

Prof. zw. dr hab. Piotr Grzesiak
Instytut Ochrony Roślin – PIB
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska
ul. W. Węgorka 20
60-833 Poznań

Poznań, 27.06.2017 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Sebastiana Schaba pt. *Technologia wytwarzania granulowanych nawozów wieloskładnikowych typu NP i NPK* wykonana dla Wydziału Chemicznego PW we Wrocławiu pismo nr W3/4020-17/2017 z dnia 25.05.2017

1. Ogólna charakterystyka pracy

Praca doktorska mgr inż. Sebastiana Schaba została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej oraz w Instytucie Nowych Syntez w Puławach. Promotorem pracy był prof. dr hab. inż. Henryk Górecki.

Praca została zredagowana w sposób klasyczny. Zawiera wstęp oraz część doświadczalną. Wstęp liczy 36 stron, 9 rysunków oraz 1 tabelę. W części tej Doktorant omówił rolę nawozów mineralnych w uprawie roślin, klasyfikację i typy nawozów, procesy granulacji, technologie wytwarzania nawozów fosforowych i wieloskładnikowych stosowane w kraju i świecie, technologie wytwarzania nawozów typu USP, technologie wytwarzania stałych wieloskładnikowych nawozów z wykorzystaniem mocznika, fosforanu amonu i soli potasu, wytwarzanie nawozów wieloskładnikowych w systemie bulk-blending oraz scharakteryzował krajowy potencjał nawozowy. Scharakteryzował także podstawy procesu wytwarzania nawozu typu superfosfatu mocznikowego. Część doświadczalna liczy 130 stron, 38 tabel i 72 rysunki. Część ta została podzielona na 4 rozdziały, w których Doktorant zamieścił cel badań, opis metodyki badawczej, wyniki badań przebiegu procesu w układzie fosforyt-kwas siarkowy-mocznik-woda, wyniki badań nad wytwarzaniem granulowanych nawozów wieloskładnikowych z wykorzystaniem różnych pulp fosforanowych wraz z oceną ich właściwości. Na końcu części doświadczalnej (rozdział 7 - 5 stron) Doktorant podsumował wyniki badań i przedstawił wnioski końcowe. Praca zawiera wykaz cytowanej literatury, obejmujący 89 pozycji oraz wykaz osiągnięć Doktoranta (publikacje, patenty i zgłoszenia patentowe, wygłoszone referaty, udział w projektach badawczych i celowych oraz wdrożeniach, wyróżnienia i nagrody, udział w pracach badawczo-rozwojowych zleczonych przez przemysł oraz doświadczenia dydaktyczne).

Integralną częścią pracy doktorskiej jest załącznik zawierający wytyczne do projektowania instalacji o zdolności produkcyjnej 20 t/h nawozów NP i NPK według opracowanej technologii.

2. Ocena formalna pracy

Cel i zakres badań zostały jednoznacznie zdefiniowane, a tytuł pracy doktorskiej odpowiada zakresowi badań. W badaniach zastosowano poprawną metodykę, szczegółowo opisaną. W wyniku przeprowadzonych badań opracowane zostały założenia technologiczne nowej, ciągłej metody produkcji granulowanych nawozów wieloskładnikowych, przeprowadzono weryfikujące badania w skali ½ technicznej i wykonano projekt procesowy instalacji przemysłowej. Praca została właściwie skonstruowana. Większościowy udział zajmuje część doświadczalna wraz z omówieniem wyników badań i wnioskami końcowymi. Zamieszczony w pracy materiał tabelaryczno – graficzny jest bardzo czytelny, co pozwala na pełną ocenę i dokładną analizę uzyskanych wyników badań. Wnioski końcowe są logiczną konsekwencją przeprowadzonych badań. Język użyty w pracy doktorskiej jest logiczny i zrozumiały. Doktorant stosuje w sposób poprawny nazewnictwo i terminologię chemiczną.

