

Szczecin 22.05.2026

prof. dr hab. inż. Barbara Grzmil
Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Weroniki Kubicy
„Metody wprowadzania makroelementów do kompozycji nawozowych
zawierających azotan amonu”
wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Józef Hoffmann

Promotor pomocniczy: dr inż. Maciej Kaniewski

Opiekun przemysłowy: dr inż. Ryszard Grzesik

Podstawą opracowania recenzji jest uchwała Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej z dnia 18 marca 2026 r.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została wykonana w Laboratorium Fizykochemii Nawozów Mineralnych w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych na Wydziale Chemicznym PWr oraz w Laboratorium Agro w Departamencie Rozwoju i Inwestycji Grupy Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn SA. Rozprawa była realizowana w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy” na podstawie umowy zawartej między MNiSW, Grupą Azoty ZA Kędzierzyn SA i PWr. w dziedzinie nauk inżynierijsko-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Aktualność tematu i celu pracy

W celu zapewnienia prawidłowego rozwoju roślin oraz uzyskania pożądanego ilościowo i jakościowo plonu, konieczne jest dostarczenie im odpowiednich składników pokarmowych (makro- i mikroelementów). Zapotrzebowanie na nie jest uzależnione od

rodzaju uprawy, właściwości gleby, na której się ją prowadzi oraz od warunków klimatycznych. Stosując nawozy zawierające określone dawki składników pokarmowych, wprowadza się pierwiastki, które występują w glebie w niedostatecznej ilości, gdyż zostały pobrane przez rośliny czy też uległy stratom do środowiska. Nawożenie jest również ukierunkowane na działania związane z poprawą żyzności gleby, zdrowotności uprawianych roślin oraz ograniczeniem stosowanych pestycydów poprzez zwiększenie odporności upraw na niektóre szkodniki i choroby.

Na podstawie doświadczeń i obserwacji wielu pokoleń rolników oraz prowadzonych badaniach opracowane zostały tzw. zasady dobrej praktyki rolniczej. Zasady te określają normy postępowania oraz zalecenia techniczne pozwalające na wyprodukowanie roślin, przy minimalnym obciążeniu dla środowiska. Reguły dobrej praktyki rolniczej ujmują działania mające na celu: ochronę wód, gleby czy atmosfery narażonych na oddziaływanie związane z produkcją roślinną. Wśród zasad dobrej praktyki rolniczej znajdują się również wytyczne odnośnie odpowiedniego zarządzania gospodarstwem, w tym kontrolę stanu gleb pod kątem pH oraz zawartości podstawowych składników pokarmowych. Gospodarka składnikami mineralnymi dostarczanymi z nawozami powinna się zatem opierać na bilansach tych składników, które powinny być w formie dostępnej dla roślin.

Rozwój technologii produkcji rolniczej jest złożony i zależy od uwarunkowań środowiskowych, ekonomicznych i społecznych, które wpływają na jej dynamikę. Wśród zadań pozytywnie oddziałujących na zwiększenie produkcji roślinnej, przy jednoczesnym zminimalizowaniu negatywnego wpływu na środowisko można wymienić:

- a) dostosowanie dawek nawozów do potrzeb poszczególnych upraw poprzez regularną analizę gleby i uzupełnianie brakujących składników odżywczych,
- b) wprowadzenie szerokiej gamy produktów nawozowych dedykowanych do indywidualnych potrzeb roślin ze względu zawartość składników pokarmowych,
- c) szersze stosowanie nawozów w formie płynnej pozwalających na równomierne oraz dokładne dostarczenie składników odżywczych niezbędnych do prawidłowego rozwoju roślin,
- d) wprowadzanie nawozów o określonym składzie chemicznym, w szczególności pod kątem metali ciężkich takich jak kadm, ołów, chrom i rtęć, których limity zostały określone na podstawie wieloletnich badań dotyczących bioakumulacji metali ciężkich w glebach uprawnych,
- e) stosowanie nawozów przeznaczonych do nawożenia specjalistycznego jak np. nawozy dolistne, zawierające mikroskładniki w postaci schelatowanej, nawozy o

spowolnionym działaniu dostarczające odpowiednie dawki składników odżywczych w czasie,

- f) wzbogacenie istniejących nawozów o dodatki funkcjonalne jak np. inhibitory ureazy i nityfikacji czy też pożyteczne dla roślin mikroorganizmy.

