ZAŁĄCZNIK 2

AUTOREFERAT W JĘZYKU POLSKIM ZAWIERAJĄCY WYKAZ OPUBLIKOWANYCH PRAC NAUKOWYCH STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ WNIOSKU O WSZCZĘCIE POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO

Dr inż. Katarzyna Gorazda

Spis treści:

1. Imię i nazwisko……str.2

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe…….…….....…str.2

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych……..…....str.2

3.1. Informacje o zdobytym doświadczeniu w Polsce i za granicą……...…….str.3

4. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego……str.4

5. Omówienie osiągnięć naukowo-badawczych…….....str.42

5.1. Opis działalności naukowej przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora (do 2004r.)…… str.42

5.2. Opis działalności naukowej po uzyskaniem stopnia naukowego doktora (2005-2018.)…….… str.42

5.3. Dane bibliometryczne…….……..……..str.48

AUTOREFERAT

dr inż. Katarzyna Gorazda

wersja polskojęzyczna

Kraków 2018

1. Imię i nazwisko

KATARZYNA GORAZDA

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

2012 **Menedżer Badań Naukowych i Prac Rozwojowych**
Centrum Studiów Podyplomowych Wyższej Szkoły Ekonomii i Innowacji w Lublinie
Menedżerskie studia podyplomowe dla sektora B+R
Kierunek: Menedżer Badań Naukowych i Prac Rozwojowych
Promotor: Dr Joanna Machnik-Słomka

2005 **Studium Pedagogiczne dla asystentów**
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Centrum Pedagogiki i Psychologii

2004 **Doktor nauk technicznych, specjalność technologia nieorganiczna**
Międzynarodowe Studium Doktoranckie Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk i Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej
Temat pracy: Badania nad odzyskiem fosforu z osadów powstałych w wyniku symultanicznego oczyszczania ścieków komunalnych z użyciem siarczanu(VI) żelaza(III), jako czynnika strącającego związki fosforu.
Promotor: Prof. dr hab. inż. Zygmunt Kowalski, prof.zw.PK
Obrona pracy: 09.2004

2001 **Asystent jakości, audytor wewnętrzny**
Studia Podyplomowe - „Międzynarodowy System Zapewniania Jakości w Zakładach Przemysłowych wg Norm ISO 9000 oraz Zarządzanie Środowiskowe – ISO 14000”, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki Centrum Szkolenia i Organizacji Systemów Jakości i Polskie Centrum Badań i Certyfikacji

2000 **Mgr inż. chemii**
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki,
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Kierunek: Technologia Chemiczna,
Specjalność: Technologia Nieorganiczna;
Temat pracy: „Określenie wpływu temperatury na stabilność wybranego etryngitu w nasyconej parze wodnej”
Promotor: dr inż. Adam Kozak
Obrona pracy: 06.2000

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

2008 – obecnie **Adiunkt naukowo-dydaktyczny**
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Katedra Technologii Chemicznej i Biotechnologii Środowiska

2004 – 2008 **Asystent naukowo-dydaktyczny**
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Katedra Technologii Chemicznej i Biotechnologii Środowiska

3.1. Informacje o zdobytym doświadczeniu w Polsce i za granicą

11.2017	Commercialization Boot Camp, szkolenie, Centrum Transferu Technologii PK
04.2016	Szkolenie POWER - ogłoszone nabory - kompetencje zamawiane i nowe programy, Centrum Transferu Technologii PK
2015	Kurs „Zaawansowany techniczny język angielski“ w ramach projektu „ Politechnika XXI wieku - program rozwojowy Politechniki Krakowskiej - najwyższej jakości dydaktyka dla przyszłych polskich inżynierów“
02.2014	Szkolenie ” Zostań Ekspertem oceniającym wnioski do Horyzontu 2020”, Centrum Transferu Technologii PK
12.2013	Szkolenie i wyjazd studyjny ” Nowe techniki oceny i prognozowania zmian jakości wód w jeziorach”, Szwajcaria, Politechnika Krakowksa
09-12.2013	**Staż naukowy, Uniwersytet Westminster w Londynie**, Faculty of Science and Technology, 115 New Cavendish Street, London, w ramach projektu „ Politechnika XXI wieku - program rozwojowy Politechniki Krakowskiej - najwyższej jakości dydaktyka dla przyszłych polskich inżynierów“
09-11.2013	**Staż naukowo-technologiczny,** Parafarmnat Sp z o.o., ul. Skarżyńskiego 5/6, 31-866 Kraków, w ramach projektu „SPiN – Skuteczny Przedsiębiorca i Naukowiec”, staż zadaniowy
09.2013	„ Warsztaty Medialne i Akademicki J. Angielski”, Polski Ośrodek Naukowy Uniwersytetu Jagiellońskiego w Londynie
05.2013	Szkolenie „ Obsługa oprogramowania wewnętrznego systemu zapewniania jakości kształcenia na PK”, Politechnika Krakowska
05.2013	Szkolenie „ Struktura wewnętrznego systemu zapewniania jakości kształcenia na PK”, Politechnika Krakowska
04-06.2013	Cykl szkoleń w ramach projektu pt.: „SPiN – Skuteczny Przedsiębiorca i Naukowiec” Centrum Transferu Technologii Medycznych Park Technologiczny Sp. z o.o.,
03.2013	Warsztaty dotyczące pilotażowego konkursu ERA Chairs - 7 program ramowy, Centrum Transferu Technologii PK
03.2013	Szkolenie ” Zapewnienie i doskonalenie jakości kształcenia”, Politechnika Krakowska
01.2013	Szkolenie i wyjazd studyjny „Nowe Systemy zagospodarowania i recyklingu odpadów stałych w dużych i średnich aglomeracjach, Szwecja
09-12.2012	Kurs „Zaawansowany techniczny język angielski“ w ramach projektu „ Politechnika XXI wieku - program rozwojowy Politechniki Krakowskiej - najwyższej jakości dydaktyka dla przyszłych polskich inżynierów“
05-07.2012	**Staż naukowy, Uniwersytet Westminster w Londynie**, School of Life Science, 115 New Cavendish Street, London, w ramach projektu „Politechnika XXI wieku - program rozwojowy Politechniki Krakowskiej - najwyższej jakości dydaktyka dla przyszłych polskich inżynierów“
02-05.2012	**Staż naukowo-techniczny**, Arcelor Mittal Poland S.A., Koksownia Kraków, w ramach projektu „Wzmocnienie przedsiębiorczości oraz świadomości w zakresie współpracy nauka-biznes wśród małopolskich pracowników naukowych sposobem na wzrost innowacyjności i konkurencyjności małopolskich firm”, staż zadaniowy
11.2011-01.2012	Szkolenie z zakresu przedsiębiorczości organizowane przez Centrum Szkolenia i Organizacji Systemów Jakości Politechniki Krakowskiej wraz z Europoint, uzyskanie certyfikatu Nr 71/01/12
12.2011	Szkolenie „ Minimalizacja osadów ściekowych- nowe technologie“, Politechnika Krakowska
09.2005 – 12.2005	**Staż technologiczno-naukowy**, Tarnowskie Wodociągi S.A.
03.2005- 06.2005	**Staż technologiczno-naukowy** Tarnowskie Wodociągi S.A.
11.2004- 02.2005	**Staż technologiczno-naukowy** Zakłady Chemiczne WIZÓW S.A.

4. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

Osiągnięciem naukowym wynikającym z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach naukowych i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311) jest jednotematyczny cykl publikacji naukowych.

a) tytuł osiągnięcia naukowego:

CZYSTSZE INNOWACJE W WYTWARZANIU SOLI FOSFOROWYCH

b) wykaz jednotematycznych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

Na cykl jednotematyczny składa się 27 publikacji naukowych, które zostały opublikowane w latach 2005-2018, po uzyskaniu stopnia naukowego doktora. Sumaryczny współczynnik wpływu (IF) cyklu publikacji w roku ich wydania wynosi **24,663** natomiast zgodnie z punktacją MNiSzW za rok 2016 cały cykl stanowi **522 punktów.**

W **20 pozycjach mój udział autorski wynosi powyżej 50%**. W 16 pozycjach jestem głównym autorem i autorem do korespondencji.

Tabela 1. Wykaz artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

L.P.	PUBLIKACJA *autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa*	IF [a] w r. wydania	WKŁAD AUTORSKI	Punktacja MNiSzW 2016
1H	**K. Gorazda**✉, Z. Kowalski, Z. Wzorek, M.Góralczk, J.Kulczycka, The recovery of phosphorus compounds from post-neutralization sludge, Book of Proceedings International Workshop in "Geoenvironment and Geotechnics", 2005, s. 247-254.	0	80%	3
3H	M. Banach, Z. Wzorek, **K. Gorazda**, Otrzymywanie tripolifosforanu sodu o podwyższonym ciężarze nasypowym metodą chemiczną, 2009, *Przemysł Chemiczny* 88(4), s. 370-374.	0,332	25%	15
4H	**K. Gorazda**✉, M. Banach, A. Makara, Z. Wzorek, Increasing the bulk density of STPP-influence of process parameters, 2011, *Polish Journal of Chemical Technology*, 13(2), s. 40-45.	0,337	55%	15
5H	**K. Gorazda**✉, M. Banach, A. Makara, Z. Wzorek, Zwiększanie gęstości nasypowej tripolifosforanu sodu metodą chemiczną, 2010, *Przemysł Chemiczny* 89(4), s. 356-358.	0,332	60%	15
6H	**K. Gorazda**✉, M. Banach, A. Makara, Z. Wzorek, Metody zwiększania gęstości nasypowej tripolifosforanu sodu, 2011, *Przemysł Chemiczny* 90(7), s. 1321-1324.	0,414	60%	15
7H	**K. Gorazda**✉, Z. Wzorek, R. Kijkowska, A. Makara, M. Banach, Koncepcja wytwarzania tripolifosforanu sodu o podwyższonej gęstości nasypowej jako przykład czystszej produkcji, 2016, *Przemysł Chemiczny* 95(10), s. 1866-1871.	0,367	70%	15
8H	M. Banach, Z. Wzorek, **K. Gorazda**, Wpływ parametrów procesów wytwarzania tripolifosforanu sodu na jego gęstość nasypową, 2010, *Przemysł Chemiczny* 89(4), s. 286-288.	0,332	25%	15
9H	M. Banach, Z. Wzorek, **K. Gorazda**, Statystyczna analiza wyników badań otrzymywania trójpolifosforanu sodu o podwyższonej gęstości nasypowej, 2010, *Przemysł Chemiczny* 89(4), s. 282-285.	0,332	25%	15
10H	M. Banach, Z. Kowalski, **K. Gorazda**, A. Makara, Koncepcja Technologiczna otrzymywania tripolifosforanu sodu o kontrolowanej gęstości nasypowej, 2011, *Przemysł Chemiczny* 90(5), s. 681-684.	0,414	20%	15
11H	M. Banach, **K. Gorazda**, J. Pulit, Two-stage method of obtaining high bulk density sodium tripolyphosphate: Design and mechanism of process, 2014, *Chemical Engineering Research and Design*, 92(6), s. 1064-1078.	1,927	40%	30
12H	R. Kijkowska, Z. Kowalski, D. Pawłowska-Kozińska, Z. Wzorek, **K. Gorazda**, Effect of impurities (Fe^{3+} and Al^{3+}) on temperature of sodium tripoliphosphate formation and polymorphic transformation, 2007, *Industrial and Engineering Chemistry Research,* 46, s. 6401-6407.	1,749	55%	35
13H	R. Kijkowska, Z. Kowalski, D. Pawłowska-Kozińska, Z. Wzorek, **K. Gorazda**, Effect of purification from sulphates on phase	0,669	55%	15

	composition of sodium tripoliphosphate obtained from wet-process phosphoric acid derived from Kola Apatite, 2007, *Phosphorus, Sulphur and Silicon,* 182, s. 2667-2683.			
14H	**K. Gorazda**, Z. Kowalski, A. K. Nowak, Z. Wzorek, K. Krupa-Żuczek: Odpady – alternatywa surowcowa dla przemysłu fosforowego, 2013, *Przemysł Chemiczny* , 92(5), s. 761-766.	0,344	52%	15
15H	**K. Gorazda**, Z. Wzorek, K. Krupa-Żuczek, A. K. Nowak, Wytwarzanie tripolifosforanu sodu (TPFS) z surowców alternatywnych. Przykład realizacji założeń ekonomii cyrkulacyjnej, *Przemysł Chemiczny , 96/3 (2017),* s. 539-542.	0,367	80%	15
16H	M. Smol, J. Kulczycka, A. Henclik, **K. Gorazda**, Z. Wzorek, The possible use of sewage sludge ash in the construction industry as a way towards a circular economy", 2015, *Journal of Cleaner Production,* 95, s.45-54.	3,59	30%	40
17H	**K. Gorazda**, Z. Kowalski, Z. Wzorek, From sewage sludge ash to calcium phosphate fertilizers, 2012, *Polish Journal of Chemical Technology*, 14 (3), s. 54-58.	0,444	90%	15
18H	**K. Gorazda**, Z. Wzorek, A. K. Nowak, B. Tarko, Odzysk fosforu z popiołów ze spalenia osadów ściekowych- analiza potencjału surowcowego, *Gospodarka odpadami komunalnymi, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej,* Tom IX, s. 305-319.	0	80%	10
19H	**K. Gorazda**, Z. Wzorek, A. K. Nowak, B. Tarko, J. Kulczycka, A. Henclik, Phosphorus cycle- possibilities for its rebuilding, 2013, *Acta Biochimica Polonica* , 60(4), s. 725-730.	1,185	51%	15
20H	B. Tarko, **K. Gorazda**, Z. Wzorek, A. K. Nowak, Z. Kowalski, J. Kulczycka, A. Henclik, Ekstrakcja fosforu z popiołów przemysłowych po termicznej utylizacji osadów ściekowych, 2014, *Przemysł Chemiczny* 93(6), s.1041-1044.	0,344	25%	15
21H	**K. Gorazda**, Z. Wzorek, A.K. Nowak, B. Tarko, J. Kulczycka, A. Henclik, Phosphorus recovery from sewage sludge ash, *Proceedings 5th International Conference on Engineering for Waste and Biomas Valorisation, 25-28.08.2014, Rio De Janerio, Brazylia.*	0	51%	14
22H	**K. Gorazda**, B. Tarko, Z. Wzorek, A. K. Nowak, J. Kulczycka, A. Henclik, Characteristic of wet method of phosphorus recovery from polish sewage sludge ash with nitric acid, 2016, *Open Chemistry,* 14, s. 37- 45.	1,027	51%	20
23H	**K. Gorazda**, B. Tarko, Z. Wzorek, Instalacja doświadczalna do odzysku fosforu z popiołów po spaleniu osadów ściekowych. Dobór warunków przemycia pozostałości po ekstrakcji, 2016, *Przemysł Chemiczny* 95(10), s. 1872-1874.	0,367	51 %	15
24H	**K. Gorazda**, B. Tarko, Z. Wzorek , H. Kominko, A. K. Nowak, J. Kulczycka, A. Henclik, M. Smol, Fertilisers production from ashes after sewage sludge combustion -strategy towards sustainable development, 2017, *Environmental Research,* 154(2017), s. 171-180.	3,088	51%	40
25H	**K. Gorazda**, B. Tarko, S. Werle Z. Wzorek, Sewage sludge as a fuel and raw material for phosphorus recovery: combined process of gasification and P extraction, 2018, *Waste Management,* 73 (2018), s. 404–415.	4,030	51%	40
26H	R. Kijkowska, Z. Kowalski, D. Pawłowska-Kozińska, Z. Wzorek, **K. Gorazda,** Tripolyphosphate made from Wet-process Phosphoric Acid with the use of a rotary kiln, 2008, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, s. 6821-6827.	1,895	60%	35
27H	**K. Gorazda**, Z. Kowalski, R. Kijkowska, D. Pawłowska-Kozińska, Z. Wzorek, M. Banach, A. K. Nowak, Dry single-stage method of sodium tripolyphosphate production –technological and economic assessment, 2014, *Polish Journal of Chemical Technology,* 16(1), s.41-44.	0,444	70%	15
28H	Z. Kowalski, R. Kijkowska, **K. Gorazda,** Z. Wzorek, A. K. Nowak, Analysis of sodium tripolyphosphate production process with a cumulative calculation method, 2010, *Polish Journal of Chemical Technology,* 12(4), s. 22-25.	0,333	55%	15
	łącznie	**24,663**	**53%**	**522**
	IF cyklu publikacji w roku 2017	**28,519**		

[a] w oparciu o Journal Citation Report, 04.2018

Oświadczenia współautorów publikacji wraz z określeniem indywidualnego wkładu każdego z nich w powstanie poszczególnych prac znajdują się w załączniku nr 5.

c) omówienie celu naukowego oraz najważniejszych wyników i osiągnięć zawartych w w/w pracach wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

1. Wprowadzenie

Szybki wzrost działalności człowieka, od czasów rewolucji przemysłowej sprawił, że ogromne ilości zasobów nieodnawialnych i energii zostały wykorzystane w krótkim czasie. Masowa konsumpcja i zwiększona produkcja nie pozostały bez wpływu na ekologię i zasoby nieodnawialne, jak również stały się przyczyną problemów środowiskowych, na skutek zanieczyszczenia atmosfery, hydrosfery i litosfery. Jedną z możliwości zmniejszenia obciążenia dla środowiska produkcji przemysłowej, obok właściwego zarządzania, redukcji zanieczyszczeń u źródła ich powstawania, recyklingu odpadów czy wykorzystania surowców odnawialnych są Czystsze Innowacje technologiczne (CI).

Czystsze innowacje realizują koncepcję zrównoważonego rozwoju łączącą w sobie działania na wielu płaszczyznach, tj. płaszczyźnie ekologicznej, technicznej, ekonomicznej, społecznej i politycznej. Płaszczyzna techniczna uważana jest jednak za najistotniejszą, ze względu na minimalizację strat w środowisku poprzez ingerencję w istotę wykorzystywanego procesu technologicznego dzięki osiągnięciom nauk technicznych [1]. Strategią realizującą tę koncepcję, zmierzającą do zwiększenia efektywności produkcji i usług oraz redukcji ryzyka dla ludzi i środowiska przyrodniczego jest Czysta Produkcja (CP). Dzięki zastosowaniu procedury minimalizacji odpadów, odpowiedniego zarządzania organizacją produkcji oraz stosowania nowoczesnych czystszych technologii, pozwala ona na osiągnięcie wyższego poziomu rozwoju ekologicznego, jak również sposobu użytkowania produktów [2]. Czystsze technologie natomiast są najbardziej istotnym czynnikiem gospodarczym rozwoju przemysłu i odgrywają główną rolę w idei CP, stając się ważnymi elementami strategii firmy do osiągnięcia konkurencyjnej pozycji na rynku [3].

Według Japońskiego Międzynarodowego Centrum Transferu Technologii Środowiskowych (ICETT), Czystsza Technologia jest to proces wytwórczy, który przez jego charakter zmniejsza emisję i produkcję odpadów, zwiększa jakość produktu, maksymalizuje wykorzystanie surowców i energii oraz innych komponentów wprowadzanych do procesu. Czystsza Technologia jest uważana za podzbiór działań Czystszej Produkcji z naciskiem na rzeczywisty proces produkcji i uwzględnia wdrożenie lepszych systemów produkcji w celu zminimalizowania szkód dla środowiska i maksymalizacji jej efektywności z wielu lub wszystkich wejść procesowych.

Czystsze Technologie są również częścią Technologii Środowiskowych (*environmental technologies-ET*), których rynek szacowany jest na 478 miliardów euro [4]. ET to termin zawierający cztery różne kategorie: technologie pomiarowe, technologie oczyszczania, czystsze i czyste technologie różniące się efektywnością ekologiczną. Niemniej jednak, niektórzy analitycy uważają, że Czystsze Technologie wydają się być bardziej odpowiednim terminem, jako że Czyste Technologie praktycznie nie istnieją. Niektóre metody produkcji w przemyśle chemicznym, najnowsze przemysłowe procesy konwersji w oparciu o metody stosowane w biotechnologii są klasyfikowane jako czyste technologie [5]. Emisje osiągają zerowy poziom tylko dla kilku ważnych parametrów, podczas gdy pozostałe wykazują jedynie emisję dopuszczalną. Mimo rozwoju i funkcjonowania terminu Czyste Technologie, według autorów wydaje się on być utopijny z perspektywy termodynamicznej i wyznacza jedynie potencjalny punkt, do którego należy dążyć, a celem działania jest maksymalne zbliżenie się do niego [6].

Czystsze Technologie mają swój udział w postępie i są niezbędnym krokiem i wyzwaniem dla przemysłu. Teoretycznie są wybierane, ponieważ są przyjazne dla środowiska, jednak w praktyce obserwuje się, że wybór ten jest określony również przez ekonomiczne i techniczne czynniki

strategiczne, które nie zawsze są wyraźnie związane ze środowiskiem. Jednym z najważniejszych problemów, które stają na drodze wdrożenia czystszych technologii jest znalezienie i skonfigurowanie technologii odpowiedniej dla konkretnego przypadku oraz pomoc na poziomie krajowym i międzynarodowym.

Czystsze Technologie zakładają trzy poziomy działania, które mogą być dobierane indywidualnie w celu poprawy procesu produkcyjnego:

- optymalizacja istniejącego procesu technologicznego,
- modyfikacja procesu technologicznego,
- zmiana procesu technologicznego.

W celu lepszego zrozumienia procesu technologicznego, konieczne jest pozyskiwanie danych, które pozwolą na ustalenie bilansów materiałowych oraz energetycznych, jak również zrozumienie mechanizmów procesów chemicznych. Dlatego też **optymalizacja** jest pierwszym etapem wdrożenia czystszych technologii, pozwalającym na kontrolę i uzyskanie oszczędności w strumieniach przepływu materii, energii i surowców. Optymalizacja procesów ma pewne ograniczenia w poprawie zarządzania procesami technologicznymi, stąd też koniecznym może być **modyfikowanie procesów** w sposób nie zakłócający produkcji i jakości produktów. Podstawowy proces pozostaje niezmieniony, znaczące modyfikacje są przeprowadzane przed, a przede wszystkim po głównym procesie. Te modyfikacje mogą być realizowane jako recykling, odzyskiwanie lub regeneracja strumieni odpadowych, czy też wykorzystanie odpadów jako surowców wtórnych. Inwestycje takie wymagać mogą znacznych nakładów finansowych, w zależności od wielkości obiektu, ale koszty operacyjne są niwelowane przez oszczędności przy zakupie surowców pierwotnych, obrót surowcami wtórnymi czy waloryzowanie odpadów. Ponadto recyrkulacja wewnątrz procesowa strumieni ścieków również przyczynia się do zmniejszenia opłat oraz zamknięcia bilansów obiegów poszczególnych substancji. **Zmiana istniejącego procesu** może być wynikiem dwóch wcześniej omówionych metod. Jest to rozwiązanie warunkujące najlepsze efekty i wykorzystuje badania podstawowe oraz te z zakresu technologii. Wymaga jednocześnie możliwości korzystania z zasobów ludzkich, dostępnych technik, finansów oraz musi jej towarzyszyć zwiększenie rentowności danego zakładu [7].

Wyboru, które działanie należy wdrożyć, dokonuje się biorąc pod uwagę kilka czynników, takich jak:

- ograniczenia środowiskowe (poziom redukcji zanieczyszczeń, regulacje prawne),
- ograniczenia ekonomiczne (inwestycje, czas zwrotu, koszty eksploatacji, itp.),
- strategia marketingowa,
- warunki pracy,
- marka i jej wizerunek (produkt lub firma),
- regulowane ograniczenia inne niż środowiskowe.

Niewątpliwymi korzyściami wynikającymi z zastosowania czystszych technologii są: ochrona środowiska, polepszenie warunków pracy, oszczędność surowców i energii, polepszenie jakości produktów, wzrost produktywności i rentowności, a co za tym idzie - konkurencyjności.

W literaturze pojawiają się doniesienia, że pojęcie Czystszych Technologii jest mylące [8]. Do wymienianych powodów należy fakt, że nie jest to uniwersalna klasa technologii, stąd bardziej prawidłowym określeniem prowadzonych działań powinny być **Czystsze Innowacje**. Termin Czystsze Technologie zrównuje różne przypadki innowacji z odmiennymi motywami oraz efektami, a dzięki tej dwuznaczności jest jak „czarna skrzynka" przypisująca intencje środowiskowe tam gdzie ich brak. Jak wynika z analiz przypadków, ulepszenia w zakresie ochrony środowiska są częściej niezamierzonymi skutkami ubocznymi innowacji wprowadzonych do procesu technologicznego, zapoczątkowanego z innych przyczyn niż środowiskowe. Termin może być zbyt łatwo wykorzystany do uzasadnienia wprowadzenia ulepszeń procesowych nie wystarczających do ograniczenia zanieczyszczenia środowiska. Czystsze technologie niekoniecznie oferują korzyści ekonomiczne, jak to jest zazwyczaj przyjmowane [9]. Brak osiągnięcia zysku ekonomicznego często daje uzasadnienie

postawieniu przesłanek ekologicznych ponad kosztami ekonomicznymi. W rzeczywistości tak ambitne podejście do czystszych innowacji jest mało prawdopodobne bez presji regulacji prawnych. Proponuje się nowy model do zrozumienia wymiaru środowiskowego rdzeniowych innowacji technologicznych. Można to osiągnąć przez bardziej dokładne rozróżnienie między technologią a innowacją oraz analizowanie intencji i wyników jako odrębnych zjawisk w innowacjach procesowych w porównaniu z innowacjami ”końca rury”.

Niezależnie od terminu jakim się posłużymy, Czystsze Technologie czy też Czystsze Innowacje, jako narzędzie w realizacji celów zrównoważonego rozwoju znajdują one uzasadnienie i poparcie we wszystkich dokumentach Unii Europejskiej dotyczących rozwoju przemysłu na szczeblu unijnym, narodowym, branżowym, regionalnym czy lokalnym [10]. Ponadto w dokumencie „Zrównoważony rozwój – w kierunku gospodarki efektywnie korzystającej z zasobów, bardziej przyjaznej dla środowiska i bardziej konkurencyjnej” podkreślono, że zrównoważony rozwój oznacza wykorzystanie pozycji Europy do opracowania nowych, przyjaznych dla środowiska technologii i metod produkcji dla budowy bardziej konkurencyjnej gospodarki niskoemisyjnej, która będzie korzystać z zasobów w sposób racjonalny i oszczędny [11].

Działania takie proponowane są również w założeniach gospodarki o obiegu zamkniętym, mającej zwiększać globalną konkurencyjność, wspierać zrównoważony wzrost gospodarczy i tworzyć nowe miejsca pracy w Europie [12]. Gospodarka w obiegu zamkniętym zakłada, że zasoby naturalne wykorzystywane są w bardziej zrównoważony sposób, a jej celem jest maksymalizowanie wartości dodanej na każdym etapie cyklu życia produktów. Zgodnie z przyjętym przez Komisję Europejską dokumentem z dnia 2 grudnia 2015 r. promowane będzie ponowne użycie i symbioza przemysłowa, tj. przemiany produktu ubocznego lub odpadów jednej branży przemysłu w surowiec dla innej branży. Recyrkulacja i przetwarzanie odpadów oraz wykorzystanych produktów ma umożliwić oszczędność energii z jednoczesnym zmniejszeniem wykorzystania zasobów naturalnych oraz obniżeniem ilości składowanych odpadów. Podobnie program „zero odpadów dla Europy” podkreśla, że trwały wzrost gospodarczy jest możliwy poprzez realizację założeń gospodarki o bardziej zamkniętym obiegu [13, 14].

Zasady zrównoważonego rozwoju i ekonomii cyrkulacyjnej są szczególnie istotne dla przemysłu fosforowego, który boryka się ze znacznymi problemami surowcowymi, energochłonnością oraz negatywnym wpływem na środowisko.

