

Kraków 26.09.2025 r.

Dr hab. inż. Agnieszka Gruszecka-Kosowska, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Katedra Ochrony Środowiska
Al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

Recenzja

**Rozprawy doktorskiej mgr. inż. Doroty Czarnej-Juszkiewicz
pt.: „Zastosowanie zeolitów otrzymywanych z odpadowych źródeł krzemionki
do usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych oraz ścieków z sektora energetycznego”**

Podstawą formalną do opracowania recenzji rozprawy doktorskiej była Uchwała nr 16/III/2025 Rady Naukowej Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk w Krakowie z dnia 17 lipca 2025 r., przekazana pismem nr A0-520-4/25 z dnia 25 lipca 2025 r. Pani Dyrektor Instytutu dr hab. inż. Magdaleny Wdowin, prof. IGSMiE PAN.

Praca doktorska mgr. inż. Doroty Czarnej-Juszkiewicz została wykonana w Pracowni Geochemii Stosowanej i Inżynierii Środowiska Zakładu Gospodarki o Obiegu Zamkniętym Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk pod opieką naukową Pani dr hab. inż. Magdaleny Wdowin, prof. instytutu.

Dokonana ocena rozprawy doktorskiej ma odpowiedzieć na pytanie i uzasadnić czy i w jakim stopniu recenzowana rozprawa odpowiada zapisom określonym w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r., Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2024, poz. 1571 z późn. zm.). W związku z powyższym w recenzji dokonano oceny czy rozprawa doktorska zawiera oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, obejmujące jego sformułowanie, uzasadnienie oraz przyjęte tezy, czy świadczy o odpowiednim poziomie ogólnej i szczegółowej wiedzy teoretycznej Doktorantki w dyscyplinie Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka, a także czy potwierdza Jej zdolność do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Ocena celowości podjętej tematyki

Tematyka badawcza przedstawiona w dysertacji koncentruje się na zastosowaniu zeolitów otrzymywanych z odpadowych źródeł krzemionki do usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych oraz ścieków z sektora energetycznego. Wpisuje się ona w aktualne wyzwania związane z ochroną środowiska, optymalizacją wykorzystania zasobów materiałowych, racjonalnym zagospodarowaniem odpadów przemysłowych oraz wdrażaniem koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym.

Doktorantka podejmuje istotny problem naukowy i technologiczny, realizowany w sposób innowacyjny i kompleksowy, poprzez wieloetapowe podejście do zagospodarowania odpadów przemysłowych sektora energetycznego. Badania obejmują zarówno odpady ze źródeł konwencjonalnych, w postaci popiołów lotnych, jak i ze źródeł niekonwencjonalnych, pochodzące z zużytych paneli fotowoltaicznych, które wykorzystuje się jako surowce do syntezy sorbentów

zeolitowych. Opracowane materiały są następnie stosowane w procesach usuwania jonów rtęci ze ścieków powstających w wyniku mokrego odsiarczania spalin.

Praktyczne wykorzystanie tych dwóch kluczowych rodzajów odpadów energetycznych odpowiada na istotny problem ochrony środowiska. Przekształcenie odpadów w zeolity o wysokich właściwościach sorpcyjnych stanowi rozwiązanie umożliwiające zarówno efektywne zagospodarowanie odpadów, jak i uzyskanie stosunkowo taniego materiału do zastosowań w ochronie środowiska. W kontekście rosnącego znaczenia gospodarki o obiegu zamkniętym oraz wdrażania zasad zrównoważonego rozwoju, prowadzone badania mają istotne znaczenie zarówno środowiskowe, jak i aplikacyjne.

Zdolność materiałów zeolitowych do efektywnego usuwania jonów rtęci – jednego z najbardziej toksycznych i trudnych do eliminacji pierwiastków w kontekście skażeń wodnych – nadaje prowadzonym badaniom szczególne znaczenie. Rtęć występuje w znacznych ilościach w ściekach pochodzących z energetyki konwencjonalnej, zwłaszcza w procesach spalania węgla i wykazuje wysoki potencjał bioakumulacji, co może prowadzić do poważnych skutków dla zdrowia ludzi oraz równowagi ekosystemów wodnych. Wyniki prezentowane w pracy mają istotny potencjał do praktycznego zastosowania, zwłaszcza w sektorze oczyszczania ścieków przemysłowych, w tym w instalacjach mokrego odsiarczania spalin, które były przedmiotem badań wprost w recenzowanej pracy. Opracowane rozwiązania łączą wartość naukową z wysokim potencjałem wdrożeniowym, przyczyniając się do poprawy ochrony środowiska oraz efektywnego gospodarowania zasobami w procesach przemysłowych.

Warto podkreślić, że Doktorantka nie tylko zaprezentowała kompleksowe podejście do zagospodarowania odpadów energetycznych w kierunku syntezy efektywnych sorbentów zeolitowych do usuwania rtęci ze ścieków generowanych w instalacjach mokrego odsiarczania spalin, lecz także przeprowadziła szczegółową ocenę ich skuteczności. Testy efektywności wytworzonych zeolitów w usuwaniu jonów rtęci ze ścieków przemysłowych wykonano zarówno metodą statyczną, jak i dynamiczną. Statyczne testy adsorpcji umożliwiły określenie parametrów izoterm oraz charakterystyki procesu, natomiast testy dynamiczne, przeprowadzone w warunkach przepływu przez kolumnę ze złożem zeolitowym, pozwoliły na odwzorowanie rzeczywistych warunków eksploatacyjnych. Innym elementem pracy było ponadto zastosowanie metod numerycznych oraz koncepcji planowania eksperymentu DOE (ang. *Design of Experiments*), co umożliwiło optymalizację procesu badawczego, ograniczenie liczby koniecznych eksperymentów oraz identyfikację kluczowych zależności między zmiennymi eksperymentalnymi.