Zapotrzebowanie rolników na nawozy oraz stopień mechanizacji rolnictwa rozwijają się w szerokich granicach. W związku z tym na rynku powinny być dostępne różne rodzaje nawozów, zarówno pod względem składu chemicznego, jak i postaci fizycznej.

W naszym kraju produkuje się granulowane nawozy wieloskładnikowe o zróżnicowanej zawartości głównych składników pokarmowych, do których azot wprowadzany jest z diwodoro- i monowodoroortofosforanem(V) amonu (MAP i DAP), siarczanem(VI) amonu lub mocznikiem. Nie wytwarza się kompozycji NK, NP i NPK, w których azot występuje w formie azotanowej.

Tematyka rozprawy została ustalona po dokonaniu analizy przeglądu literaturowego, patentowego, wymagań prawnych i środowiskowych obowiązujących w produkcji nawozów oraz kierunków rozwoju Grupy Azoty Kędzierzyn SA, których pracownikiem jest doktorantka. Celem przedstawionej do recenzji pracy było opracowanie sposobu otrzymywania granulowanych nawozów wieloskładnikowych o wysokiej zawartości azotu wprowadzanego w postaci azotanu(V) amonu. W kontekście przedstawionych w moim wstępie rozważań uważam za zasadne i pożądane przeprowadzenie badań w wymienionym obszarze.

Ocena pracy

Praca doktorska łącznie ze spisem treści, zastosowanych ważniejszych oznaczeń i skrótów, rysunków, tabel, literatury oraz dorobku naukowego liczy 308 stron (53 strony stanowi część literaturowa z celem pracy). Zawiera 195 rysunków oraz 122 tabele (część przeglądowa - 12 rysunków i 15 tabel). Doktorantka odniosła się do 163 pozycji literaturowych (publikacje, patenty, monografie, książki, strony internetowe, ustawy) obejmujących lata 1965-2026, przy czym główny udział stanowią doniesienia od 2000 roku (ok. 91%). Świadczy to o aktualności przedstawionych danych, a liczba cytowanych pozycji o fakcie, że tematyka podjęta przez Doktorantkę jest wciąż interesująca.

Oceniana rozprawa doktorska składa się z trzech głównych części: literaturowej, doświadczalnej i wdrożeniowej, podzielonych na rozdziały i podrozdziały. Części te poprzedzone są streszczeniem pracy w języku polskim i angielskim oraz wstępem

wprowadzającym w tematykę związaną z zasadnością nawożenia, początkami produkcji nawozów i działalnością w Grupie Azoty Kędzierzyn SA.

Doktorantka w części literaturowej w kolejnych podrozdziałach, stanowiących przegląd bibliografii, omawia:

- ◆ W podrozdziale 2.1 właściwości fizykochemiczne azotanu(V) amonu zwracając uwagę na odmiany krystalograficzne tego związku i ich wzajemne przemiany fazowe w zależności od temperatury. Charakteryzuje azotan(V) amonu pod względem podatności do rozkładu, według różnych mechanizmów, w zależności od temperatury, wilgotności, obecności zanieczyszczeń. Omawia przykładowe rozwiązania technologiczne procesu wytwarzania saletry amonowej: neutralizacji kwasu azotowego(V) i granulacji stopu azotanu(V) amonu. Zwraca uwagę na bezpieczeństwo związane z produkcją saletry amonowej, jej magazynowaniem, transportem i wykorzystaniem jako nawozu zgodnie z wymogami obowiązującymi w UE.
- ◆ Podrozdział 2.2 poświęcony jest omówieniu globalnej wielkości produkcji i zużycia nawozów mineralnych, ofercie głównych wytwórców w Europie, sytuacji rynku nawozowego w Polsce.
- ◆ W podrozdziale 2.3 zwrócono uwagę na rolę poszczególnych makro- i mikroskładników pokarmowych w uprawie roślin.
- ◆ Kolejny podrozdział 2.4 dotyczy dostępności granulowanych nawozów wieloskładnikowych zawierających azotan(V) amonu w Polsce, opis sposobu otrzymywania takich nawozów metodą Odda czy możliwość uzyskania nawozów NPK metodą mieszania na sucho nawozów jedno- czy dwuskładnikowych.
- ◆ Podrozdział 2.5 to charakterystyka wybranych surowców stosowanych w produkcji kompleksowych nawozów NPK.
- ◆ W podrozdziale 2.6 wskazano na wymagania prawne obowiązujące w UE dotyczące wprowadzenia nawozów do obrotu.