1.1. Charakterystyka przemysłu fosforowego i identyfikacja najważniejszych problemów

Przemysł związków fosforu jest częścią produkcji chemicznej, która obecnie w UE stanowi 16,7% udziału w rynku światowym i szacowana jest na 3156 miliardów euro [15]. Niemcy w rynku europejskim posiadają największy, bo aż 28,4% udział, którym wyprzedzają Francję (14,9%), Włochy (9,6%) i Holandię (9,6%). W 2013 roku te cztery kraje stanowiły łącznie 62,6% sprzedaży chemikaliów w UE, o wartości 329,7 miliardów euro. Pozostałe 21 państw członkowskich UE posiada 16,4 procent udziału w sprzedaży chemikaliów w 2013 roku, o wartości 86,2 miliardów euro, z czego prawie połowa należy do czterech krajów - Polski, Austrii, Szwecji i Finlandii. Wartym podkreślenia jest fakt, że wśród najmłodszych członków UE Polska jest wiodącym producentem chemikaliów.

Fosfor i jego pochodne znajdują zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, takich jak produkcja nawozów, kwasu fosforowego, półproduktów chemicznych, baterii, środków zmniejszających palność, uzdatnianie wody czy wytwarzanie detergentów. Najbardziej powszechnie stosowane związki fosforu to fosforany nawozowe, paszowe, spożywcze i przemysłowe oraz kwas fosforowy(V).

Przemysł fosforowy na świecie to wiodące firmy: OCP Sa, Prayon Group, Innophos Holding Inc., PhosAgro, Yuntianhua Group Co. Ltd, EuroChem, Cf Industries Holdings Inc, United Phosphorus Limited, Jordan Phosphate Mines Company, Chemische Fabrik Budenheim KG, Solvay-Rhodia, Ojsc Phosagro AG, czy Yara International. Zgodnie z danymi z dnia 08.05.2015, światowy

rynek fosforu zanotuje wysoki wzrost (3,44%) ze względu na wzrost gospodarczy na rynkach wschodzących powodujący wzrost popytu. Jego wartość w 2019 roku szacowana jest na 73217,55 mln dolarów. Głównym bodźcem wzrostu będzie rosnące zapotrzebowanie rolnicze w celu zaspokojenia potrzeb żywnościowych rosnącej populacji oraz rosnący popyt na uzdatnianie wody [16].

Zgodnie z raportem [17] USA, Chiny i Wietnam, zaliczane są do największych producentów fosforu i jego pochodnych. Obecnie, Azja i kraje pacyfiku dominują na rynku fosforu, a popyt na jego pochodne jest również postrzegany jako bardzo wysoki, ponieważ nie jest jeszcze regulowany rygorystycznymi przepisami ochrony środowiska. Indie i Chiny wykazują największe zapotrzebowanie na związki fosforu w tym regionie. Same Chiny są największym producentem jak i konsumentem związków fosforu na świecie. Drugim, co do wielkości regionem dużego zapotrzebowania na związki fosforu jest USA, gdzie są one głównie zużywane przez przemysł chemiczny, produkcję uniepalniaczy oraz do wytwarzania chemikaliów. Na rynku tym prognozowany jest wzrost o 3,66%, a szacunki mówią o jego wartości w 2019 roku na poziomie 41382,56 mln USD. Głównymi czynnikami są: ogromny potencjał konsumpcji, rosnące moce produkcyjne, konkurencyjne koszty produkcji i wysokie tempo wzrostu gospodarczego.

Raport [18] szacuje wielkość europejskiego rynku fosforowego na 8244,29 mln USD w 2019 r., przy perspektywie wzrostu o 2,59% w stosunku do roku 2014. Europa jest drugim, co do wielkości, rynkiem, z 24% udziałem w całkowitych przychodach z produkcji kwasu fosforowego w 2013 roku. Kazphosphate jest jednym z największych eksporterów związków fosforu na świecie, a jego eksport skierowany jest przede wszystkim do Europy, w której Wielka Brytania i Niemcy importują większą część. Uczestnikami rynku europejskiego są takie firmy jak: Solvay-Rhodia (Francja), ChemischeFabrikBudenheim KG (Niemcy), Lanxess AG (Niemcy), Eurochem (Rosja), PhosAgro (Rosja), Acron (Rosja), ItalmatchChemcials (Włochy) i grupa Prayon (Belgia).

Przedmiotem obrotu rynkowego **w przemyśle fosforowym w Polsce** są: odmiany fosforytów (27-36% P_2O_5), apatyty i guano oraz związki chemiczne, fosfor czerwony, kwas fosforowy(V) techniczny 75% i 85%, nawozowy fosforan(V) amonu (52%P_2O_5), pastewny fosforan(V) wapnia (18,5% P_2O_5), fosforany sodowe, superfosfat potrójny, tlenek fosforu techniczny, siarczek fosforu techniczny, chlorek fosforu techniczny [19]. Przemysł fosforowy skupia się w jednej z największych grup kapitałowych i mniejszych spółkach. Należą do niego Grupa Kapitałowa Azoty, w skład której wchodzą: Grupa Azoty S.A., Grupa Azoty Puławy , Grupa Azoty Kędzierzyn, Grupa Azoty Police, Grupa Azoty ATT Polymers GmbH, Grupa Azoty Siarkopol. Stała się ona największą grupą w branży chemicznej w Polsce i całej Europie Środkowo-Wschodniej. W I kwartale 2016 roku przychody ze sprzedaży w segmencie Nawozy-Agro wyniosły 1,576201 tys. zł i stanowiły 63,7% całkowitych przychodów ze sprzedaży Grupy Azoty. Należy podkreślić, że 75,5% sprzedaży to rynek krajowy. Drugą dużą spółką giełdową jest CIECH S.A.. Do tej grupy kapitałowej należał zakład w Alwerni produkujący kwas fosforowy metodą termiczną, sole fosforowe techniczne i spożywcze oraz nawozy. Zakład ten należy obecnie do Alwernia Invest Sp z o.o., spółki celowej należącej do międzynarodowej grupy Kermas.

Analizując przemysł fosforowy pod kątem założeń zrównoważonego rozwoju należy zwrócić szczególną uwagę na zastosowanie do produkcji surowców nieodnawialnych, negatywny wpływ na środowisko wytwarzanych odpadów stałych oraz ciekłych, jak również energochłonność stosowanych procesów.

Zapotrzebowanie w Polsce na surowce fosforowe pokrywane jest w całości importem koncentratu fosforytów 32-33%P_2O_5, który w 2013 roku wyniósł 949 000 ton (308 000 ton P_2O_5) i w większości pochodził z Algierii (369 tys. ton), Maroka (146 tys. ton), Egiptu (141 tys. ton) i Syrii (107 tys. ton). W 2013 roku Grupa Azoty zakupiła 2 złoża fosforytów w Senegalu, pokrywając część swojego zapotrzebowania surowcowego. Polska importuje również fosfor pierwiastkowy (biały) z Kazachstanu (25 tys. ton w 2013) na potrzeby produkcji kwasu fosforowego termicznego [19].

Surowce fosforowe należą do grupy surowców nieodnawialnych i jeszcze do niedawna szacowano, iż zapotrzebowanie na rudę fosforową będzie wyższe, niż ilość wydobywanego surowca już w latach 2030-2033 [20,21]. Kolejne raporty przyniosły korektę: rzeczywista ilość rezerw złóż fosforowych pozwoli na ich ciągłą eksploatację jeszcze przez 300-400 lat, pod warunkiem wydobycia rud o mniejszej koncentracji głównego składnika, większym stopniu zanieczyszczenia i w miejscach wymagających bardziej zaawansowanych technologii [22,23]. Konsekwencją tej sytuacji będzie stopniowy wzrost ceny surowca, wynoszącej 115 USD za tonę w pierwszym kwartale 2016 [24]. Najwięcej surowca wydobywa się obecnie w Chinach (100 mln ton) oraz Maroku (30 mln ton). Jednak to Maroko posiada aż 75% światowych rezerw surowców fosforowych. Analizując tzw. statystyczny czas życia zasobów, wyrażany jako stosunek rezerw do bieżącej produkcji, należy spodziewać się dalszych zmian, gdyż wskaźnik ten dla Chin wynosi jedynie 37 lat, natomiast dla Maroka i Sahary Zachodniej aż 1667 lat [25,26]. Nawet niewielkie zmiany dotyczące polityki eksportowej na rynku surowcowym mają znaczący wpływ na cenę tego surowca, co potwierdza przykład Chin. Nałożenie w 2008 roku przez rząd 20% podatku od eksportu rudy, w celu spowolnienia zużycia krajowych zasobów, spowodowało ośmiokrotny wzrost cen surowca na światowym rynku. W wyniku negocjacji światowego przemysłu nawozowego z dostawcami rudy, ceny w kolejnych latach unormowały się [27]. **Działania takie wskazują na konieczność zabezpieczenia surowcowego w krajach takich jak Polska, nie posiadających dostępu do własnych zasobów. Potrzeba ta może zostać zrealizowana poprzez wprowadzenie alternatywnych surowców fosforowych ze strumienia ścieków i odpadów stałych.**

Analizowana gałąź przemysłu jest jednocześnie znaczącym wytwórcą odpadów. W roku 2012 w Polsce wytworzonych zostało ogółem 123 mln ton odpadów przemysłowych [28]. Zgodnie z RMŚ w sprawie katalogu odpadów, w przypadku przemysłu fosforowego należy skupić się na grupie 06 klasyfikującej odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania produktów przemysłu chemii nieorganicznej [29]. W roku 2013 wytworzono 2149,7 tys. ton odpadów sklasyfikowanych w tej grupie, w której to ilości największy udział ma podgrupa 09 - odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania chemikaliów fosforowych z chemicznymi procesami przetwórstwa fosforu. W tej podgrupie w 2013 roku wytworzonych zostało 1533,4 tys. ton odpadów. Największy udział mają fosfogipsy wymieszane z żużlami, popiołami paleniskowymi i pyłami z kotłów (kod: 06 09 81), stanowiąc 73% odpadów wytworzonych w całej grupie 06 i 92% odpadów wytworzonych w podgrupie 09. W roku 2010 wytworzono 2177,4 tys. ton fosfogipsu. W roku 2013 jedynie 499,9 tys. ton odpadów w grupie 06 poddano odzyskowi, 1645,0 tys. ton unieszkodliwiono, natomiast 1553,6 tys. ton zdeponowano na składowiskach. **O ogromnym problemie i potrzebie zrównoważonego zagospodarowania odpadów z grupy 06 świadczy ich ilość zdeponowana dotychczas na składowiskach, stanowiąca do 2013 roku 112806,4 tys. ton**. Analizując przedsiębiorstwa chemiczne przemysłu fosforowego, do największych wytwórców odpadów należały Z.Ch. Police S.A., które wytworzyły w latach 2004-2010 19,07 mln ton odpadów.

Przedstawione powyżej dane były podstawą do podjęcia badań w zakresie **czystszych innowacji** jako rozwiązań możliwych do zastosowania w produkcji soli fosforowych a w szczególności nawozów fosforowych oraz trójpolifosforanu sodu.

2. Przedmiot i cel naukowy badań oraz najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej

Przedmiotem badań były technologie produkcji związków fosforu, a w szczególności trójpolifosforanu sodu oraz mineralnych nawozów fosforowych.
Badania obejmowały wszystkie obszary działań dla czystszych innowacji, począwszy od optymalizacji procesów poprzez ich modyfikacje do opracowania nowych technologii.

Celem badań było opracowanie rozwiązań przyjaznych dla środowiska, klasyfikowanych jako czystsze innowacje, obejmujących:

1. Modyfikację procesu produkcji trójpolifosforanu sodu poprzez poprawę bilansu fosforu w strumieniach odpadowych.
2. Modyfikację procesu wytwarzania trójpolifosforanu sodu w celu wytwarzania produktu o wysokiej gęstości nasypowej.
3. Zwolnienie i zastąpienie przepływu surowców w procesach technologicznych wytwarzania soli fosforowych z zastosowaniem surowców odpadowych dostępnych na rynku krajowym.
4. Zmianę technologii wytwarzania trójpolifosforanu sodu poprzez opracowanie jednostopniowej metody produkcji.

Elementem **nowości naukowej** jest opracowanie innowacyjnych w skali krajowej i międzynarodowej koncepcji technologicznych w wytwarzaniu soli fosforowych zgodnych z zasadami czystszej produkcji. Rozpoznanie oraz wyjaśnienie procesów i mechanizmów zjawisk zachodzących podczas zaproponowanych modyfikacji stanowi nowość naukową, której praktyczne zastosowanie przyczynia się do zmniejszenia obciążenia dla środowiska rozpatrywanych technologii.

Zaproponowane czystsze innowacje są następstwem badań naukowych opartych na zdefiniowaniu nowych odnawialnych źródeł surowcowych dostępnych w naszym kraju tj. popioły po spaleniu osadów ściekowych czy kwas fosforowy wytworzony z surowców alternatywnych. Nowością naukową jest również pełna charakterystyka surowców alternatywnych traktowanych w kraju jako odpady, wyznaczenie zakresu parametrów użytecznych w technologii wytwarzania soli fosforowych oraz zaproponowanie i weryfikacja nowego, gotowego do wdrożenia, rozwiązania technologicznego realizującego zasady gospodarki fosforem w obiegu zamkniętym.

2.1. Modyfikacja procesu produkcji trójpolifosforanu sodu poprzez poprawę bilansu fosforu w strumieniach odpadowych

1H: K. Gorazda, Z. Kowalski, Z. Wzorek, M. Góralczk, J. Kulczycka, The recovery of phosphorus compounds from post-neutralization sludge, International Workshop in "Geoenvironment and Geotechnics", 2005, Book of Proceedings, pp. 247-254.

2H: *Publikacja została usunięta z wniosku ze względów formalnych*

Tripolifosforan sodu (TPFS) jest najszerzej stosowanym skondensowanym fosforanem sodu, a poprzez swoje specyficzne właściwości użytkowe znajduje zastosowanie w przemyśle chemicznym, spożywczym, kosmetycznym, wydobywczym, ceramicznym czy tworzyw sztucznych. Tripolifosforan sodu w przemyśle spożywczym stosowany jest jako stabilizator i należy do grupy polifosforanów oznaczanych, zgodnie z systemem Unii Europejskiej, kodem E 452. W artykułach spożywczych jest używany pojedynczo lub łącznie z innymi dodatkami żywnościowymi. Głównym odbiorcą tripolifosforanu sodu jest jednak rynek środków czystości (51%). W latach 80-tych ograniczono stosowanie TPFS, w celu zapobiegania eutrofizacji wód śródlądowych. Problem ten sprawił, że zaczęto wprowadzać szereg zamienników TPFS, takich jak: zeolity, cytrynian sodu, EDTA, kwas nitrylotrioctowy – NTA, polimery kwasów karboksylowych czy fosfoniany. Stosowanie tego typu substytutów wiązało się z wprowadzeniem do kompozycji piorącej dodatkowych substancji wspomagających, nie będących obojętnymi dla środowiska naturalnego, stwarzając jednocześnie komplikacje produkcyjne. Dodatkowe wypełniacze aktywne, jak polikarboksylany czy fosfoniany, zaliczono do grupy nie ulegającej łatwej biodegradacji. Toksyczność w stosunku do ekosystemów wodnych niektórych fosfonianów uznano za niepokojącą, natomiast NTA uznano za środek o właściwościach kancerogennych [30-36]. Dowiedziono, że nieznany jest pojedynczy związek chemiczny, który wiązałby w sobie taką samą kombinację funkcji jak TPFS i był tak efektywny dla nowoczesnych proszków do prania. Proszki fosforanowe wprowadzają porównywalne, bądź mniejsze, ładunki zanieczyszczeń oraz zdecydowanie mniejsze ilości zawiesin (o około 24%) w

stosunku do proszków zeolitowych, co związane jest z ilością osadu generowanego podczas procesu oczyszczania ścieków [36]. Trójpolifosforan sodu jest wypełniaczem aktywnym oferującym najlepsze właściwości użytkowe oraz najmniejszy wpływ na środowisko naturalne. Stosowanie go umożliwia obniżenie zużycia wody i energii w procesach prania i czyszczenia oraz zapobiega odprowadzaniu słabo biodegradowalnych substancji chemicznych do ścieków. Ponadto fosforany są jedynymi składnikami detergentów, które mogą zostać odzyskane bezpośrednio ze strumienia ścieków, z osadów ściekowych lub z popiołów po ich spopieleniu, zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju oraz gospodarki w obiegu zamkniętym.

Surowcami stosowanymi do otrzymania tripolifosforanu sodu mogą być mieszaniny fosforanów sodu (np. $NaPO_3$ i $Na_4P_2O_7$, $Na_3HP_2O_7$ i Na_2HPO_4), kwas fosforowy(V) oraz chlorek, wodorotlenek lub węglan sodu. W przemyśle stosowane są różne metody produkcji TPFS. Ciąg technologiczny składa się z części mokrej i suchej. W części mokrej kwas fosforowy(V) neutralizowany jest sodą. Stosunek molowy $Na_2O:P_2O_5$ (TM) dla procesu neutralizacji wynosi około 1,67. W wyniku tego procesu otrzymuje się szlam poneutralizacyjny, który rozdzielany jest na bębnowych filtrach ciśnieniowych w celu uzyskania klarownej mieszaniny ortofosforanów, w której na 1 mol fosforanu(V) sodu przypadają 2 mole fosforanu(V) disodu. Faza stała po tym procesie, poddawana jest repulpacji z wodą a po filtracji deponowana jest na składowisku odpadów. W części suchej instalacji produkcyjnej ma miejsce suszenie i kalcynacja fosforanów. Wyróżnić tu można metodę jednostopniową i dwustopniową. W czasie suszenia mieszanina fosforanów(V) sodu ulega kondensacji do pirofosforanów. Powstała mieszanina pirofosforanów sodu (diwodoropirofosforanu disodu i pirofosforanu tetrasodu) kondensuje w procesie kalcynacji tworząc trifosforan(V) pentasodu [37-40].

Istotnym problemem produkcyjnym analizowanej technologii są straty fosforu w strumieniu odpadowym szlamów poneutralizacyjnych. Fosforany w nim zawarte można ponownie zawrócić do procesu produkcyjnego, poprawiając jego bilans poprzez zamknięcie strumienia obiegu fosforu oraz redukcję ilości odpadów.

W pracy [1H] scharakteryzowano parametry fizyko-chemiczne szlamów poneutralizacyjnych powstających w Z.CH. Wizów w Polsce jednego z dwóch producentów TPFS. Analizowane szlamy są bogatym źródłem fosforu, gdyż zawierają 43-52% P_2O_5 w suchej masie osadu, z czego 4-28% P_2O_5 stanowią formy rozpuszczalne w wodzie. W porównaniu do szlamów z Z.Ch. Alwernia, omówionych w komplementarnych publikacjach (pkt.5.2, poz.1 str. 44 autoreferatu) różniły się one parametrami fizykochemicznymi ze względu na zastosowane rozwiązania technologiczne oraz sposób obróbki szlamu w zakładach produkcyjnych Wizów i Alwernia. Szczególnie znacząca była czterokrotnie wyższa zawartość fosforanów rozpuszczalnych w wodzie dla szlamów z Z.Ch. Alwernia stosujących termiczny kwas fosforowy do produkcji TPFS. Związane jest to z mniejszą ilością zanieczyszczeń wprowadzanych do procesu z termicznym kwasem fosforowym(V).

Na podstawie analizy procesu technologicznego w Z.Ch. Wizów zaproponowano repulpację szlamów z wykorzystaniem strumieni technologicznych dostępnych z instalacji, w postaci popłuczek z etapu wytwarzania kwasu fosforowego oraz odpadowego roztworu z przemywania szlamów pofiltracyjnych (tzw. woda fosforanowa), uzyskując mieszaninę o zawartości 8% H_3PO_4 **[1H].** Serie badań repulpacji wykonano w Z.CH. Wizów S.A na mokrych szlamach z I i II procesu filtracji. Zastosowano stosunek mokrego szlamu do roztworu kwasu 1:1 uzyskując stosunki masowe fazy stałej do ciekłej 1:4 i 1:3 odpowiednio dla szlamu z I i II stopnia filtracji. W wyniku przeprowadzenia wstępnych badań repulpacji stwierdzono, że zastosowanie do tego procesu 8% kwasu fosforowego, sporządzonego z popłuczek oraz wody fosforanowej, zamiast dotychczas stosowanej wody fosforanowej o stężeniu 2,22%, wpływa na wzrost stopnia odzysku związków fosforu. Stopień ten wynosi 57,30% jeżeli nie stosuje się przemywania osadu wodą i wzrasta do 85% przy zastosowaniu mycia osadu. W wyniku ponownej repulpacji szlamu poneutralizacyjnego z ciśnieniowych pras filtracyjnych (II stopień filtracji) obserwowano wzrost zawartości związków fosforu w osadzie po

filtracji. Dopiero w wyniku procesu przemywania osiągnięto odzysk fosforu rozpuszczalnego w wodzie na poziomie 63%. Biorąc pod uwagę fakt, że we właściwym procesie produkcyjnym do etapu repulpacji stosowany jest szlam z pierwszego stopnia filtracji, w dalszych badaniach skupiono się na dogłębnej analizie tego procesu z użyciem uśrednionego i wysuszonego do stałej masy szlamu z pierwszego stopnia filtracji. Proces prowadzono przez 3 h utrzymując mieszaninę reakcyjną w temperaturze 72-80ºC. Zdecydowano się na analizę dwóch skrajnych przypadków repulpacji, stosując stosunek fazy stałej do ciekłej 1: 2 w pierwszym oraz 1: 23 w drugim przypadku, który był stosowany w Z.CH. Wizów S.A.. W badaniach dowiedziono, **że wykorzystanie w procesie repulpacji zamiast wody roztworu kwasu, umożliwia odzyskanie 98% fosforanów rozpuszczalnych zawartych w tym odpadzie, zwiększając dwukrotnie dotychczasową wydajność**. Na podstawie bilansów i wielkości produkcji ustalono, że zastosowanie zmodyfikowanego procesu repulpacji spowoduje zwiększenie ilości fosforu rozpuszczalnego zawracanego do procesu produkcyjnego do 1601 ton rocznie, zmniejszając ilość fosforu kierowanego na składowisko do ok. 69 ton P_2O_5 w suchej masie osadu. Zysk wynikający z zastosowania modyfikacji to 823 tony P_2O_5, co generuje oszczędności w postaci 1 135 ton H_3PO_4 w ciągu roku.

Uzyskane rozwiązane jest przedmiotem patentu P1 pt.:" Sposób odzysku związku fosforu z odpadów przemysłowych, nr PL207457B1 wskazanym w pozycjach komplementarnych (pkt.5.2, poz. P1 str. 44 autoreferatu), zostało również nagrodzone złotym medalem na Targach *INVENTO PRAGUE 2013* oraz srebrnym medalem na Międzynarodowych Targach Przemysłu Chemicznego *EXPOCHEM 2013*.

2.2. Modyfikacja procesu wytwarzania trójpolifosforanu sodu w celu uzyskania produktu o wysokiej gęstości nasypowej

3H: M. Banach, Z. Wzorek, K. Gorazda, Otrzymywanie tripolifosforanu sodu o podwyższonym ciężarze nasypowym metodą chemiczną, 2009, *Przemysł Chemiczny* 88(4), s.370-374.
4H: K. Gorazda, M. Banach, A. Makara, Z.Wzorek. Increasing the bulk density of STPP-influence of proces parameters, 2011, *Polish Journal of Chemical Technology*, 13(2), s.40-45.
5H: K. Gorazda, M. Banach, A.Makara, Z.Wzorek, Zwiększanie gęstości nasypowej tripolifosforanu sodu metodą chemiczną, 2010, *Przemysł Chemiczny* 89(7), s.356-358.
6H: K. Gorazda, M. Banach, A. Makara, Z. Wzorek. Metody zwiększania gęstości nasypowej tripolifosforanu sodu, 2011, *Przemysł Chemiczny* 90(7), s.1321-1324.
7H: K. Gorazda, Z. Wzorek, R. Kijkowska, A.Makara, M.Banach, Koncepcja wytwarzania tripolifosforanu sodu o podwysonej gęstości nasypowej jako przykład czystszej produkcji, 2016, *Przemysł Chemiczny* 95(10), s.1866-1871.
8H: M. Banach, Z. Wzorek, K. Gorazda, Wpływ parametrów procesów wytwarzania tripolifosforanu sodu na jego gęstość nasypową, 2010, *Przemysł Chemiczny* 89(4), 286-288.
9H: M. Banach, Z. Wzorek, K. Gorazda, Statystyczna analiza wyników badań otrzymywania trójpolifosforanu sodu o podwyższonej gęstości nasypowej, 2010, *Przemysł Chemiczny* 89(4), 282-285.
10H: M. Banach, Z. Kowalski, K. Gorazda, A. Makara, Koncepcja Technologiczna otrzymywania tripolifosforanu sodu o kontrolowanej gęstości nasypowej, 2011, *Przemysł Chemiczny* 90(5), s.681-684.
11H: M. Banach, K. Gorazda, J. Pulit, Two-stage method of obtaining high bulk densitysodium tripolyphosphate: Design and mechanism of proces, 2014, *Chemical Engineering Research and Design*, 92(6), s.1064-1078.

W technologii produkcji proszków do prania ważnym etapem stały się procesy służące do zwiększenia gęstości nasypowej gotowego produktu: kompaktowanie, granulacja na mokro oraz wytłaczanie lub kształtowanie. Obserwuje się również wyraźną tendencję doskonalenia metod produkcyjnych w celu uzyskania zarówno półproduktów jak i gotowych produktów o podwyższonych gęstościach nasypowych. Trójpolifosforan sodu (TPFS) ma jak dotąd niepodważalnie najlepsze właściwości ze wszystkich wypełniaczy aktywnych stosowanych w proszkach do prania, posiadając zdolności sekwestracyjne, właściwości buforujące oraz zdolność deflokulacji i dyspersji.

Nowe rozwiązania technologiczne w produkcji proszków kompaktowych i tabletek czy kapsułek, umożliwiły stosowanie TPFS zawierającego większe ilości Fazy I. Skraca to znacznie czas hydratacji, optymalizuje wydajność procesu produkcyjnego i zwiększa zawartość soli uwodnionej TPFS w produkcie.

Najprostszym sposobem zwiększania gęstości nasypowej tripolifosforanu sodu jest jego mielenie. Rozdrobniony produkt posiada gęstość nasypową ~0,85 kg/dm^3, zwiększa się jednak udział frakcji pylistej, powodując trudności transportowe i technologiczne w jego zastosowaniu. Liczne firmy do zwiększania gęstości nasypowej TPFS, zastosowały metodę firmy Albright & Wilson [41]. Dodatek wody lub roztworu ortofosforanów sodu do zawracanego TPFS umożliwia otrzymanie produktu granulowanego zawierającego powyżej 90% Fazy I, o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej i gęstości nasypowej ~0,85 kg/dm^3. Często stosowaną metodą zwiększania gęstości nasypowej tripolifosforanu sodu jest proces kompaktowania. Tripolifosforan sodu, będący produktem kalcynacji, może być bezpośrednio kierowany do procesu kompaktowania lub uprzednio zwilżany wodą. Kompaktowany materiał poddawany jest działaniu sił pomiędzy obracającymi się walcami dociskanymi hydraulicznie pod ciśnieniem 13-16 MPa. Jeżeli proces prowadzony jest bez udziału wody, materiał poddaje się dodatkowo kalcynacji w temperaturze około 350°C. Utworzoną w obydwu przypadkach płytę TPFS rozdrabnia się i klasyfikuje, a podziarno produktu zawraca do nadawy kompaktora [42, 43]. Dodatek wody do tripolifosforanu sodu skutkuje jego hydratacją i otrzymaniem produktu o niskiej zawartości form bezwodnych TPFS. Gęstość nasypowa produktu po procesie kompaktowania wynosi około 1,15 kg/dm^3 [44, 45]. Wysoką zawartość bezwodnych form krystalicznych TPFS można uzyskać poprzez zastosowanie wysokiego ciśnienia i kalcynacji, jednak otrzymany produkt charakteryzuje się gęstością nasypową w zakresie 0,85-1,00 kg/dm^3 [46,47].

