



POLITECHNIKA WROCLAWSKA

Wydział Chemiczny,
Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych
50-370 Wrocław Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
tel. (071) 320-34-40

Prof. dr hab. inż. Józef Hoffmann
ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. (071) 320-39-30
e-mail: jozef.hoffmann@pwr.edu.pl

Wrocław, 09 styczeń 2025

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Marii Maleckiej pt. „Opracowanie innowacyjnej powłoki glinokrzemianowo-polimerowej do otoczkowania nawozów produkowanych przez Grupę Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S. A.”, wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Krzysztofa Kowalczyka, prof. ZUT na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. Pracę wykonano w ramach IV edycji programu Doktorat Wdrożeniowy Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego a opiekunem pomocniczym ze strony Zakładów Chemicznych „Police” S. A, był dr inż. Jarosław Wronkowski.

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie Prof. dr hab. inż. Mirosławy El Fray, w związku z podjętą uchwałą Rady Dyscypliny, zlecające opracowanie recenzji (ZUT/RDIMat/25/2024).

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Marii Maleckiej wykonana została we współpracy pracowników ZUT i ZCh Police, zespołów od wielu lat realizującym prace naukowe i rozwojowe powiązane z procesami produkcyjnymi i poprawą właściwości fizykochemicznych wytwarzanych w tej firmie produktów. Jej tematyka dotyczy modyfikacji właściwości wytwarzanych w ZCh Police granulowanych nawozów poprzez ich pokrywanie otoczkami glinokrzemianowo-polimerowymi, w sposób umożliwiający wpływanie na zachodzące w glebie procesy pobierania składników nawozowych przez rośliny. Głównym zadaniem było skorelowanie szybkości uwalniania z nawozów składników odżywczych z realnymi, aktualnymi dla okresów wegetacji potrzebami odżywczymi roślin. W efekcie spowodować to może dodatkowe korzyści w postaci zwiększonego wykorzystania składników nawozowych z produktów nawozowych w okresach wegetacyjnych roślin jak i środowiskowe poprzez zmniejszenie ogólnych ilości tych agrochemikalii stosowanych w uprawach. Problematyka ta znana i badana jest od wielu lat. Jednakże należałoby zauważyć, że sukcesem w tych rozwiązaniach będzie pozyskanie rozwiązań charakteryzujących się ograniczonymi nakładami finansowymi w stopniu pozwalającym na pokrycie zwiększonych kosztów wytwarzania zwiększonym wykorzystaniem składników odżywczych przez rośliny. Niestety okazuje się to wcale nie tak łatwe, a ponadto konieczność uwzględnienia w produkcji nawozów dodatkowych substancji może być czynnikiem komplikującym ich oddziaływanie środowiskowe. Jednakże ze względu na potencjalne korzyści, zagadnienie to jest ważne dla wielu światowych firm zajmujących się wytwarzaniem nawozów i uwzględnienie tematu ocenianego doktoratu wdrożeniowego w programie „Doktorat Wdrożeniowy” przez ZCh Police należy ocenić pozytywnie. Jest to również istotna i aktualna tematyka badawcza wielu światowych instytucji naukowych a także z uwagi na powiązania z problematyką zapewnienia

wyżywienia populacji mieszkańców naszej planety jest zagadnieniem niezwykle ważnym gospodarczo i politycznie.

Celem recenzowanej rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. A. M. Maleckiej było opracowanie składu kompozycji przydatnych do otoczkowania granul nawozów, charakteryzujących się możliwością modyfikowania ich właściwości fizykochemicznych, a przede wszystkim wpływaniem na ograniczenie szybkości uwalniania zawartych w nawozach chemicznych składników odżywczych do środowiska glebowego. Istotna była również ocena zmian właściwości zmodyfikowanych w ten sposób nawozów w stosunku do typowych nawozów granulowanych, która nie powinna istotnie zmieniać ich parametrów z uwagi na uwarunkowania w ich stosowaniu całej branży nawozowej. Istotne w tym zakresie są takie właściwości jak kształt granul, właściwości mechaniczne, ścieralność. Badane w pracy kompozycje stosowane do otoczkowania granul poza składnikami organicznymi zawierały pozyskiwane w kraju glinokrzemiany, co stanowi istotne uwarunkowanie oryginalności rozwiązań, a także może mieć znaczenie w zakresie praktycznego wykorzystania wyników tej pracy.

