

dr hab. inż. Sławomir Obidziński, prof. PB
Politechnika Białostocka
Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku
Katedra Inżynierii Rolno-Spożywczej i Kształtowania Środowiska

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Radosława Marcina Góry

na temat: „*Weryfikacja, opracowanie i optymalizacja nowych produktów nawozowych na bazie mocznika pod kątem własności fizykochemicznych*”

Niniejsza recenzja została wykonana na podstawie umowy o dzieło nr 14/03/23D zawartej z Instytutem Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk, reprezentowanym przez Dyrektora Instytutu Agrofizyki PAN – członka koresp. PAN – prof. dr hab. Cezarego Sławińskiego, prof. uczelni.

1. Charakterystyka podjętego problemu

W ostatnich latach coraz wyraźniej uwidacznia się tendencja do intensyfikacji gospodarowania użytkami rolnymi, wynikająca z rosnącej podaży na surowce i produkty spożywcze. Wiąże się to nierozzerwalnie z dynamicznym rozwojem rynku nawozów mineralnych, wynikającym ze zwiększającego się poziomu wykorzystania nawozów mineralnych przez polskie rolnictwo.

W praktyce spotykane są bardzo różne formy nawozów. Najprostsza formą nawozów mineralnych jest postać pylista, która jednak posiada liczne wady, dlatego też najczęściej stosowaną formą nawozów jest ich postać granulowana, która posiada zdecydowanie korzystniejsze właściwości fizyczne. Dodatkowym atutem tej formy jest możliwość takiego opracowania technologii ich wytwarzania, która pozwalałaby na wzbogacenie ich składu wieloma substancjami, zarówno odżywczymi dla roślin, poprawiającymi strukturę gleby, a mogącymi niejednokrotnie być produktami odpadowymi z innych gałęzi gospodarki, w tym przemysłu rolno-spożywczego.

Rozwój rynku granulowanych nawozów mineralnych pociąga za sobą konieczność rozwoju techniki i technologii ich wytwarzania (optymalizacji parametrów stosowanych technologii, opracowania nowych innowacyjnych technologii, wykorzystania udoskonalonych lub nowych rozwiązań urządzeń granulujących lub dostosowania technologii do wymogów prawnych), pozwalających na otrzymanie produktu (granulatu) o zadowalających, coraz lepszych, akceptowalnych przez konsumentów właściwościach fizyko-chemicznych.

Jednym z rodzajów nawozów o rosnącej popularności, stosowanych w Polsce, są nawozy azotowe, spośród których najpopularniejszym jest mocznik, który charakteryzuje się najwyższą zawartością azotu wśród powszechnie stosowanych nawozów stałych oraz wysoką rozpuszczalnością w wodzie. Zdolność mocznika do szybkiego wchłaniania wilgoci po aplikacji sprawia, że jest on szczególnie podatny na wymywanie w głąb gleby, a rolnicy zmuszeni są do stosowania nadmiernych ilości/dawek mocznika w celu zapewnienia wystarczającej ilości azotu potrzebnej roślinom. Takie postępowanie poza kosztocłonnością, przyczynia się do kumulacji nadmiaru azotu w środowisku, co może mieć negatywny wpływ na jakość powietrza, wody, różnorodność biologiczną i zdrowie ludzi.

Obecnie, jak przytacza Doktorant, aby temu zapobiec wdrażana jest Dyrektywa 2016/2284 Parlamentu Europejskiego, do krajowego ustawodawstwa, której następstwem jest przyjęta Ustawa z dnia 7 maja 2020 o zmianie ustawy o nawozach i nawożeniu oraz ustawy

o Państwowej Inspekcji Ochrony Roślin i Nasiennictwa. Ustawa ta wprowadza zakaz stosowania od 1 sierpnia 2021 roku na terenie Polski nawozów mocznikowych w pierwotnej postaci, czyli bez dodatku inhibitora ureazy lub bez otoczkowania granul mocznika biodegradowalną powłoką, spowalniającą uwalnianie nawozu do roztworu glebowego.

Wymóg prawny stosowania inhibitorów ureazy i nityfikacji, pozwala na spowolnienie procesów hydrolizy mocznika w glebie, natomiast pokrycie granul nawozu otoczką polimerową, stanowi barierę fizyczną i również spowalnia uwalnianie składników odżywczych z mocznika. Rolę inhibitora może spełniać wiele znanych związków chemicznych odznaczających się inhibicją ureazy, jednak tylko kilka z nich zostało dopuszczonych do komercyjnego zastosowania, czy to z powodu efektywności wyłącznie w stosunku do czystej ureazy w próbach laboratoryjnych, czy też wysokiego kosztu ich wytwarzania lub też z powodu ich toksyczności, czy labilności.

Przedstawiona praca doktorska mgr inż. Radosława Marcina Góry wpisuje się doskonale w naukowe działania zmierzające do znalezienia innowacyjnego produktu nawozowego na bazie mocznika, z wykorzystaniem otoczek (powłok) zawierających inhibitory ureazy, pozwalających na osiągnięcie pożądanych właściwościach fizykochemicznych, spełniającego aktualne wymagania jakościowe i prawne i skutecznie ograniczającego emisję amoniaku z mocznika w aplikacjach rolniczych.

2. Ogólna charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Radosława Marcina Góry została zredagowana na 131 stronach w części jawnej i dodatkowo na 19 stronach w części niejawnej. W części jawnej rozprawa składa się ze streszczenia w języku polskim i angielskim, wykazu ważniejszych oznaczeń oraz 6 rozdziałów, spisu tabel i spisu rysunków oraz bibliografii. Część niejawna pracy składa się z 4 rozdziałów oraz spisu tabeli i rysunków.

W rozdziale pierwszym Autor dokonuje przeglądu literatury, w którym charakteryzuje nawozy azotowe, w tym mocznik, straty azotu z nawozów mineralnych i ich wpływ na środowisko, regulacje prawne związane ze stosowaniem nawozów w postaci mocznika, sposoby ograniczenia emisji amoniaku z mocznika. W rozdziale tym charakteryzuje też inhibitory ureazy i ich najpopularniejsze komercyjnie wersje, nawozy otoczkowane oraz właściwości fizykochemiczne nawozów granulowanych i sposoby ich oznaczania.

