

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani 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**”

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Magdalena Wdowin, profesor instytutu

1. Podstawa wykonania recenzji

Podstawą prawną sporządzenia niniejszej recenzji było pismo dr hab. inż. Magdaleny Wdowin, Dyrektora Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk o numerze AO-520-4/25 z dnia 25.07.2025 r., informujące mnie o powołaniu przez Radę Naukową tego Instytutu (uchwała 16/III/25) na recenzenta rozprawy doktorskiej, którą wykonała mgr inż. Dorota Czarna-Juszkiewicz. Postępowanie prowadzone jest w dyscyplinie Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

Recenzję przygotowano zgodnie z zapisami art. 187 Ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. 2018 poz. 1668, z dnia 20 lipca 2018 z późn. zmianami).

2. Znaczenie problematyki podjętej w rozprawie doktorskiej

Tematyka pracy jest wyjątkowo trafna i aktualna w kontekście współczesnych wyzwań środowiskowych oraz transformacji energetycznej. Autorka w sposób przemyślany połączyła problematykę zagospodarowania odpadów krzemionkowych z oczyszczaniem ścieków zawierających rtęć, proponując rozwiązanie zgodne z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym. Wykorzystanie popiołu lotnego i odpadów z paneli fotowoltaicznych do syntezy zeolitów stanowi przykład efektywnego przetworzenia trudnych odpadów w materiały o wysokiej wartości użytkowej. Z kolei zastosowanie tych zeolitów do usuwania jonów rtęci ze ścieków energetycznych odpowiada realnym potrzebom sektora i przyczynia się do ograniczenia emisji metali ciężkich do środowiska. Praca jest zbieżna z europejskim kierunkiem badań nad odzyskiem surowców i rozwojem zrównoważonych technologii, stanowiąc przykład świadomego i innowacyjnego podejścia badawczego. Autorka zasługuje na uznanie za umiejętne połączenie wiedzy teoretycznej z praktycznym wymiarem badań.

3. Struktura rozprawy doktorskiej oraz jej ogólna ocena

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Doroty Czarnej-Juszkiewicz liczy 183 strony, w tym: (i) 132 strony to wprowadzenie (wstęp, cele i zakres pracy i badań, hipotezy), część teoretyczna i eksperymentalna z dyskusją wyników oraz podsumowanie i wnioski, (ii) 17 stron spisu literatury (iii) 24 strony to załącznik (iii) pozostałe 10 stron stanowią spis treści i inne spisy (zastosowanych skrótów, tabel i rysunków) oraz

streszczenie w języku polskim. W rozprawie zamieszczono 50 rysunków i 30 tabel. Podziękowania znajdują się na nienumerowanej stronie.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Doroty Czarnej-Juszkiewicz ma w zasadzie układ czterech części:

- wprowadzającej – zawiera wstęp, cele i zakres pracy oraz hipotezy badawcze, a która przedstawia problem naukowy,
- teoretycznej – w której prezentowane są osiągnięcia literaturowe w zakresie problematyki rozprawy,
- eksperymentalnej – opisującej przyjętą metodykę badań, wyniki i ich dyskusję,
- podsumowującej z wnioskami.

Część pierwsza stanowi przemyślane i logiczne wprowadzenie do problematyki badawczej, utrzymane na wysokim poziomie merytorycznym i w pełnej zgodności z dalszymi częściami rozprawy. Autorka w sposób klarowny przedstawia aktualne wyzwania sektora energetycznego, łącząc problem emisji rtęci ze ścieków, pochodzących z instalacji odsiarczania spalin, z zagospodarowaniem odpadów krzemionkowych z popiołów lotnych i zużytych paneli fotowoltaicznych. Takie ujęcie ma charakter interdyscyplinarny i nadaje pracy nowoczesny wymiar środowiskowo-technologiczny. Na uwagę zasługuje również odniesienie do strategii Unii Europejskiej w zakresie gospodarki o obiegu zamkniętym oraz wprowadzenie wątków *zielonej chemii* i recyklingu reagentów poreakcyjnych.

