




Autoreferat

SPIS TREŚCI

1. Dane osobowe	1
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe	1
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowychH	2
4. WYKAZ i OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, o KTÓRYCH MOWA w ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY z DNIA 20 LIPCA 2018 R. PRAWO o SZKOLNICTWIE WYŻSZYM i NAUCE (DZ. U. z 2021 R. POZ. 478 z PÓŹN. ZM.)	3
4.1. Opis problemu badawczego	6
4.2. Omówienie osiągnięć naukowych, projektowych i technologicznych.....	10
4.2.1. Modernizacja procesów wytwórczych nawozów mineralnych oraz mineralno-organicznych z wykorzystaniem nowych lub odzyskanych komponentów, materiałów organicznych i odpadów.	12
4.2.2. Wykorzystanie surowców wtórnych lub o niższej jakości do produkcji nowych, proekologicznych produktów o określonej czystości i właściwościach użytkowych.	25
4.2.3. Kontrola efektu następczego wytwarzanych produktów, migracji zanieczyszczeń w środowisku i odpowiedzialnego rozwoju.	32
4.2.4. Podsumowanie osiągnięcia habilitacyjnego z uwzględnieniem aspektu gospodarczego.....	36
5. Literatura	39
6. Krótki opis pozostałych osiągnięć naukowych	42

1. DANE OSOBOWE

IMIĘ I NAZWISKO	Marta Huculak-Mączka (rodowe: Huculak)
MIEJSCE PRACY	Politechnika Wrocławska Wydział Chemiczny Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27 50-370 Wrocław
PRZERWY W PRACY ZAWODOWEJ STANOWISKO	07.2016-03.2017 – urlop macierzyński/rodzicielski
DANE KONTAKTOWE	Adiunkt naukowo-dydaktyczny tel. 071 320 62 93 tel. kom. 697 928 655 marta.huculak@pwr.edu.pl marta.huculak.maczka@gmail.com
RESEARCHERID 	AAE-4384-2022
ORCID 	https://orcid.org/0000-0002-9959-0340
RESEARCHGATE 	https://www.researchgate.net/profile/Marta-Huculak-Maczka

2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE

X 2003 – IX 2008	MAGISTER INŻYNIER „Badanie tlenowej biodegradacji związków chelatujących mikroelementy nawozowe w środowisku wodnym w warunkach testu statycznego” Promotor: dr hab. inż. Krystyna Hoffmann, prof. Uczelni Politechnika Wrocławska Wydział Chemiczny Kierunek: Biotechnologia Specjalność: Biotechnologia Środowiska
X 2008 – X 2013 29 I 2014	DOKTOR INŻYNIER Data uzyskania stopnia doktora „ Wykorzystanie węgla brunatnego jako źródła materii organicznej i substancji mineralnych w nawożeniu ” Promotor: prof. dr hab. inż. Józef Hoffmann Politechnika Wrocławska Wydział Chemiczny Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych (obecnie Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych) Dziedzina: Nauki techniczne Dyscyplina: Technologia Chemiczna Specjalność: Technologie Środowiskowe

3. INFORMACJA O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH

ZATRUDNIENIA	
1 VIII 2005 – 30 IX 2005 1 VII 2006 – 30 IX 2006	Laboratorium Chemiczne Działu Kontroli Jakości w zakładzie pian poliuretanowych Orion Sp. z o.o. (od 2022 roku Selena Industrial Technologies sp. z o.o. Oddział 1 w Dzierżoniowie, która jest częścią Grupy Selena) ul. Pieszycza 4, 58-200 Dzierżoniów - zatrudnienie, stanowisko: laborant
22 IX 2011 – 30 IX 2015	ASYSTENT NAUKOWO-DYDAKTYCZNY Politechnika Wrocławska Wydział Chemiczny Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych (obecnie Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych)
1 X 2015 – NADAL	ADIUNKT NAUKOWO-DYDAKTYCZNY Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny od 2015 do 2019 Zakład Technologii i Procesów Chemicznych od 2019 Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych
6 VII 2016 – 30 IV 2017	Urlop macierzyński/rodzicielski

STAŻE I PRAKTYKI¹

1 MIESIĄC (w trakcie trwania projektu 2010-2012 r.)	LUVENA S.A. ul. Romana Maya 1, 62-030 Luboń
1 MIESIĄC (1.08.2013-31.08.2013 r.)	Grupą Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn Sp. Akcyjna, ul. Mostowa 30A, 47-220 Kędzierzyn-Koźle (Jednostka Produkcyjna Nawozy – Wydział Saletrzaku, Wydział Amoniak, Jednostka Usług Laboratoryjnych – Laboratorium Amoniak i Kwasu Azotowego)
1 MIESIĄC (w trakcie trwania projektu 2013-2016 r.)	Andrzej Surowiak "B-I-P SERWIS" Przedsiębiorstwo usługowo-handlowe w spadku, Stawiszyńska 12/6, 62-800 Kalisz
3-TYGODNIE (w latach 2014-2015)	Zakłady Chemiczne „Siarkopol” Sp. z o. o., ul. Chemiczna 3, 39-400 Tarnobrzeg
1 MIESIĄC (w okresie od 04.10.2016 r. do 30.11.2016 r.)	Grupa Azoty S.A. Tarnów, ul. Kwiatkowskiego 8, 33-101 Tarnów
1 MIESIĄC (w latach 2017-2018)	Agro-Inwest Sp. z o.o., ul. Rozbrat 10/14/1, 00-450 Warszawa
1 MIESIĄC (w okresie od 02.04.2019 r. do 02.09.2019 r.)	ANWIL S.A., ul. Toruńska 222, 87-805 Włocławek
1 MIESIĄC (06.10.2020 - 06.11.2020 r.)	AMBIS College, Department of Security and Law, Prague, Czech Republic
2 MIESIĄCE (w okresie od 3.11.2021 r. do 31.12.2022 r.)	A&M INVESTING Spółka z ograniczoną odpowiedzialnością Spółka komandytowo-akcyjna, Solec 24/90, 00-403 Warszawa
1 MIESIĄC (w okresie od 25.04.2022 r. do 25.08.2022 r.)	Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn Sp. Akcyjna, ul. Mostowa 30A, 47-220 Kędzierzyn-Koźle

¹ Odbyte staże i praktyki zostały potwierdzone w oświadczeniach (Załącznik 5_Skany oświadczeń o odbytych stażach i praktykach)

4. WYKAZ i OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, o KTÓRYCH MOWA w ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY z DNIA 20 LIPCA 2018 R. PRAWO o SZKOLNICTWIE WYŻSZYM i NAUCE (DZ. U. z 2021 R. POZ. 478 z PÓŹN. ZM.)

Podstawą ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego w dziedzinie **nauk inżynieryjno-technicznych**, w dyscyplinie **inżynieria chemiczna** jest zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.) osiągnięcie **pt.: „Nowatorskie rozwiązania technologiczne w przemyśle nawozowym w ujęciu zasobooszczędnej gospodarki o obiegu zamkniętym”**, na które składają się: **monotematyczny cykl 12 artykułów naukowych** zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2b Ustawy oraz **5 patentów** w ramach spójnych tematycznie oryginalnych osiągnięć projektowych i technologicznych zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2c Ustawy. Tabela 1 przedstawia **wykaz prac stanowiących monotematyczny cykl artykułów naukowych** (oznaczone symbolem **A**), tabela 2 **wykaz spójnych tematycznie patentów** (oznaczone symbole **AA**), a szczegółowe ich omówienie przedstawiłam w rozdziale **4.2.** autoreferatu.

Tabela. 1. Wykaz prac stanowiących monotematyczny cykl artykułów naukowych

Nr	Autorzy ²	Tytuł	Czasopismo	IF (Rok)	Punkty MNiSW ³
A. Oryginalne prace twórcze z listy JCR (w kolejności ukazywania się w czasopismach)					
[A1]	M. Huculak-Mączka [☒] K. Hoffmann E. Klem J. Hoffmann	Możliwości wykorzystania odpadowej wełny mineralnej w rolnictwie	Przemysł Chemiczny 2014, 93/6, 1029-1032	0.399 (2014) 0.490 (2023)	15 70
[A2]	M. Huculak-Mączka [☒] J. Hoffmann K. Hoffmann	Evaluation of the possibilities of using humic acids obtained from lignite in the production of commercial fertilizers	Journal of Soils and Sediments 2018, 18/8, 2868-2880	2.669 (2018) 3.536 (2023)	30 100
[A3]	M. Huculak-Mączka [☒] J. Hoffmann K. Hoffmann	Evaluation of the possibilities of using humic acids obtained from lignite in modern water treatment	Desalination and Water Treatment 2018, 134, 296-304	1.234 (2018) 1.273 (2023)	20 100
[A4]	J. Zieliński M. Huculak-Mączka M. Porwoł M. Kaniewski D. Nieweś K. Hoffmann [☒]	Badania oczyszczania surowego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego	Przemysł Chemiczny 2019, 98/7, 1134-1138	0.485 (2019/2023)	70
[A5]	M. Huculak-Mączka M. Porwoł M. Braun-Giwierska J. Zieliński E. Klem-Marciniak K. Hoffmann [☒]	Zastosowanie kwasu nitrylotris(metylofosfonowego) jako czynnika kompleksującego jony manganu w układach nawozowych	Przemysł Chemiczny 2019, 98/9, 1485-1488	0.485 (2019/2023)	70

² Wyjaśnienie mojego wkładu merytorycznego do każdego artykułu znajduje się w rozdziale I.2 w Załączniku 3. Udziały poszczególnych autorów w powstaniu publikacji zostały wskazane w załączonych oświadczeniach (Załącznik 6_ Skany oświadczeń współautorów publikacji)

³ Źródło w latach 2010-2017: <http://www.punktacjczasopism.pl>, po 2017: <https://wykazy.net.pl/>

[☒] Autor korespondencyjny

[A6]	J. Zieliński [☒] M. Huculak-Mączka M. Kaniewski D. Nieweś K. Hoffmann J. Hoffmann	Kinetic modelling of cadmium removal from wet phosphoric acid by precipitation method	Hydrometallurgy 2019, 190, 105157	3.338 (2019)	140
	4.217 (2023)			140	
[A7]	E. Klem-Marciniak M. Huculak-Mączka J. Hoffmann K. Hoffmann [☒]	Badania stopnia skompleksowania jonów cynku przez wybrane czynniki chelatujące	Przemysł Chemiczny 2020, 99/8, 1218-1221	0.464 (2020)	70
	0.490 (2023)			70	
[A8]	M. Huculak-Mączka D. Nieweś M. Braun-Giwerska K. Hoffmann J. Hoffmann [☒]	Evaluation of the efficiency of humic substances adsorption on activated carbon in ultrasound assisted process	Desalination and Water Treatment, 2020, 199, 49-56	1.254 (2020)	100
				1.273 (2023)	100
[A9]	M. Huculak-Mączka [☒]	Evaluation of the removal potential of fulvic acids after ultrasounassisted extraction of humic substances from peat	Desalination and Water Treatment 2020, 199, 84-98	1.254 (2020)	100
				1.273 (2023)	100
[A10]	J. Zieliński [☒] M. Huculak-Mączka M. Porwoł K. Hoffmann J. Hoffmann	Removal of metal ions on activated carbon from aqueous solutions in the presence of nitrilotri(methylphosphonic acid)	Desalination and Water Treatment 2020, 199, 307-313	1.254 (2020)	100
				1.273 (2023)	100
[A11]	E. Klem-Marciniak [☒] M. Huculak-Mączka K. Marecka K. Hoffmann J. Hoffmann	Chemical stability of the fertilizer chelates Fe-EDDHA and Fe-EDDHA over time	Molecules 2021, 26, 7, 1933	4.927 (2021/2023)	140
[A12]	D. Nieweś [☒] M. Huculak-Mączka [☒] M. Braun-Giwerska K. Marecka A. Tyc M. Biegun K. Hoffmann J. Hoffmann	Ultrasound-Assisted Extraction of Humic Substances from Peat: Assessment of Process Efficiency and Products' Quality	Molecules 2022, 27, 11, 3413	4.927 (2021/2023)	140

Tabela. 2. Wykaz patentów

Nr	Autorzy ⁴	Tytuł	Nr patentu (zasieg)	Rok
AA Patenty				
[AA1]	J. Hoffmann, M. Huculak-Mączka , D. Nieweś, K. Hoffmann, E. Klem-Marciniak, J. Zieliński, M. Kaniewski, M. Braun-Giwerska, M. Biegun	Sposób otrzymywania funkcjonalnych produktów humusowych z naturalnych surowców organicznych <hr/> <i>Tożsame zgłoszenie międzynarodowe obecnie procedowane WO2022025779A1 – A method for the production of functional humic and fulvic products from natural organic raw materials</i>	PL241814 B1 (patent krajowy)	2022

⁴ Udziały poszczególnych twórców patentów na wynalazki zostały wskazane w załączonych dokumentach patentowych (Załącznik_7_Skany oryginałów kart zgłoszenia wynalazku z udziałami Twórców do Urzędu Patentowego RP)

[AA2]	<p>J. Hoffmann, J. Korzeniowska*, E. Stanisławska-Glubiak*, K. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, D. Popławski, E. Klem-Marciniak, W. Józwiak**, G. Wiśniewska**, G. Wysocki**</p> <p>*Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa, Państwowy Instytut Badawczy, Puławy **Grupa INCO Spółka Akcyjna, Warszawa</p>	Granulowany nawóz fosforowy oraz sposób jego wytwarzania	PL234417 B1 (patent krajowy)	2019
[AA3]	<p>J. Hoffmann, J. Korzeniowska*, E. Stanisławska-Glubiak*, K. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, D. Popławski, E. Klem-Marciniak, W. Józwiak**, G. Wiśniewska**, G. Wysocki**</p> <p>*Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa, Państwowy Instytut Badawczy, Puławy **Grupa INCO Spółka Akcyjna, Warszawa</p>	Granulowany nawóz organiczno-mineralny oraz sposób jego wytwarzania	PL234562 B1 (patent krajowy)	2019
[AA4]	<p>J. Hoffmann, E. Klem-Marciniak, Tomasz K. Olszewski, K. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, J. Zieliński, M. Kaniewski, M. Braun-Giwerska, M. Klakocar-Ciepacz</p>	Sposób wytwarzania kwasu etylenodiamino-N,N'-bis(2-hydroksyfenylooctowego) EDDHA oraz chelatów na jego bazie	PL240991 B1 (patent krajowy)	2022
[AA5]	<p>J. Hoffmann, E. Klem-Marciniak, Tomasz K. Olszewski, K. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, J. Zieliński, M. Kaniewski, M. Braun-Giwerska, M. Klakocar-Ciepacz</p>	Sposób wytwarzania kwasu etylenodiamino-N,N'-di[(2-hydroksy-5 sulfofenylo)octowego] EDDHSA oraz chelatów na jego bazie	PL242328 B1 (patent krajowy)	2022

4.1. Opis problemu badawczego

Wszystkie podjęte przeze mnie przedsięwzięcia zatytułowane „**Nowatorskie rozwiązania technologiczne w przemyśle nawozowym w ujęciu zasobooszczędnej gospodarki o obiegu zamkniętym**”, będące podstawą o ubieganie się o stopień naukowy doktora habilitowanego w dziedzinie **nauk inżynieryjno-technicznych**, w dyscyplinie **inżynieria chemiczna** motywowane są aktualną koniecznością zabezpieczenia podstawowych potrzeb żywnościowych zwiększającej się populacji ludności w kontekście zmniejszającej się dostępności surowców nieodnawialnych przy uwzględnieniu uwarunkowań prawno-socjologicznych [1-6]. **W badaniach jako cel nadrzędny uwzględniłam ideę ciągłego doskonalenia technologii, mających na celu zwiększenie wydajności i jakości produktu, efektywności zużycia surowców nieodnawialnych, odpadów i energii oraz kompleksowej analizy procesów produkcyjnych z uwzględnieniem monitoringu obciążenia środowiska.**

Idea często wykorzystywanego w funkcjonowaniu europejskich przedsiębiorstw modelu gospodarki linearnej, opierającej się na zasadzie „weź – wyprodukuj – zużyj – wyrzucić” okazała się nieracjonalna. W związku z ciągłym wzrostem wydobycia surowców, zwiększającą się emisją gazów cieplarnianych, utratą bioróżnorodności i deficytem wody koniecznym jest przyspieszenie procesu przechodzenia na model regeneracyjnego wzrostu, w którym minimalizuje się zużycie surowców i wielkość odpadów oraz emisję i utraty energii poprzez tworzenie zamkniętej pętli procesów [7, 8]. W tym zasobooszczędnym modelu odpady z jednych procesów są wykorzystywane jako surowce dla innych, co oznacza jednocześnie zmniejszenie śladu konsumpcyjnego i zwiększenie wskaźnika wykorzystania materiałów przy zachowaniu równie wysokiej jakości i czystości produktu. **Uzyskane przeze mnie wyniki badań oraz opracowane z moim udziałem technologie odzwierciedlają w pełni propagowaną ideę regeneracyjnego wzrostu i są zgodne z kryteriami gospodarki o obiegu zamkniętym. Rysunek 1** przedstawia główną ideę koncepcji i realizacji osiągnięcia habilitacyjnego.

Istotnym kierunkiem, do którego zmierza prawodawstwo europejskie jest dążenie do budowy gospodarki o obiegu zamkniętym, maksymalizacji wykorzystania odpadów jako odpowiednika surowców oraz ograniczenie negatywnego oddziaływania na środowisko wytwarzanych produktów. Wytyczne dla zrównoważonych produktów zostały sformułowane w Komunikacie Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów i stanowią podstawę strategii na rzecz neutralnej dla klimatu, zasobooszczędnej i konkurencyjnej gospodarki opisanej w Europejskim Zielonym Ładzie [9]. Idea ta w Polsce ściśle powiązana jest z wytycznymi dla sektora innowacyjnych środków produkcji rolniczej i bezpośrednio koresponduje z Krajowymi Inteligentnymi Specjalizacjami - KIS 2: VI. Nawozy organiczne i mineralne, środki ochrony roślin i regulatory wzrostu [10]. **Celem jest wytwarzanie wysokiej jakości, funkcjonalnych i bezpiecznych dla środowiska produktów, które są bardziej wydajne i przystępne cenowo.**

TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA HABILITACYJNEGO

**„Nowatorskie rozwiązania technologiczne w przemyśle nawozowym
w ujęciu zasobooszczędnej gospodarki o obiegu zamkniętym”**

KRYTERIA DOBORU ROZWIĄZAŃ PROCESOWYCH I PRODUKTOWYCH

Baza surowcowa:

- węgiel brunatny,
- torf,
- fosforyty o niskiej jakości,
- kwas fosforowy techniczny,
- komponenty organiczne,
- odpadowa biomasa organiczna,
- chelaty mikroelementowe,
- komponenty N, P, K, AN (w tym z odzysku),
- odpadowa ogrodnicza wełna mineralna,
- ekstrakt po przetwarzaniu wełny mineralnej i poekstrakcyjna wełna mineralna.

INNOWACYJNOŚĆ PROCESOWO-TECHNOLOGICZNA I PRODUKTOWA JAKO NARZĘDZIE GOSPODARKI O OBIEGU ZAMKNIĘTYM (GOZ)

Kryteria doboru:

- dążenie do utrzymania komponentów i materiałów w obiegu zamkniętym,
- efektywniejsze wykorzystanie istniejących zasobów (racjonalne wykorzystanie surowców nieodnawialnych),
- wykorzystanie surowców o niższej jakości przy zachowaniu równie wysokiej jakości i czystości produktu,
- minimalizowanie strat materiałowych i energetycznych,
- zwrot odzyskanych zasobów biologicznych do biosfery,
- minimalizacja wytwarzanych odpadów m.in. poprzez odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie ich w innym cyklu produkcyjnym,
- waloryzacja odpadów i odzysk cennych komponentów,
- intensyfikacja/optimalizacja procesu wytwórczego uwzględniająca aspekty ekonomiczne i ekologiczne,
- nadawania produktowi końcowemu odpowiednich cech jakościowych i właściwości użytkowych,
- analiza procesów produkcyjnych z uwzględnieniem monitoringu obciążenia środowiska,
- ograniczenie negatywnego oddziaływania na środowisko wytwarzanych produktów,
- analiza cyklu życia produktu,
- próśrodowiskowa dywersyfikacja produktowa.

ROZWIĄZANIA PODNOSZĄCE PRODUKTYWNOŚĆ I WYDAJNOŚĆ PRODUKCJI ROLNICZEJ

Rysunek 1. Schemat idei koncepcji i realizacji osiągnięcia habilitacyjnego.

Silne uzależnienie produkcji nawozów mineralnych od importu niezbędnych, nieodnawialnych surowców mineralnych i energii prowadzi do dużych wahań cen, a to stwarza konieczność ograniczenia ich stosowania przez producentów rolnych. Stosowanie nawozów jest niezbędne do otrzymania wysokich i wartościowych plonów. W sytuacji dynamicznego wzrostu zaludnienia globu ziemskiego oraz narastającej presji na produkcję coraz większej ilości żywności, nawożenie ma tym większe znaczenie. Przy braku możliwości regulowania powierzchnią areалу produkcji roślinnej oraz w sytuacji zwiększających się upraw bioenergetycznych, zwiększenie efektywności stosowanych nawozów mineralnych jest kwestią priorytetową współczesnego przemysłu nawozowego. Jednym ze sposobów jest stosowanie preparatów mineralnych w obecności składników organicznych, w tym w organicznych materiałach odpadowych. **Wpływają na to zmiany w prawie unijnym (Zmiana Rozporządzenia (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów), uwzględniające nawozy organiczne w obrocie unijnym, konieczność podnoszenia zawartości próchnicy w glebie oraz postępowanie zgodnie z zasadami zrównoważonego rolnictwa i gospodarki biocykularnej. Jest to temat jak najbardziej aktualny.** Nowe Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady Europy (UE) 2019/1009 promujące zwiększenie wykorzystania materiałów organicznych i bioodpadów w produkcji nawozów organicznych i organiczno-mineralnych obowiązuje w całości od 16 czerwca 2022 roku [11]. **Mając na uwadze współczesne wymagania związane z ochroną środowiska starałam się zatem na każdym etapie procesu technologicznego, a także w składach produktów uwzględniać aspekty śladu środowiskowego.**

Biorąc pod uwagę zrównoważone nawożenie, konieczność zwiększenia efektywności nawozów mineralnych, obniżenia ich zużycia, a jednocześnie uwzględniając potrzebę racjonalnego gospodarowania surowcami, **opracowanie nowych receptur opartych na organiczno-mineralnych połączeniach, wykorzystujących innowacyjne komponenty, materiały organiczne, bioodpady i zasoby wtórne, jest zgodnie z aktualnymi wytycznymi UE [11-18].** Podjęte przeze mnie przedsięwzięcia zostały opracowane kompleksowo uwzględniając zastosowanie surowców naturalnych, technicznych i odpadowych o określonej jakości i czystości. **Jako surowce i półprodukty, istotne w moim osiągnięciu,** stosowałam: węgiel brunatny, torf, fosforyty, kwas fosforowy techniczny, ekstrakt po przetwarzaniu wełny mineralnej z użyciem kwasu fosforowego i innych ekstrahentów, odpadową wełnę mineralną, komponenty N, P, K, AN (w tym jako komponenty wtórne – odzyskane), chelaty mikroelementowe, odpadową biomasę organiczną.

W ramach proponowanych, podnoszących produktywność i wydajność produkcji rolniczej, innowacyjnych produktów i procesów technologicznych w ujęciu idei zasobooszczędnej gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ), materię treściową zaprojektowanego osiągnięcia ujęłam w 3 **merytorycznie spójnych** ze sobą etapach w zgodzie z kryteriami wskazanymi w idei koncepcji i realizacji osiągnięcia habilitacyjnego (**Rysunek 1**).