W rozdziale drugim Doktorant przedstawia cel pracy, zalety przyszłej opracowanej technologii i hipotezę badawczą.

Rozdział trzeci stanowi szczegółowy opis metodyki badań właściwości fizycznych i użytkowych badanych nawozów na bazie mocznika granulowanego Pulrea® (wymiary granul, rozkład granulometryczny, gęstość usypową w stanie luźnym i zagęszczonym, kąt nasypu, zsypu, kąt różnicy, wytrzymałość pojedynczej granul, wytrzymałość złoża, tarcie o materiał konstrukcyjny, odporność na ścieranie, straty suszenia i zawartość wody, higroskopijność oraz tendencję do zbrylania). W rozdziale tym zostały również przedstawione zasady prowadzenia analizy statystycznej wyników.

W rozdziale czwartym Autor zaprezentował wyniki swoich badań właściwości fizycznych i użytkowych badanych nawozów na bazie mocznika granulowanego Pulrea® tj. (wymiary granul, rozkład granulometryczny, gęstość usypową w stanie luźnym i zagęszczonym, kąt nasypu, zsypu, kąt różnicy, wytrzymałość pojedynczej granul, wytrzymałość złoża, tarcie o materiał konstrukcyjny, odporność na ścieranie, straty suszenia i zawartość wody, higroskopijność, tendencję do zbrylania) wraz z ich analizą, w tym analizą statystyczną.

W rozdziale piątym Doktorant zaprezentował dyskusję wyników badań każdej z badanych właściwości fizycznych i użytkowych nawozów.

W rozdziale szóstym Autor przedstawił wnioski końcowe z przeprowadzonych badań.

W dalszej części pracy znajduje się spis tabel i rysunków oraz bibliografia.

Część niejawną rozprawy stanowi Załącznik 1, zatytułowany: „Dobór i przygotowanie materiałów do badań”, składający się z 4 rozdziałów w tym: wstępu, charakterystyki surowców użytych do badań, opisu otrzymywania nawozów, selekcji nawozów do dalszych badań oraz spisu tabeli i rysunków.

3. Ocena pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Radosława Marcina Góry napisana została poprawnym i zrozumiałym językiem. Pomimo pewnej ilości drobnych uchybień edytorskich, od strony formalnej nie budzi większych zastrzeżeń. Należy uznać, iż jest przejrzysta i przedstawia wartościowy wkład naukowy, uzupełniający wiedzę w obszarze nauk rolniczych i ogrodniczych oraz w obszarze inżynierii chemicznej i procesowej.

Po zaprezentowaniu streszczenia w języku polskim i angielskim, w rozdziale pierwszym Autor dokonuje przeglądu literatury. W tym miejscu przed przejściem do przeglądu literatury przydałby się jednak wstęp (wprowadzenie), w którym Doktorant wprowadziłby Czytelnika w tematykę pracy. W tej części rozprawy takiego wstępu brakuje.

W części teoretycznej pracy, w rozdziale pierwszym, w niektórych miejscach Autor powinien częściej stosować odsyłacze do źródeł (np. pierwszy akapit podrozdziału 1.4.1. – str. 18, drugi akapit na str. 26, w podrozdziale 1.5.2.1.).

W tekście podrozdziału „5. Właściwości mechaniczne złoża materiału sypkiego” (na stronach 31-32) Doktorant opisuje metody i aparaturę do pomiarów „Tarcia o materiał konstrukcyjny” oraz „Ścieranie (tendencja do powstawania pyłu)”. Zdecydowanie łatwiej byłoby zrozumieć opisywaną budowę i zasadę działania w/w urządzeń (np. urządzenia Innsa i Reece’a, modyfikacje aparatu Jenikego, aparatu bębnowego z metalowymi kulkami, urządzenia o dwukierunkowym ruchu w płaszczyźnie poziomej), gdyby Autor zamieścił schematy (rysunki) tych urządzeń, a tekst opisu uzupełnił o odnośniki z zamieszczonych schematów (rysunków).

Po przeprowadzeniu analizy literaturowej, Autor w rozdziale drugim przedstawia cel pracy i hipotezę badawczą. W rozdziale tym Autor pisze m. in. że: „*Opracowywana technologia pozwoli na:*

- *obniżenie kosztów produkcji nawozu mocznikowego z dodatkiem inhibitora;*
- *wprowadzenie na rynek konkurencyjnego cenowo nawozu mocznikowego z inhibitorem bądź otoczkowanego;*
- *zwiększenie marży na nawozach mocznikowych z dodatkiem inhibitora bądź otoczkowanych... ”.* Na jakiej podstawie na tym etapie Autor stwierdza, że nastąpi obniżenie kosztów produkcji, zmniejszenie ceny rynkowej nawozu oraz zwiększenie marży?

Hipoteza, jaką Autor stawia to: „*Nowe formułacje nawozowe na bazie mocznika z dodatkiem inhibitora ureazy czy otoczkowane polimerami biodegradowalnymi będą charakteryzować się dobrymi właściwościami fizykochemicznymi oraz własnościami mechanicznymi, co najmniej w stopniu odpowiadającym bazowemu mocznikowi granulowanemu Pulrea®, pozwalającymi na spełnienie istniejących norm dla mocznika granulowanego, jak również umożliwiającymi bezproblemowe użytkowanie na etapie produkcji, magazynowania, transportu i rozsiewu”.* Czy wszystkie założenia postawione w hipotezie zostały przez Autora zweryfikowane? Chodzi mi w szczególności o weryfikację użytkowania nawozów w warunkach transportu i rozsiewu.

W rozdziale trzecim Doktorant opisał kolejno metodyki badań właściwości fizycznych i użytkowych badanych nawozów.