Praca wpisuje się w kluczowe obszary badawcze związane z ochroną środowiska, w szczególności z ograniczaniem ilości odpadów poprzemysłowych oraz ich wykorzystaniem do syntezy efektywnych sorbentów zeolitowych, przeznaczonych do oczyszczania ścieków przemysłowych z jonów rtęci pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin. Uzyskane wyniki badań przyczyniają się do rozwoju technologii zgodnych z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ) i stanowią oryginalny wkład w rozwój nauk inżynierjno-technicznych w dyscyplinie Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

Celowość wyboru tematyki znajduje uzasadnienie w potrzebie opracowania nowoczesnych technologii adsorpcyjnych, umożliwiających skuteczne usuwanie metali ciężkich ze ścieków w warunkach przemysłowych, przy jednoczesnym wykorzystaniu trudno zagospodarowywanych

odpadów energetycznych jako surowca do syntezy sorbentów. Celowość podjętej problematyki wynika również z jej dużego potencjału aplikacyjnego, mianowicie opracowane rozwiązania mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w instalacjach przemysłowych, przyczyniając się do obniżenia kosztów oczyszczania ścieków oraz racjonalnego zagospodarowania odpadów poprzemysłowych. Wreszcie celowość badań wzmacniają także rosnące wymagania regulacyjne i społeczne dotyczące ochrony środowiska, w tym konieczność ograniczania emisji metali ciężkich oraz wdrażania rozwiązań zgodnych z zasadami zrównoważonego rozwoju i gospodarki o obiegu zamkniętym.

Biorąc pod uwagę powyższe, uważam, że tematyka rozprawy doktorskiej została dobrana trafnie, a całość podjętej pracy była determinowana nie tylko przesłankami naukowo-badawczymi, lecz także jej potencjalnymi efektami praktycznymi. Podjęta problematyka jest niezwykle aktualna i istotna zarówno z perspektywy naukowej, jak i aplikacyjnej. Doktorantka wykazała się zdolnością do wnikliwego i systematycznego rozwiązania złożonego zagadnienia badawczego, łącząc szeroko zakrojone badania eksperymentalne z rzetelną analizą teoretyczną. Wyniki rozprawy stanowią znaczący wkład w rozwój technologii służących ochronie środowiska oraz w zrównoważone zagospodarowanie odpadów.

Ocena rozprawy

Przedstawiona w rozprawie doktorskiej treść jest zgodna z jej tytułem i obejmuje prace badawcze nad opracowaniem efektywnych, a zarazem zrównoważonych i przyjaznych dla środowiska metod syntezy zeolitów z odpadów przemysłowych o wysokiej zawartości krzemionki oraz analizę ich potencjalnego zastosowania jako sorbentów jonów rtęci ze ścieków powstających w procesie mokrego odsiarczania spalin.

Manuskrypt rozprawy doktorskiej liczy 183 strony i został podzielony na część teoretyczną oraz część eksperymentalną. Układ pracy ma charakter klasyczny, przejrzysty i poprawny pod względem formalnym. Dysertacja obejmuje pięć rozdziałów merytorycznych, poprzedzonych spisem treści, dwustronicowym streszczeniem w języku polskim, wprowadzającym czytelnika w problematykę badań, a także wstępem, celami pracy, hipotezami badawczymi oraz wykazem skrótów, symboli i oznaczeń. Po części zasadniczej umieszczono podsumowanie i wnioski (8 stron), obszerny spis literatury obejmujący 160 pozycji, spis rysunków (50 pozycji), spis tabel (30 pozycji) oraz załącznik A, zawierający 34 dyfraktogramy rentgenowskie dokumentujące skład fazowy zeolitów uzyskanych w wyniku reakcji hydrotermicznych w opisywanych badaniach.

We *Wstępie*, liczącym sześć stron, Doktorantka szeroko omawia kontekst transformacji energetycznej oraz związane z nią wyzwania środowiskowe. Z jednej strony wskazuje problemy charakterystyczne dla energetyki konwencjonalnej, w tym emisję rtęci w ściekach z instalacji mokrego odsiarczania spalin oraz konieczność zagospodarowania dużych ilości popiołów lotnych powstających podczas spalania paliw kopalnych. Z drugiej strony zwraca uwagę na wyzwania wynikające z dynamicznego rozwoju odnawialnych źródeł energii, szczególnie w zakresie gospodarowania odpadami, do których należą zużyte i wycofane z eksploatacji panele fotowoltaiczne. Doktorantka akcentuje znaczenie gospodarki o obiegu zamkniętym jako kluczowego elementu zrównoważonego rozwoju, podkreślając potencjał wykorzystania odpadów energetycznych jako surowców wtórnych. Przykładem takiego podejścia jest możliwość zastosowania popiołów lotnych oraz wyeksploatowanych paneli fotowoltaicznych jako źródła krzemu do syntezy zeolitów – materiałów o szerokim zastosowaniu

w procesach oczyszczania środowiska. Wstęp stanowi spójne i dobrze umotywowane wprowadzenie do podjętej tematyki badawczej, jasno wskazując zarówno praktyczny, jak i innowacyjny charakter pracy.

W części *Cele pracy* Doktorantka jako główny cel rozprawy wskazała opracowanie zrównoważonych metod syntezy zeolitów z odpadów przemysłowych bogatych w krzemionkę oraz zbadanie możliwości ich zastosowania jako sorbentów do usuwania rtęci ze ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin.

Doktorantka przyjęła następujące szczegółowe cele badawcze w celu weryfikacji przyjętych hipotez badawczych:

Cel 1. Otrzymywanie zeolitów z materiałów odpadowych. Wykorzystanie materiałów odpadowych o wysokiej zawartości krzemionki do syntezy metodą hydrotermiczną zeolitów typu A z wykorzystaniem popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla kamiennego oraz zeolitów typu X z wykorzystaniem produktu termolitycznego rozkładu paneli fotowoltaicznych poprzedzonych szczegółową analizą literatury przedmiotu.

