



Prof. dr hab. inż. Zbigniew Wzorek  
Katedra Technologii Nieorganicznej i Biotechnologii Środowiska  
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej  
Politechnika Krakowska

Kraków, 09.08.2023

### **Recenzja**

#### **rozprawy doktorskiej mgr inż. Jakuba Zielińskiego pod tytułem „Usuwanie kadmu w technologiach nawozów fosforowych”**

Recenzja została wykonana na podstawie Uchwały 301/37/RDND05/2021-2024 Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej z dnia 24.05.2023.

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

Jednym z celów regulacji rynku nawozowego przez Parlament Europejski oraz Radę UE jest ograniczenie ilości zanieczyszczeń wprowadzanych do gleby podczas jej nawożenia. Do najpoważniejszych zagrożeń dla jakości gleby zaliczane są pierwiastki określane mianem „metali ciężkich”, do których zalicza się m.in. kadm. Najważniejszym ze źródeł kadmu w glebie są bez wątpienia nawozy fosforowe. Wynika to w sposób oczywisty z zanieczyszczenia surowców fosforowych, w szczególności fosforytów.

Rozporządzeniem 2019/1009 Parlament Europejski i Rada UE w znaczący sposób ograniczyły dopuszczalny poziom Cd w nieorganicznych nawozach makroskładnikowych oraz nawozach organiczno-mineralnych UE. Dla produktów zawierających co najmniej 5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zawartość kadmu została bezpośrednio skorelowana z zawartością fosforu w nawozie. Dopuszczalna zawartość kadmu ustalona na poziomie 60 mg Cd/kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, jest nieosiągalna dla tradycyjnych technologii nawozowych opartych o niektóre gatunki fosforytów.

Zmiany legislacyjne skutkują wzrostem zainteresowania zakładów przemysłowych technologiami ograniczającymi zawartość zanieczyszczeń w surowcach fosforowych lub najważniejszym półprodukcie jakim jest kwas fosforowy. Z pewnym uproszczeniem można przyjąć, że technologie usuwania zanieczyszczeń ze strumienia surowcowego koncentrują się na poprawie parametrów surowca fosforowego (wzbogacanie, np.: flotacja, kalcynacja) lub ich usuwania z kwasu (np.: strącanie, ekstrakcja rozpuszczalnikowa).

Nie dziwi zatem, że temat ten został podjęty w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej, jednostce posiadającej znaczące osiągnięcia w technologiach nawozów fosforowych.

Chociaż nie zostało to sformułowane w sposób klarowny, celem recenzowanej pracy było zbadanie możliwości wykorzystania dwóch metod usuwania kadmu, stosowanych w przemyśle fosforowym. Do badań Doktorant wybrał procesy:

- odpędzenia kadmu w wyniku termicznej obróbki surowca fosforowego z wykorzystaniem dodatków, w postaci wybranych soli nieorganicznych,
- ekstrakcji rozpuszczalnikowej kadmu z roztworu kwasu fosforowego wybranymi rozpuszczalnikami organicznymi.

W swojej pracy Doktorant posłużył się metodą planowania eksperymentu, a uzyskane wyniki poddał szczegółowej analizie statystycznej.

Na podstawie przeprowadzonych badań, Doktorant zaproponował „koncepty technologiczne” obejmujące zarówno kalcynację fosforytów jak i ekstrakcję rozpuszczalnikową kadmu z kwasu fosforowego.

I tu rodzi się pytanie. Dlaczego Doktorant w swojej pracy wybrał technologie tak odległe od siebie? Z jednej strony termiczna obróbka surowca fosforowego, z drugiej ekstrakcja jonów kadmu z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego?

### **Układ recenzowanej pracy oraz uwagi redakcyjne**

Recenzowana praca, wraz ze literaturą oraz spisami rysunków i tabel liczy sobie aż 292 strony. Objętość zasadniczej części pracy można by znacząco zmniejszyć przenosząc znaczną część rysunków (w szczególności graficznej prezentacji modeli statystycznych) do aneksu.

Praca zawiera 169 rysunków oraz 71 tabel. Jak wspomniano wcześniej, znaczną ich część należałoby umieścić w aneksie, co w znaczący sposób ułatwiłoby czytelnikowi śledzenie przebiegu badań.

