

dr hab. inż. Beata Fryczkowska, prof. UBB

Bielsko-Biała 06.06.2025 r.

Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska

Uniwersytet Bielsko-Bialski

ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr inż. Mileny Nocoń

pt. „Badanie procesu ekstrakcji metali ciężkich z odpadów pochodzących z hutnictwa cynku i ołowiu”

wykonanej na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej w Katedrze
Inżynierii Wody i Ścieków pod kierunkiem dr hab. inż. Ireny Korus

Podstawą opracowania niniejszej recenzji jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka prof. dr. hab. Krzysztofa Labusa z dnia 28 kwietnia 2025 r. oraz dołączona rozprawa doktorska. Recenzję sporządzono zgodnie z zapisami ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. oraz wytycznymi Rady Doskonałości Naukowej zawartymi w poradniku „Recenzje w postępowaniach o awans naukowy”.

1. Uwagi ogólne i ocena formalna

Praca doktorska mgr inż. Mileny Nocoń została przygotowana w formie zwartej monografii zredagowanej na 173 stronach wydruku. Układ rozprawy jest typowy dla prac doktorskich. Praca zawiera spis stosowanych oznaczeń i symboli, 4 rozdziały główne, spis literatury oraz rysunków i tabel, a także streszczenia w języku polskim i angielskim oraz dorobek naukowy doktorantki.

Rozdział I, to przegląd literatury, w którym doktorantka opisała przemysł hutniczy cynku i ołowiu w Polsce oraz scharakteryzowała wytypowane metale ciężkie (Pb, Zn, Cd, Fe, Cu) i ich związki chemiczne. W kolejnych podrozdziałach zostały opisane metody odzysku metali z odpadów, ze szczegółowym omówieniem ekstrakcji i ługowania, w tym kinetyki procesu, mechanizmów wymywania różnymi czynnikami, mineralizacji próbek oraz zastosowania nanofiltracji do zatężania roztworów poekstrakcyjnych. Na końcu I rozdziału znajduje się cel pracy oraz hipotezy badawcze.

Celem pracy było „zbadanie możliwości separacji wybranych metali ciężkich (takich, jak Pb, Zn, Cu, Fe, Cd) z odpadów metalurgicznych z zastosowaniem prostej metody ekstrakcji ciało stałe – ciecz oraz ocena skuteczności procesu”, na który składały się 3 cele cząstkowe. Doktorantka postawiła 3 hipotezy badawcze:



1. Istnieje możliwość separacji wybranych metali ciężkich z sypkich materiałów odpadowych przy użyciu odpowiednich czynników ługujących za pomocą procesu ekstrakcji prowadzonej przy odpowiednich parametrach procesowych.
2. Istnieje zależność pomiędzy warunkami prowadzenia procesu ekstrakcji przy zmiennych parametrach procesowych, a stopniem wymycia wybranych metali ciężkich z materiałów odpadowych.
3. Wykorzystanie techniki nanofiltracji, w odpowiednich warunkach procesowych, jest wysoce efektywną metodą separacji metali z uzyskanych roztworów poekstrakcyjnych.

Część eksperymentalna została umieszczona w rozdziale II oraz III rozprawy. W II rozdziale opisano zastosowane materiały oraz metody badań. Na wstępie scharakteryzowano miejsce poboru próbek i ich przygotowanie do badań (rozdrabnianie, analiza sitowa, mineralizacja). Następnie wytypowano i opisano metody badań służące do oznaczania właściwości próbek, pośród których można wyróżnić: określanie właściwości fizykochemicznych (pH, wilgoć, pozostałość po prażeniu), analizę jakościową i ilościową (SEM zaopatrzony w EDS oraz ASA). Do przeprowadzenia analizy fazowej doktorantka wybrała metodę ekstrakcji sekwencyjnej (BCR) oraz XRD. W tej części pracy opisano metody ekstrakcji w układzie ciało stałe-ciecz oraz wymywania w kolumnie, a także nanofiltrację, jako metodę zateżniania roztworów poekstrakcyjnych.

