Prof.dr hab.inż. Eugeniusz Milchert
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Instytut Technologii Chemicznej Organicznej

Szczecin 10.12.2018

Recenzja dorobku naukowego dr inż. Katarzyny Gorazda w związku z postępowaniem o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego w oparciu o jednotematyczny cykl publikacji pt.: „Czystsze innowacje w wytwarzaniu soli fosforowych"

Dorobek naukowy dr inż. Katarzyny Gorazda, przedstawiony jako osiągnięcie naukowe, powstał w ciągu 14. lat pracy, po uzyskaniu stopnia naukowego doktora i jest związany z pracą na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. W ogólnie sformułowanym tytule cyklu publikacji można wyróżnić trzy wiodące zagadnienia Można więc wyróżnić tematykę:

- modyfikacji produkcji trójpolifosforanu sodu przez lepsze wykorzystanie fosforu zawartego w strumieniach odpadowych szlamów poneutralizacyjnych,
- modyfikacji produkcji trójpolifosforanu sodu przez wytwarzanie produktu o wysokiej gęstości nasypowej,
- ograniczenia przepływu surowców przez dłuższe wykorzystanie, zbadanie wpływ zanieczyszczeń na jakość ekstrakcyjnego kwasu fosforowego jako surowca, wykorzystanie surowców odpadowych (kości, popioły ze spalania osadów ściekowych) do produkcji trójpolifosforanu i soli fosforowych do nawożenia roślin, .

Lepsze wykorzystanie fosforu Autorka uzyskała w wyniku recyrkulacji strumieni odpadowych szlamów poneutralizacyjnych do procesu technologicznego w produkcji trójpolifosforanu sodu. W rozwiązaniu stosowanym w odniesieniu do produkcji prowadzonej w Z.Ch.Wizów zastosowano repulpację szlamów z pierwszego i drugiego stopnia filtracji za pomocą 8-proc. kwasu o-fosforowego. Kwas ten otrzymano w oparciu o odpadowy strumień roztworu z przemywania szlamów pofiltracyjnych i roztworu z płuczek na etapie wytwarzania kwasu o-fosforowego. W dotychczas prowadzonej repulpacji stosowano wodę. Nowe rozwiązanie o prawie 100% zwiększa odzysk fosforanów rozpuszczalnych, zawartych w strumieniu odpadowym szlamów poneutralizacyjnych.

SEKRETARIAT WIITCh
Wpłynęło dnia 13.12.18
L.Dz. 2955 | 2018

W procesie wytwarzania trójpolifosforanu sodu producentom i użytkownikom zależy na produkcie o wysokiej gęstości nasypowej. Autorka zaproponowała zmiany w tradycyjnych technologiach kompaktowaniu, w których po kalcynacji stosuje się kolejne operacje rozdrabniania i przesiewania. Pożądane podwyższenie gęstości nasypowej uzyskała prowadząc kalcynację w oparciu o:

- zatężony roztwór o-fosforanów sodu uzyskiwany po neutralizacji kwasu fosforowego węglanem sodu'
- suszone fosforany sodu powstające podczas suszenia rozpyłowego roztworu o-fosforanów sodu po neutralizacji,

Osiągnięcie to zostało zrealizowane w oparciu o znajomość przemian fazowych towarzyszących kalcynacji. Pomocna tu była wiedza w zakresie właściwości fizykochemicznych mieszanin roztworów poddawanych kalcynacji, stężeń o-fosforanów w tych mieszaninach oraz wpływ temperatury na przebieg prowadzonych kalcynacji.

W podsumowaniu tej części badań, w oparciu o plan statystyczny Placketta-Burmana Autorka określiła wpływ zmiennych niezależnych (masa roztworu, jego temperatura, czas ucierania mieszaniny) podczas jednostopniowego mieszania suszonych fosforanów sodu z roztworem o-fosforanów lub wodą na zmianę gęstości nasypowej trójpolifosforanu sodu poddawanego kalcynacji. Podobnie w przypadku procesu jednostopniowego z recyrkulacją wytwarzanego trójpolifosforanu sodu za istotne zmienne uznała temperaturę kalcynacji, masę fazy ciekłej, masę wprowadzonego podziarna trójpolifosforanu, czas ucierania fazy ciekłej i stałych o-fosforanów sodu, szybkość dozowania fazy ciekłej, skład fazowy wprowadzanego trójpolifosforanu sodu. W procesie dwustopniowym gęstość nasypowa trójpolifosforanu zależała jedynie od temperatury kalcynacji oraz masy stosowanej fazy stałej.

Najistotniejsze w tej tematyce badań było ustalenie optymalnych parametrów otrzymywania trójpolifosforanu sodu o wysokiej gęstości nasypowej tj. 0,75-1,05 kg/dm^3 przez prowadzenie kalcynacji w oparciu o roztwory i związki występujące w procesie produkcyjnym, a więc kalcynacje w oparciu o:

- mieszaniny suszonych fosforanów i roztwór o-fosforanów sodu,
- mieszaniny suszonych fosforanów sodu i wodę,
- mieszaniny suszonych fosforanów sodu oraz roztwór o-fosforanów sodu i trójpolifosforanu sodu,
- mieszaniny suszonych fosforanów sodu, trójpolifosforan sodu oraz wodę.

Ostatecznym wynikiem jest propozycja zmiany w prowadzeniu procesu jednostopniowej kalcynacji mieszaniny roztworów fosforanów sodu, roztworu trójpolifosforanu sodu z

zawracania. Polega to na wprowadzeniu dodatkowego mieszania wymienionych składników pomiędzy suszeniem rozpyłowym i kalcynacją w piecu obrotowym. Przez wykonanie bilansu energetycznego Autorka wykazała korzyści takiego postępowania w postaci zmniejszenia zużyci energii.

Autorka wyjaśniła ponadto mechanizm wzrostu gęstości nasypowej (większego upakowania ziaren) i przedstawiła towarzyszące mu zjawiska fizykochemiczne, zachodzące w strumieniach podczas przygotowania roztworu do kalcynacji oraz w trakcie samej kalcynacji.

W tematyce surowców przedstawiła ponadto problemy wprowadzania materiałów odnawialnych, czasu wykorzystania surowców i recyklingu odpadów pod kątem ich wykorzystania w technologii produkcji trójpolifosforanu sodu i soli fosforowych do nawożenia roślin.

Najwięcej miejsca Autorka poświęciła wykorzystaniu fosforu z popiołów po spaleniu osadów ściekowych jako alternatywnego surowca w produkcji soli fosforowych do celów nawozowych. Tu między innymi określiła optymalne parametry spopielania i ługowania popiołu ze spalania osadów ściekowych z jednej z oczyszczalni ścieków komunalnych kwasem azotowym i fosforowym w celu wytwarzania fosforanów wapnia. Zmienność składu popiołów pochodzących z różnych krajowych spalarni osadów ściekowych zmotywowała Autorkę do wykonania charakterystyk spalarni, powstających w nich popiołów, przez wyznaczenie parametrów fizykochemicznych, pod względem zastosowań popiołów jako alternatywnego surowca do produkcji rolniczych nawozów fosforowych i produkcji materiałów budowlanych. W efekcie tych badań i studiów literaturowych określiła dwie drogi wykorzystania fosforu zawartego w popiołach i przekształcenia go w formy przyswajalne przez rośliny: metodę ekstrakcyjną i termochemiczną. Jednoznacznie stwierdziła mniejszą przydatność metody termochemicznej w odniesieniu do otrzymywanych w kraju popiołów ze względu na wysoką energochłonność technologii, brak możliwości usunięcia związków żelaza i glinu i konieczność budowy w kompleksie dodatkowych instalacji do usuwania z gazów odlotowych lotnych chlorków metali ciężkich.

Wykazała znaczenie metody opartej na ekstrakcji popiołów roztworami kwasów: H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3PO_4. Przedstawiła korzyści z prowadzenia procesu w oparciu o kwas azotowy(V) i fosforowy(V). Realizacja tej metody wymagała jednak znajomości pełnej charakterystyki fizykochemicznej popiołów, w tym przede wszystkim wyznaczenia składu ilościowego pierwiastków zawartych w popiołach, pochodzących z różnych oczyszczalni ścieków w oparciu o absorpcyjną spektrometrię atomową (F-AAS) lub atomową spektrometrię emisyjną ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP-OES) a następnie

przypisanie oznaczonym pierwiastkom określonych połączeń chemicznych. Porównując wyniki ługowania fosforu z popiołów o różnych składach uzyskała informacje o potencjale surowcowym osadów ściekowych różnego pochodzenia. Obok wpływu najważniejszych pierwiastków, określiła ponadto wpływ mikrostruktury popiołów, zwłaszcza wielkości powierzchni właściwej, całkowitej objętości porów, wstępnego przygotowania popiołów, sposobu prowadzenia koagulacji na etapie pozyskiwania osadów ściekowych oraz parametrów pracy pieca na stopień wyługowania fosforu. Stwierdziła też brak konieczności zmian parametrów ekstrakcji w podziale na pory roku.

W warunkach laboratoryjnych oznaczyła stopnie wyługowania fosforu z popiołów pochodzących z większości polskich spalarni osadów ściekowych oraz zawartości w ekstraktach szkodliwych metali: Cd, As, Hg, Pb, składników pożądanych: B, Mo, Co i metali występujących w stężeniach przekraczających wymagania zawarte w normach, tj.: Cu, Fe, Mn.

Wartym podkreślenia jest fakt stwierdzenia przydatności ekstraktów z popiołów jako składnika do wytwarzania nawozów płynnych oraz alternatywnie możliwość wytrącania związków fosforu w postaci soli, wydzielanych przez filtrację. Autorka podkreśliła tu również znaczenie podziału faz po ekstrakcji ze względu na potrzebę uzyskania jak najwyższego stopnia wyekstrahowania fosforu a co za tym idzie uzyskania pozostałości o jak najniższej zawartości fosforu. Pozytywne wyniki uzyskała po zastosowaniu dwustopniowego płukania osadu po ekstrakcji za pomocą 5-proc. kwasu azotowego w pierwszym etapie i wody w drugim. Przy tym ważne są tu również ilości ekstrahentów, po to aby możliwa była wewnątrzprocesowa recyrkulacja ekstraktów.

Przedstawioną tematykę ekstraktów Autorka rozwinęła w opracowanych podstawach technologicznych wytwarzania nawozów jedno- i dwuskładnikowych typu NP. Stosując znane metody wytrącania precypitatów (głównie dwuwodny fosforan dwuwapniowy) za pomocą 6-proc. mleka wapiennego i wapna hydratyzowanego stwierdziła zgodność ich składów z wymaganiami Unii Europejskiej i rozporządzeniami krajowymi. W tym wypadku jeśli chodzi o zawartość w nawozach fosforu, składników drugorzędnych (Ca, Mg) mikroskładników (Fe, Cu, Zn) i wymienionych w aktach prawnych zawartości metali (głównie toksycznych Cd, As, Hg, Pb).

Pozytywne wyniki, przy wyższej zawartości mikroelementów i azotu, uzyskała również w procesach neutralizacji ekstraktów uzyskanych za pomocą kwasu azotowego, fosforowego lub ich mieszaninami przy użyciu wody amoniakalnej i gazowego amoniaku (produkcja nawozów dwuskładnikowych typu NP).

W grupie zagadnień surowcowych poczesne miejsce zajmuje ustalenie poziomu zanieczyszczeń (Fe^{+3}, Al^{+3}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, siarczany, krzemiany, fluorki) w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym tak aby wpływały pozytywnie na przebieg wytwarzania trójpolifosforanu poprzez zarodkowanie jego krystalizacji i przebieg zmian fazowych.
W powiązaniu z tym tematem pozostaje wykorzystanie popiołu ze spalania miazgi kostnej i mączek mięsno-kostnych jako surowca o wysokiej zawartości fosforu do produkcji kwasu fosforowego w zastępstwie naturalnych fosforytów i apatytów. W oparciu o popiół z miazgi kostnej Autorka wykazała możliwość otrzymywania kwasu fosforowego o czystości wymaganej w przemyśle spożywczym i zastosowała go do wytwarzania trójpolifosforanu sodu metodą jednostopniową.

Zwieńczeniem prac nad rozwiązaniami technologicznymi w procesie produkcyjnym wytwarzania trójpolifosforanu sodu są nowe propozycje rozwiązań, sprowadzające się do jednostopniowej dehydratacji i kalcynacji fosforanów w piecu obrotowym a zatem bez suszenia rozpyłowego, przy zmniejszeniu ilości recyrkulowanego trójpolifosforanu sodu. Wymagało to jednak użycia bardziej stężonego kwasu fosforowego (70%). Dzięki temu uzyskuje się obniżenie zużycia energii i surowca w porównaniu z klasycznymi procesami rozpyłowo-piecowymi, realizowanymi w kraju w Z.Ch. Wizów i Alwernia.

Nowością naukową w odniesieniu do rozpatrywanych, modyfikowanych technologii jest wyjaśnienie mechanizmów zjawisk towarzyszących wprowadzanym zmianom. Korzyścią praktyczną jest lepsze wykorzystanie fosforu zawartego w powszechnie stosowanych rudach fosforytowych i apatytowych, a także w spełniających jeszcze mniejsze znaczenie popiołach ze spalania osadów ściekowych, spalania odpadów kostnych i innych surowców alternatywnych. Dodatkowo w pracy występuje szeroka charakterystyka stosowanych surowców mineralnych i odpadowych, alternatywnych.

Przedstawione w pracy nowe rozwiązania technologiczne obok opublikowania w postaci artykułów w czasopismach o charakterze naukowym, zostały opatentowane w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej a także były prezentowane na międzynarodowych i krajowych wystawach i targach wynalazczości przemysłu chemicznego. Na tego typu imprezach wielokrotnie były nagradzane medalami różnego stopnia.

Dorobek naukowy **Katarzyny Gorazda** po doktoracie obejmuje 27 prac w czasopismach o obiegu międzynarodowym i krajowym o sumarycznym *współczynniku wpływu IF=28,5,* punktacji MNiSzW 522 (za rok 2016). W większości są to publikacje w czasopiśmie *Przemysł Chemiczny – 11 pozycji.* Wśród innych należy wyróżnić: *Polish*

Journal of Chemical Technology – 4 pozycje, Industrial and Engineering Chemistry Research – 2 pozycje, oraz po jednej pozycji w czasopismach: *Chemical Engineering Research and Design, Phosphorus, Sulphur and Silicon, Journal of Clenear Production, Acta Biochimica Polonica, Environmental Research, Waste Managemen, Open Chemistry, Geoenvironment and Geotechnics.* Wszystkie publikacje są wieloautorskie, a potwierdzony przez wpółautorów udział Kandydatki wynosi od 5 do 70%. Dorobek naukowy według baz Web of Science i Scopus wyrażony ideksem Hirscha wynosi H=7. Ponadto w dorobku występuje 7 krajowych patentów, które Autorka wymieniła w tzw. osiągnięciach komplementarnych, doceniając tym samym potrzebę patentowania. Liczba cytowań współautorskich prac (bez autocytowań) jest wyższa według bazy Scopus i wynosi 161. Uwzględniając technologiczny charakter prac, w większości wymagający udziału kilku osób osiągnięcia te są wysokie.

dr inż. Katarzyna Gorazda 13 razy recenzowała manuskrypty do czasopism krajowych i zagranicznych, 8 razy brała udział w programach europejskich. 4 razy pełniła funkcje opiekuna naukowego i promotora pomocniczego, 33 razy sprawowała opiekę nad studentami wykonującymi prace inżynierskie i magisterskie. W ramach obowiązków dydaktycznych opracowywała instrukcje i przygotowywała stanowiska laboratoryjne do ćwiczeń, prowadziła kursy dydaktyczne. W toku pracy zawodowej odbyła staż naukowy na Uniwersytecie Westminster w Londynie, staże techniczno–technologiczne w przedsiębiorstwach krajowych: koksownia Kraków, Z.Ch. Wizów, Tarnowskie Wodociągi S.A., Arcelor Mittal Poland S.A. Uczestniczyła w szeregu kursach, szkoleniach, warsztatach doskonalących jej umiejętności zawodowe.

Przedstawiona tematyka badawcza została zrealizowana w oparciu o granty KBN, MNiSzW, środki pochodzące z przemysłu, środki Politechniki Krakowskiej.

Wnioski końcowe

Dr inż. **Katarzyna Gorazda** reprezentuje współczesnego badacza–naukowca o wyspecjalizowanych, dużych umiejętnościach i osiągnięciach w zakresie pozyskiwania fosforu ze wszystkich znanych źródeł i przekształcania go metodami inżynierii procesowej do użytecznych związków chemicznych. Doskonale opanowała metody fizykochemiczne niezbędne do opisywania właściwości materiałów i związków chemicznych. Występuje tu przykład naukowca łączącego wiedzę teoretyczną z zakresu technologii chemicznej, inżynierii procesowej i chemii z wymogami aplikacyjnymi w zakresie przetwarzania surowców kopalnych oraz alternatywnych w pożądane produkty handlowe.

Przedstawiony dorobek naukowy i osiągnięcia dydaktyczo-organizacyjne spełniają wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz

stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki, wraz z późniejszymi zmianami. Zmiany te dotyczą ustawy z dnia 18 marca 2011 r o zmianie ustawy - Prawo o szkolnictwie wyższym i rozporządzenia MNiSzW z dnia 22 września 2011 r w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora a także rozporządzenia z dnia 1 września 2011 r w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego.

Na podstawie przedstawionej analizy wnoszę o dopuszczenie **Dr inż. Katarzyny Gorazda** do dalszych etapów postępowania w przewodzie habilitacyjnym.