Należy podkreślić, że praca została wykonana w pełnym cyklu badawczo – rozwojowym, zakończonym opracowaniem projektu procesowego instalacji przemysłowej o wydajności 20 t/h. Taki sposób realizacji badań technologicznych, ukierunkowanych na wdrożenie przemysłowe wyników, jest właściwy i zgodny z wymogami stawianymi dla prac z zakresu nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna.

Pod względem edytorskim i językowym praca przygotowana została poprawnie. Ilość błędów stylistycznych i edytorskich jest mała i nie wpływa na wysoką ocenę merytoryczną pracy. Najważniejsze zauważone błędy to:

- Równania chemiczne zostały źle zapisane. Znak (=) musi być zastąpiony strzałką/strzałkami wskazującymi kierunek przebiegu reakcji i jej charakter.
- Brak jest spisu tabel, rysunków, schematów, fotografii co utrudnia posługiwanie się tekstem.
- W wielu miejscach przecinki są źle postawione.
- Ujednolicić zapis autorów w tekście i spisie literatury.
- Str. 39, 17 wiersz od dołu, jest „...nad układem mocznik-kwas siarkowy-woda. *Opublikował* w 1914r. D.F. du Toit[67]...”, a powinno być „...nad układem mocznik-kwas siarkowy-woda *opublikował* w 1914r. D.F. Toit[67]...”.
- Str. 81, 7 wiersz od dołu, jest „...siarkowego o obniżonym *stężeniu*. *Stwierdzono*, że ograniczenie ...”, a powinno być „...siarkowego o obniżonym stężeniu *stwierdzono*, że ograniczenie...”.

- Str. 84, 13 wiersz od dołu, jest „...był wzrost momentu *obrotowego w celu* jego obniżenia...”, a powinno być „...był wzrost momentu obrotowego. W celu jego obniżenia...”.
- Str. 112, 2 wiersz od góry, jest „...uzyskanie granulatu nawozu USP *w metodą* pulpową.”, a powinno być „...uzyskanie granulatu nawozu USP metodą pulpową”.
- Str. 115, 6 wiersz od dołu, jest „...zakładanym składzie obliczonym *teoretycznie Wartości obliczone...*”, a powinno być „...zakładanym składzie obliczonym teoretycznie. Wartości obliczone...”.
- Str. 163, 7 wiersz od góry, jest „...kompleksowe badania surowca, nad produktem, jak również...”, a powinno być „...kompleksowe badania surowców, produktu, jak również...”.

Zauważone błędy powinny być usunięte w materiałach przekazanych do kolejnych publikacji.

3. Ocena merytoryczna pracy

Mgr inż. Sebastian Schab założył osiągnięcie dwóch celów i cele te zostały osiągnięte. Głównym celem było opracowanie nowej, ciągłej metody wytwarzania granulowanych wieloskładnikowych nawozów superfosfatowo-mocznikowych oraz produktów na jego bazie z wykorzystaniem surowców fosforytowych pochodzących z różnych źródeł. Celem dodatkowym było zbadanie możliwości obniżenia zawartości wody w układzie przygotowania surowca. Na podstawie przeprowadzonych badań określił możliwości i warunki obniżenia zawartości wody na etapie przygotowania pulp w sposób gwarantujący odpowiednie właściwości transportowe i granulacyjne, co wpłynęło na obniżenie energochłonności procesu.

Za najważniejsze osiągnięcia opinowanej pracy doktorskiej uważam:

- Określenie możliwości i warunków przebiegu reakcji ubocznych zachodzących pomiędzy surowcami w procesie produkcyjnym.
- Weryfikacja założeń technologicznych metody w skali ½ technicznej.