Część literaturowa pracy kończy się przeglądem patentów (podrozdział 2.7) pod względem sposobów wytwarzania nawozów kompleksowych NPK zawierających azotan(V) amonu, w dostępnych dla doktorantki bazach. Omówiona część rozprawy pozwoliła doktorantce na sformułowanie celu pracy, zakresu podjętych badań i uzasadnienie ich zasadności.

Część doświadczalną doktoranta rozpoczyna od omówienia zastosowanych metod badawczych (podrozdział 4.1):

- ♦ analizy termicznej TGA, DSC i DTA-TGA w celu scharakteryzowania badanych nawozów pod względem zmiany masy i zachodzących przemian oraz efektów energetycznych wraz ze wzrostem temperatury,
- ♦ spektrometrii ICP-OES, w kierunku oznaczenia zawartości poszczególnych składników w nawozach (główne, drugorzędowe, zanieczyszczenia). Zawartość różnych form węgla, azotu, chlorków określano innymi dostępnymi, znanymi metodami.

Charakteryzowano również uzyskane granulowane nawozy kompleksowe pod względem higroskopijności, gęstości nasypowej z utrzęsieniem, wytrzymałości mechanicznej i składu granulometrycznego.

Na wstępie (podrozdział 4.2.) określono skład chemiczny surowców (dolomit, MAP, DAP, siarczan(VI) potasu, azotan(V) amonu) wykorzystywanych do otrzymywania nawozów wieloskładnikowych oraz ich zachowanie w warunkach wzrostu temperatury do 500°C (badania TGA, DSC). Brakuje mi tu badań stabilności termicznej saletry amonowej oraz próby przypisania obserwowanych efektów cieplnych w odniesieniu do MAP i DAP konkretnym reakcjom chemicznym. Oceniono, że wymienione surowce mogą być zastosowane w założonych badaniach. Nie podano jednak ich pochodzenia.

Biorąc pod uwagę dostępność na rynku polskim nawozów zawierających azot azotanowy(V) (nitrofoski), ich wiosenny i jesienny wysiew oraz rodzaje upraw zaproponowano wykonanie badań w odniesieniu do szerokiej gamy nowych nawozów, w tym NK, NP i NPK (5-27% mas. N, 5-16% mas. P₂O₅ i 5-16% mas. K₂O) z wykorzystaniem jako źródła azotu azotanu(V) amonu oraz MAP i DAP.

Wstępne badania stabilności termicznej wykonano dla wybranych materiałów będących jednorodną mieszaniną surowców rozdrobnionych w moździerzu do formy pylistej. W Tabeli 21 (podrozdział 4.4) zestawiono wyniki uzyskane z analiz metodą TGA i DSC, które również omówiono. Wyszczególniono temperatury przejść krystalograficznych azotanu(V) amonu i rozkładu kompozycji nawozowych (początkowego i końcowego) oraz podano stopień rozkładu kompozycji. Celem ich było prześledzenie wpływu składu fazowego mieszaniny na obserwowane efekty cieplne i ubytek masy. Podsumowano uzyskane rezultaty. Brakuje mi jednak próby głębszej ich interpretacji, szczególnie w odniesieniu do kompozycji D 16-16-16, w przypadku której stwierdzono jedynie efekt cieplny przejścia trygonalnej odmiany azotanu(V) amonu w regularną, czyli II do I. Z kolei w dwóch przypadkach zaobserwowano efekt egzotermiczny i endotermiczny (M 16-16-16, D 16-16-16) związany z rozkładem materiału, w jednym tylko egzotermiczny (D 27-5-5), a w pozostałych były to efekty tylko endotermiczne. Proszę o próbę wyjaśnienia.

W podsumowaniu powyższych danych stwierdzono, że są one niewystarczające i należy zmienić sposób przygotowania próbek nawozów do dalszych badań, który będzie przybliżony do warunków procesowych.