W ramach realizacji badań zaprezentowanych w rozprawie doktorskiej przeprowadzono następujące prace badawcze:

- Oceniono zdolność pęcznienia testowanych glinokrzemianów, w tym poddawanych wstępnym modyfikacjom składu i oddziaływania podwyższonej temperatury, na zdolność pęcznienia w środowiskach wodnych i zawierających typowe komponenty związane z składem chemicznym stosowanych w praktyce nawozów
- Oceniono stabilność i homogeniczność testowanych kompozycji charakteryzujących się różnorodnym składem chemicznym pod kątem jednorodności i tworzenia trwałych układów mogących być wykorzystanych w wytwarzaniu kompozycji powlekającej granule
- Oceniono wyselekcjonowane kompozycje przydatne do tworzenia otoczek w zakresie ich wpływu na ograniczenie szybkości migracji składników nawozowych zawartych w granulach oraz odporności na oddziaływanie środowiska wodnego i wzbogaconego w związki chemiczne komponentów nawozowych
- Przeprowadzono procesy powlekania wybranych kompozycji nawozowych jak i testowanego nawozu granulowanego wytwarzanego przez ZCh Police (Polifoska 6) wykorzystując laboratoryjne stanowiska doświadczalne symulujące przebieg procesu granulacji bębnowej i wibracyjno-fluidalnej
- Przeprowadzono badania właściwości otrzymanych próbek nawozów o spowolnionym uwalnianiu składników nawozowych metodami przewidzianymi dla takich produktów w prawodawstwie Unii Europejskiej, jak i typowymi metodami branżowymi dla tych wyrobów
- Dokonano wstępnej oceny uwalniania składników nawozowych do środowiska glebowego w badaniach zrealizowanych w skali wazonowej

Rozprawa doktorska - opis

Rozprawa doktorska, łącznie ze streszczeniami w języku polskim i angielskim, spisem treści, wykazem wybranych skrótów, trzema załącznikami, wykazem cytowanej literatury, liczy łącznie około 294 stron. Zawiera, nie licząc zawartych załączników, 59 tabel, 98 rysunków. Opiniowana praca została zredagowana w klasyczny sposób. Składa się z części 76 stron teoretyczno-literaturowej, części doświadczalnej (wyników i ich dyskusji), obejmującej charakterystykę stosowanych materiałów, preparatykę oraz badania nad otrzymywaniem kompozycji do powlekania granul, metodologię przeprowadzanych pomiarów, opis eksperymentów, otrzymane rezultaty oraz dyskusję wyników – razem 116 stron. Załącznik nr 1 obejmuje liczbowe dane dla dokonanych

pomiarów, które w części opisowej pracy przedstawiono zazwyczaj w postaci rysunków (31 tabel i 3 rysunki), załącznik nr 2 – 47 stronicowe sprawozdanie z badań przeprowadzonych przez specjalistyczny zespół z ZUT, dotyczących uwalniania składników z nawozów otoczkowanych do gleby, załącznik nr 3 – 8 stronicowa „Metodyka oceny barierowości materiałów do otoczkowania nawozów mineralnych”, dokument Grupy Azoty ZCh Police S.A., współautorstwa Doktorantki, A. Maleckiej.

Część literaturowa obejmuje „Wstęp” oraz 10 rozdziałów: „Rodzaje nawozów i ich wpływ na środowisko”, „Główne składniki pokarmowe roślin i ich rola”, „Rola krzemu i glinu w żywieniu roślin”, „Regulacje prawne stosowania nawozów”, „Nawozy wolnodziałające”, „Historia nawozów o spowolnionym/kontrolowanym działaniu”, „Rynek nawozów o spowolnionym/kontrolowanym działaniu”, „Korzyści i wady stosowania nawozów otoczkowanych”, „Metody wytwarzania nawozów otoczkowanych”, „Materiały wykorzystywane do otoczkowania nawozów”, Mechanizm powstawania filmu z wodnych dyspersji polimerowych”, „Mechanizm uwalniania substancji odżywczych z nawozów otoczkowanych”, „Wnioski z przeglądu literatury”. W rozdziałach tych zawarto przegląd literaturowy tematyki związanej z badanym zagadnieniem naukowym i technicznym na podstawie którego Doktorantka dokonała oceny problemu oraz sformułowała cel pracy a także zaplanowała realizację swoich prac badawczych. Cytowane piśmiennictwo łącznie liczy 397 pozycje. Są to publikacje naukowe, książki i monografie, strony internetowe, akty prawne, informacje techniczne producentów.