1) Modernizacja procesów wytwórczych nawozów mineralnych oraz mineralno-organicznych z wykorzystaniem nowych lub odzyskanych komponentów, materiałów organicznych i odpadów. Wiodącą tematyką realizowaną w ramach mojej aktywności naukowej i działalności projektowo-technologicznej **były zagadnienia związane z wykorzystaniem niksooenergetycznych materiałów węglonośnych jako źródła substancji humusowych w technologiach humusowych produktów użytecznych [19, 20], w myśl zrównoważonej strategii produkcji i konsumpcji surowców nieodnawialnych**

oraz polityki nakierowanej na ich pozaenergetyczne wykorzystanie. Jest to zgodne z dążeniem do utrzymania surowców w obiegu zamkniętym poprzez odzyskiwanie ich z odpadów i tworzenie z nich nowych produktów, a także w kontekście śladu środowiskowego. Właściwości kompleksujące naturalnych substancji humusowych czy syntetycznych czynników chelatujących zwiększa efektywność działania zawartych w nawozach składników pokarmowych, a same w sobie stanowią cenne komponenty w wielu gałęziach przemysłu, w tym w remediacji środowiska czy odzysku jonów metali [21]. Ważnym zagadnieniem podejmowanym w ramach mojej aktywności naukowo-badawczej była tematyka dotycząca **poszukiwania nowych czynników kompleksujących wytworzonych z wykorzystaniem nowych i zmodernizowanych metod ich syntezy**, które charakteryzowałyby się korzystnymi zdolnościami kompleksującymi oraz z uwagi na wysoki stopień biodegradacji byłyby przyjazne dla środowiska naturalnego. Szczegółowy opis moich osiągnięć z tego zakresu został przedstawiony w rozdziale 4.2.1.

OSIĄGNIĘCIE HABILITACYJNE: A2, A3, A5, A7, A11, A12; AA1, AA4, AA5

- 2) **Wykorzystanie surowców wtórnych lub o niższej jakości do produkcji nowych, proekologicznych produktów o określonej czystości i właściwościach użytkowych.** Modyfikacja dotychczasowych technologii otrzymywania środków produkcji rolniczej zgodnie z aktualnymi wytycznymi UE, powinna uwzględnić problematykę wykorzystania w nich surowców wtórnych i/lub o niższej jakości oraz uzyskiwania produktów i półproduktów o określonej ilości i rodzaju zanieczyszczeń. Z uwagi na limitowaną zawartość kadmu (Cd) oraz przyswajalne formy fosforu (P) w produktach nawozowych podjęta przeze mnie tematyka **dotyczyła oczyszczania kwasu fosforowego jak również sposobu zwiększania dostępności fosforu (P) dla roślin w surowcu, który uznawany jest za materiał krytyczny, z tzw. najwyższym ryzykiem podaży** [22]. Kompleksowa analiza procesów produkcyjnych (w tym sposobów granulacji kompozycji w kontekście ochrony środowiska i właściwości użytkowych) i jakości komponentów nawozowych, z uwzględnieniem możliwości wykorzystania ich łącznie z procesami zagospodarowania organicznych materiałów odpadowych, wpisuje się w wytyczne prawodawstwa europejskiego. Biorąc pod uwagę zwiększające się koszty komponentów nawozowych prace dotyczyły również **procesu odzysku cennych makro- i mikroelementów jako wtórnych komponentów nawozowych**, w szczególności w kontekście zagospodarowania uciążliwego odpadu, jakim jest pouprawowa wełna mineralna [23, 24] i wykorzystania stałej poekstrakcyjnej pozostałości w produkcji mineralno-organicznych podłoży uprawowych. Kontynuacja opisu moich osiągnięć z tego zakresu znajduje się w rozdziale 4.2.2.

OSIĄGNIĘCIE HABILITACYJNE: A1, A4, A6; AA2, AA3

- 3) **Kontrola efektu następczego wytwarzanych produktów, migracji zanieczyszczeń w środowisku i odpowiedzialnego rozwoju.** W odpowiedzi na regulacje prawne dotyczące ochrony środowiska konieczne jest wdrażanie rozwiązań, które uwzględniają konieczność zapobiegania zanieczyszczeń już w fazie projektowania zrównoważonych, bezpiecznych dla środowiska produktów. Osiągnięcie obranych celów proekologicznych, wymaga dokonania kompleksowej analizy procesów produkcyjnych i racjonalnej oceny ich wpływu jako środowiskowego efektu następczego. Skutki wprowadzenia do obiegu

substancji humusowych i możliwości ich usuwania z wody to niezwykle ważne aspekty obecnej ekoinnowacyjnej polityki. Obszarem badawczym, którego się podjęłam były zatem nie tylko zagadnienia wpływu metody otrzymywania preparatów humusowych na skuteczność ich ekstrakcji, ale również na ilość i jakość uzyskiwanej hydrofobowej frakcji kwasów fulwowych i wpływu ich obecności na dalszy proces oczyszczania wody. Naturalnym następstwem podjętej problematyki było **poszukiwanie rozwiązań umożliwiających wykorzystanie cennych właściwości substancji humusowych czy kompleksotwórczych kwasu nitrilotris(metylofosfonowego) do usuwanie zanieczyszczeń z wody jako środowiskowej dywersyfikacji produktowej tych związków**. Kontynuacja opisu moich osiągnięć z tego zakresu znajduje się w rozdziale 4.2.3.

OSIĄGNIĘCIE HABILITACYJNE: A8, A9, A10

4.2. Omówienie osiągnięć naukowych, projektowych i technologicznych

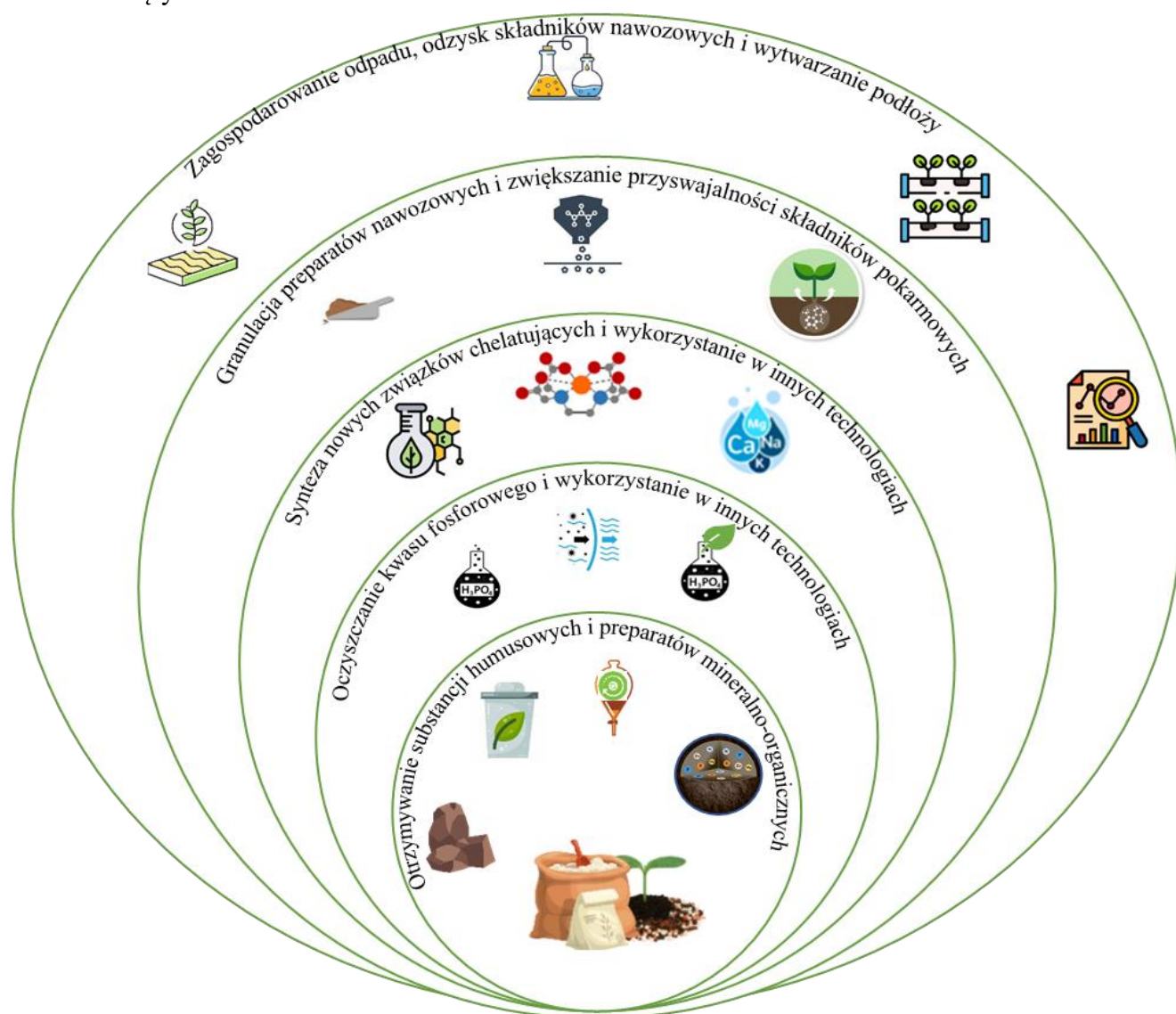
Cykl artykułów naukowych (**Tabela 1 – Rozdział 4**) wchodzących w skład prezentowanych osiągnięć [A1-A12] pt.: „**Nowatorskie rozwiązania technologiczne w przemyśle nawozowym w ujęciu zasobooszczędnej gospodarki o obiegu zamkniętym**” jest spójny tematycznie z uzyskanymi patentami [AA1-AA5] z tego zakresu jako wymiernego efektu współpracy z przemysłem i wyszczególnionymi w **tabeli 2** autoreferatu i wpisuje się w koncepcję osiągnięcia habilitacyjnego przedstawioną na **rysunku 1**.

Przedstawienie profilu podjętych przeze mnie zagadnień w krajowych czasopismach jest celowym działaniem, pozwalającym potencjalnym firmom na zapoznanie się z wynikami badań ukierunkowanymi na realia branży chemicznej. **Potencjał naukowo-badawczy przedstawionych prac naukowych jest dużym, moim wkładem w rozwój nowych, specjalistycznych i innowacyjnych, przyjaznych dla środowiska technologii nawozowych.**

Z drugiej strony podjęte przeze mnie, we współpracy z polskimi podmiotami gospodarczymi, przedsięwzięcia projektowo-technologiczne ze względu na klauzulę poufności, chociaż ściśle związane z tematem autoreferatu, nie mogły być ujawnione w ogólnodostępnych artykułach naukowych i stać się przedmiotem omawianego cyklu publikacji.

Ze względu na potencjał aplikacyjny prowadzonych badań, wykraczające poza realizowane przeze mnie prace objęte tajemnicą handlową, uzyskane wyniki były publikowane ze szczególnym uwzględnieniem cenionego w polskiej branży chemicznej czasopisma **Przemysł Chemiczny**, ale również w czasopismach o zasięgu międzynarodowym: **Journal of Soils and Sediments, Desalination and Water Treatment, Hydrometallurgy czy Molecules**. Przedstawiony cykl zawiera 12 artykułów znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR), o sumarycznym współczynniku wpływu **Impact Factor (w latach wydania publikacji) wynoszącym 22,690** oraz liczbie punktów **MNiSW 995**. W wymienionych publikacjach 5 razy jestem autorem do korespondencji, a 6 razy pierwszym autorem w tym jedna z prac jest monoutorska. **Według Web of Science liczba cytowań bez autocytowań dla ujętych w cyklu publikacji wynosi 63, a według Google Scholar sumarycznie to 88**. W skład wyszczególnionych osiągnięć projektowo-technologicznych wchodzi również **5 patentów krajowych w tym 1 obecnie procedowane zgłoszenie międzynarodowe** będące tożsame z wynalazkiem objętym już ochroną przez Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej. Szczegółowe dane naukometryczne zostały przedstawione w **rozdziale IV – Informacje Naukometryczne - Załącznik 3**.

Moja współpraca, w zakresie nowatorskich rozwiązań technologicznych w ujęciu zasobooszczędnej gospodarki o obiegu zamkniętym, z przedsiębiorstwami z branży nawozowej, pozwoliła **na opracowanie projektów technologicznych objętych ochroną patentową i przygotowanych do komercjalizacji oraz przedstawienie nowych aspektów naukowych o charakterze poznawczym, podnoszących znaczenie produktywności i wydajności produkcji rolniczej**. Wytwarzanie wysokiej jakości, proekologicznych środków produkcji rolniczej z dostępnych zasobów, wymagały działania na wszystkich etapach cyklu ich życia: od wydobycia lub pozyskania surowca, poprzez projektowanie produktu, niskoemisyjną produkcję ze zwiększonym wykorzystaniem surowców wtórnych i zmniejszonym zużyciem energii, eksploatację oraz końcową likwidację. **Rysunek 2** przedstawia podjęte przeze mnie zagadnienia/problematykę w kontekście rozwiązań technologicznych w przemyśle nawozowy w ujęciu zasobooszczędnej gospodarki o obiegu zamkniętym.



Rysunek 2. Sposób realizacji poszczególnych zadań osiągnięcia w ujęciu zasobooszczędnej gospodarki o obiegu zamkniętym.

Zagadnienia podejmowanych przedsięwzięć projektowo-technologicznych i naukowych wraz z ich wzajemnymi powiązaniem wpisują się w strategię neutralności środowiskowej na poziomie racjonalnego wykorzystania surowców nieodnawialnych, ekoinnowacyjnych rozwiązań pozwalających na waloryzację odpadów, optymalizacji/intensyfikacji procesu produkcyjnego czy nadawania produktowi końcowemu odpowiednich cech jakościowych i właściwości użytkowych.

4.2.1. Modernizacja procesów wytwórczych nawozów mineralnych oraz mineralno-organicznych z wykorzystaniem nowych lub odzyskanych komponentów, materiałów organicznych i odpadów.

W obecnej sytuacji, wyjątkowo wysokich cen i problemów z dostępnością nawozów mineralnych, poszukuje się sposobu na obniżenia ich zużycia przy jednoczesnym zwiększeniu efektywności ich działania. Substancja organiczna stanowi jeden z podstawowych czynników decydujących o większości właściwości gleby i przemianach w niej zachodzących. Bezpośrednie oddziaływanie substancji organicznej na środowisko glebowe związane jest z ilością i budową zawartych w niej substancji humusowych [25-27]. Struktura chemiczna tych związków i zawartość reaktywnych grup funkcyjnych umożliwia tworzenie różnego rodzaju połączeń mineralno-organicznych. Możliwość powstawania wiązań pomiędzy związkami humusowymi a składnikami pokarmowymi, zapobiega wymywaniu ich w głąb profilu glebowego, ułatwia ich migrację, a w konsekwencji może zwiększać efektywność działania nawozów. Związki te są również czynnikiem regulującym właściwości fizyczne gleby takie jak: struktura, pojemność wodna, pojemność sorpcyjna i zdolność buforowa [28-34]. Organiczne ligandy, jakimi są kwasy humusowe, są również cenne ze względu na ochronę środowiska. Mogą unieruchamiać i unieszkodliwiać metale ciężkie i inne zanieczyszczenia, przyczyniając się istotnie do procesu detoksykacji gleb [35].

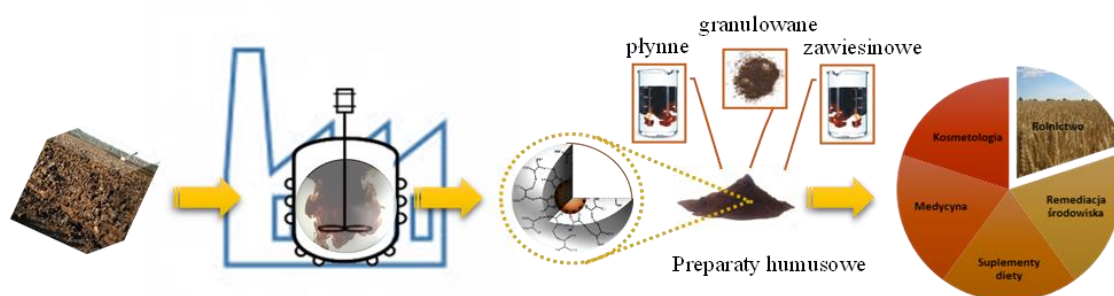
Ze względu na liczne, cenne właściwości substancji humusowych, preparaty otrzymane z alternatywnych materiałów organicznych będących ich bogatym źródłem, znajdują wiele rozmaitych zastosowań, przede wszystkim w rolnictwie, ale również w farmacji, medycynie i szeroko rozumianym przemyśle spożywczym do komponowania żywności funkcjonalnej (**Rysunek 3**) [36, 37]. **Recykling organicznych surowców o niskim stopniu uwęglenia i kaloryczności, które niejednokrotnie są odpadem podczas ich eksploatacji, wpisują się w zrównoważoną strategię produkcji i konsumpcji zasobów zgodnie z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym.**

Najszerzej wykorzystywana jest frakcja kwasów huminowych jako źródła materii organicznej i substancji mineralnych w nawożeniu. Frakcja kwasów fulwowych najczęściej występuje jako składnik preparatów humusowych, ale może stanowić także odrębny produkt. Kwasy fulwowe charakteryzują się właściwościami antywirusowymi, antyoksydacyjnymi i przeciwzapalnymi, które umożliwiają ich zastosowanie jako komponentu substancji leczniczych czy suplementów diety [36, 37].

Substancje humusowe, w tym kwasy fulwowe w glebie mają znaczący wpływ na obieg w niej składników odżywczych ale również zanieczyszczeń. Ich obecność w środowisku ma więc dwojakie znaczenie, a tym samym skłania do poszukiwania rozwiązań umożliwiających wykorzystanie cennych właściwości substancji humusowych w różnych dziedzinach przemysłu **jako dywersyfikacja produktowa tych związków.**

W kontekście żywienia roślin, kwasy fulwowe o niższej masie cząsteczkowej, zawierające liczne grupy tlenowe, wpływają korzystnie na dyfuzję i gospodarkę jonową

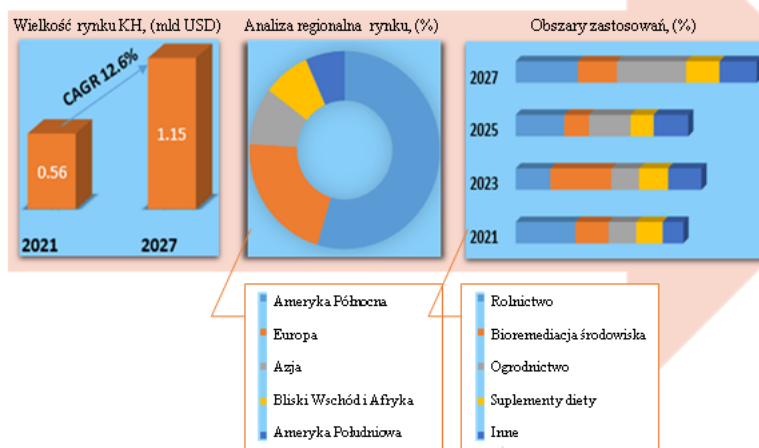
w roślinach [38]. Dodatkowo, aktywność kwasów fulwowych jest podobna do aktywności hormonów roślinnych, co może świadczyć o tym, że są one prekursorami lub związkami pośrednimi w ich tworzeniu [39]. W przypadku pierwiastków wykazujących w pewnych warunkach właściwości toksyczne np. glin czy też zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego jak metale ciężkie, substancje humusowe tworzą z nimi związki nierozpuszczalne lub trudnorozpuszczalne w wodzie. Ograniczona zostaje w ten sposób ich desorpcja do roztworu glebowego, a tym samym ich mobilność w glebie i możliwość pobrania przez rośliny [40, 41]. Szczególną rolę, w kontekście tworzenia się połączeń żelazoorganicznych odgrywają kwasy fulwowe. Powstałe kompleksy kwasów fulwowych i żelaza mają zdolność adsorpcji ołowiu i kadmu [42, 43].



Rysunek 3. Możliwości wykorzystania frakcji substancji humusowych z alternatywnych surowców organicznych.

Do źródeł substancji humusowych o znaczeniu przemysłowym zaliczamy surowce węglonośne o różnym stopniu karbonizacji jak: torf, leonardyty, węgiel brunatny, węgiel kamienny czy antracyt. W polskich realiach największy potencjał aplikacyjny jako standardowy surowiec w procesie otrzymywania substancji humusowych ma torf i węgiel brunatny oraz niskoenergetyczne odpady po ich wydobyciu. **Wykorzystanie materiałów węglowych o niskiej wartości energetycznej, ze względu na ich pokaźne zasoby i nacisk prawodawstwa europejskiego na efektywne wykorzystanie surowców nieodnawialnych poza energetyką, jest racjonalnym sposobem ich zagospodarowania i pożądanym kierunkiem rozwoju.**

Wielkość światowego rynku substancji humusowych została oszacowana na ponad 560 mln USD w 2021 r. i ciągle wzrasta (**Rysunek 4**). Rynek ten został podzielony na segmenty w oparciu o zastosowanie w rolnictwie, ogrodnictwie, ekologicznej bioremediacji, suplementach diety i innych. Przewiduje się, że w latach 2021-2027 średni wskaźnik rocznego wzrostu CAGR (z ang. Compound Annual Growth Rate) w tym sektorze wyniesie 12,6% [19]. Wśród licznych gałęzi przemysłu wykorzystujących substancje humusowe w swej produkcji, to rolnictwo stanowi o dynamicznym wzroście wartości tego sektora. Wartość obrotu produktami rolniczymi (z wyłączeniem ogrodnictwa) wytwarzanymi na bazie różnego rodzaju substancji humusowych stanowi ponad 50% przychodów globalnego przemysłu. **Rosnące znaczenie rolnictwa ekologicznego, w odpowiedzi na kwestie związane ze środowiskiem i bezpieczeństwem surowców (np. obecność metali ciężkich) w nawozach nieorganicznych przyczynia się do popytu na produkty humusowe.**



Rysunek 4. Globalny rynek substancji humusowych w latach 2021-2027.

Liczne możliwości zastosowania substancji humusowych determinują poszukiwanie skutecznych metod ich otrzymywania. Możliwość produkcji substancji humusowych w celu otrzymania produktów użytecznych o różnym zastosowaniu, wymaga przeprowadzenia szeregu doświadczeń dotyczących wydajności procesu ich ekstrakcji oraz badań doboru optymalnych parametrów pozwalających na zachowanie bioaktywnej struktury i właściwości fizykochemicznych. **Idea otrzymywania produktów humusowych z krajowych surowców węglonośnych zmierza do pogodzenia ze sobą rozwoju gospodarczego z racjonalnym zagospodarowaniem odpadów przemysłu górniczego i globalną równowagą ekosystemów.**

Wiodącą tematyką realizowaną w ramach mojej działalności projektowo-technologicznej i aktywności publikacyjnej były zagadnienia związane z wykorzystaniem niskoenergetycznych materiałów węglonośnych jako źródła substancji humusowych w technologiach produktów użytecznych. Wymiernym efektem mojej pracy naukowej jest 5 publikacji z tego zakresu i dziedzin pokrewnych, zarówno w kontekście wytwarzania substancji humusowych, ich wykorzystania w różnych dziedzinach gospodarki [A2], [A3], [A12] ale również w kontekście oceny środowiskowej i oceny wpływu produktów humusowych na akwenty wodne [A8], [A9] jako efektu następczego opisanego w rozdziale 4.2.3 niniejszego autoreferatu – Załącznik 2.

W ostatniej dekadzie zauważalny jest dynamiczny wzrost produkcji i zróżnicowanie oferty asortymentowej produktów opartych na substancjach humusowych. Dostępne na rynku produkty otrzymane na bazie kwasów humusowych wykorzystuje się w rolnictwie, przemyśle farmaceutycznym, weterynaryjnym, budownictwie, a także w celach prośrodowiskowych do oczyszczania wody, usuwania zanieczyszczeń z gleby i innych.