Cel 2. Optymalizacja procesu syntezy zeolitów. Przy użyciu metod planowania eksperymentu DOE (ang. Design of Experiments) zidentyfikowanie zależności między warunkami syntezy takimi jak temperatura i czas reakcji, rodzaj i stężenie środka alkalicznego, stopień rozdrobnienia surowca, a strukturą krystaliczną materiałów porowatych.

Cel 3. Ocena ekologiczności procesu. Przez zbadanie możliwości ponownego wykorzystania ciekłego produktu ubocznego syntezy hydrotermicznej, uzyskiwanego w wyniku filtracji mieszaniny poreakcyjnej (tzw. przesączu) w celu minimalizacji ilości ścieków powstających w procesie syntezy zeolitów.

Cel 4. Ocena właściwości sorpcyjnych. Przez przeprowadzenie testów sorpcji metodami statyczną i dynamiczną, w tym analiza izoterm adsorpcji w celu określenia mechanizmów i efektywności otrzymanych zeolitów w usuwaniu rtęci z monokationowego roztworu modelowego.

Cel 5. Ocena skuteczności działania zeolitów w odniesieniu do rzeczywistych ścieków pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin. Ocena efektywności zeolitów w usuwaniu rtęci z rzeczywistych ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin w systemach dynamicznych (kolumnowych).

W kolejnej części zatytułowanej *Zakres prac i badań* (2 strony) Doktorantka przedstawiła plan realizacji badań w sposób syntetyczny, rozdzielając je na poszczególne etapy eksperymentalne i teoretyczne. Takie przejrzyste rozplanowanie prac, obejmujące dobór i charakterystykę surowców, synteze zeolitów, optymalizację procesu oraz badania sorpcji rtęci w warunkach statycznych i dynamicznych, stanowi istotną wartość w kontekście zrozumienia przez czytelnika zakresu i kolejności realizowanych działań oraz podejścia badawczego, co ułatwia ocenę celowości, metodologii i znaczenia przedstawionych wyników.

Ta część rozprawy doktorskiej kończy się jednostronicowym podsumowaniem, w którym Doktorantka dokonuje syntetycznego zestawienia założonych hipotez badawczych, jasno przedstawiając cele i kierunki dalszych badań, cytując:

„1. *Efektywność syntezy hydrotermicznej: Zastosowanie metod planowania eksperymentu DOE pozwala na przeprowadzenie efektywnych syntez otrzymywania struktur zeolitowych typu X i A z odpadowych źródeł krzemionki oraz dobór optymalnych warunków reakcji.*

2. *Ekologiczność procesu*: Cykliczne zastosowanie przesączu alkalicznego w procesie syntezy zeolitów pozwala uzyskać produkty o porównywalnej strukturze do tych, które zostały otrzymane przy użyciu pierwotnego roztworu alkalicznego zgodnie z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym.

3. *Właściwości sorpcyjne*: Zeolity typu A oraz X wykazują wysoką efektywność usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych, a struktura i właściwości konkretnego zeolitu zależne są od warunków jego syntezy.

4. *Wpływ warunków sorpcji na efektywność procesu wraz z identyfikacją jej mechanizmów*: Przeprowadzenie testów sorpcji jonów rtęci w warunkach statycznych z uwzględnieniem parametrów takich jak: pH, stężenie adsorbentu, ilość adsorbentu oraz czas kontaktu, umożliwia określenie zależności efektywności sorpcji od analizowanych parametrów, dopasowanie modeli adsorpcji do wyników eksperymentalnych oraz identyfikację mechanizmów sorpcji.

5. *Badanie usuwania jonów rtęci ze ścieków rzeczywistych z wykorzystaniem adsorbentów zeolitowych*: Zeolity otrzymane z odpadowych źródeł krzemionki mogą być wykorzystane jako skuteczne adsorbenty do usuwania rtęci ze ścieków z instalacji MOS, zarówno w warunkach statycznych, jak i dynamicznych.”

Pierwszy rozdział rozprawy, zatytułowany *Wybrane problemy środowiskowe sektora energetycznego* (liczący 23 strony), stanowi szeroki przegląd literatury dotyczącej problematyki transformacji energetycznej oraz wyzwań środowiskowych związanych z emisją rtęci i zagospodarowaniem odpadów przemysłowych. Szczególną uwagę poświęciła odpadom generowanym zarówno w konwencjonalnym, jak i odnawialnym sektorze energetyki, takim jak popioły lotne czy zużyte panele fotowoltaiczne. W rozdziale omówiono także właściwości i potencjalne zastosowania zeolitów, ze wskazaniem na ich rolę w procesach oczyszczania środowiska. Rozdział ten stanowi solidne teoretyczne wprowadzenie, pozwalające na właściwe osadzenie badań własnych w aktualnym stanie wiedzy.

W drugim rozdziale rozprawy, zatytułowanym *Procesy adsorpcyjne w oczyszczaniu ścieków przemysłowych* (8 stron), Doktorantka skoncentrowała się na omówieniu procesów adsorpcyjnych stosowanych w oczyszczaniu ścieków przemysłowych. Szczególną uwagę poświęciła wykorzystaniu metod adsorpcyjnych do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych, prezentując aktualny stan wiedzy w tym obszarze. Następnie przedstawiła przegląd klasycznych i nowoczesnych modeli izoterm adsorpcji, omawiając ich znaczenie w interpretacji mechanizmów usuwania zanieczyszczeń. W rozdziale przeanalizowano także kluczowe czynniki wpływające na efektywność procesu adsorpcji, takie jak pH, stężenie zanieczyszczeń, czas kontaktu czy właściwości sorbentu. Całość stanowi solidne podłoże teoretyczne dla dalszych badań eksperymentalnych opisanych w kolejnych częściach pracy.