W rozdziale „Wstęp” Doktorantka skrótowo przedstawiła problematykę gospodarczego wytwarzania i stosowania nawozów we współczesnych realiach światowych. Skala produkcji jak i globalne oddziaływanie agrochemikaliów na środowisko naturalne sprawia, że aktualnie kładzie się ogromny nacisk na konieczność modyfikacji tego działu gospodarki światowej. Jedną z kluczowych możliwości dodatnio wpływającej na ten problem jest opracowanie technologii wytwarzania nawozów, charakteryzujących się możliwością zwiększonego wykorzystywania zawartych w nawozach składników nawozowych przez rośliny, a tym samym ograniczeniem niekorzystnych zmian środowiskowych powodowanych przez substancje chemiczne pozostające w glebie. Badania zrealizowane w recenzowanej pracy są próbą mającą znaczenie w tym kontekście, poprzez oparcie nawożenia upraw rolniczych specjalistycznymi, otoczkowanymi produktami nawozowymi o spowolnionym uwalnianiu składników odżywczych.

W rozdziale pt. „Rodzaje nawozów i ich wpływ na środowisko” Doktorantka skoncentrowała się na przedstawieniu podstawowych grup produktów nawozowych i ich podstawowych właściwościach, w tym uwarunkowaniach powodujących ograniczenie ich wykorzystania przez uprawy roślin. Scharakteryzowała negatywne oddziaływanie obecności nawozów w glebie uwzględniając niekorzystne zmiany gleb jak i niekorzystne oddziaływanie na środowisko wodne, powietrze, ekologiczne zmiany obserwowane wśród organizmów.

W rozdziale pt. „Główne składniki pokarmowe roślin i ich rola” Autorka omówiła doniesienia literaturowe opisujące podstawowe substancje chemiczne mające znaczenie w przebiegu głównych procesów metabolicznych roślin i możliwości wykorzystania tej wiedzy w zakresie intensyfikacji ich wzrostu. Określiła korzystne oddziaływanie dla rozwoju roślin obecności związków krzemu i glinu, które chociaż nie należą formalnie do związków nawozowych to w wielu uprawach powodują korzystne, dla wielu roślin, uwarunkowania ich rozwoju, w tym łagodzenie objawów stresów czy też uzyskiwanie korzystniejszych właściwości mechanicznych przeciwdziałających ich uszkodzeniom. Skupienie się na substancjach chemicznych zawierających Si i Al przez Doktorantkę uzasadnione jest faktem użycia w badaniach produktów zawierających glinokrzemiany chociaż w zmodyfikowanych w pracy nawozach formalnie one występują.

W kolejnym rozdziale pt. „Regulacje prawne stosowania nawozów” skupiła się na aktualnych uwarunkowaniach formalno-prawnych obowiązujących w Unii Europejskiej, możliwościach wkomponowania w skład wytwarzanych nawozów polimerów, szczególnie wprowadzanych w celu kontrolowania przenikania wody do cząstek nawozowych oraz uwalniania składników pokarmowych.

W rozdziale pt. „Nawozy wolnodziałające” Doktorantka skoncentrowała się na analizie informacji dotyczących charakterystyki, klasyfikacji i trendów rozwojowych występujących w technologiach wytwarzania tego typu nawozów. Przytoczyła informacje dotyczące znaczenia rynkowego i prognoz podaży tego typu produktów. Przytoczyła głównych światowych producentów nawozów otoczkowanych.