Spis literaturowy obejmujący 203 pozycje i zawiera, oprócz publikacji w czasopismach naukowych, odnośniki do aktów prawnych oraz ok. 90 odnośników do dokumentów patentowych.

Praca napisana w układzie klasycznym została podzielona na dwie zasadnicze części, literaturową oraz doświadczalną. Opracowanie literaturowe wraz z wstępem obejmuje rozdziały 1-3. W rozdziale 4 Doktorant zawarł cel i zakres pracy, zaś rozdział 5 zawiera opis metodyki prowadzonych badań oraz zestawienie efektów prowadzonych badań. Podsumowanie uzyskanych rezultatów zawarte zostało w rozdziale 6 pracy.

Pomimo poprawnej strony graficznej, pracę nie czyta się łatwo. Autor posługuje się niepoprawnym językiem, bardzo często stosując odwróconą składnię, charakterystyczną dla języka angielskiego. Niektóre z zapisanych fraz zawierają daleko idące uproszczenia, niedopuszczalne w tekście pisanym, zwłaszcza na poziomie pracy doktorskiej. Posłużę się tylko jednym przykładem ze strony 25:

*„Powyżej pewnego poziomu, zawartość magnezu (MgO) jest związana ze zwiększoną lepkością produktowego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i tworzeniem struwitu,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , podczas wytwarzania fosforanów amonu”.*

Pewną wątpliwość budzi również sam układ części literaturowej, na którą składa się m.in. zbędny rys historyczny przemysłu fosforowego, a także rozdział 3.2. pt. „Przegląd patentowy”. Abstrahując od zbędnego cytowania Międzynarodowej Klasyfikacji Patentowej, sprzeciw budzi sposób prezentacji wyników. W rozdziale 3.2.2. „Chronologiczna lista patentów” doktorant zestawia dane pozyskane (przypuszczalnie) z bazy patentowej Espacenet w układzie chronologicznym. Zabieg ten ma na celu udowodnienie, że w ostatnich latach wzrasta liczba zastrzeżeń dotyczących rozwiązań dotyczących obniżenia zawartości kadmu w produktach fosforowych. Tezę tę można by zobrazować zwykłym wykresem...

Taki sposób prezentacji wyników, w znaczącym stopniu utrudnia czytelnikowi prześledzenie opisanych rozwiązań, pod kątem stosowanych przez różne zespoły metod usuwania kadmu ze strumienia surowców i produktów fosforowych.

Część doświadczalna została podzielona na 5 części. Wśród nich dwie, zgodnie z celem badań, obejmują badania nad zmniejszeniem zawartości kadmu w wybranych surowcach fosforowych oraz nad ekstrakcją Cd z kwasu fosforowego. Można przypuszczać, że ze względu na bardzo rozbieżny zakres prowadzonych badań, rozdziały dotyczące oczyszczania surowców fosforowych oraz ekstrakcji rozpuszczalnikowej, kończą się podrozdziałami zawierającymi wnioski z tych części badań.

W oparciu o wyniki badań laboratoryjnych, Doktorant zaproponował uproszczone schematy ideowe procesów technologicznych usuwania kadmu metoda termiczną oraz na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Dla proponowanych schematów przygotował ponadto wykresy Sankey’ a dla wybranych strumieni masowych.

### **Ogólna ocena pracy**

Ze względu na to, że na część praktyczną pracy składają się dwa odrębne zagadnienia badawcze, zakończone oddzielnymi wnioskami, tę część recenzji podzielono również na dwie części.

W części pierwszej Doktorant sformułował hipotezę: „*W wyniku kalcynacji surowców fosforowych można obniżyć zawartość kadmu w powstałym kalcynacie*”. Czy na pewno jest to **hipoteza** badawcza? Przecież wynika to wprost z efektów przeglądu literaturowego. W tym przypadku można zgodzić się, że na miano hipotezy zasługują postulaty, określone przez Doktoranta jako hipotezy pomocnicze:

- dodatek soli nieorganicznej do fosforytu przed kalcynacją wspomaga proces i pozwala na obniżenie wymaganej temperatury kalcynacji do osiągnięcia takich samych rezultatów jak w przypadku fosforytu kalcynowanego bez dodatku;
- zastosowanie wyższej temperatury kalcynacji zawsze pozwala na lepsze oczyszczenie surowca fosforowego, ale istnieje pewna minimalna temperatura pozwalająca otrzymać kalcynat spełniający wymagania Rozporządzenia (UE) 2019/1009 w odniesieniu do zawartości kadmu;
- w wyniku kalcynacji surowców fosforowych o niskiej jakości (w tym surowców o bardzo niskiej zawartości fosforu i/lub bardzo wysokiej zawartości kadmu) można otrzymać kalcynaty możliwe do zastosowania w konwencjonalnych technologiach przemysłowych związków fosforu.

Spośród 12 różnych fosforytów objętych badaniami, Doktorant wytypował dwa: Senegall oraz Tunezja. Wybór ten został logicznie uzasadniony. Badane minerały zostały wzbogacone o wybrane sole nieorganiczne (azotan potasu, chlorek oraz węglan sodu) dwiema metodami:

- poprzez zmieszanie fosforytu z wybraną solą,
- na drodze impregnacji roztworami tych soli.

W planowaniu eksperymentu Doktorant wykorzystał trójpoziomowy plan kompletny. Wykorzystanie planu kompletnego skutkuje zawsze znaczącym wzrostem liczby pomiarów koniecznych do wykonania. W efekcie, przeprowadzonych zostało aż 162 czasochłonnych kalcynacji.

Za najważniejsze kryteria analizy wyników Doktorant wybrał trzy parametry: straty prażenia fosforytów, straty fosforu oraz procentową pozostałości kadmu w kalcynacie. Dodatkowo wyliczony został stosunek masowy kadmu do fosforu (w/p na  $P_2O_5$ ) w produkcji kalcynacji.

Efektom prowadzonych prac jest uzyskanie kalcynatów o zadowalających parametrach. Doktorant wykazał przy tym, że najwyższą skuteczności w redukcji zawartości kadmu w fosforycie można uzyskać stosując jako czynnik wspomagający, dodatek chlorku sodu. Wydajność procesu względem kadmu osiąga wówczas poziom, nawet 85% dla fosforytu Senegall.

Podczas czytania tej części dysertacji powstało szereg uwag, głównie o charakterze polemicznym:

1. Doktorant zastosował dwie metody wprowadzania soli do fosforatów: na drodze mieszania stałych soli z odważoną ilością surowca oraz poprzez impregnację.  
O ile pierwsza z metod nie budzi większych wątpliwości, o tyle impregnacja mineralnych krystalitów zmusza do postawienia pytania: w jaki sposób materia krystaliczna ulega „impregnacji”? W bilansie masowym procesu kalcynacji, w przybliżeniu można wyliczyć zawartość soli w mieszance. A jaka jest zawartość soli w impregnacie? W mojej opinii, mieszanki powinny zostać poddane dodatkowym analizom. W szczególności „impregnaty”...  
Niestety brak takiej analizy praktycznie uniemożliwia sporządzenie bilansu masowego kalcynacji „impregnatów”. Brak też możliwości porównania wyników badań pomiędzy seriami, ponieważ nie wiadomo jakie ilości soli zostały wprowadzona z roztworów. Aby to było możliwe, należało doprowadzić do stanu, w którym mieszanki oraz impregnaty, zawierałyby porównywalne ilości wprowadzonych soli.
2. W ocenie efektywności procesów kalcynacji Doktorant skupił się na szczegółowej ocenie m.in. „procentowej pozostałości kadmu w kalcynacie”, jako jednym z najważniejszych efektów procesu. A dlaczego nie na skuteczności „odpędzenia” (wydajności procesu redukcji zawartości) tego pierwiastka? Skuteczność, czy też wydajność, to bardzo naturalne pojęcia dla chemika. Pojęcie „procentowa pozostałość (...)” zdecydowanie utrudnia ocenę uzyskanych wyników.
3. Planując eksperyment Doktorant wykorzystał trójpoziomowy plan kompletny. Jak wspomniano wcześniej, skutkowało to koniecznością przeprowadzenia ponad 160 wypałów. Biorąc pod uwagę czasochłonność takich badań, czy nie należało spróbować zredukować liczbę eksperymentów na drodze optymalizacji? A może wystarczyłby plan dwupoziomowy?
4. Jak wspomniano wcześniej, w pracy zamieszczono znaczną ilość rysunków z obróbki statystycznej wyników. Brak natomiast wykresów zbiorczych, porównujących poszczególne serie pomiarowe, np. wykresy porównujące wpływ temperatury kalcynacji dla różnych soli itp. Graficzne zestawienie wyników z znaczącym stopniem ułatwiłoby czytelnikowi odbiór pracy.
5. Nie jest oczywistym, jaki cel główny postawił sobie Doktorant prowadząc badania. Czy uzyskanie najniższej procentowej pozostałości kadmu w kalcynacie? A może minimalizację strat fosforu? Czy też uzyskanie najniższego stosunku masowego kadmu do fosforu? Dopiero na stronie 239 Autor, przedstawiając założenia dla koncepcji technologicznych, podaje wartość 60 mg Cd/kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jak wartość oczekiwaną. Dlaczego