Doktorant rozpoczynając rozdział: „3. Metodyka badań”, pisze: „*Badaniom wykonanym w ramach niniejszej pracy zostały poddane nawozy na bazie mocznika granulowanego Pulrea®. Opis badanych nawozów oraz ich preparatyka zostały opisane w rozdziale „Dobór i przygotowanie materiałów do badań”, stanowiącym Załącznik 1 do niniejszej rozprawy*”. Myślę, że Doktorant nie zdradziłby żadnej tajemnicy przedsiębiorstwa, gdyby w tym miejscu sprecyzował, ile formułacji nawozów na bazie mocznika było wytworzonych do badań i jak zostały oznaczone. Byłoby to z korzyścią dla Czytelnika, który w kolejnym rozdziale „4. Wyniki badań” spotyka się z tymi oznaczeniami.

Poza tym Autor nie podaje również, czy badane formułacje nawozów zostały wytworzone w warunkach laboratoryjnych, czy w skali technicznej na linii przedsiębiorstwa Grupa Azoty Puławy. Jeżeli powstały w skali laboratoryjnej to na jakim granulatorze? Jakim operacjom zostały poddane po zgranulowaniu (bez podawania szczegółów niejawnych tych operacji) nim zostały poddane badaniom ich właściwości fizycznych? Myślę, że takie informacje nie naruszyłyby również tajemnicy części niejawnej.

W rozdziale czwartym Autor zaprezentował rozległe wyniki swoich badań właściwości fizycznych i użytkowych badanych nawozów. Wyniki te zostały zaprezentowane w postaci zarówno tabelarycznej jak i graficznej, z późniejszą ich analizą.

Zaprezentowana w każdym z podrozdziałów rozdziału „4. Wyniki badań” analiza statystyczna wyników polegająca w większości przypadków na przeprowadzeniu analizy wariancji jednoczynnikowej (ANOVA) oraz zbadaniu istotności różnic ($p < 0,05$) między średnimi (przy 95% przedziale ufności) z wykorzystaniem testu Tukey'a, to kolejny pozytywny aspekt pracy.

W wielu miejscach pracy, w kolejnych podrozdziałach analizy wyników badań, przy omawianiu analiz statystycznych tych wyników pojawiają się nieprecyzyjne stwierdzenia np. na stronie 71, w pierwszym zdaniu podrozdziału „4.8. Straty suszenia i zawartość wody” pojawia się stwierdzenie: „*Analiza statystyczna wykazała na istnienie czterech grup nawozów...*”. Precyzyjniej byłoby napisać: „*Analiza statystyczna wyników strat suszenia nawozów wykazała pod tym względem na istnienie czterech grup nawozów*”. Podobne nieprecyzyjne stwierdzenia można znaleźć w wielu miejscach pracy, w kolejnych podrozdziałach analizy wyników badań odnośnie analizy statystycznej tych wyników.

Wartym podkreślenia, dodatkowym pozytywnym aspektem pracy jest fakt wyprodukowania wybranych nawozów (Pulrea InU 2, Pulrea InU 3 oraz Pulrea InU 4) w ramach prób technologicznych na instalacji mocznika w Zakładzie Mocznika i Melaminy w Grupie Azoty Puławy, poddanie ich magazynowaniu w typowych warunkach panujących w hali magazynowej Pakowni Mocznika i Melaminy (palety z workami 25kg, stosy big-bagów 500kg w trzech warstwach) przez okres 30 dni, a następnie poddanie tej partii ocenie organoleptycznej pod kątem tendencji do zbrylania materiału z różnych warstw.

W rozdziale piątym Doktorant zaprezentował dyskusję wyników badań każdej z badanych właściwości fizycznych i użytkowych nawozów.

W tym miejscu chciałbym podkreślić, że dokonana dyskusja jest bardzo szczegółowa i wyczerpująca. Nie zawsze (w odniesieniu nie do wszystkich badanych właściwości) jest ona idealnie zbieżna z badanymi przez Autora surowcami, ale jest bardzo szczegółowa.

W rozdziale szóstym Autor prezentuje wnioski końcowe, w których przedstawia rekomendacje, co do opracowanej własnej formułacji nawozu na bazie mocznika Pulrea (nawóz oznaczony jako Pulrea InU 2), z powłoką zawierającą własnej koncepcji inhibitor ureazy z odpowiednio dobranym rozpuszczalnikiem, naniesioną na mocznik granulowany w procesie natrysku, który to nawóz, jak podkreśla Doktorant, cechuje się dobrymi właściwościami fizykochemicznymi, co zostało potwierdzone w badaniach prowadzonych

w ramach niniejszego doktoratu oraz jak podaje również Doktorant, cechuje się istotnie niższą emisyjnością amoniaku w zastosowaniu rolniczym. Niestety tych wyników nie widzimy w doktoracie i musimy uwierzyć w zapewnienia Doktoranta, iż zostało to wykazane w doświadczeniu inkubacyjnym i wazonowym prowadzonym w toczącym się równolegle doktoracie wdrożeniowym w Grupie Azoty Puławy w ramach projektu Ministerstwa Edukacji i Nauki nr 0006/DW/2018/02 z dnia 20.11.2018 r.).

Literatura wykorzystana w rozprawie, składająca się z 209 pozycji, zarówno polskojęzycznych jak i zagranicznych jest wyczerpująca i odpowiada zagadnieniom poruszonym w pracy. W skład pozycji literaturowych wchodzi 13 pozycji w postaci norm i wytycznych oraz 6 pozycji w postaci aktów prawnych. Pozostałe pozycje to artykuły naukowe oraz pozycje książkowe.

Dalszą, niejawną część pracy stanowi Załącznik 1, zatytułowany: „Dobór i przygotowanie materiałów do badań”.

We wstępie części niejawnej Doktorant skupił się przede wszystkim na pokazaniu celu realizacji doktoratu wdrożeniowego w związku z koniecznością rozwiązania problemu dostosowania nawozów mocznikowych, produkowanych przez Grupę Azoty Puławy do nowego unijnego wymogu prawnego dla mocznika, związanego z redukcją emisji amoniaku i w konsekwencji związanego z ustawodawstwem krajowym, dotyczącym zakazu wprowadzania na rynek mocznika bez inhibitora ureazy lub otoczkowanego, którego bazą do modyfikacji jest obecnie produkowany mocznik Pulrea® granulowany wieżowo. Wspomina też o swoim założeniu, iż w przypadku substancji do otoczkowania granul przyjęto, że materiały ją stanowiące powinny być pochodzenia naturalnego i być w łatwy sposób biodegradowalne w środowisku glebowym. Doktorant wspomina również, że: *„... Wytworzenie nowego produktu nawozowego powinno być efektywne kosztowo, a nawóz o zmodyfikowanych własnościach powinien być konkurencyjny cenowo do alternatywy jaką stanowią nawozy saletrzone. Technologia pokrywania powinna być łatwo skalowalna do skali przemysłowej i, w miarę możliwości, zaimplementowana na istniejącej instalacji produkcyjnej mocznika w Grupie Azoty Puławy, pracującej w sposób ciągły.”*

Przedstawiony wstęp (str. 3-4 części niejawnej) nie ma nic w swojej treści, co należałoby chronić tajemnicą i byłby bardziej przydatny w części jawnej, przed przeglądem literatury.