W rozdziale pt. „Korzyści i wady stosowania nawozów otoczkowanych” opracowała analizę konsekwencji gospodarczych oraz środowiskowych wprowadzenia do uprawy roślin nawozów o spowolnionym działaniu. Oczywiście są korzyści polegające na większej efektywności takich nawozów, ale by je osiągać należałoby unikać uwarunkowań niekorzystnych. Można wśród nich wymienić przede wszystkim znacząco wyższe koszty wytwarzania, a także możliwość specyficznego oddziaływania na środowisko naturalne, różniące się istotnie w stosunku do stanu stosowania nawozów konwencjonalnych.

W rozdziale pt. „Metody wytwarzania nawozów otoczkowanych” Doktorantka skupiła się na konsekwencjach zmian technologicznych koniecznych w procesie wytwarzania nawozów w przypadku uwzględnienia w linii produkcyjnej operacji otoczkowania nawozów. Proces wytwarzania nawozów uwzględnia, w tych rozwiązaniach, operację w której wykorzystuje się najczęściej powlekanie w bębnie lub złożu fluidalnym lub polegającą na zanurzeniu granuli w roztworze, w którym obecna jest substancja otoczkująca.

Rozdział pt. „Materiały wykorzystywane do otoczkowania nawozów” stanowi najważniejszą, moim zdaniem, część analizy literaturowej pracy. Zawiera kompleksową analizę wykorzystywanych w technikach otoczkowania materiałów, pełniących nie tylko rolę substancji wchodzącej w skład masy powlekającej z funkcją wpływania na przemieszczanie się wody i składników odżywczych nawozów, ale i funkcje pomocnicze mające różnorodne znaczenie np. przy przygotowywaniu powierzchni czy też wpływu na przebieg operacji technologicznej jej powlekania. Wśród omawianych w tym aspekcie substancji występuje siarka, różnorodne woski, w tym pochodzenia roślinnego, polimery, oleje mineralne, (...), substancje stosowane w celu zagęszczenia kompozycji masy powlekającej.

W kolejnych rozdziałach pt. (...), oraz „Mechanizm uwalniania substancji odżywczych z nawozów otoczkowanych” omówiono uwarunkowania niezbędne do wytworzenia, spełniającej wymogi, trwałej struktury na powierzchni otoczkowanego materiału, a jednocześnie charakteryzującej się możliwością wpływu w celu uzyskania założonej szybkości migracji przez otoczkę składników nawozowych.

W podsumowującym część literaturową rozdziale pt. „Wnioski z przeglądu literatury” Autorka skłania się do określenia kierunku rozwoju problematyki wytwarzania otoczek dla produktów nawozowych. Poza ograniczeniem kosztochłonności wskazuje na konieczność stosowania w tym celu kompozycji polimerowych, ale przy znaczącym udziale komponentów pochodzenia naturalnego. Rozwiązania takie mogą spełniać zarówno wymogi związane z skuteczną barierowością powłoki jak i cechować się znaczącą biodegradowalnością. Na ograniczenie kosztochłonności takich rozwiązań może wpłynąć również uwzględnienie w kompozycji naturalnych glinokrzemianów, które mogą wpłynąć na parametry mechaniczne powstających otoczkowanych granул a ponadto także korzystnie wpływać na stan gleby.

Przedstawiona w pracy analiza literaturowa została wykorzystana do sformułowania celu i zakresu pracy doktorskiej obejmującego ocenę przydatności grupy materiałów do wytwarzania kompozycji powłokotwórczej nawozów i oceny skuteczności jej działania (Część doświadczalna). (...).

(...)