Cele pracy zostały sformułowane jasno, a ich struktura odzwierciedla logiczny przebieg procesu badawczego — od syntezy i charakterystyki materiałów po ocenę ich efektywności w procesach sorpcji rtęci. Hipotezy są poprawne i weryfikowalne, choć można by rozważyć ich syntetyczne pogrupowanie tematyczne.

Część wprowadzająca jest, moim zdaniem, zbyt obszerna, ale rzetelna. Sądzę jednak, że zyskałby na sile argumentacyjnej, gdyby nieco wyraźniej określono centralny problem badawczy i skrócono fragmenty o charakterze ogólnym, szczególnie dotyczące surowców i popiołów.

Należy jednak podkreślić, że część wprowadzająca jest skonstruowana logicznie i dobrze osadzona w aktualnych trendach badawczych, stanowiąc solidną podstawę teoretyczną i metodologiczną całej rozprawy.

Część teoretyczna stanowi spójne i merytorycznie dopracowane opracowanie aktualnego stanu wiedzy z zakresu adsorpcji, zeolitów oraz metod ich syntezy z wykorzystaniem surowców odpadowych. Pani mgr inż. Dorota Czarna-Juszkiewicz wykazała bardzo dobrą znajomość tematyki oraz umiejętność selekcji źródeł naukowych, obejmujących zarówno klasyczne opracowania, jak i nowsze publikacje. W sposób przejrzysty przedstawiono znaczenie adsorpcji, jako efektywnej metody usuwania metali ciężkich, ze szczególnym uwzględnieniem rtęci, oraz opisano w sposób wystarczający mechanizmy procesu z wykorzystaniem izoterm Langmuira, Freundlicha, Dubinina–Raduszkiewicza, Temkina, Sipsa i Totha. Cenne jest również omówienie czynników wpływających na efektywność adsorpcji, takich jak pH, temperatura, stężenie adsorbentu i dawka sorbentu.

Rozdział poświęcony zeolitom w tej części rozprawy, w którym Autorka przedstawia ich budowę krystalochemiczną, klasyfikację, strukturę porów i znaczenie jednostek SBU, ze szczególnym uwzględnieniem zeolitów X i A, stanowi w zasadzie przegląd literatury tej grupy minerałów i na pozór nie wnosi niczego nowego. Jednakże jego dalszy ciąg w postaci omówienia metod ich syntezy (od klasycznej hydrotermicznej po fuzję alkaliczną, syntezę mikrofalową i ultradźwiękową), choć stanowi dalszy ciąg przeglądu literaturowego, to zawiera najnowsze osiągnięcia w tym zakresie. Rozdział jest klarowny, dobrze udokumentowany i poparty najnowszą literaturą. Na uznanie zasługuje także odniesienie do wykorzystania odpadów krzemionkowych i popiołów lotnych jako surowców w duchu gospodarki o obiegu zamkniętym.

Część teoretyczna, mimo wysokiego poziomu naukowego, mogłaby być bardziej syntetyczna i ograniczona do kluczowych danych. Warto też było silniej powiązać parametry syntezy z właściwościami sorpcyjnymi oraz wspomnieć o trendach *zielonej chemii* adsorpcji, zwłaszcza biopolimerach i biocharze jako alternatywach dla nanomateriałów.

Podsumowując, część teoretyczna stanowi bardzo dobrze przygotowaną i logicznie zbudowaną bazę wiedzy, świadczącą o wysokich kompetencjach naukowych Autorki i stanowiącą solidną podstawę dla dalszej części badawczej.

Część eksperymentalna to kompleksowe i logicznie uporządkowane opracowanie badań, dotyczących syntezy zeolitów z odpadów krzemionkowych oraz ich zastosowania w usuwaniu jonów rtęci ze ścieków przemysłowych. Autorka wykazała wysoki poziom samodzielności badawczej, bardzo dobrą znajomość metod analitycznych oraz nowoczesne podejście do planowania i interpretacji eksperymentów. Na szczególne uznanie zasługuje wykorzystanie metody planowania eksperymentu DOE (ang. *Design of Experiments*) w syntezach zeolitów typu A i X, co pozwoliło zoptymalizować warunki procesu, przy ograniczeniu zużycia reagentów i ilości odpadów, zgodnie z zasadami *zielonej chemii*. Wysoko ocenić należy również ponowne wykorzystanie przesącza poreakcyjnego jako roztworu alkalicznego, będące rozwiązaniem proekologicznym.