Po przeanalizowaniu zarówno części jawnej jak i niejawnej pojawia się mój pewien niedosyt związany z tytułem pracy, który brzmi: **„Weryfikacja, opracowanie i optymalizacja nowych produktów nawozowych na bazie mocznika pod kątem własności fizykochemicznych”** i zawartym w nim słowie „optymalizacja”. Ani w części jawnej, ani w niejawnej nie zauważyłem żadnych operacji związanych z optymalizacją? Czy za działania optymalizacyjne Doktorant uznaje wybranie, na podstawie właściwości fizykochemicznych oraz własności mechanicznych nawozu oznaczonego jako Pulrea InU 2, jako tego przeznaczonego do produkcji przemysłowej? Czy nie jest to po prostu określenie najkorzystniejszego, pod kątem spełniania założonych właściwości fizykochemicznych i spełniającego wymogi prawne, produktu?

W mojej opinii na uwagę i podkreślenie w pracy zasługuje:

1. Przeprowadzenie bardzo szerokiej gamy badań laboratoryjnych właściwości fizycznych i użytkowych badanych nawozów dla 11 różnych ich formułacji, co skutkowało otrzymaniem dużej ilości wyników i związane było z dużą pracochłonnością ich obróbki i analizy.
2. Opracowanie w ramach prób i testów laboratoryjnych nowego, własnego roztworu zawierającego inhibitor ureazy na bazie triamidu N-butylo-tiofosforowego NBPT.
3. Opracowanie w ramach prób i testów laboratoryjnych nowego, własnej kompozycji nawozu granulowanego na bazie mocznika Pulrea (oznaczonego jako Pulrea InU 2)

z naniesionym własnej kompozycji inhibitorem ureazy (na bazie triamidu N-butylo-tiofosforowego - NBPT) w procesie otoczkowania przez natrysk (inhibitora z odpowiednio dobranym rozpuszczalnikiem), który to nawóz cechuje się dobrymi właściwościami fizykochemicznymi i spełnia wymogi prawne, pod kątem szybkości procesów hydrolizy mocznika w glebie.

4. Zaprojektowanie i zabudowanie docelowego systemu dozującego – natryskowego roztworu inhibitora ureazy w instalacji produkcyjnej mocznika w Zakładzie Mocznika i Melaminy w Grupie Azoty Puławy.
5. Wyprodukowanie wybranych nawozów (Pulrea InU 2, Pulrea InU 3 oraz Pulrea InU 4) w ramach prób technologicznych na instalacji mocznika w Zakładzie Mocznika i Melaminy w Grupie Azoty Puławy, poddanie ich magazynowaniu w typowych warunkach panujących w hali magazynowej Pakowni Mocznika i Melaminy (palety z workami 25kg, stopy big-bagów 500kg w trzech warstwach) przez okres 30 dni, a następnie poddanie tej partii ocenie organoleptycznej pod kątem tendencji do zbrylania materiału z różnych warstw.

4. Uwagi krytyczne oraz dyskusyjne

Analizując przedstawioną do recenzji pracę, zwróciłem uwagę, że zarówno w części teoretycznej jak i badawczej można dostrzec drobne błędy redakcyjne: brak przecinków (co zmienia czasami sens zdania), kropki występujące na końcu podpisów rysunków i tabel, używanie w niektórych miejscach w liczbach kropek zamiast przecinków, brak wcięć na początku wersu przy niektórych nowych akapitach, brak spacji itp. W niektórych miejscach pracy pojawia się niewyjustowany tekst.

Poniżej zwracam uwagę na niektóre uchybienia oraz nieścisłości, które przedstawiam, w kolejności w jakiej występują w pracy:

Str. 11-12 – dlaczego zastosowano taka kolejność w spisie: najpierw skróty, a potem dopiero oznaczenia? Na końcu wierszy po wyjaśnieniu skrótów brakuje przecinków.

Str. 12 – Autor używa w spisie symboli oznaczenia C i objaśnia, że jest to kohezja, nie podając jej jednostki. Jest to określenie nieprecyzyjne, gdyż kohezja to zjawisko/zdolność przyciągania cząsteczek do innych cząsteczek tego samego rodzaju. I posiada swój wymiar/jednostkę naprężenia [Pa].

Str. 14 – w podpisie Rysunku 1 powinna znaleźć się informacja, czy zaprezentowany rysunek jest autorstwa Doktoranta lub powinien znaleźć się odsyłacz do źródła.

Str. 15-17 – w tekście podrozdziału „1.2. Straty azotu i ich wpływ na środowisko” na tych stronach brakuje odsyłacza do rysunku 3 (str. 16). Poza tym rysunek 3 mógłby być nieco większy, a wielkość czcionki tekstu na rysunku dostosowany do czcionki tekstu podrozdziału.

Str. 20-21 – w tekście podrozdziałów 1.4.1.1 oraz 1.4.1.2. Autor opisując inhibitory ureazy używa wyłącznie skrótów tych inhibitorów pisząc: „*Najpowszechniej stosowanym inhibitorem ureazy jest NBPT ...*”. Na początku podrozdziału, gdy po raz pierwszy używana jest nazwa danego inhibitora należałoby podać jego pełną nazwę i dopiero później używać skrótów. Zdecydowanie przystępniejszą formą byłoby dla Czytelnika: „*Najpowszechniej stosowanym inhibitorem ureazy jest triamid N-(n-butylo-)tiofosforowy (NBPT)...*”. I podobnie w przypadku podrozdziału 1.4.1.2. zamiast: „*Inhibitor 2-NPT, opracowany przez firmę...*” zastosować zapis: „*Inhibitor triamid kwasu N-(2-nitrofenylo)fosforowego (2-NPT), opracowany przez firmę...*”.

