

dr hab. Janina Piekutin prof. PB
Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku
ul. Wiejska 45 a
15-315 Białystok

Białystok, 23.05.201925r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Mileny NOCOŃ

zatytułowanej:

***BADANIE PROCESU EKSTRAKCJI METALI CIĘŻKICH Z ODPADÓW
POCHODZĄCYCH Z HUTNICTWA CYNKU I OŁOWIU***

wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Ireny Korus

Podstawa: *Uchwała Rady Dyscypliny Naukowej Inżynierii Środowiska, Górnictwo i Energetyka, Politechniki Śląskiej z dnia 24 kwietnia 2025 oraz stosowne pismo RIE-BD.512.20.2025 Pana Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Inżynierii Środowiska, Górnictwo i Energetyka prof. dr hab. Krzysztofa Labusa z dnia 28 kwietnia 2025 r.*

Podstawa prawna: *zgodność z elementami uwzględnionymi w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. : 2021 r., poz. 478 z późn. zm.).*

Przedłożona do recenzji rozprawa została wykonana w Katedrze Inżynierii Wody i Ścieków na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechniki Śląskiej pod kierunkiem dr hab. inż. Ireny Korus specjalistki w zakresie procesów adsorpcji, technologii oczyszczania wody i ścieków, procesów membranowych czy ekstrakcji jonów metali ciężkich ze stałych odpadów przemysłowych

Dokonując recenzji pracy doktorskiej brano pod uwagę przede wszystkim:
(i) oryginalność badań i ich nowatorski charakter, (ii) trafność wyboru problemu

badawczego, (iii) metodologię, (iv) dobór wykorzystanych metod i technik badawczych, a także (v) poprawność interpretacji wyników oraz ich dyskusji z uwzględnieniem aktualnego stanu wiedzy. Istotny, aczkolwiek dodatkowy, aspekt oceny to osiągnięcia naukowe Doktorantki.

Podjęcie tematu pracy doktorskiej związanej z możliwości pozyskiwania metali ciężkich, przy jednoczesnym zmniejszeniu gromadzonych odpadów zgodnie z koncepcją gospodarki cyrkularnej uważam za niezwykle istotne z punktu widzenia rozwoju współczesnych technologii i dbałości o środowisko naturalne, a także kurczących się zasobów surowców kopalnych oraz rosnących cen energii. Recykling produktów ubocznych procesu wytwarzania metali jest działaniem wnoszącym swój wkład zarówno w ochronę środowiska, jak i w efektywność samego procesu metalurgicznego. Zatem, zgodnie z tą strategią, niezwykle cenne i istotne stają się działania pod kątem możliwości odzysku metali, ale także zidentyfikowanie metody ich odzysku, umożliwiające bardziej efektywne i przyjazne dla środowiska zastosowanie metod, technologii odzysku przy zachowaniu opłacalności.

Kluczowe zagadnienia z wyżej wspomnianego obszaru, a w szczególności zbadanie *procesu ekstrakcji metali ciężkich z odpadów pochodzących z hutnictwa cynku i ołowiu* oraz ocena skuteczności procesu pozwalająca na przekształcenie odpadów w surowce wtórne, które będzie można ponownie bezpośrednio wprowadzić do obiegu gospodarczego stanowi domenę ewaluowanej dysertacji doktorskiej, co świadczy pośrednio o aktualności problemu badawczego, jak i umiejętności doboru tematyki badawczej.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Oceniana rozprawa doktorska została przedstawiona na **167** stronach maszynopisu w języku polskim. Dodatkowo, Doktorantka w pracy zaprezentowała 14 tabel i 69 rysunków. Pełen tytuł osiągnięcia naukowego zdefiniowanego przez Doktorantkę brzmi: ***BADANIE PROCESU EKSTRAKCJI METALI CIĘŻKICH Z ODPADÓW POCHODZĄCYCH Z HUTNICTWA CYNKU I OŁOWIU***. Został on sformułowany poprawnie (choć jest według

recenzenta nieco (zbyt ogólny) chociaż w pełni odnosi się do prezentowanych w rozprawie wyników badań i całego zawartego w niej materiału naukowego.