III rozdział pracy zawiera wyniki przeprowadzonych badań oraz ich szeroką dyskusję, a w IV rozdziale pracy doktorantka zamieściła podsumowanie i wnioski końcowe.

Na końcu pracy znajduje się spis literatury, na który składa się 194 pozycji literaturowych, powiązanych z tekstem wprowadzającym i dyskusją wyników. Materiałem źródłowym do odnośników są najnowsze publikacje oraz książki, strony internetowe, normy i sprawozdania. Praca zawiera również spis rysunków i tabel, streszczenia w języku polskim oraz angielskim, a także wykaz działalności naukowej doktorantki.

2. Ocena merytoryczna

Odzysk metali ciężkich z odpadów hutniczych, takich jak żużle, pyły i osady poneutralizacyjne (głównie z oczyszczalni ścieków przemysłowych), to intensywnie badany temat, zwłaszcza w kontekście hutnictwa cynku i ołowiu. Rozwój technologii odzysku ma znaczenie środowiskowe ze względu na wysoką toksyczność metali. Natomiast ze względu na ich cenę ma również znaczenie ekonomiczne. Do metod odzysku metali zalicza się metody hydrometalurgiczne (wymagające stosowania dużych ilości odczynników i tworzenia dużej ilości odpadów ciekłych, ale są selektywne), pirometalurgiczne (wielkotonażowe, ale wysokotemperaturowe procesy powodujące duże zużycie

energii elektrycznej i emisję CO₂), biologiczne (ekologiczne i niskoenergetyczne, ale bardzo wolne procesy) oraz fizykochemiczne i sorpcyjne (oczyszczanie strumieni ściekowych po odzysku metali).

Przedstawiona do recenzji praca pt. „Badanie procesu ekstrakcji metali ciężkich z odpadów pochodzących z hutnictwa cynku i ołowiu” dotyczy aktualnego i bardzo ważnego zagadnienia, jakim jest odzyskiwanie metali z odpadów poprodukcyjnych. Podjęta przez doktorantkę tematyka idealnie wpisuje się w nowoczesny sposób prowadzenia działalności gospodarczej opartej o Gospodarkę w Obiegu Zamkniętym.

Pani mgr. inż. Milena Nocoń postawiła cel pracy, którym było „zbadanie możliwości separacji wybranych metali ciężkich (takich, jak Pb, Zn, Cu, Fe, Cd) z odpadów metalurgicznych z zastosowaniem prostej metody ekstrakcji ciało stałe – ciecz oraz ocena skuteczności procesu”. W związku z powyższym przebadła możliwość odzysku metali z trzech różnych próbek odpadów powstających z Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A.. Pierwsze dwie próbki, to żużel - jeden pochodził bezpośrednio z procesu zachodzącego w Krótkim Piecu Obrotowym (KPO), a drugi ze Składowiska Odpadów Niebezpiecznych (KPO SON). Trzecia próbka była osadem poneutralizacyjnym (OSAD) powstałym w Zakładowej Oczyszczalni Ścieków tego przedsiębiorstwa.

Jednym z celów szczegółowych była „charakterystyka materiałów odpadowych”. W związku z tym doktorantka poddawała próbki żużla (około 30 kg) obróbce wstępnej, polegającej na kruszeniu, suszeniu, mieleniu i przesiewaniu, w celu uzyskania frakcji o sześciu rodzajach uziarnienia (od 2 mm do 0,102 mm średnicy). Następnie metodą ćwiartkowania pobierano próbki reprezentatywne, które następnie poddawano procesowi mineralizacji. Natomiast próbki osadu (około 20 kg) rozcierano w moździerzu, po czym przesiewano. Tak przygotowany materiał badawczy wykazywał następujące właściwości: odczyn lekko alkaliczny ($\text{pH} = 8,4 \div 9,7$); wilgotność po suszeniu - 0,04% (żużel KPO), 1,22% (żużel KPO SON), 44,65% (OSAD); pozostałość po prażeniu – 10% ubytek masy dla próbki osadu, a dla żużla niewielki wzrost jego masy.