Str. 21-22 – w tekście podrozdziału „1.4.2. Nawozy otoczkowane” na tych stronach brakuje odsyłacza do rysunku 6, zaprezentowanego na stronie 21.

Str. 22-24 – w tekście podrozdziału „1.5. Właściwości fizykochemiczne nawozów granulowanych” na tych stronach brakuje odsyłacza do tabeli 2, przedstawionej na stronie 23.

Str. 23 – w podrozdziale „1.5. Właściwości fizykochemiczne nawozów granulowanych” w tabeli 2 na tej stronie Doktorant stosuje znaki „x” w kolejnych rubrykach, lecz brakuje objaśnienia, co oznacza występowanie lub brak tego znaku w poszczególnych rubrykach.

Str. 25 – tytuł podrozdziału „1.5.2. Charakterystyki mechaniczne” jest mało precyzyjny. Nie wiadomo czego dotyczy. Znacznie precyzyjniej byłoby ten podrozdział zatytułować: „1.5.2. Charakterystyki mechaniczne materiałów sypkich”.

Str. 28 – podpis rysunku 7 jest mało precyzyjny. Precyzyjniejszy byłby podpis: „Rysunek 7. Zależność naprężenie – odkształcenie materiałów sypkich w przypadku odkształcenia (Schulze, 2021): a) elastycznego, b) plastycznego”.

Str. 28 – przy zależności (3) zaprezentowanej na tej stronie brakuje podania jednostki naprężenia, jak również w objaśnieniach symboli pod zależnością brakuje objaśnienia symbolu σ – naprężenia normalnego wraz z podaniem jednostki. Jednostki brakuje również przy objaśnieniach symbolu C (kohezji, która ma miano naprężenia).

Str. 30 – przy zależnościach (4) i (5) zaprezentowanych na tej stronie brakuje podania ich jednostek jak również w objaśnieniach symboli pod zależnościami brakuje objaśnienia symboli: F_N – siła normalna, F_M – siła styczna, wraz z podaniem ich jednostek.

Str. 30 – podpis rysunku 9 jest mało precyzyjny. Precyzyjniejszy byłby: „Rysunek 9. Aparat pierścieniowy do badań właściwości mechanicznych materiałów sypkich... (Horabik, 2001)”.

Str. 30 – przy zależności (6) obrazującej prawo Coulomba, zaprezentowanej na tej stronie brakuje podania jednostki siły tarcia zewnętrznego τ_w , jak również w objaśnieniach symboli pod zależnościami brakuje jednostki naporu σ_w . Należy też zauważyć, że Autor w wykazie oznaczeń (str. 11) symbol τ_w opisuje jako naprężenia ścinające. W wykazie oznaczeń (str. 11) brakuje też symbolu σ_w oznaczającego wg. Autora napór. W tym miejscu przydałby się odsyłacz do źródła, z którego korzystał Autor pisząc zależność (6). Z reguły siły zarówno tarcia zewnętrznego jak i siła naporu są zapisywane innymi symbolami.

Str. 35 – w pierwszym wierszu na tej stronie Doktorant podaje, że: „Powszechnie stosowaną temperaturą w pomiarze grawimetrycznym jest 105°C...”. Zręczniejszy byłoby napisać: „Pomiary grawimetryczne prowadzone są najczęściej przy temperaturze 105°C...”.

Str. 35 – w ostatnim akapicie podrozdziału „1.5.4. Zawartość wody” na tej stronie Doktorant pisze: „Faraji i in. (2004) badali potencjalną alternatywną metodę dla pomiarów termograwimetrycznych, z wykorzystaniem spektroskopii w bliskiej podczerwieni, na chwilę obecną nie jest ona szerzej stosowana...”. Zręczniejszy byłoby napisać: „Faraji i in. (2004) badali zawartość wody potencjalną alternatywną metodą w stosunku do pomiarów termograwimetrycznych, którą jest spektroskopia w bliskiej podczerwieni, jednak na chwilę obecną nie jest ona szerzej stosowana...”.

Str. 42 – Doktorant podaje tytuł pierwszego podrozdziału jako: „3.1. Wymiar granul i rozkład granulometryczny”, podczas gdy mierzy w trakcie pomiarów tylko średnicę granul, więc precyzyjniej byłoby podać ten tytuł jako: „3.1. Średnica granul i rozkład granulometryczny”.

Str. 42 – z tytułu podrozdziału „3.2. Gęstość nasypowa w stanie luźnym i zagęszczonym” wynika, że w podrozdziale Doktorant będzie opisywał metodykę wyznaczania gęstości nasypowej w stanie luźnym i zagęszczonym, a tymczasem w podrozdziale Doktorant wspomina również, że: „...Zdeterminowano wartości gęstości nasypowej luźnej, gęstości nasypowej utręzionej, ściśliwości, kąta nasypu, kąta zsypu, kąta różnicy dla wyselekcjonowanych formulacji nawozowych”. Dlaczego wspomniano o tym w tym miejscu?

Str. 43 – w podrozdziale „3.2. Gęstość nasypowa w stanie luźnym i zagęszczonym” na tej stronie Autor prezentuje zależność (9) na gęstość nasypową luźną ρ_L . Brakuje podania jednostki gęstości obok wzoru, oraz jednostek wielkości występujących we wzorze, przy ich

objaśnieniach pod wzorem. Podobne uwagi mam w odniesieniu do zależności (10) na ściśliwość i zależności (11) na moduł sprężystości granul E.

Str. 43 – przedstawiony na tej stronie Rysunek 10 składa się z 4 części, jednak Autor w podpisie opisuje tylko dwie jego części a) i b), a nie precyzuje, pozostałych części rysunku.

Str. 43-44 – w podrozdziale „3.3. Kąt nasypu, kąt zsypu i kąt różnicy” na tych stronach Autor prezentuje metodykę wyznaczania kąta nasypu, kąta zsypu i kąta różnicy. Czy prezentowane procedury są znormalizowane? Nie powołano się na żadną normę.