Celem badań opisanych w artykułach: M. Huculak-Mączka, J. Hoffmann, K. Hoffmann, *Evaluation of the possibilities of using humic acids obtained from lignite in the production of commercial fertilizers*, *Journal of Soils and Sediments*, 2018, vol. 18, nr 8, s. 2868-2880 [A2] oraz M. Huculak-Mączka, K. Hoffmann, J. Hoffmann, *Evaluation of the possibilities of using humic acids obtained from lignite in modern water treatment*, *Desalination and Water Treatment*, 2018, vol. 134, s. 296-304 [A3], była ocena możliwości wykorzystania kwasów huminowych otrzymywanych z materiałów węglonośnych odpowiednio, jako innowacyjnego

komponentu nawozowego oraz w drugiej pracy jako potencjalnego sorbentu w uzdatnianiu wody.

Ważny ze względów poznawczych jest sam proces otrzymywania substancji humusowych. Na wydajność ekstrakcji i jakość pozyskanych frakcji ma wpływ szereg uwarunkowań procesowych. Optymalizacja parametrów może znacznie wpłynąć na intensyfikację i rodzaj otrzymanego produktu. Kluczowe znaczenie ma rodzaj oraz stężenie wykorzystanego ekstrahenta oraz charakter i postać organicznego materiału źródłowego.

Przy stosowaniu bardziej agresywnych ekstrahentów można oczekiwać większej wydajności procesu ekstrakcji. Istnieje jednakże ryzyko, że ich działanie może jednocześnie powodować częściową degradację struktury pozyskiwanych związków i cennych grup funkcyjnych oraz przyczynić się do zanieczyszczenia produktu końcowego związkami niepożądanymi. Mniej destrukcyjne ekstrahenty mogą natomiast powodować otrzymanie produktu o zakładanej jakości kosztem wydajności procesu.

W celu oceny właściwości otrzymanych preparatów kwasów huminowych jako potencjalnych produktów handlowych, w zależności od przyjętych parametrów procesu ekstrakcji, wykonano analizę spektrofotometryczną w zakresie UV-VIS, widma ^{13}C NMR i fluorescencyjne oraz różnicową analizę termiczną połączoną z termogravimetrią i spektrometrią mas. Wpływ ekstrahenta na właściwości sorpcyjne badanych kwasów huminowych określono analizując ich powierzchnię właściwą i zawartość aktywnych grup funkcyjnych. Mając na uwadze możliwości wiązania przez kwasy huminowe metali ciężkich dla serii badań sorpcji wybrano Cr(VI).

Na podstawie widm ^{13}C NMR i wyznaczonych powierzchni pod pikami w zakresie 0-95 ppm, stwierdzono, że w otrzymanych kwasach huminowych dominowały połączenia alifatyczne. Ich udział wahał się od 58,50% dla próbek otrzymanych przy użyciu 0,25 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ do 78,90% dla otrzymanych przy użyciu 0,1 M NaOH. Wszystkie badane preparaty charakteryzowały się z reguły prostą i niejednorodną molekularnie strukturą, o niewysokiej masie cząsteczkowej i niskiej aromatycznej polikondensacji. Jedynie kwasy huminowe otrzymane przy użyciu 0,1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, podobnie jak preparaty techniczne firmy Sigma-Aldrich odznaczały się pewną zawartością struktur ligninowych. Wszystkie uzyskane kwasy huminowe posiadały jednocześnie dużą powierzchnię właściwą, powyżej 370 m^2/g oraz znaczną zawartością grup funkcyjnych. Najwyższą sumaryczną zawartość grup funkcyjnych, około 8 mmol/g, stwierdzono dla kwasów huminowych otrzymanych z węgla brunatnego przy użyciu 0,1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Połączenia karboksylowe w badanych preparatach stanowiły od około 2% do 8,5%. Największą ilość C, w tego rodzaju połączeniach zawierały kwasy huminowe otrzymane przy użyciu roztworów KOH, a najmniejszą dla roztworów NaOH.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że badane preparaty huminowe, po wprowadzeniu do środowiska glebowego, będą odznaczać się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi, które warunkują wiele istotnych, zachodzących w glebie przemian fizykochemicznych. Najważniejsze z nich to udział w pobieraniu i transporcie składników pokarmowych oraz wiązanie (unieszkodliwianie) składników potencjalnie toksycznych, a także poprawa warunków wodno-powietrznych. Siła sorpcyjna składników organicznych, w tym przypadku kwasów huminowych pochodzących z węgla brunatnego, powinna mieć wpływ również na racjonalną gospodarkę składnikami mineralnymi pochodzenia nawozowego. **Właściwości badanych preparatów wskazują na możliwość ich wykorzystania również jako sorbentów w uzdatnianiu wody jako atrakcyjnego i niedrogiego rozwiązania w praktyce.** Konieczne jest jednakże ich uprzednie unieruchomienie na stałej matrycy, aby uniknąć wymywania substancji humusowych ze złoża,

w którym ich właściwości byłyby wykorzystywane. Ważne jest jednocześnie aby po ich usieciowaniu została zachowana ich bioaktywna struktura. **Rysunek 5** przedstawia zakres prac i wybrane wyniki opublikowane w pracach [A2], [A3] ujętych w cyklu publikacji wchodzących w skład prezentowanych osiągnięć.

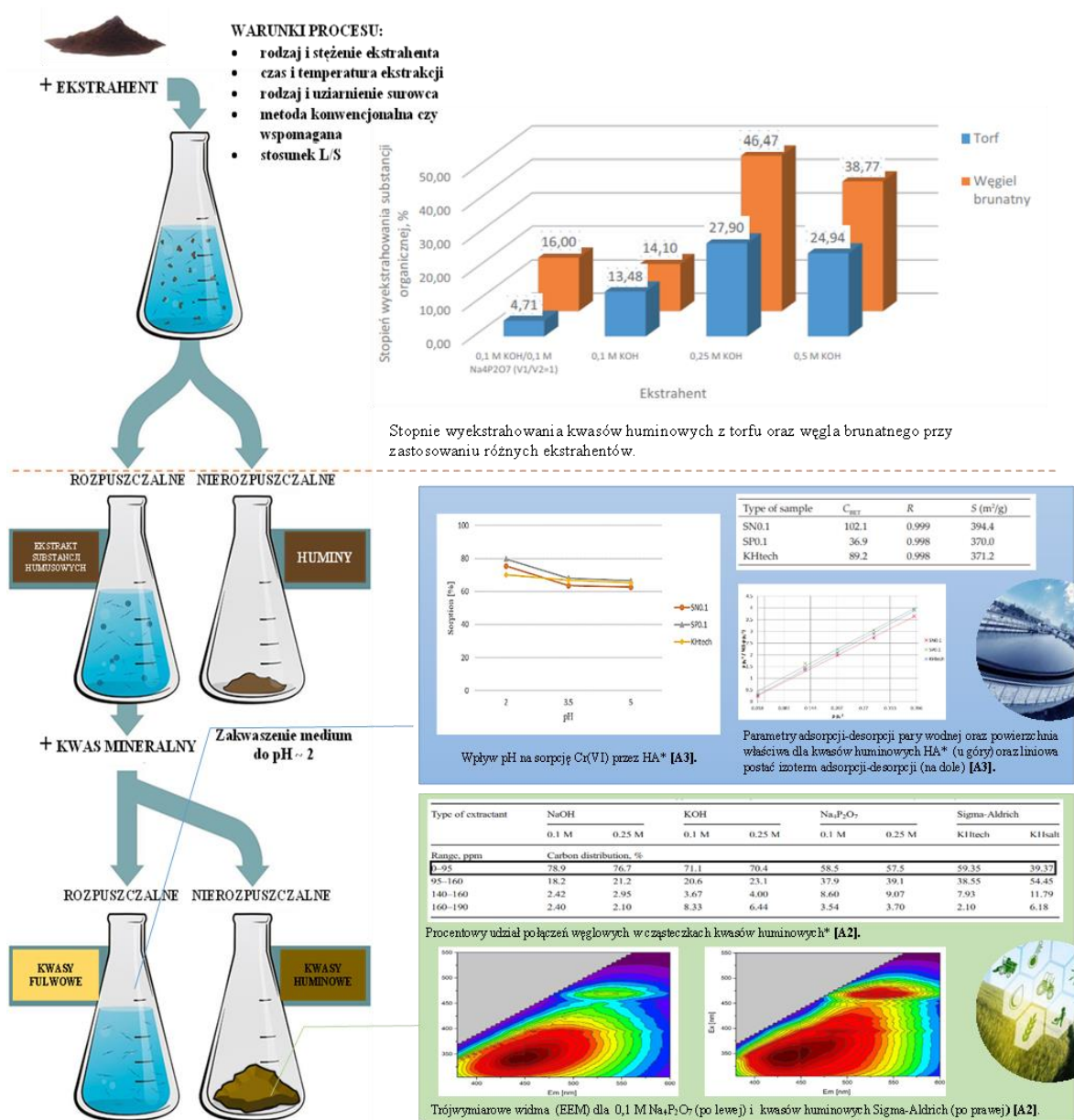
Zagadnienie wydajnej techniki pozyskiwania frakcji humusowych z materiałów węglonośnych, w myśl gospodarki o obiegu zamkniętym, musi zakładać maksymalne wykorzystanie niepełnowartościowego dla celów energetycznych surowca przy jednoczesnym zmniejszaniu produkcyjnych nakładów finansowych i neutralnym wpływie uzyskanych produktów na środowisko. Ważnym, następczym, środowiskowym aspektem stosowania preparatów humusowych a w szczególności kwasów fulwowych, jest kwestia ich migracji w środowisku gruntowo-wodnym. Jednym z obszarów badawczych, których się podjęłam były zagadnienia wpływu metody (tradycyjnej i wspomaganiej ultradźwiękami) otrzymywania preparatów humusowych na skuteczność ich ekstrakcji oraz ilość i jakość hydrofobowej frakcji kwasów fulwowych [A12] jak i wpływu na dalszy proces oczyszczania wody [A8], [A9] opisanych szczegółowo w **rozdziale 4.2.3.**

Przyjmuje się, że stosunek atomów węgla na hydrofobową grupę funkcyjną równy 6:1 odpowiada frakcji hydrofobowej. Zalicza się do niej kwasy huminowe i fulwowe, które jako duże cząsteczki zawierające wiele aromatycznych grup fenolowych i sprzężonych wiązań podwójnych mają ograniczone miejsce do wiązania się z cząsteczkami niewęglowymi. Frakcja transhydrofilowa zwykle posiada najwyższy udział grup karboksylowych i węglowodanów, natomiast frakcja hydrofilowa zawiera więcej węgla alifatycznych i karboksylowych oraz związków azotowych, taki jak węglowodany o niskiej masie cząsteczkowej, aminokwasy i białka [44-47].

W tym kontekście ważny jest dobór parametrów procesowych już na etapie wytwarzania substancji humusowych, by otrzymać przede wszystkim pożądaną frakcję hydrofobową, która po przedostaniu się do środowiska gruntowo-wodnego jest łatwiejsza do usunięcia z zastosowaniem konwencjonalnych metod uzdatniania wody.

Zastosowanie nowoczesnych technik wspomaganie ultradźwiękami jako prekursora intensyfikacji w metodach konwencjonalnych pozwala usprawnić oraz zmniejszyć koszty procesu i skrócić czas jego prowadzenia. Podczas przebiegu procesów wspomaganymi procesami fizycznymi ważne jest określenie wpływu parametrów procesowych na jakość uzyskiwanych frakcji humusowych, co było przedmiotem badań ujętych w publikacji [A12]:
D. Nieweś, M. Huculak-Mączka, M. Braun-Giwerska, K. Marecka, A. Tyc, M. Biegun, K. Hoffmann, J. Hoffmann, Ultrasound-Assisted Extraction of Humic Substances from Peat: Assessment of Process Efficiency and Products' Quality, Molecules 2022, 27, 11, 3413.

W powyższej pracy przedstawiono wyniki efektywności pozyskiwania substancji humusowych (SH) z torfu na drodze tradycyjnej ekstrakcji alkalicznej (TM) oraz ekstrakcji alkalicznej wspomaganiej ultradźwiękami (UAE). Określono wpływ czasu trwania procesu i natężenia ultradźwięków na efektywność ekstrakcji kwasów huminowych (KH) i kwasów fulwowych (KF). Zbadano ponadto skład frakcji kwasów fulwowych w zależności od rodzaju zastosowanego eluentu. Kwasy fulwowe rozdzielono na frakcje przy użyciu kolumn wypełnionych żywicą DAX-8. W tym procesie jako elenty zastosowano 0,1 M NaOH i 0,5 M NH₃·H₂O. Do oceny jakości poszczególnych frakcji kwasów fulwowych wykorzystano metody spektroskopowe (UV-Vis i FTIR). Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że zastosowanie w procesie ultradźwięków wpływa pozytywnie na efektywność ekstrakcji SH, zwłaszcza na zwiększenie ilości pożądanego frakcji hydrofobowej kwasów fulwowych (HPO).



Rysunek 5. Zakres prac i wybrane wyniki opublikowane w pracach [A2], [A3].

Zaobserwowano jednak negatywny wpływ nadmiernego wydłużenia i natężenia ultradźwięków (około 400 mW·cm⁻²) na efektywność ekstrakcji HPO eluowanej 0,1 M roztworem NaOH. Przy odpowiednim doborze parametrów ekstrakcji, UAE można uznać za metodę alternatywną do TM, która zapewnia wyższą skuteczność izolacji SH z torfu.

Na podstawie zdobytej wiedzy i doświadczenia z zakresu pozyskiwania substancji humusowych z naturalnych materiałów organicznych, metodyki ich frakcjonowania, kluczowych parametrów procesowych i trendów panujących na rynku tych cennych produktów o szerokim potencjale aplikacyjnym, w 2020 roku został zgłoszony do patentowej ochrony krajowej [AA1] i międzynarodowej wynalazek pt.: „Sposób otrzymywania funkcjonalnych produktów humusowych z naturalnych surowców organicznych” („A method for the production of functional humic and fulvic products from natural organic raw materials”) którego jestem współautorem. **Krajowy patent [AA1] PL 241814, który stanowi podstawę moich osiągnięć projektowo-technologicznych z tego zakresu, został udzielony w 2022**

roku przez **Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej**. Tożsame zgłoszenie międzynarodowe jest natomiast obecnie procedowane WO2022025779A1.

Stosowane metody wytwarzania kwasów huminowych charakteryzowały się wysokim kosztem, długim czasem trwania procesu oraz niską selektywnością wyodrębniania kwasów huminowych. Dotychczasowe rozwiązania, w których proces prowadzi się w podwyższonej temperaturze czy stosuje obróbkę cieplną wyjściowego surowca, generują dodatkowe koszty. Dodatkowo, stosowanie zbyt wysokiej temperatury w procesie otrzymywania substancji humusowych może doprowadzić do zniszczenia struktury uzyskanych frakcji i ich dezaktywacji.

Celem wynalazku było opracowanie wydajnej technologii przetwarzania surowców węglonośnych z wykorzystaniem ultradźwięków na funkcjonalne produkty humusowe stanowiące odrębne frakcje kwasów huminowych i fulwowych oraz ich soli wzbogaconych w składniki odżywcze takie jak: azot, fosfor i potas.

Kwasy fulwowe dzięki mniejszej masie cząsteczkowej, większej zawartości grup funkcyjnych, a zatem większej aktywności biologicznej niż kwasy huminowe, mają duży potencjał aplikacyjny w różnych dziedzinach przemysłu, w tym w rolnictwie, choć zazwyczaj występują jako dodatek preparatów humusowych. Substancje humusowe wykorzystywane są również w kąpielach borowinowych, kosmetyce oraz jako komponenty w suplementach diety czy preparatach paszowych. W tym przypadku znaczącą rolę odgrywają kwasy fulwowe i to właśnie one dzięki potencjalnym właściwościom antywirusowym, przeciwnowotworowym, antyoksydacyjnym i przeciwzapalnym stanowią cenną substancję leczniczą czy komponent żywności funkcjonalnej. Kompleksowe ujęcie wydajnego procesu pozyskiwania obu cennych frakcji jest zatem niezmiernie istotne, a połączenie procesu ich pozyskiwania z surowców węglowych z wykorzystaniem różnej konfiguracji komponentów nawozowych pozwala na wzbogacenie tego rodzaju preparatów w niezbędne składniki odżywcze.

Okazało się ponadto, że ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami to szybki, niewymagający podwyższonej temperatury proces, który w porównaniu z ekstrakcją konwencjonalną oferuje wysoką odtwarzalność, w krótkim czasie, przy zmniejszonym zużyciu materiałów i surowców oraz niższym zapotrzebowaniu energetycznym, a jednocześnie przy zachowaniu dobrej wydajności procesu. Zastosowanie nowoczesnych technik w ekstrakcji kwasów humusowych z potencjalnych materiałów organicznych, pozwala usprawnić oraz zmniejszyć koszty tego procesu i skrócić czas jego prowadzenia. Zastosowanie w procesie odpowiedniej konfiguracji roztworów stanowiących źródło fosforu, potasu i azotu, przyczynia się do wzbogacenia końcowego produktu w makroskładniki nawozowe wpływające korzystnie na jakość i plonowanie roślin.

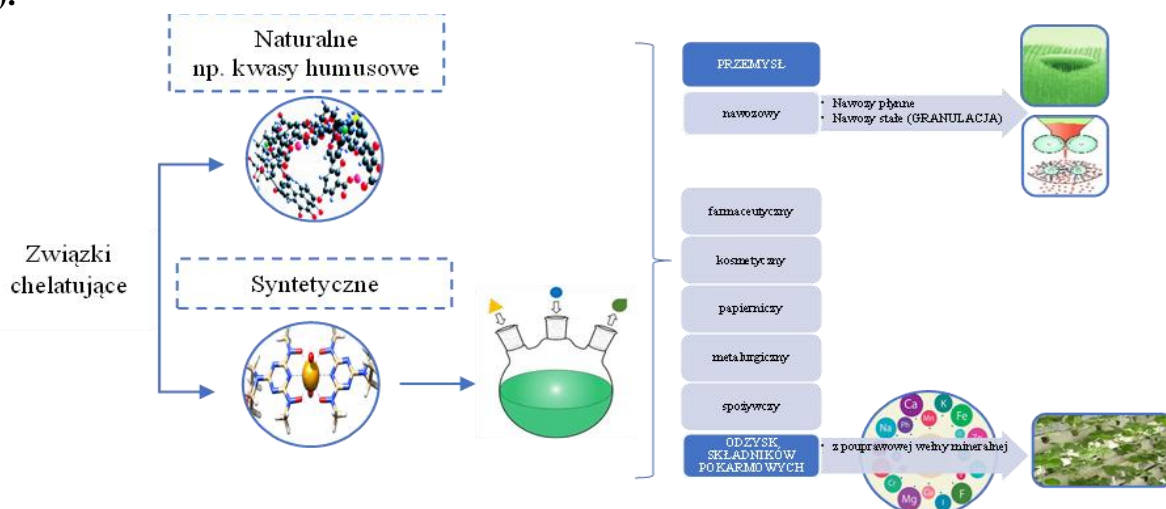
Kwasy huminowe i fulwowe, wzbogacone w fosfor, potas i azot wytworzone sposobem według wynalazku, można stosować wprost lub po uprzedniej obróbce w rolnictwie, chemii, farmacji, medycynie i szeroko rozumianym przemyśle spożywczym do komponowania żywności funkcjonalnej.

Na możliwość zastosowania substancji humusowych jako standardowych ligandów w przemyśle ma wpływ ich złożona budowa, rozpuszczalność i różnorodność. Naturalne kompleksy są mniej stabilne, niż chelaty syntetyczne i często ulegają reakcjom wymiany metalu bądź liganda oraz adsorpcji w fazie stałej gleby. Są mniej efektywne niż związki syntetyczne, dlatego zaleca się ich stosowanie przede wszystkim dolistnie oraz w uprawach bezglebowych [48-50].

Syntetyczne czynniki kompleksujące szeroko stosowane w różnych gałęziach przemysłu to związki należące do grupy związków aminopolikarboksylowych (APCA), które

znajdują się w wykazie zatwierdzonych organicznych czynników chelatujących składniki nawozowe [51-53]. Ligandy te, choć wykazują wiele zalet mogą akumulować się jednak w środowisku i powodować eutrofizację wód i remobilizację osadów dennych [54, 55].

Ważnym zagadnieniem podejmowanym w ramach mojej aktywności naukowo-badawczej była tematyka dotycząca poszukiwania nowych czynników kompleksujących, które charakteryzowałyby się korzystnymi zdolnościami kompleksującymi oraz z uwagi na wysoki stopień biodegradacji byłyby przyjazne dla środowiska naturalnego (Rysunek 6).



Rysunek 6. Podjęte zagadnienia poszukiwania nowych czynników kompleksujących.

Podjęte w tym zakresie badania dotyczą również oceny, wyboru oraz optymalizacji metod syntezy nowych substancji chelatujących jony mikroelementowe oraz opracowanie koncepcji wytwarzania nawozów w tym azotowych z dodatkiem takich chelatów - [A5], [A7], [A11]. Poszukiwanie nowych chelatów nawozowych musi uwzględniać obowiązujące uwarunkowania prawne. Zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 2019/1009 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiającym przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, Dz. U. UE 170/1, **chelaty nawozowe powinny charakteryzować się skompleksowaniem co najmniej 80% mas. mikroelementu w odniesieniu do deklarowanej, rozpuszczalnej w wodzie, całkowitej zawartości jonu metalu w preparacie. Rozpuszczony w wodzie mikroelement powinien być w 50% schelatowany przez czynnik chelatujący, a kompleksy nawozowe powinny ulegać biodegradacji, przy czym czas tego procesu powinien odpowiadać czasowi pobierania składnika pokarmowego przez roślinę.**

Tematyka dotycząca stopnia skompleksowania jonów cynku przez wybrane czynniki chelatujące była przedmiotem pracy, której jestem współautorem: *E. Klem-Marciniak, M. Huculak-Mączka, J. Hoffmann, K. Hoffmann: Badania stopnia skompleksowania jonów cynku przez wybrane czynniki chelatujące, Przemysł Chemiczny, 2020, vol. 99, nr 8, s. 1218-1221 [A7].* Celem prowadzonych badań była ocena możliwości wykorzystania kwasu etylenodiamino-N,N'-di[(2-hydroksyfenylo)octowy] EDDHA i kwasu etylenodiamino-N,N'-di[(2-hydroksy-5-sulfofenylo)octowego] EDDHSA w produkcji nawozów mikroelementowych. Stopnie skompleksowania jonów cynku dla badanych związków wyznaczono metodą woltamperometrii pulsowej różnicowej. Oznaczenia wykonano zarówno w środowisku wodnym jak i symulowanych środowiskach nawozowych. W celu porównania właściwości kompleksujących badanych chelatorów wykonano analogiczne badania dla

EDTA, HBED·HCl oraz IDHA. Wybór tych komponentów związany był z ich właściwościami. EDTA jest powszechnie stosowaną substancją w wielu gałęziach przemysłu, IDHA i HBED znalazły się w Rozporządzeniu (WE) nr 2019/1009 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 5 czerwca 2019 r., ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych, stosunkowo niedawno. IDHA jest substancją biodegradowalną, a HBED tworzy stabilne chelaty.

Stożenie skompleksowania jonów cynku przez chelatory EDDHA i EDDHSA we wszystkich analizowanych warunkach wynosił powyżej 80%, co umożliwia ich praktyczne wykorzystanie. **Chelatory EDDHA i EDDHSA skompleksowały jony cynku (w środowisku elektrolitu podstawowego) przy wszystkich testowanych wartościach pH w stopniu powyżej 90%.** Najwyższy stopień skompleksowania otrzymano przy pH 7. Korzystniejsze właściwości kompleksujące jony cynku wykazał EDDHA. Dla tego chelatora stopnie skompleksowania były nieznacznie większe niż dla EDDHSA. Dla pozostałych chelatorów stopień skompleksowania jonów cynku wynosił ponad 90%. Dla wszystkich chelatorów najwyższy stopień skompleksowania otrzymano przy pH 7. Otrzymane wyniki pozwoliły uszeregować ligandy ze względu na właściwości kompleksotwórcze z jonami cynku przy określonych wartościach pH (**Tabela 3**).