Omówiono metodę przygotowania 26 kompozycji granulowanych nawozów wieloskładnikowych o założonych składach (podrozdziały 4.5.1 i 4.5.2). W tym rozwiązaniu do stopu azotanu(V) amonu o temperaturze 140⁰C wprowadzano pozostałe substraty i przetrzymywano w temperaturze ok. 120⁰C przez 10 min. W jaki sposób granulowano uzyskane w kolejnych etapach rozdrobnione nawozy kompleksowe? Notowano temperaturę płynności mieszaniny oraz obserwowano organoleptycznie intensywność emisji amoniaku. W zależności od kompozycji minimalna temperatura ich płynności mieściła się w zakresie 107-127⁰C. Skrajne wartości odpowiadały M 29-6 i NK 27-11. Nasuwa się pytanie jakie reakcje chemiczne, oprócz tych związanych z emisją amoniaku, mogły zachodzić w temperaturze 120-140⁰C w trakcie przygotowania nawozów? W kompozycjach NPK oprócz azotanu(V) amonu, mono- i diwodoroortofosforanu(V) amonu występował siarczan(VI) potasu, w NK obok saletry amonowej siarcza(VI) potasu i we wszystkich dolomit. Proszę o wyjaśnienie.

Następnie przeprowadzono badania stabilności termicznej (metoda TGA i DSC) otrzymanych nawozów kompleksowych. W Tabeli 32 (podrozdział 4.5.3) zestawiono uzyskane wyniki. Wyszczególniono temperatury przejść krystalograficznych azotanu(V) amonu i rozkładu kompozycji nawozowych (początkowego i końcowego) oraz podano stopień rozkładu kompozycji. Na szeregu wykresach pokazano zmiany masy oraz efekty cieplne zachodzące podczas ogrzewania badanych kompozycji do temperatury 500⁰C. Porównawczo wykonano podobne badania w odniesieniu do nawozów produkowanych w Grupie Azoty Kędzierzyn SA (SALMAG[®], ZAKSAN[®], eNplus[®]). Omówiono uzyskane zależności, porównano je głównie do nawozu SALMAG[®]. Interpretacja obserwowanych efektów cieplnych nie była prosta ze względu na przesunięcia temperaturowe związane ze zmianą układu krystalograficznego azotanu(V) amonu, zanikiem niektórych przejść fazowych czy rozkładem badanych kompozycji o zróżnicowanym składzie. Niemniej jednak można było podjąć próbę poszukania przyczyn obserwowanych zmian. Przykładowo dlaczego nie obserwuje się niskotemperaturowych przejść fazowych (do 100⁰C) azotanu(V) amonu (IV-II, IV-II i tak/nie III-II) dla kompozycji zawierających siarczan(VI) potasu? Co jest przyczyną takiego zjawiska, jakie przemiany, reakcje mogą zachodzić w etapie przygotowania kompozycji nawozowej? Proszę o wyjaśnienie.

W podsumowaniu tej części badań stwierdzono, że wprowadzenie do azotanu(V) amonu obu wodoroortofosforanów(V) amonu i siarczanu(VI) potasu wpływa na obniżenie

temperatury topnienia analizowanych kompozycji nawozowych oraz że obserwowane efekty cieplne są niższe niż dla nawozów produkowanych w Grupie Azoty Kędzierzyn SA. Stwierdzono, że możliwe jest wytwarzanie nawozów NK, NP i NPK na instalacji w wymienionych zakładach, przy czym źródłem fosforu powinien być tylko MAP a nie DAP ze względu na niższą temperaturę rozkładu tego związku z wydzielaniem amoniaku. Stwierdzono również iż zawartość w otrzymanych nawozach zanieczyszczeń limitowanych Rozporządzeniem Rady Europy 2019/1009 nie przekraczała wymaganych wartości.

Kolejną część rozprawy poświęcono badaniom fizykochemicznym (gęstość nasypowa, analiza granulometryczna, wytrzymałość mechaniczna, higroskopijność w zależności od względnej wilgotności powietrza: 40-70%) granulowanych założonych kompozycji nawozowych (podrozdział 4.5.6). W jakiej temperaturze określano krytyczną wilgotność względną nawozów? W opisie sposobu granulacji nie podano typu zastosowanego laboratoryjnego granulatora oraz warunków temperaturowych (proszę uzupełnić). Nie udało się zgranulować kompozycji nawozowych o zawartości azotu niższej niż 16% mas.