Proponowane dotychczas rozwiązania zwiększania gęstości nasypowej TPFS niosą ze sobą znaczące nakłady energetyczne wynikające z zastosowanych ciśnień i ponownego suszenia lub kalcynacji całości gotowego produktu TPFS. Stąd też potrzeba modyfikacji dotychczasowych sposobów zwiększenia gęstości nasypowej TPFS przy zastosowaniu metody chemicznej, która umożliwiłaby uzyskanie materiału o odpowiednich kontrolowanych parametrach jakościowych, wyższej koncentracji oraz zmniejszałaby energochłonność dotychczasowych procesów pozostając w zgodzie z zasadami zrównoważonego rozwoju.

Celem tej części badań było określenie zjawisk fizyko-chemicznych wpływających na zmiany gęstości nasypowej TPFS oraz określenie parametrów procesu, które pozwolą kontrolować gęstość nasypową i inne właściwości użytkowe otrzymywanego produktu. **Zaproponowano zastosowanie metody chemicznej, która wykorzystując strumienie surowcowe dostępne dla danej technologii, umożliwia uzyskanie materiału o wyższej koncentracji. Jednocześnie eliminacja dodatkowych mechanicznych operacji technologicznych podwyższania gęstości nasypowej zmniejsza energochłonność całego procesu**.

W badaniach, które były przedmiotem działalności statutowej (DS), badań zleconych przez Z.Ch.Wizów w **2006** roku oraz grantu badawczego 0163/B/H03/2008/34 (**2008-2011**), którego byłam kierownikiem, scharakteryzowano i wykorzystano półprodukty powstające w technologii otrzymywania TPFS:

- zatężony roztwór ortofosforanów sodu po procesie neutralizacji kwasu fosforowego sodą (RO) lub wodę
- suszone fosforany sodu stanowiące mieszaninę orto- i pirofosforanów sodu otrzymane w wyniku suszenia rozpyłowego roztworu ortofosforoanów sodu po neutralizacji (OP)
- podziarno TPFS w postaci Fazy I lub Fazy II.

Roztwór ortofosforanów sodu to mieszanina wodorofosforanów mono- i disodu uzyskana w wyniku neutralizacji kwasu fosforowego węglanem sodu w temp. 70-90°C, przy stosunku molowym $Na_2O:P_2O_5$ równym 1,67. Suszone fosforany sodu, przed procesem kalcynacji, są materiałem niejednorodnym posiadającym charakterystyczną formę sfery, pustej w środku, stąd gęstość nasypowa tego materiału wynosiła jedynie 0,42 kg/dm^3. W pracach **[3H, 7H]** scharakteryzowano i porównano roztwór ortofosforanów sodu oraz suszonych fosforanów sodu, prześledzono zmiany zachodzące w materiale podczas procesu kalcynacji oraz ich wpływ na parametry normowane w gotowym produkcie TPFS tj. zawartość substancji nierozpuszczalnych

w wodzie, zawartość głównego składnika, skład fazowy oraz gęstość nasypową. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury ogrzewania roztworu ortofosforanów (RO) w zakresie 350-550°C gęstość nasypowa granulowanego materiału wzrasta w zakresie 0,85-0,89 kg/dm^3 i jest dwukrotnie wyższa, niż dla suszonych fosforanów sodu (OP). Z analizy wzrostu gęstości nasypowych poszczególnych frakcji w stosunku do frakcji uzyskanych z prażenia suszonych fosforanów sodu wynika, iż frakcja o rozmiarach ziaren powyżej 1,0 mm i frakcja o rozmiarach 0,6-0,85 mm podlegają największemu wzrostowi gęstości w całym zakresie temperatur kalcynacji. Zdecydowanie najniższemu wzrostowi gęstości nasypowej ulega frakcja podziarna o rozmiarach poniżej 0,25 mm. W badaniach wykazano, że proces kalcynacji wpływa znacząco na parametry jakościowe analizowanych produktów, a w szczególności na zawartość części nierozpuszczalnych w wodzie. Przyjmują one wartość najwyższą dla temperatury kalcynacji 400°C (1,05%) i 500°C (0,988%), przekraczając znacząco normowany poziom dopuszczalny (0,1-0,3%). Zjawiska tego nie obserwowano dla procesu kalcynacji suszonych fosforanów (OP), jednak w tym przypadku wzrost gęstości nasypowej podczas procesu prażenia był nieznaczny i wahał się w zakresie 0,42-0,45%. **Na tej podstawie stwierdzono, że mechanizm zmiany gęstości nasypowej to jednoczesne zjawisko fizyko-chemiczne, w którym istotną rolę odgrywa faza ciekła oraz przemiany fazowe inicjowane wzrostem temperatury. Uznano również, że podwyższenie gęstości nasypowej TPFS można uzyskać przez zastosowanie mieszanin fazy ciekłej oraz półproduktów kalcynacji w proporcjach pozwalających na utrzymanie jakości końcowego produktu.**

Badania przedstawione w pracy **[4H]** rozpoczęto na rozcieńczonym roztworze ortofosforanów sodu o stężeniu 13,4% P_2O_5 w zakresie stosunków masowych roztworu do stałych fosforanów sodu 0,15-0,30. Weryfikowano wpływ temperatury roztworu oraz ilości dozowanej fazy ciekłej na przemiany fazowe zachodzące podczas procesu kalcynacji oraz parametry użytkowe TPFS. Zastosowanie rozcieńczonego roztworu ortofosforanów (RO) wpływa na zmianę właściwości fizykochemicznych mieszanin kierowanych do procesu kalcynacji, co wiąże się ze wzrostem gęstości nasypowej w zakresie 31-92% w stosunku do suszonych fosforanów sodu (OP). Zanotowano nieznaczny wpływ temperatury roztworu na gęstość nasypową TPFS. Najwyższą gęstość nasypową TPFS (0,811 kg/dm^3) uzyskano w mieszaninach, w których zastosowano stosunek masowy roztworu do suszonych fosforanów sodu na poziomie 0,3, a roztwór dozowany był w temperaturze 80°C.

Kolejnym krokiem było określenie wpływu stężenia roztworu ortofosforanów sodu (RO) dodawanego do suszonych fosforanów sodu przed kalcynacją na gęstość nasypową uzyskanych produktów, co było przedmiotem pracy **[5H].** Zastosowano stały stosunek masowy fazy ciekłej do stałej 0,25 oraz szeroki zakres stężeń od 0-27,3% P_2O_5. Nie zanotowano wpływu stosowanego rozcieńczenia roztworu ortofosforanów sodu na skład fazowy identyfikowany w produktach. Niezależnie od rozcieńczenia w zakresie temperatur kalcynacji 350-450°C uzyskuje się tripolifosforan sodu w postaci fazy niskotemperaturowej. W temperaturze 450°C produkt jest mieszaniną Fazy I i Fazy II tripolifosforanu sodu, a po podwyższeniu temperatury kalcynacji do 550°C uzyskuje się jedynie fazę wysokotemperaturową.

Rozcieńczenie roztworu ortofosforanów sodu wpływa natomiast w znaczący sposób na gęstość nasypową uzyskanych po kalcynacji produktów. Dla każdej ze sporządzonych mieszanin określono zależność wzrostu gęstości nasypowej produktu uzyskanego po kalcynacji w odniesieniu do surowca wyjściowego, czyli suszonych fosforanów sodu (OP). Gęstość nasypowa produktu wzrastała wraz ze wzrostem rozcieńczenia roztworu ortofosforanów sodu we wszystkich analizowanych temperaturach kalcynacji. Ucieranie suszonych fosforanów sodu z nierozcieńczonym roztworem (RO) o stężeniu 27,3% P_2O_5 powoduje zwiększenie gęstości nasypowej produktu jedynie w zakresie 19-46% w stosunku do gęstości nasypowej materiału początkowego (OP). Najwyższą gęstość nasypową - 0,619 kg/dm^3 uzyskano dla produktu kalcynowanego w temperaturze 350°C.

Zwiększenie rozcieńczenia roztworu do poziomu 13% P_2O_5 wiąże się ze wzrostem gęstości nasypowej TPFS w zakresie 82-97%. Najwyższą gęstość nasypową w tym przypadku - 0,832 kg/dm^3 uzyskano dla produktu kalcynowanego w temperaturze 500°C.

Najwyższy wzrost gęstości nasypowej w zakresie 119-129% obserwowano dla produktów na bazie mieszanin suszonych fosforanów sodu z wodą, dla których najwyższą gęstość nasypową – 0,969 kg/dm^3 uzyskano również w temperaturze 500°C. Biorąc pod uwagę przedstawione wyniki **do dalszych badań wyselekcjonowano dwa skrajne przypadki wykorzystywanej fazy ciekłej: roztwór stężony ortofosforanów sodu (27,3% P_2O_5) oraz wodę.** Wybór stężonego roztworu fosforanów sodu jest uzasadniony technologicznie. Zatężony roztwór ortofosforanów sodu w temperaturze 80 do 90°C będzie bezpośrednio dozowany do surowca przed procesem kalcynacji. Rozcieńczanie roztworu wiąże się z obniżeniem jego temperatury, powodując lokalne przesycenia i krystalizację soli z takiego układu przy małych rozcieńczeniach. Wyższe rozcieńczenia roztworu stosowane w mieszaninach powodują wzrost gęstości nasypowej niewiele niższy niż tylko woda. W pracy **[6H]** prześledzono wpływ ilości roztworu ortofosforanów sodu dodawanych do suszonych fosforanów sodu przed kalcynacją i kalcynowanego TPFS, przewidzianego do recyrkulacji wewnątrzprocesowej, na gęstość nasypową TPFS. Do badań wybrano szeroki zakres stosunków masowych roztworu ortofosforanów sodu (RO) do półproduktów stałych od 0,10 do 20. Zastosowano trzy układy mieszanin roztworu ortofosforanów z produktami stałymi:

1) mieszanina roztworu ortofosoranów sodu i suszonych fosforanów sodu (RO+OP)
2) mieszanina roztworu ortofosforanów sodu i tripolifosforanu sodu w postaci fazy nisko- i wysokotemperaturowej (RO+TPFS II, RO+TPFS I)
3) mieszanina roztworu ortofosforanów sodu z Fazą I tripolifosforanu sodu i suszonymi fosforanami sodu (RO+OP+ TPFS I)

Celem tej części badań było określenie zakresu stosunków masowych, dla których mieszanina wprowadzana do procesu kalcynacji będzie posiadała określoną konsystencję, umożliwiającą jej dozowanie do kalcynatora, czyli formę sypką, a także weryfikacja parametrów fizykochemicznych produktów kalcynacji.

W toku badań ustalono, że mieszaniny roztworu ortofosforanów sodu i stałych fosforanów sodu przyjmują formę sypką jedynie dla stosunku masowego fazy ciekłej do stałej nie wyższego niż 0,3. W przypadku zastosowania fazy stałej w postaci tripolifosforanu sodu dopiero powyżej stosunku masowego 0,5 próbka przyjmuje postać pasty, co jest związane z szybkością hydratacji tripolifosforanu sodu, różną dla obu odmian temperaturowych. Nie stwierdzono wpływu dodatku roztworu ortofosoforanów na skład fazowy uzyskiwanych produktów w temp 550°C w zakresie stosunków masowych do 1,0. Zwiększenie ilości roztworu dozowanego do układu wpływa również na zmianę parametrów chemicznych analizowanych produktów kalcynacji. W produktach kalcynacji mieszaniny fosforanów sodu z roztworem ortofosforanów sodu notowany jest wzrost zawartości fosforu w przeliczeniu na P_2O_5 z 55,0% do 57,82%, wzrost części nierozpuszczalnych w wodzie z 0,007% do 0,043% i obniżenie zawartości żelaza z 0,00184% do 0,000458%. W produktach, w których mieszaninę do kalcynacji stanowiła Faza I tripolifosforan sodu i roztwór ortofosforanów sodu, notowano spadek ilości fosforu w przeliczeniu na P_2O_5 z 57% do 53% oraz spadek zawartości żelaza, a zawartość części nierozpuszczalnych w wodzie wahała się od 0,013% do 0,062%. Zastosowanie fazy II tripolifosforanu sodu w mieszaninie skutkuje większą zawartością części nierozpuszczalnych w wodzie niż dla Fazy I. W mieszaninach stałych fosforanów sodu z tripolifosforanem sodu w postaci Fazy I wzrost zawartości dozowanego roztworu ortofosforanów sodu przyczynia się do wzrostu zawartości części nierozpuszczalnych w wodzie do stosunku masowego 1,0 oraz obniżenia zawartości żelaza. **Najwyższe wartości gęstości nasypowej uzyskano dla produktów kalcynacji mieszaniny trójskładnikowej: suszonych fosforanów sodu, Fazy I tripolifosforanu sodu oraz roztworu ortofosforanów sodu. Produkt uzyskany dla mieszanin sypkich wprowadzanych do kalcynacji osiągał gęstość nasypową 0,92 kg/dm^3.**

W publikacji **[7H]** dokonano analizy wpływu ilości zawracanej Fazy I TPFS do układu składającego się z suszonych fosforanów sodu oraz roztworu ortofosforanów sodu lub wody w zakresie 25,3% - 40,3%. Ustalono, że ilość nawrotu tripolifosforanu sodu wpływa w nieznacznym stopniu na parametry uzyskanego produktu, tj. wzrost zawartości części nierozpuszczalnych w wodzie oraz podwyższa zawartość żelaza w produktach kalcynacji, nie powodując jednak przekroczeń parametrów określonych w normie. Uzyskano wzrost gęstość nasypowej końcowego produktu w granicach 65%-116% dla mieszanin z dodatkiem roztworu ortofosforanów sodu. W przypadku zastosowania w układzie wody omawiany wzrost gęstości był wyższy i osiągał wartość od 114-129% w stosunku do suszonych rozpyłowo fosforanów sodu.

Zebrane dane przyczyniły się do zweryfikowania metody podwyższania gęstości nasypowej i zawężenia zmiennych wpływających istotnie na podwyższenie gęstości nasypowej, co w konsekwencji pozwoliło na określenie najbardziej korzystnych warunków prowadzenia procesu **[7H, 8H, 9H, 10H, 11H]**. W celu prawidłowego zweryfikowania wpływu parametrów procesu na gęstość nasypową tripolifosforanu sodu uzyskiwanego z mieszanin suszonych fosforanów sodu z roztworem ortofosforanów sodu lub wodą i z wykorzystaniem nawrotu gotowego produktu, wykorzystano program Placketta-Burmana. Przeanalizowano wpływ zmiennych w zakresach określonych wcześniej doświadczalnie, nadając im zakres wartości dolnej i górnej. Dokonano oceny efektów wpływu analizowanych zmiennych niezależnych na gęstość nasypową tripolifosforanu sodu przy poziomie istotności 20%, 10% i 5%. Na podstawie graficznego przedstawienia wyników planu eliminacyjnego, określono zmienne istotnie wpływające na zmienność gęstości nasypowej TPFS przy poziomie istotności 20%. W publikacji **[8H]** wykazano, że parametrami statystycznie istotnymi dla procesu zwiększania gęstości nasypowej w wyniku zastosowania procesu jednostopniowego mieszania suszonych fosforanów sodu z roztworem ortofosforanów sodu lub wodą są: masa roztworu, temperatura roztworu oraz czas ucierania mieszaniny. W przypadku procesu jednostopniowego z zastosowaniem recyrkulacji gotowego produktu TPFS określono sześć czynników: masa podziarna TPFS wprowadzanego do procesu, maksymalna temperatura kalcynacji, masa stosowanej fazy ciekłej, czas ucierania mieszaniny stałych fosforanów sodu i fazy ciekłej, skład fazowy TPFS wprowadzanego do procesu, szybkość dozowania fazy ciekłej **[7H]**. Na zmiany gęstości nasypowej TPFS w procesie dwustopniowym, istotny wpływ mają jedynie dwa parametry: maksymalna temperatura kalcynacji oraz masa stosowanej fazy ciekłej **[11H]**.

Wyselekcjonowane zmienne posłużyły do wyznaczenia funkcji zależności gęstości nasypowej tripolifosforanu sodu od ich wartości mieszczących się w przyjętych zakresach. Określono profile aproksymacji i znaleziono parametry wejściowe, które zapewniają uzyskanie najkorzystniejszych wartości gęstości nasypowej dla każdego z omawianych wariantów procesów **[7H, 9H, 11H].**

W wyniku przeprowadzonych badań zawartych w publikacjach oraz sprawozdaniu z grantu badawczego stwierdzono, że:

1. Do podwyższania gęstości nasypowej tripolifosforanu sodu poprzez modyfikację wsadu kierowanego do kalcynacji można zastosować następujące układy:
   - fosforany sodu po suszeniu rozpyłowym oraz roztwór ortofosforanów sodu po procesie neutralizacji
   - fosforany sodu po suszeniu rozpyłowym oraz wodę
   - fosforany sodu po suszeniu rozpyłowym oraz roztwór ortofosforanów sodu po procesie neutralizacji i podziarno produktu
   - fosforany sodu po suszeniu rozpyłowym oraz wodę i podziarno produktu.

2. Parametry wpływające na wzrost gęstości nasypowej w przypadku kalcynacji fosforanów sodu z roztworem ortofosforanów sodu lub wodą to: stosunek masowy fosforanów sodu i fazy ciekłej, temperatura fazy ciekłej i czas ucierania mieszaniny.

3. Parametry wpływające na wzrost gęstości nasypowej w przypadku kalcynacji fosforanów sodu z roztworem ortofosforanów sodu lub wodą i podziarnem produktu to: stosunek masowy fosforanów sodu, fazy ciekłej i podziarna TPFS; szybkość dozowania fazy ciekłej; skład fazowy tripolifosforanu sodu; czas ucierania mieszaniny i maksymalna temperatura kalcynacji.

4. Parametrem wspólnym dla wszystkich metod jest ilość fazy ciekłej wprowadzanej do układu przed kalcynacją. Wraz ze wzrostem jej ilości wzrasta gęstość nasypowa uzyskiwanego TPFS w zakresie od 4-195% w stosunku do materiału początkowego. Zastosowanie wody wywołuje większy wzrost gęstości nasypowej (42-195%) niż zastosowanie roztworu ortofosforanów sodu (4-165%).

5. Temperatura i czas kalcynacji wpływają na skład fazowy i chemiczny uzyskanych mieszanin a w mniejszym stopniu na gęstość nasypową uzyskiwanych produktów. W temperaturach kalcynacji 350-450°C otrzymano fazę niskotemperaturową tripolifosforanu sodu (Faza II). Produkt kalcynacji prowadzonej w temperaturze 500°C jest mieszaniną Fazy II i Fazy I. W temperaturze 550°C otrzymano produkt zawierający wyłącznie fazę wysokotemperaturową TPFS (Faza I). Ze wzrostem czasu kalcynacji prowadzonej w temperaturze 500°C wzrasta zawartość Fazy I w produkcie. Zawrót produktu w postaci Fazy I do nadawy kalcynatora, pozwala na obniżenie temperatury przemiany Faza II → Faza I.

6. Optymalne warunki procesu otrzymywania TPFS o gęstości nasypowej w granicach 0,75-1,05 kg/dm^3 spełniającego wymagania normowe są następujące:
   - kalcynacja mieszaniny suszonych fosforanów sodu i roztworu ortofosforanów sodu (0,75 kg/dm^3):
     stosunek masowy fosforanów sodu i roztworu = 2,9:1,0,
     temperatura roztworu = 91°C,
     czas mieszania mieszaniny = 5,1 min,
   - kalcynacja mieszaniny suszonych fosforanów sodu i wody (0,95 kg/dm^3):
     stosunek masowy fosforanów sodu i wody = 4,0:1,0,
     temperatura wody = 15°C,
     czas mieszania mieszaniny = 5,0 min,
   - kalcynacja mieszaniny suszonych fosforanów sodu, roztworu ortofosforanów sodu i tripolifosforanu sodu (0,95 kg/dm^3):
     stosunek masowy fosforanów sodu, roztworu i TPFS = 2,0:1:1,9,
     szybkość dozowania wody = 1,0 ml/s,
     skład fazowy tripolifosforanu sodu – Faza I, II, mieszanina faz,
     czas mieszania mieszaniny = 6-7 min,
     maksymalna temperatura kalcynacji = 350-550°C,
   - kalcynacja mieszaniny suszonych fosforanów sodu, wody i tripolifosforanu sodu (1,05 kg/dm^3):
     stosunek masowy fosforanów sodu, wody i TPFS = 1,0:2,0:1,0 oraz 1,67:1:1,67
     szybkość dozowania wody = 0,2 ml/s,
     skład fazowy tripolifosforanu sodu – Faza I, II, mieszanina faz,
     czas mieszania mieszaniny = 5-10 min,
     maksymalna temperatura kalcynacji = 350-550°C.

Badania podsumowują koncepcje technologiczne zawierające modyfikacje dotychczasowego procesu technologicznego. W publikacji **[7H]** przedstawiono proces jednostopniowy z zastosowaniem kalcynacji mieszaniny fosforanów sodu, roztworu ortofosforanów sodu i zawrotu tripolifosforanu sodu. Zmiana w stosunku do metody rozpyłowo-piecowej polega na wprowadzeniu dodatkowej operacji jednostkowej – mieszania składników stałych i ciekłych, realizowanego pomiędzy procesem suszenia rozpyłowego oraz kalcynacji w piecu obrotowym. Wymagana była także modyfikacja w transporcie roztworu ortofosforanów sodu do mieszalnika oraz recyrkulacji TPFS. Gotowy produkt po kalcynacji i klasyfikacji, dzielony jest na dwa strumienie – strumień gotowego produktu i strumień podziarna zawracany do recyrkulacji wewnątrzprocesowej. Bilans masowy i energetyczny zmodyfikowanego procesu technologicznego dla skali produkcji TPFS na poziomie 20 tys. ton rocznie

wykazał mniejsze zużycie energii o 0,45 GJ/t produktu oraz mniejsze zużycie gazu o ok. 19 m^3/t TPFS.

W publikacji **[10H]** przedstawiono koncepcje technologiczne oraz bilanse masowe dla trzech procesów z zastosowaniem wody. Określono trzy warianty procesu zwiększania gęstości nasypowej: jednostopniowy z zastosowaniem kalcynacji mieszaniny suszonych fosforanów sodu i wody oraz kalcynacji mieszaniny suszonych fosforanów sodu i wody i zawrotu tripolifosforanu sodu, jak również wariant dwustopniowy.

Zastosowanie wody do procesu podwyższania gęstości nasypowej wiąże się jednak z nieznacznie wyższym zużyciem ciepła na 1 t produkowanego TPFS (o ok. 0,41 GJ) w porównaniu z tradycyjną metodą produkcji TPFS. W przedstawionym procesie nie przewiduje się zużycia dodatkowych surowców poza wodą. Przy przewidywanych wskaźnikach zużycia surowców można szacować, że koszty produkcji. TPFS o kontrolowanej gęstości nasypowej będą wyższe od kosztów TPFS wytwarzanego metodą klasyczną nie więcej niż o 1%.

Niewątpliwą korzyścią dla środowiska, dla wszystkich przedstawianych wariantów, jest wyeliminowanie pylenia z głębokiego mielenia gotowego produktu.

W prowadzonych badaniach skupiono się również nad interpretacją zjawisk fizyko-chemicznych i mechanizmu wzrostu gęstości nasypowej, zachodzących w wyniku procesu ucierania i kalcynacji. Zjawiska te dla wariantu dwustopniowego procesu zostały opisane w publikacji **[11H]**. Mechanizm podwyższania gęstości nasypowej związany jest ze wzrostem gęstości nasypowej poszczególnych frakcji ziarnowych podczas procesu przygotowania wsadu do kalcynacji i samej kalcynacji produktu. Dla najwyższych gęstości nasypowych notowanych w produkcie po kalcynacji (1,05 kg/dm^3) średni wzrost gęstości nasypowej wszystkich frakcji wynosił 190% w stosunku do surowca wyjściowego.

Stwierdzono, ze formowanie mieszaniny fosforanów sodu i roztworu przed kalcynacją prowadzi do wstępnego zagęszczania ziaren, hydratacji soli obecnych w układzie i poprzez procesy powierzchniowego bądź całkowitego rozpuszczania, zniszczenie ich niewypełnionej struktury, zerwanie słabych wiązań pomiędzy ziarnami i niszczenie granul, agregatów i aglomeratów. Pochłanianie wody powoduje zmiany w ich właściwościach reologicznych i przejście od dyspersyjnego proszku do plastycznego ciała stałego. W konsekwencji prowadzi to do dalszego zwiększenia upakowania ziaren.

Proces temperaturowy jest związany z pojawieniem się fazy ciekłej, która inicjuje przemiany polimorficzne faz tripolifosforanu sodu, ale również wpływa na kształtowanie jego mikrostruktury. W zakresie temperatur 350-500°C ziarna nabierają kulistego kształtu i wzrastają ich rozmiary. W temperaturze kalcynacji 550°C następuje dalszy wzrost wymiarów i zmiana kształtu ziaren. Pojawienie się w układzie fazy ciekłej powoduje częściowe topienie krystalitów, które przyjmują obły kształt i zbliżone do siebie wymiary geometryczne w przypadku produktów o najwyższej gęstości nasypowej. Po przekroczeniu stężenia nasycenia następuje ponowna krystalizacja fazy stałej z cieczy. Taki proces prowadzi do zmniejszenia objętości porów i większego upakowania ziaren.

Uzyskane rozwiązania są przedmiotem 4 patentów wskazanych w pozycjach komplementarnych (pkt.5.2, poz. P2-P5, str. 44 autoreferatu) oraz umowy Know-How z Z.CH. Alwernia.

2.3. Zwolnienie i zastąpienie przepływu surowców w procesach wytwarzania soli fosforowych

Technologie środowiskowe, do których należą czystsze innowacje, wprowadzają ciągłe doskonalenie procesów, produktów i usług przez ochronę surowców i energii oraz redukcję substancji toksycznych, odpadów i emisji w ciągu cyklu produkcyjnego. W zakresie surowców zdefiniowano 4 grupy strategii: ograniczenie przepływu surowców (zmniejszenie wykorzystania), zwolnienie

przepływu surowców (jakość, dłuższe wykorzystanie), zamknięcie przepływu surowców (ponowne wykorzystanie, recykling) oraz zastąpienie przepływu (materiały odnawialne) [4].

W tej części badań skupiłam się na surowcach stosowanych w technologiach wytwarzania TPFS oraz fosforanów nawozowych. W badaniach określiłam wpływ zanieczyszczeń ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i możliwości ich wykorzystania w procesie produkcji trójpolifosforanu sodu, jak również zbadałam możliwość zastąpienia przepływu surowców poprzez wykorzystanie odpadów do procesu wytwarzania TPFS oraz nawozowych soli fosforowych.

2.3.1. Jakość ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i jego oczyszczanie

12H: R. Kijkowska, Z. Kowalski, D. Pawłowska-Kozińska, Z. Wzorek, K. Gorazda „Effect of Impurities (Fe^{3+} and Al^{3+}) on Temperature of Sodium Tripoliphosphate Formation and Polymorphic Transformation" *2007, Industrial and Engineering Chemistry Research, 46, s.6401-6407*

13H: R. Kijkowska, Z. Kowalski, D. Pawłowska-Kozińska, Z. Wzorek, K. Gorazda „Effect of purification from sulphates on Phase Composition of Sodium Tripoliphosphate obtained from Wet-process phosphoric acid derived from Kola Apatite", 2007, *Phosphorus, Sulphur and Silicon, 182, s. 2667-2683.*

Do produkcji tripolifosforanu sodu stosuje się kwas fosforowy, zarówno termiczny, jak i ekstrakcyjny. O rodzaju kwasu fosforowego decydują na ogół względy ekonomiczno-gospodarcze. Stosowany do produkcji TPFS kwas fosforowy termiczny, pozwala na uzyskiwanie produktu o bardzo dużej czystości. W obecnych technologiach kwas termiczny stosowany jest jedynie do wytwarzania TPFS przeznaczonego do celów spożywczych. Tańszym i dostępnym surowcem jest ekstrakcyjny kwas fosforowy (EKF). Ze względu jednak na zanieczyszczenia w nim zawarte nie może być stosowany bez uprzedniego oczyszczenia, wobec czego proces produkcyjny jest w tym przypadku bardziej skomplikowany i materiałochłonny.

