UMCS
INSTYTUT NAUK CHEMICZNYCH

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE
Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych
prof. dr hab. Dorota Kołodyńska | KIEROWNIK

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Jakuba Zielińskiego
pt. „Usuwanie kadmu w technologiach nawozów fosforowych"
promotor: dr hab. inż. Krystyna Hoffmann, prof. PWr

Podstawa formalna opracowania recenzji

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi decyzja Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska Politechniki Wrocławskiej, przekazana pismem Przewodniczącej Rady Naukowej Inżynieria Chemiczna Pani prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz (znak RDND05/25/2023 z dnia 12.06.2023 r.) w sprawie wyznaczenia recenzenta w osobie prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej w postępowaniu doktorskim Pana mgr inż. Jakuba Zielińskiego, na podstawie art.14 ust. 2 pkt 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017 r., poz. 1789 z późn. zm.) w związku z art. 179 ust. 2 i 3 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. poz. 1669 z późn. zm.). Podstawą formalną jest także umowa o dzieło z dnia 26.06.2023 r. w sprawie wykonania recenzji przedmiotowej pracy doktorskiej. Praca doktorska jest realizowana w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Przedmiot recenzji i zawartość rozprawy doktorskiej

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. J. Zielińskiego została wykonana Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy badań nad usuwaniem jonów kadmu w technologiach nawozów fosforowych i jest integralnie związana z zainteresowaniami naukowymi Pani dr hab. inż. Krystyny Hoffmann, prof. PWr – promotora rozprawy doktorskiej, znanej i cenionej ekspertki z zakresu technologii i procesów wytwarzania i zastosowania związków fosforowych i azotowych, nawozów stałych i płynnych, technologii otrzymywania kwasów huminowych i preparatów z ich udziałem, a także utylizacji i wtórnego wykorzystania odpadów i ścieków.

W ostatnich latach wyraźnie zarysowuje się trend zgodnie z którym poszukuje się skutecznych metod pozwalających na usunięcie jonów kadmu w technologiach fosforowych. Fosforyty stanowiące główne i ekonomicznie opłacalne źródło fosforu do produkcji kwasu fosforowego są trudno rozpuszczalnymi skałami osadowymi. Są szeroko stosowane w branży nawozowej do produkcji nawozów mineralnych zawierających fosfor, które są niezbędne dla zwiększenia produkcji żywności

Pl. M. Curie-Skłodowskiej 2/33, 20-031 Lublin, www.umcs.pl
tel.: +48 81 537 57 70
e-mail: dorota.kolodynska@mail.umcs.pl
NIP: 712-010-36-92
REGON: 000001353

i zaspokojenia rosnącej populacji. Głównymi producentami fosforytów są Chiny, Maroko, Stany Zjednoczone i Rosja. Unia Europejska jest całkowicie pozbawiona tego typu złóż, co czyni fosforyty surowcami krytycznym dla europejskiej gospodarki. Kwas fosforowy, uzyskiwany z fosforytów, jest kluczowym składnikiem w produkcji różnych rodzajów nawozów fosforowych. Istnieją dwie główne metody produkcji kwasu fosforowego - ekstrakcyjna i termiczna, przy czym proces mokry jest bardziej powszechny ze względu na niższe zapotrzebowanie energetyczne i wyższą opłacalność. W Europie dominującą metodą jest proces dwuwodzianowy, składający się z mielenia surowca fosforowego, reakcji, filtracji i zatężania otrzymanego kwasu fosforowego. W procesie ekstrakcji kwasu fosforowego, zanieczyszczenia pochodzące z fosforytów oraz zastosowanych kwasów mineralnych, w tym szczególnie siarkowego(VI) mogą wpływać na jakość produktu. Zanieczyszczenia te to m.in. związki Ca, Al, Fe, Mg, Na, K, Sr, jony F^-, Cl^- i SO_3^{2-} oraz metale ciężkie, w tym kadm, substancje organiczne, węgiel, platynowce, lantanowce i uran. Obecność tych zanieczyszczeń w kwasie fosforowym może wpływać na jego dalszą przeróbkę oraz na jakość nawozów fosforowych, znacznie obniżając wartość handlową. Dodatkowo, zanieczyszczenia te przechodzą także do produktu ubocznego - fosfogipsu.