taką? Szkoda, że w pracy nie zawarto wykresów porównujących np. wpływ temperatury na straty fosforu oraz wydajność usuwania kadmu, czy też wpływu temperatury na zawartości tych dwóch składników w kalcynacie.

6. Jednym z efektów kalcynacji w warunkach laboratoryjnych jest powstawanie frakcji gazowej zawierającej obok produktów rozkładu składników organicznych i węglanowych obecnych w fosforytach, także kadm, jak i produkty powstające w wyniku rozkładu lub dysocjacji termicznej wprowadzonych soli. Czy podjęto próbę analizy tych gazów pod kątem zawartości Cd czy chociażby chloru, wykorzystując termiczną analizę różnicową sprzężoną z MS?
7. Niepożądaną cechą soli fosforowych jest tworzenie się w układach niestechiometrycznych faz szklistych, utrudniających oznaczanie jego zawartości w kalcynatach. Skąd pewność, że spadek zawartości fosforu w oznaczanych próbkach nie jest właśnie efektem tworzenia się metafosforanów w wysokiej temperaturze? A jeśli nie, to w jakiej formie fosfor przechodzi do fazy gazowej?
8. W oparciu o wyniki badań laboratoryjnych Doktorant zaproponował uproszczone schematy blokowe procesów kalcynacji fosforytów. Czy w jego opinii taki proces może być uzasadniony ekonomicznie w polskich warunkach? Pytanie to wydaje się kluczowe w kontekście informacji zawartych na stronie 48.

W drugiej części badań Doktorant skupił się na usuwaniu kadmu z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego metodą rozpuszczalnikową, stosując izopropylacetone, metylocykloheksan oraz fosforan tributylu. Motywacja takiego wyboru nie jest do końca przejrzysta. Ilość przeprowadzonych badań została ustalona w oparciu o plan trójstopniowy frakcyjny. Pozwoliło to na trzykrotne zmniejszenie liczby eksperymentów. Do badań wykorzystane zostały roztwory modelowe sporządzone z kwasu odczynnikowego i azotanu kadmu oraz przemysłowe kwasy ekstrakcyjne, wzbogacone dodatkowo w jony kadmu. Doktorant sformułował przy tym trzy hipotezy badawcze:

- w wyniku zastosowania rozpuszczalników organicznych do ekstrakcji rozpuszczalnikowej roztworów kwasu fosforowego(V) można obniżyć zawartość kadmu w powstającym rafinacie, przy określeniu specyficznych warunków ekstrakcji;
- w wyniku zastosowania rozpuszczalników organicznych do ekstrakcji rozpuszczalnikowej roztworów kwasu fosforowego(V) można obniżyć stopień wyekstrahowania fosforu, przy określeniu specyficznych warunków ekstrakcji;

- oczyszczanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej pozwala na otrzymanie rafinatu spełniającego wymagania Rozporządzenia (UE) 2019/1009 w odniesieniu do zawartości kadmu.

I tym razem można postawić pytanie, czy w świetle przedstawionych w części literaturowej danych, stwierdzenia te zasługują na miano „hipotezy”?