Tabela 3. Wpływ pH i środowiska na zdolność kompleksowania jonów cynku przez chelatory nawozowe [A7].

pH	Środowisko		
	elektrolit podstawowy	N	NP
3	IDHA>EDTA>EDDHA>HBED>EDDHSA	EDDHA>HBED>EDDHSA>IDHA>EDTA	EDTA≈IDHA>EDDHA>EDDHSA>HBED
5	EDDHA>HBED>EDDHSA>EDTA>IDHA	EDDHA=EDDHSA=HBED>IDHA>EDTA	EDTA≈IDHA>EDDHA>HBED>EDDHSA
7	HBED≈EDTA>EDDHA>EDDHSA>IDHA	EDDHA>HBED>EDDHSA>IDHA>EDTA	EDTA≈IDHA>EDDHA>EDDHSA>HBED

Preparaty na bazie EDDHA i EDDHSA produkowane są głównie przez firmy chińskie i mało znane firmy hiszpańskie. Na rynek europejski eksportowane są głównie produkty azjatyckie, stanowiąc konkurencję dla lokalnych producentów. **Opracowane przez zespół badawczy, którym byłam członkiem i współtwórcą alternatywnej technologii wytwarzania opisanych powyżej chelatów można traktować jako nowatorskie przedsięwzięcie rozwojowe, antyimportowe, a także proeksportowe.** W Polsce dotychczas żadna firma nie zajmowała się syntezą ligandów i chelatów na bazie EDDHA i EDDHSA. **Sposób wytwarzania kwasu etylenodiamino-N,N'-di[(2-hydroksy-5 sulfofenylo)octowego EDDHSA i kwasu etylenodiamino-N,N'-bis(2-hydroksyfenylo)octowego EDDHA oraz chelatów na ich bazie są przedmiotem patentów krajowych, odpowiednio PL242328 [AA5] oraz PL240991 [AA4], które stanowią projektowo-technologiczny aspekt mojego osiągnięcia habilitacyjnego.**

Ligandy EDDHA oraz EDDHSA tworzą kompleksy o wysokich stałych trwałości oraz stabilizują mikroelement w szerokim zakresie pH. Są najczęściej stosowanymi chelatorami do uzupełnienia niedoboru żelaza oraz zwalczania chlorozy. Nawozy wytwarzane na bazie EDDHA i EDDHSA są produkowane głównie przez firmy chińskie i hiszpańskie. Do Europy chelaty te są importowane z rynków azjatyckich. **Opracowanie alternatywnej technologii wytwarzania tego rodzaju chelatów jest ważnym przedsięwzięciem w kontekście zwiększania konkurencyjności i uniezależnienia się krajowej produkcji chelatów opartych na EDDHA i EDDHSA od wahań na rynkach pozaeuropejskich.**

W ramach podjętej tematyki jako współtwórca wynalazku pt.: „*Sposób wytwarzania kwasu etylenodiamino-N,N'-di[(2-hydroksy-5 sulfofenylo)octowego EDDHSA oraz chelatów na jego bazie*” Urząd Patentowy RP udzielił ochrony w 2022 roku [AA5].

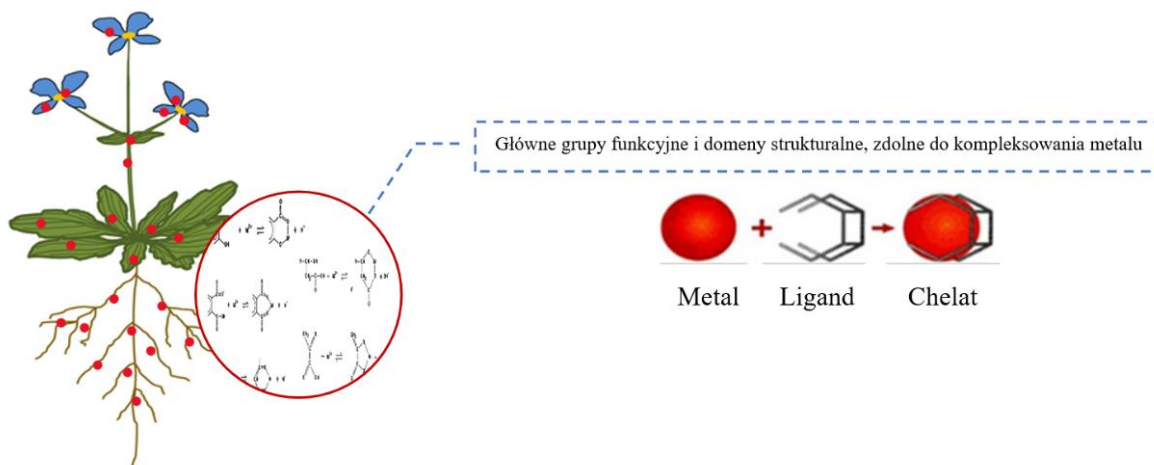
Przedmiotem patentu jest sposób wytwarzania EDDHSA oraz chelatów na jego bazie. Chelatory, takie jak EDDHMA, EDDHA, EDDHSA, EDDCHA, zawierające w swej strukturze pierścień fenolowy tworzą stabilne chelaty z jonami żelaza i są najczęściej stosowane na glebach wapiennych i zasadowych. Chelaty na bazie soli sodowej kwasu etylenodiamino-N,N'-di[(2-hydroksy-5-sulfofenylo)octowego] oraz produktów kondensacji (Fe-EDDHSA) są stosowane do uzupełniania niedoborów żelaza oraz zwalczania skutków chlorozy. Obecność dwóch grup sulfonowych w strukturze EDDHSA powoduje większą jego rozpuszczalność w wodzie, w porównaniu do jego analogów. Rozpuszczalność tego komponentu jest około 3,4-rza większa, niż Fe-EDDHA. Obecność grup sulfonowych w jego strukturze zwiększa ponadto jego kwasowość co skutkuje zwiększeniem powinowactwa żelaza do tego rodzaju chelatora. Ilość schelatowanego żelaza w Fe-EDDHSA oraz jego rozpuszczalność powodują, że może być stosowany w dawce 1,4-1,7 niższej, niż Fe-EDDHA, wykazując podobną skuteczność i stabilizując mikroelement przy pH 4-9. Chelaty EDDHSA reagują ponadto z tlenkami i substancjami organicznymi zawartymi w glebie w mniejszym stopniu, niż chelaty EDDHA i EDDHMA. Na bazie EDDHSA otrzymywane są głównie chelaty nawozowe w postaci stałej lub płynnej, które mogą być używane w uprawach glebowych oraz hydroponicznych. Mimo dużej stabilności w wysokim pH i małej interakcji ze składnikami gleby oraz korzystniejszych właściwości tego kompleksu, niż pozostałych analogów, nadal jest rzadziej stosowany, niż Fe-EDDHA.

Metoda syntezy EDDHSA wykorzystująca reakcję Mannich'a jest stosowana obecnie i wykorzystywana na skalę przemysłową. Istotą wynalazku, którego jestem współautorem jest sposób wytwarzania produktu stanowiącego mieszaninę monomeru: EDDHSA - kwasu etylenodiamino-N,N'-di[(2-hydroksy-5 sulfofenylo)octowego] oraz produktów jego kondensacji, który następnie uzupełnia się o jony mikroelementu poprzez dodanie odpowiedniej jego soli. **W wyniku zaproponowanego procesu otrzymywany jest chelat z EDDHSA, produkty kondensacji oraz produkty uboczne, które są istotne ze względu na wartość nawozową. Ilość i jakość powstałych produktów ściśle zależy od warunków reakcji. Obie formy posiadają właściwości chelatujące oraz są zaakceptowane przez Komisję Parlamentu Europejskiego i Rady do stosowania w produktach nawozowych.**

Jestem również współautorem patentu krajowego pt.: „*Sposób wytwarzania kwasu etylenodiamino-N,N'-bis(2-hydroksyfenylooctowego EDDHA oraz chelatów na jego bazie*” – PL240991 [AA4].

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania EDDHA – kwasu etylenodiamino-N,N'-bis(2-hydroksyfenylooctowego) z wykorzystaniem zmodyfikowanej reakcji Mannich'a w efekcie której otrzymuje się mieszaninę izomerów (o,o), (o,p) jako efektywny chelator mikroelementów w szczególności na glebach wapiennych, silnie zasadowych.

EDDHA tworzy kompleksy o wysokich stałych trwałości oraz stabilizuje mikroelementy w szerokim zakresie pH, co jest szczególnie istotne na glebach wapiennych, silnie zasadowych gdzie obecność węglanów i wodorowęglanów powoduje, że aniony te wypierają z chelatu ligand, tworząc nierozpuszczalne, nieprzyswajalne przez rośliny związki. Kwas etylenodiamino-N,N'-di[(orto-hydroksyfenylo)octowy] ((o,o)EDDHA) oraz jego analogi są uważane za najskuteczniejszy chelator stosowany w celu uzupełnienia niedoboru mikroelementów na glebach o pH neutralnym i zasadowym na drodze ich stopniowego i długotrwałego uwalniania (**Rysunek 7**).



Rysunek 7. Zasada działania czynników chelatujących w nawożeniu roślin.

Produkcja chelatorów EDDHA na skalę przemysłową z wykorzystaniem reakcji Mannich'a, ze względu na sposób syntezy oraz ekonomikę procesu, ma największy potencjał aplikacyjny. Wytwarzanie organicznych związków chemicznych jakimi są związki chelatujące mikroelementy nawozowe wymagają wieloetapowej syntezy w wyniku skomplikowanej procedury postępowania. Każdy kolejny etap związany jest ze zużyciem reagentów, znacznych ilości rozpuszczalników, energii, pracy ludzkiej, a zwłaszcza czasu. Warto także wspomnieć o odpadach generowanych w dużych ilościach, do których trafiają produkty uboczne, nieprzereagowane substraty i praktycznie cały użyty w syntezie i oczyszczaniu rozpuszczalnik.

Zgodnie z przedmiotem wynalazku zmniejszono ilość i rodzaj zastosowanych rozpuszczalników organicznych i substratu, co wpływa na koszty produkcji oraz mniejszy negatywny wpływ na środowisko. Podczas prowadzonej syntezy i etapu oczyszczania produktu, nieoczekiwanie okazało się, iż istnieje możliwość usunięcia z układu fenolu a następnie ponownego jego wykorzystania. Stwierdzono, że poprzez zmianę stosowanego w syntezie dichlorometanu na toluen można ograniczyć w ekstrakcji fenolu ilość użytych związków chlorowcopochodnych a zawrót fenolu jest zabiegiem poczynionym w myśl racjonalnej gospodarki odpadowej i odzysku cieczy macierzystej. Zredukowanie ilości etapów dowolnej syntezy organicznej jest więc ważnym zadaniem z powodów ekonomicznych oraz ochrony środowiska.

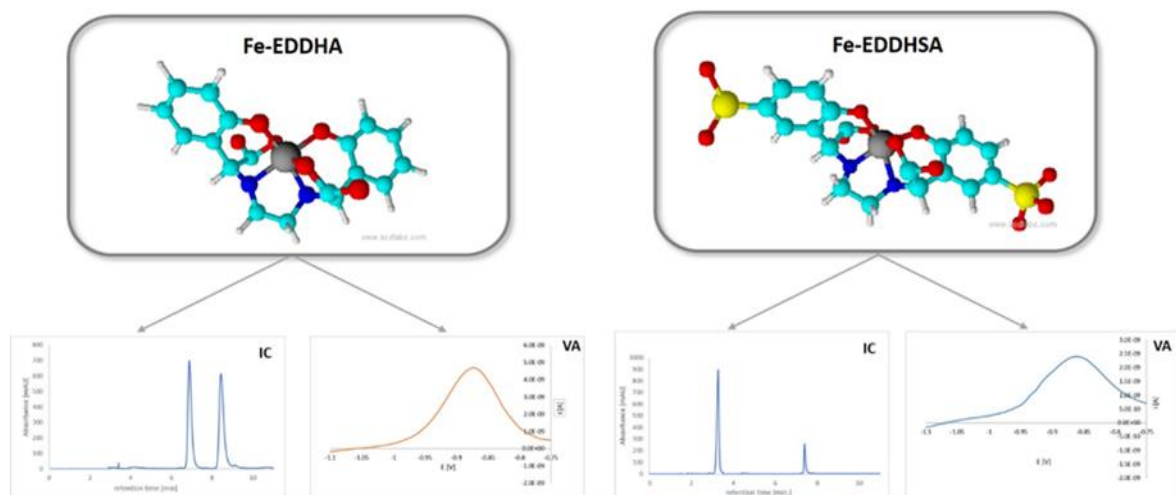
Ważnym zagadnieniem związanym ze stosowaniem nawozów mikroelementowych w postaci chelatów jest ich stabilność. W warunkach aplikacyjnych ważny jest wpływ parametrów środowiskowych na stosowane preparaty oraz ich rozkład w czasie. W tym celu badano zmiany zawartości jonów mikroelementowych oraz chelatów Fe-EDDHA i Fe-EDDHA w środowisku wodnym przy różnych wartościach pH. W założonym czasie analizowano zmiany zawartości jonów żelaza wykorzystując metodę woltamperometrii oraz zawartości chelatów metodą chromatografii par jonowych, w obu przypadkach przy pH 3, 5, 7 a dla zawartości żelaza również 9, 11 i 13. Otrzymane wyniki zostały przedstawione i omówione w publikacji: *E. Klem-Marciniak, M. Huculak-Mączka, K. Marecka, K. Hoffmann, J. Hoffmann, Chemical stability of the fertilizer chelates Fe-EDDHA and Fe-EDDHA over time, Molecules, 2021, vol. 26, nr 7, art. 1933 [A11]*, której jestem współautorem. Chelaty Fe-EDDHA w roztworach wodnych są najbardziej stabilne przy pH 7, a ich stężenie w czasie nie zmienia się. Stężenie izomerów (orto, orto) oraz (orto, para) w czasie jest stałe w badanych

roztworach wodnych, a zawartość izomeru (para, para) zmalała do około 0,1%. Stężenie chelatu Fe-EDDHSA w czasie przy pH 7 jest w badanych roztworach niezmiennie. Ilość produktów kondensacji i monomeru EDDHSA w czasie jest stała przy takiej wartości pH i wynosi odpowiednio dla produktów kondensacji 51,32% i monomeru 48,68%.

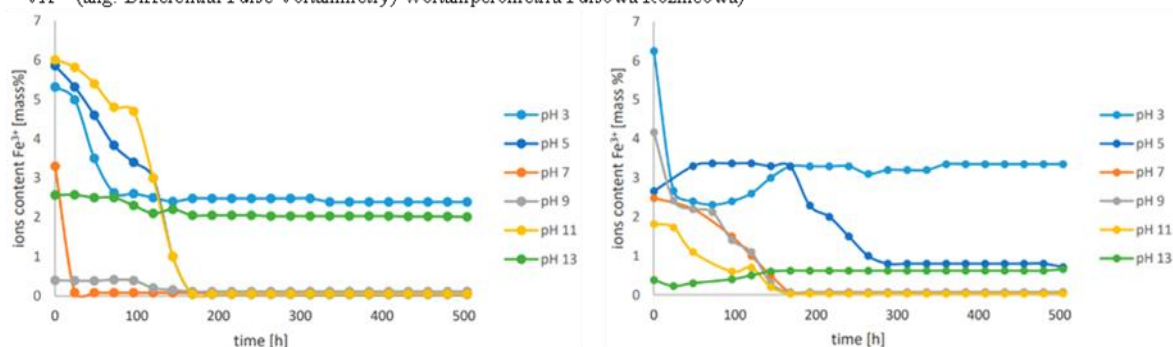
W przypadku chelatów Fe-EDDHA najniższą zawartość jonów żelaza(III) w środowisku wodnym zaobserwowano przy pH 7. W trzecim dniu doświadczenia zawartość wolnych jonów wynosiła 0,07%. W takim warunkach, niezwiązane jony żelaza reagują tylko z chelatorem i nie ulegają innym reakcjom. Największy spadek zawartość jonów żelaza zaobserwowano przy pH 11, co jest spowodowane wytrącaniem wodorotlenku żelaza(III). W ciągu 168 h od eksperymentu zawartość wolnych jonów żelaza ustabilizowała się i nie zmienia się znacząco do końca eksperymentu. Otrzymane wyniki wskazują, że skład roztworu ulega niewielkim zmianom w czasie.

W przypadku chelatów Fe-EDDHSA najwyższe stężenie wolnych jonów zaobserwowano przy pH 3, a następnie kolejno przy pH 5 i 13. Ich zawartość w przypadku $t = 500$ h wynosiła odpowiednio 3,35%, 0,71% i 0,66%. Przy wysokich wartościach pH wytrąca się wodorotlenek żelaza(III), co powoduje spadek zawartości jonów mikroelementów. Po 168 h eksperymentu zawartość wolnych jonów żelaza przy wszystkich wartościach pH nie uległa zmianie. Zawartość wolnych jonów żelaza są małe i nie zmieniają się w czasie.

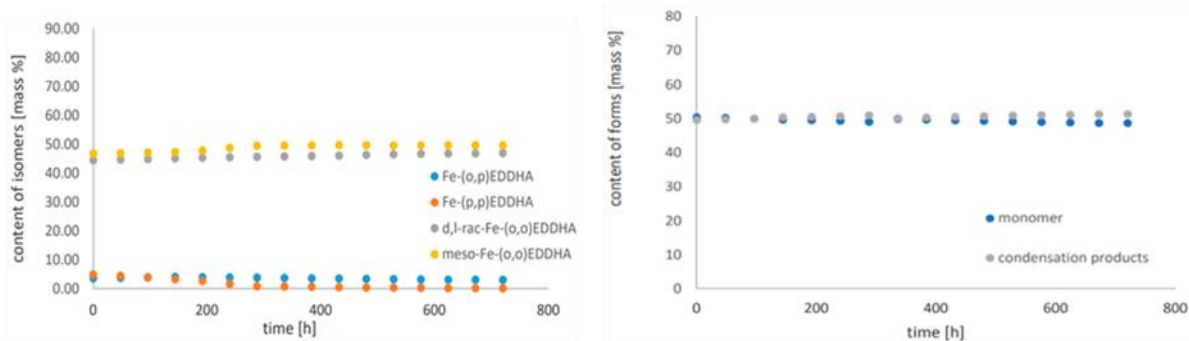
Przeprowadzone badania pozwoliły również określić wpływ pH na stabilność chelatów żelaza. Chelaty Fe-EDDHA i Fe-EDDHSA w środowisku wodnym są najbardziej stabilne w czasie przy pH 7. Ich stężenie i zawartość izomerów EDDHA oraz zawartość monomeru i produktów kondensacji EDDHSA ulegają nieznacznym zmianom w czasie. Reakcja chelatowania jonów żelaza jest szybka i nie obserwuje się znaczących zmian w zawartości jonów niezwiązanych w takim układzie. Wybrane wyniki badań prezentowane w ramach publikacji [A11] przedstawiono schematycznie na **Rysunku 8**. **Uzyskane wyniki pozwalają określić, czy chelaty te można wytwarzać i przechowywać w postaci roztworów wodnych, co w rzeczywistości przekłada się na niższe koszty produkcji i ułatwia ich aplikację.**



IC – (ang. Ion Pair Chromatography) Chromatografia Par Jonowych
 VA – (ang. Differential Pulse Voltammetry) Woltamperometria Pulsowa Różnicowa



Zmiana zawartości jonów Fe^{3+} w czasie przy różnych wartościach pH w środowiska elektrolitu podstawowego [A11].



Zmiana zawartości chelatów w czasie w środowiska elektrolitu podstawowego dla pH 7 [A11].

Rysunek 8. Zakres prac badawczych i wybrane wyniki opublikowane w pracy [A11].

Interesującą alternatywą dla związków APCA okazały się związki fosfonoorganiczne wykazujące zdolności kompleksotwórcze, w szczególności kwas nitrylotris(metylofosfonowy) – ATMP. Mianem związków fosfonowych (fosfonoorganicznych) określa się substancje organiczne będące pochodnymi kwasu fosforowego. Kowalencyjne wiązanie węgiel-fosfor (C-P), które stanowi strukturalną cechę charakterystyczną tych substancji, odznacza się znaczną trwałością i odpornością wobec działania wielu czynników fizycznych oraz chemicznych. **W konsekwencji związki fosfonowe zachowują dużą stabilność w szerokim zakresie pH i temperatury.**

Powyższe zagadnienia były przedmiotem pracy: *M. Huculak-Mączka, M. Porwoł, M. Braun-Giwierska, J. Zieliński, E. Klem-Marciniak, K. Hoffmann, Zastosowanie kwasu nitrylotris(metylofosfonowego) jako czynnika kompleksującego jony manganu w układach*

nawozowych, *Przemysł Chemiczny*, 2019, vol. 98, nr 9, s. 1485-1488 [A5]. Otrzymane wyniki wskazują, że zarówno w środowisku podstawowym, jak i środowiskach nawozowych obserwuje się znacznie mniejszą ilość niezwiązanych jonów manganu w próbkach zawierających ATMP w stosunku molowym metal:ligand 2:1 niż 1:1. Przy pH 5 stopnie skompleksowania jonów manganu dla ATMP w badanych środowiskach osiągają wartości większe (powyżej 80%) niż wymagane przez Rozporządzenie (WE) nr 2019/1009 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, Dz. U. UE 170/1. Możliwość łatwiejszego kompleksowania w środowisku o pH ok. 5 są pożądanym efektem, gdyż odczyn polskich gleb jest zbliżony do tej wartości. Można wnioskować, że jest to odpowiednie środowisko dla tworzenia kompleksów z tym ligandem. Przy pH 7 minimalny stopień skompleksowania jest osiągnięty tylko w środowisku azotowo-fosforowo-potasowym i wynosi 98%. W tych samych warunkach EDTA osiąga najmniejszą wartość równą 56% (poniżej wartości wymaganych przez wspomniane powyżej Rozporządzenie). Tak wysokie wartości stopni skompleksowania dają perspektywę wykorzystania ATMP jako przyszłego zamiennika EDTA w układach nawozowych. Prowadzone są dalsze badania dotyczące optymalizacji pH środowiska, tak by otrzymać jak najkorzystniejsze warunki dla tworzenia chelatów manganu.

WKŁAD W ROZWÓJ DYSCYPLINY INŻYNIERIA CHEMICZNA

- **Po raz pierwszy określono wpływ metody wspomaganej ultradźwiękami na skuteczność ekstrakcji frakcji humusowych z organicznych materiałów węglonośnych oraz ich jakość.**
- **Opracowano pionierską technologię przetwarzania surowców węglonośnych z wykorzystaniem ultradźwięków na funkcjonalne produkty humusowe** stanowiące odrębne frakcje kwasów huminowych i fulwowych oraz ich soli wzbogaconych w składniki odżywcze takie jak: azot, fosfor i potas.
- Dokonano oceny możliwości wykorzystania potencjalnych produktów humusowych w różnych dziedzinach gospodarki – **prośrodowiskowa dywesyfikacja produktowa.**
- Dokonano oceny wpływu otrzymanych produktów humusowych na akwenty wodne jako **środowiskowego efektu następczego.**
- Dokonano oceny stopnia skompleksowania jonów wybranych mikroelementów **przez nowe czynniki chelatujące** oraz określono wpływ parametrów środowiskowych i czasu na stabilność utworzonych chelatów.
- Dokonano **optymalizacji metod syntezy nowych substancji chelatujących jony mikroelementowe** poprzez minimalizowanie strat materiałowych, energetycznych i zmniejszenie śladu środowiskowego.
- **Opracowano alternatywne technologie wytwarzania chelatów na bazie EDDHA i EDDHSA**, które można traktować jako nowatorskie przedsięwzięcie rozwojowe, antyimportowe, a także proeksportowe.

4.2.2. Wykorzystanie surowców wtórnych lub o niższej jakości do produkcji nowych, proekologicznych produktów o określonej czystości i właściwościach użytkowych.