Zawartość metali w próbkach odpadów określono dwiema różnymi metodami: za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej EDS oraz atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA). Analiza jakościowa żużla wykonana za pomocą mikroskopu SEM zaopatrzonego w przystawkę EDS wykazała obecność takich metali, jak Fe, Zn, Pb, Sn, Ca, Al oraz Cu i Mg. Natomiast w przypadku próbki OSADu oznaczono Pb, Al, Ca, Cu oraz Cd. Badania zawartości poszczególnych metali za pomocą ASA potwierdziły uzyskane wyniki. Obserwowane rozbieżności w ilościach oznaczonych metali wynikają z różnicy pomiędzy objętościowym pomiarem wykonanym na spektrometrze ASA, a punktową pracą sondy EDS. Ciekawe wiadomości na temat składu chemicznego próbek odpadów doktorantka uzyskała z wyników analizy fazowej (BCR oraz XRD). Analiza specjacyjna próbek żużla i OSADu pozwoliła na wydzielenie czterech frakcji metali: frakcji jonowymiennej F1 (zawierającej

głównie Pb), frakcji związanej z tlenkami żelaza i manganu F2, frakcji utlenialnej F3 oraz frakcji rezydualnej F4. Natomiast analiza XRD wykazała, że wszystkie wytypowane próbki diametralnie różnią się od siebie. Najbogatszy skład wykazała próbka żużla KPO, który tylko nieznacznie się różnił od próbki żużla KPO SON. Obie próbki zawierały proste tlenki i siarczki, krzemiany metali oraz dużo bardziej złożone formy związków żelaza, cynku, ołowiu, sodu, wapnia, magnezu i glinu. Natomiast w próbce OSADu dominowały związki ołowiu. Ostatnim etapem badań osadów było dobranie metody ich mineralizacji. Badania zostały wzbogacone próbami ługowania w kolumnie w celu przedstawienia alternatywnej - w stosunku do ekstrakcji statycznej - metody wymywania metali.

Kolejnym celem szczegółowym było „zbadanie możliwości separacji metali ciężkich z wybranych materiałów odpadowych pochodzących z przemysłu hutnictwa cynku i ołowiu, przy wykorzystaniu procesów ekstrakcji i dostosowaniu odpowiednich parametrów procesowych”. W związku z tym doktorantka wykonała testy wymywania wybranych metali: Pb, Zn, Cu, Fe (z próbek żużla) oraz Pb, Zn i Cd (z próbek OSADu) metodą ekstrakcji w układzie ciało stałe - ciecz. Wymywanie prowadzono za pomocą czynników kwasowych, kompleksujących oraz obojętnych i zasadowych. Po czym badano wpływ stężenia czynnika ekstrahującego, wielkości uziarnienia, stosunku ciała stałego do cieczy (S/L), temperatury i czasu trwania procesu, krotności ekstrakcji oraz pH czynnika ekstrahującego na wymywanie poszczególnych metali z badanych próbek.

Pośród czynników kwasowych służących do wymywania metali z odpadów wytypowano: HNO_3 , HCl i CH_3COOH (grupa I). Badania wykazały, że zastosowanie 1,5 M HCl skutkowało wysokimi wartościami sumarycznego usunięcia metali z żużla KPO (~ 80%), a dla OSADu najlepszym czynnikiem był 1,5 M HNO_3 . W przypadku zastosowania kwasu octowego nie zaobserwowano wyraźnego wpływu stężenia tego kwasu na proces wymywania metali z próbek. Wykazano, że skuteczność wymywania wzrasta wraz z rozdrobnieniem materiału, ale tylko w przypadku kwasów nieorganicznych. Określono, że optymalny dla kwasowych czynników ługujących stosunek ciała stałego do cieczy (S/L) wynosi 1/100. Przebadano wpływ temperatury na efektywność usuwania metali i zaobserwowano, że jej wzrost wpływa znacząco na wydajność procesu tylko w przypadku ługowania żużli za pomocą HCl . Wykazano, że jednokrotne prowadzenie ekstrakcji wybranymi kwasami wymywa metale z wystarczającą wydajnością, a czas tego procesu powinien wynosić 6 godzin.

