



Bydgoszcz 01.07.2025

dr hab. Przemysław Kosobucki, prof. PBS

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej pt.:

*Opracowanie założeń technologicznych krystalizacji metawanadanu(V) amonu
z odpadów zawierających azotan(V) amonu*

autorstwa mgr Adrianę Jadwigę Wróbel-Kaszanek

wykonanej w Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu na Wydziale Chemii
w Katedrze Technologii Chemicznej

pod kierownictwem naukowym dr hab. Urszuli Kielkowskiej, prof. UMK
oraz dr. Sebastiana Drużyńskiego

Recenzja została sporządzona w odpowiedzi na pismo dr hab. Urszuli Kielkowskiej, prof. UMK, Przewodniczącej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne z dnia 03.06.2025. Zasadnicze części wykonanej recenzji pracy doktorskiej obejmują moją ocenę oryginalności doboru oraz rozwiązania problemu naukowego, a także umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Panią magister Adrianę Jadwigę Wróbel-Kaszanek.

Celowość podjętych badań

Gospodarka o obiegu zamkniętym definiowana jest jako gospodarka, „w której wartość produktów, materiałów i zasobów jest zachowana przez jak najdłuższy czas, a **wytwarzanie odpadów jest zminimalizowane**” (Komisja Europejska, 2015). Jest ona również rozumiana jako strategia rozwoju, która „zakłada wzrost gospodarczy bez zwiększania konsumpcji zasobów, głęboką przemianę łańcuchów produkcji i nawyków konsumpcyjnych oraz przekształcenie systemów przemysłowych na poziomie systemowym” (KE, 2014, załącznik I).

Produkcja węglańu sodu klasyczną metodą Solvaya generuje znaczne ilości odpadów, głównie płynu podestylacyjnego w ilości do 10 m³ na tonę wyprodukowanego produktu. Odpady te stanowiły poważne zagrożenie dla środowiska i były składowane w lagunach tworząc tzw. „białe morza”. Podjęto więc intensywne badania nad opracowaniem metod bezodpadowych (Dual, Raudi, Coda, CCU, SCS) które zdecydowanie mniej obciążają środowisko naturalne. Dlatego też, modyfikacje istniejących technologii produkcji węglańu sodu mające na celu dalszą minimalizację ilości powstających odpadów są z naukowego a przede wszystkim praktycznego punktu widzenia istotne. W ten trend badań wpisuje się tematyka badawcza Doktorantki, która podjęła się modyfikacji metody SCS (Soda-Chlor-Saletra), a w szczególności opracowania założeń technologicznych krystalizacji metawanadanu(V) amonu z odpadów zawierających azotan(V) amonu.

Ocena formalna pracy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska składa się dwóch głównych części. W części literaturowej Doktorantka w syntetyczny sposób przedstawiła problem otrzymywania węglańu sodu w kontekście zmniejszenia uciążliwości powstawania odpadów produkcyjnych. Część literaturową kończy jasno określony cel pracy.

Część eksperymentalna pracy zawiera cztery rozdziały (zastosowane odczynniki, aparatura i metodyka pomiarów, metody analityczne, omówienie i zestawienie wyników). W dalszej części recenzowana rozprawa zawiera: wnioski, bibliografię (109 starannie wyselekcjonowanych pozycji literaturowych), streszczenie (w tym w języku angielskim), załączniki. Układ pracy jest przejrzysty, praca pod względem technicznym jest napisana starannie. Ogółem recenzowane opracowanie liczy 142 strony.

Struktura pracy jest logiczna i spójna. Zakres wiedzy zaprezentowanej w poszczególnych rozdziałach pozwala śledzić przebieg badań literaturowych i aplikacyjnych oraz dostrzec sposób osiągnięcia postawionych celów badawczych.

Ocena celów badawczych

Kluczowe dla oceny oryginalności, zakresu i poprawności badań podjętych w dysertacji doktorskiej jest przeanalizowanie jej celów badawczych. Doktorantka zaproponowała następujący cel badawczy: wyznaczenie najkorzystniejszych warunków strącania metawanadanu(V) amonu na drodze reakcji podwójnej wymiany soli: metawanadanu(V) potasu oraz azotanu(V) amonu –

będącego głównym składnikiem ługu pofiltracyjnego z metody SCS w produkcji sody. Cel ten został zrealizowany poprzez wyznaczenie przebiegu politerm rozpuszczalności w układzie $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w zakresie temperatury 293,15-323,15K. Pozwoliło to wyznaczyć punkty potrójne oraz linie rozgraniczające poszczególne płaszczyzny współkrystalizacji soli. Pani Adriana Jadwiga Wróbel-Kaszanek wyznaczyła przebieg izoterm rozpuszczalności dla układów trójskładnikowych: $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, oraz uzupełniła brakujące w obiegu naukowym dane doświadczalne dotyczące układów $\text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 293,15K, 303,15K, 313,15K oraz 323,15K. Wybór temperatury prowadzenia badań podyktowany był uwarunkowaniami metody SCS, w której ług po filtracji osiąga temperaturę z zakresu 298,15-303,15K.