Analizując uzyskane rezultaty zwrócono uwagę na różnice w oznaczanych właściwościach fizykochemicznych, w zależności od składu fazowego badanych nawozów (23 kompozycje). Stwierdzono, że i) w większości przypadków dominującą frakcją stanowiącą 94-96% były granule o średnicy 2-5 mm, ii), gęstość nasypowa nawozów wynosiła $> 0,7 \text{ kg/dm}^3$, iii) wytrzymałość mechaniczna granul po 30 dniach była wyższa niż 50 N/granulę. Właściwości te w znacznym stopniu zależały od zawartości w nawozach azotanu(V) amonu. Porównano wymienione właściwości dla granulowanego handlowego nawozu SALMAG® (granulacja mechaniczna) i otrzymanego sposobem laboratoryjnym. Stwierdzono, że gęstość nasypowa i wytrzymałość mechaniczna nawozu handlowego jest wyższa niż uzyskanego w laboratorium, co pozwala sądzić iż podobną zależność uzyska się dla nowych nawozów wieloskładnikowych, w przypadku ich produkcji na instalacji przemysłowej.

Na podstawie dotąd przeprowadzonych badań wytypowano nawozy, atrakcyjne pod względem zawartości azotu, fosforu i potasu, które można rekomendować jako możliwe do wytwarzania na instalacji w Grupie Azoty Kędzierzyn SA, czyli NK 27-6, NP 27-6, NPK 24-8-8 i NPK 27-5-5, przy czym źródłem fosforu powinien być MAP. W odniesieniu do tych nawozów wykonano badania DTA-TGA (różnicowana analiza termiczna sprzężona z termogravimetrią) – podrozdział 4.6. Technika ta pozwala na określenie bezpieczeństwa procesowego otrzymywania nawozów na bazie azotanu(V) amonu. Uzyskane wyniki porównano z do handlowego nawozu SALMAG®. W tabeli 113 zestawiono dane

charakteryzujące obserwowany efekt egzotermiczny związany z rozkładem związków chemicznych wynikających z danej kompozycji nawozowej. Najwięcej ciepła (1638 kJ/kg) wydzielilo się podczas rozkładu azotanu amonu(V) z nawozu SALMAG® (27% mas N). W przypadku pozostałych nawozów efekt cieplny był niższy (703-1001 kJ/kg). Zauważono, że dodatek siarczanu(VI) potasu blokuje niskotemperaturowe przejścia fazowe azotanu(V) amonu. Nie zasugerowano co może być przyczyną tych zmian. Proszę o wyjaśnienie. Stwierdzono, że poziom bezpieczeństwa podczas produkcji proponowanych nawozów i obrotu nimi jest zbliżony do występującego przy obecnie wytwarzanych stałych nawozach azotowych w Grupie Azoty Kędzierzyn SA.

Trzecią część recenzowanej rozprawy (rozdział 5) stanowią zagadnienia związane z ewentualnym wdrożeniem wyników badań w Grupie Azoty Kędzierzyn SA, czyli wprowadzeniem do produkcji wieloskładnikowych nawozów na bazie azotanu(V) amonu. W związku z tym omówiono i zobrazowano na schematach ideowych działające trzy węzły wytwarzania nawozów saletrzanych, tzn. neutralizacji kwasu azotowego(V), młynowni dodatków mineralnych i granulacji. Następnie przedstawiono koncepcję produkcji nowych, wytypowanych po etapie badań, granulowanych nawozów NK, NP i NPK. Zamieszczono schemat ideowy i aparaturowy węzła granulacji tych nawozów. Przeprowadzono analizę ryzyka biorąc pod uwagę szereg zagadnień, które mogą mieć wpływ, między innymi, na bezpieczeństwo produkcji, jakość i koszt otrzymanych nawozów, środowisko oraz wizerunek zakładów w społeczeństwie. Przy przyjętych założeniach przeprowadzono obliczenia bilansu masowego i zobrazowano przepływy strumieni na uproszczonych wykresach Sankey'a między węzłami granulacji, suszenia, przesiewania, chłodzenia i oczyszczania powietrza. Oszacowano koszty wytwarzania nowych nawozów, o których będą decydowały ceny zakupu MAP i siarczanu(VI) potasu. W rozdziale tym znalazł się podrozdział dotyczący przemysłowego wytwarzania nawozu NP na bazie azotanu(V) amonu i MAP. Omówienie tego zagadnienia potraktowano w sposób dość zawiły. Nie jest dla mnie jasne jakich kompozycji nawozowych NP dotyczy zamieszczony opis, gdzie przeprowadzono próby ich otrzymywania i jakie rozbieżności wystąpiły między założonym składem a uzyskanym? Dopiero więcej danych jest w rozdziale 6 kończącym opracowanie – wnioski i podsumowanie.