Kolejną grupą czynników ługujących były związki kompleksowe: sól disodowa kwasu etylenodiaminatetraoctowego (Na_2EDTA), sól disodowa kwasu nitrylotrioctowego (Na_2NTA) oraz kwas cytrynowy (grupa II). Badania wykazały, że zastosowanie 0,05 M Na_2EDTA , 0,05 M kwasu cytrynowego oraz 0,01 M Na_2NTA niemal całkowicie usuwa Pb z próbek żużli. W przypadku pozostałych metali efektywność ich separacji przyjmowała o wiele niższe wartości. Zaobserwowano

również względnie stałą selektywność procesu, niezależną od stężenia zastosowanego czynnika kompleksującego. Bardzo istotnym badaniem było określenie wpływu pH na właściwości kompleksujące czynnika chelatującego, ponieważ odczyn roztworu determinuje zarówno stopień jonizacji grup funkcyjnych chelatora, jak i formę chemiczną metalu oraz jego zdolność do tworzenia trwałego kompleksu. Doktorantka wykazała, że najwyższą wydajność wmywania metali za pomocą Na_2EDTA uzyskano przy $\text{pH} = 4$, a w przypadku Na_2NTA , przy $\text{pH} = 5$. Natomiast w obecności kwasu cytrynowego zaobserwowano wysoką zmienność efektywności usuwania metali, przez co niemożliwe było jednoznaczne określenie wartości pH, przy którym należy prowadzić ten proces. Największe wartości stopnia wmywania metali uzyskano dla próbek żużli KPO ($\text{pH} = 2$). Wykazano, że bez względu na zastosowany związek kompleksujący, sumaryczna wydajność wmywania wzrastała wraz z rozdrobnieniem materiału. Określono, że optymalny dla wszystkich czynników chelatujących stosunek ciała stałego do cieczy (S/L) powinien wynosić 1/200. Wykazano, że wzrost temperatury obniża efektywność usuwania metali z żużli i OSADu za pomocą kwasu cytrynowego, natomiast nie ma wpływu na pozostałe związki kompleksujące. Ponadto zastosowanie wielokrotnej ekstrakcji nie wpływa znacząco na stopień wmywania metali z próbek. Badając czas wmywania metali z próbek zaobserwowano, że proces ich usuwania jest charakterystyczny dla każdego czynnika chelatującego i wynosi od 15 do 360 minut.

W ostatniej badanej grupie czynników ługujących (grupa III) znalazły się: NaOH (czynnik zasadowy) oraz NaCl i $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (czynniki obojętne). Doktorantka wykazała, że zastosowanie 0,25 M wodorotlenku sodowego do usuwania ołowiu pozwoliło uzyskać 100% (dla KPO) oraz 80% (dla KPO SON) wmycia tego pierwiastka z żużli. Zwiększenie stężenia NaOH do 0,5 M umożliwiło wyestrahowanie 70% Pb i 55% Zn z próbek OSADu. Natomiast zastosowanie octanu amonu w procesie ługowania pozwoliło na dość skuteczne wmycie takich metali, jak: Pb (30 – 65%) z żużli, Cu (25 – 30%) z KPO oraz ~ 90% Cd i ~ 80% Zn z OSADu, a stopień usunięcia wzrastał wraz ze stężeniem czynnika ługującego. W pracy wykazano, że wraz ze wzrostem rozdrobnienia próbki, wzrasta skuteczność wmywania za pomocą NaOH i $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Zbadano stosunek ciała stałego do cieczy (S/L), który dla zasadowych i obojętnych czynników ługujących wynosił 1/100. Wykazano, że wzrost temperatury ekstrakcji oraz jej krotność i czas praktycznie nie wpływają na efektywność procesu usuwania metali z próbek.

Omówione powyżej badania i wynikające z nich wnioski pozwoliły na osiągnięcie przez doktorantkę kolejnego celu częściowego, którym było „wykazanie zależności między właściwościami materiałów, a otrzymanymi wynikami stopnia usunięcia wybranych metali ciężkich”.