Dla każdego z rozpuszczalników Doktorant wyznaczył diagramy fazowe Gibbsa dla układów trójskładnikowych rozpuszczalnik organiczny–kwas fosforowy–woda, dla różnych temperatur. W rozdzielonych fazach oznaczone zostały z kolei stężenia jonów kadmu. Jako parametr wyjściowy ustalona została selektywność ekstrakcji jonów kadmu względem kwasu fosforowego. Badania nad układem modelowym posłużyły Doktorantowi do określenia parametrów ekstrakcji zastosowanych w badaniach z użyciem kwasów przemysłowych.

Badania potwierdziły skuteczność ekstrakcji rozpuszczalnikowej w redukcji stężenia jonów kadmu w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym. Najwyższą selektywnością cechował się izopropylacetone, z kolei najwyższą efektywnością ekstrakcji metylocykloheksan.

Wyniki badań posłużyły do zaproponowania uproszczonych schematów blokowych oczyszczania surowców fosforowych z kadmu metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Podobnie jak w pierwszej części, pewnym mankamentem jest brak analizy ekonomicznej proponowanego procesu, również w odniesieniu do podobnych rozwiązań stosowanych w warunkach przemysłowych.

Również i w tej części dysertacji pojawiły się zagadnienia wymagające dyskusji. W szczególności, brak zestawienia wyników uzyskanych przy użyciu różnych rozpuszczalników na wspólnych wykresach. Ułatwiłoby to czytelnikowi samodzielne porównanie efektywności oczyszczania kwasu fosforowego metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Takie zestawienie będzie pożądane na etapie obrony pracy.

Pomimo powyższych zastrzeżeń (w większości o charakterze polemicznym), cele pracy zostały osiągnięte. Tym samym spełnione zostały podstawowe kryteria pozytywnej oceny recenzowanej dysertacji.

### **Uwagi szczególne**

Jak wspomniano wcześniej Doktorant nie ustrzegł się szeregu błędów o charakterze redakcyjnym lub formalnym. Poniżej zamieszczone tylko niektóre z uwag odnoszących się do tych aspektów dysertacji:

1. Wbrew pozorom, chemizm otrzymywania nawozów fosforowych jest dość skomplikowany. Jedną z przyczyn jest tworzenie się szeregu hydratów. Stąd zapisy takich reakcji jak 3.1.6. (s. 15) 3.1.12 (s. 30) jest niedopuszczalny w pracy naukowej.
2. Na str. 20 Doktorant zamieścił tabelę zestawiającą zakłady produkujące kwas fosforowy na początku XX wieku. Warto zauważyć, że chociażby w odniesieniu do Polski, dane te są dalece nieaktualne. „Wizów” nie istnieje, „Fosfory” nie produkują kwasu fosforowego...
3. Na stronach 23 i 24 znajdują się akapity tej samej treści, zaczynające się od „Krzemionka  $\text{SiO}_2$  (...)”.
4. Jak rozumieć takie sformułowania jak np. ze strony 25 „Żelazo ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i glin ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (...), czy też ze strony 26 „Sód ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) i potas ( $\text{K}_2\text{O}$ ) (...). Swoją drogą, w reakcję z kwasem fluorokrzemowym wchodzi nie metale, a ich jony, o czym autor pisze akapit wcześniej.
5. W jaki sposób obecność siarczanów ( $\text{SO}_3$ ?) wpływa korzystnie na rozkład surowca fosforowego?
6. Od czego zależy stopień hydratacji siarczanu wapnia w procesie produkcji kwasu fosforowego? Czy na pewno od zawartości  $\text{P}_2\text{O}_5$  w mieszaninie? (s. 29);
7. Nie rozumiem jaki sens ma zamieszczanie zdjęć obudów aparatów wykorzystywanych w badaniach. Jest to jeden z uporczywie powtarzających się błędów w dysertacjach.

Powyższe uwagi krytyczne, nie wpływają na pozytywną ocenę recenzowanej rozprawy doktorskiej. Doktorant udowodnił, że posiada umiejętności niezbędne do samodzielnego planowania i wykonywania eksperymentów, wykorzystując przy tym nowoczesne metody analityczne.

**Stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie o stopniach i tytułach naukowych oraz o stopniach i tytułach w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. i wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Jakuba Zielińskiego do dalszych etapów postępowania.**