Str. 44 – w podrozdziale „3.4. Wytrzymałość pojedynczej granuli” Doktorant nie precyzuje, co jest przyjmowane za wytrzymałość pojedynczej granuli. Czy naprężenie σ_{\max} ?

Str. 45 – w podrozdziale „3.5. Wytrzymałość złoża” na tej stronie Doktorant prezentuje „Rysunek 11. Schemat aparatu pierścieniowo-obrotowego bezpośredniego ścinania RST-01 Schulze (Kwade, 2015)”, a elementy aparatu (pokazane i opisane na rysunku po angielsku) objaśnia po polsku w legendzie umieszczonej w podpisie rysunku. Szkoda, że Doktorant nie pokusił się o własne opracowanie rysunku i umieszczenie polskich nazw elementów na rysunku. Poza tym czcionka podpisów odnośników na rysunku jest nieco za duża. Podobne uwagi, odnośnie własnego opracowania mam też do Rysunku 12 (str. 46), Rysunku 13 (str. 47) i Rysunku 14 (str. 48).

Str. 45-47 – podrozdział na tej stronie Doktorant tytułuje „3.5. Wytrzymałość złoża” jednak nie przedstawia jednoznacznie definicji wytrzymałości złoża. Przedstawia tylko metodykę wyznaczania efektywnego kąta tarcia wewnętrznego ϕ_c i kąta tarcia wewnętrznego w stanie ustalonego płynięcia ϕ_{st} . Może przydałaby się inny tytuł podrozdziału?

Str. 47 – zamiast tytułu podrozdziału „3.6. Tarcie o materiał konstrukcyjny” właściwszym tytułem byłby: „3.6. Współczynnik tarcia o materiał konstrukcyjny”.

Str. 47 – w podrozdziale „3.6. Tarcie o materiał konstrukcyjny” na tej stronie Doktorant prezentuje „Rysunek 13. Schemat układu pomiarowego do badania tarcia zewnętrznego, RST-01 (Dr. Dietmar Schulze GmbH, Niemcy) (Schulze, 2021)”. Czym (oprócz innego odsyłacza do literatury) różnią się Rysunku 11 (str. 45) i Rysunek 13. Na tej stronie wystarczyłby odsyłacz do rysunku 11.

Str. 48 – pod zależnościami (12) i (13) zaprezentowanymi na tej stronie brakuje objaśnień wielkości w nich występujących wraz z podaniem ich jednostek. Podobne uwagi, odnośnie braku objaśnień wielkości z zależności i braku jednostek mam w przypadku zależności (14) – str. 49, zależności (15) – str. 49 oraz zależności (16) – str. 50.

Str. 51 – przy zaprezentowanym na tej stronie Rysunku 16 Doktorant powinien umieścić informacje, czy jest to Jego fotografia własna lub podać odsyłacz do źródła.

Str. 52 – precyzyjniejszym tytułem podrozdział: „4.1. Wymiar granul i rozkład granulometryczny”, byłby tytuł: „4.1. Średnica granul i rozkład granulometryczny”. Podobnie w podpisie rysunku 17 na tej stronie precyzyjniej byłoby zamiast słów: „wymiar granul” podać „średnica granul”.

Str. 53 – przyjęty rodzaj wykresu przedstawiony na Rysunku 19 na tej stronie, a w szczególności jego kolorystyka jest mało czytelna.

Str. 54 – przedstawiona na tej stronie Tabela 3 i wcześniej Tabela 2 (str. 23) różnią się swoją formą od pozostałych tabel w pracy. Tabele 2 i 3 mają obramowanie wszystkich komórek, pozostałe nie. Należałoby to ujednoczyć.

Str. 54-56 – w podrozdziale: „4.2. Gęstość nasypowa” w tabeli 4 oraz w tekście podrozdziału Doktorant używa jednostki gęstości - kg dm^{-3} zamiast kg m^{-3} . Dlaczego używana jest taka jednostka? Czy jest to jednostka znormalizowana i narzucona przez normę ASTM D6393?

Str. 54-56 – w podrozdziale: „4.2. Gęstość nasypowa” i „4.3. Kąt nasypu, kąt zsypu i kąt różnicy” wyniki zaprezentowano tylko w postaci tabelarycznej (tabela 4 i tabela 5) bez wykresów? Dlaczego nie pojawiły się wykresy jak w przypadku innych właściwości?

Str. 57 – na Rysunku 20 na tej stronie Doktorant prezentuje porównanie wyników wytrzymałości pojedynczej granuli, wykonane dwoma metodami badawczymi? Z czego wynika fakt, że wartości wytrzymałości uzyskane na urządzeniu II są z reguły większe?

Str. 59 – Doktorant podrozdział 4.5 tytułuje „4.5. Wytrzymałość złoza”, podczas gdy prezentuje w tym rozdziale wyniki badań kąta tarcia wewnętrznego i efektywnego kąta tarcia wewnętrznego. Bardziej adekwatnym tytułem podrozdziału byłoby: 4.5. Kąta tarcia i efektywnego kąta tarcia wewnętrznego”. Brakuje nawiązania do tytułu podrozdziału i stwierdzenie (zdefiniowanie) co jest przyjmowane jako wytrzymałość złoza.

Str. 60 – w podrozdziale „4.5. Wytrzymałość złoza” Doktorant w tabeli 7 prezentuje wyniki badań kąta tarcia wewnętrznego i efektywnego kąta tarcia wewnętrznego. Nazewnictwo katów przedstawione w metodyce, w podrozdziale „3.5. Wytrzymałość złoza” jest nieco inne - tam Doktorant opisuje oznaczania efektywnego kąta tarcia wewnętrznego φ_e i kąta tarcia wewnętrznego w stanie ustalonego płynięcia φ_{st} .

Str. 61 – pierwszy akapit podrozdziału „4.6. Tarcie o materiał konstrukcyjny” jest po części powtórzeniem informacji z metodyki, z podrozdziału „3.6. Tarcie o materiał konstrukcyjny”. Poza tym informacje w nim przedstawione powinny raczej znaleźć się w metodyce.