Ostatnim celem szczegółowym badań było „określenie możliwości koncentracji wmytych metali ciężkich po procesach ekstrakcyjnych z roztworów ługujących, poprzez zastosowanie innych technik

np. membranowych technik ciśnieniowych”. Do osiągnięcia tego celu doktorantka wytypowała nanofiltrację (NF), która jest techniką wykorzystywaną m.in. do separacji jonów dwu- i wielowartościowych jonów metali. Następnie bardzo trafnie dobrała membranę z poliamidu, którego cechą jest wysoka odporność chemiczna. Zmierzyła potencjał zeta, który w zakresie $\text{pH}=2-11$ charakteryzował się ujemnym ładunkiem powierzchniowym. Proces NF prowadzono dla wybranych roztworów poekstrakcyjnych powstałych w układzie statycznym, zawierających duże stężenia jonów metali oraz przy różnych wartościach pH . Badając próbki pochodzące z ługowania metali kwasami (HCl , HNO_3) oraz NaOH zaobserwowano, że przy $\text{pH} = 8$ osiągane są największe wartości współczynnika odrzucenia (ponad 90%). Natomiast w przypadku próbek roztworów po ługowaniu czynnikami kompleksującymi, współczynniki retencji poszczególnych metali przyjmowały wartości od 93 do 98% w całym zakresie pH . Przeprowadzone badania udowodniły, że NF jest niezwykle efektywną metodą do ewentualnego zatężenia metali ciężkich w roztworach poekstrakcyjnych. Zastosowanie odpowiednich parametrów procesowych (pH nadawy) pozwala na uzyskanie zarówno wysokiej skuteczności, jak i względnej selektywności rozdziału metali.

W przedstawionej do recenzji pracy Pani mgr. inż. Milena Nocoń zrealizowała założone w pracy cele oraz udowodniła postawione przez siebie hipotezy badawcze. Doktorantka wykazała się umiejętnością planowania i prowadzenia badań, doboru metod badawczych, analizy wyników i krytycznego spojrzenia na rezultaty badawcze. Wyniki uzyskane podczas badań zostały skonfrontowane z pracami innych badaczy.

Odzysk metali z odpadów powstających w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie” - takich jak szlamy (z pieca szybowego), czy pyły (zbierające się w odpylaczach tkaninowych) - polega na ich zawracaniu do procesu technologicznego. Materiały odpadowe pochodzące z tego zakładu stanowiły przedmiot badań samej huty (prace nad odzyskiem metali z pyłów i osadów z wykorzystaniem ekstrakcji kwasowej i wymiany jonowej), jak i pracowników Politechniki Śląskiej. Ponadto w ostatnich latach huta prowadziła projekt badawczo-rozwojowy pt. „Innowacyjna technologia odzysku germanu ze stopu polimetalicznego powstającego w procesie rektyfikacji cynku”.

Tematyka ocenianej rozprawy doktorskiej porusza bardzo ważne zagadnienia z punktu ochrony środowiska i ekonomii. Doktorantka podjęła się przeprowadzenia bardzo dużej liczby badań pozwalających na określenie możliwości ekstrakcji metali ciężkich z żużła (pochodzącego z krótkiego pieca obrotowego wydziału rafinacji ołowiu, a także składowiska odpadów niebezpiecznych) oraz osadu poneutralizacyjnego (z zakładowej oczyszczalni ścieków huty). W tym celu przeprowadziła szereg badań podstawowych, które kompleksowo opisywały zarówno materiał badawczy, jak i otrzymane próbki. Podsumowując można stwierdzić, że otrzymane rezultaty badań,

a w szczególności wnioski mogą być wykorzystane przez twórców nowych rozwiązań technologicznych dla przemysłu metali nieżelaznych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Mileny Nocoń zawiera również wykaz działalności naukowej, na który składa się 5 współautorskich publikacji w artykułach z listy filadelfijskiej, 4 rozdziały w monografiach oraz 3 publikacje konferencyjne, 2 referaty na konferencjach krajowych oraz 4 postery na konferencjach krajowych oraz zagranicznych, w tym 2 nagrodzone i wyróżnione. Warty podkreślenia jest również udział Doktorantki, jako wykonawcy w 3 projektach badawczych. Przedstawiony w pracy dorobek naukowy świadczy o tym, że Doktorantka wykazała się dobrą znajomością stanu zagadnienia i ogólną wiedzą teoretyczną w dyscyplinie Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka oraz wykazała się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