Zestawione w literaturze metody oczyszczania kwasu fosforowego, są metodami polegającymi jedynie na obniżaniu stężenia zanieczyszczeń do poziomu akceptowalnego w danej metodzie produkcji. Można je podzielić na:

- metody strąceniowe – wykorzystujące wytrącanie zanieczyszczeń w postaci związków trudnorozpuszczalnych w kwasie fosforowym (ICHN Gliwice, TVA FMC Corporation) [48-50];
- metody ekstrakcyjne z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych (np. United States Steel Corporation, Azotes et Produits Chemiquees) [51,52];
- metody krystalizacji kwasu fosforowego np. w postaci fosforanu mocznika (np.firmy Produits Chemique S.A., TVA), ortofosforanu melaniny (firma TVA). [53,54];
- metody sorpcyjne z wykorzystaniem jonitów, stosowane głównie jako techniki uzupełniające oczyszczanie (np. firmy Chemishe Fabryk Budenheim, R.A.Oetker, Kemira) [55,56].

Najczęściej stosowanymi metodami odsiarczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego są metody strąceniowe, polegające na dozowaniu reagenta zawierającego wapń i oddzieleniu tworzącego się $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ na drodze filtracji. Zawartość jonów siarczanowych w kwasie jest zależna od rozpuszczalności półwodnego siarczanu wapnia, która wzrasta wraz z temperaturą i maleje wraz ze wzrostem stężenia kwasu fosforowego. Jako czynniki strącające i nośniki jonów wapnia używane są najczęściej surowce fosforonośne, jednak ich podstawową wadą jest wprowadzanie dodatkowych zanieczyszczeń do procesu tj. fluor, żelazo i glin. W pierwszym jego etapie, następuje odsiarczanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego przez dodawanie do stężonego EKF fosforanu wapnia w temp. ~100°C, przy ciągłym mieszaniu w czasie 1,5-2 godzin. Takie postępowanie umożliwia obniżenie zawartości jonów SO_4^{2-} w EKF do poziomu ~0,1% wag. Druga faza oczyszczania ekstrakcyjnego odsiarczonego kwasu fosforowego, prowadzona jest w trakcie neutralizacji kwasu węglanem sodu. Parametry procesu neutralizacji są w tym przypadku takie same jak, przy neutralizacji kwasu termicznego. W wyniku neutralizacji następuje wytrącenie większości zanieczyszczeń jonowych, a w szczególności związków żelaza, glinu i fosforu. Większa część

fosforanu żelaza(III) wydzielana jest przy pH = 3,0-3,4, natomiast fosforanu glinu przy pH = 3,8-4,5. Otrzymana zawiesina poneutralizacyjna poddawana jest filtracji na prasie filtracyjnej, a przesącz – roztwór ortofosforanów sodu – kierowany jest do produkcji TPFS [55].

Podjęto rozważania do jakiego poziomu, uzasadnionego technologicznie i ekonomicznie, należy oczyszczać kwas fosforowy ekstrakcyjny, aby jego zanieczyszczenia nie wpłynęły na kompozycję faz i jakość powstałego produktu. Ustalenie wpływu wybranych zanieczyszczeń, jak również ich poziomu, było przedmiotem badań opisanych w publikacjach **[12H, 13H].**

Stężony ekstrakcyjny kwas fosforowy zawiera zanieczyszczenia takie jak: siarczany (~22,5% SO_4^{2-}), fluorki (>0,2% F^-) czy krzemiany oraz kationy: Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, odpowiednio w ilościach 0,1-0,5%. W ww. pracach potwierdzono, że zanieczyszczenia te wpływają na przebieg procesu kondensacji, w szczególności zaś na skład fazowy otrzymanych piro- i polifosforanów. Oznacza to, że **możliwe jest potencjalne wykorzystanie zanieczyszczeń jako zarodków krystalizacji, co w efekcie prowadzi do polepszenia parametrów wytwarzania tripolifosforanu sodu**.

W pracy **[12H]** wykazano, że obecność Fe^{3+} w kwasie fosforowym sprzyja tworzeniu się Fazy I TPFS, która w niewielkiej ilości, pojawia się już w temp. 400°C, tj. o 100°C niższej, niż w materiale bez zanieczyszczeń. Wpływ żelaza występuje w zakresie temperatur kalcynacji 400-450°C przy stężeniu powyżej 0,5%, natomiast podczas prażenia w temp. 500-550°C jego wpływ zanika. Zarówno w obecności związków żelaza, jak i bez nich, końcowym produktem kalcynacji w temp. 550°C jest Faza I TPFS (ponad 80%), której towarzyszy niewielka domieszka pirofosforanu sodu ($Na_4P_2O_7$). Obecność Al^{3+} w kwasie fosforowym wpływa na produkty kalcynacji bardzo podobnie jak jony żelaza, z tym , że przy wyższym stężeniu (1% wag. Al) pojawia się w produkcie końcowym (prażonym w 550°C) dodatkowa faza, którą jest Na_3PO_4. Obecność obu pierwiastków jednocześnie działa synergicznie, zwiększając udział Fazy I w niższych temperaturach prażenia. Faza II w tym przypadku zanika prawie całkowicie w temp. 450°C.W przeciwieństwie do Fe^{3+} i Al^{3+}, obecność siarczanów hamuje przemianę Fazy II do Fazy I, co wykazano w publikacji **[13H]**. Wpływ ten zanika w temperaturze prażenia 550°C. Powyższe zanieczyszczenia muszą być wbudowane w strukturę krystaliczną produktu końcowego, lub występować w postaci amorficznej. Założenia procesu produkcji TPFS przewidują stosowanie stężonego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego zawierającego 54% P_2O_5, 2-2,5% SO_4^{2-} i <0,2% F^-.

W wyniku prowadzonych badań stwierdzono, że **wykorzystanie zanieczyszczeń kwasu fosforowego ekstrakcyjnego tj. Fe^{3+} i Al^{3+} prowadzi do obniżenia temperatury polikondensacji i tym samym zmniejsza energochłonności procesów produkcji.**

Nieoczyszczony EKF z powodzeniem może być stosowany do wytwarzania niskotemperaturowej formy TPFS (Fazy II) w temperaturze 400°C, natomiast do wytworzenia wysokotemperaturowej Fazy I konieczne jest oczyszczanie kwasu od jonów SO_4^{2-} do poziomu 0,1% wagowego. Poziom ten zapewnia również obniżenie temperatury polikondensacji do 400-450°C (w stosunku do stosowanych 550°C) wpływając na obniżenie zużycia ciepła w piecu obrotowym.

2.3.2. Miazga kostna jako surowiec alternatywny do produkcji TPFS

14H: K. Gorazda, Z. Kowalski, A.K. Nowak, Z. Wzorek, K. Krupa-Żuczek: „Odpady – alternatywa surowcowa dla przemysłu fosforowego", 2013, *Przemysł Chemiczny , 92(5),s. 761-766.*

15H: K. Gorazda, Z. Wzorek, K. Krupa-Żuczek, A.K. Nowak: „Wytwarzanie tripolifosforanu sodu (TPFS) z surowców alternatywnych – przykład realizacji założeń ekonomii cyrkulacyjnej, 2017, *Przemysł Chemiczny , 96/3(2017), s. 539-542 .*

Alternatywą dla surowców nieodnawialnych stosowanych w produkcji kwasu fosforowego metodami konwencjonalnymi może stać się wykorzystanie odpadów przemysłowych.

Rudy fosforowe w postaci złóż pochodzenia magmowego i osadowego dostępne na rynkach międzynarodowych to przetworzony produkt, różniący się między sobą zawartością poszczególnych pierwiastków, w tym również fosforu oraz zanieczyszczeń. W pozycji **[14H]** scharakteryzowano potencjalne, alternatywne surowce fosforowe i przeprowadzono dyskusję na temat ich znaczenia i dostępności. Popiół po spaleniu mączek mięsno-kostnych (MMK) i miazgi kostnej stanowi dobrą alternatywę dla surowców fosforowych, ze względu na wysoką zawartość w swoim składzie związków fosforu, przekraczającą zawartość tego pierwiastka w obecnie eksploatowanych złożach. Duże znaczenie ma również niewielka ilości metali ciężkich wprowadzanych do środowiska reakcyjnego z tym odpadem.

Poszukiwanie nowoczesnych technologii wytwarzania kwasu fosforowego z odpadów bogatych w związki fosforu jest odpowiedzią na prognozy dotyczące wyczerpywania się naturalnych światowych rezerw apatytów i fosforytów, głównego surowca do jego produkcji. Zgodnie z informacjami i rekomendacjami zawartymi w dokumencie „Foresight technologiczny dla przemysłu nieorganicznego", wykorzystanie surowców fosforowych ze źródeł alternatywnych jest jedną z perspektywicznych zmian w kierunku realizacji polityki Unii Europejskiej oraz założeń zrównoważonego rozwoju i czystszej produkcji [10].

Jedną z gałęzi przemysłu, generującą tylko w krajach Unii Europejskiej około 18 mln Mg odpadów rocznie, jest przemysł mięsny [57]. Badania prowadzone w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej wykazały, że popioły po spaleniu odpadów mięsno-kostnych mogą być z powodzeniem stosowane do produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego jakości spożywczej, wolnego od związków fluoru oraz zanieczyszczeń metalami ciężkimi [58].

Próba określenia możliwości wytwarzania TPFS z surowców alternatywnych była przedmiotem badań prowadzonych w zakresie Badań Własnych (BW), a jej wyniki przedstawiono w publikacji **[15H]**. Do badań wykorzystano miazgę kostną kalcynowaną w dwóch etapach. Pierwszy etap realizowany był w piecu obrotowym w temperaturze 600°C, drugi w piecu stacjonarnym w temperaturze 950°C. Analiza RTG materiału po kalcynacji wykazała obecność tylko jednej fazy krystalicznej – hydroxyapatytu. Popiół z miazgi kostnej posłużył do wytworzenia kwasu fosforowego metodą mokrą ekstrakcyjną. Pierwszy etap to reakcja hydroksyapatytu i kwasu fosforowego prowadząca do powstania diwodorofosforanu(V) wapnia, natomiast w drugim etapie prowadzono konwersję przy pomocy stężonego kwasu siarkowego(VI). Uzyskano kwas ortofosforowy(V) klarowny o stężeniu 62,7% H_3PO_4 i gęstości 1,46 g/dm^3. Porównanie kwasu surowego uzyskanego z popiołu z miazgi kostnej z handlowym kwasem jakości spożywczej, wskazuje na niższe o 13% stężenie związków fosforu oraz 37-krotnie wyższe stężenie jonów SO_4^{2-}. Natomiast zastosowanie czystego surowca alternatywnego jakim jest popiół z miazgi kostnej, skutkuje znacznie niższą zawartością pierwiastków: Fe, Pb, Cd, Al, Cr i Zn w wytworzonym kwasie.

Tripolifosforan sodu (TPFS) preparowano z wykorzystaniem metody jednostopniowej neutralizacji wytworzonego kwasu fosforowego sodą do uzyskania stosunku molowego Na/P=5/3. Stosowano nawrót TPFS dla uzyskania właściwej, sypkiej konsystencji mieszanki dozowanej do pieca oraz dodatek roztworu saletry amonowej dla uzyskania wymaganej barwy produktów kalcynacji.

Przeprowadzone badania **potwierdziły możliwość wytwarzania TPFS na bazie alternatywnych surowców fosforowych metodą jednostopniową.** Określono najkorzystniejsze parametry produkcyjne tj. ilość nawrotu TPFS (1,7 g/ g kwasu), temperaturę kalcynacji (500°C) oraz ilość saletry amonowej (0,17 g/g kwasu).

Określono parametry jakościowe produktu, który stanowi gatunek I pylisty (P), z dużą zawartością wysokotemperaturowej Fazy I, a pod względem zanieczyszczeń produkt odpowiada jakości gatunku oczyszczonego. Ze względu na gęstość nasypową równą 1,06 kg/dm^3 produkt klasyfikowany jest jako „ciężki".

Wykazano, że w produkcie występują znaczące różnice w zawartości części nierozpuszczalnych w wodzie oraz zawartości jonów Fe, zależne od wykorzystanego kwasu

fosforowego oraz temperatury kalcynacji. W przypadku zastosowania termicznego kwasu ortofosforowego(V) zawartość części nierozpuszczalnych w wodzie w TPFS waha się w zakresie 1,50-6,07%, znacznie przekraczając najniższą dopuszczalną przez normę zawartość 0,3%. TPFS uzyskany z kwasu fosforowego(V) wytworzonego z surowca alternatywnego cechuje wyższa zawartość związków Fe w zakresie 0,00127-0,00133%, nie przekraczająca jednak wartości dopuszczalnej przez normę: 0,008%. Najwyższa zawartość głównego składnika, spełniająca wymagania przedmiotowej normy, notowana jest w produktach kalcynowanych w temperaturze 500°C. Wynosi odpowiednio 96% dla TPFS uzyskanego z kwasu termicznego oraz 91% dla TPFS uzyskanego z kwasu na bazie popiołu z miazgi kostnej.

Przeprowadzono analizę przemian fazowych zachodzących podczas procesu kalcynacji w badanym układzie nie stwierdzając znaczących różnic podczas procesu polikondensacji.

Biorąc pod uwagę założenia ekonomii cyrkulacyjnej, na których ma opierać się gospodarka UE, odpady z przemysłu mięsnego tj. kości poprodukcyjne, których ilość w 2007 roku w Polsce szacowana była na 125 356 Mg, powinny być kierowane do wytwarzania kwasu fosforowego metodą mokrą, a następnie jego neutralizacji z wytworzeniem TPFS. Działanie takie może przynieść również wymierne korzyści środowiskowe. Wykorzystując tripolifosforan sodu jako wypełniacz aktywny w proszkach do prania, zapobiec można odprowadzaniu słabo biodegradowalnych substancji chemicznych do ścieków. Dodatkowo fosforany zrzucane do ścieków z procesów prania, mycia i czyszczenia mogą zostać odzyskane bezpośrednio z ich strumienia, z osadów ściekowych lub z popiołów po ich spopieleniu, stanowiąc alternatywne źródło fosforu i zamiennik naturalnych surowców fosforowych w omawianej gałęzi przemysłu.

2.3.3. Popioły po spaleniu osadów ściekowych jako surowiec alternatywny do produkcji fosforowych soli nawozowych

16H: M. Smol, J. Kulczycka, A. Henclik, K. Gorazda, Z. Wzorek, "The possible use of Sewage sludge Ash in the construction industry as a way towards a circular economy", *Journal of Cleaner Production, 2015, 95, s.45-54,*

17H: K. Gorazda, Z. Kowalski, Z. Wzorek, From sewage sludge ash to calcium phosphate fertilizers, 2012, *Polish Journal of Chemical Technology, 14 (3), s.54-58.*

18H: K. Gorazda, Z. Wzorek, A.K. Nowak, B. Tarko," Odzysk fosforu z popiołów ze spalenia osadów ściekowych- analiza potencjału surowcowego", *Gospodarka odpadami komunalnymi, Tom IX, Komitet Chemii Analitycznej PAN, 2013, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej,*

19H: K. Gorazda, Z. Wzorek, A. K. Nowak, B. Tarko, J. Kulczycka, A. Henclik, Phosphorus cycle- possibilities for its rebuilding, 2013, *Acta Biochimica Polonica , 60(4), s.725-730.*

20H: B. Tarko, K. Gorazda, Z. Wzorek, A.K. Nowak, Z. Kowalski, J. Kulczycka, A. Henclik: „Ekstrakcja fosforu z popiołów przemysłowych po termicznej utylizacji osadów ściekowych", 2014, *Przemysł Chemiczny 93(6), s.1041-1044.*

21H: K. Gorazda, Z. Wzorek, A.K. Nowak, B. Tarko, J. Kulczycka, A. Henclik, „Phosphorus recovery from sewage sludge ash", *Proceedings 5th International Conference on Engineering for Waste and Biomas Valorisation, 25-28.08.2014, Rio De Janerio, Brazylia.*

22H: K. Gorazda, B. Tarko, Z. Wzorek, A.K. Nowak, J. Kulczycka, A. Henclik, "Characteristic of wet method of phosphorus recovery from polish sewage sludge ash with nitric acid", 2016, *Open Chemistry, 14, s.37-45.*

23H: K. Gorazda, B. Tarko , Z. Wzorek „Instalacja doświadczalna do odysku fosforu z popiołów po spaleniu osadów ściekowych. Dobór warunków przemycia pozostałości po ekstrakcji", 2016, *Przemysł Chemiczny 95(10), s. 1872-1874.*

24H: K. Gorazda, B. Tarko, Z. Wzorek , H. Kominko, A.K. Nowak, J. Kulczycka, A. Henclik, M. Smol, „Fertilisers production from ashes after sewage sludge combustion -strategy towards sustainable development", *Environmental Research, 2017, 154(2017), s.171-180.*

25H: K. Gorazda, B. Tarko, S. Werle Z. Wzorek, "Sewage sludge as a fuel and raw material for phosphorus recovery:
Combined process of gasification and P extraction, 2017, *Waste Management, 73 (2018), s. 404–415.*

Gospodarka o obiegu zamkniętym promowana przez Unię Europejską obejmuje długoterminowe cele w zakresie ograniczenia składowania odpadów oraz intensyfikacji przygotowań do ponownego użycia i recyklingu priorytetowych strumieni odpadów. Zaliczyć do nich możemy odpady bogate w fosfor, glin, żelazo, krzemionkę tj. osady ściekowe i popioły po ich spaleniu, które powinny być traktowane jako surowce alternatywne dla przemysłu. Podejście takie zapewnia realizację celów gospodarki o obiegu zamkniętym, zakładając symbiozę przemysłową, dzięki której odpady lub produkty uboczne z jednego sektora przemysłu staną się surowcem dla innego. UE w najnowszych dokumentach zobowiązała się do wspierania innowacyjnych procesów przemysłowych oraz zapewnienia jednolitej interpretacji przepisów dotyczących produktów ubocznych, co powinno ułatwić starania o uznanie niektórych odpadów za drugorzędne surowce fosforowe [12].

W publikacji **[16H]** przeanalizowano możliwości wykorzystania w branży budowlanej popiołów po spaleniu osadów ściekowych, bez konieczności ich obróbki chemicznej. Ze względu na zmiany legislacyjne oraz fakt, że utylizacja osadów ściekowych bezpośrednio na składowisku jest niezadowalającym rozwiązaniem zarówno z ekologicznego, jak i ekonomicznego punktu widzenia, ilość składowanych osadów będzie się zmniejszać. Obserwowane jest coraz bardziej intensywne zachęcanie do rozwijania opłacalnych metod ponownego recyklingu i wykorzystania przekształconych termicznie osadów ściekowych w nowych materiałach. Kierunek ten wydaje się być obiecujący również ze względu na wzrost popytu na materiały budowlane w ostatnich latach, w wyniku rozwoju tej gałęzi przemysłu. Szereg badań wskazuje, że popioły po spaleniu osadów ściekowych mogą znaleźć zastosowanie w branży budowlanej do produkcji cementu, cegieł, ceramiki i szkła oraz w konstrukcjach drogowych.

Stwierdzono również, że stosowanie popiołów do produkcji materiałów budowlanych, przynosi wymierne korzyści w postaci zmniejszenia kosztów obróbki, transportu i składowania oraz problemów środowiskowych, wynikających z ługowania z nich bardziej rozpuszczalnych składników. Proponowane rozwiązania są promowane w modelu gospodarki w obiegu zamkniętym, ze względu na utrzymanie wartości dodanej produktów oraz eliminację odpadów i wspierane finansowo w ramach krajowych i międzynarodowych programów, mających na celu zrównoważone wykorzystanie zasobów.

Kolejny kierunek wykorzystania popiołów po spaleniu osadów ściekowych, związany z przemysłem wytarzania soli nawozowych, został potwierdzony konsultowanym obecnie projektem nowej ustawy o nawozach. Dyskutowana jest możliwość wykorzystania niektórych grup odpadów do produkcji nawozów i wprowadzenia takich produktów do obrotu rynkowego (certyfikacja WE), co dotychczas nie było możliwe [59]. Powyższe zmiany są szansą na zagospodarowanie odpadów z różnych gałęzi gospodarki, w sektorze przemysłu fosforowego, a w szczególności nawozowego i częściowe wyeliminowanie surowców nieodnawialnych.

Badania nad możliwością wykorzystania popiołów po spaleniu osadów ściekowych do wytwarzania nawozów były przedmiotem mojej pracy doktorskiej obronionej w 2004 roku. Do roku 2008 mniej niż 1% osadów ściekowych poddawany był procesom utylizacji termicznej, a w Polsce funkcjonowała tylko jedna Stacja Termicznej Utylizacji Osadów Ściekowych w Gdyni, na terenie oczyszczalni ścieków Dębogórze.

W badaniach opierano się na popiele laboratoryjnie spreparowanym w piecu stacjonarnym z jednego typu osadów ściekowych, pochodzących z oczyszczalni ścieków komunalnych w Krakowie Płaszowie. W toku badań, określono najkorzystniejsze parametry dla wytwarzania fosforanów wapnia w wyniku ługowania popiołu po spaleniu osadów ściekowych kwasem azotowym i fosforowym, których podsumowanie wraz z koncepcją technologiczną opisano w publikacji **[17H].** Wykazano, że najbardziej korzystną temperaturą spopielania osadów ściekowych z procesów biologicznego i chemicznego oczyszczania ścieków, jest temperatura 950^0C. Zapewnia ona przekształcenie związków żelaza obecnych w osadzie do formy Fe_2O_3. Związek ten jest słabo rozpuszczalny w

kwasach mineralnych, co zapewnia immobilizację żelaza w popiele, a tym samym poprawia selektywność ekstrakcji związków fosforu względem żelaza. Jednocześnie określono najkorzystniejsze warunki prowadzenia procesu ekstrakcji fosforu z popiołów, mając na uwadze stopień jego odzysku z fazy stałej oraz stosunek masowy popiołu do kwasu. Za najkorzystniejsze warunki prowadzenia procesu ługowania popiołu spreparowanego w warunkach laboratoryjnych kwasem azotowym, uznano zastosowanie stosunku masowego popiołu do kwasu 0,45 oraz stężenie kwasu azotowego 2,71 mol/dm^3. W warunkach tych uzyskuje się 94,89%-wy stopień wyługowania jonów PO_4^{3-} z popiołu oraz wysoką wydajność ługowania 0,423 mol PO_4^3/mol HNO_3. Najwyższa jest również selektywność ługowania związków fosforu w stosunku do Cd, Pb oraz Ni, Cu, Zn, Ca. Za najkorzystniejsze warunki dla procesu ługowania popiołu kwasem fosforowym uznano prowadzenie procesu przy stosunku masowym fazy stałej do kwasu równym 0,37 oraz stężeniu kwasu fosforowego równym 2,68 mol/dm^3. Stopień wyługowania jonów fosforanowych wynosi 96,1% a wydajność procesu ługowania jest równa 0,35 mol PO_4^{3-}/mol H_3PO_4. Optymalne warunki procesu wytrącania 2·hydratu wodorofosforanu(V) wapnia zapewnia stosownie, jako surowca, ekstraktu powstałego po ługowaniu popiołu kwasem fosforowym o stężeniu 2,68 mol/dm^3, przy zachowaniu stosunku masowego popiołu do kwasu na poziomie 0,37. Proces wytrącania należy prowadzić 6% mlekiem wapiennym do pH = 7. Uzyskany w ten sposób produkt posiada wysoką czystość oraz dostępność fosforu zgodne z normami dla fosforanów paszowych. Rozwiązania te są przedmiotem 2 patentów wskazanych w osiągnięciach komplementarnych (pkt.5.2, poz. P6-P7, str. 46 autoreferatu), które zostały wyróżnione złotym medalem na Międzynarodowych Targach Przemysłu Chemicznego EXPOCHEM w 2012, medalem prezesa Stowarzyszenia Francuskich Wynalazców i Producentów AIFF i prezesa Targów Concours Lepine podczas 111 Międzynarodowych Targów Wynalazczości „Concours Lépine" w 2012, brązowym medalem oraz srebrnym medalem podczas International Salon of Inventions and New Technologies "New Time" w ramach Korea International Women's Invention Exposition "KIWIE 2012", srebrnym medalem podczas VI Międzynarodowej Warszawskiej Wystawy Wynalazków IWIS w 2012 oraz srebrnym medalem podczas 61 Targów Wynalazczości, Badań Naukowych i Nowych Technik- Brussels INNOVA w 2012.

Obecna tendencja do wykorzystania metod termicznych w przekształcaniu osadów ściekowych uległa zmianie, w związku z mającymi wejść w życie regulacjami prawnymi. Wprowadzenie całkowitego zakazu składowania osadów planowane było od stycznia 2013 roku, i prolongowane na 2016 rok. Ostatecznie, określono kryteria dopuszczające składowanie osadów zawierających całkowity węgiel organiczny poniżej 5% s.m., ciepło spalania poniżej 6 MJ/kg oraz straty prażenia poniżej 8% s.m. [60]. Wysokie koszty utylizacji osadów ściekowych oraz powyższe zmiany były przyczyną budowy stacji termicznej utylizacji osadów ściekowych (STUOŚ), zapewniających bezpieczne, autotermiczne unieszkodliwianie tego typu odpadów. Obecnie w Polsce funkcjonuje 11 instalacji, zapewniając przekształcanie termiczne ponad 15% wytworzonych osadów ściekowych i generację odpadów w postaci popiołów, które mogą znaleźć zastosowanie jako surowiec alternatywny [61]. Odpady po procesie spalania osadów ściekowych, zgodnie z RMŚ z dnia 9.12.2014 w sprawie katalogu odpadów, klasyfikowane są w grupie 19: 19 01 12 (żużle i popioły paleniskowe inne niż wymienione w 19 01 11, żużle z pieca rusztowego lub z filtrów otrzymane w wyniku filtrowania piasku ze złoża fluidalnego), 19 01 14 (popioły lotne inne niż wymienione w 19 01 13, popioły z multicyklonów lub filtrów workowych), 19 01 16 (pyły z kotłów inne niż wymienione w 19 01 15, popioły z multicyklonów).

Stwierdzono potrzebę scharakteryzowania popiołów powstających na terenie Polski oraz weryfikację i porównanie ich parametrów fizyko-chemicznych pod kątem potencjalnego zastosowania jako surowca alternatywnego. Kontynuowano tym samym rozpoczęte badania w większej skali, celem wskazania parametrów innowacyjnej czystszej technologii z zastosowaniem popiołów po spaleniu osadów ściekowych w strumieniu surowcowym.

Badania były przedmiotem grantu badawczego pt.: ”Proekologiczna technologia utylizacji spopielonych osadów ściekowych jako źródło nawozów rolniczych i dodatków do materiałów budowlanych” finansowanego z Programu Badań Stosowanych zgodnie z umową PBS1/A1/3/2012. Zgodnie z założeniami wniosku badawczego, którego byłam autorką i głównym wykonawcą, celem projektu było zagospodarowanie popiołów po spaleniu osadów ściekowych powstających w Polsce, w przemyśle związków fosforowych a szczególnie fosforanów nawozowych. Bezpośrednim wynikiem projektu, była natomiast opracowana oferta technologiczna dla przemysłu.

Prace rozpoczęto od **oceny potencjału surowcowego popiołów po spaleniu osadów ściekowych generowanych w Polsce**. Wyniki zebrane na podstawie literatury i ankietyzacji STUOŚ zestawiono w publikacji **[18H].** Scharakteryzowano wybrane obiekty przemysłowe, prześledzono ciągi technologiczne oraz ilości powstających popiołów. Oszacowano, że sumaryczna roczna wydajność istniejących instalacji do termicznego przekształcania osadów ściekowych wynosi 170 620 ton s.m. osadu. Całkowity teoretyczny potencjał monospalarni umożliwia utylizację ponad 20% ilości produkowanych osadów ściekowych, jednak rzeczywisty potencjał tych obiektów szacuje się na 100 000 Mg s.m./rok [62]. Monospalarnie mają charakter lokalny, zlokalizowane są w Gdyni, Gdańsku, Łodzi, Kielcach, Bydgoszczy, Krakowie, Warszawie, Szczecinie, Łomży, Olsztynie, Zielonej Górze, utylizując osady powstające bezpośrednio w danym zakładzie oczyszczania ścieków lub zlokalizowanym w najbliższym sąsiedztwie. W dużych obiektach najczęściej wykorzystywana jest technika spalania w piecu fluidalnym, natomiast mniejsze jednostki wykorzystują piece rusztowe. Pozostałości po procesie są przekazywane firmom zewnętrznym, zestalane lub składowane, zgodnie z określonymi w Ustawie o odpadach (Dz.U. 2013 nr 0, poz. 21) procesami: R13, R14, R15 i D5. Określono wstępnie, że wykorzystując popioły z największych obiektów, możliwym jest zmniejszenie ilości importowanej rocznie rudy fosforowej o ok. 31 tys. ton.