W związku z rosnącym globalnym zapotrzebowaniem na fosforyty i kwas fosforowy, kluczową kwestią dla gospodarki jest racjonalne wykorzystanie tych surowców oraz rozwijanie efektywnych technologii ich oczyszczania, aby zminimalizować obecność zanieczyszczeń i zagwarantować odpowiednią jakość nawozów fosforowych. Szczególny nacisk kładzie się tu na kadm. Według dostępnych danych literaturowych, zawartość kadmu w fosforytach waha się od 3 do 150 mg/kg, przy średniej zawartości wynoszącej 18 mg/kg. Ilość kadmu dostarczanego do gleb rolniczych przez nawozy fosforowe jest zależna od dawki i częstotliwości ich stosowania. Nawożenie gleb tego typu nawozami może prowadzić do zwiększenia ryzyka migracji tego pierwiastka do łańcucha pokarmowego. Może ona zachodzić zarówno bezpośrednio, przez dodanie zanieczyszczonych nawozów fosforowych do gleby, jak i pośrednio, poprzez zmiany biodostępności kadmu bowiem wpływ na rozpuszczalność i biodostępność tego pierwiastka w glebie ma wiele czynników, takich jak pH gleby, zawartość substancji organicznej, aktywność mikroorganizmów w glebie, obecność mikroskładników odżywczych (głównie cynku, manganu i żelaza), stosowane praktyki rolnicze oraz gatunki i odmiany upraw. Kadm, raz wprowadzony do środowiska, nie ulega degradacji i pozostaje w ciągłym obiegu, co stanowi zagrożenie dla środowiska naturalnego. Dodatkowo, łatwość pobierania kadmu przez rośliny z gleby jest związana z ryzykiem bezpośredniego wprowadzenia go do diety człowieka. W związku z tym, konieczne jest ścisłe monitorowanie ilości i jakości stosowanych nawozów fosforowych oraz praktyk rolniczych, aby minimalizować ryzyko występowania kadmu w glebie i ograniczyć potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzi i środowiska.

Obowiązujące do 2019 r. rozporządzenie nawozowe nie ustanawiało wartości granicznych dla tego pierwiastka mimo, iż prace nad tą kwestią rozpoczęto już w 2016 r. Dopiero rok 2020 r. przyniósł rozstrzygnięcia w tym zakresie i obowiązujące Rozporządzenie UE 2019/1009 wprowadziło limit zawartości kadmu w nieorganicznych nawozach fosforowych na poziomie 60 mg Cd/kg P_2O_5. Dlatego

Pl. M. Curie-Skłodowskiej 2/33, 20-031 Lublin, www.umcs.pl
tel.: +48 81 537 57 70
e-mail: dorota.kolodynska@mail.umcs.pl

NIP: 712-010-36-92
REGON: 000001353

podjęty temat uważam za bardzo ważny i interesujący z praktycznego punktu widzenia. Warto podkreślić, że praca ma charakter badawczy i pomimo, iż zawiera istotną, rozbudowaną część teoretyczną jest wyraźnie zogniskowana na przyszłym wdrożeniu uzyskanych wyników.

Część teoretyczna obejmuje streszczenie (w języku polskim i angielskim), przegląd literaturowy dotyczący historii przemysłu fosforowego na świecie, technologii w przemyśle nawozów fosforowych, wdrożonych w przemyśle metod oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, sytuacji prawnej w odniesieniu do obecności kadmu w nawozach, jego toksyczność i metod usuwania. Integralną część przeglądu stanowi także mówienie badania patentowego związanego z wyszukiwaniem i analizą informacji patentowej. Ta część zawiera nie tylko klasyfikację patentową, chronologiczną listę patentów, ale i podsumowanie wynikające z ich analizy.