Rozwój rynku nawozowego, wprowadzanie nowych technologii oraz wytwarzanie zaawansowanych produktów spełniających jednocześnie kryteria ekonomiczne i ekologiczne, jest nieodłącznym elementem gwarantującym zaspokojenie wymagań współczesnego

rolnictwa. Biorąc pod uwagę zrównoważone nawożenie, konieczność zwiększenia efektywności nawozów mineralnych, obniżenia ich zużycia, a jednocześnie uwzględniając potrzebę racjonalnego gospodarowania surowcami, opracowanie nowych receptur nawozów organiczno-mineralnych wykorzystujących naturalne surowce organiczne jest zgodnie z aktualnymi wytycznymi UE [12-14]. **Wykorzystanie w procesie wytwarzania substancji humusowych biogenych komponentów nawozowych N, P, K daje możliwość zaprojektowania różnorodnych produktów już na etapie ekstrakcji. Pozwala na maksymalne wykorzystanie surowca oraz zmniejszenie operacji dodatkowych mających na celu np. usuwanie niekorzystnych dla środowiska rozpuszczalników. Połączenie tych dwóch zagadnień stało się przedmiotem ważnego obszaru badawczego, którego realizacji podjęłam się w ramach swojej działalności naukowej.**

W przemyśle fosforowym głównym produktem a zarazem surowcem jest ekstrakcyjny kwas fosforowy. Jest on wykorzystywany do produkcji większości, sprzedawanych komercyjnie mineralnych nawozów fosforowych. **Ze względu na ochronę środowiska, wymagania ustawodawcze oraz jakość wprowadzanych do gleby produktów, konieczne jest monitorowanie zawartości zanieczyszczeń obecnych w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym [48-50]. Zanieczyszczenia te przedostają się w dalszych procesach produkcji do nawozów, a w konsekwencji do gleby i żywności. Istotnym problemem jest ograniczenie zawartości metali ciężkich w wytworzonym kwasie fosforowym.**

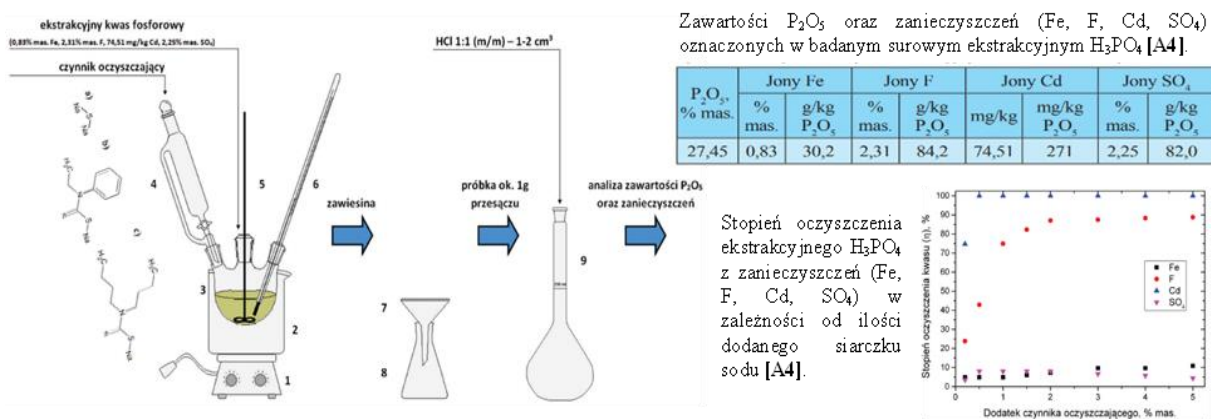
W produkcji nawozów mineralnych, w tym ekstrakcyjnego kwasu fosforowego będącego substratem do ich otrzymywania, wykorzystuje się skały fosforowe, w których kadm stanowi ich naturalne zanieczyszczenie. Kadm z uwagi na bioakumulację oraz wysoką toksyczność należy do najbardziej niebezpiecznych metali ciężkich zawartych w surowcach fosforowych. Stopniowo zaostrzany limit zawartości Cd w produktach i półproduktach fosforowych (60 mg Cd na kg P₂O₅) zgodnie z prawodawstwem UE oraz możliwość jego migracji w procesach produkcyjnych jest powodem intensyfikacji badań nad jego usuwaniem [11, 56-58]. Istnieją dwie realne możliwości redukcji zawartości Cd: oczyszczanie surowca fosforowego przed przeróbką lub oczyszczanie półproduktu (ekstrakcyjnego kwasu fosforowego). **W kontekście włączenia kwasu fosforowego bezpośrednio do procesu otrzymywania kwasów humusowych czy nawozów mineralnych, wybór metody jego oczyszczenia zależy od wymagań stawianym produktowi końcowemu.** Kadm można usuwać różnymi sposobami – m.in. poprzez ekstrakcję, krystalizację, biosorpcję, adsorpcję w fosfogipsie, procesy membranowe oraz strącanie [59-64].

Podjęta przeze mnie tematyka dotyczyła oceny efektywności działania różnych czynników strącających kadm z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego [A4], [A6]. **Przeprowadzone badania pozwoliły na opracowanie uproszczonego modelu matematycznego opisującego analizowany proces.** Artykuły z tego zakresu, którego jestem współautorem to między innymi: *J. Zieliński, M. Huculak-Mączka, M. Kaniewski, D. Nieweś, K. Hoffmann, J. Hoffmann, Kinetic modelling of cadmium removal from wet phosphoric acid by precipitation method, Hydrometallurgy, 2019, vol. 190, art. 105157, s. 1-6 [A6]* oraz *J. Zieliński, M. Huculak-Mączka, M. Porwoł, M. Kaniewski, D. Nieweś, K. Hoffmann, Badania oczyszczania surowego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, Przemysł Chemiczny. 2019, t. 98, nr 7, s. 1134-1138 [A4]*. Tematyka oczyszczania kwasu fosforowego jest aktualnie ważnym zagadnieniem dla krajowych wytwórni kwasu fosforowego, gdyż zdolności produkcyjne Polski stanowią 51% możliwości w Europie Centralnej.

Metoda strąceniowa usuwania zanieczyszczeń z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego polega na przeprowadzeniu obecnych w kwasie jonów metali w postaci trudnorozpuszczalnych

soli. Poprzez dodanie substancji zawierających w swoim składzie siarkę można otrzymać trudnorozpuszczalne osady siarczków metali (głównie metali ciężkich, takich jak As, Cd). W metodzie tej konieczne jest zastosowanie dużego nadmiaru jonów S^{2-} względem strączanych zanieczyszczeń. W ramach realizowanej tematyki został określony wpływ dodatku czynników oczyszczających zawierających w swojej strukturze siarkę (siarczek sodu, etylofenyloditiokarbaminian sodu oraz dibutylofoditiokarbaminian sodu) na skuteczność usuwania z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego jonów żelaza, fluoru, kadmu oraz jonów siarczanowych.

Najkorzystniejsze wyniki oczyszczania surowego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o stężeniu 27,45% mas. P_2O_5 uzyskano przy zastosowaniu siarczku sodu jako czynnika strącającego. W eksperymentach otrzymano wyniki wskazujące na usunięcie 100% jonów kadmu oraz 90% jonów fluoru (**Rysunek 9**). Eksperyment z zastosowaniem dibutylofoditiokarbaminianu sodu wykazał dużą skuteczność w usuwaniu kadmu z surowego kwasu fosforowego, stopień oczyszczenia z kadmu wynosił ok. 70%. Usunięcie jonów fluoru, żelaza i siarczanowych z zastosowaniem tego czynnika strącającego jest niewielkie. W przypadku fluoru usunięcie go wynosiło ok. 20%. Zastosowanie etylofenyloditiokarbaminianu sodu pozwoliło na usunięcie 100% jonów kadmu, 35% jonów fluoru oraz 20% jonów żelaza. Jony kadmu i fluoru powinny być usuwane z kwasu fosforowego ze względu ochrony zdrowia i środowiska, a jony żelaza oraz siarczany ze względów technologicznych. **Problemy usuwania kadmu z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego są istotne nie tylko w technologiach nawozów mineralnych, ale również w kontekście otrzymywania substancji humusowych jak i nawozów mineralno-organicznych zawierających w swoim składzie fosfor.**



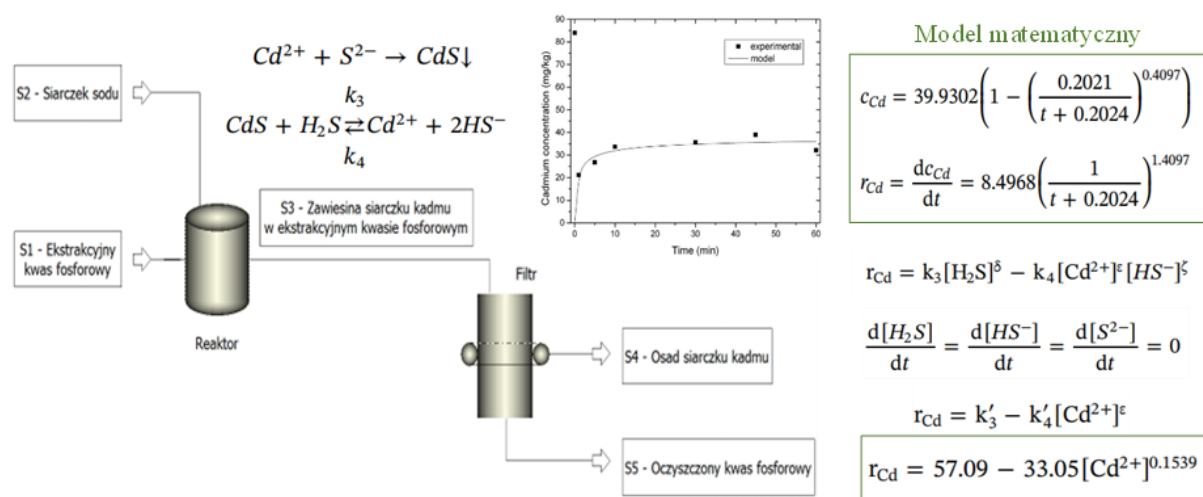
Rysunek 9. Zakres prac badawczych i wybrane wyniki opublikowane w pracy A4.

Dla powyższych 3 badanych czynników strącających (etylofenyloditiokarbaminian sodu (NaEPDTC), dibutylofoditiokarbaminian sodu (NaDBDTC), siarczek sodu (Na_2S)) oraz dodatkowo dla 2 innych związków: sodowy ksantogonian celulozy (SCX), etylofenyloditiokarbaminian cynku (ZnEPDTC) zdefiniowano modele matematyczne kinetyki usuwania kadmu z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, która nie została dotychczas opisana w literaturze [A6].

W przypadku etylofenyloditiokarbaminianu cynku i etylofenyloditiokarbaminianu sodu jako środka strącającego kadm, nie stwierdzono widocznej zależności zmiany stężenia w czasie. W obecności w układzie zarówno sodowego ksantogonianu celulozy i dibutylofoditiokarbaminianu sodu, stężenie kadmu w fazie ciekłej obniża się stopniowo, ale

obserwowane reakcje zachodzą według różnych mechanizmów. Nadmiar związków organicznych pozostających w kwasie może natomiast zostać usunięty poprzez adsorpcję lub degradację fotokatalityczną [65-69].

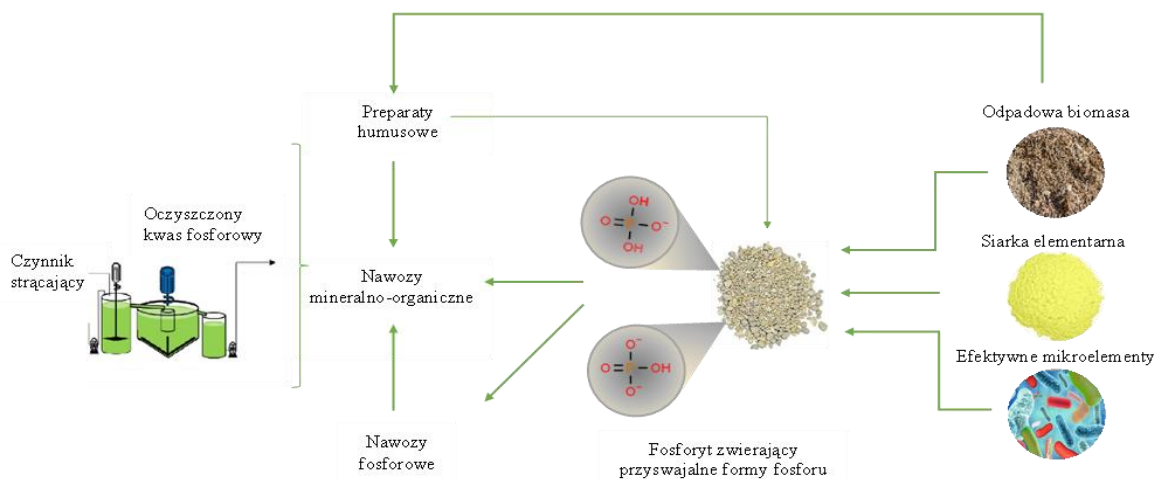
Siarczek sodu można uznać za skuteczny środek strącający do usuwania jonów kadmu z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Bezpośrednio po podaniu do układu stężenie kadmu spada do wartości bliskiej zeru, a następnie wzrasta w wyniku rozpuszczania się osadu siarczku kadmu [70, 71]. Dlatego, aby osiągnąć wysoką wartość usuwania kadmu (η_{Cd}), osad siarczku kadmu musi zostać odfiltrowany tak szybko, jak to możliwe. **Rysunek 10** przedstawia opis matematyczny oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego z użyciem siarczku sodu.



Rysunek 10. Model matematyczny kinetyki usuwania kadmu z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego poprzez strącanie siarczkiem sodu [A6].

Włączenie kwasu fosforowego bezpośrednio do procesu otrzymywania kwasów humusowych albo w postaci nawozów fosforowych jako komponentu preparatów mineralno-organicznych może przyczynić się do wprowadzenia do obiegu zanieczyszczeń. Z drugiej strony kurczące się zasoby surowców naturalnych skutkują zwiększeniem nakładów eksploatacyjnych związanych ze wzrostem kosztów wydobycia spotęgowanych rosnącymi cenami energii. **W celu zmniejszenia skutków tego zjawiska poszukiwane są nowe metody produkcji nawozów zawierających przyswajane formy fosforu.** Jednym z zaproponowanych przez mnie sposobów zwiększenia zawartości rozpuszczalnych form fosforu w surowcu jest rozkład struktury apatytowej metodą PAPR, dodatek siarki i/lub mikroorganizmów oraz substancji organicznej (**Rysunek 11**).

Technologia wytwarzania nawozów fosforowych typu PAPR (z ang. Partially Acidulated Phosphate Rock) czyli wytwarzania komponentów nawozowych przy ograniczonej ilości kwasów mineralnych, stosowanych do ich rozkładu, oparta jest na rozkładzie surowca fosforowego niestechiometryczną, względem reakcji wytwarzania superfosfatów, ilością kwasów mineralnych (głównie siarkowego, fosforowego i ich mieszaniny). Badania z tego zakresu prowadzone były w ramach projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki pt.: „Rozkład struktury apatytowej surowców fosforowych metodą PAPR dla celów nawozowych” nr NN 209 213 138, w którego realizacji brałam udział jako członek zespołu badawczego, stanowił dla mnie nowy obszar poznawczy. Mój udział polegał na merytorycznym opracowaniu i uczestnictwie w realizacji zagadnień badawczych, opracowaniu metodyki badawczej, wykonywaniu doświadczeń. Projekt jest tematycznie



Rysunek 11. Zakres osiągnięć naukowo-technologicznych w obrębie modyfikacji w technologiach nawozów mineralnych i mineralno-organicznych.

pośrednio związany z osiągnięciem habilitacyjnym i został ujęty w wykazie II.9 jako projekt oznaczony numerem [B4] i opisany w rozdziale III.2 – Informacje o współpracy z sektorem gospodarczym – Załącznik 3.

Kompleksowa analiza procesów produkcyjnych i jakości produktów czy półproduktów fosforowych z uwzględnieniem możliwości wykorzystania ich łącznie z procesami zagospodarowania materiałów odpadowych pozwala na zmniejszenie śladu konsumpcyjnego i jednocześnie zwiększenie wskaźnika wykorzystania materiałów w obiegu zamkniętym. W aspekcie podjętej tematyki ważnym zagadnieniem jest również forma aplikacji preparatów nawozowych. Ograniczenie stosowania w handlu nawozów pylistych z uwagi na obowiązujące prawodawstwo było powodem podjęcia prac badawczych nad sposobami granulacji. Podjęte przeze mnie przedsięwzięcia z tego zakresu były niejednokrotnie wynikiem zapotrzebowania podmiotów gospodarczych i zainteresowania pokrewnych instytutów badawczych.

W ramach podjętych współpracy powstały 2 patenty krajowe [AA2] i [AA3], które stanowią podstawę mojego projektowo-technologicznego osiągnięcia habilitacyjnego z tego zakresu.

Przedmiotem udzielonego w 2019 roku patentu pt.: „Granulowany nawóz fosforowy oraz sposób jego wytwarzania” – PL234417 [AA2], którego jestem współtwórcą jest granulowany metodą zgniatania nawóz fosforowy zawierający zmielony fosforyt i siarkę jako czynnik zwiększający zawartość rozpuszczalnych form zawartego w nim fosforu oraz dodatkowo glinokrzemiany o strukturze warstwowej lub warstwowo-wstęgowej charakteryzujące się właściwościami pęczniejącymi. Granulowany nawóz fosforowy, według wynalazku, charakteryzuje się odmiennymi właściwościami od formułacji składających się ze skały fosforytowej i siarki czy siarki w połączeniu z bentonitem. **Zaproponowana kompozycja nawozowa ze względu zarówno na stosunek P:S, ilość bentonitu zawierającego istotne glinokrzemiany o strukturze warstwowej lub warstwowo-wstęgowej, uziarnienie surowców, jak i sposób granulacji (wskazana w zgłoszeniu metoda zgniatania) wpływa przede wszystkim na efektywność agronomiczną nawozu jak i możliwość sprawnego przeprowadzenia procesu pod względem technologicznym.**

Podczas prowadzonych badań okazało się, że zadawalającą efektywność nawozową, przy wskazanych założeniach uzyskuje się tylko po zgranulowaniu komponentów metodą

zgniatania. Badania wykazały spowolnione uwalnianie fosforu i siarki z granulatu fosforytowo-siarkowego w porównaniu z formą pylistą tego nawozu. Objęty ochroną patentową nawóz charakteryzuje się kontrolowanym i wydłużonym profilem działania i można zaliczyć go do nawozów wolnodziałających. Okazało się, że nawóz fosforowy zgodnie z ideą wynalazku, w przeciwieństwie do formy pylistej, wykazuje również korzystne działanie plonotwórcze w drugim roku po jego zastosowaniu. w badaniach rolniczych stwierdzono, że następnym roku po aplikacji nawozów zawartość P w glebie nawożonej odpowiednio formą pylistą była tylko o 56% wyższa, a nawożonej granulatem, zgodnie z patentem aż o 128% wyższa w porównaniu z obiektem kontrolnym. Świadczy to o możliwości zastosowania granulowanego nawozu fosforowego zgodnie z ideą wynalazku w dawce jednorazowej na 2 lata, co ma znaczenie praktyczne i ekonomiczne.

Porównując wytrzymałość mechaniczną granul nawozu wskazanego w zgłoszeniu do typowych wytrzymałości różnego rodzaju nawozów, w tym fosforowych, można je ocenić jako bardzo dobre – powyżej 85 N. Wytrzymałości preparatów handlowych dostępnych na polskim rynku wynosi pomiędzy 30 a 40 N.

Czynnikiem glebowym mającym dodatni wpływ na rozkład fosforytów i dostępność fosforu dla roślin jest zawartość substancji organicznej, a w szczególności takie jej cechy jak duża pojemność kationowa, zawartość substancji humusowych i możliwość tworzenia różnego rodzaju połączeń, w tym w szczególności kompleksów z jonami Ca. Wzrost zawartości jonów Ca w roztworze glebowym powoduje zmniejszenie rozpuszczalności fosforytu. Z kolei im gleba jest bogatsza w substancje humusowe tym skuteczniejsze są procesy jej detoksykacji. Glin wykazuje w środowisku kwasowym negatywny wpływ na systemy korzeniowe roślin - zniekształca je i hamuje ich rozwój. Pierwiastek ten związany przez związki humusowe może zwiększać dostępność niektórych składników pokarmowych, w tym w szczególności fosforu. Powstawanie tego rodzaju kompleksów zapobiega uwstecznianiu się ortofosforanów.

Istotą wynalazku pt.: „*Granulowany nawóz organiczno-mineralny oraz sposób jego wytwarzania*” – PL234562 [AA3], którego jestem współtwórcą, **jest granulowany nawóz organiczno-mineralny zawierający zmielony fosforyt i komponenty organiczne, w postaci różnego rodzaju odpadów organicznych z działalności rolniczej i leśnictwa, oraz dodatkowo mocznik i suszony obornik bydlęcy.** Stosunek komponentów organicznych do fosforytu wynosi maksymalnie 3,5:1, stosunek C:N wynosi 20:1-33:1, a zawartość suszonego obornika bydlęcego wynosi nie więcej niż 0,15% mas.

Wzrost rozpuszczalności fosforytu poprzez kompostowanie z materiałami organicznymi jest wynikiem oddziaływania na surowiec fosforowy kwasów organicznych, substancji humusowych, wytwarzanych przy współdziałaniu mikroorganizmów podczas rozkładu surowców organicznych. W całokształcie przemian substancji organicznej, poziom jej mineralizacji w glebie, a więc jej strat, znacznie przewyższa szybkość powstawania związków humusowych w wyniku humifikacji. O trwałości substancji organicznej świadczy jej skład chemiczny, a dokładnie zawartość węgla i azotu. Stosunek C:N w substancji organicznej decyduje o dynamice jej przemian w środowisku glebowym. Gdy jego wartość jest wysoka, następuje spowolnienie mineralizacji substancji organicznej na rzecz pożądanego humifikacji.

Biorąc pod uwagę zwiększające się koszty komponentów nawozowych, wtórne wykorzystanie resztkowych składników pokarmowych z materiałów odpadowych do produkcji nawozów, jest również aktualnym i ważnym elementem gospodarki o układzie zamkniętym i może być realizowane w zgodzie z ideą racjonalnego wykorzystania zasobów surowców nieodnawialnych.

Wełna mineralna jest najczęściej stosowanym podłożem w uprawach bezglebowych [72, 73]. W skład pożywek hydroponicznych wchodzi oprócz mikroelementów składniki biogenne do których należy fosfor. Jednym z potencjalnych sposobów zagospodarowania odpadowej, ogrodniczej wełny mineralnej może być ekstrakcja składników pokarmowych, w tym fosforu, oraz ich zawrót do uprawy w postaci koncentratów nawozowych.

W publikacji: *M. Huculak-Mączka, K. Hoffmann, E. Klem, Józef Hoffmann, Możliwości wykorzystania odpadowej wełny mineralnej w rolnictwie, Przemysł Chemiczny, 2014, t. 93, nr 6, s. 1029-1032 [A1]* składającej się na Jednotematyczny Cykl Publikacji Naukowych w ramach moich, oryginalnych osiągnięć naukowo-badawczych, dokonano oceny możliwości utylizacji uciążliwego odpadu, jakim jest pouprawowa wełna mineralna, zawierająca pewne ilości składników nawozowych pochodzących z zastosowanej pożywki. Praca jest jednym z wielu będących wynikiem realizowanego projektu badawczego pt.: „Opracowanie koncepcji technologicznych metod wtórnego, gospodarczego wykorzystania ogrodniczej, odpadowej wełny mineralnej” jako projekt badań stosowanych nr PBS1/A9/19/2013 finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju - w którym byłam głównym wykonawcą, a który został ujęty w wykazie jako [B5] – **Rozdział II.9** oraz opisany w **rozdziale III.2 – Informacje o współpracy z sektorem gospodarczym – Załącznik 3.**



Rysunek 12. Kierunki wykorzystania odpadowej wełny mineralnej.