W trzecim rozdziale merytorycznym, zatytułowanym *Zeolity* (15 stron), Doktorantka skupiła się na zagadnieniach związanych z zeolitami. Przedstawiła charakterystykę materiałów zeolitowych, omawiając ich właściwości strukturalne i funkcjonalne w kontekście zastosowań środowiskowych. Szczególną uwagę poświęciła metodom otrzymywania zeolitów na drodze syntezy hydrotermicznej z wykorzystaniem różnorodnych surowców odpadowych, wskazując na ich potencjał jako alternatywnych i zrównoważonych źródeł krzemionki. W dalszej części rozdziału przeanalizowała wpływ procesu syntezy zeolitów z popiołów lotnych na środowisko, podkreślając znaczenie minimalizacji oddziaływania technologii na gospodarkę odpadami i emisję zanieczyszczeń. Tak skonstruowany rozdział stanowi istotny fundament teoretyczny dla eksperymentalnej części pracy.

Rozdział 4, zatytułowany *Synteza zeolitów z wykorzystaniem metod planowania eksperymentu (DOE)* (14 stron), stanowi główny rozdział badawczy pracy doktorskiej i obejmuje kompleksowe opracowanie procesu syntezy zeolitów oraz ocenę ich właściwości sorpcyjnych, ze szczególnym uwzględnieniem sorpcji rtęci. W części 4.1–4.3 Doktorantka przedstawiła szczegółowe procedury syntezy zeolitów typu X i A, a także metodę wykorzystania alkalicznego przesączu powstającego w procesie hydrotermicznej syntezy zeolitów, co świadczy o poszukiwaniu innowacyjnych i zrównoważonych sposobów otrzymywania tych materiałów. Część 4.4 poświęcona jest wszechstronnej charakterystyce otrzymanych zeolitów. Zawiera analizy strukturalne (rentgenowska dyfraktometria proszkowa), chemiczne (spektroskopia fluorescencyjna i spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie), morfologiczne (skaningowa mikroskopia elektronowa), teksturalne (adsorpcja/desorpcja par azotu), a także badania wielkości cząstek i pomiar stężenia rtęci w roztworach wodnych. W rozdziale uwzględniono również wykorzystanie środowiska Python do analizy danych eksperymentalnych i modelowania procesów sorpcji, co świadczy o interdyscyplinarnym podejściu Doktorantki. W części 4.5 opisano eksperymenty sorpcji rtęci na otrzymanych zeolitach, zarówno w układzie statycznym, jak i dynamicznym, z uwzględnieniem procedur sorpcyjnych, rodzaju zastosowanych adsorbentów i charakterystyki adsorbatów. Całość rozdziału stanowi solidną podstawę badawczą pracy, łączącą projektowanie eksperymentu, syntezę materiałów oraz ich wszechstronną ocenę właściwości sorpcyjnych, co pozwala na rzetelną ocenę efektywności otrzymanych zeolitów w kontekście adsorpcji rtęci.

Rozdział 5, zatytułowany *Wyniki i dyskusja* (53 strony), stanowi główną część interpretacyjną pracy doktorskiej, w której Doktorantka przedstawiła wyniki badań dotyczących syntezy zeolitów oraz ich zastosowania w usuwaniu rtęci z roztworów wodnych i ścieków przemysłowych. Część 5.1 obejmuje szczegółową charakterystykę materiałów odpadowych użytych w syntezach hydrotermicznych tj. popiołu lotnego oraz termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego, natomiast części 5.2 i 5.3 opisują właściwości otrzymanych sorbentów: zeolitu typu X otrzymanego z popiołu lotnego oraz zeolitu typu A otrzymanego z wyeksploatowanych paneli fotowoltaicznych, w tym wariantów syntezy z wykorzystaniem alkalicznego przesączu powstającego w procesie hydrotermicznej syntezy zeolitów. W rozdziale szeroko omówiono efektywność sorpcji rtęci, analizując wpływ czynników takich jak pH, czas kontaktu, masa adsorbentu oraz początkowe stężenie rtęci, przy czym uwzględniono zarówno metodę statyczną (podrozdział 5.4), jak i metodę dynamiczną (podrozdział 5.5) z użyciem roztworów modelowych i rzeczywistych ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin. Doktorantka nie tylko przedstawiła dane eksperymentalne, ale także dokonała ich szczegółowej interpretacji, porównując skuteczność różnych sorbentów i warunków eksperymentalnych. Rozdział ten stanowi logiczne rozwinięcie części syntez i charakteryzacji materiałów opisanych w rozdziale 4 i dostarcza rzetelnych dowodów na praktyczną przydatność opracowanych zeolitów w procesach usuwania rtęci z roztworów wodnych.

Ocena szczegółowa

Po zapoznaniu się z przedłożoną rozprawą doktorską stwierdzam, że założony cel główny jak i cele szczegółowe zostały w pełni zweryfikowane i zrealizowane.

Cele szczegółowe rozprawy polegające na otrzymywaniu zeolitów typu A i X z popiołów lotnych i paneli fotowoltaicznych, optymalizację warunków syntezy z wykorzystaniem metod planowania eksperymentu, ocenę ekologiczności procesu poprzez ponowne wykorzystanie przesączu

poreakcyjnego, określenie właściwości sorpcyjnych materiałów w warunkach modelowych oraz weryfikację ich efektywności w usuwaniu rtęci z rzeczywistych ścieków przemysłowych, zostały spełnione.

Ad. Cel 1. Synteza zeolitów typu A i X metodą hydrotermiczną wykorzystaniem materiałów odpadowych w postaci z popiołów lotnych i paneli fotowoltaicznych. Cel badawczy został osiągnięty, ponieważ opracowano efektywną metodę hydrotermicznej syntezy zeolitów typu X i A z odpadowych źródeł krzemionki, takich jak popiół lotny oraz termolitycznie przetworzone panele fotowoltaiczne, przy czym uzyskane materiały wykazały pożądane właściwości strukturalne i teksturalne, co zostało jednoznacznie potwierdzone za pomocą analiz XRD, SEM i BET.