3. Uwagi krytyczne

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Mileny Nicoń opisuje badania nad separacją metali z odpadów hutniczych (żużla i osadu poneutralizacyjnego) oraz wskazuje możliwość odzysku wybranych metali ciężkich metodą hydrometalurgiczną.

Pod względem edytorskim rozprawa została opracowana przez Doktorantkę bardzo starannie, ale zdarzają się literówki oraz błędy interpunkcyjne. Rozprawa doktorska została napisana poprawną polszczyzną, a w części eksperymentalnej Autorka operuje bardzo dojrzałymi stwierdzeniami. Na uwagę zasługują również odnośniki literaturowe, występujące w trakcie prezentowania wyników oraz ich omawiania. Jednakże z powodu obszernej treści rozprawy Doktorantka nie uniknęła drobnych błędów, które w żadnym stopniu nie umniejszają wartości całej dysertacji.

Uwagi do pracy:

- 1) str. 7 - Rozdział III – od podpunktu 2.2.5 są błędy w numeracji kolejnych części tego rozdziału;
- 2) str. 25 - Podpunkt 4.3.2. – czy w równaniu (4) nie powinno być skrótu logarytmu naturalnego?
- 3) str. 25 - Podpunkt 4.4.1 – „wymiana jonu H_3O^+ (protonu)” sugeruje, że H_3O^+ i proton to te same cząstki, a tak nie jest;
- 4) str. 52 - w podpunkcie 2.1.1. Autorka napisała: „Roztarty OSAD został dodatkowo przesiany przez sito o wielkości oczek $< 0,06$ mm, podobnie jak opisane powyżej próbki żużli”. Natomiast w podpunkcie 2.1.3. (str.53): „Próbka OSADu nie była przesiewana z uwagi na w miarę jednorodny charakter”. Proszę o wyjaśnienie, co się wydarzyło;
- 5) str. 56 - próbki wirówkowe o pojemności 85 ml. Czy jest to poprawna jednostka objętości?
- 6) Str. 57 - Rysunek II.4 – takie same błędy jak wyżej;

- 7) Str. 59 – powtórzenie zdań: „Ciecz znad osadu pobierana była za pomocą strzykawki zaopatrzonej w mikrofiltracyjny filtr nastrzykawkowy o wielkości porów $0,45\ \mu\text{m}$, po czym $20\ \text{cm}^3$ takiego roztworu odpipetowywano do plastikowego pojemnika i zakwaszano $2\ \text{cm}^3$ stężonego HNO_3 . Odfiltrowany roztwór był następnie pipetowany do plastikowego pojemnika w ilościach $20\ \text{cm}^3$ i zakwaszany $2\ \text{cm}^3$ stężonego kwasu HNO_3 .”
- 8) Str. 77 – złe oznaczenie rysunku w zdaniu: „Dla przykładowego mikroobszaru (Rys. 7) i punktów 1 oraz 2 stwierdzono obecność takich metali jak Fe, Zn oraz Sn w znacznych ilościach (nie mniej niż 12,3%), a także obecność innych metali o znacznie mniejszej zawartości, jak Mg oraz Al”;

4. Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Mileny Nocoń pt. „pt. „Badanie procesu ekstrakcji metali ciężkich z odpadów pochodzących z hutnictwa cynku i ołowiu” spełnia warunki określone w art. w art. 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018r. (Dz. U. z 2023 r., poz. 742). Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie mgr inż. Mileny Nocoń do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Podpisała Beata Fryczkowska