Popioły po spaleniu osadów ściekowych dzięki usunięciu materii organicznej i patogenów oraz koncentrację fosforu w mineralnej pozostałości po procesie stanowią cenne źródło fosforu, którego zawartość waha się od ok. 7% do ponad 11%, co można porównać do uboższych rud fosforowych. Ze względu na niewielka pulę fosforu przyswajalnego dla roślin, stanowiącą jedynie 30% jego całkowitej zawartości, materiał ten w formie nieprzetworzonej nie znajduje zastosowania jako nawóz. Jednocześnie podczas procesu termicznego następuje koncentracja metali, m.in. żelaza, glinu oraz metali normowanych w glebach.

Koniecznym jest zatem zastosowanie odpowiedniej metody wydzielenia fosforu z tego odpadu, dostosowanej do charakterystyki popiołów. W tym celu w pozycji **[19H]** **przeanalizowano dostępne literaturowo sposoby odzysku fosforu** z popiołów oraz porównano skład popiołów pochodzących z rożnych STUOŚ w Polsce i Europie. Zasadniczo można wyróżnić dwie drogi postępowania z popiołami powstałymi na skutek spalania osadów ściekowych: metody ekstrakcyjne (ang. *wet chemical extraction*) oraz metody termochemiczne.

W metodach termochemicznych, do których należą proces produkcji fosforu w piecu elektrycznym oraz kalcynacja popiołów z donorem chloru, wymagana jest niska zawartość żelaza w popiołach. Stąd proponowane w literaturze rozwiązania, w przypadku polskich popiołów, będą miały ograniczone zastosowanie. W metodzie termochemicznej polegającej na kalcynacji popiołu z donorem chloru usuwane są metale ciężkie tworzące formy lotne, jednak związki żelaza i glinu wciąż pozostają w fazie stałej. Proces jest energochłonny, gdyż popiół wymaga ponownego ogrzania do temperatury ok. 1000°C. Co więcej, wymagane jest stosowanie układu oczyszczania gazów odlotowych zawierających lotne chlorki metali ciężkich. Zawartość fosforanów przyswajalnych w uzyskanych produktach na poziomie 82% oznacza, iż ok. 18% fosforu zawartego w nawozie wciąż pozostaje w formie niedostępnej dla roślin.

Główną ideą metod ekstrakcyjnych jest prowadzenie ekstrakcji popiołu z zastosowaniem jako czynnika ługującego roztworów kwasów, zasad lub też ich sekwencji, bądź wody w stanie nadkrytycznym. Najczęściej spotykanym rozwiązaniem jest ekstrakcja popiołu z zastosowaniem

roztworów kwasów: H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3PO_4 przy pH poniżej 2. Ekstrakcja popiołów z zastosowaniem kwasów solnego oraz siarkowego(VI) wiąże się z generowaniem dodatkowych odpadów w postaci chlorku wapnia lub fosfogipsu (oprócz pozostałości po ekstrakcji popiołu). Ponadto wapń, będący drugorzędnym składnikiem nawozowym, jest tracony wraz z odpadem.

Potwierdzono zatem, że proponowane wcześniej i sprawdzone w skali laboratoryjnej, zastosowanie ługowania popiołów kwasami azotowym(V) i fosforowym(V) jest nadal najkorzystniejszym rozwiązaniem ze względu na uzyskiwanie ekstraktów bogatych w związki azotu i fosforu, bez wytwarzania dodatkowych odpadów. Pojawiło się natomiast nowe zagadnienie, weryfikacji parametrów procesu ekstrakcji w zależności od charakterystyki popiołu i wprowadzanych razem z fosforem dodatkowych składników, zarówno nawozowych, jak i przeszkadzających, które normowane są później w uzyskiwanych produktach. Dla uzyskania tego celu wymagana była pełna charakterystyka fizyko-chemiczna wytwarzanych w STUOŚ popiołów, które nie były dotąd charakteryzowane w odniesieniu do zawartości fosforu, metali i innych właściwości, jak również nie był określony dla nich potencjał odzysku cennych składników nawozowych.

Charakterystyka fizyko-chemiczna pozyskanych z instalacji STUOŚ popiołów została przedstawiona w publikacjach [**20H, 21H, 22H, 23H, 24H**] oraz w sprawozdaniu merytorycznym z projektu. Analizy przeprowadzono dla reprezentatywnych popiołów uzyskanych z działających stacji termicznej utylizacji osadów ściekowych w: Krakowie, Kielcach, Łodzi, Warszawie, Szczecinie, Bydgoszczy i Gdyni. Wyniki analiz w zestawieniu z informacjami uzyskanymi z instalacji technologicznych, wykazały dużą zmienność składu i struktury poszczególnych popiołów w zależności od prowadzonego procesu oczyszczania ścieków, termicznej utylizacji oraz oczyszczania spalin.

Analizowane popioły charakteryzowały się gęstością nasypową w zakresie 0,64-1,2 kg/dm^3, powierzchnią właściwą w zakresie 1,7-12,8 m^2/g, niewielką zawartością wilgoci - poniżej 1,5% oraz alkalicznym pH 1%-go wyciągu wodnego. Identyfikacja składników popiołów, zarówno jakościowa (XRF) jak i ilościowa (F-AAS, ICP-OES) wykazała obecność SiO_2 (30-53%), P (3,5-12,2%), Ca (9,9-20,7%), Mg (1,4-2,8%), K (0,19-1,4%), Al (1,1-8,7%), Fe (2,0-11,3%), jak również Cu, Zn, Na, Cr, As, B, Ba, Cd, Co, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W czy Zr. Wśród analizowanych składników głównych, największą zmienność, określoną za pomocą współczynnika zmienności danej cechy (cv), wykazywał Al (70%) i Fe (40,8%), co wynika ze zróżnicowanego zastosowania na oczyszczalniach koagulantów w postaci soli Al i/lub Fe, do procesów chemicznego strącania fosforu, jak również poprawy sedymentacji osadu, poprzez ograniczenie rozwoju mikroorganizmów nitkowatych w osadzie czynnym.

Zidentyfikowane pierwiastki występują w popiołach w różnych połączeniach krystalicznych. Związki fosforu identyfikowane były głównie jako fosforany wapniowo-żelazowe, fosforany wapniowo-magnezowe, czy fosforany żelaza. Żelazo występuje jako fosforan żelaza oraz hematyt i w połączeniach mieszanych w postaci fosforanów wapniowo-żelazowych. Ca tworzy połączenia w postaci fosforanów wapnia, fosforanów glinowo-wapniowych lub wapniowo-magnezowych. W przypadku popiołu „Bydgoszcz" występuje również jako anhydryt oraz w postaci CaO i $Ca(OH)_2$ i identyfikowany jest we frakcji pylistej, co związane jest z oczyszczaniem gazów spalinowych przez dodawanie kamienia wapiennego do pieca fluidalnego. Al występuje w połączeniach fosforanowych z wapniem oraz jako $AlPO_4$. Fazy zidentyfikowane we wszystkich popiołach to $Ca_9Fe(PO_4)_7$ oraz SiO_2. Mikrofotografie SEM wskazują na różnice w morfologii powierzchni pomiędzy popiołami **[21H, 22H].** Powierzchnia popiołu to układ złożony z krystalitów różnej wielkości i o różnym składzie. Widoczne są pojedyncze sfery glinokrzemianów (popiół „Szczecin" frakcja drobna, popiół „Warszawa") oraz drobne kryształy fosforanów wapniowo-żelazowych. W przypadku popiołu „Szczecin" i „Bydgoszcz" w formie żużla identyfikowano duże skupiska w postaci szkliwa z drobnymi wtrąceniami krystalitów, co koreluje z badaniami powierzchni właściwej, która w przypadku tych popiołów była najniższa i wynosiła 1,8m^2/g.

Rozpatrując **popioły jako surowce alternatywne** dla rudy fosforowej przyjęto kryteria technologiczne stosowane przy wyborze surowca w technologii produkcji kwasu fosforowego i nawozów, scharakteryzowane w publikacji **[24H].** Dla popiołów „Gdynia", „Kielce", „Warszawa" i „Szczecin" zawartość fosforu w przeliczeniu na P_2O_5 jest porównywalna z fosforytem egipskim o najniższej zawartości głównego składnika (28,5%). Zawartość Ca, określana najczęściej jako stosunek CaO/P_2O_5, w rudach fosforowych osiąga nawet 1,6. Popioły po spaleniu osadów ściekowych posiadają o połowę niższą zawartość Ca niż surowce fosforowe, dlatego też parametr ten waha się w dużym zakresie 0,57-1,58, jednak w większości analizowanych popiołów jest on mniejszy od 1. Wyjątek stanowi popiół „Bydgoszcz", gdzie do oczyszczania gazów odlotowych, jeszcze w piecu fluidalnym, stosowany jest kamień wapienny. Korzystną cechą analizowanych popiołów jest ich uziarnienie. Poza popiołem „Szczecin" i „Bydgoszcz" w formie żużla, posiadają one postać pylistą, gdzie frakcja poniżej 0,25 mm stanowi od 84 do 99%, co znacząco zmniejsza koszty energii zużytej na mielenie surowca, wymieniane na czwartej pozycji zwiększającej koszty analizowanej technologii. Duża zawartość SiO_2 w popiołach - od 30 do 53%, przewyższa znacząco ilości obecne w surowcach fosforowych, jest jednak czynnikiem korzystnym dla dalszego wykorzystania pozostałości po ekstrakcji do produkcji materiałów budowlanych.

Również zawartość związków Fe, Al i Mg, określana wskaźnikiem MER (*minor element ratio*), liczonym jako suma tlenków w stosunku do zawartości P_2O_5, osiąga w popiołach wysokie wartości w zakresie 0,8-1,33, znacznie przekraczające parametry technologiczne. Al i Fe tworzą trudno rozpuszczalne fosforany, wytrącające się w postaci osadów podczas procesów ekstrakcji, powodując straty fosforu w roztworze. Wpływają również na zwiększenie lepkości ekstraktów. **Na podstawie przeprowadzonej charakterystyki stwierdzono, że popiół po spaleniu osadów ściekowych jest źródłem związków fosforu porównywalnym do skał fosforowych, jednakże zawiera większe ilości Al, Fe, Cd, As, Cr, Hg, Pb, Co, Zn i Cu. Biorąc pod uwagę dalsze wykorzystanie, należy liczyć się z koniecznością minimalizowania zawartości pierwiastków normowanych w produktach końcowych tj. Cd, As, Hg, Pb, natomiast Fe, Cu, Zn, Mn czy B, należy potraktować jako mikroelementy korzystne w produktach nawozowych.** Popioły w formie żużla: „Szczecin", „Bydgoszcz" oraz popiół „Bydgoszcz" o największej zawartości związków wapnia, będą wykazywały najniższy potencjał odzysku związków fosforu. Najniższa zawartość związków fosforu (3,49% P) oraz najniższa powierzchnia właściwa dyskwalifikuje popiół „Bydgoszcz" w formie żużla do dalszych zastosowań w procesie ekstrakcji.

Pełna **charakterystyka procesu odzysku fosforu** z popiołów w skali laboratoryjnej pozwoliła na wyselekcjonowanie materiału o znaczącym potencjale dla technologii wytwarzania nawozowych soli fosforowych. Przeprowadzono badania ekstrakcji fosforu z popiołów przemysłowych. Ługowanie prowadzono kwasem fosforowym(V) i azotowym(V) o stężeniu 2,7 mol/dm^3, z zachowaniem warunków prowadzenia procesu zoptymalizowanych w pracy doktorskiej i opisanych w literaturze. Kontroli poddano parametry fizykochemiczne procesu tj.: pH, temperatura, gęstość, zawartości PO_4^{3-}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al, K, Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, Co, Pb, Ca, As, Hg, zarówno w zmineralizowanym osadzie po ekstrakcji jak i w roztworze po ługowaniu. Dane zbierane co 30, 60 i 120 min, posłużyły do obliczeń bilansowych oraz określenia wydajności procesu, stopnia wyługowania fosforu i selektywności prowadzonych procesów. Dokonano porównania procesów ługowania poszczególnych popiołów z różnych stacji termicznej utylizacji ze względu na analizowane parametry i rodzaj instalacji termicznej utylizacji, z której otrzymano materiał do badań.

Na podstawie przeprowadzonych prób ługowania fosforu z popiołów przemysłowych opisanych w publikacji **[20H]** stwierdzono, że **zastosowanie tej samej technologii termicznego przetwarzania osadów ściekowych nie gwarantuje uzyskiwania materiałów o podobnym potencjale surowcowym.** Zasadniczą rolę odgrywa pochodzenie osadów ściekowych oraz rodzaj metod stosowanych w zakładzie oczyszczania ścieków. Szczególnie istotne są procesy chemicznego strącania fosforu na etapie usuwania biogenów oraz końcowej obróbki osadów ściekowych przed

procesem termicznej utylizacji. Na bazie popiołów „Łódź", „Kraków" i „Kielce", pochodzących z oczyszczalni, gdzie stosowane są metody biologiczne w technologii osadu czynnego oraz okresowe strącanie chemiczne fosforu koagulantem żelazowym/glinowym, przy jednocześnie występującym podobnym charakterze instalacji termicznej utylizacji, otrzymuje się materiał, który w podobny sposób zachowuje się w procesie odzysku fosforu wymienionymi metodami ekstrakcyjnymi. Stwarza to możliwość zapewnienia wystarczających ilości surowca, pochodzących z różnych instalacji dla opracowywania technologii odzysku fosforu z popiołów w skali przemysłowej.

Stosowanie **pieca rusztowego do spalania osadów ściekowych ogranicza wykorzystanie popiołów w procesach ekstrakcyjnych odzysku fosforu.** Zagadnienie to przeanalizowano w publikacji **[21H],** gdzie porównano parametry ekstrakcji popiołu „Szczecin" uzyskanego w piecu rusztowym oraz „Kielce" uzyskanego w technologii pieca fluidyzacyjnego. Wykazano, że temperatura procesu spalania i czas zatrzymania w piecu ma kluczowy wpływ na charakter uzyskanych popiołów. Dla popiołu „Szczecin" w formie żużla nie osiągnięto zadowalających wydajności ekstrakcji (30% z HNO_3 i 62% H_3PO_4). Głównym powodem niskich stopni wyługowania jest odmienna mikrostruktura, a szczególnie niewielka powierzchnia właściwa popiołu w formie żużla (1,7 m^2/g) i najmniejsza całkowita objętość porów, obniżająca kinetykę procesu ekstrakcji. Co więcej, przygotowanie materiału do ekstrakcji wymaga wstępnego procesu rozdrabniania, wymuszając dodatkowe nakłady energetyczne. Frakcja drobna popiołu „Szczecin" cechuje się lepszymi parametrami (stopień wyługowania fosforu wynosił 80% dla kwasu azotowego oraz 71% dla kwasu fosforowego), jednakże stanowi ona niewielką część całego otrzymanego materiału z paleniska rusztowego.

W publikacjach **[20H, 22H, 24H]** udowodniono, że **duża zawartość Al w popiele ogranicza ich wykorzystanie w procesach ekstrakcyjnych odzysku fosforu**. Jako wartość graniczną przyjęto w popiołach stosowanych jako surowiec stosunek masowy Al/P nie większy niż 0,7. Popiół „Warszawa", pochodzący ze spalenia osadów ściekowych uzyskiwanych z oczyszczalni Warszawa-Południe i Warszawa-Czajka, gdzie stosowane jest symultaniczne oczyszczanie ścieków metodami biologicznymi oraz chemicznymi z użyciem koagulantów żelazowych i glinowych w największych ilościach, charakteryzuje się stosunkiem masowym Al/P 0,97 i zawartością Al na poziomie 7,14%. Nie może on być stosowany jako alternatywny surowiec fosforowy w zaproponowanych metodach ekstrakcyjnych, gdyż powstałe ekstrakty przechodzą w formę żelu, uniemożliwiając kolejne etapy przetwarzania. Wysoka zawartość glinu w popiele „Warszawa" przyczynia się do wzrostu stężenia Al w fazie ciekłej, po czym następuje precypitacja $AlPO_4$ oraz $Al(OH)_3$ (końcowa wartość pH układu reakcyjnego wynosi ok. 2, a przy tej wartości możliwe jest wytrącenie obu tych związków). Obecny w roztworze wodorotlenek glinu lub inne związki glinu powodują tworzenie się żelowej struktury ekstraktu. Potwierdzeniem tego stanu jest stosunkowo niska zawartość glinu w ekstrakcie z HNO_3 równa ok. 0,6 g/dm^3. Ekstrakty uległy zestaleniu po kilku dniach przechowywania. Ponadto, niski stopień wyługowania fosforu kwasem azotowym(V), trudności operacyjne przy rozdziale faz po procesie ekstrakcji oraz strącanie i utrata wprowadzanych do układu związków fosforu w przypadku ekstrakcji kwasem H_3PO_4 dyskwalifikują popiół „Warszawa" jako materiał nadający się do poddawania opisanym procedurom ekstrakcyjnym. Dla porównania dla popiołu „Gdynia", o stosunku masowym Al/P 0,71, ze względu na okresowe stosowanie koagulantów glinowych na oczyszczalni, uzyskiwane są wysokie wydajności odzysku fosforu (ponad 90%). Wykorzystanie popiołów z największej w Polsce stacji termicznej utylizacji osadów ściekowych byłoby możliwe po rezygnacji ze stosowania koagulantu glinowego do chemicznego strącania fosforu, co znacząco zwiększyłoby ilość możliwych do przetworzenia popiołów.

Zbyt **wysoka zawartość Ca ogranicza wykorzystanie popiołów** w procesach ekstrakcyjnych odzysku fosforu, co wykazano w publikacji **[22H].** Jako wartość graniczną przyjęto stosunek masowy Ca/P w popiołach stosowanych jako surowiec, nie większy niż 1,4. Popiół „Bydgoszcz" charakteryzuje się najwyższymi stężeniami Ca (20,71%), wynikającymi z dodatku związków wapnia

do procesu oczyszczania gazów odlotowych w postaci kamienia wapiennego (piec fluidalny), mleka wapiennego (reaktor półsuchy) oraz wapna (reaktor suchy). Skutkuje to znaczną zmianą warunków procesu ekstrakcji: wzrostem temperatury układu do 60,3°C, pH początku ekstrakcji (pH=4) oraz końca ekstrakcji (pH do 8). Wydajność procesu osiąga 7 %, zatem można stwierdzić, iż ekstrakcja jest nieefektywna przy zastosowanej procedurze. Dlatego też popioły „Bydgoszcz" zostały wykluczone jako samodzielny surowiec.

W publikacji [23H] **potwierdzono, że różnice w składzie popiołów z różnych okresów pracy oczyszczalni ścieków pozostają bez znaczącego wpływu na parametry ekstrakcji**. Popioły pochodzące z OŚ Gdynia z różnych okresów (wiosenny i zimowy) różnią się zawartością niektórych metali (Ca, Zn, Fe, Al) oraz fosforu. Wyższa zawartość żelaza w okresie zimowym wynika ze wspomagania biologicznego oczyszczania ścieków koagulantem żelazowym w okresie obniżonej aktywności osadu czynnego, natomiast w okresie wiosennym koagulantem Al. Zabieg ten wpływa również na właściwy rozwój mikroorganizmów osadu czynnego, ułatwiając dalszą obróbkę osadu nadmiernego. Uzyskano bardzo wysokie wydajności procesu ługowania, zarówno popiołu z okresu zimowego, jak i wiosennego (wydajność rzędu 95%). Niskie zawartości żelaza w ekstraktach z ługowania obu popiołów (wiosna - stężenia mniejsze) sugerują możliwość dalszego wykorzystania tych ekstraktów bez konieczności oczyszczania.

Dokonano charakterystyki ekstraktów pod kątem ich przydatności do produkcji nawozów. W publikacji [22H], zawarto podsumowanie badań nad odzyskiem fosforu z wykorzystaniem kwasu azotowego(V) w skali laboratoryjnej oraz scharakteryzowano dalszą przydatność uzyskanych ekstraktów. Uzyskano następujące wartości stopnia wyługowania fosforu kwasem azotowym: 86% - popiół „Kraków"; 94 % - popiół „Kielce"; 80% - popiół „Łódź"; 80% - popiół „Szczecin-frakcja drobna", 1,0 % - popiół „Bydgoszcz"; 96% - popiół „Gdynia". Zawartości Cd, Hg, Pb i As we wszystkich ekstraktach nie przekraczają wartości normowanych dla nawozów mineralnych. Porównując skład ekstraktów dla najwyższej wydajności ekstrakcji (Kielce, Kraków i Gdynia) z minimalnymi wartościami mikroelementów zadeklarowanych w nawozach zawiesinowych zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki, ekstrakty nie przekraczają wymaganych wartości, w przypadku stężenia boru (100 mg/kg), molibdenu (10 mg/kg) i kobaltu (20 mg/kg). Pozostałe składniki, takie jak Fe, Cu, Mn, są obecne w ekstraktach w większej ilości. Jeśli rozważymy ekstrakty jako nawozy płynne typu NP, minimalna całkowita zawartość składników odżywczych (procent wagowy) powinna wynosić 18%, (N+P+K), przy czym minimalny poziom dla każdego ze składników odżywczych powinien przekraczać 3% N i 5% P_2O_5. Całkowita zawartość składników odżywczych w badanych ekstraktach z kwasu azotowego waha się między 8,81 i 9,43% i jest poniżej poziomu minimalnego. Zawartość Ca przekracza poziom wymagany dla składnika drugorzędnego.

Przygotowywane zmiany w prawodawstwie UE dotyczące zawartości kadmu w nawozach mają obniżyć zawartość tego pierwiastka wprowadzanego do gleby wraz z fosforem do poziomu 60 mg/kg P_2O_5. Docelowo limit ma być obniżony w ciągu kolejnych 15 lat do poziomu 20 mg Cd/kg P_2O_5. W Polsce granica ta wynosi 50 mg/kg suchej masy nawozu mineralnego. Zawartości Cd spełniają nowe limity w ekstraktach „Kielce", „Kraków" i „Gdynia" i wynoszą odpowiednio 40, 58 i 26 mg/kg P_2O_5.

Badane ekstrakty po procesie neutralizacji składnikami zawierającymi dodatkowo P i K (uzupełnienie do wymaganych 18%) mogą być traktowane jako nawozy płynne stosowane na glebę zawierające drugorzędowe składniki odżywcze z Fe, Cu, Zn i Mn z mikroskładnikami pokarmowymi dla zastosowań ogrodniczych.

Podsumowanie badań nad zastosowaniem popiołów jako surowców alternatywnych z w skali laboratoryjnej wykorzystaniem kwasu fosforowego(V) jako czynnika ekstrahującego związki fosforu, zawarto w publikacji [24H]. Spośród 9 analizowanych popiołów, 5 cechuje się średnią wydajnością powyżej 70%. Najwyższą wydajność uzyskano dla popiołów „Gdynia" wiosna i zima oraz „Kielce", dla których stopnie wyługowania fosforu z popiołu wynosiły odpowiednio 92, 89 i 90%. Nieco gorszy

wynik osiągają popioły „Kraków" i „Łódź", z których związki fosforu są ługowane na poziomie 68-75%.

Parametry uzyskanych ekstraktów porównano do wymagań stawianych nawozom płynnym oraz do składu przemysłowych kwasów ekstrakcyjnych. Wykazano, że analizowane popioły po spaleniu osadów ściekowych stosowane jako surowiec alternatywny wprowadzają porównywalne ilości substancji odżywczych i mikroelementów. Ekstrakty zawierają wyższe stężenia wapnia, potasu, manganu i miedzi, składników pożądanych w nawozach. Stężenia składników normowanych w nawozach tj. Cd, As, Hg i Pb nie są wyższe niż w handlowych kwasach technicznych, co oznacza, że składniki te są wprowadzone do roztworu na poziomie porównywalnym jak dla rud fosforowych.

Kwas fosforowy stosowany w przemyśle nawozowym zawiera 42-54% P_2O_5. Średnia zawartość fosforu w ekstraktach wynosi 19%, dlatego też najbardziej efektywnym sposobem wykorzystania fosforu zgromadzonego w ekstraktach będzie jego wytrącanie w postaci soli i oddzielenie od roztworu przez filtrację. Możliwym jest również zastosowanie ekstraktów jako składnika nawozów płynnych lub zawiesinowych, wytwarzanych na poziomie regionalnym.

Do badań nad **zwiększaniem skali procesu** wytypowano popioły „Kraków", „Łódź", „Kielce" i „Gdynia", stanowiące cenny surowiec, z którego możliwy jest odzysk fosforu kwasem azotowym(V) i fosforowym(V) z wydajnością przekraczającą 70%. Wykonano doświadczenia w skali **wielkolaboratoryjnej** oraz wytypowano parametry do eksperymentów w skali **mikrotechnicznej.**

Ekstrakcję w skali wielkolaboratoryjnej prowadzono w szklanym reaktorze Syrris Globe o pojemności 5 litrów, wyposażonym w mieszadło mechaniczne, połączonym z czujnikiem temperatury oraz elektrodą szklaną urządzenia wielofunkcyjnego CX. Proces prowadzono przez 60 min., ponieważ badania w skali laboratoryjnej wykazały, iż po tym czasie obserwuje się już tylko niewielkie zmiany stężenia fosforu w fazie ciekłej mieszaniny reakcyjnej (max. 10%). Ługowanie prowadzono kwasami fosforowym(V) (2,7mol/dm^3) co opisano w publikacji **[24H]** oraz azotowym(V) (15%). Stopień wyługowania fosforu z popiołu kwasem azotowym(V) wyniósł: 91,4% - „Kielce", 96,6% - „Gdynia", 74,4%-„Łódź", 80,2% - „Kraków". Maksymalny stopień wyługowania w ekstrakcji kwasem fosforowym(V) wynosi 92% w przypadku popiołu „Gdynia-wiosna", a minimalny 68% dla popiołu „Łódź".

W porównaniu z procesem prowadzonym w skali laboratoryjnej odnotowano niewielki spadek stopnia wyługowania fosforu wynoszący od 2,3% do 5,7% dla kwasu azotowego oraz 1,5-7,8% dla kwasu fosforowego. Dla popiołu „Gdynia" odnotowano wzrost stopnia wyługowania w skali wielkolaboratoryjnej w przypadku zastosowania obu roztworów kwasów. Stwierdzono, ze ekstrakcja w skali wielkolaboratoryjnej ma przebieg zbliżony jak dla skali laboratoryjnej, podwyższeniu ulega temperatura procesu i pH mieszaniny reakcyjnej, które stabilizuje się po około 10 minutach procesu i utrzymuje na tym samym poziomie do jego zakończenia w przypadku kwasu azotowego. Wysunięto wniosek o kolejnym skróceniu czasu ekstrakcji ze względu na brak znaczących zmian stężenia fosforu w czasie. Czas ten może być skrócony w zakresie 10-20 minut w skali mikro-technicznej. Stwierdzono również, w końcowym etapie ekstrakcji, obniżenie stężenia fosforu w niektórych przypadkach oraz obniżenie stężenia metali w ekstrakcie dla Fe, Ni, Cr, Cd, Zn dla kwasu fosforowego.

Niższe wydajności dla popiołów „Łódź" i „Kraków" sugerują zastosowanie mieszanek tych popiołów z innymi, dla których uzyskano lepsze rezultaty.