Opracowanie technologii z wykorzystaniem wielu surowców o różnych właściwościach i wzajemnym oddziaływaniu jest bardzo trudne, dlatego określenie możliwości przebiegu reakcji ubocznych w stosunku do reakcji głównych było niezmiernie ważne ze względów procesowych. Rozpoznanie kierunku i warunków ich przebiegu pozwoliło zoptymalizować warunki przebiegu procesu głównego, minimalizujące wpływ reakcji ubocznych na proces i zagwarantowało uzyskanie wysokiej jakości nawozów. Oprócz pogorszenia jakości produktu związanego z możliwością powstania szkodliwych dla roślin związków, reakcje uboczne mogą dodatkowo powodować różnego rodzaju zagrożenia związane między innymi z gwałtownym ich

przebiegiem i zmniejszeniem ilości kwasu siarkowego niezbędnego do reakcji z fosforitem (obniżenie przyswajalnego P_2O_5 w nawozie). Efekty uboczne wyeliminowano poprzez zastosowanie roztworów mocznika w kwasie siarkowym o obniżonym stężeniu przy możliwie wysokim stosunku molowym mocznika do kwasu, a także wyznaczenie optymalnych reżimów temperaturowych na wszystkich etapach przebiegu procesu produkcyjnego.

Ograniczenia procesowe wynikające z zależności przebiegu procesu wytwarzania zawiesiny i granulacji od rodzaju surowca fosforowego wyeliminowano poprzez użycie dwóch reaktorów zawiesiny pracujących naprzemiennie oraz dwustopniowy sposób granulacji. W ten sposób zwiększono udział frakcji właściwej produktu, co korzystnie wpłynęło na zmniejszenie zawrotu i obniżyło wskaźniki energochłonności procesu.

Zoptymalizowano warunki pracy węzła przygotowania roztworu reakcyjnego poprzez zastosowanie dwóch reaktorów-mieszalników połączonych szeregowo i wyposażonych w węzownice, zasilane w miarę potrzeby zimną albo gorącą wodą lub parą. Zaproponowane rozwiązanie gwarantowało całkowite rozpuszczenie mocznika i uniemożliwiało jego krystalizację podczas ewentualnych przerw w pracy instalacji.

Bardzo ważnym etapem badań objętych pracą doktorską były badania w skali $\frac{1}{2}$ technicznej. Pozwoliły one zweryfikować założenia technologiczne, zoptymalizować parametry procesu przemysłowego i opracować wytyczne do zaprojektowania instalacji przemysłowej (projekt procesowy zawierający między innymi charakterystykę surowców, produktu i odpadów, bilanse masowo-ciepne, zestawienie zapotrzebowania surowców, mediów energetycznych i wskaźników technologicznych).

Wyznaczono reżimy temperaturowe przebiegu procesu oraz reżimy czasu przereagowania reagentów. Zoptymalizowano wskaźniki użycia zwilżacza ograniczającego zjawisko pienienia. Dzięki temu uzyskano odpowiednie przereagowanie kwasów mineralnych z surowcami fosforowymi przy zapewnieniu odpowiednich właściwości transportowych pulpy. Zastosowanie kaskady reaktorów oraz granulatorów pozwoliło maksymalnie skrócić drogę przesyłową pulpy z węzła reakcyjnego do węzła granulacyjnego i pozwoliło na obniżenie zawartości wody w pulpach granulacyjnych nawet o kilka procent bez poważnego ryzyka utraty ciągłości ruchowej instalacji produkcyjnej – obniżenie kosztów produkcji.

Należy podkreślić, że w badaniach uwzględniono aktualne trendy w nawożeniu w zakresie jednorodności rozkładu składników pokarmowych w granulach, jednorodności nawożenia w skali makro, odpowiednich własności fizykochemicznych granulek czy uzyskania konkretnych efektów agrotechnicznych (wyższa efektywność wykorzystania azotu związana z obecnością adduktu siarczanu wapnia i mocznika). Przy opracowywaniu założeń technologicznych uwzględniono podstawowe uwarunkowania i ograniczenia procesu granulacji, jednej z

najważniejszych operacji jednostkowych w całym procesie produkcji nawozów wieloskładnikowych.