Za najważniejsze osiągnięcia Doktorantki uznaję:

1. Wyjaśnienie i omówienie zależności zachodzących podczas wytrącania związków wanadu z roztworów wodnych poprzez określenie właściwości fizykochemicznych i wzajemnej rozpuszczalności w układach trójskładnikowych: $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w zakresie temperatur 293,15 – 323,15K. Wykreślenie odpowiednich politerm badanych układów trójskładnikowych. Przeprowadzenie identyfikacji faz stałych pozostających w równowadze z roztworem równowagowym. Potwierdzenie występowania badanych soli w fazie stałej na podstawie badań XRD. Wyprowadzenie równań matematycznych umożliwiających obliczanie kinetyki rozpuszczania KVO_3 .
2. Zdefiniowanie optymalnych warunków prowadzenia reakcji strącania metawanadanu(V) amonu z odpadów zawierających azotan(V) amonu, dzięki wyznaczeniu wykresów równowagowych w rzucie ukośnym na płaszczyznę wg Janeckiego, dla układu par soli wymiennych $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w zakresie temperatur 293,15 – 323,15K. Wyznaczenie maksymalnej wydajności reakcji konwersji w badanych temperaturach. Wydajność procesu konwersji azotanu(V) amonu do metawanadanu(V) amonu jest wysoka i rośnie wraz ze wzrostem temperatury prowadzonego procesu, wynosząc odpowiednio 97,53%, 97,97%, 98,69%, 99,03% dla temperatury 293,15K, 303,15K, 313,15K oraz 323,15K.
3. I finalnie opracowanie kompleksowych założeń technologicznych krystalizacji metawanadanu(V) amonu z odpadów zawierających azotan(V) amonu.

Chciałbym podkreślić, że sposób sformułowania i prezentacji celów badawczych jest poprawny i wskazuje jednoznacznie na celowość badań podjętych w recenzowanej rozprawie doktorskiej. Podsumowując, praca zawiera szeroki i bogaty materiał eksperymentalny.

Przeprowadzone przez Panią Wróbel-Kaszanek badania były szczegółowo zaplanowane i realizowane systematycznie. Otrzymane wyniki zostały opisane i przedstawione w tabelach oraz na rysunkach w sposób niebudzący wątpliwości.

Ocena strony językowej opracowania

Praca została przygotowana w sposób, który umożliwia czytelnikowi łatwe śledzenie i zrozumienie zarówno kontekstu teoretycznego, jak i wyników zaprezentowanych badań.

Jak w większości rozpraw doktorskich, także i w tej można doszukać się pewnych nieścisłości i niewielkich uchybień, niemających wpływu na wysoki merytoryczny poziom pracy. Jednakże zadaniem Recenzenta jest je znaleźć, przedstawić Doktorantce i oczekiwać wyjaśnień podczas publicznej obrony rozprawy.

1. str. 13, 34, 47, drobne błędy w równaniach chemicznych,
2. str. 27, brak omówienia politermy rozpuszczalności (rys. 7) w kontekście metody Dual,
3. str. 37/38, rysunek 12, czy jest to schemat ideowy czy technologiczny?,
4. str. 57, dlaczego podczas wyznaczania zawartości jonów K^+ *dodawano roztwór o stężeniu około 10000 mg Na^+/dm^3 w takiej ilości, by w kolbach uzyskać stężenie 1500 mg Na^+/dm^3 .*

Raz jeszcze chciałbym podkreślić, że ranga tych uchybień nie jest znacząca.

W tym miejscu chciałbym zapytać Panią mgr Adrianę Jadwigę Wróbel-Kaszanek o następujące kwestie:

1. czy opracowana przez Panią modyfikacja metody SCS została zgłoszona do ochrony przez Urząd Patentowy RP?
2. czy ma Pani wiedzę, że np. firma Qemetica Soda Polska będzie zainteresowana wdrożeniem wyników badań?

Na podkreślenie zasługuje duża aktywność naukowa mgr Adriany Jadwigi Wróbel-Kaszanek, która jest współautorem 11 prac z listy JCR. Badania wchodzące ściśle w zakres recenzowanej rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w trzech pracach, w których Doktorantka jest pierwszą Autorką.

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska mgr Adriany Jadwigi Kaszanek-Wróbel potwierdza umiejętność analizy danych literaturowych oraz samodzielnego planowania i prowadzenia badań naukowych. Recenzowana rozprawa doktorska spełnia wszystkie kryteria stawiane pracom doktorskim, wymienione w Ustawie art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t. j. Dz. U. z 2024 poz. 1571) dlatego też kieruję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne wniosek o dopuszczenie Doktorantki do kolejnych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Mając na uwadze ponadprzeciętny dorobek naukowy (na tym etapie kariery naukowej), dojrzałość naukową oraz duży potencjał aplikacyjny pracy wnioskuję do Rady Wydziału Chemii UMK o wyróżnienie pracy Pani mgr Adriany Jadwigi Kaszanek-Wróbel.


dr hab. Przemysław Kosobucki
prof. PBS