



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych

Kierownik prof. dr hab. inż. Beata Michalkiewicz

Szczecin, 4.07.2025 r.

**Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr Adriany Jadwigi Wróbel-Kaszanek
pt.: „Opracowanie założeń technologicznych krystalizacji metawanadanu(V) amonu z
odpadów zawierających azotan(V) amonu”
wykonanej pod kierunkiem promotora dr hab. Urszuli Kielkowskiej, prof. UMK
i promotora pomocniczego dr Sebastiana Drużyńskiego**

Podstawą formalną przygotowania recenzji było pismo z dnia 03.06.2025 Przewodniczącej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu zawierające prośbę o przyjęcie funkcji recenzentki rozprawy doktorskiej mgr Adriany Wróbel-Kaszanek pt." Opracowanie założeń technologicznych krystalizacji metawanadanu(V) amonu z odpadów zawierających azotan(V) amonu".

Rozprawa mgr Adriany Wróbel-Kaszanek porusza aktualny i istotny problem technologiczny związany z przemysłem chemicznym – zagospodarowanie odpadów powstających podczas produkcji węgla sodu. Zainteresowania autorki skupiają się na jednej z prośrodowiskowych metod, a mianowicie metodzie Soda–Chlor–Saletra (SCS), która jest niezwykle ważna w kontekście rosnących wymagań środowiskowych, konieczności minimalizacji odpadów oraz wdrażania strategii gospodarki obiegu zamkniętego w przemyśle chemicznym. Metoda SCS oparta jest na karbonizacji amoniakalnej solanki azotanu sodu i kalcynacji uzyskanego wodorowęglanu sodu. Uzyskuje się w niej cenne produkty uboczne: chlor oraz azotan amonowo-sodowy. Poważnym ograniczeniem metody SCS jest konieczność prowadzenia zateżnienia roztworów zawierających mieszaniną azotanów amonowo i sodowego.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych
ul. K. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
tel. 91 449 42 47, e-mail: beata.michalkiewicz@zut.edu.pl

Niesie to ze sobą istotne zagrożenie wynikające z możliwości gwałtownej, egzotermicznej degradacji azotanu amonu – związku o dobrze udokumentowanych właściwościach wybuchowych. Należy podkreślić, że roztwór zawiera również pewne ilości chlorku sodu, będącego produktem ubocznym syntezy azotanu sodu. Obecność jonów Cl^- w środowisku zatężanego roztworu w podwyższonej temperaturze sprzyja inicjowaniu rozkładu termicznego azotanu amonu, co znacząco zwiększa ryzyko wystąpienia niekontrolowanych reakcji prowadzących do eksplozji.

W swojej pracy doktorskiej Pani mgr Adrianna Wróbel-Kaszanek zaprezentowała w jaki sposób można uniknąć możliwości eskalacji reakcji chemicznej do poziomu stanowiącego zagrożenie wybuchem w metodzie SCS. Zaproponowała modyfikację procesu, polegającą na zastosowaniu reakcji podwójnej wymiany między azotanem amonu (NH_4NO_3) a metawanadanem(V) potasu (KVO_3).

Doktorantka przeprowadziła badania równowag fazowych w celu naukowego uzasadnienia i praktycznego wdrożenia zaproponowanej modyfikacji metody SCS, polegającej na eliminacji azotanu(V) amonu poprzez jego konwersję z metawanadanem(V) potasu. Dokładne wyznaczenie izoterm i politerm rozpuszczalności w odpowiednich układach soli umożliwiło określenie warunków, w których strącanie metawanadanu(V) amonu przebiega najefektywniej. W ten sposób autorka zapewniła podstawy dla bezpiecznego i selektywnego przeprowadzenia reakcji podwójnej wymiany w zakresie temperatur zgodnym z rzeczywistymi warunkami procesu SCS.

Praca została podzielona na dwie główne części: teoretyczną i doświadczalną i liczy 142 strony wraz z częścią uzupełniającą (załączniki, spisy, wykaz publikacji). Część teoretyczna obejmuje wprowadzenie do zagadnień technologicznych produkcji węgla sodu, w tym przegląd metod Leblanca i Solvaya oraz nowoczesnych rozwiązań uważanych za bezodpadowe. Wiele miejsca poświęcono metodzie SCS. Opis ten posiada pewien mankament. Autorka posługuje się tutaj skrótami, którego nie wyjaśnia czytelnikowi. Pełną nazwę metody „Soda–Chlor–Saletra” można znaleźć dopiero w jednym z ostatnich rozdziałów (10.4. Założenia technologiczne krystalizacji metawanadanu(V) amonu z odpadów zawierających azotan(V) amonu).

W części doświadczalnej opisano wykorzystywane odczynniki i aparaturę, metodykę pomiarów, w tym procedury izotermicznego nasycania roztworów oraz oznaczanie zawartości jonów potasu, metawanadanowych(V), amonowych, azotanowych(V). Badania rentgenograficzne i termogravimetryczne posłużyły do analizy faz stałych.



Mając na uwadze, że rozprawa doktorska może w przyszłości pełnić funkcję materiału źródłowego dla studentów, zasadne byłoby uzupełnienie treści o bardziej szczegółowe informacje dotyczące sposobu ustalania wzoru soli podwójnej oraz objętości komórki elementarnej. W przypadku analizy TG zabrakło opisu metodyki w jaki sposób na podstawie zarejestrowanej krzywej TG można obliczyć skład stechiometryczny.