(...) Najważniejszym etapem niezbędnym do przygotowania pokrywania granul nawozowych było przygotowanie składów odpowiednich kompozycji opartych na wybranych surowcach. Jak wynika z opisu zawartego w opracowaniu było ich prawie 50, (...). Kompozycje te stosowano do otoczkowania nawozu wykorzystując laboratoryjne stanowiska oparte na wykorzystaniu metody wibracyjno-fluidalnej oraz bębnowej. Aby zrealizować założony cel dokonano szeregu pomiarów ukierunkowanych na wyselekcjonowanie układów, o możliwie najkorzystniejszych parametrach umożliwiających zapewnienie optymalnych właściwości niezbędnych w przebiegu etapów planowanych operacji procesu produkcyjnego jak i charakterystyk otrzymywanych produktów. Prezentowane w pracy pomiary można zaliczyć jako spełniające wymagania badań przemysłowych czy też realizowanych w celu symulacji i oceny warunków jakie będą niezbędne do oceny i kierowania przebiegiem technologii w praktyce. Można tu również wskazać badane pomiary, których przebieg został dostosowany po raz pierwszy do oceny badanych zjawisk lub właściwie zaproponowany do oceny badanych założeń. Wśród prezentowanych wyników dokonanych pomiarów można wyróżnić: (...), badanie lepkości kompozycji otoczkowych, badanie odporności powłok na działanie wody i wodnego roztworu nawozu, badanie barierowości powłok na tabletkach nawozowych, badania mikroskopowe otoczek nawozowych, analiza metodą dyfrakcji rentgenowskiej filmów uzyskanych z kompozycji otoczkowych, badania wytrzymałości mechanicznej otoczkowanych granul, w tym na ścieranie, badania uwalniania do wody składników z nawozów otoczkowanych, badania otoczkowanych nawozów w środowisku glebowym, badania wazonowe otoczkowanych nawozów.

W kolejnych badaniach celem było uzyskanie kompatybilnych układów przygotowywanych do powlekania nawozów zawierających zarówno substancje organiczne jak i glinokrzemiany. Eliminując mieszaniny, w których dochodziło do wytrącania lokalnych skupisk, wzrostu lepkości, żelowania, sedymentacji, wydzielania wody wyselekcjonowano i użyto najkorzystniejsze układy w preparowaniu powłok. Jakość tych powłok dodatkowo brano pod uwagę w celu wyboru składów kompozycji eliminując wadliwe, zdefektowane, powodujące np. spękanie, skurcze, chropowatość.

Duże znaczenie w zakresie opracowywanych składów kompozycji powlekających miała zastosowana metoda polegająca na ocenie barierowości, czyli stopnia uwalniania składników nawozowych do wody z tabletki nawozowej przygotowanej na bazie nawozu Polfoska 6 przez testowane powłoki pokrywające tabletki do wody nad tabletką (rozdz. pt. „Wyniki barierowości powłok ze spoiw organicznych na tabletkach nawozowych). (...) Metodologia ta jednocześnie pozwala na eliminację układów, z których otrzymana powłoka ulega przemianom, spękanom czy innym defektom strukturalnym. (...).

Wyselekcjonowane w ten sposób kompozycje otoczkujące użyto do uzyskiwania konkretnych otoczek na granulach nawozów Polifoska 6, korzystając z laboratoryjnych stanowisk bazujących na metodzie wibracyjno-fluidalnej oraz bębnowej. Otrzymane w ten sposób granulaty poddano różnym ocenom, w tym bardzo ważnej dotyczącej spełnienia kryteriów europejskich przewidzianych dla nawozów wolnodziałających. Zakłada ona uwalnianie nie więcej niż 15% mas. składnika mineralnego w ciągu pierwszych 24 godz. (kryterium I), nie więcej niż 75% mas. w ciągu 28 dni i co najmniej 75% w deklarowanym okresie stosowania nawozu. Badania zrealizowano poprzez ocenę dwóch pierwszych kryteriów relatywnie do wyników uzyskiwanych dla nawozu bez otoczki oraz uznanych światowych nawozów wolnodziałających (...). Z analizy rezultatów

dokonanych pomiarów wynika możliwość uzyskiwania wielu powłok nawozu spełniających oba kryteria europejskie dla nawozów wolnodziałających.

Na podstawie obrazów mikroskopowych otoczkowanych granул nawozu Polifoska można stwierdzić, że całkowite pokrycie powierzchni granул uzyskuje się przy stosowaniu co najmniej 10 % udziału otoczki w stosunku do masy nawozu (rozdz. pt. „Morfologia otoczek nawozowych”). Uzyskane tak otoczki nie posiadają wad mechanicznych, charakteryzuje je mniejsza chropowatość w stosunku do stanu wyjściowego a jej grubość wynosi około 30-40 μm przy 10 % udziale otoczki w nawozie. (...)