Str. 63-68 – podpisy rysunków 22-26 i tabel 8-9, przedstawionych na tych stronach są nieprecyzyjne. Nieprecyzyjne są również opisy osi y na tych rysunkach. Przykładowo podpis rys. 22: „Rysunek 22. Współczynnik tarcia o ścianę z blachy ...”. W podpisie Autor nie precyzuje o jaki współczynnik chodzi. Podobnie przy pozostałych podpisach rysunków i tabel w tym podrozdziale. Poza tym na rysunkach 22-25 niepotrzebne są ich tytuły na górze rysunku, gdyż te informacje są podane w podpisie rysunku.

Str. 67 – na Rysunku 26 przedstawionym na tej stronie brakuje opisu osi x.

Str. 68 – podpis Tabeli 9, jest niepełny i nieprecyzyjny. Autor formułuje podpis: „Tabela 9. Zestawienie wyników badań tarcia o materiał konstrukcyjny nawozów na bazie mocznika Pulrea”. W podpisie brakuje stwierdzenia, że w tabeli prezentowane są kąty tarcia zewnętrznego. Precyzyjniej byłoby: „Tabela 9. Zestawienie wyników badań kąta tarcia zewnętrznego nawozów na bazie mocznika Pulrea o materiał konstrukcyjny”.

Str. 61-67 – w tekście podrozdziału na tych stronach brakuje odsyłaczy to Tabeli 8 (str. 66) i Tabeli 9 (str. 68) zaprezentowanych w tym podrozdziale,

Str. 69 – pierwsze dwa zdania podrozdziału „4.7. Odporność na ścieranie (tendencja do generowania pyłu) powinny znaleźć się w metodyce badań

Str. 69-70 – w tekście podrozdziału „4.7. Odporność na ścieranie (tendencja do generowania pyłu) na tych stronach brakuje odsyłacza to Rysunku 27 (str. 69).

Str. 73 – na rysunku 31 na tej stronie oś „Przyrost masy -absorpcja wody [%]” ma wartości do 3%, podczas gdy największy przyrost masy badanych nawozów ma wartość nie przekraczającą 1%. Niepotrzebny taki duży zakres wartości tej osi. Pozostaje dużo wolnej przestrzeni w górnej części rysunku, do zagospodarowania np. poprzez przeniesienia legendy z spod osi „x”, której opisu w postaci: „Czas adsorpcji [dni]” brakuje na tym rysunku.

Str. 73-77 – na rysunkach 31-34 da się zauważyć nieprecyzyjne ich podpisy np. podpis rys. 31: „Rysunek 31. Proces absorpcji wilgoci przez nawozy na bazie mocznika Pulrea (wilgotność względna 70%). ...”. Precyzyjniej byłoby: „Rysunek 31. Przyrost masy nawozów na bazie mocznika Pulrea, w wyniku absorpcji wilgoci (przy wilgotności względnej 70%)...”.

Str. 78 – pod Tabelą 10, na tej stronie przydałoby się wyjaśnienia niektórych zwrotów, które pojawiają się w uwagach w tabeli np. „trudno odkształcalne zbrylenia”, „łatwo odwracalne”, „nieodkształcalne zbrylenia”.

Str. 83 – przedstawione w pierwszym akapicie podrozdziału „5.1. Wymiar granul i rozkład granulometryczny” dość szczegółowe porównanie granulacji wieżowej i mechanicznej bardziej pasowałoby do części teoretycznej pracy.

Str. 91-92 – przedstawiane w podrozdziale „5.5. Wytrzymałość złoża” nazewnictwo kątów tarcia badanych przez Autora i przez autorów z innych źródeł jest różne.

Str. 99 – przedstawiony w pierwszym akapicie w podrozdziale „5.9. Higroskopijność” skrót CRH powinien być w tym miejscu napisany pełną nazwą. Czytelnik nie musi wiedzieć co on oznacza, a kłopotliwe jest cofanie się do spisu oznaczeń. Podobne uwagi mam również do innych podrozdziałów w tej części pracy.

Str. 100 – przy zależnościach (17)-(19) zaprezentowanych na tej stronie brakuje ich jednostek obok oraz pod zależnościami brakuje objaśnień wielkości w nich występujących wraz z podaniem ich jednostek. Nie wiadomo np. czy występujący w zależnościach symbol T oznacza temperaturę (jeżeli tak to brakuje jego w wykazie symboli – str. 11-12), czy miano odczynnika (jak w wykazie symboli). W wykazie oznaczeń brakuje również występujących w zależnościach (17)-(18) prężności pary.

Uwagi do części niejawnej rozprawy (do Załącznika 1):

Str. 4Z - przedstawiając i charakteryzując surowce w podrozdziale „2.1. Mocznik granulowany Pulrea®”, Autor mógł przedstawić widok (zdjęcie) omawianego mocznika.

Str. 4Z - przedstawiając i charakteryzując surowce w podrozdziale „2.2. Mocznik granulowany bez antyzbrylacza”, Autor mógł przedstawić widok (zdjęcie) omawianego mocznika. Poza tym Czytelnik patrząc na tytuł podrozdziału mógłby spodziewać się podobnie jak w poprzednim rozdziale charakterystyki właściwości fizykochemicznych mocznika granulowanego bez antyzbrylacza, aby mógł skonfrontować różnice z mocznikiem z rozdziału 2.1, a tych właściwości w tym podrozdziale brak.

Str. 5Z – informacje przedstawione w pierwszym akapicie podrozdziału „2.3. Inhibitory ureazy”, o typowych inhibitora to informacje, które powtarzają się, gdyż były już przedstawione w części teoretycznej pracy w podrozdziale 1.4.1. Inhibitory ureazy”.

Str. 5Z – na koniec podrozdziału „2.3. Inhibitory ureazy” brakuje nawiązania do związków (inhibitorów) przedstawianych następnie w podrozdziałach 2.3.1 i 2.3.2.

Str. 5Z-6Z – w tekście podrozdziału 2.3.1 na tej stronie brakuje odsyłacza do Rysunku 1Z, przedstawionego na stronie 6Z.

Str. 7Z – Rysunek 2Z przedstawiony na tej stronie jest za mały i przez to mało czytelny.