Autorka trafnie dobrała zestaw technik analitycznych (XRD, SEM-EDS, XRF, ICP-OES, BET, DMA-80), umożliwiających szczegółową charakterystykę strukturalną, teksturalną, morfologiczną i chemiczną otrzymanych materiałów. Szeroki zakres badań sorpcyjnych – obejmujący zarówno układy statyczne, jak i dynamiczne – pozwolił na kompleksową ocenę efektywności materiałów.

Procesy sorpcji opisywane w tej części rozprawy, zostały opracowane w sposób szczegółowy i zgodny z zasadami poprawnego projektowania badań. Uwzględniono zarówno układ statyczny, jak i dynamiczny, a parametry takie jak pH, masa adsorbentu, czas kontaktu i stężenie początkowe adsorbentu przeanalizowano w szerokim zakresie. Autorka prawidłowo zastosowała modele Langmuira, Freundlicha, Dubinina–Raduszkiewicza, Temkina, Totha i Sipsa do opisu izoterm oraz modele PFO, PSO i dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej w analizie kinetyki adsorpcji. Uwzględnienie modeli Adamsa-Boharta, Yoona-Nelsona i Wolborskiej dla procesów dynamicznych dodatkowo podnosi wartość poznawczą pracy i umożliwia praktyczne porównanie efektywności sorbentów w warunkach rzeczywistych.

Tak wszechstronna analiza danych potwierdza bardzo dobre przygotowanie Autorki do samodzielnych badań naukowych.

Pomimo wysokiego poziomu naukowego tej części rozprawy, miejscami jest ona na tyle rozbudowana, że utrudnia to niekiedy szybkie uchwycenie głównych wniosków. W przyszłości warto wprowadzić bardziej syntetyczne zestawienia wyników oraz mocniej powiązać warunki syntezy z uzyskaną efektywnością sorpcji.

Stwierdzam, że najważniejsza, moim zdaniem, część eksperymentalna rozprawy stanowi rzetelne, nowoczesne i bardzo dobrze udokumentowane opracowanie o wysokiej wartości aplikacyjnej. Autorka wykazała się dojrzałością naukową, kompetencją metodyczną oraz umiejętnością krytycznej analizy wyników. Pomimo kilku drobnych uwag terminologicznych i metodycznych (zestawionych poniżej), część eksperymentalna rozprawy zasługuje na bardzo wysoką ocenę i stanowi solidną podstawę do dalszych badań nad materiałami sorpcyjnymi pochodzenia odpadowego.

Część „Podsumowanie i wnioski” to zwięźczone rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Doroty Czarnej-Juszkiewicz, zachowujące ciągłość z częścią teoretyczną i eksperymentalną. Autorka w sposób uporządkowany podsumowuje rezultaty badań nad syntezą i właściwościami zeolitów X i A otrzymanych z odpadów krzemionkowych oraz ich wykorzystaniem w procesach usuwania jonów rtęci. Na uwagę zasługuje umiejętne powiązanie wyników dotyczących parametrów syntezy (temperatura, czas, stosunek Si/Al, stężenie NaOH) z właściwościami strukturalnymi i sorpcyjnymi otrzymanych materiałów. Wysoko należy ocenić również podkreślenie aspektu ekologicznego – zarówno poprzez wykorzystanie surowców odpadowych, jak i ponowne użycie przesączu poreakcyjnego – co wpisuje się w założenia *zielonej chemii* i gospodarki cyrkularnej.

Ta część rozprawy zawiera jeszcze aspekty interpretacyjne (właściwe dla dyskusji wyników) i miejscami ma charakter opisowy. Warto było wyraźniej podkreślić różnice w efektywności sorpcji zeolitów X i A oraz ich związek z mechanizmem wiązania jonów rtęci.

Zgłoszone powyżej uwagi mają charakter raczej dyskusyjny i nie oczekuję ustosunkowania się do nich Doktorantki. Praca jest napisana dobrym, naukowym i przejrzystym językiem, a zauważone przeze mnie drobne uchybienia redakcyjne, interpunkcyjne oraz pojedyncze literówki (które pominąłem w swojej opinii), nie wpływają na moją ogólną, pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Doroty Czarnej-Juszkiewicz.