Kolejno w pracy przedstawiono wyniki oznaczeń charakteryzujące wytrzymałość mechaniczną otrzymanych nawozów otoczkowanych (rozdz. pt. Właściwości mechaniczne nawozów otoczkowanych). Właściwości te determinują możliwość stosowania produktów nawozowych w wielu operacjach występujących zarówno na etapie wytwarzania, transportu jak i bezpośredniego stosowania w uprawach rolniczych. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów okazało się, że obecność otoczek wpływała korzystnie na wytrzymałość mechaniczną i ścieralność pokrytych otoczką granул w stosunku do granул nieotoczkowanych. Maksymalna siła niszcząca otoczkowane granule wynosiła 97 N, co jest wartością wyjątkową dla granulowanych nawozów. Stwierdzono że jej wartość zwiększa się wraz z wzrostem udziału w nawozie masy otoczki. Podobnie obecność otoczki wpływa na ścieralność nawozów.

Kolejne badania ukierunkowane na praktyczne cechy potencjalnych produktów dotyczyły odporności otoczek na działanie wody (rozdz. pt. „Odporność materiału otoczek na działanie wody i wodnego roztworu nawozu”). (...) Pomiarów powtórzono dla warunków odpowiadających symulacji korzystniejszych warunków oddziaływujących w glebie poprzez zastosowanie zamiast wody roztworów zawierających składniki soli zawarte w nawozie. Uzyskane rezultaty okazały się niższe niż w przypadku testowania wyłącznie samej wody.

Ocenę uwalniania składników nawozowych do gleby przeprowadzono symulując procesy jakie będą przebiegać w warunkach rzeczywistych [rozdz. pt. „Uwalnianie do gleby składników z wybranych nawozów otoczkowanych, rozdz. pt. „Uwalnianie do gleby składników z wybranych nawozów otoczkowanych (badania wazonowe)“]. Badania wazonowe zostały przeprowadzone przez specjalistyczną dla tego zagadnienia jednostkę naukową – Katedrę Agrotechnologii Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa ZUT. Na podstawie oceny masy granул umieszczonych w trzech rodzajach gleby wykazano spowolnione uwalnianie składników odżywczych do gleby. W przeprowadzonych badaniach wazonowych ubytek składników nawozowych z otoczkowanych granул oceniano na podstawie analiz dokonywanych w glebie, a nie jak dla wcześniejszych testów poprzez analizę poddawanych takim testom granулom. Testy wazonowe wykazały, że dla analizy związków azotu i potasu można obserwować wzrost zawartości w glebie dla azotu od 14 do 56 doby eksperymentu, a dla potasu od 28 do 70 doby eksperymentu, po czym obserwuje się zmniejszanie tych poziomów w testowanej glebie wazonowej. W przypadku związków fosforu przyrosty te są również długotrwałe (14 – 70 dób) ale ich dynamika wzrostu jest znacznie łagodniejsza.

W ostatniej części badawczej przytoczono dane dotyczące cen wybranych komponentów stosowanych do otrzymywania kompozycji powlekających oraz koszty surowców w przeliczeniu na 1 Mg wybranych nawozów poddanych otoczkowaniu w sposób opracowany w pracy (rozdz. pt. „Założenia cenowe produkcji wybranych nawozów otoczkowanych”). Dane te skłaniają do refleksji i to pomimo nie przytoczenia ceny nawozu nie otoczkowanego. Ponadto w ewentualnym procesie technologicznym na ekonomikę takiego procesu niewątpliwie duży wpływ będzie miała istotna zmiana zdolności produkcyjnej instalacji wywołana udziałem dodatkowych operacji jednostkowych (...).

W rozdziale pt. „Wnioski końcowe” zawarto uogólnione wnioski podsumowujące przedstawione powyżej rezultaty badań, koncentrując się na właściwościach modyfikowanego, w celu zwiększenia przydatności do uzyskiwania kompozycji powlekającej, (...), efektywności uzyskiwania kompozycji powlekających o własnościach ograniczających uwalnianie składników nawozowych oraz wykorzystywanie wyselekcjonowanych kompozycji do otrzymywania nawozów wolnodziałających. Uzyskane wyniki jak i zastosowana w pracy procedura postępowania mogą być wykorzystane przy opracowywaniu technologii w procesach ukierunkowanych na praktyczne otrzymywanie nawozów otoczkowanych.