Ad. Cel 2. Optymalizacja procesu syntezy zeolitów. Cel badawczy został osiągnięty dzięki zastosowaniu planu eksperymentalnego DOE, który pozwolił zidentyfikować kluczowe czynniki wpływające na strukturę i krystaliczność materiałów, w szczególności temperaturę, czas reakcji oraz rodzaj użytego wodorotlenku, a skuteczność optymalizacji została potwierdzona analizami strukturalnymi i teksturalnymi otrzymanych zeolitów.

Ad Cel 3. Ocena ekologiczności procesu. Cel badawczy został osiągnięty, ponieważ dzięki ponownemu wykorzystaniu przesączu poreakcyjnego w procesie syntezy ograniczono zużycie odczynników chemicznych oraz wytwarzanie produktów ubocznych, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej jakości otrzymanych zeolitów, co potwierdza ekologiczny charakter procesu zgodny z zasadami zielonej chemii i gospodarki o obiegu zamkniętym.

Ad Cel 4. Ocena właściwości sorpcyjnych. Cel badawczy został osiągnięty, ponieważ ocena właściwości sorpcyjnych wykazała wysoką skuteczność zeolitów X i A w usuwaniu rtęci z roztworów wodnych w warunkach zarówno statycznych, jak i dynamicznych, a analiza mechanizmów sorpcji potwierdziła dominującą rolę chemisorpcji oraz dopasowanie danych do odpowiednich modeli izoterm Langmuira, Sipsa i Dubinina-Raduszkiewicza, w zależności od typu zeolitu.

Ad Cel. 5. Ocena skuteczności działania zeolitów w odniesieniu do rzeczywistych ścieków pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin. Cel badawczy został osiągnięty, ponieważ eksperyment sorpcji przeprowadzony metodą dynamiczną na rzeczywistych ściekach przemysłowych wykazał wysoką skuteczność zeolitu X w usuwaniu rtęci przy dobrej zgodności z modelem Wolborskiej ($R^2 > 0,9$), natomiast niższa efektywność zeolitu A została wyjaśniona nierównomiernym przepływem cieczy i efektem tunelowania wynikającym z nieregularnego ułożenia i kształtu cząstek.

W części rozprawy doktorskiej zatytułowanej *Hipotezy badawcze* Doktorantka szczegółowo przedstawiła przyjęte hipotezy. Każda z nich została precyzyjnie sformułowana, wskazując zarówno kierunek prowadzonych badań, jak i przewidywane efekty wykorzystania odpadowych źródeł krzemionki w procesie syntezy zeolitów jako skutecznych adsorbentów do usuwania rtęci ze ścieków instalacji mokrego odsiarczania spalin. Ponadto, założone hipotezy badawcze odzwierciedlają interdyscyplinarne podejście, łącząc zagadnienia z zakresu inżynierii środowiska, chemii, materiałoznawstwa oraz gospodarki o obiegu zamkniętym. Taka konstrukcja hipotez świadczy o starannym i profesjonalnym przygotowaniu badań naukowych.

Na podstawie zgromadzonych danych eksperymentalnych i ich analizy Doktorantka dokonała pozytywnej weryfikacji wszystkich postawionych w pracy hipotez badawczych, co umożliwiło sformułowanie następujących wniosków.

W przypadku Hipotezy 1. *Zastosowanie metod planowania eksperymentu DOE pozwala na przeprowadzenie efektywnych syntez otrzymywania struktur zeolitowych typu X i A z odpadowych źródeł krzemionki oraz dobór optymalnych warunków reakcji* Doktorantka stwierdza, że hipotezę tę zweryfikowano pozytywnie ponieważ na podstawie uzyskanych wyników popiół lotny ze spalania węgla kamiennego oraz produkt termolitycznego rozkładu paneli fotowoltaicznych okazały się wartościowym surowcem do syntezy zeolitów typu X i A, a zastosowanie metod planowania eksperymentu DOE, w tym planu PS/DK24, pozwoliło systematycznie przeprowadzić badania i jednoznacznie wskazać kluczowe zależności między warunkami reakcji a składem fazowym i stopniem krystaliczności otrzymanych materiałów.

W przypadku Hipotezy 2. *Ekologiczność procesu: Cykliczne zastosowanie przesączu alkalicznego w procesie syntezy zeolitów pozwala uzyskać produkty o porównywalnej strukturze do tych, które zostały otrzymane przy użyciu pierwotnego roztworu alkalicznego zgodnie z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym* Doktorantka stwierdza, że hipotezę tę zweryfikowano pozytywnie ponieważ przeprowadzone badania potwierdziły możliwość cyklicznego wykorzystania przesączu powstającego w reakcji hydrotermicznej, co pozwala na ograniczenie zużycia wodorotlenku sodu, zmniejszenie ilości odpadów oraz poprawę efektywności ekologicznej procesu zgodnie z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym i koncepcją „zielonej chemii”.

W przypadku Hipotezy 3. *Właściwości sorpcyjne: zeolity typu A oraz X wykazują wysoką efektywność usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych, a struktura i właściwości konkretnego zeolitu zależne są od warunków jego syntezy* Doktorantka stwierdza, że hipotezę tę zweryfikowano pozytywnie, ponieważ zarówno zeolit A, jak i X wykazywały wysoką zdolność usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych, przekraczającą 90 %. Zeolit X charakteryzował się przy tym wyższą pojemnością sorpcyjną (45,98 mg/g). Doktorantka stwierdza również, że właściwości sorpcyjne zależą od typu zeolitu, co potwierdza zależność między strukturą materiału a jego efektywnością w kontekście usuwania jonów rtęci.