4. Ocena merytoryczna rozprawy i uwagi

Rozprawa Pani mgr inż. Doroty Czarnej-Juszkiewicz stanowi wartościowe i oryginalne opracowanie naukowe, poświęcone syntezie zeolitów z odpadowych źródeł krzemionki i ich zastosowaniu do usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych oraz ścieków pochodzących z sektora energetycznego. Autorka wykazała się szeroką wiedzą z zakresu inżynierii środowiska, chemii materiałów i metod instrumentalnych, a także umiejętnością łączenia aspektów technologicznych z problematyką ochrony środowiska. Część teoretyczna jest bogata w aktualne źródła literaturowe i poprawnie prezentuje zjawiska fizykochemiczne

adsorpcji oraz właściwości materiałów porowatych, co potwierdza solidne przygotowanie teoretyczne Autorki. Część eksperymentalna natomiast charakteryzuje się wysokim poziomem rzetelności, dobrze przemyślaną metodyką i logicznym układem, a zastosowane metody badawcze są adekwatne do przyjętych celów i pozwoliły na ich pełną realizację. Sposób interpretacji uzyskanych wyników dowodzi naukowej dojrzałości Doktorantki.

Wnioski przedstawione w pracy pozostają w wyraźnej zgodności z założonymi celami badawczymi. Autorka w sposób konsekwentny zrealizowała wszystkie kluczowe etapy badań – od syntezy zeolitów z surowców odpadowych, przez ich charakterystykę strukturalno-morfologiczną, aż po zastosowanie w procesach sorpcji jonów rtęci. Każdy z tych etapów został logicznie powiązany z częścią teoretyczną i uzupełniony odpowiednimi analizami instrumentalnymi. Wyniki doświadczalne potwierdzają skuteczność zastosowanych metod syntezy oraz wysoką jakość otrzymanych materiałów, co w pełni odpowiada przyjętym celom pracy.

Sformułowane hipotezy badawcze również znalazły odzwierciedlenie w wynikach eksperymentalnych. Założenie, że odpady krzemionkowe mogą stanowić wartościowy surowiec do wytwarzania efektywnych sorbentów, zostało potwierdzone poprzez uzyskanie dobrze wykryształizowanych zeolitów typu X i A. Przeprowadzone badania wykazały różnice w ich zdolności sorpcyjnej wobec jonów rtęci, co potwierdza wpływ struktury i właściwości powierzchniowych na efektywność procesu. Wnioski te odpowiadają aktualnym trendom badań nad wykorzystaniem surowców wtórnych w technologii materiałów funkcjonalnych oraz wspierają model gospodarki o obiegu zamkniętym.

Mogę jedynie zasugerować na przyszłość Doktorantce silniejsze powiązanie części wnioskowej z danymi ilościowymi, np. wyraźniej zaakcentować różnice w procentowej skuteczności sorpcji pomiędzy zeolitami X i A we wnioskach dla większej przejrzystości. Pewien niedosyt pozostawia brak analizy termodynamicznej procesu sorpcji (ΔG° , ΔH° , ΔS°), która umożliwiłaby ilościowe określenie charakteru energetycznego wiązania jonów rtęci. Uwagi te mają jednak charakter uzupełniający i nie wpływają na moją całościową ocenę.

Podsumowując, rozprawa cechuje się wysokim poziomem merytorycznym, interdyscyplinarnym ujęciem i dojrzałością badawczą Autorki. Wnioski są logiczne, trafne i w pełni wynikają z uzyskanych rezultatów, potwierdzając realizację założonych celów i zasadność przyjętych hipotez.

