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (V), w tym parametrów charakteryzujących stosowane surowce, parametrów procesowych oraz wpływu zanieczyszczeń występujących w analizowanym układzie reakcyjnym,
- strat fosforanów w procesie produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (V),
- problemu fosfogipsu.

Część literaturową pracy oceniam pozytywnie. Doktorantka zawarła w niej zwięzłe informacje prezentujące obszerną tematykę związaną z procesem produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (V).

Część doświadczalną pracy doktorskiej rozpoczyna prezentacja stosowanych surowców, wykorzystywanej aparatury oraz metodyki prowadzonych badań (rozdział 1). W prowadzonych badaniach zastosowano zarówno surowce modelowe (cz.d.a.), jak też surowce pochodzące z procesu produkcyjnego kwasu fosforowego (V) prowadzonego w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne POLICE S.A. (EKF i fosfogipsy).

W dalszej części (rozdział 2) Doktorantka zamieściła podstawowe informacje dotyczące wykorzystywanych metod analitycznych i instrumentalnych. W pracy zastosowane zostały metoda spektrofotometryczna oznaczania zawartości fosforanów (V), metoda wagowa oznaczania zawartości siarczanów (VI), metoda potencjometryczna oznaczania zawartości jonów fluoru, metoda ICP-AES oznaczania metali oraz metoda dyfrakcji rentgenowskiej oznaczania składu fazowego produktów stałych.

W rozdziale 3 części doświadczalnej pracy doktorskiej przedstawione i omówione zostały otrzymane w trakcie prowadzonych badań wyniki.

Doktorantka jako pierwsze zaprezentowała wyniki związane z procesem rekrystalizacji dwuwodzianu siarczanu (VI) wapnia do półwodzianu prowadzonym w układzie modelowym. W tej części pracy określony został w szczególności wpływ temperatury, stężenia jonów fosforanowych (V) i jonów siarczanowych (VI) na rekrystalizację dwuwodzianu siarczanu (VI) wapnia do α -półwodzianu oraz morfologię jego kryształów, a także wpływ zanieczyszczeń obecnych w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym (V) (jony żelaza, glinu, fluoru, krzemu i magnezu) na badany proces rekrystalizacji i morfologię kryształów produktu stałego. Ta część pracy zakończona została analizą uzyskanych wyników oraz prezentacją najkorzystniejszych parametrów prowadzenia procesu rekrystalizacji dwuwodzianu do półwodzianu. Doktorantka wskazała w szczególności w jakiej temperaturze i przy jakich stężeniach fosforanów i siarczanów w kwasie fosforowym (V) należy prowadzić proces rekrystalizacji oraz określiła, że wyznaczony stopień konwersji w procesie rekrystalizacji zależy od stosunku zawartości jonów fluoru i glinu w kwasie fosforowym.

W dalszej części pracy zaprezentowane zostały wyniki uzyskane w trakcie badań procesu rekrystalizacji dwuwodzianu siarczanu (VI) wapnia do α -półwodzianu prowadzonego w układzie rzeczywistym. Podobnie jak dla układu modelowego przebadano i analizie poddano wpływ temperatury, zawartości jonów fosforanowych (V) oraz siarczanowych (VI) w kwasie fosforowym (V) na stopień konwersji dwuwodzianu. Ponadto określono wpływ obecności zarodków krystalizacji na analizowany stopień konwersji, wpływ obecnych w kwasie fosforowym (V) zanieczyszczeń oraz ich dodatku na stopień konwersji, morfologię kryształów α -CaSO₄·0,5H₂O oraz efektywność jego filtracji. Wyniki uzyskane w pracach prowadzonych w układzie rzeczywistym potwierdziły wyniki otrzymane dla układu modelowego.