W przypadku Hipotezy 4. *Wpływ warunków sorpcji na efektywność procesu wraz z identyfikacją jej mechanizmów: Przeprowadzenie testów sorpcji jonów rtęci w warunkach statycznych z uwzględnieniem parametrów takich jak: pH, stężenie adsorbentu, ilość adsorbentu oraz czas kontaktu, umożliwia określenie zależności efektywności sorpcji od analizowanych parametrów, dopasowanie modeli adsorpcji do wyników eksperymentalnych oraz identyfikację mechanizmów sorpcji* Doktorantka stwierdza, że hipotezę tę zweryfikowano pozytywnie, ponieważ wyniki testów sorpcji przeprowadzonych w warunkach statycznych na monokationowych roztworach wodnych potwierdziły, iż efektywność usuwania rtęci zależy od parametrów takich jak pH, stężenie, ilość adsorbentu oraz czas kontaktu. Dopasowanie modeli izoterm dwuparametrowych (m.in. Langmuira, Freundlicha, Dubinina-Raduszkiewicza) oraz trójparametrowych (Sipsa, Totha, Redlicha-Petersona) umożliwiło identyfikację mechanizmów sorpcji, wskazując na złożony charakter oddziaływań jonów rtęci z powierzchnią zeolitów.

W przypadku Hipotezy 5. *Badanie usuwania jonów rtęci ze ścieków rzeczywistych z wykorzystaniem adsorbentów zeolitowych: Zeolity otrzymane z odpadowych źródeł krzemionki mogą być wykorzystane jako skuteczne adsorbenty do usuwania rtęci ze ścieków z instalacji MOS, zarówno w warunkach statycznych, jak i dynamicznych* Doktorantka stwierdza, że hipotezę tę zweryfikowano pozytywnie, ponieważ zeolity otrzymane z odpadowych materiałów charakteryzowały się wysoką efektywnością usuwania rtęci ze ścieków pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin. Zarówno w warunkach statycznych, jak i dynamicznych zostało potwierdzone ich działanie sorpcyjne, przy czym zeolit X wykazywał lepsze dopasowanie do modeli procesu sorpcji dynamicznej, co wskazuje na jego wyższy potencjał aplikacyjny.

W związku z potwierdzeniem wszystkich postawionych hipotez, Doktorantka przedstawiła obiecujący scenariusz zastosowania zeolitów otrzymywanych z odpadowych źródeł krzemionki do efektywnego usuwania jonów rtęci zarówno z roztworów wodnych, jak i ze ścieków pochodzących z sektora energetycznego na dużą skalę.

Przeprowadzenie szczegółowych analiz i badań eksperymentalnych, niezbędnych do realizacji założonych celów badawczych oraz weryfikacji postawionych hipotez, a także opracowanie uzyskanych wyników i ich świadome zastosowanie w koncepcji nowatorskich metod oczyszczania w ramach w gospodarki o obiegu zamkniętym, jednoznacznie świadczy o wysokim poziomie dojrzałości naukowej Doktorantki.

Najistotniejszą wartością pracy jest innowacyjne połączenie badań laboratoryjnych z praktyką inżynierską przy zachowaniu zasad zrównoważonego rozwoju, gospodarki o obiegu zamkniętym i „zielonej chemii”. Autorka nie tylko opracowała nowoczesne metody syntezy zeolitów z odpadów energetycznych (popiołów lotnych i produktów termolitycznego rozkładu paneli fotowoltaicznych), lecz także kompleksowo zbadała ich właściwości sorpcyjne w usuwaniu jonów rtęci zarówno w warunkach statycznych, jak i dynamicznych, w tym ze ścieków rzeczywistych z instalacji mokrego odsiarczania spalin.

Dodatkowo, praca wnosi istotny wkład metodologiczny poprzez:

- zastosowanie planowania eksperymentu w ujęciu statystycznym (DOE, plan PS/DK24), co zwiększa efektywność badań i minimalizuje powstawanie odpadów,
- wykorzystanie nowoczesnych narzędzi obliczeniowych (Python, NumPy, SciPy, Matplotlib, scikit-learn) do dopasowania modeli matematycznych, wizualizacji wyników i oceny jakości dopasowań,
- wprowadzenie innowacyjnego podejścia surowcowego, które umożliwia wykorzystanie różnych rodzajów odpadów do syntezy sorbentów, niezależnie od ich źródła,
- odpowiada również na istniejącą lukę badawczą w literaturze poprzez równoległe badanie sorpcji rtęci dwoma metodami (statyczną i dynamiczną).

Badania przeprowadzone w przedłożonej dysertacji przyczyniają się do zwiększenia wiedzy na temat projektowania i syntezy zaawansowanych sorbentów zeolitowych z wykorzystaniem odpadów energetycznych i ich właściwości sorpcyjnych w usuwaniu jonów rtęci zarówno w warunkach statycznych, jak i dynamicznych. Praca wnosi również istotny wkład w rozwój metodologii badań laboratoryjnych poprzez zastosowanie statystycznego planowania eksperymentu i nowoczesnych

narzędzi obliczeniowych, a także w praktyczne wykorzystanie materiałów odpadowych w ramach zasad gospodarki o obiegu zamkniętym, zrównoważonego rozwoju i „zielonej chemii”.

Wszystkie przedstawione elementy rozprawy doktorskiej Pani mgr. inż. Doroty Czarnej-Juszkiewicz świadczą o jej wysokim poziomie merytorycznym. Niewątpliwym atutem pracy jest silne powiązanie badań z aktualnymi potrzebami przemysłu oraz ich wyraźny charakter aplikacyjny.

Uwagi krytyczne

Praca została napisana w sposób bardzo przejrzysty i cechuje się rzadko spotykaną starannością. Niemniej jednak podczas lektury rozprawy nasuwają się pewne drobne uwagi, które w przyszłości mogłyby zostać rozważone przez Doktorantkę.