Racjonalnym rozwiązaniem okazało się wyekstrahowanie pozostałości i wykorzystanie ekstraktów do produkcji preparatów nawozowych. Pozbawiony składników mineralnych odpad stały może natomiast znaleźć zastosowanie w rolnictwie do rekultywacji terenów zdegradowanych lub jako dodatek podłożu mieszanych czy w budownictwie do produkcji wyrobów cementowych (Rysunek 12). Efektywność procesu ekstrakcji oceniono na podstawie zawartości w uzyskanych ekstraktach żelaza przy zastosowaniu różnych roztworów ekstrahujących. Najefektywniejszym z badanych ekstrahentów okazał się 0,1 M roztwór EDTA. Przy jego udziale otrzymano ekstrakt, który zawierał do 0,16% mas. Fe. Wartość ta przekracza znacznie zakres stężenia żelaza w standardowych pożywkach używanych w hydroponice. Korzystne właściwości wodno-powietrzne pouprawowej wełny mineralnej pozwalają wnioskować o możliwości ponownego jej wykorzystania w rolnictwie. Porowatość całkowita badanych podłoży wynosiła blisko 95%, co zgodnie z literaturą, umożliwia utrzymanie optymalnych warunków do wzrostu korzeni uprawianej rośliny.

O atrakcyjności proponowanych rozwiązań decyduje innowacyjność metody produkcji, proekologiczna idea oraz jakość produktów. Zaproponowane rozwiązanie jest nowatorskie, konkurencyjne wobec produktów znajdujących się na rynku oraz korzystne dla środowiska – wpasowuje się w politykę przemysłową Europy. W celu zabezpieczenia praw własności przemysłowej potwierdzającego innowacyjność sposobu utylizacji ogrodniczej

welny mineralnej pt.: „Sposób utylizacji ogrodniczej welny mineralnej” brałam udział w przygotowaniu opisu wynalazku, który został zgłoszony do ochrony patentowej, ale niestety ze względu na wymogi formalne został odrzucony.

WKŁAD W ROZWÓJ DYSCYPLINY INŻYNIERIA CHEMICZNA

- Dokonano oceny efektywności działania różnych czynników strącających kadm z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i opracowano uproszczony model matematyczny opisujący analizowany proces, **który nie został dotychczas opisany w literaturze.**
- **Opracowano innowacyjne formułacje nawozowe oraz sposób ich wytwarzania,** zawierające czynnik zwiększający zawartość rozpuszczalnych form zawartego w nim fosforu oraz opcjonalnie komponenty organiczne, w postaci różnego rodzaju odpadów organicznych.
- **Opracowano nowatorski sposób utylizacji uciążliwego odpadu, jakim jest pouprawowa wełna mineralna** - proces odzysku z niej cennych makro- i mikroelementów jako wtórnych komponentów nawozowych i zagospodarowania stałej pozostałości po ekstrakcji składników pokarmowych w postaci podłoża mineralno-organicznego.

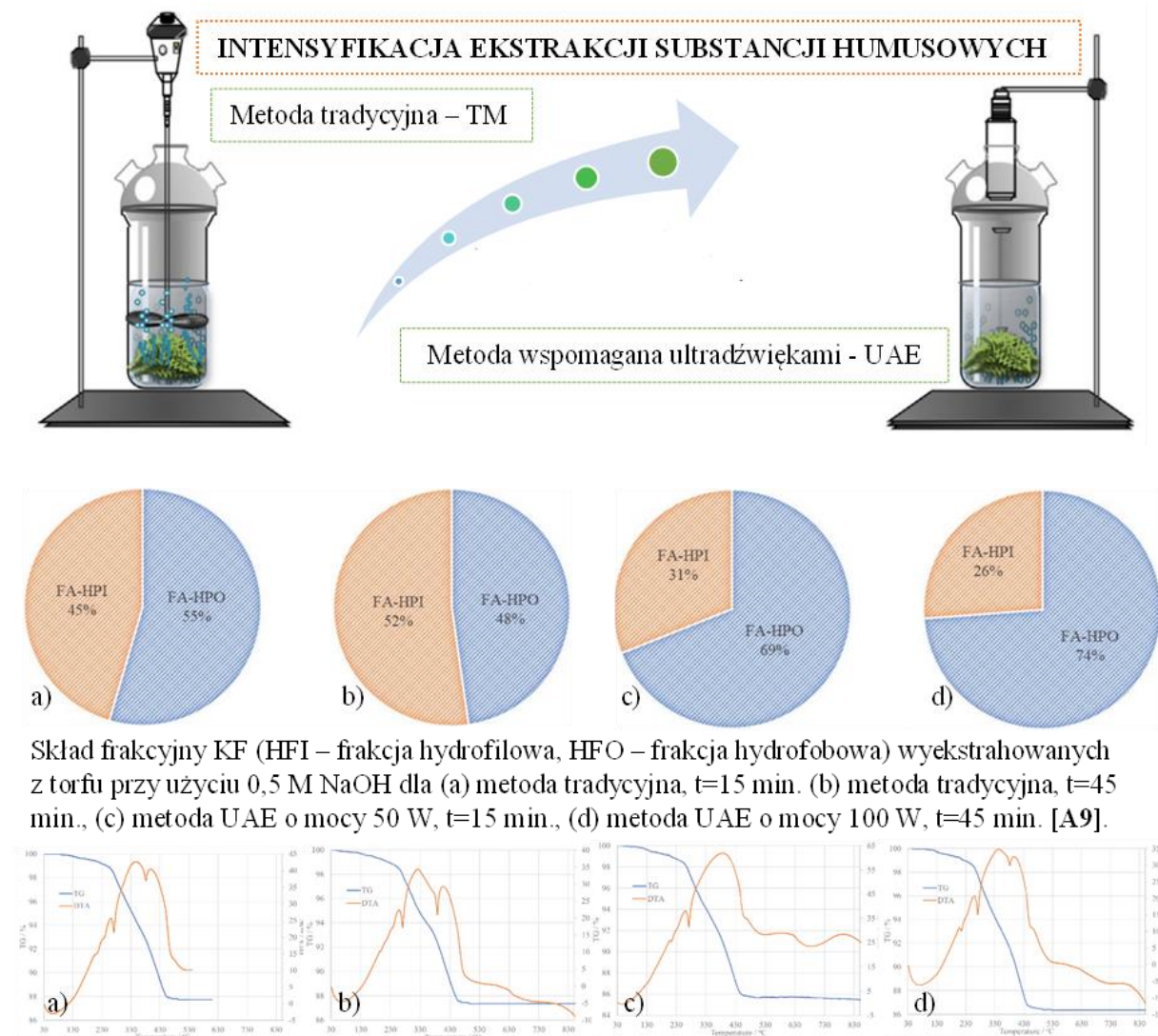
4.2.3. Kontrola efektu następczego wytwarzanych produktów, migracji zanieczyszczeń w środowisku i odpowiedzialnego rozwoju.

Ważnym środowiskowym aspektem potencjalnych produktów humusowych a w szczególności kwasów fulwowych są kwestie ich migracji w środowisku gruntowo-wodnym. W wodach naturalnych kwasy fulwowe reagując zarówno z domieszkami nieorganicznymi jak i organicznymi, mogą przenosić mikrozanieczyszczenia, często charakteryzujące się wysoką toksycznością. W wodach tworzą podobnie jak w glebie, barwne połączenia żelazoorganiczne z Fe(II) i Fe(III). Połączenia te są stabilne, przez co trudne do usunięcia w konwencjonalnych procesach oczyszczania wód jak np. napowietrzanie, filtracja i sedymentacja. W procesach utleniania i dezynfekcji mogą powstawać substancje mutagenne i kancerogenne [44-46].

Skutki wprowadzenia do obiegu substancji humusowych i możliwości ich usuwania z wody, jako niezwykle ważne aspekty obecnej ekoinnowacyjnej polityki, były przedmiotem dwóch publikacji: *M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, Magdalena M. Braun-Giwerska, K. Hoffmann, J. Hoffmann, Evaluation of the efficiency of humic substances adsorption on activated carbon in ultrasound assisted process, 2020, vol. 199, s. 49-56 [A8]* oraz *M. Huculak-Mączka, Evaluation of the removal potential of fulvic acids after ultrasound assisted extraction of humic substances from peat, Desalination and Water Treatment, 2020, vol. 199, s. 84-98 [A9].*

Kwasy fulwowe, będące przedmiotem badań zaprezentowanych w powyższych publikacjach, zostały otrzymane metodą ekstrakcji alkalicznej wspomaganą ultradźwiękami - UAE. Otrzymane wyniki potwierdzają, że metoda ekstrakcji ma znaczący wpływ na ilość uzyskanych kwasów huminowych. **Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami (UEA) pozwala uzyskać prawie czterokrotnie więcej kwasów huminowych – 57,3% wag. z danej masy surowca niż podczas stosowania metody bez ultradźwięków.** Metoda ekstrakcji substancji humusowych z torfu wpływa również na udział frakcji w otrzymanych kwasach fulwowych. Dla metody tradycyjnej zawartość frakcji hydrofobowej KF była zbliżona

do zawartości frakcji hydrofilowej, która zawiera inne substancje organiczne i ze względu na większe powinowactwo do wody utrudnia ich usuwanie. **Podczas ekstrakcji wspomagananej ultradźwiękami otrzymuje się kwasy fulwowe, których 70-75% stanowi pożądana frakcja hydrofobowa.** Hydrofobowy charakter frakcji zaadsorbowanej na żywicy DAX-8 potwierdzono metodą różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termogravimetrią i spektrometrią mas (DTA–TG–SM). **Rysunek 13** przedstawia zakres i wybrane wyniki opublikowane w pracy [A9] ujętej w cyklu publikacji wchodzących w skład prezentowanych osiągnięć.



Skład frakcyjny KF (HFI – frakcja hydrofilowa, HFO – frakcja hydrofobowa) wyekstrahowanych z torfu przy użyciu 0,5 M NaOH dla (a) metoda tradycyjna, t=15 min. (b) metoda tradycyjna, t=45 min., (c) metoda UAE o mocy 50 W, t=15 min., (d) metoda UAE o mocy 100 W, t=45 min. [A9].

Krzywe TG/DTA dla KF wyekstrahowanych z torfu przy użyciu 0,5 M NaOH dla (a) metoda tradycyjna, t=15 min. (b) metoda tradycyjna, t=45 min., (c) metoda UAE o mocy 50 W, t=15 min., (d) metoda UAE o mocy 100 W, t=45 min. [A9].

Rysunek 13. Zakres prac i wybrane wyniki opublikowane w pracy A9.

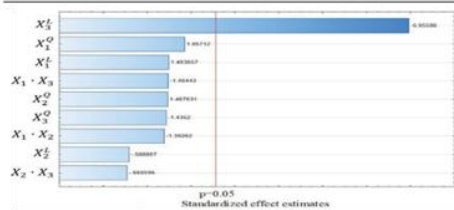
Zastosowanie nowoczesnych technik w ekstrakcji kwasów humusowych z potencjalnych materiałów organicznych pozwala usprawnić oraz zmniejszyć koszty tego procesu i skrócić czas jego prowadzenia. Stosując dodatkowe metody frakcjonowania, takie jak złoża typu XAD, można uzyskać frakcję hydrofobową zawierającą głównie kwasy fulwowe, bez zawartych w przesączu dodatkowych substancji organicznych utrudniających ich usuwanie w tradycyjnych metodach uzdatniania wody.

Kompleksowa analiza procesów wytwórczych i racjonalnej oceny ich wpływu jako środowiskowego efektu następczego pozwala zapobiec zanieczyszczeniom już w fazie projektowania zrównoważonych, bezpiecznych dla środowiska produktów.

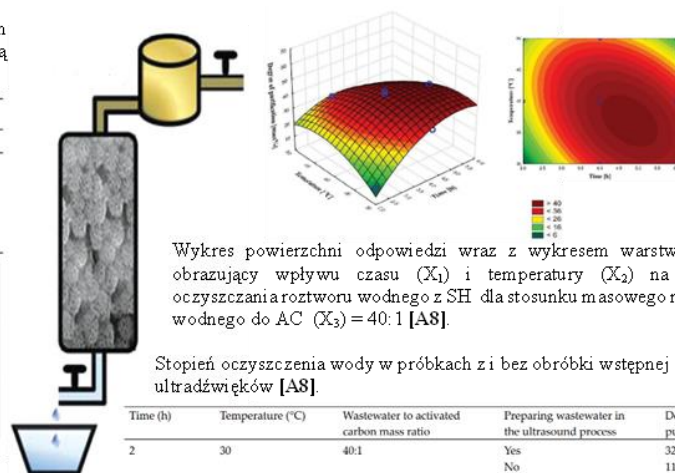
Innym zagadnieniem, którego się podjęłam to kwestia usuwania substancji humusowych (SH) z wody na węglu aktywnym (AC) w procesie adsorpcji wspomaganej ultradźwiękami [A8]. Klasyczna wersja metody nie pozwala na sorbowanie zanieczyszczeń w 100%. Jedną z możliwości zwiększenia jej skuteczności jest uprzednie zastosowanie ultradźwięków. **W polu ultradźwiękowym o natężeniu wystarczającym do wzbudzenia kawitacji obserwuje się efekty mechanicznej degradacji związków wielkocząsteczkowych co może wspomóc ich późniejszą sorpcję.** W badaniach wykorzystano macierz eksperymentu stworzoną zgodnie z planem Boxa-Behnkena dla 3 zmiennych niezależnych. Zbadano wpływ zmiany wartości temperatury procesu, czasu adsorpcji oraz stosunku masowego cieczy do adsorbentu na stopień oczyszczenia wody z substancji humusowych. Po wykonaniu eksperymentów, zdefiniowanych przez wygenerowaną macierz eksperymentu, przeprowadzono ocenę statystyczną procesu adsorpcji wspomaganej ultradźwiękami. Wygenerowano wykresy powierzchni odpowiedzi, a także wykresy warstwiczne, opisujące zależności pomiędzy wartościami poszczególnych zmiennych niezależnych, a stopniem oczyszczenia wody z substancji humusowych. Z kształtów otrzymanych wykresów i z analizy wykresu Pareto przedstawiającego standaryzowanej oceny efektów zmian wartości temperatury, czasu prowadzenia procesu, a także stosunku masowego cieczy do adsorbentu na otrzymany wynik procesu oczyszczania wody wynika, że to właśnie ten ostatni czynnik odgrywa w tym przypadku rolę najistotniejszą. **Wyższy stopień usuwania kwasów huminowych uzyskano dla niższego stosunku oczyszczanej wody do zastosowanego węgla aktywnego.**

Oznaczenie oraz zakres wartości zmiennych niezależnych dla macierzy eksperymentu stworzoną zgodnie z planem Boxa-Behnkena [A8].

Independent variable	Mark	Levels and values		
		-1	0	1
Time of process (h)	X_1	2	4	6
Temperature (°C)	X_2	30	40	50
Wastewater to activated carbon mass ratio	X_3	20:1	40:1	60:1



Wykres Pareto standaryzowanej oceny efektów zmian wartości zmiennych niezależnych na otrzymany wynik procesu oczyszczania wody z KH [A8].



Wykres powierzchni odpowiedzi wraz z wykresem warstwicowym obrazujący wpływu czasu (X_1) i temperatury (X_2) na stopień oczyszczania a roztworu wodnego z SH dla stosunku masowego roztworu wodnego do AC (X_3) = 40:1 [A8].

Stopień oczyszczenia wody w próbkach z i bez obróbki wstępnej za pomocą ultradźwięków [A8].

Time (h)	Temperature (°C)	Wastewater to activated carbon mass ratio	Preparing wastewater in the ultrasound process	Degree of purification (mass%)
2	30	40:1	Yes	32.55
			No	11.97
4	50	20:1	Yes	91.81
			No	86.96
6	40	60:1	Yes	9.44
			No	2.87

Rysunek 14. Zakres prac badawczych i wybrane wyniki opublikowane w pracy A8.

Wspomaganie procesu ultradźwiękami miał każdorazowo pozytywny wpływ na usuwanie substancji humusowych z wody bez względu na czas i zastosowany stosunek SH:AC. Największy wzrost stopnia oczyszczenia po ultradźwiękowym uzdatnianiu wody stwierdzono dla adsorpcji prowadzonej przez 2 godziny w 30°C.

Zdefiniowano również oceny efektów dla poszczególnych zmiennych procesowych, a także model wielomianowy opisujący zależność pomiędzy wartościami zmiennych niezależnych a otrzymaną odpowiedzią:

$$Y = -211.66 + 57.33X_1 - 3.20X_1^2 + 10.38X_2 - 0.10X_2^2 - 1.89X_3 + 0.03X_3^2 - 0.46X_1X_2 - 0.25X_1X_3 - 0.02X_2X_3$$

Dopasowanie równania wyniosło 95,47%. Na podstawie wygenerowanego równania wielomianowego możliwe jest wstępne wyznaczenie stopnia usunięcia kwasów huminowych na podstawie wartości parametrów procesu.

Innym podjętym zagadnieniem było wykorzystanie kompleksotwórczych właściwości kwasu nitrilotris(metylofosfonowego) do usuwania jonów metali z wody. W tym celu określona została skuteczność zwiększenia pojemności sorpcyjnej komercyjnego węgla aktywnego NORIT w stosunku do metali (Cd, Cu, Mn) poprzez dodatek ATMP. Przedstawione zagadnienie było przedmiotem pracy: *J. Zieliński, M. Huculak-Mączka, M. Porwoł, K. Hoffmann, J. Hoffmann, Removal of metal ions on activated carbon from aqueous solutions in the presence of nitrilotri(methylphosphonic acid), Desalination and Water Treatment, 2020, vol. 199, s. 307-313 [A10]. Kwas nitrilotris(metylofosfonowy) jest doskonałym środkiem zwiększającym zdolność sorpcyjną jonów miedzi.* Zaaplikowanie go do układu w odpowiedniej ilości (stosunek molowy 1:1 NTMP do jonów miedzi) może doprowadzić do zwiększenia pojemności sorpcyjnej o około 200% w środowisku wielopierwiastkowym i o około 140% w środowisku jednopierwiastkowym. Zastosowanie stosunku molowego NTMP do jonów miedzi jak 1:1 pozwolił na osiągnięcie około 2-krotnie lepszej wydajności niż stosunek molowy 1:2.

ATMP może być również stosowany jako środek zwiększający pojemność sorpcyjną do usuwania kadmu. Efekt był silny w środowisku wielopierwiastkowym (ponad 250%), jednak osiągnięta pojemność sorpcyjna była bardzo niska (zaledwie około 0,05 mg Cd/g). W układzie jednoelementowym pozwoliło to na około 10% wzrost pojemności sorpcyjnej wobec kadmu.

NTMP nie można jednak stosować do wspomagania usuwania jonów manganu przez adsorpcję. Zaaplikowanie go do układu zmniejszyło zdolność sorpcyjną manganu o ponad 30%.

WKŁAD W ROZWÓJ DYSCYPLINY INŻYNIERIA CHEMICZNA

- **Dokonano po raz pierwszy** oceny możliwości zastosowania pochodnych kwasu fosforowego (związków fosfonoorganicznych) jako innowacyjnych związków kompleksujących w układach nawozowych oraz czynników wspomagających usuwanie jonów metali z wody.
- **Dokonano oceny wpływu produktów humusowych** na akwenty wodne jako środowiskowego efektu następczego.
- Opracowano najbardziej optymalny wariant technologii otrzymywania substancji humusowych z torfu z **punktu widzenia przebiegu procesu oraz śladu środowiskowego.**

4.2.4. Podsumowanie osiągnięcia habilitacyjnego z uwzględnieniem aspektu gospodarczego

W ramach prezentowanego Osiągnięcia Naukowego i całkowitej działalności naukowej i projektowo-technologicznej opracowałam szereg rozwiązań procesowych i produktowych o charakterze poznawczym i potencjale wdrożeniowym zapewniających wyższą efektywność produkcji przy jednoczesnym ograniczeniu chemizacji środowiska. Zaproponowane rozwiązania wpisują się w ideę zasobooszczędnej gospodarki o obiegu zamkniętym, której celem jest minimalizacja zużycia surowców i maksymalizacja wykorzystania odpadów w tym przede wszystkim organicznych, poprzez tworzenie zamkniętej pętli procesów i wytwarzanie ekoinnowacyjnych produktów opartych na komponentach wtórnych i/lub o niższej jakości oraz określonej ilości i rodzaju zanieczyszczeń.

Moja aktywność naukowo-badawcza skupiała się w pierwszej kolejności na zagadnieniach wykorzystania niskoenergetycznych materiałów węglonośnych jako źródła substancji humusowych, ich jakości i oceny możliwości wykorzystania ich cennych właściwości, szczególnie zdolności tworzenia różnego rodzaju połączeń mineralno-organicznych, w różnych dziedzinach gospodarki [A2], [A3], [A12] jak również w kontekście oceny wpływu produktów humusowych na akwenty wodne [A8], [A9] i środowiskowego efektu następczego. Tematyka poszukiwania nowych związków kompleksujących, w ramach modernizacji procesów wytwórczych nawozów płynnych, obejmowała również badania oceny, wyboru oraz optymalizacji metod syntezy nowych substancji chelatujących jony mikroelementowe oraz opracowanie koncepcji wytwarzania nawozów z dodatkiem takich chelatów - [A5], [A7], [A11]. Również w tym przypadku został podjęty środowiskowy aspekt wykorzystania kompleksotwórczych właściwości tego rodzaju związków [A10]. Na podstawie zdobytej wiedzy i doświadczenia został opatentowany sposób otrzymywania funkcjonalnych produktów humusowych z naturalnych surowców organicznych, wytwarzania nowych syntetycznych związków chelatujących jak EDDHSA, EDDHA oraz chelatów na ich bazie, które są przedmiotem odpowiednio patentów [AA1], [AA4], [AA5], stanowiących projektowo-technologiczny aspekt mojego osiągnięcia habilitacyjnego. Zagadnienia poprawy jakości i efektywności nawozów stosowanych w rolnictwie, a w konsekwencji poprawy bezpieczeństwa żywności w mojej aktywności naukowej obejmowały również badania i opracowania wykorzystania surowców wtórnych/odzyskanych [A1] lub o niższej jakości [AA2], [AA3] do produkcji nowych, proekologicznych produktów oraz komponentów nawozowych o określonej czystości i właściwościach użytkowych [A4], [A6].