Część druga rozprawy doktorskiej obejmuje rozdziały omawiające cel i zakres pracy, surowce i materiały, zastosowane metody analityczne, wyniki i omówienie wyników badań z podziałem na w/w kierunki badawcze, a także opracowanie koncepcji technologicznych procesów usuwania kadmu możliwych do wdrożenia w przemyśle związków fosforu. Końcową część pracy stanowi podsumowanie i zebrana literatura. Ponadto, praca zawiera wykaz rysunków i tabel oraz omówienie dorobku naukowego Doktoranta. Obszerne opracowanie liczy 299 stron maszynopisu, 169 rysunków, 71 tabel, a także spis 203 merytorycznie i starannie dobranych odnośników literaturowych stanowiących znakomite kompendium wiedzy dotyczące poruszanego tematu.

Ocena merytoryczna rozprawy

Analiza części teoretycznej pracy utwierdza mnie w przekonaniu, że mgr inż. J. Zielińskiego posiada umiejętność sprawnej analizy różnego typu doniesień literaturowych i potrafi przygotować kompleksowe opracowanie w zakresie tematyki objętej rozprawą doktorską, co stanowi niezbędny etap do właściwego sformułowania hipotezy/hipotez badawczych, a w konsekwencji sformułowania celów prowadzonych badań, prawidłowej interpretacji uzyskanych wyników i wyciągniętych wniosków.

Wysoko oceniam w szczególności rozdział poświęcony analizie patentowej (Rozdz. 3.2). Konkludując tę część dysertacji doktorskiej, Autor wykazuje istotny wzrost aktywności wynalazców chińskich w dziedzinie nowych patentów z omawianego zakresu, co w ostatnich latach plasuje Chiny jako jeden z głównych ośrodków rozwoju nowych technologii usuwania metali ciężkich. Nie dziwi więc, że w latach 2010-2019 po raz pierwszy ilość patentów chińskich stanowiła ponad połowę wszystkich patentów wydanych dla omawianego zapytania i trend ten zapewne będzie kontynuowany.

Istotne jest także, że analizując rozwiązania zawarte w patentach mgr inż. J. Zieliński jako kierunek poszukiwań dla swoich prac badawczych z tego zakresu, wytypował:

(1) usuwanie kadmu z surowców fosforowych poprzez kalcynację,

(2) usuwanie kadmu z roztworów kwasu fosforowego poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi.

Pl. M. Curie-Skłodowskiej 2/33, 20-031 Lublin, www.umcs.pl
tel.: +48 81 537 57 70
e-mail: dorota.kolodynska@mail.umcs.pl

NIP: 712-010-36-92
REGON: 000001353

W ten sposób Doktorant potwierdził także zasadność wyboru swojego obszaru prowadzenia prac badawczych, a ponadto, co ogromnie istotne, uzyskanie nowatorskich zastrzeżeń patentowych P442462, P443060 i P443061, których jest współautorem. Należałoby życzyć wszystkim doktorantom tak racjonalnego i wnikliwego podejścia.

Doktorant uzyskane wyniki badań wspiera merytoryczną dyskusją m.in. w zakresie wpływu fizykochemicznej charakterystyki wybranych surowców fosforowych i kwasu fosforowego, dodatków NaCl, KNO_3 i Na_2CO_3 lub zastosowanego rozpuszczalnika organicznego tj. izopropyloacetonu, metylocykloheksanu i fosforanu tributylu, a także parametrów kalcynacji – czasu i temperatury oraz sposobu przygotowania surowca do procesu kalcynacji i wprowadzenia dodatku (mieszanie stałego fosforytu ze stałą solą nieorganiczną lub impregnacja fosforytu w roztworze odpowiedniej soli nieorganicznej) oraz parametrów procesu ekstrakcji tj. stężenia kwasu fosforowego i kadmu w kwasie fosforowym(V) poddawanym ekstrakcji, stosunku masowego fazy organicznej do wodnej, temperatury i czasu ekstrakcji na stopień usunięcia kadmu. Uzyskane wyniki podpiera analizą statystyczną wpływu zmian wybranych zmiennych procesowych na osiąganą efektywność oczyszczania wykorzystując metodykę planowania eksperymentu (DOE), co pozwala na opracowanie modeli matematycznych opisujących proces i opartych na nich koncepcji technologicznych.

Doktorant doświadczenie sprawnego eksperymentatora łączy ze znajomością podstaw teoretycznych nowoczesnych metod instrumentalnych i ich wykorzystania do badań fizykochemicznych fosforytów i kwasu fosforowego - począwszy od absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu FAAS celem oznaczenia zawartości Cd, Zn, Al, Mg, Mn, Cu, K, Na, Ca i Fe, analizy spektofotometrycznej UV-Vis do oznaczenia zawartości fosforu, miareczkowania kulometrycznego metodą Karla-Fischera do oznaczenia zawartości wody w wybranych fazach organicznych po procesie ekstrakcji, czy analizy termograwimetrycznej TG/DTG i skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC. Zarówno lektura części opisowej pracy jak i interpretacja uzyskanych wyników przekonuje mnie o bardzo dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktoranta i dobrze uzasadnia celowość podjętych badań eksperymentalnych. Biorąc pod uwagę zakres prac eksperymentalnych należy stwierdzić, że praca doktorska zawiera szereg interesujących i ważnych wyników zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i praktycznego.

Cel rozprawy oraz ocena stopnia jego osiągnięcia

Zarówno lektura części opisowej pracy jak i interpretacja uzyskanych wyników przekonuje mnie o dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktoranta. Praca mgr inż. J. Zielińskiego jest spójna z ogólnie przyjętym wzorcem rozpraw doktorskich i oceniam ją pozytywnie.

Zgodnie z zapisami Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U.

Pl. M. Curie-Skłodowskiej 2/33, 20-031 Lublin, www.umcs.pl
tel.: +48 81 537 57 70
e-mail: dorota.kolodynska@mail.umcs.pl

NIP: 712-010-36-92
REGON: 000001353

2018 poz. 261 z dn. 30 stycznia 2018 r.) rozprawa doktorska powinna być oryginalnym rozwiązaniem problemu badawczego. I tak faktycznie zostało to ujęte w opracowaniu Doktoranta.

Przedstawione w rozprawie doktorskiej rezultaty badań laboratoryjnych i założenia technologiczne jednoznacznie potwierdzają osiągnięcie zamierzonych celów. Metody badawcze zostały trafnie dobrane, a prezentacja i analiza wyników były właściwie przeprowadzone, co wyraźnie ukierunkowało na realizację postawionych celów. Rzetelność i celowość badań przeprowadzonych przez Doktoranta w odniesieniu do literatury naukowej znajduje potwierdzenie w aktualnym stanie wiedzy, zwłaszcza w obszarach, które wymagały dalszego doprecyzowania i sformułowania. Warto podkreślić, że osiągnięcie założonych celów badań przyczyniło się do praktycznych efektów.

Ocena naukowej wartości rozprawy doktorskiej

W przedstawionej rozprawie, Doktorant zajął się tematem o wyjątkowym znaczeniu dla ochrony środowiska i zdrowia człowieka. Poprzez krytyczną analizę literatury naukowej i fachowej uzasadnił celowość i zasadność wyboru tematu, precyzyjnie sprecyzował obszar badań, postawił hipotezy badawcze i jasno określił cele badań, a także je zaprojektował i przeprowadził. W ten sposób, wykazał, że posiada znaczącą wiedzę teoretyczną i umiejętności praktyczne w określaniu efektywności usuwania jonów kadmu z fosforytów i kwasu fosforowego tj. w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynierii chemicznej. Starannie przeanalizował oraz zinterpretował swoje własne wyniki badawcze z zastosowaniem zaproponowanej metodyki. Dzięki temu praca nabrała oryginalności w rozwiązywaniu postawionego problemu naukowego. Należy podkreślić, że mgr inż. Jakub Zieliński jest umiejętnie zarządzającą warsztatem eksperymentatora badaczem, potrafiącym we właściwy sposób interpretować wyniki badań. Z sukcesem zrealizował swój cel badawczy i obronił sformułowane hipotezy:

(1) w wyniku kalcynacji surowców fosforowych można obniżyć zawartość kadmu w powstałym kalcynacie tj. uzyskać efektywniejsze oczyszczenie i zmniejszenie wymaganej temperatury kalcynacji - 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 pozwala na lepsze oczyszczenie surowca fosforowego

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

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

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej rozprawy doktorskiej zaliczam wykazanie, że:

Pl. M. Curie-Skłodowskiej 2/33, 20-031 Lublin, www.umcs.pl
tel.: +48 81 537 57 70
e-mail: dorota.kolodynska@mail.umcs.pl

NIP: 712-010-36-92
REGON: 000001353

(1) Najważniejszym parametrem procesowym podczas kalcynacji jest temperatura, która wpływa na utratę masy próbki oraz zawartość związków fosforu i kadmu w kalcynacie.

(2) Kalcynacja jest skuteczną metodą wzbogacania surowca fosforowego pozwalającą na obniżenie zawartości jonów kadmu i wzbogacania surowca fosforowego. Przykładowo dla próbki fosforytu Tunezja kalcynowanej w 850°C przez 2 h zawartość P_2O_5 wzrasta z 26,2% mas. do 28,4% mas. Zatem zastosowanie odpowiednio wysokiej temperatury kalcynacji pozwala na uzyskanie kalcynatów o niskiej zawartości kadmu względem fosforu. Jednak zastosowanie tej metody powinno być dostosowane do jakości surowca (fosforyty Tunezja i Senegal1) i wymagań obowiązujących regulacji dotyczących zawartości kadmu w nawozach.

(3) Dodatek stałego Na_2CO_3 i NaCl pozwala na zmniejszenie procentowej pozostałości kadmu w kalcynatach, co pozwala na uzyskanie korzystniejszego stosunku zawartości kadmu do fosforu. Zdecydowanie najlepsze działanie oczyszczające z kadmu wykazuje dodatek 5,0% mas. stałego NaCl dla którego można osiągnąć $E_{Tunezja}^{Cd}$ ok. 25% i $E_{Senegal}^{Cd}$ ok. 15%.

(4) Dla wytypowanych ekstrahentów (izopropyloaceton, metylocykloheksan, fosforan tributylu) największy wpływ na efektywność wyekstrahowania kwasu fosforowego z jego roztworów ma stosunek fazy o/w i im jest on wyższy tym stopień ekstrakcji jest wyższy.

(5) Stężenie kwasu ma decydujące znaczenie jeśli chodzi o stopień usunięcia kadmu z kwasu fosforowego, a na selektywność tego procesu wpływają stosunek fazy o/w i stężenie początkowe kwasu fosforowego(V).

(6) Dla przemysłowych roztworów ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (EKF) metylocykloheksan może być polecany do ekstrakcyjnego usuwania kadmu przy jednoczesnych mniejszych stratach fosforu. Ekstrahując roztwór EKF Maroko2 o stężeniu 73,5% mas. H_3PO_4 i 19,3 mg Cd/kg uzyskano 14,4% wyekstrahowania kwasu fosforowego(V) i 87,2% wyekstrahowania kadmu. Uzyskana faza wodna zawierała 70,6% mas. H_3PO_4 i 2,8 mg Cd/kg, co odpowiada obniżeniu zawartości kadmu względem fosforu z 36,3 mg Cd/kg P_2O_5 do 5,4 mg Cd/kg P_2O_5. Z kolei izopropyloaceton może być polecany do dodatkowego oczyszczania już wstępnie oczyszczonych roztworów EKF.

a także:

(7) Zaproponowanie 4 koncepcji technologicznych (uwzgledniających warunki brzegowe, bilanse masowe poszczególnych etapów procesu, uproszczone schematy ideowe technologii, strumieniowe wykresy Sankeya, wskaźniki zużycia surowców) oczyszczania z kadmu surowca fosforowego z dodatkiem stałego NaCl poprzez kalcynację oraz impregnowanego roztworem KNO_3 poprzez kalcynację, oczyszczania z kadmu rozcieńczonego EKF poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikową izopropyloacetonem i oczyszczania z kadmu stężonego EKF poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikową metylocykloheksanem.

Pl. M. Curie-Skłodowskiej 2/33, 20-031 Lublin, www.umcs.pl
tel.: +48 81 537 57 70
e-mail: dorota.kolodynska@mail.umcs.pl

NIP: 712-010-36-92
REGON: 000001353

Uwagi o charakterze dyskusyjnym

Z edytorskiego punktu widzenia recenzowana praca doktorska przygotowana jest starannie. Materiał badawczy przedstawiony jest w sposób logiczny, tabele i rysunki (w tym wykresy Pareto wskazujące na najbardziej znaczące czynniki w zestawie zmiennych, czy wykresy warstwicowe) są czytelne i przejrzyste. Spis literatury przygotowany jest w sposób poprawny. Chociaż pojawiają się pewne niejasności to i tak nie umniejszają one wartości pracy, którą oceniam wysoko. Przytaczam je jedynie z punktu widzenia obowiązku recenzenta. Są to nie dość precyzyjny opis badań laboratoryjnych, bo, np. nie wiadomo, czy próbki kwasu fosforowego były otrzymane z odpowiednich próbek fosforytów? Chociaż zastosowanie dostępnego handlowo kwasu fosforowego firmy Brenntag na to nie wskazuje. Dlaczego użyto nazw Maroko (w odniesieniu do fosforytów) i Maroko1 i Maroko2 (w odniesieniu do kwasu fosforowego), Algieria1, Algieria2, Senegal1 i Senegal2 oraz Algier-Senegal1, Algier-Senagal2? Co oznacza „Algier-Senegal1"? itd. Na jakiej podstawie badania kalcynacji przeprowadzono tylko dla dwóch surowców fosforowych Tunezja i Senegal1 (jedynie zawartości Cd i P)? Czy w tym przypadku brano pod uwagę także fazy krystaliczne występujące w badanych próbkach? W mojej opinii zastosowano także zbyt dużą liczbę cyfr znaczących dla pomiarów ubytku masy (wyrażona w %) (Tabela 15).

Jeśli chodzi o stronę edycyjną zauważyłam też pewne niezręczności leksykalne i redakcyjne, które nie mają istotnego wpływu na ogólną jakość pracy. Zdarzają się także powtórzenia całych akapitów, czy sformułowań (str.24), nieadekwatny opis rysunku 8 (str. 37), czy niejasne jednostki miar np. w odniesieniu do rezerw fosforytów (Tabela 1, str. 22), błędne opisy np. M Na_2CO_3 i 2M Na_2CO_3 (Tabela 11), a także sformułowania żargonowe - stosowanie wartościowości zamiast stopnia utlenienia, nazw takich jak, np. kwas solny, brak stopnia utlenienia bezpośrednio za nazwą związku itp. Uwzględnione w trakcie redagowania ostatecznej wersji pracy z pewnością podniosłyby jej walor redakcyjny. Przytoczone uwagi nie podważają w żadnej mierze wartości merytorycznej rozprawy i mojej bardzo pozytywnej jej oceny. W trakcie recenzji pracy nasunęły mi się także pytania, dotyczące ewentualnych dalszych prac badawczych. Proszę by w trakcie publicznej obrony Doktorant odniósł się do nich szerzej:

(1) Czy zarejestrowano dyfraktogramy XRD badanych próbek surowców fosforytowych celem identyfikacji poszczególnych faz krystalicznych? Być może tego typu porównanie pozwoliłoby na zweryfikowanie zakresu temperatur rozkładu próbek fosforytów i pozostałości po ich kalcynacji (zwłaszcza etapu trzeciego).

(2) Czy zastosowanie wyższej temperatury i dłuższego czasu procesu kalcynacji ma wpływ na zawartość kadmu względem fosforu w kalcynacie? Czy jest celowa dalsza optymalizacja tych parametrów?

(3) Czy oczyszczanie surowców fosforowych z kadmu metodą kalcynacji jest opłacalne z punktu widzenia ekonomicznego? Czy korzystniejsze rezultaty uzyska się typując inne metody, czy inne ekstahenty niż te zaproponowane?

Pl. M. Curie-Skłodowskiej 2/33, 20-031 Lublin, www.umcs.pl
tel.: +48 81 537 57 70
e-mail: dorota.kolodynska@mail.umcs.pl

NIP: 712-010-36-92
REGON: 000001353

(4) Czy inne dostępne surowce fosforowe nadają się do bezpośredniego wykorzystania po oczyszczeniu z kadmu za pomocą kalcynacji wspomaganej solami nieorganicznymi? Jakie pojawiają się tu ograniczenia? Czy któreś złoża nie będą „faworyzowane" przez przemysł chemiczny, jeśli zaproponowana metoda zostałaby wdrożona? Proszę zwrócić uwagę, że w pracy wytypowano fosforyt Tunezja o niskiej jakości (ok. 26% mas. P_2O_5) i niezbyt wysokiej zawartości kadmu (12,9 mg/kg) i fosforyt Senegal1 o jeszcze niższej jakości (ok. 20% mas. P_2O_5) i bardzo wysokiej zawartości kadmu (29 mg/kg, czyli ok. 144 mg Cd/kg P_2O_5).

Wniosek końcowy

Reasumując, uważam, że rozprawa doktorska jest wysoce wartościowym i oryginalnym opracowaniem, które wnosi istotny wkład w dziedzinę nauk inżynieryjno-technicznych. Cel pracy został zrealizowany, a postawione przez Autora hipotezy badawcze znalazły potwierdzenie w oryginalnych wynikach, które stanowią wkład do aktualnego stanu wiedzy z zakresu usuwania jonów kadmu z surowców fosforowych. Rozprawę Doktoranta uważam za interesującą. Jej tematyka jest istotna z punktu widzenia praktycznych zastosowań. Wyniki wraz z przedstawioną interpretacją, opracowanymi wnioskami, a przede wszystkim zaproponowanymi koncepcjami technologicznymi są cenne z punktu widzenia gospodarki, a także ubiegania się o finansowanie badań z takich agencji jak, np. NCBiR.

Biorąc powyższe pod uwagę oraz fakt, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w pełni spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zgodnie z art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017 r., poz. 1789 z późn. zm.) z uwzględnieniem, że przewód doktorski toczy się w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna stawiam wniosek do Wysokiej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie pracy i dopuszczenie mgr inż. Jakuba Zielińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie pracy stosowaną nagrodą.

Lublin, 04.08.2023 r.

D. Kołodyńska

Pl. M. Curie-Skłodowskiej 2/33, 20-031 Lublin, www.umcs.pl
tel.: +48 81 537 57 70
e-mail: dorota.kolodynska@mail.umcs.pl

NIP: 712-010-36-92
REGON: 000001353