- Informacja o stężeniach jonów rtęci w adsorbatach wykorzystywanych w przeprowadzanych eksperymentach sorpcji pojawia się dopiero na stronie 75 rozprawy, co sprawia, że do tego momentu czytelnik nie ma jednoznacznej wiedzy, jakie stężenie jonów rtęci będzie badane oraz czy będzie to jedno stężenie. Już w opisie Etapu III (str. 16, czwarta linijka) można jedynie domyślać się tego na podstawie sformułowania „stężenie adsorbatu” w liczbie pojedynczej. Dla zwiększenia przejrzystości i łatwości czytania pracy, wskazane byłoby doprecyzowanie informacji o wartościach analizowanych parametrów w opisie zakresu prac i badań przed ewentualną publikacją rozprawy, tak aby kluczowe dane dotyczące prowadzonych eksperymentów znalazły się na początku rozprawy.
- Jakie były źródła materiałów odpadowych wykorzystanych do syntezy zeolitów oraz ścieków z instalacji mokrego oczyszczania spalin? Czy zastosowane próbki można uznać za reprezentatywne dla typowych wartości charakterystycznych dla popiołu lotnego oraz frakcji wydzielonej z termicznie przetworzonych paneli fotowoltaicznych? Doprecyzowanie tej kwestii wydaje się istotne w kontekście oceny powtarzalności uzyskanych wyników oraz możliwości potencjalnego wdrożenia opracowanej metody oczyszczania ścieków przemysłowych ze związków rtęci?
- Jak będą wyglądały dalsze badania wytworzonych materiałów zeolitowych w kontekście oceny ich efektywności w roztworach wielokationowych oraz które jony metali planowane są do analizy w takich układach?
- Jaki, zdaniem Doktorantki, byłby potencjalny wpływ zmienności właściwości popiołów lotnych, wynikającej z rodzaju spalnego węgla, oraz różnic związanych z typem i producentem paneli fotowoltaicznych, na aplikacyjne zastosowanie wytworzonych sorbentów w procesie usuwania jonów rtęci i ich efektywność?
- Jakie materiały odpadowe Doktorantka planuje badać w najbliższej przyszłości oraz w jakim kierunku przewiduje ich potencjalne zagospodarowanie?
- Str. 61. Tabela 15 – czy metoda konwencjonalna i hydrotermiczna syntezy zeolitów z popiołów lotnych odnosi się do tego samego? Jeśli tak, to warto byłoby pozostawić spójną nazwę.
- Str. 65. Jak w praktyce wygląda dodawanie folii aluminiowej do procesów syntezy zeolitu? Czy jej rodzaj (producent) i stopień rozdrobnienia ma znaczenie dla przebiegu eksperymentu?

Drobne błędy edytorskie:

- Str. 12. W wyrażeniu Metal Organic Frameworks (MOFs) wkradła się literówka – jest „oranic”.
- Str. 16. W zdaniu „frakcję termolitycznie przetworzonego panelu fotowoltaicznego o wysokiej zawartości krzemionki” można by dopisać „wykorzystana do otrzymania zeolitu typu A.” dla

klarowności pracy, jako że podpunkt wyżej wymieniono wykorzystanie popiołu lotnego do otrzymania zeolitu typu X.

- Użyte słowo „dedykowany/e” na stronach 18, 22, 72, 132, 138 powinno zostać zastąpione poprawną formą np. „przeznaczone”, „służące”.

- Str. 21. Zdanie „Szczególnie istotny jest rodzaj spalanego węgla, gdyż różnica między zawartością rtęci w węglu kamiennym i brunatnym jest znaczna i może przyjmować wartość nawet 1 mg/kg w przypadku węgla brunatnych. Natomiast średnio kształtuje się na ona poziomie 0,322 mg/kg” wymaga moim zdaniem przeredagowania, ponieważ w obecnej formie nie jest jasne czy obydwie podane wartości odnoszą się do zawartości Hg w węglu, czy do różnicy w zawartości Hg pomiędzy obydwooma typami węgla.

- Str. 22. W czwartym wierszu od góry wkradła się literówka - jest „na poziomi” zamiast „na poziomie”.

- Str. 23. W sformułowaniu „Uzdatnianie ścieków IMOS” słowo „uzdatnianie” należy zastąpić słowem „oczyszczanie”.

- Str. 24. Tabela 1. Przykładowe parametry i skład ścieków z IMOS – w pustych komórkach wskazane byłoby użycie znaku typograficznego w postaci pauzy czy półpauzy i odpowiedniej legendy. Aktualnie pozostawienie komórek pustych powoduje, że nie wiadomo, czy oznacza to, że dany parametr nie był badany w składzie ścieków czy nie wykryto jego stężenia. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku Tabeli 5 (str. 30) i Tabeli 7 (str. 36).

- Informacja dotycząca temperatury ścieków z IMOS. W Tabeli 1 podany jest zakres 30-60 °C, podczas gdy w akapicie poniżej Tabeli 1 zakres temperatury wynosi 40-70 °C. Różnice wynikają z użycia różnych źródeł w pracy, ale może warto byłoby się to tego odnieść w tekście.

Str. 25. W słowie „kancerogeny” wkradła się literówka, jest „kancerogeny”.

Str. 25 i następne. Zaleca się jednolity system cytowania dyrektyw i aktów prawnych.

Str. 28. i następne. W przypadku użytych norm, np. PN-EN 450-1:2012 czy ASTM C618-12A wskazane byłoby podanie w tekście ich nazw opisowych lub informacji czego one dotyczą.

Str. 28. Tabela 3. Cytowanie w indeksie górnym oznaczone jako c) powinno występować przed b) z uwagi na kolejność pojawia się w tabeli.

Str. 28. Pod tabelą 3 znajduje się jedno zdanie jako osobny paragraf, podczas gdy powinien przynależeć do sąsiadującego (poniższego) paragrafu.

- Str. 37 i str. 56. W zapisie symbolu pierwiastka glinu (Al) wystąpiła niezamierzona kropka, którą należałoby usunąć.

- Przy odwoływaniu się do tabel w opisie tekstowym sugeruję stosowanie numerów tabel zamiast sformułowań typu „w tabeli powyżej” czy „w tabeli poniżej”, które w przypadku profesjonalnego składu tekstu mogą ulec zaburzeniu.

- Str. 79. W sformułowaniu „(rys. 18b))” wkradł się podwójny nawias.