Ocena merytoryczna

Cel pracy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Marii Maleckiej polegający na opracowaniu technologii umożliwiającej otrzymywanie nawozów o spowolnionym działaniu można uznać za wykonany. W ramach realizacji ocenianej pracy wykonano ogromną ilość eksperymentów w efekcie uzyskując dane poznawcze, istotne dla potencjalnej możliwości wyboru wielu składów kompozycji powlekających granule nawozowe, oddziaływujących na ograniczenie uwalniania składników nawozowych do gleby. Badania zrealizowano dla złożonych układów, w których testowano różne substancje chemiczne jak i warunki pozyskiwania kompozycji do otoczkowania. Można również uważać, że badania zrealizowano w warunkach symulacji przebiegu procesów w warunkach rzeczywistych, co przybliżyła uzyskane rezultaty do możliwości ich wykorzystywania w przedsięwzięciach technologicznych.

Do uwag krytycznych, nie umniejszających wartości naukowej rozprawy, zaliczyłbym:

1. W opracowaniu, bardzo często odwoływano się do istotnego znaczenia aspektów ekonomicznych poszukiwanych rozwiązań problemu. Natomiast przedstawiono jedynie zestawienie kosztów surowcowych komponentów jakie związane są z jedną z wersji produktu i to dopiero w części końcowej pracy. Z analizy ich wynika ogromny koszt takiej operacji. Zdaniem recenzenta aspekty finansowe powinny odgrywać istotniejszą rolę już na etapie doboru składników kompozycji powlekającej a w pracy powinno znaleźć się uproszczone studium wykonalności takiego przedsięwzięcia.
2. W rozprawie doktorskiej, zamieszczono ogromną ilość wyników przeprowadzanych pomiarów. Wartości liczbowe uzyskiwanych wyników tych eksperymentów są często zbliżone w stosunku do analogicznych pomiarów wykonywanych z użyciem innych testowanych substancji. Sprawia to ogromną trudność w ich analizie i wnioskowaniu. By uzyskać bardziej miarodajne wnioski sugerowałbym przeprowadzenie badań przy założeniu powtórzeń w ich wykonywaniu, a także użycie do opracowywania wyników procedur np. modelowania matematycznego.
3. Istotnym elementem proponowanego rozwiązania dla potencjalnego wykorzystania w praktyce jest biodegradowalność opracowywanych kompozycji pokrywającej granule. Autorka pracy w tekście często się odwołuje do tego faktu. Natomiast w pracy nie zawarto nawet uproszczonych testów z tego zakresu, a przecie ich wyniki są już istotne przy doborze składników kompozycji powlekających.
4. W przeprowadzanych pomiarach ocenę uzyskiwanych próbek nawozów wolnodziałających przeprowadzano poprzez obowiązujące w Unii Europejskiej kryteria I i II normy, oznaczając udział uwalnianych składników nawozowych w ciągu 24 godzin oraz 28 dni. Pominięto kryterium III tej normy, które dotyczy

ilości uwalnianego składnika w ciągu określonego dla nawozu całego czasu jego działania. Kryterium to jest natomiast bardzo ważne by charakteryzowało produkt cechujący się 75% wykorzystaniem składników nawozowych. W krajowych warunkach okres tego działania można by przyjąć w odniesieniu do okresu wegetacyjnego upraw wynoszącego 5-6 miesięcy.

5. Zamieszczony na str. 17 opis klasyfikacji nawozów zalicza do makroelementów między innymi wapń, magnez i siarkę, a do mikroelementów sód. Sugerowałbym konsekwentne stosowanie zasad zawartych w obowiązującej ustawie nawozowej Unii Europejskiej.
6. W wnioskach z przeglądu literatury na str. 73 wśród nawozów „najpopularniejszych” nie wymieniono nawozu zawierającego w składzie azotan amonu, wskazując na konsekwencje środowiskowe stosowania nawozów w postaci emisji tlenków azotu a przecież nawóz zawierający azotan amonu jest głównie odpowiedzialny za przytoczone zjawiska.
7. Jako nawozy odniesienia w przeprowadzonych badaniach wybrano dwa nawozy komercyjne zawierające w swym składzie znaczną zawartość azotanu amonu (około 1/3 zawartości). Ze względu na aktywność chemiczną różnią się one istotnie od opracowywanych nawozów a ze względu na niestabilność azotanu amonu dobór składu otoczki został dokonany dla nich przy uwzględnieniu dodatkowo zasad bezpieczeństwa produkcji, stosowania i przechowywania.

Uwagi redakcyjne

1. Praca została zredagowana w zasadzie poprawnie i nie stwarza problemów w studiowaniu zawartej treści, tym niemniej chciałbym zwrócić uwagę odnośnie utrudnienia jej czytelności spowodowanego dużą ilością stosowanych symboli i skrótów literowych, z których wiele nie zawarto w spisie. Jakość niektórych fotografii (np. str. 97, rys. 24, 25, str. 118, rys. 31, str. 121, rys. 33, str. 129, rys. 43) też nie ułatwia analizy.
2. Błędny zapis: „...w układzie z PVA [199]]...”- str. 42
3. Błędny zapis: „...w rekcjach...”- str. 43
4. Błędny zapis: „...możliwość sieciowana...”- str. 47
5. Błędny zapis: „...ich wbudowane...”- str. 55
6. Błędny zapis: „...nie są uwalniane otoczenia...”- str. 71
7. Błędny zapis: „... Np.₂O₃ % mas. ...” – str. 81, tab. 14
8. Brak konsekwencji i błędne stosowanie zapisu we wzorach chemicznych: „...x zamiast ...” – cała praca
9. Błędny zapis: „...wynikało to konsystencji...”- str. 133
10. Błędny zapis: „...bardziej drobnoziarnista...”- str. 153

Najważniejsze osiągnięcia Doktorantki

Recenzowana praca przedstawia rezultaty badań przeprowadzonych w skali laboratoryjnej, ale dotyczące symulacji operacji i procesów jakie niezbędne byłyby do realizacji w rzeczywistych procesach. Pomimo, że nie zawiera typowych etapów charakterystycznych dla „wdrożenia”, a więc projektowania instalacji technologicznych czy też badań przemysłowych realizowanych w większej skali jest powiązana z pomiarami, niezbędnymi w celu opracowania rozwiązania technicznego o walorach praktycznego wykorzystania. Wyniki dotyczą procedury jaką należy przeprowadzić w celu opracowania składu kompozycji o cechach pozwalających na wykorzystanie jako otoczki nawozu wolnodziałającego.

Doktorantka wykorzystując wiedzę jaką pozyskała z analizy literaturowej zaproponowała realizację oryginalnego, złożonego zagadnienia badawczego, przeprowadziła niezbędne badania i właściwie zinterpretowała ich rezultaty. Wykazała się dojrzałością i samodzielnością do rozwiązywania tego typu zagadnień. Opracowanie może być podstawą dalszych postępów naukowych, technologicznych, projektowych w technicznej realizacji otoczkowania nawozów w Grupie Azoty ZCh Polica S. A..

Ocena końcowa

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska **mgr inż. Agnieszki Marii Maleckiej pt. „Opracowanie innowacyjnej powłoki glinokrzemianowo-polimerowej do otoczkowania nawozów produkowanych przez Grupę Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S. A.** spełnia wymagania formalne i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Analiza recenzowanej pracy, ocena wiedzy teoretycznej i praktycznej, szczegółowość badanych zagadnień, umiejętność interpretacji wyników, a także wykorzystanie nowoczesnych metod badań wskazują, że Pani **mgr inż. Agnieszka Maria Malecka** posiada dużą wiedzę, opracowała oryginalne założenia i posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w dziedzinie *Inżynieria materiałowa* .

Wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Marii Maleckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Objaśnienie:

(...) fragmenty recenzji utajnione z uwagi na objęcie treści rozprawy doktorskiej tajemnicą prawnie chronioną.