W części eksperymentalnej zauważam jednak kilka kwestii wymagających doprecyzowania:

- pojęcie „analiza” jest nadużywane w odniesieniu do metod oznaczania składu i właściwości; właściwsze byłoby użycie terminów „oznaczanie” lub „charakterystyka”,
- tytuły rozdziałów (podrozdziałów) typu „analiza chemiczna” czy „analiza mineralogiczna” powinny być zastąpione „skład chemiczny” lub „skład fazowy”,
- w opisie wyników dyfrakcji laserowej termin „frakcja” w odniesieniu do rozmiarów ziaren, powinien zastąpić termin „klasa ziarnowa”,

- nazewnictwo produktów syntezy jako „zeolit X” lub „zeolit A” (w tym w tytułach rozdziałów) jest zbyt uproszczone, ponieważ produkty syntezy zawierają także relikty popiołu lotnego i często inne fazy zeolitowe, będące produktami tej samej syntezy co zeolit X (lub A); właściwsze byłoby określenie np. „produkt o dominującej fazie zeolitu X” (lub A), który było niekiedy stosowane w odpowiednich rozważaniach.

Oczekiwałam jednak ustosunkowania się Doktorantki do poniższych zagadnień poruszanych w rozprawie.

1. W ocenie produktów syntezy zeolitów ograniczono się do porównania intensywności refleksów z dyfraktogramu próbki i wzorca, co nie pozwala w pełni określić stopnia krystaliczności. Warto było uwzględnić ilościowy udział fazy amorficznej oraz rozróżnić pojęcia *stopień krystaliczności* i *stopień uporządkowania struktury*, które opisują różne aspekty „organizacji” materiału i nie są tożsame. Stąd nasuwa się pytanie: **jakie parametry i obserwacje posłużyły Doktorantce do oceny tych dwóch cech badanych zeolitów?**
2. W części poświęconej sorpcji jonów rtęci nie odniesiono się do parametrów termodynamicznych, o których wspomniałem wcześniej, a które pozwoliłyby lepiej scharakteryzować energetykę procesu oraz jego spontaniczność. Uzupełnienie tej części o aspekt energetyczny zwiększyłoby wartość interpretacyjną wyników i umożliwiło pełniejsze zrozumienie mechanizmu sorpcji. **Jakie dalsze badania lub obliczenia Autorka uznaje za potrzebne, aby jednoznacznie określić charakter energetyczny procesu sorpcji rtęci?**

Pomimo kilku drobnych i dyskusyjnych uwag, rozprawa Doktorantki cechuje się wysokim poziomem merytorycznym, oryginalnością ujęcia tematu oraz znacznym potencjałem aplikacyjnym. Stanowi istotny wkład w rozwój badań nad zrównoważonym wykorzystaniem odpadów w technologii materiałów porowatych, otwierając możliwości ich praktycznego zastosowania w ochronie środowiska. Zastosowane metody badawcze, logiczny tok rozumowania oraz trafna interpretacja wyników potwierdzają szeroką wiedzę teoretyczną i wysokie kompetencje Doktorantki w samodzielnym prowadzeniu badań naukowych. Praca wyróżnia się dojrzałością naukową, spójnością między częścią teoretyczną i eksperymentalną oraz logicznie wyprowadzonymi wnioskami, które pozostają zgodne z celami badań. Do części merytorycznej nie wnoszę istotnych zastrzeżeń.

5. Wniosek końcowy i jego uzasadnienie

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska potwierdza, że Pani mgr inż. Dorota Czarna-Juszkiewicz posiada gruntowną wiedzę teoretyczną w zakresie dyscypliny Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka, a także umiejętność samodzielnego planowania i prowadzenia badań naukowych. Wykazała się dojrzałością naukową w zakresie doboru odpowiednich metod analitycznych, właściwego opracowania materiału badawczego oraz trafnej interpretacji uzyskanych wyników. Praca prezentuje oryginalne rozwiązanie problemu

naukowego, sformułowanego w tytule rozprawy i celach badawczych, co stanowi istotny wkład w rozwój badań nad wykorzystaniem materiałów porowatych w ochronie środowiska. Sformułowane wnioski są logiczne, poprawne merytorycznie i pozostają w pełnej zgodności z założeniami pracy, dowodząc wysokich kompetencji Doktorantki w prowadzeniu samodzielnych badań naukowych.

Uwzględniając powyższe, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w pełni spełnia wymagania określone dla rozpraw doktorskich w Ustawie – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668 z dnia 20 lipca 2018 r., z późn. zm.) oraz wyróżnia się wysokim poziomem merytorycznym, oryginalnością i znacznym potencjałem aplikacyjnym. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Doroty Czarnej-Juszkiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz o jej wyróżnienie.