Uwagi szczegółowe

Analizując recenzowaną obszerną pracę doktorską zauważyłam pewne braki, błędy, pomyłki, nieścisłości, które z obowiązku recenzenta pozwolę sobie wymienić:

- w całej pracy, z nielicznymi wyjątkami, praktycznie, w odniesieniu do zawartości, jest tylko % a nie % mas., niekiedy ml zamiast cm^3 (np.: str. 72, 73),
- w całej pracy nieprawidłowe nazewnictwo związków chemicznych, np: siarczan potasu zamiast siarczan(VI) potasu, azotan amonu zamiast azotan(V) amonu,
- str. 21, tabela 2 – prawidłowa nazwa układ krystalograficzny regularny a nie sześcienny,
- str. 22, wiersz 19 od góry – przemiany krystalograficzne a nie krystaliczne,
- prawidłowe zapisy, to przykładowo od 0,3 MPa do 0,6 MPa lub 0,3-0,6 MPa, a nie od 0,3 do 0,6 MPa,
- str. 28, wiersz 5 od góry - ... do granuladora cząstkach a nie cząsteczkach....,
- str. 34, reakcje (11), (12) i (13) opisano jako endotermiczne, natomiast na str. 23 jako egzotermiczne, proszę o wyjaśnienie,
- str. 44, akapit drugi- nieprecyzyjnie „... nawozy NPK na bazie fosforanu amonu..” – jakiego? (podobnie na str. 51, akapit 3),
- str. 59, tabela 11 – powinno być SO_4^{2-} i F^- ,
- str. 59 – MAP to tylko diwodoroortofosforan(V) amonu,
- str. 65, akapit 2 –“... zawartość tlenku sodu nie może przekroczyć 40% mas” - proszę o wyjaśnienie,
- str.67, uważam, że powinny być podane numery patentów a nie zgłoszeń patentowych,
- str. 71 i wiele innych stron, według mnie nazywanie nawozów wieloskładnikowych, otrzymywanych w wyniku dozowania do stopu azotanu(V) amonu odpowiednich substratów, mieszaninami nawozów nie jest właściwe – są to wieloskładnikowe nawozy kompleksowe,
- str. 73, akapit 3 – zatomizowanych cząsteczek a nie cząstek,
- str. 74 – analizowano różne formy azotu, szkoda, że w tabelach 33, 34, 35,36 i 37 podano tylko azot całkowity, korzystnie gdyby był jeszcze azot azotanowy(V), pozwoliłoby to na głębszą interpretację wyników badań,
- str. 76, tabela 16 – powinna być w MAP i DAP oznaczona również zawartość siarczanów(VI),
- str. 94 – „...złożony rozkład w zakresie 153-170⁰C..” – rozkład czy topnienie (tabela 21),
- str. 109 – podano, że DAP rozkłada się już w 128⁰C, natomiast na str. 79, że rozkłada się powyżej 200⁰C,
- str. 128 – niezrozumiały dla mnie opis wyników w drugiej części akapitu,
- str. 156 - nawóz trójskładnikowy M 24-8-8 a nie dwuskładnikowy,

- str. 156 – „Nawóz zawiera azotan amonu, fosfor i potas.” – powinno być w tym przypadku - nawóz zawiera azotan amonu, MAP i siarczan(VI) potasu,
- str. 158, ostatni wiersz – „... większy ubytek masy dla próbek z większą zawartością siarczanu potasu.” – dlaczego przecież siarczan(VI) potasu nie rozkłada się w badanym zakresie temperatur, proszę o wyjaśnienie,
- w tytułach podrozdziałów od str. 114 do str. 152 - zamiast DSC jest DCS,
- str.171, wiersz 3 – frakcją dominującą są granule o średnicy 2-2,5 mm a nie 3,5-3,15, jak podano,
- na wszystkich rysunkach dotyczących składu ziarnowego druga kolumna jest niewłaściwie opisana, powinno być 2-2,5 a nie 2,5-2,
- str. 244, wiersz 6 – początek rozkładu egzotermicznego a nie endotermicznego, jak napisano,
- str. 252 - niejasny opis w pierwszym akapicie,
- str. 259, akapit 3 – pomyłka w numeracji rysunku i tabeli,
- str. 266-269, rysunki 192-195 – to nie są profesjonalne wykresy Sankey'a, raczej obrazowe przedstawienie strumieni materiałowych,
- str. 273 – „Uzyskano produkt zawierający znacznie mniejsze ilości P_2O_5 od założonej wartości (3,41, 4,34 i 3,86% mas P_2O_5).” Dotyczy to nawozu NP 26-10. Natomiast w podsumowaniu na str. 280 podano, że można uzyskać nawóz granulowany o maksymalnej zawartości 8% mas. P_2O_5 . Na jakiej podstawie wysnuto ten wniosek?
- str. 276, akapit 1 – NK 27-11, 11% mas. K_2O a nie 5%; akapit 6 – NK 27-6 a nie 27-56.