Opracowana metoda posiada szereg zalet w stosunku do stosowanych metod produkcji nawozów typu USP, a mianowicie umożliwia:

- otrzymanie produktu handlowego o korzystniejszych właściwościach nawozowych.
- Wyeliminowanie dodatkowych magazynów oraz dodatkowych operacji technologicznych związanych z dojrzewaniem nawozów,
- użycie kwasu siarkowego o niższym stężeniu (możliwość użycia kwasu odpadowego) z gwarancją pełnego przereagowania kwasu siarkowego z fosforytem w trakcie przygotowania pulpy i jednoczesną eliminacją możliwości wystąpienia zagrożeń bezpieczeństwa procesowego oraz eliminacją tworzenia ubocznych produktów szkodliwych dla roślin,
- obniżenie ilości gazów odprowadzanych do atmosfery (w tym również fluoru) do poziomu nie powodującego nadmiernego obciążenia środowiska,
- obniżenie wskaźników energochłonności – konkurencyjność cenowa.

Analiza całościowa pracy doktorskiej, uzyskanych wyników badań, ich weryfikacji i optymalizacja parametrów procesu pozwala zaliczyć opracowaną metodę to technologii innowacyjnych, zgodnej z zasadą zrównoważonego rozwoju, a także wychodzącej naprzeciw obowiązującemu ustawodawstwu w zakresie ochrony środowiska. Technologia jest prawnie chroniona w kraju i w Unii Europejskiej, co pozwoli uzyskać wymierne efekty ekonomiczne w przypadku jej wdrożenia i poprawi konkurencyjność tych nawozów na rynku światowym.

Analizując całość przedstawionego materiału mam następujące pytania:

1. Opracowana technologia pozwala zmniejszyć ilość wody w układzie reakcyjnym, a co za tym idzie obniżyć koszty produkcji. Czy robił Pan rachunek ekonomiczny dla opracowanego rozwiązania?. Jeżeli tak, to jaka będzie konkurencyjność cenowa nawozów w stosunku dotychczas produkowanych.
2. Jednym z surowców do produkcji tych nawozów jest kwas siarkowy - czynnik silnie korozyjny, szczególnie w zakresie niższych stężeń. Zostało to uwzględnione przy doborze materiałów dla poszczególnych aparatów i urządzeń. Co Pan rozumie pod określeniem *stal specjalna - stal k.o.* i jaka jest różnica pomiędzy nimi?
3. Opracowana technologia daje możliwość stosowania tzw. kwasów odpadowych, których zastosowanie może mieć wpływ między innymi na obniżenie kosztów produkcji. Czy będzie można stosować wszystkie dostępne kwasy odpadowe bez dodatkowych ograniczeń? Czy nie obawia się Pan wpływu czystości tych kwasów jakością produktu?

4. Jaką pojemność powinna posiadać taca pod zbiornikiem kwasu siarkowego?

4. Podsumowanie i wnioski końcowe

Cele pracy doktorskiej zostały osiągnięte. Opracowana została nowa metoda produkcji granulowanych nawozów wieloskładnikowych z wykorzystaniem surowców fosforowych pochodzących z różnych źródeł i opracowany został projekt procesowy przemysłowej instalacji produkcyjnej. Opracowana metoda posiada istotnie lepsze możliwości w stosunku do obecnie stosowanych, chociażby z powodu wyeliminowania procesu dojrzewania, czy obniżenia zawartości wody w układzie reakcyjnym.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Sebastiana Schaba spełnia wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65 poz. 595) w dziedzinie nauki techniczne, w dyscyplinie technologia chemiczna. Mgr inż. Sebastian Schab posiada umiejętność prowadzenia badań naukowych oraz interpretacji uzyskanych wyników badań. **Będę wnioskował do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu o dopuszczenie mgr inż. Sebastiana Schaba do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Analizując dorobek mgr inż. Sebastiana Schaba, dużą ilość publikacji naukowych (19 publikacji z listy filadelfijskiej, 5 publikacji w czasopiśmie recenzowanym spoza listy filadelfijskiej), 20 cytowań, H=3, IF=6,597 oraz 2 patenty udzielone i 2 zgłoszenia patentowe związane z realizowaną tematyką badawczą **wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o wyróżnienie recenzowanej pracy doktorskiej.**