Etapem limitującym cały proces odzysku fosforu, jest w przypadku zastosowanej instalacji wielkolaboratoryjnej (pojemność reaktora 5 dm^3) oraz mikro-technicznej (pojemność reaktora 50 dm^3) **proces rozdziału faz**, które to zagadnienie poruszono w publikacji **[23H].** Z wyjątkiem popiołu „Gdynia-wiosna", który wykazuje największy stopień wyługowania fosforu, w osadach po ekstrakcji kwasem fosforowym pozostaje zbyt dużo związków fosforu (do 14%PO_4^{3-}), co jednocześnie może wpływać ujemnie na właściwości osadu w kontekście wykorzystania do produkcji materiałów budowlanych. Ze względu na konieczność uzyskania w osadzie niskich zawartości fosforu

analizowano wpływ sposobu przemycia pozostałości po ekstrakcji na jakość uzyskanego osadu. Konieczna była modyfikacja procesu przemycia osadu rozcieńczonym kwasem azotowym, oraz modyfikacja procesu. Podjęte w tym kierunku badania wykazały, że bardziej korzystny jest proces dwuetapowego płukania osadu po ekstrakcji. Zastosowanie w pierwszym etapie 5% kwasu azotowego zamiast wody, wpływa na obniżenie zawartości fosforu w tym produkcie ubocznym prawie trzykrotnie do ok. 3 % PO_4^{3-}. Jednocześnie stopień wyługowania fosforu z popiołu wzrasta do 93%. Przemycie roztworem kwasu wpływa również na dodatkowe wypłukiwanie metali: Zn, Cu, Fe, Ca i Pb, co wymusza ocenę stopnia koncentracji tych składników w popłuczkach i jego wpływ na cały proces technologiczny. Sprawdzono także, jak zmniejszenie ilości roztworów do płukania osadu (5% kwasu azotowego i wody) wpłynie na stopień odmycia fosforu. Zastosowano ilości roztworów umożliwiające całkowitą recyrkulację wewnątrzprocesową popłuczyn do kolejnego procesu. Uzyskano trzykrotny wzrost zawartości fosforu w osadzie z jednoczesnym obniżeniem wydajności ekstrakcji do 82%. Osady poekstrakcyjne po procesie filtracji zawierają ok. 52% wilgoci (między 47 a 56%). Za najkorzystniejszy proces uznano przemycie 5% roztworem kwasu azotowego w ilości 3 kg/kg popiołu oraz wodą w tej samej ilości. W przypadku ekstrakcji kwasem fosforowym ilości te zwiększono do 3,5 kg/kg popiołu. Roztwory popłuczne zawracane były do procesu przygotowania mieszanin ekstrakcyjnych oraz płukania osadu. W skali wielkolaboratoryjnej **najlepsze wydajności uzyskano dla popiołów „Gdynia" i „Kielce"** (92-95% dla HNO_3 oraz 77-92% dla H_3PO_4), dlatego te materiały posłużyły jako surowiec w skali mikrotechnicznej.

Uzyskane ekstrakty wykorzystano do **wytworzenia nawozów jednoskładnikowych** i **dwuskładnikowych typu NP**. Dla uzyskania precypitatu jako czynnik neutralizujący stosowano zawiesinę 6% mleka wapiennego i wapno hydratyzowane. Proces neutralizacji prowadzono w zakresie pH=3-7, analizując uzyskane produkty nawozowe i wydajność neutralizacji, co opisano w publikacji **[24H].** Rozporządzenie WE 2003/2003 definiuje precypitat jako produkt otrzymywany przez działanie rozcieńczonym kwasem fosforowym na fosforyt lub kości, zawierający jako składnik główny fosforan dwuwapniowy dwuwodny o zawartości 38% P_2O_5. W myśl tej definicji tylko nawozy uzyskane z neutralizacji ekstraktów na bazie H_3PO_4 spełniają te wymagania. Uzyskane produkty stanowią mieszaninę bezwodnego i dwuwodnego wodorofosforanu(V) wapnia.

Precypitaty otrzymane z ekstraktów na bazie kwasu fosforowego charakteryzują się zawartością fosforanów całkowitych w przeliczeniu na P_2O_5 równą 40,2-53,2% oraz 0,27-12,6% fosforanów rozpuszczalnych w wodzie i 37,4-53,6% fosforanów rozpuszczalnych w obojętnym cytrynianie amonu.

Deklaracje co do składników drugorzędnych obejmują Ca, Mg, Na i S. Ich zawartość musi być deklarowana odpowiednio powyżej 1,4%Ca, 1,2 % Mg, 2,2 % Na i 2 % S. Składnik drugorzędny jakim jest wapń został oznaczony dla precypitatów na poziomie 6,7-15,1%. W przypadku magnezu uzyskano zawartość odpowiednio 1,3-8,3% Mg. Pozostałe składniki drugorzędne są poniżej poziomu wymaganego.

Rozporządzenie WE definiuje „mikroskładniki pokarmowe" jako pierwiastki (bor, kobalt, miedź, żelazo, mangan, molibden i cynk) niezbędne dla wzrostu roślin w ilościach niewielkich w porównaniu z podstawowymi i drugorzędnymi składnikami pokarmowymi. Minimalne zawartości mikroskładników pokarmowych w nawozach WE zawierających podstawowe lub drugorzędne składniki pokarmowe z dodatkiem mikroskładników pokarmowych, stosowanych doglebowo do upraw polowych i użytków zielonych wynoszą odpowiednio: 0,5% dla Fe, 0,01% dla Zn, 0,01% dla Cu. Natomiast do zastosowań w ogrodnictwie: 0,02% dla Fe, 0,002% dla Zn, 0,002% dla Cu. Oznaczone zawartości mikroskładników w precypitatach z ekstraktu „Kielce" wyniosły odpowiednio: 1,6-3,3% Fe, 0,09-0,15% Zn i 0,01-0,02% dla Cu. W precypitacie z ekstraktu „Gdynia" wynosiły natomiast: 0,02-0,04% Fe, 0,007-0,02% Zn i 0,016-0,04% dla Cu.

Rozporządzenie WE nie precyzuje dopuszczalnych zawartości Cd, Hg, Pb i As w nawozach. Prawo polskie podaje takie limity w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki w sprawie sposobu

pakowania nawozów mineralnych, umieszczania informacji o składnikach nawozowych na tych opakowaniach, sposobu badania nawozów mineralnych oraz typów wapna nawozowego i wynoszą dla: Cd 50 mg/kg s.m.; Pb 140mg/kg s.m.; Hg 2 mg/kg s.m; As 50 mg/kg s.m. W uzyskanych precypitatach stężenia Cd oznaczono na poziomie 1,1-16,5 mg/kg (Kielce) i 9,6-52 mg/kg (Gdynia). Nie stwierdzono przekroczeń dla Pb oraz nie stwierdzono zawartości Hg powyżej 0,05 i As powyżej 0,01 mg/kg.

Wykazano, że uzyskane precypitaty z ekstraktów „Gdynia" i „Kielce" stanowią nawozy zawierające podstawowe (P) i drugorzędne (Ca i Mg) składniki pokarmowe z dodatkiem mikroskładników pokarmowych (Fe, Zn i Cu) stosowanych doglebowo do upraw polowych i użytków zielonych. Spełniają również wymagania w stosunku do wszystkich metali normowanych.

W oparciu o decyzje Komisji 2006/347/WE, 2006/348/WE i 2006/349/WE, Szwecja, Finlandia i Austria zakazują wprowadzania do obrotu mineralnych nawozów fosforowych (zawierających 5% lub więcej P_2O_5), w których zawartość kadmu przekracza odpowiednio 100g/Mg P, 50 i 75 mg/kg P_2O_5. Również Czechy ograniczają zawartość kadmu do 50 mg/kg P_2O_5. Omawiane na forum europejskim nowe limity mają wynosić 60 mg/kg P_2O_5 i będą stopniowo zmniejszane do poziomu 20 mg Cd/kg P_2O_5 w ciągu kolejnych 15 lat. W porównaniu, precypitaty uzyskane z popiołu Gdynia zawierają 19-124 mg Cd/kg P_2O_5, spełniając wytyczne w przypadku neutralizacji do pH=5 natomiast precypitaty z popiołu „Kielce" zawierają 2-37 mg/kg P_2O_5, spełniając nowe wytyczne.

Precypitaty o najlepszych parametrach wytworzone z produktu ekstrakcji na bazie kwasu fosforowego uzyskano prowadząc neutralizację do wartości **pH=5.** Produkty cechują się najwyższą rozpuszczalnością związków fosforu w obojętnym cytrynianie amonu oraz całkowitą zawartością fosforanów, spełniając jednocześnie wytyczne dla składników normowanych. Przeprowadzone procesy precypitacji cechują się wysoką wydajnością strącania związków fosforu w zakresie 92-99,5% oraz wysoką powtarzalnością (cv=1,7%). Zawartość fosforu w roztworach poneutralizacyjnych waha się w zakresie 0,4-0,7g/dm^3.

Dane te zweryfikowano przeprowadzając pełen **dwuetapowy proces otrzymywania precypitatu w skali mikrotechnicznej z recyrkulacją wewnątrzprocesową** roztworów powstałych w procesie.

Uzyskano powtarzalne i wyższe wydajności procesów ekstrakcji w kolejnych cyklach, w stosunku do prowadzonych wcześniej doświadczeń w skali mikrotechnicznej z ekstrakcyjnym kwasem fosforowym(V) (średnie wydajności 81-89,5%). Etap neutralizacji przebiega z bardzo wysoką wydajnością (podobnie, jak dla wcześniejszych prób z otrzymywaniem precypitatu, nawet ponad 99%). Wydajność dwuetapowego procesu odzysku fosforu wynosiła 82%. Z 1000 kg popiołu „Gdynia" możliwym byłoby uzyskanie 2262 kg precypitatu o zawartości 39% P_2O_5. Po ekstrakcji pozostałoby 563 kg s.m. osadu do zagospodarowania w produkcji materiałów budowlanych.

Na podstawie uproszczonej analizy kosztów surowców oraz możliwych zysków ze sprzedaży uzyskanego produktu wykazano dodatni bilans. W odniesieniu do procesu otrzymywania takiej samej ilości DCP z zastosowaniem wyłącznie kwasu fosforowego(V) szacowany zysk wynosi 45%.

W celu uzyskania **nawozów dwuskładnikowych typu NP**, neutralizację ekstraktów po ługowaniu popiołów ze spalenia osadów ściekowych kwasem azotowym(V), kwasem fosforowym(V) lub ich mieszaniną prowadzono amoniakiem, a opracowane rozwiązanie jest przedmiotem zgłoszenia patentowego wskazanego w publikacjach komplementarnych (pkt.5.2, poz. P8, str. 46 autoreferatu). W wyniku procesu uzyskuje się nawozy w postaci mieszaniny związków zawierającej azotany amonu i fosforany amonu, nadającej się do zastosowania jako nawóz dwuskładnikowy typu NP, zawierający mikroelementy pokarmowe (Fe, Zn, Cu) oraz drugorzędne składniki pokarmowe (Ca, Mg). Do ekstraktów zawierających od 70 do 535 g PO_4^{3-}/dm^3, dodaje się roztwór wody amoniakalnej lub amoniak gazowy do uzyskania wartości pH układu od 5,0 do 8,5. Proces prowadzi się przy ciągłym mieszaniu, dozując roztwór wody amoniakalnej, lub amoniak gazowy, porcjami lub jednokrotnie,

do uzyskania zadanej wartości pH układu. Uzyskaną pulpę poreakcyjną, kieruje się do procesu wytwarzania nawozów mineralnych jako surowiec do wytworzenia na jego bazie nawozów typu NP wzbogaconych mikroelementami. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń otrzymano produkty, zawierające 12,1-55,6% mas. P_2O_5, 3,6-17,0% mas. $N_{całk.}$ (azot całkowity), 1,0-10,7% mas. Ca, 0,3-2,5% mas. Mg, 0,3-1,3% mas. Fe, 0,03-0,27% mas. Zn i 0,01-0,05% mas. Cu.

Uzyskane pulpy nawozowe mają znacznie wyższą zawartość azotu i mikroelementów, takich jak żelazo, cynk i miedź, w porównaniu do konwencjonalnej metody produkcji nawozowych fosforanów amonu, czy też opisanych w literaturze metod ekstrakcyjnych odzyskiwania fosforu z roztworów po ługowaniu popiołów, w których finalny produkt stanowią fosforany wapnia. Tym samym możliwe jest uzyskanie wzbogaconych fosforowo- azotowych nawozów mineralnych bez konieczności wprowadzania dodatkowych substancji zawierających żelazo, cynk i miedź. Weryfikowany sposób prowadzenia neutralizacji ekstraktów jest korzystny ze względu na redukcję stosunku masowego zawartości metali ciężkich do pierwszorzędowych składników nawozowych (azot i fosfor) w finalnym produkcie w porównaniu do produktów nawozowych uzyskiwanych w wyniku neutralizacji czynnikiem wapniowym ekstraktów po ługowaniu popiołów za pomocą kwasu azotowego(V), gdzie końcowy produkt zawiera tylko składnik fosforowy. Zaproponowana technologia pozwala także na efektywne wykorzystanie azotu wprowadzanego do układu podczas ekstrakcji popiołów kwasem azotowym(V), co jest bardziej korzystne przy zastosowaniu do celów nawozowych w porównaniu z produktami neutralizacji ekstraktów uzyskiwanymi za pomocą wapniowego czynnika strącającego. Wydajność procesu odzyskiwania fosforu z ekstraktów wynosiła średnio 95%. Uzyskany produkt cechuje się wysoką zawartością przyswajalnych fosforanów, rozpuszczalnych w obojętnym cytrynianie amonu i w 2% roztworze kwasu cytrynowego rzędu 90-100% fosforanów całkowitych.

Zaproponowana technologia o nazwie PolFerAsh (*Polish Fertilisers from Ash*) została porównana do technologii testowanych obecnie lub realizowanych w skali przemysłowej **[24H].** Te same kwasy lub ich kombinację stosuje się do wydzielenia fosforu z popiołów w procesie RecoPhos i Tetra - Phos. RecoPhos bazuje na procesie wytwarzania superfosfatu potrójnego na bazie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (52% H_3PO_4), uzyskując produkt nawozowy o nazwie RecoPhos®P38 o zawartości 16,6%P. Proces ten można jednak stosować tylko dla popiołów wysokiej jakości, w których zawartości metali ciężkich oraz krzemionki są niskie, ze względu na brak dodatkowego etapu oczyszczania. W procesie Tetra-Phos opracowanym przez firmę REMONDIS, wykorzystuje się rozcieńczony kwas fosforowy, kwas azotowy lub ich mieszaniny (70% H_2O, 15% HNO_3 i 15% H_3PO_4). Ekstrakt wzbogacony w związki fosforu z popiołu, po filtracji poddaje się obróbce w czterech etapach. W pierwszym z nich, po dodaniu kwasu siarkowego, oddziela się gips. W drugim etapie, filtrat zawraca się do etapu pierwszego lub zobojętnia się CaO, a wytworzone $Al(OH)_3$ i $AlPO_4$ oddzielane są przez filtrację. Przesącz bogaty w fosforany i azotany może być zawracany do pierwszego etapu i zatężony przez odparowanie. Po dodaniu CaO i odparowaniu powstaje fosforan wapnia i krystalizuje azotan wapnia. Produkty wytwarzane w procesie to kwas fosforowy (RePacid®), stosowany do wytwarzania fosforanów do produkcji nawozów sztucznych, gips oraz sole żelaza i glinu. Istnieje kilka wątpliwych aspektów procesu Tetra-Phos, jak usuwanie wapnia w postaci gipsu i ponowny jego dodatek, jak również wykorzystanie związków żelaza i glinu, wytwarzanych w postaci nie nadającej się dla oczyszczalni ścieków, czy generowanie odpadu w postaci gipsu.

W związku z powyższym zaproponowana technologia PolFerAsh wykorzystuje tylko kwas azotowy lub kwas fosforowy w postaci roztworu ługującego do ekstrakcji związków fosforu z popiołów i zapewnia osiągnięcie wysokiego stopnia odzysku fosforu bez dodatkowego oczyszczania odcieków. Można to osiągnąć poprzez prowadzenie procesu przy niskim stężeniu kwasów i właściwym stosunku popiołu do fazy ciekłej. Stanowi ona gotową ofertę technologiczna dla przemysłu, którą zainteresowane są obecnie Z.Ch. Alwernia S.A. oraz Grupa Azoty.

W artykule **[25H]** określono również możliwość zastosowania technologii PolFerAsh do zagospodarowania pozostałości stałych po zgazowaniu osadów ściekowych. Termiczne przekształcanie osadów ściekowych (spalanie, współspalanie, zgazowanie i piroliza) jest uznawane obecnie jako obiecująca alternatywa w zarządzaniu tym odpadem. Otrzymane pozostałości stałe po zgazowaniu scharakteryzowano i porównano do komercyjnych surowców fosforowych. W publikacji wykazano, że pozostałość ta stanowi cenne źródło fosforu i mikroelementów, porównywalne z popiołem z osadu ściekowego (SSA) uważanym obecnie za alternatywne źródło fosforu. Wykorzystanie technologii PolFerAsh zapewnia odzysk fosforu z wysoką wydajnością (73-82%) a większość żelaza i metali ciężkich pozostaje w pozostałościach poprocesowych, ze względu na niskie stężenie stosowanych kwasów. Otrzymane ekstrakty są cennymi półproduktami, które można wykorzystać w wytwarzaniu nawozów. Połączenie procesu zgazowania z odzyskiem składników odżywczych daje możliwość wdrożenia bardziej przyjaznej dla środowiska technologii, opartej na zasadach zrównoważonego rozwoju.

2.4. Modyfikacja technologii – metoda jednostopniowa produkcji TPFS

26H: R. Kijkowska, Z. Kowalski, D. Pawłowska-Kozińska, Z. Wzorek, K. Gorazda, „Tripolyphosphate made from Wet-process Phosphoric Acid with the use of a rotary kiln", 2008, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, s. 6821-6827

27H: K. Gorazda, Z. Kowalski, R. Kijkowska, D. Pawłowska-Kozińska, Z. Wzorek, M. Banach, A. K. Nowak, „Dry single-stage method of sodium tripolyphosphate production –technological and economic assessment", 2014, *Polish Journal of Chemical Technology,* 16(1), s.41-44

28H: Z. Kowalski, R. Kijkowska, K. Gorazda, Z. Wzorek, A.K. Nowak, "Analysis of sodium tripolyphosphate production process with a cumulative calculation method", 2010, *Polish Journal of Chemical Technology,* 12(4), s. 22-25.

Tripolifosforan sodu najczęściej wytwarzany jest metodą rozpyłowo-piecową zaliczaną do metod dwustopniowych. Instalacja składa się z części mokrej, gdzie prowadzony jest proces neutralizacji kwasu fosforowego sodą, powstaly roztwór ortofosforanów sodu kierowany jest do cześci suchej instalacji. W pierwszym etapie odbywa się suszenie rozpyłowe roztworu ortofosforanów sodu, drugi z nich to kalcynacja wysuszonej mieszaniny w piecu obrotowym. Metoda stosowana jest m.in. przez firmy Krebs, Lurgi czy Montecatini. Pierwszą produkcję TPFS tą metodą uruchomiono w Polsce w 1968 roku w Zakładach Chemicznych Wizów. Zdolność produkcyjna wynosiła 300 000 Mg/rok. Kolejną instalację otwarto w 1981 roku w Zakładach Chemicznych w Alwerni. W odrożnieniu od ww., firmy Stauffer Chemical Co. i Rhone-Progil do produkcji tripolifosforanu sodu metodą dwustopniową zastosowały metodę rozpyłowo-fluidyzacyjną.

W celu zmniejszenia nakładów energetycznych oraz pylenia, z ciągu technologicznego eliminuje się suszenie rozpyłowe, przechodząc na rozwiązania jednostopniowe, gdzie odparowanie i kalcynacja odbywają się w jednej operacji technologicznej realizowanej w piecach obrotowych (metoda C. Kinga), aparatach fluidyzacyjnych (Morchon Produkts) lub wieżach rozpyłowych (Knapsack AG). Metodę jednostopniową stosują również takie firmy jak Progil, Piesteritz oraz Saint-Gobain. Skierowanie składników ciekłych bezpośrednio do procesu termicznego wymaga recyrkulacji gotowego produktu, co pogarsza bilans materiałowy i ekonomiczny. Dla przykładu w procesie VEB Stickstoffwerk Piesteritz stosunek recyrkulatu do produktu wynosił 5:1.

Celem badań zaprezentowanych w publikacjach **[26H-28H]** oraz grancie badawczym (Nr 3 TO9B 073 28 pt: „Nowe rozwiązania technologiczne produkcji tripolifosforanu sodu i pirofosforanu sodu"), w którym uczestniczyłam jako wykonawca badań, było poszukiwanie nowych rozwiązań technologicznych produkcji tripolifosforanu sodu różnych od tych, które stosuje się w instalacjach pracujących w Polsce. Jednym z kierunków badań było **opracowanie metody jednostopniowej dehydratacji fosforanów w kalcynatorze obrotowym z pominięciem suszenia rozpyłowego z jednoczesną redukcją ilości recyrkulowanego TPFS oraz zastosowaniem kwasu**

fosforowego o wyższym stężeniu. Celem przedstawionych modyfikacji procesowych była poprawa bilansu energetycznego oraz materiałowego.

Badania przewidziano w skali laboratoryjnej, zarówno w piecu stacjonarnym jak i kalcynatorze obrotowym. Zakres prac obejmował określenie jakości oraz składu fazowego TPFS otrzymywanego z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (EKF) z uwzględnieniem wpływu stężenia H_3PO_4, temperatury, czasu kalcynacji oraz ilości recyrkulatu TPFS.

EKF zawiera zanieczyszczenia pochodzące z surowca, z którego jest produkowany. Przy czym poziom tych zanieczyszczeń zależy zarówno od rodzaju surowca jak też od technologii wytwarzania kwasu. Dlatego też w badaniach stosowano EKF produkowany w Z.Ch. Wizów S.A. (EKF-1) oraz EKF KEMIRA importowany z Finlandii (EKF-2). Stężenie kwasu fosforowego oraz zawartość zanieczyszczeń w wymienionych kwasach różniły się. EKF-2 zawierał więcej siarczanów i Mg, natomiast zawartość Al była w nim prawie o rząd wielkości mniejsza niż w kwasie EKF-1.

Zastosowanie w procesie neutralizacji kwasu fosforowego (EKF-1) zatężonego do 66,9 % dało nieoczekiwane rezultaty. Produkt o stosunku molowym Na/P = 5/3, otrzymany po zobojętnieniu węglanem sodu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (EKF-1), niezależnie od temperatury kalcynowania, nie zawierał fazy krystalicznej tripolifosforanu sodu, zawierał jedynie pirofosforan sodu $Na_4P_2O_7$. W toku badań wykazano, że wynik taki był przypuszczalnie spowodowany zahamowaniem procesu krystalizacji TPFS poprzez pierwotne „zeszklenie" masy reakcyjnej, czemu mogły sprzyjać obecne w EKF-1 zanieczyszczenia. Hipotezę tę potwierdzał fakt, że stosując w podobnych warunkach kwas cz.d.a. o tym samym stężeniu (66,9 % H_3PO_4), otrzymuje się TPFS.

Stopniowe rozcieńczanie (EKF-1) sprzyjało tworzeniu się TPFS. Rozcieńczenie do poziomu około 44 % H_3PO_4 umożliwiło otrzymanie TPFS, któremu towarzyszyła niewielka domieszka $Na_4P_2O_7$. Jednakże, oczekiwana poniżej temperatury 450°C niskotemperaturowa odmiana ($Na_5P_3O_{10}$-II) nie powstała. Zamiast niej, już w temperaturze 300°C, krystalizowała wysokotemperaturowa odmiana ($Na_5P_3O_{10}$-I), utrzymująca się powyżej temperatury 500°C. Rozcieńczenie EKF musiało spowodować rozcieńczenie powstałego w wyniku reakcji neutralizacji układu heterogeniczego, przyczyniając się do wzrostu mobilności jonów, sprzyjającej powstaniu zarodków krystalicznych TPFS, niezbędnych do dalszego procesu krystalizacji. Pojawienie się wysokotemperaturowej fazy $Na_5P_3O_{10}$-I w niskich temperaturach, na początku tworzenia się TPFS, jest uzasadnione regułą Gay-Lussaca-Ostwalda o następstwie faz. Z kolei istnienie $Na_5P_3O_{10}$-I w całym zakresie temperatur (również niskich) wproduktach otrzymanych z (EKF-1) jest przypuszczalnie spowodowane zjawiskiem wywołanym obecnością Al^{3+} i Fe^{3+}. Zanieczyszczenia w postaci Al^{3+} i Fe^{3+} sprzyjają tworzeniu się $Na_5P_3O_{10}$-I i stabilizują tę fazę w metastabilnym dla niej obszarze temperaturowym.

Dalsze badania dotyczyły określenia ilości recyrkulowanego TPFS w celu sporządzania półsuchej mieszanki kierowanej do kalcynatora obrotowego. Zastosowano nawrót tripolifosforan sodu w postaci $Na_5P_3O_{10}$-II w ilości odpowiadającej stosunkowi wagowemu TPFS/EKF w zakresie 1,43-5,0.

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że we wszystkich przypadkach dodatu TPFS do mieszaniny ortofosforanów, otrzymano tripolifosforan sodu, kalcynując zarówno w stacjonarnym piecu komorowym jak i kalcynatorze obrotowym, niezależnie od tego czy zastosowano EKF produkcji Z.Ch. Wizów, czy też kwas KEMIRA. Skład fazowy produktu przy zastosowaniu recyrkulacji TPFS do mieszanin ortofosforanów przed ich kalcynowaniem staje się niezależny od rodzaju oraz stężenia EKF. Skład fazowy produktu otrzymanego tylko w wyniku reakcji neutralizacji jest natomiast uzależniony zarówno od stężenia jak i rodzaju EKF. Wprowadzone ziarna recyrkulowanego TPFS w postaci $Na_5P_3O_{10}$-II pełnią rolę zarodków krystalizacyjnych i sprzyjają powstawaniu tej fazy w procesie kalcynacji zarówno w kalcynatorze obrotowym (430°C) jak i w stacjonarnym piecu komorowym (400°C).

Brak nawrotu TPFS do mieszanek otrzymanych z rozcieńczonego EKF skutkuje powstaniem wysokotemperaturowej fazy $Na_5P_3O_{10}$-I, mimo że temperatura 400°C nie leży w zakresie jej stabilności.

Różnice w składzie fazowym rejestrowane w uzyskanych produktach TPFS bez stosowania nawrotu TPFS mogą być spowodowane obecnością zanieczyszczeń, różnych technologii oraz surowców stosowanych do wytwarzania kwasu fosforowego.

Wyniki przedstawione w zrealizowanych badaniach wskazały, że recyrkulacja TPFS do mieszaniny fosforanów sodu sprzyja tworzeniu TPFS. **Wykazano, że nie ma konieczności używania dużych ilości recyrkulowanego TPFS, jak ma to miejsce w przemyśle, ponieważ końcowe produkty otrzymywane przy wysokim stosunku wagowym TPFS/EKF (3,34-5,0) posiadają zbliżoną kompozycję fazową do produktów uzyskanych przy niskim stosunku wagowym kwasu do recyrkulatu równym 1,43**.

Na podstawie wykonanych badań zaproponowano proces otrzymywania TPFS metodą jednostopniową i oceniono go pod kątem technologicznym i ekonomicznym [**27H**].

Metoda sucha jednostopniowa polega na tym, że reagenty w postaci zatężonego EKF i stałego Na_2CO_3 (dozowane w takich ilościach by zachować stosunek molowy Na/P = 5/3, wymagany do otrzymania $Na_5P_3O_{10}$) miesza się z nawrotem otrzymanego produktu (TPFS) w mieszalniku, zaś otrzymaną pół-suchą mieszankę dozuje się do kalcynatora obrotowego. Odpowiedni dobór proporcji fazy stałej i ciekłej powoduje, że otrzymana mieszanka ma konsystencję wilgotnego drobnego piasku, nie zbryla się i może być bez problemu transportowana przenośnikami ślimakowymi lub zgrzebłowymi. Po kalcynacji produkt - TPFS jest rozdrabniany na młynku młotkowym, a następnie na sicie obrotowym dzielony na odpowiednie frakcje. Spaliny z kalcynatora odpylane są metodą suchą na filtrach workowych i następnie zawracane do mieszalnika.

Parametry pracy poszczególnych węzłów:

- mieszanie - w tym węźle następuje mieszanie sody z dozowanym do niej ekstrakcyjnym kwasem fosforowym zwierającym ~70% H_3PO_4 i recyrkulowanym produktem oraz pyłami z odpylania suchego kalcynatora. Temperatura procesu wynosi ~20°C; stosunek wagowy kwas/soda = 1,0/0,63; stosunek wagowy recyrkulat/kwas = 1,43/1,0.
- kalcynacja – powierzchnia kalcynatora 138 m^2, obciążenie pieca wsadem ~36 $kg/m^2/h$, czas kalcynacji ~45min, temperatura kalcynacji 400-550°C, zdolność produkcyjna TPFS na poziomie 7,5t/h.

Otrzymaną mieszaninę soli kalcynuje się podobnie jak w dotychczas stosowanych metodach. Produktem kalcynacji jest TPFS w postaci niskotemperaturowej $Na_5P_3O_{10}$-II, gdy temperatura kalcynacji nie przekracza 400-430°C, lub wysokotemperaturowej $Na_5P_3O_{10}$-I, gdy proces prowadzi się w temperaturze >500°C.

Różnica zaproponowanego rozwiązania w stosunku do stosowanej wcześniej metody jednostopniowej produkcji TPFS w piecu obrotowym w VEB Stickstoffwerk Piesteritz, polega zwłaszcza na tym, że stosuje się stężony EKF, co zmniejsza nakłady energii na odparowanie wody z układu, a także niewielką ilość nawrotu TPFS, określaną stosunkiem wagowym TPFS/EKF = 1,43.

Otrzymywany tą metodą suchą jednostopniową produkt to trójpolifosforan sodu $Na_5P_3O_{10}$:

- pylisty, ciężki z niską zawartością $Na_5P_3O_{10}$-I;
- pylisty, nawilżany, z wysoką zawartością $Na_5P_3O_{10}$-I (35% - 55%);
- granulowany.

Najistotniejszą zaletą metody jednostopniowej jest możliwość zaoszczędzenia energii w stosunku do klasycznej metody rozpyłowo-piecowej. Wykazano, że sumaryczna oszczędność zużycia ciepła to 3,29 GJ/t TPFS produkowanego metodą jednostopniową. Zastosowanie węzła mieszania z produktem recyrkulowanym spowoduje dodatkowe zużycie energii elektrycznej do napędu silników około 7,5 kWh/t produktu. Ponieważ produkcja metodą suchą nie będzie wymagała suszenia rozpyłowego, w którym to węźle moc zainstalowana wynosi około 400 kW, oszacowano,

że zmniejszenie zużycia energii elektrycznej wyniesie ca 30,4 kWh/t TPFS w stosunku do dotychczas stosowanego procesu produkcji.

Analizując możliwości wdrożenia metody suchej jednostopniowej założono wariant jej realizacji polegający na zastąpieniu układu suszenia rozpyłowego węzłem mieszania. Pozostałe urządzenia pozostaną bez zmian. Koszty inwestycyjne jej wdrożenia są stosunkowo niewielkie. W procesie nie powstaną ścieki przemysłowe, ani też odpady stałe. Eliminacja procesu suszenia rozpyłowego wyeliminuje całkowicie emisję pyłów alkalicznych z tego węzła. Wskaźniki zużycia surowców i czynników energetycznych są dla metody jednostopniowej bardziej korzystne niż dla klasycznej metody rozpyłowo-piecowej. Zużycie gazu ziemnego spadnie o około 141 m^3/t produktu z powodu braku suszenia rozpyłowego. Na proces kalcynacji zużycie gazu powinno wynieść 77 m^3/t produktu.

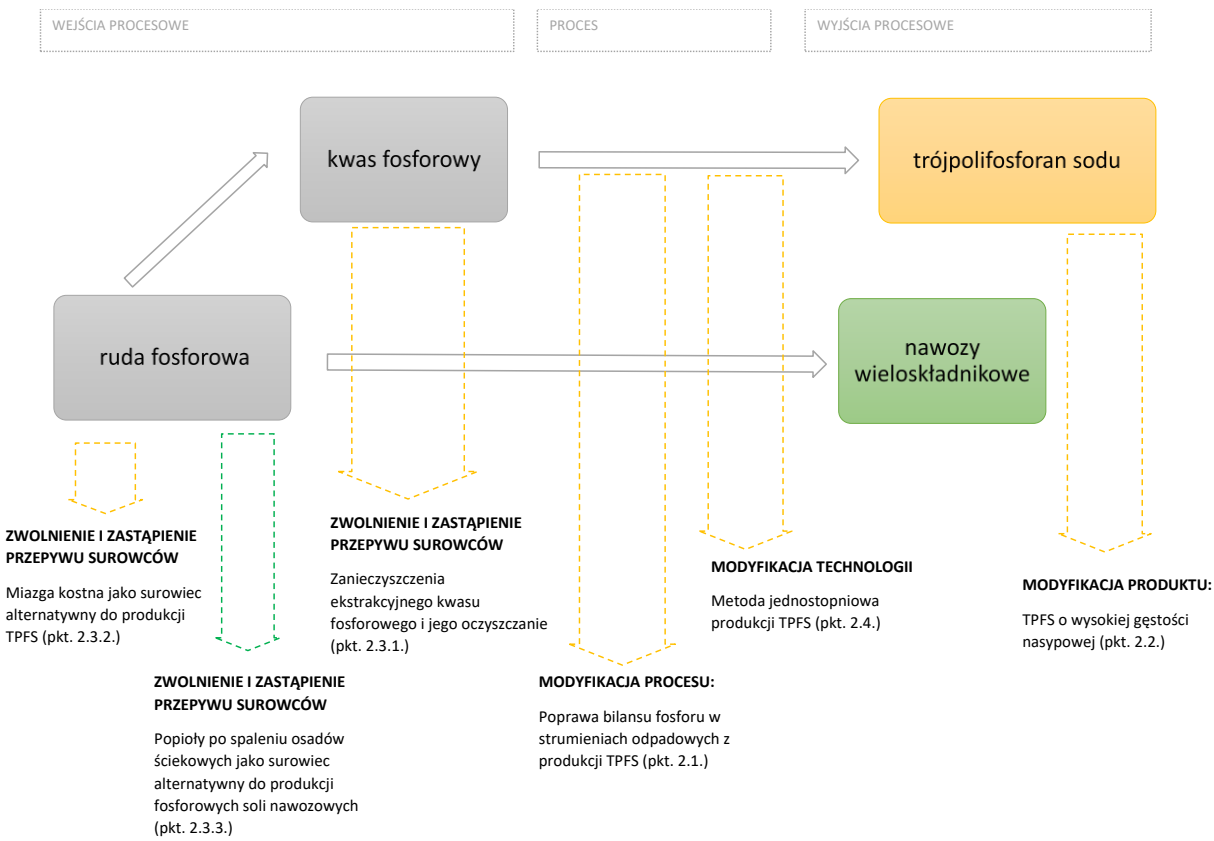
Koszty takiego rozwiązania mogą być niższe o ponad 10% w stosunku do metody klasycznej, co przyniesie efekt w postaci obniżenia kosztów produkcji.

W publikacji [28H] dla zaproponowanej technologii produkcji trójpolfosforanu sodu metodą suchą jednostopniową wykonano szczegółową analizę ekologiczną. Wykorzystano metodę analizy procesu w ujęciu rachunku skumulowanego. Porównano procesy produkcji TPFS: klasyczną metodą rozpyłowo-piecową z kompaktowaniem produktu, metodą mokrą i metodą suchą jednostopniową. Metoda analizy procesu w ujęciu rachunku skumulowanego określa wpływ na środowisko naturalne emisji pyłów i gazów oraz odprowadzanych ścieków i odpadów stałych z danego procesu produkcyjnego oraz ich skutki. W przypadku omawianych metod produkcji TPFS mamy do czynienia tylko z emisją pyłów i gazów, gdyż technologie te są bezściekowe i bezodpadowe. Przeprowadzone analizy wykazały, ze wpływ klasycznej metody rozpyłowo-piecowej na środowisko jest stosunkowo niewielki, o czym świadczy mała wartość globalnego wskaźnika zagrożeń skumulowanych (GWS) wynosząca dla tej metody 0,0277. Wskaźniki GWS dla metody mokrej (0,0174) i suchej jednostopniowej (0,0128), są jeszcze niższe. **Obliczone względne zmniejszenie zagrożenia skumulowanego (WZZ) wynosi 53,8% dla metody suchej jednostopniowej w stosunku do klasycznej metody rozpyłowo-piecowej.**

2.5. Podsumowanie

Wieloletnie badania prowadzone w technologii soli fosforowych przyczyniły się do powstania nowoczesnych rozwiązań stwarzających szansę na dalszy znaczny postęp w zakresie zmniejszenia wpływu na środowisko naturalne produkcji przemysłowej. Zaletą proponowanych rozwiązań jest także fakt, że postęp ten został osiągnięty głównie dzięki zastosowaniu nowych rozwiązań technologicznych i projektowych, a więc podstawowych elementów działań proponowanych w metodyce czystszych produkcji.

Na rysunku 1 przedstawiono schematycznie zakres prowadzonych badań oraz opracowanych modyfikacji.



Rys. 1. Czystsze innowacje w wytwarzaniu soli fosforowych

Opracowane czystsze innowacje zapewniają:

- możliwość recyrkulacji wewnętrznej odpadowego szlamu poneutralizacyjnego w procesie wytwarzania TPFS i jednoczesny odzysk 98% fosforanów rozpuszczalnych zawartych w tym odpadzie, zwiększając ilości związków fosforu zawracanych do procesu produkcyjnego do 1601 ton rocznie co generuje oszczędności surowcowe w postaci 1 135 ton H_3PO_4.
- wytwarzanie TPFS o wysokiej gęstości nasypowej 0,75-1,05 kg/dm^3 metodą chemiczną, która wykorzystując strumienie surowcowe dostępne dla danej technologii eliminuje dodatkowe mechaniczne operacje technologiczne zmniejszając pylenie z procesu głębokiego mielenia oraz energochłonność całego procesu o 0,45 GJ/t produktu i zużycie gazu o ok. 19 m^3/t TPFS.
- możliwość zastosowania nieoczyszczonego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego do wytwarzania niskotemperaturowej formy TPFS (Fazy II) z jednoczesnym obniżeniem temperatury polikondensacji co prowadzi do zmniejsza energochłonności procesów produkcji.
- możliwość wytworzenia wysokotemperaturowej Fazy I TPFS z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego oczyszczonego od jonów SO_4^{2-} do poziomu 0,1% wagowego z jednoczesnym obniżeniem temperatury polikondensacji o 100-150°C wpływając na obniżenie zużycia ciepła w piecu obrotowym.
- możliwość wykorzystania kwasu fosforowego wytwarzanego z odnawialnych surowców alternatywnych tj. miazga kostna do produkcji metodą jednostopniową TPFS o wysokiej gęstości nasypowej i spełniającego wymagania normy co do gatunku I, oczyszczonego.
- możliwość wykorzystania odnawialnych surowców fosforowych tj., popioły po spaleniu osadów ściekowych ze STUOŚ do wytwarzania nawozów mineralnych w technologii

PolFerAsh umożliwiającej odzysk pierwiastka krytycznego - fosforu z odpadów z wydajnością powyżej 80% co pozwala obecnie na ponowną recyrkulację do środowiska ok.4000 ton P stanowiących równowartość 31 tys. ton importowanej rudy fosforowej.

- możliwość wytwarzania TPFS metodą jednostopniową obniżając zagrożenie skumulowane dla środowiska o 54% w stosunku do klasycznej metody rozpyłowo-piecowej produkcji TPFS przy jednoczesnym obniżeniu kosztów produkcji o ponad 10% i oszczędności zużycia ciepła na poziomie 3,29 GJ/t TPFS jak i gazu ziemnego na poziomie 141 m^3/t produktu.

Zaproponowane rozwiązania zostały objęte ochroną patentową i stanowią innowacyjną kompleksową ofertę technologiczną dla przemysłu oraz producentów, którzy mogą zintegrować dbałość o środowisko z decyzjami technicznymi i finansowymi. Odgrywać oni będą tym samym ważną rolę na rynku zwiększając swoją konkurencyjność poprzez uwzględnienie wszystkich elementów międzynarodowego łańcucha wartości, od surowców aż po inteligentne produkty.
Należy nadmienić, że podobne działania wspierane są za pomocą inicjatyw europejskich, co przyczynia się do ich wysokiego potencjału komercjalizacyjnego i zapewnienia polskim przedsiębiorstwom lepszej kondycji i większej konkurencyjności.

Literatura:

1. Pawłowski, A., How many dimensions does sustainable development have?, Sustainable Development 2008, 16, 81-90.
2. Resource Efficient and Cleaner Production, United Nations Environment Programme. Division of Technology, Industry, and Economics Sustainable Consumption & Production Branch. http://www.unep.fr/scp/cp, dostęp z dnia 06.07.2016.
3. Nowosielski R., Babilas R., Pilarczyk W., Sustainable technology as a basis of cleaner production, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2007, 20, 527-530.
4. Kuehr, R., Environmental technologies - from misleading interpretations to an operational categorisation & definition. Journal of Cleaner Production, 2007, 15, 1316-1320.
5. Bizri OF. Environmentally sound technologies: their status and prospects, in: United Nations, editor. Environmentally sound technology for sustainable development, ATAS Bulletin, Issue 7, New York, USA; 1992.
6. Barnett A. International technology transfer and environmentally sustainable development, UNCTAD Workshop on the transfer and development of environmentally sound technologies, Oslo, Norway; 1993.
7. Misra K. B. (Ed.) Clean Production Environmental and Economic Perspectives, Springer, 1996.
8. Markusson, N., Unpacking the black box of cleaner technology. Journal of Cleaner Production, 2011, 19, 294-302.
9. Montalvo, C., Kemp, R., Cleaner technology diffusion: case studies, modeling and policy. Journal of Cleaner Production, 2008, 16, S1-S6.
10. Praca zbiorowa, Odpady nieorganiczne przemysłu chemicznego, Foresight technologiczny. Scenariusze i rekomendacje, grudzień 2011. http://www.inorganicwaste.eu/, dostęp 25 marca 2013 r.
11. Komunikat Komisji Europa 2020, Strategia na rzecz inteligentnego i zrównoważonego rozwoju sprzyjającego włączeniu społecznemu, Bruksela, 3.3.2010 KOM(2010) 2020.
12. Komunikat Komisji Do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów, Zamknięcie obiegu - plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym, COM/2015/0614 final.
13. W.R. Stahel, Nature 2016, 531,7595, 435.
14. Komunikat Komisji Europejskiej, 2014, Ku gospodarce o obiegu zamkniętym: program Zero Odpadów dla Europy. COM. 398.
15. Phosphorus Platform, http://phosphorusplatform.eu
16. Phosphorus Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2016 - 2024
17. Phosphorus Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2013 – 2019,
18. Raport Macromarket Monitor, Europe Phosphorus Chemical Market, 2015.
19. Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2013, Wydawnictwo: Instytutu GSMiE PAN, Warszawa 2015.
20. Global Phosphorus Research Initiative, Public consultation on the Raw Materials Initiative, s. 1–7, 2010.
21. D. Cordell, J. O. Drangert, i S. White, The story of phosphorus: Global food security and food for thought, Glob. Environ. Chang., 19, 2, 292–305, 2009.
22. S. Van Kauwenbergh, World Phosphate Rock Reserves and Resources, International Fertilizer Development Center (IFDC)., 2010.
23. Investment Mine, Historical Phosphate Rock Prices and Price Chart, 2016. Dostępne na: http://www.infomine.com/investment/metal-prices/phosphate-rock/all/.
24. D. A. Vaccari, M. Mew, R. W. Scholz, i F.-W. Wellmer, Exploration: What reserves and resources?, w Sustainable Phosphorus Management. A global transdisciplinary roadmap, Springer, 2014, 129–151.
25. M. Yarime, C. Cariell-Marquet, i D. Hellums, Dissipation and recycling: what losses, what dissipation impacts, and what recycling options?, w Sustainable Phosphorus Management. A global transdisciplinary roadmap, Springer, 2014, 247–274.
26. W. Schipper, Phosphorus: Too Big to Fail, Eur. J. Inorg. Chem., 2014, 10, 1567–1571.
27. R. Gilmour, Phosphoric acid. Purification, Uses, Technology and Economics. CRC Press, 2014.
28. GUS, 2014.
29. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów, 29.12.2014, Dz. U. poz 1923.

30. Sprawozdanie z realizacji Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2014 za okres od dnia 1 stycznia 2011 r. do dnia 31 grudnia 2013 r., Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 2015.
31. Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates (CEEP) and European Chemical Industry Council (CEFIC) sector group, Phosphates: a good environmental solution for detergents, 4, 2007.
32. Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates (CEEP) and European Chemical Industry Council (CEFIC) sector group, Detergent phosphates and eutrophication, 7, 2007.
33. Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates (CEEP) and European Chemical Industry Council (CEFIC) sector group, Phosphates, the only recyclable detergent ingredient, 7, 2007.
34. Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates (CEEP) and European Chemical Industry Council (CEFIC) sector group, CEEP Press Releases concerning phosphates and detergent wash performance, 1998-2000.
35. HERA Targeted Risk Assessment of Sodium Tripolyphosphate (STPP), 2003, www.heraproject.com.
36. Phosphates and Alternative Detergent Builders-Final report Repotr No: UC 4011, 31 may 2002.
37. J. R. Van Wazer, Phosphorus and Its Compounds, Volume I: Chemistry, Interscience Publishers, INC., New York 1958.
38. Toy A.D.E., The Chemistry of Phosphorus, Pergamon International Library of Science, Vol. 3, Technology, Engineering and Social Studies, 1973.
39. Pat. US 2745717 (1956).
40. Pat. CA 637026 (1962).
41. Pat. US 3684436 (1972).
42. Pat. PL 196166 B1 (2007).
43. Pat. US 4800055 (1989).
44. Pat. US 3356447 (1967).
45. Pat. US 4251498 (1981).
46. Pat. US 3446580 (1969).
47. Pat. US 5215731 (1993).
48. D. Goldstein, Phosphoric acid purification, (FMC Copr.) patent USA No 3819810.
49. Sposób jednoczesnego oczyszczania kwasu fosforowego od fluoru i metali ciężkich, (ICHN Gliwice, zgł. Patentowe PL No 307447, BUP No 18, 15,1996.
50. V.M. Norwood III, L.R.Tate, Removing heavy metals from phosphoric acid and phosphate fluid fertilizer, Organic and inorganic reagents, environmental Remediation. G.F. Vandergift . Wasington DC, American Chemical Society,147-160, 1992.
51. P.TChang, J.D. Nicerson, Solvent extraction of H_3PO_4 (United States Steel Corp.), patent USA No 3867511, 1975.
52. Luwa promotes phosphoric acid solvent extraction process, European Chem.News.29, No 743, 24-25, 1976.
53. J.F. McCullogh, Purification of phosphoric acid with urea and nitric acid(TVA), patent USA No 3967948,1976.
54. Sposób oczyszczania kwasu fosforowego (Kemira Chemicals Oy, Helsinki), zgł. Patentowe Pl No 318219, BUP No 11, 21, 1997.
55. K. Beltz, K. Frankenfeld, K. Gverfahren zur Entfernung von Eisen aus Phosphorsaure (Chemiche Fabric Budenheim, Rudolf A.Oetker), patent RFN No 2047261, 1975.
56. T.Karjalainen, E.Kari, Sposób oczyszczania kwasu fosforowego (Emira Oy,Espoo) patent PL No 170642, 1997.
57. E. Deydier, R. Guilet, S. Cren, V. Pereas, F. Mouchet, L. GauthierEvaluation of meat and bone meal combustion residue as lead immobilizing material for in situ remediation of polluted aqueous solutions and soils: chemical and ecotoxicological studies, J. Hazard. Mater., 146, 1–2, 2007, 227–236.
58. Z.Kowalski, Z.Wzorek, K.K.Żuczek, Z.Podraza, Sposób wytwarzania kwasu fosforowego, zgłoszenie patentowe P-399991, 16.07.2012.
59. Rozporządzenie (WE) Nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów, 2003.
60. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach, Dz.U. 2015 poz. 1277, 2015.
61. GUS, Ochrona Środowiska, 2015.
62. C.Jędrzejewski, Krajowe Monospalarnie osadowe-przegląd aktualnej sytacji,VIII konferencja Suszenie i termiczne przekształcanie osadów ściekowych 16-18.09.2014, Opole.

5. Omówienie osiągnięć naukowo – badawczych

5.1. Opis działalności naukowej przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora (do 2004 r.)

W okresie studiów na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej moje zainteresowania naukowe rozwijałam w ramach koła naukowego, pod kierunkiem dr inż. Stefana Kurka oraz podczas współpracy z firmą audytorską wdrażającą systemy ISO i HACCP. Studia magisterskie zakończyłam w 2000 r. obroną pracy pt. „Określenie wpływu temperatury na stabilność wybranego etryngitu w nasyconej parze wodnej". W roku 2001 podjęłam studia doktoranckie w ramach Międzynarodowego Studium Doktoranckiego utworzonego pomiędzy Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, a Wydziałem Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Karkowskiej.

Badania naukowe ukierunkowane na odzysk fosforu prowadziłam pod kierunkiem Prof. dr hab. Zygmunta Kowalskiego w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej. W zakresie moich zainteresowań znalazły się sposoby zagospodarowania odpadów i oczyszczanie ścieków. W szczególności interesowała mnie możliwość odzysku związków fosforu bezpośrednio w oczyszczalni ścieków ze strumienia ścieków oraz z odpadów powstających po procesie oczyszczania – osadów ściekowych i popiołów po ich spopieleniu. Badania zawarte w pracy doktorskiej ukierunkowane były na odzysk związków fosforu z popiołów po spaleniu osadów ściekowych, które preparowane były w laboratoryjnym piecu obrotowym w zakresie temperatur 600-1000°C. Podczas prowadzenia badań współpracowałam z kilkoma oczyszczalniami ścieków oraz jedyną w obecnym czasie w Polsce Stacją Termicznej Utylizacji Osadów Ściekowych na terenie oczyszczalni ścieków w Gdyni. Umiejętności pracy badawczej rozwijałam uczestnicząc jako wykonawca w projekcie badawczym „Badania nad odzyskiem związków fosforu z osadów komunalnych i wybranych odpadów z hodowli kurcząt, z uwzględnieniem ich wstępnej obróbki termicznej", w którym analizowane były różne typy odpadów pod kątem ich zagospodarowania z jednoczesnym odzyskiem związków fosforu. Swój warsztat badawczy doskonaliłam również zdobywając doświadczenie jako operator i analityk metody Absorpcyjnej Spektrometrii Atomowej, rozwijając nowe metodyki analizy i przygotowania próbek osadów ściekowych i popiołów do jej wykonania. Pracę doktorską pt. „Badania nad odzyskiem fosforu z osadów powstałych w wyniku symultanicznego oczyszczania ścieków komunalnych z użyciem siarczanu(VI) żelaza(III), jako czynnika strącającego związki fosforu" obroniłam we wrześniu **2004 roku**. W wyniku badań realizowanych przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora opublikowałam **6 artykułów** w czasopismach o zasięgu międzynarodowym znajdujących się w bazie Journal Citation Reports oraz **20 artykułów** w czasopismach międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie JCR i rozdziałów w monografiach. Rozwijałam jednocześnie współpracę z przemysłem wykonując badania na zlecenie PPHU „Duda-Bis" oraz Grupowej Tarnowskiej Oczyszczalni Ścieków. W tym czasie brałam czynny udział w **8 konferencjach** naukowych o zasięgu międzynarodowym i krajowym wygłaszając referaty i prezentując postery.

5.2. Opis działalności naukowo-badawczej po uzyskaniu stopnia naukowego doktora (2005-2018)

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora ze względu na dużą wagę problemu i zainteresowanie nim podmiotów gospodarczych kontynuowałam badania związane z odzyskiem związków fosforu z odpadów. Rozszerzyłam jednak ich zakres biorąc pod uwagę nie tylko sektor komunalny ale i odpady powstające w przemyśle podczas **produkcji związków fosforu tj. trójpolifosforan sodu (TPFS)**. Z pełnym procesem produkcyjnym trójpolifosforanu sodu zapoznałam się podczas stażu

technologiczno-naukowego w Zakładach Chemicznych WIZÓW S.A.. Wynikiem badań było opracowanie modyfikacji dotychczasowego procesu w kierunku minimalizacji ilości odpadów poneutralizacyjnych kierowanych na składowisko. Zastosowano odzysk zawiązków fosforu podczas repulpacji i zamknięcie jego obiegu. W Z.Ch. Wizów zdobyłam również doświadczenie dotyczące wytwarzania kwasu fosforowego metodą mokrą oraz wiedzę na temat jakości uzyskiwanego trójpolifosforanu sodu i potrzeb jego odbiorców - zakłady produkujące środki piorące i chemię gospodarczą. W kręgu moich zainteresowań znalazły się również problemy środowiskowe tego zakładu a szczególnie powstające odpady fosfogipsu kierowanego na składowisko. Wiedza ta zapoczątkowała nowe kierunki badawcze związane z technologią wytwarzania TPFS w postaci kompleksowych rozwiązań dla tej gałęzi przemysłu z uwzględnieniem zasad zrównoważonego rozwoju i czystszej produkcji. W zakresie realizowanych badań, które są częścią postępowania habilitacyjnego (pkt. 2.1; 2.2; 2.3, 2.4 autoreferatu) zawarłam:

- możliwość odzysku fosforu z odpadów poneutralizacyjnych z Z.Ch Wizów oraz Z.CH. Alwernia i zamknięcia jego obiegu,
- sposoby oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego oraz wpływ zanieczyszczeń na proces polikondensacji do TPFS
- opracowanie technologii wytwarzania TPFS o wysokiej gęstości nasypowej, pożądanego w produktach skondensowanych i kompaktowych z jednoczesnym wyjaśnieniem mechanizmu wzrostu gęstości nasypowej
- opracowanie technologii jednostopniowej produkcji TPFS
- weryfikacja możliwości wytwarzania TPFS z kwasu fosforowego wytwarzanego z surowców alternatywnych tj. miazga kostna.

Doświadczenie badawcze i wiedzę na temat skondensowanych soli fosforowych rozwijałam w zespole kierowanym przez prof. dr hab. Reginę Kijkowską podczas realizacji grantu badawczego „Nowe rozwiązania technologiczne produkcji tripolifosforanu sodu" (2005 –2008) oraz prac zleconych przez Z.Ch. Wizów w 2006 roku w kierunku opracowania KNOW-HOW dla metody wytwarzania TPFS o podwyższonej gęstości nasypowej. Powstała koncepcja stała się bazą do dalszych badań nad zjawiskiem zmiany gęstości nasypowej TPFS, oraz określeniem parametrów procesu, które pozwolą kontrolować gęstość nasypową i inne właściwości użytkowe otrzymanego produktu realizowanych w latach 2008-2011 w ramach grantu badawczego, którego byłam kierownikiem.

W związku z rosnącymi obawami, dotyczącymi wyczerpywania nieodnawialnych źródeł surowców fosforowych podjęłam również badania nad otrzymaniem TPFS z kwasu fosforowego na bazie alternatywnych surowców fosforowych w ramach kolejnego grantu badawczego realizowanego w latach 2010-2011 pod moim kierownictwem. Jego wynikiem jest opracowanie koncepcji wytwarzania TPFS łączącej w sobie wszystkie wcześniej rozpatrywane aspekty tj. odnawialne surowce fosforowe, wysoka gęstość nasypowa oraz jednostopniowa metoda wytwarzania.

Kolejnym aspektem w produkcji TPFS, który nie jest częścią postępowania habilitacyjnego jest możliwość **zagospodarowania odpadowego fosfogipsu** zalegającego na składowiskach. Tematyka ta realizowana była od lat w zespole a w wyniku prac badawczych powstały rozwiązania, w których fosfogips można wykorzystać do odzysku metali ziem rzadkich w postaci koncentratów. W ramach prac zleconych przez Z.Ch. Wizów uczestniczyłam w pracach otrzymywania koncentratów lantanowców metodą opracowaną przez zespół pod kierownictwem prof. dr hab. Reginy Kijkowskiej. Obecnie kontynuuję te zagadnienia nadzorując badania w ramach pracy doktorskiej jako promotor pomocniczy. W badaniach nad możliwością pozyskania koncentratu lantanowców z odpadu fosfogipsowego skupiono się na opracowaniu koncepcji technologicznej pozyskiwania koncentratu związków metali ziem rzadkich, umożliwiającej jednoczesne zagospodarowanie odpadu fosfogipsowego. Efektem badań jest dopracowanie metody analitycznej spektrofotometrycznego oznaczania sumy lantanowców, z wykorzystaniem wzorca mieszanego uwzględniającej wpływ matrycy, analiza odpadów fosfogipsu poapatytowego, jego struktury oraz miejsca lokowania

lantanowców, określenie warunków procesu ługowania lantanowców z wykorzystaniem kwasów mineralnych i ich soli oraz konwersja siarczanu(VI) wapnia do węglanu wapnia a następnie wodorowęglanu wapnia w warunkach izobarycznych.

Prace badawcze dotyczące czystych innowacji w technologii wytwarzania TPFS i zagadnień z nią związanych, których jestem współautorką obejmują w sumie **19 artykułów znajdujących się w bazie JCR** oraz **9 artykułów** w czasopismach międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie JCR i rozdziałów w monografii jak również **5 patentów**.

Artykuły komplementarne dotyczące powyższej tematyki nie wskazane w cyklu publikacji:

1. K. Gorazda , Z. Wzorek, J. Mróz, Phosphorus recovery from post-neutralization sludge from STPP production, Book of Proceedings Recyklace Odpadů XI, VŠB-TU Ostrava, Kosice 6-7.12.2007, s. 93-98.
2. M. Banach, Z. Wzorek, K. Gorazda, **2009** „Tripolifosforan sodu o dużym ciężarze nasypowym otrzymywany metodą chemiczną", *Przemysł Chemiczny* 88/11(2009), s.1236-1239
3. M. Banach, Z. Kowalski, Z. Wzorek, K. Gorazda, **2009,** "A chemical method of the production of "heavy" sodium tripolyphosphate with the high content of Form I or Form II", *Polish Journal of Chemical Technology*, 11, 2, 13-20.
4. K. Podbiera-Matysik, K. Gorazda, Z. Wzorek, **2015**, "Potential management of waste phosphogypsum with particular focus on recovery of rare earth metals", *Polish Journal of Chemical Technology*, 17 (1), 55-61.
5. K. Podbiera-Matysik, K. Gorazda, Z. Wzorek, O. Akajev, **2016**, „Moliwość zagospodarowania odpadu fosfogipsowego przez konwersję siarczanu(VI) wapnia do węglanu wapnia oraz odzysk pierwiastków ziem rzadkich z procesu", *Przemysł Chemiczny*, 95/9, 1740-1743.
6. M. Banach, Z. Wzorek, K. Gorazda, **2008,** „Skondensowane fosforany sodu", *Czasopismo Techniczne*, Z-1Ch/2008, 105(13), 3-12.
7. M. Banach, Z. Wzorek, K. Gorazda, **2008,** „Środowiskowy i użytkowy aspekt stosowania tripolifosforanu sodu w proszkach do prania", *Na pograniczu Chemii i Biologii* Tom XXI, Wydawictwo naukowe UAM 309-314.
8. M. Banach, Z. Wzorek, K. Gorazda, **2008,** "Preparation of High density sodium Tripolyphosphate" *Proceedings of 12 th Conference on Environment and Mineral Processing*, 05-07.06.2008 VSB-TU Ostrava, Czech Republic, part I, 23-28.
9. M. Banach, Z. Kowalski, A. Makara, K. Gorazda, **2010,** „Formation and morphology of sodium tripolyphosphate", *Modern Polymeric materials for environmental Aplications*, 4(1), 1-10, 4th international seminal including COST MPO701 workshop, Kraków 1-3.12.2010
10. K.Podbiera-Matysik, K.Gorazda, Z Wzorek, **2012**, „Kierunki zagospodarowania i pozyskiwania metali ziem rzadkich", *Czasopismo Techniczne*, 1-Ch/2012, 16, 147-156.
11. K. Podbiera-Matysik, K. Gorazda, Z. Wzorek, "Phosphogypsum as an alternative source of rare earth elements- Polish case studies", Proceedings of 16th International Waste Management and Landfill Symposium, Forte Village, S. Margherita di Pula (CA), Italy, 2-6 October **2017**.

P1 K. Gorazda, Z. Kowalski, Z. Wzorek, Sposób odzysku związku fosforu z odpadów przemysłowych, 2010, Patent PL207457B1

P2 D. Pawłowska-Kozińska, Z. Kowalski, R. Kijkowska, Z. Wzorek, K. Gorazda, M. Banach, Sposób podwyższania gęstości nasypowej trójpolifosforanu sodu, **2016**, Patent PL222081B1.

P3 D. Pawłowska-Kozińska, Z. Kowalski, R. Kijkowska, Z. Wzorek, K. Gorazda, M. Banach, Sposób wytwarzania trójpolifosforanu sodu o podwyższonej gęstości nasypowej, **2016**, Patent PL222079B1.

P4 D. Pawłowska-Kozińska, Z. Kowalski, R. Kijkowska, Z. Wzorek, K. Gorazda, M. Banach, Sposób wytwarzania trójpolifosforanu sodu o wysokiej gęstości nasypowej, **2016**, Patent PL222080B1.

P5 M. Banach, K. Gorazda, Z. Kowalski, A. Makara, Sposób wytwarzania trójpolifosforanu sodu o wysokiej gęstości nasypowej, **2014**, Patent PL216469B1.

Tematyka zagospodarowania odpadów jest najbardziej rozległym zagadnieniem realizowanym w mojej pracy badawczej i obejmuje ich wykorzystanie jako alternatywnych źródeł surowców fosforowych, wykorzystanie cennych składników biogennych jak również wykorzystanie energetyczne.

Koncepcja technologiczna wypracowana i przedstawiona w pracy doktorskiej była przeze mnie nadal rozwijana z nastawieniem na **wykorzystanie popiołów** powstałych na terenie naszego kraju w Stacjach Termicznej Utylizacji Osadów Ściekowych. Prace, których efektem jest gotowa do wdrożenia oferta technologiczna w skali krajowej były możliwe dzięki realizacji grantu badawczego pt. „Proekologiczna technologia utylizacji spopielonych osadów ściekowych jako źródło nawozów rolniczych i dodatków do materiałów budowlanych realizowanego w latach 2012-2015 w ramach program PBS finansowanego przez NCBiR. Jako główny autor wniosku oraz główny jego wykonawca uczestniczyłam w pracach badawczych mających na celu dobór najkorzystniejszych warunków procesu wytwarzania nawozów z popiołów po termicznym przetwarzaniu osadów ściekowych, co zostało opisane w rozdziale 2.3.3 jako część osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego. Obecnie w ramach kierowanego przeze mnie projektu Inkubator

Innowacyjności TRL+ pt. „PolFerAsh – polskie nawozy z alternatywnych surowców fosforowych" dopracowywane są receptury nawozowe oraz prowadzona jest wycena technologii i kosztów inwestycyjnych w celu komercjalizacji wyników badań. Omawiana technologia znalazła się w finale konkursu Agencji Rozwoju Przemysłu oraz Grupy Azoty PUŁAWY - Innovation Pitch. Zagospodarowanie popiołów po spaleniu osadów ściekowych i rozwój legislacji europejskich cieszy się dużym zainteresowaniem wśród eksploatatorów STUOŚ dla których co roku jako zaproszony ekspert wygłaszam referaty w ramach konferencji branżowej „Suszenie i Termiczne Przekształcanie osadów ściekowych". Tematyka odzysku fosforu z popiołów po spaleniu osadów ściekowych została opublikowana w sumie w **18 artykułach znajdujących się w bazie JCR** oraz **20 artykułach** w czasopismach międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie JCR lub rozdziałach w monografiach. Opracowane rozwiązania są przedmiotem **2 patentów** i jednego zgłoszenia patentowego.

Artykuły komplementarne dotyczące powyższej tematyki nie wskazane w cyklu publikacji:

1. K. Gorazda, Z. Wzorek, M. Jodko, ***2005,*** „ Phosphorus compounds extraction from the ash after the sewage sludge combustion" *Polish Journal of Chemical Technology, 7,1,24-28.*
2. Z. Wzorek, M. Jodko, K. Gorazda, T. Rzepecki, **2006,** " Extraction of phosphorus compounds from ashes from thermal processing of sewage sludge" Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 19(2006), 39-50.
3. Z. Wzorek, K. Gorazda, **2006**, „ Wpływ temperatury spopielania na odzysk związków fosforu z osadów ściekowych" Przemysł Chemiczny, 85/8-9(2006), 883-885.
4. K. Gorazda, Z. Wzorek, **2006**, "Selection of leaching agent for phosphorus compounds extraction from the sewage sludge ash" Polish Journal of Chemical Technology, 8,3,15-18.
5. Z. Wzorek, K. Gorazda, **2007**, "Phosphorus recovery from waste – methods review" Polish Journal of Chemical Technology, 9,2,57-60.
6. K. Gorazda, Z. Wzorek, M. Jodko, **2007**, "Influence of thermal processing of sewage sludge on usage properties of formed ash" Polish Journal of Chemical Technology, 9,4,21-27.
7. B. Tarko, K. Sznajder, A.K. Nowak, Z. Wzorek, K. Gorazda, **2013, „**Usuwanie związków organicznych ze ścieków przemysłowych na sorbencie hydroksyapatytowym", *Przemysł Chemiczny*, 98, 8,1517-1519
8. P. Radomski, K. Gorazda, B. Tarko, S. Żelazny, A. K. Nowak, Z. Wzorek, 2015, Charakterystyka pozostałości po procesie odzysku fosforu z popiołów ze spalania osadów ściekowych w aspekcie ich wykorzystania do produkcji materiałów budowlanych, Przemysł Chemiczny, 94/6(2015), 967-972.
9. K. Gorazda, Z. Wzorek, D. Minda, J. Kulczyka, M. Góralczyk, **2005**, "Influence of thermal processing of $FePO_4 \cdot 2H_2O$ with Na_2CO_3 on solubility of phosphorus compounds at mixtures after sintering" Management of Environmental Quality-An International Journal, 16, 6, 639-646.
10. K. Gorazda, Z. Wzorek, J. Kulczyka, M. Góralczyk, T. Rzepecki, **2005,** "Influence of calcining parameters of $FePO_4$ and CaO compositions on the solubility of phosphorus compounds" Management of Environmental Quality-International Journal, 16, 6, 627-638.
11. K. Gorazda, M. Jodko, Z. Kowalski, Z. Wzorek, **2005**, "Phosphorus compounds recovery from sewage sludge, Chemistry for Agriculture "Development in Production and Use of New Agrochemicals" 6, 676-683.
12. Z. Wzorek, E. Lenik, K. Gorazda, A. Wilkosz, **2006**, „Popioły ze spalania odpadów z przemysłu mięsnego i sadów ściekowych jako źródło fosforu". Archiwum gospodarki odpadami i ochrony środowiska, 3(2006), 83-90.
13. Z. Wzorek, K. Gorazda, **2006**, „Properties of ash obtained after combustion of meat industry waste and sewage sludge", Chemistry for Agriculture "Chemistry and Biochemistry in the Agricultural Production, Environment Protection, Human and Animal Health", 7, 794-798.
14. K. Gorazda, Z. Wzorek, A. Puda-Skowron, **2006,** „Influence of Ca addition on calcining parameters on phosphorus compounds recovery from sewage sludge ash", Chemistry for Agriculture "Chemistry and Biochemistry in the Agricultural Production, Envinronment Protection, Human and Animal Health" 7, 718-723.
15. Z. Wzorek, K. Gorazda, **2007**, „Metody odzysku fosforu z odpadów", Proceedings of International Conference Recyklace Odpadů IX, VŠB-TU Kosice, 6-7.12.2007, 7-13.
16. Z. Wzorek, A.K. Nowak, K. Gorazda, **2010,** "Possibilities of communal sewage sludge management", Waste Forum, 4, 2010, s. 407-412,
17. G.Hudziak, K.Gorazda, Z.Wzorek, **2012,** „Główne kierunki w zagospodarowaniu popiołów po termicznej obróbce osadów ściekowych", Czasopismo Techniczne 1-Ch/2012, 16, 41-50.
18. A. Henclik, J. Kulczycka, K. Gorazda, Z. Wzorek, **2013**, „Strategie inwestycyjne i analiza działalności przedsiębiorstw wytwarzających komunalne osady ściekowe w polsce", Finansowe i ekologiczne aspekty działalności gospodarczej, Wydawnictwa AGH, 159-172.
19. A. Henclik, J. Kulczycka, K. Gorazda, Z. Wzorek, **2014**, "Uwarunkowania gospodarki osadami ściekowymi w Polsce i Niemczech", Inżynieria i Ochrona Środowiska 17, 2, 185-197.
20. M. Smol, J. Kulczycka, A. Henclik, K. Gorazda, Z.Wzorek, **2015**, „Możliwości zastosowania odpadów po termicznym przekształceniu osadów ściekowych w materiałach budowlanych", Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska: praca zbiorowa. T. 6
21. M. Smol, J. Kulczycka, A. Henclik, K. Gorazda, Z. Wzorek, **2015**, „Towards zero waste in sewage sludge incineration", Sardinia 2015 Symposium proceedings: Fifteenth International Waste Management and Landfill Symposium, Forte Village, S. Margherita di Pula (CA), Italy, 5-9 October 2015.
22. M. Smol, A. Henclik, J. Kulczycka, B. Tarko, K. Gorazda, Z. Wzorek, **2015**, „Sewage Sludge Ash (SSA) as a phosphate fertilizer in the aspect of legal regulations", Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities: selected papers from the

3rd edition of the International Conference on Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities, Viana do Castelo, Portugal, 14-16 September 2015.

23. K. Gorazda, B. Tarko, S. Werle, A. K.Nowak, Z. Wzorek, **2016**, Sewage sludge as a fuel and raw material for phosphorus recovery: Combine process of gasification and p extraction, Proseedings of Sixth International Symposium on Energy from Biomass and Waste, 14 - 17 November 2016, Great School of St. John the Evangelist, Venice, Italy.
24. M. Smol, J. Kulczycka, A. Henclik, K. Gorazda, Z. Wzorek, **2016,** Odzysk fosforu ze spopielonych osadów ściekowych – przykład dobrych praktyk w gospodarce o obiegu zamkniętym, **,** Wodociągi – Kanalizacja, 12 (154), s.48-50.
25. K. Gorazda, Z. Wzorek, B. Tarko, H. Kominko, **2016,** Powstaje z popiołu, Kierunek Wod-Kan, 3 (641), s.22-26.
26. K. Gorazda, B. Tarko, Z. Worek, A.K. Nowak, K. Kulczycka, M. Smol, A. Henclik, Sustainable use of sewage sludge ash in fertilisers production-PolFerAsh technology, Procedings of 5th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Athens, 21-24.06.2017
27. A.K. Nowak, Z. Wzorek, K. Gorazda, K. Krupa-Żuczek, R. Wagner, K. Wojdyga, M. Chorzelski, A. Jamróz. The composition of the bottom ash from professional and individual heat production systems - the Polish case, Proceedings of 5th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Athens, 21-24.06.2017
28. B. Tarko, K. Gorazda, Z. Wzorek, Phosphorus recovery from polish sewage sludge ash – potential vs. reality, Proceedings of 16th International Waste Management and Landfill Symposium, Forte Village, S. Margherita di Pula (CA), Italy, 2-6 October 2017.

P6 M. Jodko, Z. Kowalski, Z. Wzorek, K. Gorazda, Sposób termicznej utylizacji osadów o wysokiej zawartości związków żelaza z oczyszczalni ścieków komunalnych, 2012, Patent PL210459B1

P7 M. Jodko, Z. Kowalski, Z. Wzorek, K. Gorazda, Sposób otrzymywania paszowych fosforanów dwuwapniowych, 2011, Patent PL207630B1

P8 B. Tarko, K. Gorazda, Z. Wzorek, Sposób jednoczesnego odzysku związków fosforu i mikroelementów (Zn, Fe, Cu) z ekstraktów po ługowaniu popiołów po spaleniu osadów ściekowych, 2016, Zgłoszenie patentowe P.419630

Odpowiednio przetworzone osady ściekowe są cennym źródłem pierwiastków biogennych oraz materii organicznej, które mogą zostać wykorzystane pod uprawy nie przeznaczone do spożycia. Rosnąca ilość osadów ściekowych oraz ograniczone możliwości bezpośredniego zagospodarowania, w tym również termicznej utylizacji, przyczyniły się do podjęcia badań nad **technologią produkcji nawozów mineralno-organicznych**. W badaniach wykazano, że ustabilizowane, suszone osady ściekowe są potencjalnym surowcem alternatywnym do produkcji nawozów mineralno-organicznych. Odpowiedni stosunek osadu ściekowego do poszczególnych składników w mieszankach nawozowych, pozwala na otrzymanie granulowanych nawozów o zadowalających parametrach określonych w normach. W wyniku prowadzonych prac opracowano metodę wytwarzania nawozów o spowolnionym działaniu pod uprawę rzepaku, zawierających w sumie ok 50% surowców alternatywnych (osad ściekowy, popiół po spaleniu pomiotu kurzego, popiół po spaleniu lnu) spełniających wymagania normy pod względem składników głównych i zawartości metali ciężkich. Prace nad tą tematyką są przedmiotem pracy doktorskiej, której jestem promotorem pomocniczym.

Publikacje dotyczące powyższej tematyki:

1. H. Kominko, K. Gorazda, Z. Wzorek, **2017,** The Possibility of Organo-Mineral Fertilizer Production from Sewage Sludge, Waste and Biomass Valorization, 8(5), 1781-1791.
2. Kominko, H., Gorazda, K., Wzorek, Z., Wojtas, K., **2017**, Sustainable Management of Sewage Sludge for the Production of Organo-Mineral Fertilizers, Waste and Biomass Valorization, 18 April 2017, Pages 1-10.
3. H. Kominko, K. Gorazda, Z. Wzorek, Dried sewage sludge as a component of organo-mineral fertilizers – polish perspective, Proceedings of 16th International Waste Management and Landfill Symposium, Forte Village, S. Margherita di Pula (CA), Italy, 2-6 October 2017.

W ramach dwóch staży realizowanych na Uniwersytecie Westminster w Londynie specjalizującym się w biotechnologii stosowanej i posiadającym bogate zaplecze badawcze fermentacji i hodowli bakteryjnej, zdobyłam doświadczenie w technologii wytwarzania polihydroksyalkanianów (PHAs) stosowanych głównie w medycynie. Te nierozpuszczalne w wodzie poliestry cechuje wysoki stopień polimeryzacji, nietoksyczność, biokompatybilność oraz podatność na biodegradację. Związki te mogą być wytwarzane z odnawialnych surowców a ich produkcja umożliwia tworzenie systemów zagospodarowywania odpadów w cyklu zamkniętym. Dbałość o środowisko naturalne i ograniczenie niekorzystnego wpływu stosowania nawozów tj. zakwaszenie gleb, wprowadzenie nadmiernych ilości metali ciężkich, zasolenie czy przenawożenie roślin powoduje znaczne zainteresowanie nawozami efektywnymi o spowolnionym i kontrolowanym uwalnianiu składników odżywczych czyli nawozami typu CRF (Controlled Release Fertilizers) oraz SRF (Slow Release Fertilizers). Realizowanym przeze mnie w trakcie stażu kierunkiem badań było **zastosowanie PHAs do otoczkowania nawozów wolnodziałających oraz jako nośników substancji biogennych**. W pierwszym etapie badań wytworzyłam materiał w postaci wybranych PHAs z wykorzystaniem

Bacilllus Cereus SPV oraz *Pseudomonas Mendocina.* Produkcja odbywała się z wykorzystaniem bioreaktorów fermentacyjnych: 20 dm^3 – 72 dm^3. W kolejnym etapie badań uzyskane polimery posłużyły do wytworzenia materiałów nawozowych otoczkowanych - mikrosfer w przypadku nawozów płynnych oraz granul otoczkowanych w przypadku nawozów stałych. W wyniku badań potwierdzono, że biopolimery zastosowane do otoczkowania znacząco spowalniają uwalnianie fosforu do roztworu wodnego. Najlepsze rezultaty uzyskano po otoczkowaniu mieszaniną 80%P3HB i 20%P3HO. Wyniki badań zostały opublikowane w rozdziale książki **„**Production, Chemistry and Properties of Biopolymers in Food Science“, *Functional Polymers in Food Science: From Technology to Biology*, 1, 95-125 oraz zaprezentowane na 3 konferencjach międzynarodowych.

Zgodnie z hierarchią zarządzania odpadami przed ostatecznym składowaniem powinien zostać określony ich potencjał do recyklingu energetycznego. Kolejnym z realizowanych przeze mnie zagadnień jest **charakterystyka odpadowej biomasy** oraz jej termicznego przekształcania w sposób umożliwiający dalsze zagospodarowanie. Badania te prowadziłam jako wykonawca w ramach dwóch grantów: „Odzysk energii z wytworzeniem produktów fosforowych w procesie wysokotemperaturowego przekształcania mieszanek biomasy roślinnej i zwierzęcej” w latach 2012-2015 oraz „Odzysk energii z odpadów komunalnych i biomasy” w latach 2015-2017 w zespole pod kierownictwem dr hab. inż. Zbigniewa Wzorka prof. ndzw. PK.

Wyniki prac zostały opublikowane w:

1. A. Nowak, A. Kózka, Z. Wzorek, K. Gorazda, **2013**, „Wykorzystanie Biomasy jako surowca energetycznego“, *Gospodarka odpadami komunalnymi*, Tom IX, 223-232, Komitet Chemii Analitycznej PAN, 2013, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej.
2. M. Hlavata, L. Cablikowa, V. Cablik, A.K. Nowak, Z. Wzorek, K. Gorazda, K. Serwatka, **2014**, Porównanie biomasy i paliw kopalnych, *Przemysł Chemiczny*, 93/6(2014), 893-896.
3. A. Henclik, J. Kulczycka, K. Gorazda. Z.Wzorek, A. K. Nowak, **2014,** "Termiczne przekształcanie osadów ściekowych w Polsce-uwarunkowania technologiczne i środowiskowe, *Gospodarka odpadami komunalnymi,* X, 257-268, Komitet Chemii Analitycznej PAN, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej.
4. R. Wagner, Z. Wzorek, K. Gorazda, A. K. Nowak, **2015**, „Odzysk energii z wytwarzaniem produktów fosforowych w procesie wysokotemperaturowego przetwarzania mieszanek biomasy roślinnej i zwierzęcej, Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami XI Waste Forum, maj 2015, Poznań-Kołobrzeg, praca zbiorowa *Integrated Waste Management*

W obszarze moich zainteresowań znalazło się również **przystosowanie metod analitycznych** umożliwiających zastosowanie Absorpcyjnej Spektrometrii Atomowej (AAS) do analizy próbek o złożonej matrycy takich jak osady ściekowe czy popioły. Niektóre funkcje wymierne są uważane za podstawę do obliczenia nieznanego stężenia analitu oznaczonego zgodnie z metodą dodatku wzorca. W prowadzonych badaniach wprowadzono korektę dla rozcieńczenia próbki badanej podczas dodawania kolejnych porcji wzorca. Wyprowadzone formuły poparto danymi doświadczalnymi, uzyskanymi zgodnie z metodą AAS dla pomiarów Cu w próbkach popiołów po spaleniu osadów ściekowych. Stwierdzono, że korzystanie z funkcji wymiernych do celów modelowania wzmacnia odporność uzyskanych w ten sposób wyników. W wielu przypadkach jednak nieliniowy model w zdefiniowanym zakresie zmiennej x, zapewnia dokładniejsze dopasowanie między zmiennymi, w określonych warunkach. Modelowanie nieliniowe, zaprojektowane zarówno do celów analitycznych, jak i fizykochemicznych potwierdza stwierdzenie, że powodzenie kalibracji (dokładność, precyzja) zależy od wzajemnych zależności w obrębie zbioru danych, modelu oraz zastosowanej metody analitycznej. Podczas stosowania metody najmniejszych kwadratów do regresji liniowej zakłada się, że każdy punkt danych w danym zakresie x ma stałą zmienność bezwzględną. Jeśli jednak analizowany układ nie jest modelem liniowym w odniesieniu do zmian w stężeniu analitu, należy zastosować nieliniowy model kalibracji. Model nieliniowy jest również niezbędny w przypadku nieznanej próbki gdyż zawiera niektóre składowe wpływające na wartość y, w przeciwnym razie prognoza będzie niedokładna. W większości przypadków dokładna kalibracja jednoczynnikowa jest wykluczona przez efekty matrycowe. W takich przypadkach rozwiązaniem, jest metoda dodatku wzorca. Badania prowadzone wspólnie z Profesorem Tadeuszem Michałowskim zostały opublikowane w artykule „Application of rational functions for standard addition method”, Talanta,116, 927–930.

5.3. Dane bibliometryczne

Szczegółowy spis prac naukowych, wygłoszonych referatów i prezentacji posterowych oraz inne wymienione w tabeli opracowania zawarto w Załączniku nr 6. Zestawienie dorobku naukowego przed oraz po uzyskaniu stopnia naukowego doktora zestawiono w Tabeli 2 zgodnie z danymi na dzień 29/03/2018. W tabeli 3 przedstawiono zestawienie dorobku dydaktycznego i popularyzatorskiego oraz współpracę międzynarodową.

Tabela 2. Zestawienie dorobku naukowego

		Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora (do 2004)	Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora (2005-2018)	Cały dorobek
Współczynnik wpływu Impact Factor	w roku opublikowania	0,958	34,72	**35,68**
	w roku 2016	2,86	48,85	**51,71**
Indeks Hirscha	według bazy Web of Science	0	7	**7**
	według bazy Scopus	0	7	**7**
Publikacje w czasopismach i monografiach	indeksowane w JCR	6	42	**48**
	nie indeksowane w JCR	20	37	**57**
Liczba cytowań	z autocytowaniami: Web of Science	0	192	**192**
	Scopus	0	204	**204**
	bez autocytowań: Web of Science	0	133	**133**
	Scopus	0	161	**161**
Wystąpienia konferencyjne	Komunikaty ustne w j.angielskim	1	5	**6**
	Komunikaty ustne w j. polskim	1	6	**7**
	Prezentacje plakatowe	8	67	**75**
Udzielone patenty międzynarodowe i krajowe		0	7	7
Opracowania zbiorowe, dokumentacja prac badawczych		1	16	17
Kierowanie projektami badawczymi oraz udział w takich projektach		1	7	8
Międzynarodowe i krajowe nagrody za działalność naukową		0	15	15
Staże w zagranicznych ośrodkach naukowych		0	2	2
Staże przemysłowe		0	5	5

Tabela 3. Zestawienie dorobku dydaktycznego i popularyzatorskiego oraz współpracy międzynarodowej.

	Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora (do 2004)	Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora (2005-2018)	Suma
Recenzowanie publikacji w czasopismach międzynarodowych i krajowych oraz książek	0	13	**13**
Recenzowanie projektów międzynarodowych i krajowych	0	1	**1**
Uczestnictwo w programach europejskich oraz innych programach międzynarodowych i krajowych	0	8	**8**
Udział w komitetach organizacyjnych międzynarodowych i krajowych konferencji naukowych	0	6	**6**
Opieka naukowa nad doktorantami w charakterze promotora pomocniczego lub opiekuna naukowego	0	4	**4**
Opieka naukowa nad studentami – wypromowane prace dyplomowe	1	32	**33**
Opracowanie i prowadzenie kursów dydaktycznych	0	15	**15**
Nadzór merytoryczny, koordynacja tworzenia, przygotowania i uruchomienia nowych zajęć laboratoryjnych	0	13	**13**
Autorstwo instrukcji i stanowisk do nowych ćwiczeń laboratoryjnych	2	26	**28**
Pełnione funkcje dydaktyczne	1	7	**8**

Katarzyna Gorazda