Powyższe uwagi szczegółowe nie obniżają mojej pozytywnej oceny recenzowanej pracy, gdyż wynikają z braku dostatecznej korekty, tak obszernej przecież pracy, czy opisu zagadnień oczywistych dla autora ale niekoniecznie już dla czytelnika. Mogą być natomiast pomocne w interpretacji wyników z kolejnych badań i w redagowaniu publikacji.

Za istotne osiągnięcia Doktorantki uważam:

- Przeprowadzenie obszernych badań na dużej grupie granulowanych kompleksowych nawozów wieloskładnikowych (NK, NP i NPK), na bazie azotanu(V) amonu, MAP, DAP, siarczanu(VI) potasu i dolomitu, umożliwiających wytypowanie nawozów, które pod względem właściwości fizykochemicznych, wytrzymałościowych, bezpieczeństwa produkcji i stosowania będą mogły być wprowadzone do obrotu, będą spełniały

oczekiwania rolnictwa i będą konkurencyjne w stosunku do obecnie dostępnych na rynku.

- Opracowanie zagadnień związanych z wprowadzeniem do produkcji w Grupie Azoty Kędzierzyn SA rekomendowanych nowych granulowanych nawozów kompleksowych NK, NP i NPK, takich jak konieczność modernizacji instalacji pod względem aparaturowym i urządzeń kontrolno- pomiarowych, oszacowaniem kosztów wytwarzania nawozów oraz przeanalizowaniem aspektów związanych z ryzykiem wprowadzenia nawozów do obrotu.
- Przeprowadzenie prób wytwarzania dwóch, nowych nawozów na bazie azotanu(V) amonu w warunkach rzeczywistych na instalacji w Grupie Azoty Kędzierzyn SA.
- Opracowanie technologii otrzymywania granulowanych nawozów kompleksowych na bazie azotanu(V) amonu, co pozwoli Grupie Azoty Kędzierzyn SA na poszerzenie oferty produktowej o nowe wysokoazotowe, bezchlorkowe nawozy NK, NP i NPK.
- Poszerzenie wiedzy w obszarze tematyki związanej z otrzymywaniem granulowanych wieloskładnikowych, wysokoazotowych nawozów. Opracowanie zgłoszeń patentowych oraz publikacji.

Bardzo ważne są działania podjęte w kierunku wskazania podmiotom gospodarczym możliwości podjęcia się produkcji w kraju proponowanych nawozów i tym samym przyczynienia się do wzrostu udziału bezchlorkowych nawozów wysokoazotowych w ogólnej strukturze stosowanych nawozów. Wprowadzenie na rynek nowych produktów to wymierne efekty ekonomiczne dla zakładów, ale i rolnicze oraz środowiskowe.

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska Pani mgr Weroniki Kubica jest pracą dojrzałą, wnosi istotne wartości poznawcze poszerzające wiedzę z zakresu możliwości wytwarzania nawozów. Jest pracą interdyscyplinarną o charakterze technologicznym, z której wyniki badań wzbudziły zainteresowanie właściwego podmiotu gospodarczego i zostały sprawdzone w warunkach przemysłowych. Doktorantka wykazała się umiejętnością samodzielnego planowania i wykonywania eksperymentów, zastosowała właściwe metody instrumentalne, osiągnęła założone cele badań. Stąd też recenzowaną pracę oceniam bardzo pozytywnie.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr Weroniki Kubica „Metody wprowadzania makroelementów do kompozycji nawozowych

zawierających azotan amonu” spełnia wymagania formalne i zwyczajowe stawiane pracom 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.). Doktorantka zaprezentowała swoją wiedzę teoretyczną i praktyczną w dyscyplinie inżynieria chemiczna, wykazała się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej a rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej, co jest istotne ze względu na wykonywanie badań w ramach projektu Doktorat Wdrożeniowy.

Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr Weroniki Kubica do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