Str. 10Z – w tekście podrozdziału „2.5. Rozpuszczalniki” na tej stronie począwszy od 3 wiersza Autor pisze: *...„Do otrzymanych roztworów dodano również barwnik spożywczy rozpuszczalny w alkoholach, w celu kontroli równomiernego pokrycia granul oraz dla odróżnienia nowego produktu od dotychczas produkowanego nawozu Pulrea®. Zastosowanie substancji barwiącej pozwoliło na zaobserwowanie niejednorodności pokrycia granul i stanowiło dodatkową weryfikację stosowanych roztworów pod kątem ich nadmiernej lepkości”*. Czy zastosowane barwniki nie zmieniały lepkości roztworów?

Str. 12Z – w tekście podrozdziału „3.1. Próby laboratoryjne” na tej stronie pod tabela 5Z Autor pisze: *...„Sześciomiesięczny test stabilności opracowanych roztworów nie wykazał ani zmian w barwie i strukturze, ani znacznego spadku zawartości NBPT”*. Autor w tym rozdziale nie opisuje takiego „sześciomiesięcznego testu”, a w tabeli 6Z odnosi się do stabilności roztworu w ciągu 24 h. Czy ten „sześciomiesięczny test stabilności” to inny test? Czy był prowadzony w ramach pracy, czy innego projektu?

Str. 16Z – przedstawione na tej stronie Rysunki 7Z i 8Z składają się z 3 części, jednak Autor w podpisie nie precyzuje żadnej ich części np. przez oznaczenie jako a), b) i c) i podpisanie kolejnych ich części, dzięki czemu podpisy byłyby bardziej precyzyjne, a rysunki byłyby bardziej zrozumiałe dla Czytelnika. Obecnie Czytelnik musi się domyślać, co widzi na poszczególnych częściach rysunków.

Str. 17Z – przedstawiony na tej stronie Rysunek 9Z składa się aż z 7 części, jednak Autor w podpisie nie precyzuje żadnej z tych części np. przez oznaczenie jako a), b) i c)... i podpisanie kolejnych jego części, dzięki czemu podpis byłby bardziej precyzyjny, a rysunek

byłby bardziej zrozumiały dla Czytelnika. Obecnie Czytelnik musi się domyślać, co widzi na poszczególnych częściach rysunków.

Str. 18Z – przedstawiona na tej stronie Tabela 8Z (bez kolumny „Skład powłoki”) z powodzeniem mogłaby się pojawić w metodyce części jawnej rozprawy.

Po przeanalizowaniu zarówno osiągnięć Doktoranta przedstawionych w rozprawie jak i niedociągnięć w niej zauważonych, rozprawę oceniam pozytywnie.

4. Podsumowanie

Mając na uwadze złożony charakter procesu technologicznego wytwarzania azotowych nawozów granulowanych, wynikający z aktualnych wymogów prawnych i dużej ilości różnorodnych czynników wpływających na jego przebieg jak i w konsekwencji na jakość otrzymanego produktu, uznaję, że praca doktorska mgr inż. Radosława Marcina Góry wnosi oryginalny wkład naukowy, szczególnie istotny dla praktyki przemysłowej, w obszarze technologii produkcji nawozów azotowych. Uzyskane rezultaty mają wartości zarówno poznawcze jak i użyteczne, przydatne przy wyborze odpowiednich parametrów materiałowych surowców, odpowiedniego rodzaju rozpuszczalnika, odpowiednich kompozycji inhibitora ureazy, odpowiednio dobranych kompozycji materiału do ich otoczkowania w procesie natrysku, które wszystkie skutkują otrzymaniem produktu o pożądanym właściwościach użytkowych i spełniającego normatywne wymagania jakościowe.

Na podstawie przedłożonej rozprawy doktorskiej stwierdzam, że mgr inż. Radosław Marcin Góra wykazał się dużą wiedzą zarówno naukową jak i techniczną. Opracowanie metodyki badań prowadzenia procesu otoczkowania (powlekania) nawozów otoczką inhibitora i odpowiedniego rozpuszczalnika w skali laboratoryjnej, opracowanie metodyki prowadzenia prób technologicznych wytwarzania wybranych kompozycji nawozów w skali przemysłowej na instalacji produkcyjnej mocznika granulowanego o wydajności 1200 t/dobę, w Zakładzie Mocznika i Melaminy Grupy Azoty Puławy, opracowanie metodyki badań właściwości fizycznych i użytkowych badanych nawozów na bazie mocznika granulowanego Pulrea®, przeprowadzenie tak dużej ilości różnorodnych badań laboratoryjnych, analiza uzyskanych wyników badań i analiz statystycznych, świadczą o umiejętności samodzielnego prowadzenia badań naukowych oraz o dużej wiedzy Doktoranta z obszaru nauk rolniczych, a również inżynierii chemicznej i procesowej.

Godnym podkreślenia i jednocześnie udokumentowaniem jego bogatej wiedzy naukowej jak i doświadczenia praktycznego jest również fakt, opracowania własnego roztworu zawierającego inhibitor ureazy na bazie triamidu N-butylo-tiofosforowego NBPT, opracowanie własnej kompozycji nawozu granulowanego z naniesionym własnej kompozycji inhibitorem i otoczkowanego w procesie natrysku, zaprojektowanie docelowego systemu dozującego – natryskowego roztworu inhibitora ureazy w instalacji produkcyjnej mocznika w Zakładzie Mocznika i Melaminy w Grupie Azoty Puławy, wyprodukowanie wybranych nawozów (Pulrea InU 2, Pulrea InU 3 oraz Pulrea InU 4) w ramach prób technologicznych na w/w instalacji i poddanie tej partii ocenie organoleptycznej pod kątem tendencji do zbrylania materiału z różnych warstw.

Stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Radosława Marcina Góry pt. „*Weryfikacja, opracowanie i optymalizacja nowych produktów nawozowych na bazie mocznika pod kątem własności fizykochemicznych*”, spełnia wymagania określone w art. 187 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668, z późn. zm.) i może być podstawą do nadania stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk rolniczych, w dyscyplinie rolnictwo i ogrodnictwo i wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony.