

Kraków, dnia 16 sierpnia 2022 roku

Prof. dr hab. inż. Marcin Banach

Katedra Technologii Chemicznej i Analityki Środowiskowej

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr. inż. Andrzeja Jana Ściążko

pt.: „Badania wpływu wybranych dodatków organicznych na właściwości wieloskładnikowych granulatów nawozowych”

wykonanej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej

Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

Promotor: dr hab. inż. Krzysztof Lubkowski

Promotor pomocniczy: dr inż. Dariusz Dojss, GA ZCh „Police” SA

Podstawą opracowania recenzji jest podjęta w dniu 5 lipca 2022 roku uchwała Komisji Doktorskiej, wyznaczonej przez Senat Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie w postępowaniu o nadanie stopnia doktora mgr. inż. Andrzejowi Janowi Ściążko w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

W większości krajów praktykowane jest obecnie rolnictwo zrównoważone. Również w Polsce można zauważyć jego dynamiczny rozwój. Nie ma wątpliwości, że nawożenie jest bardzo ważnym i nieodłącznym elementem uprawy roślin. Generuje to popyt m.in. na nawozy mineralno-organiczne.

Nauka i przemysł skupiają się na problemach związanych z pozyskaniem przyjaznych dla środowiska nawozów, które spełnią kryteria nawozów mineralno-organicznych.

Rozwój technologii nawozowych jest więc aktualny, a to stanowi podstawę do podejmowania prac badawczych również w tym zakresie.

Celem recenzowanej pracy doktorskiej było zastosowanie materiałów organicznych (węgle brunatne, torf kwaśny, roślinny materiał kompostowy) w procesie otrzymywania nawozów wieloskładnikowych.

Celem szczegółowym, którego osiągnięcie stanowi o interdyscyplinarnym charakterze pracy było określenie wpływu dodatków na przebieg procesu granulacji nawozów oraz na ich właściwości fizykochemiczne, a także weryfikacja właściwości otrzymanych produktów w testach wazonowych i badaniach mikrobiologicznych.

Tematyka pracy jest aktualna, a postawiony cel i przyjęty zakres badań jest szczególnie istotny ze względów zarówno naukowych jak i użytkowych – możliwość opracowania technologii otrzymywania wieloskładnikowych nawozów mineralno-organicznych, potwierdzenie celowości ich stosowania i efektywności działania.

Praca doktorska liczy 127 stron (50 stron części literaturowej), zawiera 124 pozycje literaturowe (32 pozycje obcojęzyczne, 42 pozycje opublikowane w ostatnim dziesięcioleciu, 15 pozycji po roku 2020, 6 stron www, 16 Polskich Norm, 5 aktów prawnych), 46 rysunków (14 rysunków w części literaturowej, 32 w części doświadczalnej) oraz 35 tabel (8 tabel w części literaturowej, 27 w części doświadczalnej).

Pracę rozpoczyna spis treści, następnie znajduje się zasadnicza merytoryczna część pracy (Wstęp, Przegląd piśmiennictwa, Cel pracy, Opis eksperymentu, Wyniki i dyskusja, Wnioski, Literatura), streszczenie w języku polskim i angielskim oraz zestawienie informacji dodatkowych (Wykaz publikacji, Podziękowania, Curriculum Vitae).

Praca jest w przeważającej części poprawnie zredagowana. W treści znajdują się nieliczne niedociągnięcia językowe dotyczące interpunkcji lub gramatyki. Układ i opracowanie graficzne tekstu również są poprawne.

Część literaturowa pracy (5 rozdziałów) poprzedzona jest wstępem, w którym zaprezentowano uzasadnienie podejmowanej tematyki badawczej, wynikające z ciągle aktualnego problemu intensyfikacji produkcji roślinnej i jednoczesnego polepszania jakości gleby. Autor nawiązał do problematyki wzrostu ludności na świecie, problemów z

pozyskiwaniem pożywienia oraz dostępem do odpowiedniej jakości pól uprawnych. Jako jeden ze sposobów poprawy wydajności upraw, Autor wskazał odpowiednie ich nawożenie.

W dalszej części wstępu Doktorant zaprezentował podstawowe informacje dotyczące nawozów mineralnych oraz historię rozwoju technologii ich produkcji.

W rozdziałach części literaturowej Doktorant zaprezentował informacje dotyczące:

- definicji nawozów, ich klasyfikacji oraz charakterystyki nawozów azotowych, fosforowych, potasowych, wieloskładnikowych,
- podziału składników odżywczych na makroelementy pierwszorzędowe i drugorzędowe oraz mikroelementy, a także ich funkcji w rozwoju roślin,
- żyzności gleby zapewnianej przez próchnicę glebową oraz materiałów organicznych wykorzystywanych w nawozach organiczno-mineralnych celem zapewnienia jej żyzności,
- technologii produkcji nawozów granulowanych, podstaw fizykochemicznych granulacji oraz granulatorów stosowanych w produkcji nawozów mineralnych,
- rozwoju rynku nawozowego w Polsce, Europie i na świecie, z uwzględnieniem prezentacji najważniejszych firm produkujących nawozy.

Przegląd piśmiennictwa kończą wiadomości o ofercie produktowej GA ZCh „Police” SA i kierunkach rozwoju technologii nawozowych.

Część literaturową pracy oceniam pozytywnie. Doktorant zawarł w niej zwięzłe informacje prezentujące obszerną tematykę związaną z zagadnieniami nawozów i nawożenia będącego podstawą zapewnienia żyzności gleb i poprawy wydajności upraw.

Szczególnie wartościowe są informacje prezentujące stosowane w praktyce gospodarczej procesy produkcji nawozów granulowanych (Rozdział 4). Równie wartościowe są dane prezentowane w Rozdziale 5 pracy dotyczące globalnego i polskiego rynku nawozów, które stanowią ekonomiczne uzasadnienie podejmowanej tematyki badawczej.

Analizując dotychczas omówioną treść recenzowanej pracy zauważyłem pewne błędy i nieścisłości, które doprowadziły do sformułowania następujących uwag:

- 1) W znacznej części pracy poświęconej przeglądowi literaturowemu Autor nie powołuje się na kluczowe pozycje literaturowe – str. 16-23, 25-27, 29, 34, 34, 38, 43-49, 51-53.
Pozycje te powinny pochodzić z wiarygodnego źródła i stanowić rzetelną i prawdziwą bazę wiedzy. Umożliwia to potwierdzenie sensu stawianych tez i celowości prowadzonych badań.
- 2) Na stronie 14 pracy Autor używa następującego sformułowania: „Na skutek nadmiaru azotu może obniżyć się zawartość węglowodanów (skrobi w bulwach ziemniaków, cukru w korzeniach buraków cukrowych), tłuszczów (w nasionach roślin oleistych) oraz zwiększać się ilość tzw. azotu szkodliwego w korzeniach buraków (niektóre aminokwasy, amidy, betainy itp.), co utrudnia krystalizację cukru i obniża jego zawartość, sprzyjając rozwojowi niektórych chorób grzybowych – zwłaszcza przy niedostatku fosforu i potasu (rdza jęczmienna, fuzarioza pszenicy) [32]”.
Czy betainy zawarte w burakach powszechnie uznawane są za szkodliwe?
Czy buraki dotyczą takie choroby jak rdza jęczmienna i fuzarioza pszenicy?
- 3) W punkcie 5.3 pracy Autor przedstawił informacje o rynku nawozowym w Polsce, przy czym dotyczą one nawozów jednoskładnikowych. Tematyka pracy dotyczy natomiast nawozów wieloskładnikowych. Celowym byłoby ujęcie w tym punkcie również informacji o rynku nawozów wieloskładnikowych i konkurencyjnych nawozach mineralno-organicznych.
- 4) Na stronach 46 i 48 Autor zamieścił rysunki 11 i 12 mające prezentować dynamikę produkcji nawozów mineralnych oraz dynamikę ich zużycia w Polsce. Wydaje się, że Autor posłużył się wskaźnikami dynamiki o podstawie zmiennej, jednak nie zostało to wyjaśnione. Wykresy prezentowane w tej postaci są bardzo trudne w interpretacji, tym bardziej, że brakuje opisu osi. Znacznie lepszym rozwiązaniem byłyby wykresy słupkowe o osi X prezentującej rok produkcji bądź zużycia z zaznaczeniem, że prezentowane są przyrosty o podstawie zmiennej (poprzedni rok).

W rozdziale 7. Opis eksperymentu Autor zamieścił zestawienie surowców stosowanych w procesach otrzymywania nawozów wieloskładnikowych oraz materiałów organicznych wprowadzanych do formulacji nawozowych.

Jako materiały badawcze zastosowano diwodorofosforan(V) amonu, siarczan(VI) amonu, chlorek potasu, węgiel magnezu oraz superfosfat pojedynczy.

Jako materiały organiczne zastosowano węgiel brunatny „Bełchatów”, węgiel brunatny „Sieniawa”, torf kwaśny Kronen oraz materiał kompostowy Parostok.

W rozdziale tym Autor zestawił również aparaturę stosowaną w pracy eksperymentalnej (instalację laboratoryjną i instalację półtechniczną) oraz zaprezentował metodykę prowadzonych prac badawczych i analiz.

Kolejne podrozdziały stanowią opis eksperymentów, których wyniki zostały zamieszczone w pracy doktorskiej – otrzymywanie nawozów mineralno-organicznych metodą granulacji bębnowej w warunkach laboratoryjnych, otrzymywanie nawozów metodą granulacji talerzowej w skali półtechnicznej, badania wazonowe oraz metody analityczne.

Dla stosowanych surowców oraz otrzymywanych produktów dokonano oznaczenia zawartości azotu amonowego, fosforanów, potasu i magnezu metodą ekstrakcyjną, azotu organicznego, azotu amonowego i ogólnego metodą Kjeldahla, siarki rozpuszczalnej w wodzie, składu granulometrycznego, pH, wytrzymałości dynamicznej i statycznej, zawartości wody, zawartości metali (Zn, Cd, Cu, Cr, Ni, As, Pb), węgla całkowitego i organicznego oraz poziomu mikroorganizmów. Dokonano również oznaczenia pH gleby, składników mineralnych i metali ciężkich w glebie i materiale roślinnym oraz pomiarów fizjologicznych i biometrycznych roślin.

Analizując treść tej części pracy (Rozdział 7. Opis eksperymentu) zauważyłem kilka niefortunnnych sformułowań i nasunęło mi się kilka pytań:

- 1) Niefortunnym jest kilka sformułowań używanych przez Autora w opisie stosowanych metod analitycznych (pkt. 7.5):
- „W aplikacji wykorzystuje się liniową zależność absorpcji promieniowania od stężenia roztworów [...]” (str. 65),

- „[...] instrument sprawdza, czy zakończyła się reakcja chemiczna” (str. 67),
- „Na ekranie wyświetlacza pojawia się wynik, który zostaje zapisany w pamięci aparatu” (str. 67).

Podstawą rzetelności otrzymywanych w pracy badawczej rezultatów jest świadomość możliwości występowania i źródeł niepewności oraz błędów. Koniecznym jest stały nadzór realizatora badań nad ich przebiegiem i krytyczna ocena rezultatów.

Niedopuszczalnym jest poleganie na oprogramowaniu komputerowym i stosowanych aparatach.

2) Pytania:

- Jaki jest optymalny skład surowcowy formuły nawozowej (str. 57), co oznacza skład optymalny, jakie jest kryterium optymalności, funkcja celu?
- jak Autor definiuje „pewien punkt odniesienia” dla właściwości granulatów (str. 57)?

Wstęp do pracy wskazujący na aktualność podejmowanej tematyki badawczej, informacje zaprezentowane w części literaturowej pracy, zaplanowane eksperymenty oraz dobór metod badawczych świadczą o tym, że rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Część poświęconą wynikom i ich dyskusji (Rozdział 8) rozpoczyna prezentacja efektów prac zmierzających do określenia wpływu dodatków organicznych na przebieg i efekty granulacji nawozów wieloskładnikowych w warunkach laboratoryjnych. Procesy granulacji prowadzone były dla trzech formuł nawozowych modyfikowanych dodatkiem (5-30%) czterech materiałów organicznych. Na podstawie otrzymanych wyników Doktorant stwierdził, że dodatek materiałów organicznych wpływa na proces granulacji oraz na parametry otrzymywanych nawozów, w szczególności na ich skład granulometryczny oraz parametry mechaniczne, a także na zawartość składników odżywczych. Uzyskane w skali laboratoryjnej wyniki pozwoliły na wytypowanie dwóch najkorzystniejszych formuł nawozowych oraz jednego dodatku organicznego (węgiel brunatny „Sieniawa”).

W dalszej części tego rozdziału Autor przedstawił wyniki etapu granulacji wybranych nawozów mineralno-organicznych w skali półtechnicznej. Otrzymane wyniki pozwoliły określić jedną formułę nawozową (NPK 4-18-23) modyfikowaną 20% dodatkiem węgla

brunatnego „Sieniawa” jako spełniająca wymagania prawne i jakościowe stawiane nawozom mineralno-organicznym.

W badaniach wazonowych analizowano wpływ nawożenia nawozami mineralno-organicznymi bazującymi na wytypowanej we wcześniejszych badaniach formule nawozowej i zawierających od 0 do 30% węgla brunatnego „Sieniawa”.

Prezentowane w tej części pracy wyniki potwierdzają korzystny wpływ nawożenia otrzymanym nawozem mineralno-organicznym na wzrost i plon pszenicy jarej i jęczmienia jarego. Najkorzystniejsze okazało się zastosowanie w formule nawozowej 30% dodatku węgla brunatnego.

Część eksperymentalną pracy prezentującą wyniki prowadzonych badań i analiz kończy ocena mikrobiologiczna wszystkich badanych w pracy dodatków organicznych, której wyniki wskazują, że materiały te nie są źródłem bakterii *Salmonella spp.* i *E. coli* w otrzymywanych nawozach i tym samym produkty te spełniają wymagania Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego.

Recenzowaną pracę doktorską kończą ogólnie sformułowane wnioski (Rozdział 9).

W trakcie studiowania części doświadczalnej przedstawionej mi do recenzji rozprawy również pojawiły się pewne niejasności, o których wyjaśnienie proszę oraz kwestie sporne wymagające dyskusji:

- 1) Zawartości procentowe węgla organicznego i form azotu w materiałach organicznych zamieszczone w tabeli 10 na stronie 75 podane zostały z dużą dokładnością. Wartości te stanowią miarę położenia tych zmiennych. Nie została do nich jednak podana żadna miara zmienności (np. odchylenie standardowe). Miara taka dostarczyłaby informacji jak zróżnicowana jest populacja pod względem badanej cechy. Jest to ważne chociażby ze względu na zgodność, jednoznaczność opisu wyników i prezentowanych wartości. Również ze względu na powtarzalność parametrów otrzymywanych produktów (np. składu granulometrycznego nawozów – tab. 11). Taka sama uwaga dotyczy również wyników prezentowanych w tabelach 12-22.

- 2) Na stronie 78 Autor używa sformułowania „*Finalnie, uzyskiwano w optymalnym czasie największą ilość frakcji właściwej*”. Jak i ze względu na co został zdefiniowany i określony „optymalny czas”?
- 3) Na stronie 81 Autor używa kategorycznego stwierdzenia dotyczącego istotności wpływu: „Na podstawie przedstawionych zależności można stwierdzić, że substancje organiczne, wprowadzone do formulacji NPK 4-18-23, miały istotny, choć różny wpływ na udziały poszczególnych frakcji”. Badając istotność wpływu zmiennej objaśniającej na zmienną objaśnianą należy przede wszystkim dokonać pomiarów w powtórzeniach i przeprowadzić odpowiedni test istotności. Stwierdzenie istotności wpływu na podstawie prezentowanych na rysunkach 22-24 zależności nie jest możliwe.
- 4) Celem prezentacji wpływu dodatków organicznych na skład granulometryczny otrzymywanych nawozów oraz na ich wytrzymałość dynamiczną, Autor używa wielkości określonej w pracy jako „*sumaryczny, całkowity wpływ*” (str. 81, 84, 86, 95). Wielkość ta policzona została jako suma wartości zmiennej zależnej wszystkich analizowanych przypadków przy danej wartości zmiennej niezależnej. Taka wartość nie stanowi miary pozycyjnej. Miarą pozycyjną może być np. średnia (różne średnie), moda, mediana.
Na wykresach prezentujących wspomniane wyżej zależności (rys. 25, 29, 33) brakuje opisu osi i legendy.
- 5) W tabelach 12-14 na str. 88 i 89 Autor zestawiał m.in. wyniki oznaczeń zawartości składników nawozowych w produktach otrzymanych z dodatkiem różnych materiałów organicznych (czterech) oraz przy różnym ich dodatku procentowym (5-30%, pięć poziomów zmienności). Układy te charakteryzowane są więc przez wartości dwóch zmiennych niezależnych. Interpretując uzyskane wyniki Autor uśrednia wartości (średnia arytmetyczna) dla wszystkich analizowanych układów. Nie można dokonać takiego uogólnienia wyników, tym bardziej, że zmienną prezentującą rodzaj materiału organicznego należy traktować jako zmienną grupującą, a więc uśredniane są wartości przypadków z różnych populacji.
- 6) W tabeli 22 na str. 101 zamieszczono wyniki oznaczeń zawartości metali w otrzymywanych nawozach. Podobne dane zestawiono w tabeli 24 na str. 104.

Z czego wynika brak zgodności prezentowanych wyników oznaczeń, w szczególności w przypadku ołowiu?

- 7) Testy wazonowe, których wyniki przedstawione zostały w punkcie 8.3 recenzowanej pracy, przeprowadzone zostały metodą ślepej próby z grupą kontrolną. Ślepą próbę stanowi gleba przed siewem zbóż (tab. 23, str 103), a grupę kontrolną gleba po zbiorze zbóż, ale nienawożona. Interpretacja otrzymanych wyników oznaczeń zawartości mikro- i makroelementów w glebie po zbiorze zbóż, powinna więc zostać dokonana wobec próby ślepej, a nie jak to czyni Autor wobec grupy kontrolnej. Tym samym błędne jest np. wnioskowanie, że „*koncentracja azotu uległa zwiększeniu pod wpływem działania nawozu nr 4*” (str. 104). Oznaczona zawartość azotu w glebie po zbiorze zbóż nawożonych nawozem nr 4 wynosi 0,56 g/kg (tab. 25), a więc tyle samo, ile w glebie przed siewem zbóż – 0,57 i 0,56 g/kg (tab. 23). Poprawnym byłoby stwierdzenie, że zawartość azotu w glebie jest wyższa po działaniu nawozu nr 4 w porównaniu do grupy kontrolnej i pozostałych nawozów. Nieścisłości tej samej natury występują w interpretacji wyników oznaczeń pozostałych mikro- i makroelementów w glebie (str. 104-106).
- 8) Przy opracowaniu wyników testów wazonowych Autor korzystał z procedury Tukeya wyznaczania najmniejszych istotnych różnic pomiędzy średnimi. Prezentowane w pracy wyniki zawierają wartości NIR przy przyjętym poziomie istotności 5% oraz wartości „średnich dla wariantów nawozowych” – uśredniona wartość badanego parametru uzyskanego po zastosowaniu wszystkich nawozów, która stanowi zbyt duże uogólnienie zbioru danych. Znacznym ułatwieniem w interpretacji wyników byłby podział średnich, ale pojedynczych wariantów nawozowych, na grupy jednorodne. Umożliwiłoby to przedstawienie informacji pomiędzy którymi średnimi występują istotne statystycznie różnice.

Postawiony cel pracy, przyjęty zakres badań oraz dobrane i wykonane badania analityczne potwierdzają, że rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez mgr. inż. Andrzeja Ściążko. Ponad to otrzymane wyniki badań, ich opracowanie i interpretacja, a także wyciągnięte wnioski potwierdzają, że rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, jak również oryginalne

rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych mgr. inż. Andrzeja Ściążko w sferze gospodarczej.

Recenzowana praca doktorska mgr. inż. Andrzeja Ściążko jest rozprawą posiadającą wartość naukową i użyteczną. Doktorant wykazał się umiejętnościami prowadzenia eksperymentów oraz analizowania uzyskanych wyników. Realizując szeroki zakres prac osiągnął założony cel badań. Recenzowaną pracę oceniam pozytywnie.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Andrzeja Ściążko pt. „Badania wpływu wybranych dodatków organicznych na właściwości wieloskładnikowych granulatów nawozowych” spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.). Wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Andrzeja Ściążko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Marcin Banach