Kolejna część pracy doktorskiej prezentuje wyniki pozwalające określić wpływ procesu rekrystalizacji na zawartość form fosforanów (V) w półwodzianie i dwuwodzianie siarczanu (VI) wapnia oraz stężenie P₂O₅ w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym. W podrozdziale tym potwierdzono przede wszystkim, że prowadzony proces konwersji dwuwodzianu do α -półwodzianu pozwala na znaczący spadek zawartości form fosforanowych w otrzymywanej stałej pozostałości w stosunku do stosowanego w badaniach fosfogipsu i tym samym wzrost wydajności P₂O₅.

Rozdział 3 części doświadczalnej kończy prezentacja wyników badań procesu rekrystalizacji dwuwodzianu siarczanu (VI) wapnia do półwodzianu i filtracji prowadzonych

metodą ciągłą, potwierdzających możliwość realizacji procesu przy stopniu konwersji dwuwodzianu do półwodzianu w zakresie 82-95%.

Część doświadczalną pracy kończy rozdział 4 zatytułowany „Opracowanie i analiza wyników badań”, który w rzeczywistości stanowi koncepcję technologiczną modyfikacji stosowanego w produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (V) procesu dwuwodzianowego. W rozdziale tym zamieszczone zostały bilanse materiałowe i cieplne procesów rekrytalizacji, filtracji i przemywania dla dwóch wariantów procesowych. Rozdział kończy prezentacja wskaźników procesowych zużycia surowców i odprowadzanych odpadów, potwierdzająca wzrost wydajności fosforanowej procesu produkcji kwasu fosforowego (V) w wyniku zastosowania opracowanej metody rekrytalizacji dwuwodzianu do półwodzianu, wzrost stężenia ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (V) oraz ograniczenie ilości stałego produktu ubocznego.

Recenzowaną pracę doktorską kończą poprawnie sformułowane wnioski.

Analizując treść recenzowanej pracy zauważyłem pewne błędy i nieścisłości, które doprowadziły do sformułowania następujących uwag.

Uwagi dotyczące części literaturowej:

- 1) Reakcja opisująca proces zachodzący pomiędzy węglanem wapnia i kwasem siarkowym (VI) opisana została równaniem nr 8, a nie jak wskazano na stronie 18 pracy równaniem nr 12.
- 2) W tabeli 5 na stronie 24 pracy, Doktorantka używa pojęcia „słaby” i „mocny kwas” w odniesieniu do stężenia otrzymywanego w różnych procesach kwasu fosforowego (V). Pojęcie mocy kwasu określa zdolność kwasu do dysocjacji.
- 3) Opisy występujące na rysunkach 5, 6 i 7 są w języku angielskim.
- 4) Na rysunku 5 ze strony 26 występuje błąd w ilości cząsteczek wody – przemiana półwodzianu w dwuwodzian wymaga zużycia $1,5\text{H}_2\text{O}$, a nie jak jest na rysunku $2,5\text{H}_2\text{O}$.
- 5) Na stronie 30 pracy Doktorantka stwierdza, że „korzystnym jest, aby współczynnik kształtu kryształów $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wynosił 2-3”, jednak nie odnosi się do parametrów procesowych pozwalających taki współczynnik kształtu osiągnąć, mimo że we wcześniejszym fragmencie pracy dyskutuje wpływ stężenia SO_4^{2-} na wartość współczynnika kształtu w zakresie jego wartości 3,3-4,4.
- 6) Na stronie 32 pracy Doktorantka używa sformułowania „niewielki wzrost potasu, glinu lub żelaza” – powinno być „niewielki wzrost stężenia jonów potasu, glinu lub żelaza”.

Uwagi dotyczące części doświadczalnej:

- 1) Prezentowane w części doświadczalnej wyniki analiz (np. tabela 7 ze strony 39, tabela 8 ze strony 40) podawane są z dokładnością do setnych części procenta, a w przypadku tabeli 8 nawet tysięcznych części procenta. W pracy brak jest jednak informacji o replikacji wykonanych oznaczeń oraz niepewności pomiarowej.
- 2) W pracy przyjęto, że zmiennymi parametrami procesu rekrytalizacji były stężenia jonów fosforanowych (V), jonów siarczanowych (VI) w roztworze kwasu fosforowego (V), stosunek masowy fazy ciekłej do fazy stałej, czas procesu oraz temperatura procesu. W rzeczywistości najkorzystniejszy czas procesu oraz stosunek masowy fazy ciekłej do fazy stałej określano na etapie badań wstępnych, tym samym parametry te w zasadniczej części badań były parametrami stałymi. Temperatura procesu również była parametrem stałym. Równania modelowe prezentowane w pracy aproksymowane były bowiem dla każdej z temperatur z osobna, tym samym opisują odrębne obiekty badań.
- 3) Nawiązując do poprzedniej uwagi, należy postawić pytanie, dlaczego do równań modelowych nie wprowadzono trzeciej zmiennej – temperatury procesu. Umożliwiłoby to odpowiedni dobór wartości zmiennej kontrolnej, którą mogłaby być wówczas temperatura, z odpowiednią dokładnością i uwzględnieniem „ziarnistości”.
- 4) Dokonując podsumowania etapów modelowania zależności stopnia konwersji dwuwodzianu siarczanu (VI) wapnia do półwodzianu zaprezentowano przykłady obrazujące w sposób ilościowy analizowany proces (strona 53). W każdym z przykładów występują jednak inne wartości każdego z parametrów niezależnych (stężenia SO_4^{2-} oraz P_2O_5), jak również temperatury procesu, co utrudnia interpretację prezentowanych informacji. Podobny przypadek występuje na stronie 67 pracy.
- 5) Biorąc pod uwagę fakt, że wykonywane doświadczenia nie mają powtórzeń, tym samym nie jest znany błąd oznaczenia stopnia konwersji, powstaje pytanie, czy różnice pomiędzy prezentowanymi wartościami α są istotne i czy uzasadniona jest prezentacja trendu zależności zmiennej zależnej (α) od zmiennych niezależnych (np. zawartości jonów glinu, magnezu, żelaza i fluoru w kwasie fosforowym (V)), jak to ma miejsce np. na rysunku 19 ze strony 58. Tym bardziej, że prezentowany na rysunku 19a trend jest wyższego stopnia.
- 6) W tabelach 11 ze strony 107 oraz 19 ze strony 118 zestawiono wartości parametrów modeli oraz zadeklarowano prezentację ich statystycznego oszacowania. W

rzeczywistości w tabeli 11 zaprezentowano wyłącznie wartości współczynnika determinacji, a w tabeli 19 dodatkowo wartości statystyki F. Oszacowanie statystyczne parametrów modelu wymaga jednak podania wartości błędu standardowego estymacji, błędów standardowych wartości parametrów modeli oraz poziomów prawdopodobieństwa testowego. W treści pracy brakuje również informacji o przyjętym poziomie istotności. W związku z prezentowanymi we wspomnianych tabelach wartościami nasuwa się również pytanie, jakie jest uzasadnienie podawania wartości parametrów modeli z dokładnością do 4-7 cyfr znaczących?

- 7) Statystycznej oceny równań modelowych dokonano na podstawie wartości współczynnika determinacji R^2 – w treści pracy wyjaśniono wyłącznie, że jest to kwadrat współczynnika korelacji, co jest prawdą, jednak to współczynnik determinacji posiada swój sens statystyczny (określa ułamek lub % w jakim zmienność wartości zmiennej zależnej wyjaśniona jest zmiennością wartości zmiennych niezależnych). Należy również podkreślić, że równania modelowe określane w pracy są stopnia 2, natomiast użycie współczynnika determinacji R^2 uzasadnione jest wyłącznie w przypadku modeli liniowych.
- 8) W tabeli 7 ze strony 39 pojawiają się oznaczenia F_C , F_{Si} oraz F_F , które wyjaśnione zostały dopiero na stronie 74.
- 9) W całej treści pracy Doktorantka używa różnego nazewnictwa zmiennej zależnej – stopień dehydratacji, stopień konwersji, stopień przemiany.
- 10) Na stronie 51 użyte zostało sformułowanie, że „istotne różnice obserwowano, gdy ta zmienna zależna przyjmowała niższe wartości (3-4:1)”. Czy istotność różnic potwierdzona została odpowiednim testem statystycznym? Czy istotność dotyczy różnicy wartości stopnia konwersji przy stałym czasie, czy stałym stosunku masowym fazy ciekłej do fazy stałej? Czy wzięto pod uwagę interakcję obydwu zmiennych niezależnych?
- 11) Na rysunkach prezentujących mikrofotografie kryształów siarczanów (VI) wapnia brakuje skali, bądź też informacji o powiększeniu.
- 12) Na stronie 60 pracy Doktorantka wspomina o interakcji pomiędzy jonami glinu i fluoru. Nie można jednak w tym przypadku mówić o interakcji, ponieważ zmienną jest stosunek molowy F^-/Al^{3+} , a nie procentowa zawartość poszczególnych jonów. Procentowa zawartość jonów fluoru jest parametrem stałym.
- 13) Na stronie 62 znajdują się błędne odwołania do rysunków – zamiast do nr 24 powinny być do nr 25, a następnie do nr 26. Na stronie 69 zamiast do nr 29 do nr 30. Na stronie

78 zamiast do rysunku 36 do rysunku 37. Na stronie 79 zamiast do rysunku 37 do rysunku 38.

- 14) Powołany na stronie 70 pracy punkt 3.4.1 oraz na stronie 71 punkt 4.4.1 nie istnieją.
- 15) W punkcie 3.2.3 pracy Doktorantka dyskutuje wpływ zawartości zanieczyszczeń w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym (V) na stopień rekrytalizacji dwuwodzianu siarczanu (VI) wapnia do półwodzianu. W przypadku jonów fluoru wnioskuje, że „wzrost zawartości fluorków nie powodował istotnej zmiany stopnia konwersji”. Tymczasem na rysunku 33 obrazującym analizowane zależności widoczna jest zmiana stopnia rekrytalizacji z wartości około 60% do wartości około 40%, wynikająca ze zmiany zawartości jonów F^- w kwasie fosforowym (V).
- 16) Dlaczego w punkcie 3.2.3 pracy (wspomniany wyżej) rozpatruje się z osobna wpływ zawartości jonów fluoru i jonów glinu zawartych w kwasie fosforowym (V) na stopień rekrytalizacji dwuwodzianu siarczanu (VI) wapnia do półwodzianu, a nie stosunek molowy F^-/Al^{3+} , jak to ma miejsce w innych częściach pracy?

Recenzowana praca doktorska mgr inż. Olgi Patrycji Żurek jest rozprawą o znacznej wartości użytecznej. Praca posiada charakter technologiczny, a uzyskane w trakcie jej realizacji wyniki pretendują do wdrożenia opracowanego rozwiązania w praktyce gospodarczej.

Doktorantka wykazała się umiejętnościami planowania i prowadzenia eksperymentów oraz analizowania uzyskanych wyników. Realizując szeroki zakres prac osiągnęła założony cel badań. Recenzowaną pracę oceniam pozytywnie.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Olgi Patrycji Żurek pt. „Badania otrzymywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego metodą dwuwodzianowo-półwodzianową” spełnia wymagania formalne i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytułach naukowych oraz o stopniach i tytułach w zakresie sztuki – Dz. U. Nr 65, poz. 595 oraz Rozporządzenie Prezesa Rady Ministrów z dnia 15 stycznia 2004 r. w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych – Dz. U. Nr 65, poz. 596, z późniejszymi zmianami). **Wnoszę do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr inż. Olgi Patrycji Żurek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