- Tabela 21 (str. 80) oraz Tabela 23 (str. 90) – w związku z odwołaniami w tekście do wartości ilorazu $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ wskazane byłoby umieszczenie obliczonych wartości tego parametru również w powyższych tabelach, co ułatwiłoby czytelnikowi jednoznaczną interpretację danych.

- W tytule Rysunku 21 „Rozkład wielkości cząstek dla próbki popiołu lotnego” wskazane byłoby dodanie informacji, jaką metodą lub przy użyciu jakiego instrumentu dokonano pomiaru. Dodatkowo zaleca się, aby skala osi pionowej, przedstawiająca udział procentowy w objętości cząstek, zaczynała się od wartości 0, zamiast od wartości ujemnej.

- Str. 90. W zdaniu „(...) 50 % objętości cząstek miał średnicę (...)” wkradła się literówka – powinno być „miało”.
- Rysunek 92 (str. 92) i rys. 36 (str. 101) - brak legendy w zakresie kolorów izoterm, wyjaśnienia skrótu STP i jednostki dla ciśnienie względnie P/P_0 .
- Str. 121. W zdaniu „Doświadczenie przeprowadzono w temperaturze pokojowej wynoszącej ok 293 K.” wskazane byłoby podanie temperatury w °C.
- Załącznik A. Wskazane byłoby dopisać jakie dyfraktometry rentgenowskie zostały przedstawione w tymże załączniku.
- Str. 138. Przytoczona w treści rozprawy publikacja Doktorantki (Czarna i in., 2018) nie została uwzględniona w spisie literatury.
- Uwagi natury edytorskiej. Warto rozważyć takie złożenie tekstu, aby uniknąć pozostawiania pustych przestrzeni do końca strony, co w kilku miejscach rozprawy jest obecnie widoczne. Po pierwszym użyciu danego wyrażenia i jego skrótu warto konsekwentnie posługiwać się tym skrótem w dalszych częściach pracy, np. MOFs czy symbole poszczególnych metali.

Wymaga podkreślenia, że uwagi te nie mają wpływu na ocenę merytoryczną pracy; mają jedynie charakter sugestii dotyczących drobnych poprawek przed jej drukiem lub wynikają z ciekawości recenzenta w niektórych, bardziej specyficznych aspektach tematu. Recenzowana praca wnosi istotny wkład zarówno w realizowany temat badawczy, jak i w rozwój dyscypliny Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Analiza uzyskanych przez Doktorantkę wyników dostarcza wartościowych informacji na temat syntezy efektywnych materiałów zeolitowych usuwania rtęci ze ścieków przemysłowych. Przedstawione w pracy badania mogą stanowić solidną podstawę do dalszych prac eksperymentalnych, aplikacyjnych oraz naukowych. W związku z tym pracę oceniam bardzo pozytywnie.

Oryginalność i główne walory rozprawy

Doktorantka przeprowadziła szeroko zakrojone i szczegółowe badania, których efektem było opracowanie zeolitów skutecznych w procesie usuwania jonów rtęci zarówno z modelowych roztworów wodnych, jak i ze ścieków pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin, stanowiących istotne obciążenie środowiskowe. Do syntezy tych materiałów wykorzystwała odpady bogate w krzemionkę, powstające zarówno w sektorze energetyki konwencjonalnej, jak i odnawialnej, które same w sobie należą do trudnych do zagospodarowania. Takie podejście nie tylko wpisuje się w aktualne wyzwania ochrony środowiska, lecz także stanowi praktyczną realizację koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym.

Rozprawa doktorska posiada wyraźne walory oryginalności, wynikające z podjęcia problematyki syntezy zeolitów z odpadów przemysłowych oraz ich zastosowania w usuwaniu rtęci ze ścieków energetycznych. Nowatorski charakter pracy podkreśla połączenie zagadnień z obszaru materiałoznawstwa, chemii i inżynierii środowiska z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym. Wartością rozprawy jest również wykorzystanie narzędzi numerycznych do optymalizacji procesu syntezy, co pozwoliło na realizację badań zgodnie z zasadami „zielonej chemii”, ograniczając zużycie reagentów i wpływ na środowisko. Kompleksowa charakterystyka surowców i produktów syntezy z użyciem nowoczesnych technik analitycznych oraz przeprowadzenie badań sorpcji w układach statycznych i dynamicznych, z uwzględnieniem rzeczywistych ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin,

nadają pracy zarówno wymiar poznawczy, jak i praktyczny. Oryginalność rozprawy przejawia się także w określeniu mechanizmów sorpcji rtęci na podstawie klasycznych modeli izoterm adsorpcji oraz modeli matematycznych procesów dynamicznych, co znacząco wzbogaca wiedzę w omawianym obszarze badawczym.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Na podstawie przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej, uwzględniając przedstawione wcześniej drobne uwagi i spostrzeżenia, oceniam przedstawioną przez Panią mgr inż. Dorotę Czarną-Juszkiewicz rozprawę pt. „Zastosowanie zeolitów otrzymywanych z odpadowych źródeł krzemionki do usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych oraz ścieków z sektora energetycznego” bardzo pozytywnie. Rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka, oraz dowodzi jednoznacznie Jej umiejętności samodzielnego planowania i prowadzenia badań naukowych.

Stwierdzam ponadto, że recenzowana praca w pełni spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie zapisami określonymi w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r., Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2024 poz. 1571 z późn. zm.).

Wobec powyższego wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk w Krakowie o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uwzględniając oryginalność tematu, nowatorski charakter przeprowadzonych badań, ich znaczenie praktyczne oraz wysoki poziom merytoryczny pracy, rekomenduję wyróżnienie rozprawy doktorskiej. Praca ta stanowi istotny wkład w rozwój dyscypliny Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka oraz w znaczący sposób przyczynia się do rozwiązywania aktualnych problemów ochrony środowiska i wdrażania zasad gospodarki o obiegu zamkniętym.

Z wyrazami szacunku

dr hab. inż. Agnieszka Gruszecka-Kosowska, prof. AGH