PRZEMYSŁOWY ASPEKT OSIĄGNIĘCIA HABILITACYJNEGO

Podjęte przeze mnie przedsięwzięcia z tego zakresu były niejednokrotnie wynikiem zapotrzebowania podmiotów gospodarczych i zainteresowania pokrewnych instytutów badawczych. Duża część badań stanowiących podstawę osiągnięcia habilitacyjnego była prowadzona w ramach projektów rozwojowo-badawczych realizowanych we współpracy z polskimi podmiotami gospodarczymi, w sposób uwzględniający ich program rozwoju oraz uwarunkowania techniczne i technologiczne. Podjęta tematyka była realizowana w kontekście wprowadzenia rozwiązań podnoszących produktywność i wydajność produkcji rolniczej w myśl gospodarki o obiegu zamkniętym i poszerzania oferty asortymentowej rodzimych producentów. Przedsięwzięcia w których brałam udział [C5-C16 oraz B5], spójnych z podjętą tematyką habilitacyjną zostały przedstawione w wykazie dorobku

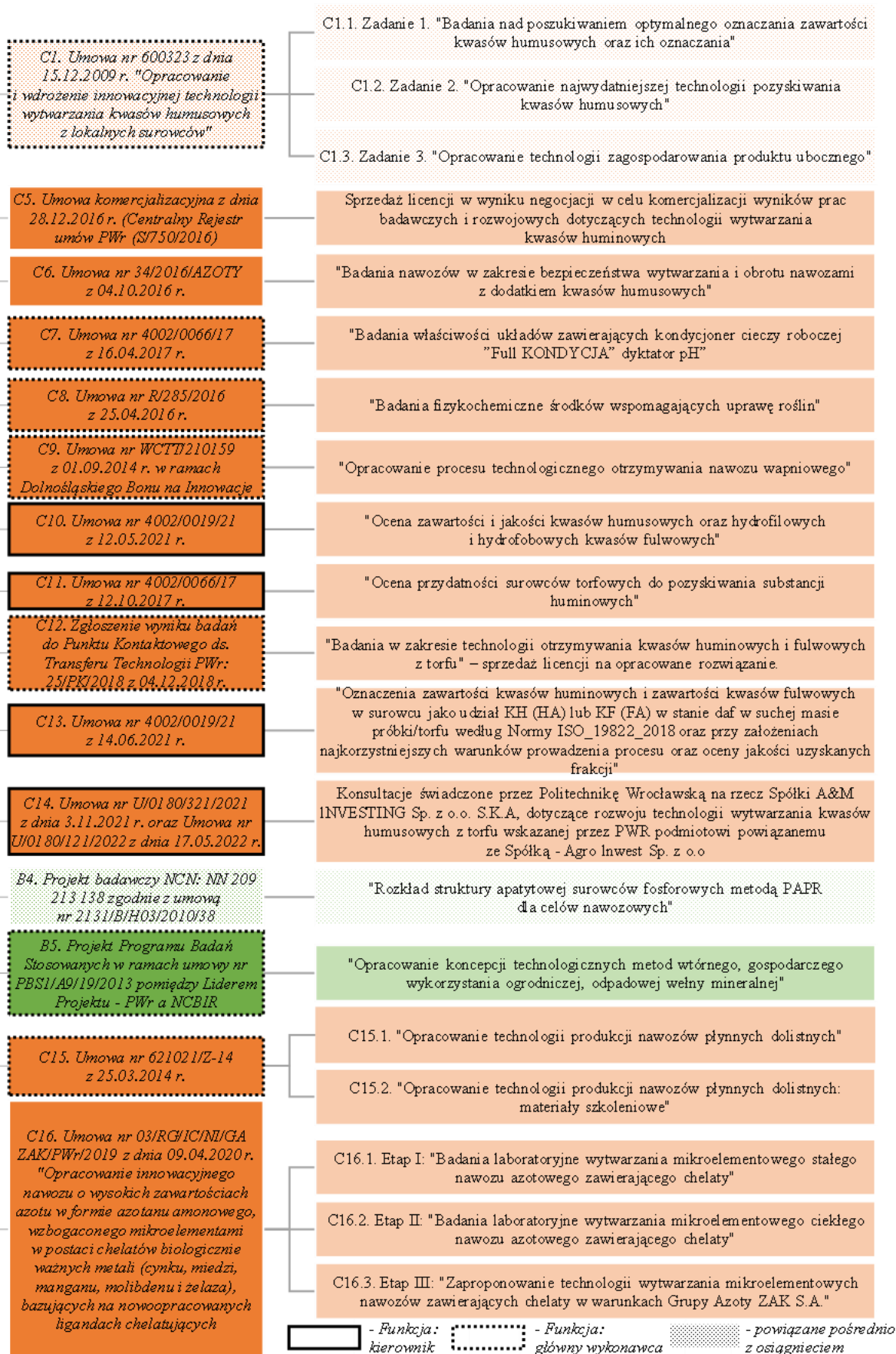
technologicznego - **Rozdział III.1** i w wykazie projektów naukowo-rozwojowych - **Rozdział II.9** oraz opisane w **rozdziale III.2 – Załącznik 3. Rysunek 15** przedstawia prace projektowo-technologiczne stanowiące ważny element moich osiągnięć spójnych [C5-C16 i B5] lub pośrednio związanych [C1, B4] z podjętą tematyką habilitacyjną.

Współpraca z jednostkami przemysłowymi czy instytutami badawczo-naukowymi zaowocowała opracowaniem **3 nowych rozwiązań technologicznych w zakresie wytwarzania związków humusowych z organicznych materiałów węglonośnych oraz opartymi na ich bazie wdrożeniami** innowacyjnych produktów humusowych. W ramach przedsięwzięć projektowo-technologicznych stanowiących ważny element moich osiągnięć spójnych z podjętą tematyką habilitacyjną zaliczam również opracowanie technologii wytwarzania i formulacji płynnych preparatów nawozów dolistnych oraz ciekłych i stałych mikroelementowych nawozów zawierających azotan amonu i wyselekcjonowane związki chelatowe. Komercyjne negocjacje, w których brałam czynny udział, zaowocowały **sprzedażą licencji na dwa opracowane rozwiązania podmiotom gospodarczym**. Obecnie jestem również odpowiedzialna za konsultacje w zakresie rozwoju i optymalizacji technologii produkcji kwasów huminowych z torfu. Dane z wdrożonych i udzielonych na zasadzie licencji rozwiązań powiązanych z tematyką osiągnięcia habilitacyjnego zostały przedstawione w **rozdziale II.5**, wyszczególnione w wykazie dorobku technologicznego (**Rozdział III.1**) oraz opisane w **rozdziale III.2 – Informacje o współpracy z sektorem gospodarczym – Załącznik 3**.

Moje uczestnictwo w projektach naukowo-badawczych i przedsięwzięciach powiązanych zarówno z innymi ośrodkami naukowymi jak i zakładami przemysłowymi, skutkowało kontynuacją prac w ramach:

- **1 stażu zagranicznego (1 miesiąc),**
- **1 praktyki zawodowej (1 miesiąc),**
- **8 staży w rzeczywistych warunkach zakładów chemicznych i pochodnych (ok. 9 miesięcy),** co pozwoliło mi na zdobycie wiedzy i umiejętności w ramach podjętych zagadnień, które realizowałam między innymi na instalacjach przemysłowych. Informacje o odbytych praktykach i stażach zostały przedstawione w **Rozdziale II.11 – Załącznik 3 i potwierdzone w załączonych oświadczeniach** (Załącznik 5_Skany oświadczeń o odbytych stażach i praktykach).

Osiągnięcia projektowe i technologiczne



- Funkcja: kierownik
 - Funkcja: główny wykonawca
 - powiązane pośrednio z osiągnięciem

Rysunek 15. Prace projektowo-technologiczne wpisujące się w tematykę habilitacyjną.

5. Literatura

- [1] Bouhia Y., Hafidi M., Ouhdouch Y. et al., Conversion of waste into organo-mineral fertilizers: current technological trends and prospects, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 21, (2022), 425–446.
- [2] Tilman D., Balzer C., Hill J., Befort B.L., Global food demand and the sustainable intensification of agriculture, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 108, (2011), 20260-20264.
- [3] Reynolds M.P., Quilligan E., Aggarwal P.K. et al., An integrated approach to maintaining cereal productivity under climate change, *Glob. Food Secur.*, 8, (2016), 9-18.
- [4] Coccia M., Why do nations produce science advances and new technology?, *Technol. Soc.* 59, (2019), 101124.
- [5] Benke K., Tomkins B., Future food-production systems: Vertical farming and controlled-environment agriculture, *Sustain. Sci. Pract. Policy*, 13, (2017), 13–26.
- [6] Święcicki W.K., Surma M., Koziara W., Skrzypczak G., Szukała J., Bartkowiak-Broda I., Zimny J., Banaszak Z., Marciniak K., Nowoczesne technologie w produkcji roślinnej – przyjazne dla środowiska i człowieka, *Pol. J. Agron.*, 7, (2011), 102-112.
- [7] Global Resources Outlook 2019, UNEP Resource Panel.
- [8] Ewaluacja gospodarki o obiegu zamkniętym: wyzwania, bariery, korzyści/ red. nauk. Joanna Kulczycka, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN. – Kraków, Wydaw. IGSMiE PAN, 2021.
- [9] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady Europejskiej, Rady, Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów, Europejski Zielony Ład, COM 640 final, Komisja Europejska, Bruksela, Belgia, 2019.
- [10] Mapa rozwoju rynków i technologii dla sektora innowacyjnych nawozów przyjaznych dla środowiska/ red. P. Rusek, Polska Agencja Rozwoju Przedsiębiorczości, Grupa Polskiego Funduszu Rozwoju, 2019.
- [11] ROZPORZĄDZENIE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 i (WE) nr 1107/2009 oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 2003/2003).
- [12] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów: Ku gospodarce o obiegu zamkniętym: program "zero odpadów" dla Europy, COM(2014) final 398, Komisja Europejska, Bruksela, Belgia, 2014.
- [13] Smol M., Marcinek P., Duda J., Szoldrowska D., Importance of sustainable mineral resource management in implementing the circular economy (CE) model and the european green deal strategy, *Resources*, 9, (2022), 55.
- [14] Smol, M. Transition to Circular Economy in the Fertilizer Sector - Analysis of Recommended Directions and End-Users' Perception of Waste-Based Products in Poland, *Energies*, 14, (2021), 4312.
- [15] Nizami A.S., Rehan M., Waqas M., Naqvi M., Ouda O.K., Shahzad K., Miandad R., Khan M.Z., Syamsiro M., Ismail I.M.I., Pant D., Waste biorefineries: enabling circular economies in developing countries, *Bioresour. Technol.* 241, (2017), 1101–1117.
- [16] Wang Y., Zhu Y., Zhang S., Wang Y., What could promote farmers to replace chemical fertilizers with organic fertilizers?, *J. Clean. Prod.*, 199, (2018), 882-890.
- [17] C. Ott, H. Rechberger, the European phosphorus balance, *Resour. Conserv. Recycl.* 60, (2012), 159–172.
- [18] Kominko H., Gorazda K., Wzorek Z., Wojtas K., Sustainable management of sewage sludge for the production of organo-mineral fertilizers, *Waste Biomass Valorization*, 9, (2018), 1817-1826.
- [19] Humic Acid Market - Global Industry Analysis and Forecast (2022-2027) - by Type, Application and Region. <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-humic-acid-market/54979/> [data dostępu 11.03.2022].
- [20] Humic Acid Market Size, By Application (Agriculture, Ecological Bioremediation, Horticulture, Dietary Supplements), Industry Analysis Report, Regional Outlook, Covid-19 Impact Analysis, Growth Potential, Price Trends, Competitive Market Share & Forecast, 2022 – 2028. <https://www.gminsights.com/industry-analysis/humic-acid-market> [data dostępu 11.03.2022].

- [21] Pinto I.S.S., Neto I.F.F., Soares H.M.V.M., Biodegradable chelating agents for industrial, domestic, and agricultural applications - a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, (2014), 11893–11906.
- [22] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów w sprawie wykazu surowców krytycznych dla UE 2017, COM(2017) 490 final, Komisja Europejska, Bruksela, Belgia, 2017.
- [23] Bussell W.T., Mckennie S., Rockwool in horticulture, and its importance and sustainable use in New Zealand. *N. Z. J. Crop Hortic. Sci.*, 32, (2004), 29–37.
- [24] Kraska T., Kleinschmidt B., Weinand J., Pude R., Cascading use of *Miscanthus* as growing substrate in soilless cultivation of vegetables (tomatoes, cucumbers) and subsequent direct combustion, *Sci. Hortic.*, 235, (2018), 205–213.
- [25] Stevenson F.J., *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*, 2nd edn. Wiley, New York, 1994.
- [26] Tan K.H., *Humic matter in soil and the environment: principles and controversies*, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [27] Ghabbour E.A., Davies G., *Humic substances: molecular details and applications in land and water conservation*. Taylor & Francis, Inc., New York, 2005.
- [28] Tipping E., *Cation binding by humic substances*, Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- [29] García A.C., Van Tol De Castro T.A., Santos L.A., Tavares O.C.H., Castro R.N., Berbara R.L.L., García-Mina J.M., Structure-property-function relationship of humic substances in modulating the root growth of plants: A review, *J Environ Qual.*, 48, (2019), 1622–1632.
- [30] Canellas L.P., Olivares F.L., Physiological responses to humic substances as plant growth promoter, *Chem. Biol. Technol. Agric.*, 1, (2014), 1-11.
- [31] Fuentes M., Baigorri R., González-Gaitano G., García-Mina J. M., New methodology to assess the quantity and quality of humic substances in organic materials and commercial products for agriculture, *J. Soils Sediments*, 18, (2018), 1389–1399.
- [32] Chen H., Koopal L.K., Xiong J., Avena M., Tan W, Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite, *J. Colloid Interface Sci.*, 504, (2017), 457–467.
- [33] Chen Y., Magen H., Clapp C.E., Mechanisms of plant growth stimulation by humic substances, the role of organo-iron complexes, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 50, (2004), 1089–1095.
- [34] Ampong K., Thilakarathna M.S., Gorim L.Y., Understanding the role of humic acids on crop performance and soil health, *Front. Agron.*, 4, (2022), 848621.
- [35] Peng X., Gai S., Cheng K., Yang F., Roles of humic substances redox activity on environmental remediation, *J. Hazard. Mater.*, 435, (2022), 129070.
- [36] de Melo B.A.G., Motta F L., Santana M.H.A., Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments, *Mater. Sci. Eng. C*, 62, (2016), 67-974.
- [37] Goel P., Dhingra M., Humic substances: prospects for use in agriculture and medicine, Makaan A. (Ed.), *Humic substances*, IntechOpen (2021).
- [38] Canellas L.P., Olivares F.L., Aguiar N.O., Jones D.L., Nebbioso A., Mazzei P., Piccolo A., Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture, *Sci. Hortic. (Amst.)*, 196, (2015), 15-27.
- [39] Qin Y., Zhu H., Zhang M., Zhang H., Xiang C., Li B., GC-MS analysis of membrane-graded fulvic acid and its activity on promoting wheat seed germination, *Molecules*, 21, (2016), 1363.
- [40] Pandey A., Pandey S.D., Misra V., Stability constants of metal – humic acid complexes and its role In environmental detoxification, *Ecotox. Environ. Safe.*, 47, (2000), 195-200.
- [41] Yang F., Tang C., Antonietti M., Natural and artificial humic substances to manage minerals, ions, water, and soil microorganisms, *Chem. Soc. Rev.*, 50, (2021), 6221-6239.
- [42] Liu Q., Li X., Tang J., Zhou Y., Lin Q., Xiao R., Zhang M., Characterization of goethite-fulvic acid composites and their impact on the immobility of Pb/Cd in soil, *Chemosphere*, 222, (2019), 556–563.
- [43] Claudio C., Di Iorio E., Liu Q., Jiang Z., Barrón V., Iron oxide nanoparticles in soils, Environmental and agronomic importance, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 17, (2017), 4449–4460.
- [44] Kitis M., Karanfil T., Wigton A., Kilduff J.E., Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation, *Water Res.*, 36, (2002), 3834–3848.
- [45] Krupińska I., Problems Associated with Humic Substances in the Ground Water, Scientific

- Papers No. 148, Ed., University of Zielona Góra, 28, (2012), 55–72.
- [46] Cornelissen E.R., Moreau N., Siegers W.G., Abrahamse A.J., Rietveld L.C., Grefte A., Dignum M., Amy G., Wessels L.P., Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions, *Water Res.*, 42, (2008), 413–423.
- [47] Piper C., Development of a rapid fractionation tool for natural organic matter, Cranfield University, 2010.
- [48] Goos R.J., Germain S., Solubility of twelve iron fertilizer products in alkaline soils, *Commun. Soil Sci. Plant. Anal.*, 32, (2001), 2317-2323.
- [49] Varanini Z., Pinton R., Direct versus indirect effects of soil humic substances on plant growth and nutrition, In: *the rhizosphere*, CRC Press, (2000), 157-174.
- [50] Mackowiak C.L., Grossl P.R., Bugbee B.G., Beneficial effects of humic acid on micronutrient availability to wheat, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, (2001), 1744-1750.
- [51] Clemens D.F., Whitehurst B.M., Whitehurst G.B., Chelates in agriculture, *Nutr. Cycl. Agroecosyst.*, 25, (1990), 127–131.
- [52] Hoffmann J., Hoffmann K., Nawozy mikroelementowe, *Przem. Chem.*, 85, (2006), 827-830.
- [53] Bindraban P.S., Dimkpa C.O., Nagarajan L., Roy A., Rabbinge R., Revisiting fertilisers and fertilisation strategies for improved nutrient uptake by plants, *Biol. Fertil. Soils*, 51, (2015) 897–911.
- [54] Oviedo C., Rodríguez J., EDTA: the chelating agent under environmental scrutiny, *Quimica Nova*, 26, (2003), 901-905.
- [55] Ridzwan M. H., Yaakob M. K., Zabidi Z.M., Hamzah A.S., Shaameri Z., Rashid F.N.A.A., Kashim M.Z., Computational insight into the quantum chemistry, interaction and adsorption energy of aminopolycarboxylic acid chelating agents towards metal cations, *Comput. Theor. Chem.*, 1208, (2022), 113579.
- [56] Gilmour R., *Phosphoric Acid Purification, Uses, Technology, and Economics*. CRC Press, 2017.
- [57] Cichy B., Łuczowska D., Pysz M., Walawska B., Ubożenie pierwotnych zasobów fosforu. Badanie reaktywności surowców fosforonośnych, *Rozdział 2. Środowisko i przemysł, Tom 5*, red. G. Schroeder, P. Grzesiak, (2014), 29-55.
- [58] Cichy. B., Jaroszek H., Paszek A., Kadm w nawozach fosforowych; aspekty ekologiczne i ekonomiczne, *Chemik Nauka – Technika – Rynek*, 68, (2014), 837-842.
- [59] Roy E.D., Phosphorus recovery and recycling with ecological engineering: a review. *Ecol. Eng.*, 98, (2017), 213–227.
- [60] Dotremont C., Wilms D., Devogelaere D., Van Haute A., Van Dijk J., Recovery of Cadmium by Crystallization of Cadmium Carbonate in a Fluidized-Bed Reactor. In: Pawlowski L., Lacy W.J., Dlugosz J.J., editors. *Chemistry for the Protection of the Environment*. Environmental Science Research, Springer US, Boston, MA, (1991), 741-751.
- [61] Mahvi A.H., Diels L., Biological removal of cadmium by *Alcaligenes eutrophus* CH34., *Int. J. Env. Sci. Technol.* 3, (2004), 199-204.
- [62] Samarane K., Boulif R., Dhiba D., Bouhaouss A., Improvements and intensification of industrial co-crystallization process for cadmium removal from wet phosphoric acid, *Int. J. Eng. Sci. Res. Technol.*, 7, (2018), 152-163.
- [63] Elleuch M.B.C., Amor M.B., Pourcelly G., Phosphoric acid purification by a membrane process: Electrodeionization on ion-exchange textiles, *Sep. Pure. Technol.*, 51 (2006), 285-290.
- [64] Ennaassia E., El Kacemi K., Kossir A., Cote G., Study of the removal of Cd(II) from phosphoric acid solutions by precipitation of CdS with Na₂S. *Hydrometallurgy*, 64, (2002), 101-109.
- [65] Asfaram A., Ghaedi M., Agarwal S., Tyagi I., Gupta V.K., Removal of basic dye Auramine-O by ZnS:Cu nanoparticles loaded on activated carbon: Optimization of parameters using response surface methodology with central composite design. *RSC Adv.*, 5, (2015), 18438–18450.
- [66] Ghaedi M., Hajjati S., Mahmudi Z., Tyagi I., Agarwal S., Maity A., Gupta V.K., Modeling of competitive ultrasonic assisted removal of the dyes - Methylene blue and Safranin-O using Fe₃O₄ nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, 268, (2015), 28–37.
- [67] Gupta V.K., Nayak A., Agarwal S., Tyagi I., Potential of activated carbon from waste rubber tire for the adsorption of phenolics: effect of pre-treatment conditions. *J. Colloid Interface Sci.*, 417, (2014), 420-430.
- [68] Mittal A., Mittal J., Malviya A., Gupta V.K., Removal and recovery of Chrysoidine Y from

- aqueous solutions by waste materials, *J. Colloid Interface Sci.*, 344, (2010), 497-507.
- [69] Saravanan R., Sacari E., Gracia F., Khan M.M., Mosquera E., Gupta V.K., Conducting PANI stimulated ZnO system for visible light photocatalytic degradation of coloured dyes, *J. Mol. Liq.*, 221, (2016), 1029-1033.
- [70] Smith R., Martell A., Motekaitis R., NIST standard reference database 46, NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database, Ver. 2, 2004.
- [71] Elleuch M.B.C., Amor M. Ben, Pourcelly G., Phosphoric acid purification by a membrane process: Electrodeionization on ion-exchange textiles, *Sep. Purif. Technol.* 51, (2006), 285–290.
- [72] Ahuja K., Rawat A., Global Mineral Wool Material Market Size By Product (Rock Wool, Glass Wool), By Form (Board, Blankets, Panel), By Application (Building & Construction, Industrial, Transportation), Industry Analysis Report, Regional Outlook, Growth Potential, Price Trends, Competitive Market Share & Forecast, 2019 – 2026, (2020), 230.
- [73] Peet M.M., Welles G.W.H., Greenhouse tomato production, In: *Tomatoes-Crop Production Science in Horticulture*, Heuvelink E., Ed., CABI Publishing, Wallingford, UK, Cambridge, MA, USA, 13, (2005), 257–304.

6. Krótki opis pozostałych osiągnięć naukowych

Na moją całkowitą działalność naukową składają się **82 publikacje naukowe**, w tym 47 z listy Filadelfijskiej, 39 z nich posiada współczynnik wpływu $IF_{\text{suma}}=39,279$, 32 są ujęte w bazie Scopus, 52 indeksowane w Web of Science, **o łącznej liczbie cytowań wynoszącej 110 bez autocytowań. Po obronie mojej rozprawy doktorskiej powstało 49 prac**, w tym 12 to artykuły składające się na Jednotematyczny Cykl Publikacji Naukowych. W ramach opublikowanych artykułów w czasopismach naukowych od 2014 roku (po uzyskaniu stopnia doktora) **45 prac widnieje w wykazie punktowanych artykułów MNiSW o sumarycznej liczbie punktów równej 1951, w tym 995 punktów odpowiada 12 artykułom składającym się na Jednotematyczny Cykl Publikacji Naukowych.** Na mój dorobek naukowy składa się również 28 rozdziałów w recenzowanych monografiach naukowych (wszystkie z I-wszego poziomu wydawcy z wykazu MNiSW) i 29 referatów konferencyjnych (odpowiednio 13 i 16 przed obroną pracy doktorskiej) ściśle związanych z tematyką prowadzonej przeze mnie działalności naukowej, łączącej dziedziny inżynierii chemicznej, inżynierii środowiska, technologii chemicznej oraz analityki chemicznej. **Indeks Hirscha charakteryzujący mój całkowity dorobek według Web of Science i Scopus wynosi 5, a według Google Scholar wynosi 7.** Część prezentowanych prac to wynik konferencji, w których brałam corocznie czynny udział. Między innymi w Ogólnopolskim Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości” czy Międzynarodowej Konferencji ECOpole organizowana przez Ecological Chemistry and Engineering Society. **Szczegółowe dane naukometryczne mojego całkowitego dorobku naukowego i projektowo-technologicznego znajdują się w Rozdziale IV – Informacje Naukometryczne - Załącznik 3.**

W swojej dotychczasowej działalności naukowej szczególnie naciskałam na **użyteczny charakter prowadzonych badań i przedstawienie nowych aspektów naukowych o charakterze poznawczym wpisujących się w ideę ciągłego doskonalenia technologii, mających na celu zwiększenie wydajności i jakości produktu, efektywności zużycia surowców, odpadów i energii oraz kompleksowej analizy procesów produkcyjnych z uwzględnieniem monitoringu obciążenia środowiska.** Ze względu na znaczący aplikacyjny charakter prowadzonych prac, uzyskane wyniki były prezentowane i publikowane ze szczególnym uwzględnieniem problematyki rodzimego przemysłu chemicznego. Podjęte przeze mnie prace wykraczają poza realizowane przemysłowe przedsięwzięcia, objęte klauzulą

poufności, a obejmują ważną i aktualną tematykę o interdyscyplinarnym charakterze. **Dostrzegam jednak potrzebę rozwoju naukowego na szerszym forum międzynarodowych i sukcesywnie podejmuje kroki w tym kierunku.**

W trakcie studiów doktoranckich obszarem moich zainteresowań były zagadnieniami wytwarzania podstawowych środków produkcji rolniczej z uwzględnieniem racjonalnej gospodarki zasobami surowców mineralnych i wtórnego wykorzystania odpadów w procesach wytwórczych jako aspektu wówczas szeroko pojętej ochrony środowiska. W momencie ukazania się w grudniu 2015 r. komunikatu Komisji Europejskiej pt. „Zamknięcie obiegu – plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym” **propagującego przejście z modelu gospodarki liniowej na model gospodarki o obiegu zamkniętym, kryteria idei regeneracyjnego wzrostu stały się wytycznymi mojego podejścia do realizacji procesów - nowych, wydajniejszych zasobowo sposobów produkcji i modeli konsumpcji.** Główna moja działalność po uzyskaniu stopnia doktora skupia się na fizykochemicznych i technologicznych zagadnieniach dotyczących szeroko rozumianego przemysłu nieorganicznego, w tym w szczególności przemysłu nawozowego w aspekcie problematyki GOZ jak również bezpieczeństwa procesowego. Zakres prac wchodzących w skład całkowitego mojego dorobku naukowego - **Podpunkt II.4 – Załącznik 3**⁵, poza osiągnięciami będącymi podstawą wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego obejmuje inne aspekty badawcze tematyki dotyczącej substancji humusowych, począwszy od oceny przydatności do tego celu danego materiału [13], [16], [22], [53], [56] adaptacji metod frakcjonowania zawartej w nich substancji organicznej [9], poprzez badania dotyczące samego procesu otrzymywania substancji humusowych [14], [24], [26], [60], [64] jak również ocenę ich składu i właściwości [15], [18], [23], [33] jako komponentu nawozów mineralno-organicznych.