W odniesieniu do analizy XRD warto byłoby rozwinąć zagadnienie obliczania objętości komórki elementarnej na podstawie równania (66). Choć doktorantka wskazała źródło, z którego zaczerpnęła równanie (66) służące do obliczania objętości komórki elementarnej, celowe byłoby uzupełnienie opisu o informację, na jakich założeniach oparto to równanie oraz w jakich konkretnych przypadkach znajduje ono zastosowanie. Uwzględnienie tych aspektów pozwoliłoby czytelnikowi lepiej zrozumieć zakres poprawności jego użycia oraz wynikające z niego ograniczenia. Zważywszy, że praca może w przyszłości pełnić funkcję materiału dydaktycznego, doprecyzowanie tych kwestii znacząco zwiększyłoby jej wartość edukacyjną i metodologiczną.

Mam jeszcze drobną uwagę dotyczącą rysunków zawierających dyfraktogramy analizowanych faz oraz ich opisów. Dla pełnej przejrzystości i poprawności interpretacyjnej, mówiąc o widmach wzorcowych zidentyfikowanych związków warto umieścić numery odpowiadających im wpisów referencyjnych z zastosowanej bazy danych (np. ICDD PDF, JCPDS). Takie oznaczenie ułatwia weryfikację poprawności identyfikacji fazowej i podnosi wartość dokumentacyjną przedstawionych wyników.

Przeprowadzone przez autorkę badania zmierzały do wyznaczenia szczegółowych przebiegów 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 temperatur 293,15-323,15 K, a w konsekwencji określenia optymalnych parametrów procesu wytrącania metawanadanu(V) amonu w wyniku reakcji wymiany jonowej pomiędzy metawanadanem(V) potasu a azotanem(V) amonu. W rezultacie autorka sformułowała założenia technologiczne dotyczące etapu krystalizacji metawanadanu(V) amonu z roztworów odpadowych zawierających azotan(V) amonu, umożliwiające wyeliminowanie ryzyka wystąpienia reakcji o charakterze wybuchowym. Przedstawiła też na rysunkach 28 - 31 bilanse materiałowe procesu. Proponowałabym przedstawienie otrzymanych danych również w formie wykresu Sankeya, który umożliwi szybkie zorientowanie się w rozmiarach poszczególnych strumieni materiałowych oraz ich wzajemnych relacjach ilościowych w całym procesie. Tego typu wizualizacja ułatwia identyfikację głównych kierunków przepływu surowców, produktów



i odpadów, a także pozwala na bardziej przejrzyste zobrazowanie bilansu masowego procesu technologicznego.

Pracę kończą wnioski o wyraźnie użytecznym charakterze, co oznacza, że uzyskane wyniki badań nie tylko poszerzają wiedzę w zakresie chemii nieorganicznej i inżynierii procesowej, lecz również mogą znaleźć bezpośrednie zastosowanie w praktyce przemysłowej. Autorka formułuje konkretne zalecenia technologiczne. Takie podejście zwiększa wartość aplikacyjną rozprawy.

Należy dodać, że Doktorantka jest współautorką 11 publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports. Trzy z tych czasopism związane są z tematyką pracy doktorskiej, a pani mgr A. Wróbel-Kaszanek jest w nich pierwszym autorem.

Podsumowując stwierdzam, że w swojej pracy doktorskiej Pani mgr Adriana Wróbel-Kaszanek przedstawiła skuteczny sposób eliminacji ryzyka związanego z obecnością azotanu(V) amonu w procesie Soda-Chlor-Saletra, związku znanego ze swojej podatności na gwałtowną degradację termiczną stanowiącego realne zagrożenie wybuchem, zwłaszcza podczas zateżnienia roztworów w obecności jonów chlorkowych.

Autorka zaproponowała modyfikację procesu, polegającą na zastosowaniu reakcji podwójnej wymiany między azotanem amonu a metawanadatem(V) potasu. W wyniku tej reakcji następuje selektywne wytrącenie metawanadatu(V) amonu jako trudno rozpuszczalnego osadu oraz jednoczesne powstanie azotanu potasu, który pozostaje w roztworze i nie stanowi zagrożenia wybuchowego. Takie podejście pozwala nie tylko na eliminację niebezpiecznego składnika z układu, ale także na uzyskanie wartościowego produktu ubocznego, który może być dalej wykorzystywany.

Dzięki temu rozwiązaniu, autorka wykazała, że możliwe jest znaczące podniesienie bezpieczeństwa operacyjnego procesu SCS bez konieczności stosowania kosztownych lub energochłonnych etapów dodatkowego oczyszczania. Praca stanowi przykład praktycznego podejścia do problemów technologicznych poprzez zastosowanie wiedzy z zakresu chemii nieorganicznej i inżynierii procesowej.

Mimo moich drobnych uwag zawartych w recenzji stwierdzam, że praca doktorska mgr Adriany Jadwigi Wróbel-Kaszanek jest rozprawą o znacznej wartości naukowej i użytecznej. Doktorantka wykazała się wiedzą teoretyczną dotyczącą przedmiotu pracy oraz umiejętnościami prowadzenia eksperymentów i analizowania uzyskanych wyników. Osiągnęła założony cel badań. Rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie w dyscyplinie nauki chemicznej oraz inżynierii chemicznej.



Podsumowując stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r., poz. 742 z późn. zm.), wnioskuję zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie mgr Adriany Jadwigi Wróbel-Kaszanek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę imponujący dorobek publikacyjny Doktorantki, aktualność i znaczenie problemu, oryginalność rozwiązania, wysoki poziom naukowy, wartość aplikacyjną pracy wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Adriany Jadwigi Wróbel-Kaszanek.

KIEROWNIK
Katedry Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych
Michał
prof. dr hab. inż. Beata Michalkiewicz