W zakresie postępu technologicznego w produkcji nawozów związanego z wprowadzeniem nowych czynników chelatujących i kompleksujących zwiększających efektywność działania zawartych w nawozach składników pokarmowych, moja praca związana była z zagadnieniami mikroelementowych nawozów płynnych. Podjęte w tym zakresie badania dotyczą doboru i oceny innych substancji chelatujących jony mikroelementowe [32], [34], stopnia ich skompleksowania przez te chelatory w środowisku wodnym i nawozowym [43], [61] optymalizacji metod ich wytwarzania czy warunków otrzymywania chelatów na ich bazie [37], [45] jak również oceny ich biodegradacji w warunkach testu statycznego oraz kinetycznego [2], [4], [11]. Chelatory są wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu, dlatego istotna jest znajomość stopnia ich rozkładu. Określenie stabilności chelatów w środowisku wodnym i nawozowym jest szczególnie istotne ze względu na komponowanie składu koncentratu mikroelementowego oraz jego przechowywanie. Pozwoli to w perspektywie na odpowiednie skomponowanie receptur nawozów w taki sposób by uniknąć negatywnego wpływu na środowisko.

Zagadnienia poprawy jakości nawozów stosowanych w rolnictwie, a w konsekwencji poprawy bezpieczeństwa żywności w mojej aktywności naukowej obejmowały również inne niż wyszczególnione w dorobku habilitacyjnym, procesy oczyszczania surowców fosforowych oraz ekstrakcyjnego kwasu fosforowego z metali ciężkich. Proces oczyszczania kwasu fosforowego(V) prowadzono metodą ekstrakcji H_3PO_4 do fazy organicznej, z wykorzystaniem tributylfosforanu (TBP) [46] czy eteru diizopropylowego (DIPE) [48]. Jako reprezentację zanieczyszczeń wykorzystano jony żelaza występujące w kwasie ekstrakcyjnym. Głównym

⁵ Odniesienia w niniejszym rozdziale (Rozdział 6 – Załącznik 2) dotyczą publikacji z wykazu opublikowanych artykułów w czasopismach naukowych wyszczególnionych w rozdziale II.4 – Załącznik 3.

celem prowadzonych badań [46] było wyznaczenie optymalnych warunków ekstrakcji H_3PO_4 wg wcześniej opracowanej macierzy przebiegu eksperymentu przy założonych 5 parametrach procesu: stężenie zanieczyszczonego kwasu fosforowego(V), stosunek objętościowy woda/faza organiczna ekstrahenta, temperatura ekstrakcji, czasu ekstrakcji, stężenie jonów żelaza(III) w zanieczyszczonym kwasie fosforowym(V). Dane eksperymentalne opisano za pomocą DOE (*design of experiments*) z wykorzystaniem metody powierzchni odpowiedzi RSM (*response surface methodology*). Porównanie ilości jonów Fe^{3+} wydzielonych z EKF w stosunku do zawartych w oczyszczanym H_3PO_4 wskazuje na możliwość otrzymania czystego kwasu fosforowego(V) pozbawionego dużej ilości zanieczyszczeń. Celem badań było również wykonanie symulacji komputerowej, w której modelowano proces ekstrakcyjnego oczyszczania kwasu fosforowego z zastosowaniem eteru diizopropylowego (DiPE) [48]. Na podstawie opracowanej symulacji komputerowej można stwierdzić, że użycie eteru diizopropylowego jako ekstrahenta w procesie oczyszczania jest uzasadnione, co potwierdzają także badania laboratoryjne.

Kalcynacja surowców fosforowych, oprócz wzbogacania w fosfor, jest także jedną z metod oczyszczania fosforytów z metali ciężkich, głównie z kadmu. W pracy [58] opracowano analizę statystyczną procesu kalcynacji tunezyjskiego surowca fosforowego. Za zmienne procesowe przyjęto temperaturę oraz czas trwania kalcynacji. Jako odpowiedź przyjęto stopień wzbogacenia kalcynowanego produktu w fosfor oraz stopień pozostałości dwóch dodatkowych składników potasu i sodu, częściowo usuwanych w wyniku procesu. Dopasowanie modeli jest szczególnie wysokie w przypadku opisu zachowania potasu i sodu w trakcie kalcynacji. Wartości te wyniosły odpowiednio 96,10 i 97,64%. W przypadku równania opisującego wpływ wartości zmiennych niezależnych na stopień wzbogacenia surowca w fosfor stopień dopasowania wynosi 82,06%.

Moja aktywność naukowa skupia się również na poszukiwaniu nowych, alternatywnych surowców mogących stanowić źródło fosforu w nawozach. W nowoczesnych procesach recyklingu fosforu wydzielanie struwitu $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ polega na doprowadzaniu związków magnezu i amonu do wstępnie oczyszczonych ścieków komunalnych, przemysłowych lub rolniczych (gnojowica) zawierających jony fosforanowe(V), w ściśle określonych i kontrolowanych warunkach hydrodynamicznych i chemicznych, w odpowiednio zaprojektowanym krystalizatorze. W pracy [44] przedstawiono wyniki badań doświadczalnych procesu ciągłego odzyskiwania jonów fosforanowych(V) z modyfikowanej laboratoryjnie gnojowicy bydłowej. Stwierdzono, że jony fosforanowe(V) obecne w roztworze zasilającym instalację doświadczalną uległy praktycznie całkowitemu wytrąceniu w postaci trudno rozpuszczalnych soli: struwitu (58,6% mas.) i bezpostaciowego fosforanu wapnia (36,2% mas.).

Gnojowica jest zarówno cennym, jak i uciążliwym odpadem. Składowanie gnojowicy wiąże się z niewielkim kosztem, jednak zawartość znacznych ilości azotu, fosforu oraz potasu, może stanowić podstawę do opracowania składu nowych produktów nawozowych. Badania skutków długotrwałego nawożenia gnojowicą wykazują korzystny wpływ jej stosowania na właściwości i żyzność gleby. Wzrasta zawartość węgla organicznego, kwasów huminowych i fulwowych, pH. Uzyskuje się również wyższy stopień humifikacji substancji organicznej oraz obniżenie szybkości przemieszczania się składników nawozowych do głębszych warstw gleby.

Zastosowanie operacji rozdziału faz gnojowicy na frakcję stałą i ciekłą jest konieczne ze względów ekonomicznych w technologii rolniczego zagospodarowania gnojowicy, a także ogranicza emisję odorów i zmniejsza koszty magazynowania i transportu. Badania nad wtórnym wykorzystaniem w rolnictwie gnojowicy obejmowały jej rozdział na fazę stałą i fazę

ciekłą [39]. Eksperymenty otrzymywania fazy stałej realizowano z udziałem różnych kwasów mineralnych: kwasu siarkowego, fosforowego oraz superfosfatu i mleka wapiennego. W efekcie powstają osady pofiltracyjne wzbogacone w związki fosforu oraz wapni. Technologiczne oczyszczanie gnojowicy wpłynęło w istotny sposób na skład chemiczny osadu pofiltracyjnego. Charakteryzuje się on dużą zawartością składników pokarmowych dla roślin. Szczególne znaczenia mają azot i fosfor. Tak otrzymany osad pofiltracyjny stał się podstawą, po odpowiednim uzupełnieniu mikroelementami, do otrzymywania nawozów mineralno-organicznych, które mogą być stosowane do upraw kukurydzy, zbóż, ziemniaków, buraków, rzepaku, roślin okopowych, łąk i pastwisk, co jest przedmiotem pracy [30].

Zagadnienia odzysku cennych makro- i mikroelementów jako wtórnych komponentów nawozowych stanowiły znaczny udział w mojej aktywności naukowej w kontekście zagospodarowania uciążliwego odpadu, jakim jest pouprawowa wełna mineralna.

Problematyka zagospodarowania ogrodniczej pouprawowej wełny mineralnej była przedmiotem projektu badawczego pt.: „*Opracowanie koncepcji technologicznych metod wtórnego, gospodarczego wykorzystania ogrodniczej, odpadowej wełny mineralnej*” jako projekt badań stosowanych nr PBS1/A9/19/2013 finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju”, którego byłam głównym wykonawcą, a którego zakres został opisany w **rozdziale III.2** – Informacje o współpracy z sektorem gospodarczym i ujęty w wykazie jako **[B5]** – **Rozdział II.9 – Załącznik 3**. W efekcie prowadzonych badań powstało szereg prac z tego zakresu [27], [28], [29], [31], [35], [40], [41], [42], [49], [54], [55]. W ramach badań podstawowych, które prowadziłam wraz z pozostałymi członkami zespołu badawczego, dokonano fizykochemicznej oceny odpadowej wełny mineralnej co pozwoliło na określenie podstawowych parametrów odpadu [29], a także zawartości w nim resztkowych substancji odżywczych [27], [31] i stopnia ich odzysku. W tym zakresie zostały wykonane z moim udziałem liczne ekstrakcje w różnej konfiguracji parametrów fizykochemicznych. Typowy, uśredniony skład chemiczny wybranych składników nawozowych w odpadowej wełnie mineralnej to 2,66% mas. PO₄, 4,38% mas. Fe, 11,52% mas. Ca i 2,96% mas. Mg. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, iż zawartość składników w otrzymanych ekstraktach jest zróżnicowana w zależności od rodzaju i sposobu prowadzenia uprawy, składu użytej pożywki jak i użytego do ekstrakcji roztworu. Dominujący wpływ na wydajność ekstrakcji składników pokarmowych z pouprawowej wełny mineralnej miał rodzaj zastosowanego ekstrahenta. W ramach badań przebadano warunki ekstrakcji składników pokarmowych z odpadowej wełny mineralnej dla różnych parametrów ekstrakcji: temperatury, czasu ekstrakcji, stężenia ekstrahenta, stosunku fazy stałej do ciekłej [35], [42]. Jako ekstrahenty zastosowano: wodę [28], EDTA [40], DTPA/CaCl₂, mleczan amonu/kwas octowy, mleczan wapnia, substancje o charakterze zasadowym: KOH, NH₄OH, substancje o charakterze kwaśnym: kwas ortofosforowy(V), kwas siarkowy(VI), kwas azotowy(V), kwas chlorowodorowy, roztwory kwasów organicznych [41] tj. cytrynowego, mrówkowego i octowego.

Najkorzystniejsze zakresy parametrów, wybrane na podstawie badań laboratoryjnych i wyników wstępnych badań przemysłowych, testowano następnie na specjalnie w tym celu zaprojektowanym i zbudowanym stanowisku doświadczalnym, umożliwiającym uzyskanie wiarygodnych danych do opracowania koncepcji i dokumentacji technologicznej. Opracowana dokumentacja technologiczno-projektowa zaproponowanego rozwiązania stanowi element studium inwestycyjnego i koresponduje częściowo z technicznym studium wykonalności (TSW). Bazując na uzyskanych wynikach badań oraz uwzględniając bilanse materiałowe,

został zaprojektowany płynny preparat nawozowy otrzymany z fazy ciekłej po ekstrakcji cennych składników odżywczych z pouprawowej wełny mineralnej.

W celu wtórnego wykorzystania wełny mineralnej w rolnictwie i w perspektywie magazynowania czy transportu zużytych mat brałam również udział w badaniach z tego zakresu czego efektem są 2 publikacje [49], [54]. W ramach prowadzonych prac oceniono szybkość sorpcji wilgoci w temperaturze i wilgotności względnej odpowiadającym warunkom zewnętrznym i określono wpływ parametrów magazynowania na zawartość wilgoci w ogrodniczej wełnie mineralnej opartych na macierzy eksperymentu zgodnej z planem Boxa i Behnkena. Przedstawiono również wyniki badań nad wykorzystaniem odpadowej wełny mineralnej w produkcji podłoża ogrodniczych [55]. Wykonano analizy fizykochemiczne typowych odpadów po produkcji hydroponicznej. W skali doświadczalnej przetestowano uzyskane mieszane podłoża. Bazując następnie na otrzymanych wynikach, opracowano koncepcję, schemat technologiczny oraz podstawowy bilans materiałowy otrzymywania podłoża ogrodniczego jako mieszanki torfu, wełny mineralnej i nawozu NPK. Porównując właściwości uzyskanego podłoża do produktu handlowego można stwierdzić, że posiadał on podobną gęstość nasypową, wilgotność a także nie przekraczał poziomu zasolenia. Możliwość wykorzystania odpadowej wełny mineralnej powtórnie jako podłoża wymagało podjęcia działań w zakresie dezynfekcji materiału. W procesie dezynfekcji ogrodniczej odpadowej wełny mineralnej oraz ekstraktów z niej uzyskanych wykorzystano promieniowanie UV, mikrofalowe i czynniki chemiczne. Wytworzone podłoże było wolne od zanieczyszczeń pochodzenia mikrobiologicznego.

Preparat ciekły jak i skomponowane podłoże cechowało się korzystnymi właściwościami fizycznymi i spełniały wymogi w zakresie niezbędnym do uzyskania dopuszczenia produktu do obrotu.

Innym zaproponowanym sposobem zagospodarowania tego trudnego odpadu była możliwość ponownego wykorzystania odpadowej wełny mineralnej w formie mieszaniny z azotanem(V) amonu [36], [38]. Celem wykonanych analiz było zbadanie zachodzących w mieszkach przemian fizykochemicznych pod kątem ryzyka egzotermicznego rozkładu azotowego dodatku nawozowego. Do przeprowadzenia analizy zachodzących w badanym układzie przemian zastosowano różnicową analizę termiczną sprzężoną z termograwimetrią i spektrometrią mas (DTA-TG-MS). Otrzymane wyniki wskazują, że możliwe jest wykorzystanie mieszanek wełny mineralnej z azotanem amonu w rolnictwie. Przy doborze ich składu należy jednak uwzględnić stabilność termiczną takich preparatów. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wzajemne oddziaływanie azotanu amonu oraz lepszczka z inertnej wełny mineralnej powoduje wzrost gwałtowności oraz obniżenie temperatury początku egzotermicznego rozkładu azotanu amonu. Zaobserwowane przemiany egzotermiczne w zbadanych mieszkach występują w niższej temperaturze niż rozkład każdego ze składników osobno, co świadczy o wyraźnym efekcie synergetycznym. Prawdopodobnie azotan amonu jako silny utleniacz powoduje spalanie organicznego lepszczka w temperaturze powyżej 200°C. Fakt ten może powodować zagrożenie bezpieczeństwa przy niewłaściwym użytkowaniu oraz magazynowaniu tego typu mieszanin. Oznacza to, że, dobierając odpowiednie proporcje w takich mieszkach, nie można kierować się jedynie zapotrzebowaniem pokarmowym roślin na składniki zawarte w nawozie. Należy również wziąć pod uwagę kwestie bezpieczeństwa związane z destabilizującym wpływem lepszczka z wełny mineralnej na azotan amonu.

Kwestie oceny bezpieczeństwa procesowego oraz możliwości produkcji nawozów mineralnych zawierających azotan amonu, określając parametry fizykochemiczne

otrzymywanych układów oraz ich stabilność termiczną są kolejnymi ważnymi zagadnieniami podejmowanymi w ramach mojej aktywności naukowo-badawczej. Prace [50], [51], [68] obejmują badania umożliwiające ocenę bezpieczeństwa i jakości nawozów azotowych z zastosowaniem analizy termicznej i kalorymetrii, a także właściwości fizykochemiczne nawozów zawierających azotan amonu, ich podatności na przenoszenie detonacji oraz wpływ wybranych soli nieorganicznych na stabilność termiczną azotanu amonu. W wyniku przeprowadzonych badań w ramach pracy [50], w przypadku konieczności wykorzystywania obu związków chemicznych NH_4NO_3 i KCl w nawozach NPK niezbędne jest utrzymywanie zawartości jonów chlorkowych na wystarczająco niskim poziomie lub dodanie innych związków w celu ustabilizowania całego układu. W związku ze zwiększającym się problemem zasolenia gleb uprawnych oraz zapotrzebowaniem na bezchlorkowe nawozy potasowe brałam również udział w badaniach otrzymywania nawozowego siarczanu potasu metodą konwersji chlorku potasu. Zagadnienia otrzymywania bezchlorkowych nawozów potasowych były przedmiotem pracy [66].

W pracy [51] wykorzystano model matematyczny pozwalający na ocenę podatności na przenoszenie detonacji nawozu na bazie azotanu(V) amonu z pomiarów jego właściwości fizykochemicznych w celu zastąpienia nim kosztowanego testu zalecanego w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego w sprawie nawozów. Wybrano równanie zaproponowane dla nawozów o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu(V) amonu powleczonych środkami powierzchniowo czynnymi. Zbadano takie właściwości fizykochemiczne nawozów azotowych uzyskanych z różnych źródeł, jak retencja oleju, gęstość nasypowa, uziarnienie, zawartość wilgoci oraz zawartość azotu całkowitego. Żaden z parametrów nie był niezgodny z wartościami deklarowanymi przez producentów. Można zatem stwierdzić, że wybrany model jest odpowiedni do oceny podatności na przenoszenie detonacji w nawozach o niższej zawartości azotu, jednakże konieczne jest ulepszenie lub zastąpienie go innym równaniem, aby móc szacować daną właściwość w nawozach o innych kompozycjach chemicznych.

Właściwości termiczne kompozycji chemicznych zawierających azotan amonu i węglan wapnia lub węgla potasu lub wodorowęglan potasu był przedmiotem pracy [68]. Głównym celem pracy było określenie wpływu wybranych materiałów węglanowych na przemiany fazowe saletry amonowej oraz rozważenie możliwości wykorzystania takich soli potasowych jako wypełniaczy w produkcji nawozów sztucznych. Udowodniono, że wszystkie sole węglanowe powodowały brak przemiany fazowej, która normalnie zachodziłaby w temperaturze około 84–86°C. Węglany potasu były zbyt reaktywne w układach zawierających AN. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że chociaż węglany potasu nie nadają się do zastąpienia wypełniaczy mineralnych w procesie produkcji nawozów zawierających azotan amonu, to jednak w mniejszych ilościach mogą być stosowane w celu usunięcia niskotemperaturowych przejść fazowych AN. Takie produkty nawozowe charakteryzują się jednakże lepszymi właściwościami mechanicznymi, ponieważ w standardowych temperaturach przechowywania nie następuje ich zmiana objętości.

W ramach problematyki związków azotu podjęte przeze mnie zagadnienia dotyczyły również symulacji procesów związanych z przemysłowym otrzymywaniem kwasu azotowego(V), z wykorzystaniem programu komputerowego ChemCAD [59] czy z zastosowaniem programu Aspen Plus [47]. W pracy [59] przedstawiono wyniki symulacji komputerowej wężła absorpcji NO_x w fazie ciekłej, stanowiącego jeden z ostatnich etapów syntezy kwasu azotowego(V) metodą Ostwalda. Wyniki symulacji związanej z funkcjonowaniem instalacji syntezy HNO_3 oraz obliczenia odnoszące się do pracy pompy wchodzącej w jej skład stanowią podstawę dla dalszych badań związanych z optymalizacją tego

procesu pod kątem wzrostu wydajności oraz obniżenia kosztów syntezy HNO_3 . W przypadku badań dotyczących modelowania pracy instalacji syntezy kwasu azotowego(V) otrzymano model matematyczny, opisujący przebieg procesu oraz pozwalający na ocenę efektu końcowego. Głównym celem badań w pracy [47] było wykorzystanie symulacji komputerowej procesu utleniania mieszaniny gazowej tlenków azotu, powstałej po utlenieniu amoniaku, do innych form tlenkowych. Określono optymalne parametry procesowe pozwalające na otrzymanie jak najwyższego stężenia kwasu azotowego(V). Pozwala to na uzyskanie maksymalnego stopnia przereagowania NO_x do końcowego produktu, co jednocześnie minimalizuje ilość gazów odlotowych stanowiących odpad poprodukcyjny. Optymalizowanym parametrem był strumień molowy gazowych produktów utleniania amoniaku, poddawanych dalszemu utlenieniu do NO_x . Wykonana analiza pozwoliła na określenie zależności stężenia kwasu azotowego(V), a także stopnia przereagowania NO_x do HNO_3 , od optymalizowanego parametru.

W ramach rozwoju procesów chemicznych wykorzystywanych w technologii chemicznej nieorganicznej moja praca skupiała się również na zagadnieniach niepożądanego zjawiska zbrylania, jakim ulegają nawozy na bazie azotanu amonu. Powoduje ono zmianę właściwości użytkowych nawozów, a to przyczynia się do strat materiałowych oraz dodatkowych, niepotrzebnych kosztów zarówno u producenta, jak i końcowego odbiorcy. Skłonność nawozu do zbrylania wynika z jego składu chemicznego, metody wytwarzania oraz warunków jego przechowywania. Obecnie najczęściej stosowanym i najskuteczniejszym sposobem ograniczającym zjawisko zbrylania jest natryskiwanie gotowego produktu (w postaci granul) substancją zapobiegającą zjawisku zbrylania, popularnie nazywaną antyzbrylaczem. Celem przeprowadzonych wraz z zespołem badań była ocena wpływu oraz skuteczności działania różnych dostępnych na rynku i nowych antyzbrylaczy na właściwości nawozów saletrzanych [57], [65], [69]. Zaproponowano metodę oceny skuteczności działania antyzbrylaczy, umożliwiającą skuteczny dobór substancji antyzbrylającej dla różnego rodzaju nawozów. W pracy [69] określono wpływ składu sporządzonych powłok organicznych na skuteczność zapobiegania zbrylaniu nawozów metodą powierzchni odpowiedzi (RSM) z wykorzystaniem planu Boxa-Behnkena (BBD). Dodatkowo określono wpływ opracowanych środków przeciwbrylających na jakość nawozów mierząc wytrzymałość granul na zgniatanie. Przygotowane powłoki zawierały aminy tłuszczowe, kwas stearynowy, środek powierzchniowo czynny i wosk parafinowy. Do analizy tych powłok zastosowano chromatografię gazową ze spektrometrią mas (GC-MS). Morfologię nawozów badano metodą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Badania składu na podstawie oceny statystycznej wykazały, że składniki otoczki miały różny wpływ na zapobieganie zbrylaniu się nawozów po granulacji i po 30 dniach ich przechowywania. Uzyskane wyniki wykazały, że zwiększenie zawartości amin tłuszczowych oraz zmniejszenie zawartości surfaktantu w składzie powłoki korzystnie wpłynęło na zapobieganie zbrylaniu. W niniejszej pracy opracowano bardziej efektywne i ekonomicznie opłacalne powłoki przeciwbrylające.