Rozprawę doktorską otwiera Spis treści, kolejno Autorka zamieściła Spis symboli i skrótów. Dalsza część pracy to: Wstęp oraz Przegląd piśmiennictwa. Kolejno, Pani mgr inż. Milena Nocoń uwzględniła: Cel pracy, Część doświadczalną, Wyniki i dyskusję oraz Podsumowanie i Wnioski. Pracę domyka: Spis tabel, Spis rysunków, Spis załączników, Bibliografia, Streszczenie i Abstract tj. streszczenie w języku angielskim oraz spis Dorobku naukowego Doktorantki.

Przedstawione przez Panią mgr inż. Milenę Nocoń elementy pracy są poprawnie ułożone i oznaczone, umożliwiając czytelnikowi właściwą orientację oraz przebrnięcie przez materiał badawczy w niej zawarty.

W części literaturowej dysertacji doktorskiej, Pani mgr inż. Milena Nocoń zaprezentowała jeden główny rozdział podzielony na 6 podrozdziałów: (i) Wstęp, (ii) Hutnictwo cynku i ołowiu, (iii) Charakterystyka wybranych związków metali ciężkich, (iv) Proces separacji, (v) Obróbka roztworów poekstrakcyjnych oraz (vi) Mineralizacja.

W teŹe części Doktorantka nawiązała do 136 pozycji bibliograficznych, opublikowanych głównie w uznanych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej. Dla lepszego zrozumienia przez czytelnika podjętej tematyki szkoda, że Autorka nie uwzględniła jakichś ciekawych rysunków lub tabel porównawczych. Z pewnością stanowiłoby to ciekawe podsumowanie niektórych podjętych przez Autorkę kwestii.

Dokonana analiza literaturowa była główną podstawą do zdefiniowania celu naukowego pracy. W ramach rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Milena Nocoń podjęła próbę separacji wybranych metali ciężkich (takich jak Pb, Zn, Cu, Fe, Cd) z odpadów metalurgicznych z zastosowaniem prostej metody ekstrakcji ciało stałe – ciecz oraz oceniała skuteczności procesu. W ramach dysertacji doktorskiej Autorka sformułowała 3 tezy badawcze dla których wyznaczyła szczegółowe cele badawcze: (i) Charakterystyka badanych materiałów odpadowych, (ii) 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, (iii) Wykazanie zależności między właściwościami materiałów, a otrzymanymi wynikami stopnia usunięcia wybranych metali ciężkich, (iv) Określenie możliwości koncentracji wymytych metali ciężkich po procesach ekstrakcyjnych z roztworów ługujących, poprzez zastosowanie innych technik np. membranowych technik ciśnieniowych. Wskazane przez Panią mgr inż. Milenę Nocoń cele/tezy są ambitne, a zrealizowane przez Doktorantkę badania w pełni potwierdzają, że zostały one osiągnięte.

W ramach pierwszego celu szczegółowego Doktorantka wybrała do badań materiał/odpady wytwarzane w przemyśle metali nieżelaznych które spełniały następujące kryteria: musiały być odpadem i źródłem metali ciężkich, próbki miały być z dwóch różnych materiałów, miały być stałe oraz wykazywać stabilną formę i skład. Wymagania te spełniły żużle z procesu produkcyjnego ze Składowiska Odpadów Niebezpiecznych i osad poneutralizacyjny. Pani mgr inż. Marlena Nocoń dokonała analizy składu pierwiastkowego zastosowanego odpadu hutniczego za pomocą metod: obrazowania SEM, mikroanalizy rentgenowskiej EDS, ASA i analizy fazowej. Kolejnym drugim celem był proces mineralizacji, ekstrakcji sekwencyjnej metodą BCR, ocena pod kątem mineralogicznego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), ekstrakcja statyczna i dynamiczna (w kolumnie ekstrakcyjnej). Doktorantka określiła wpływ zmiany wartości wybranych parametrów procesu na wydajność wymywania metali z badanych próbek oraz badała rodzaj i stężenie czynnika ługującego, wpływ czynnika ekstrahującego i krotność prowadzenia ekstrakcji na wydajność wymywania metali z próbek żużli KPO i KPO SON oraz próbka OSADu. A także zbadala wpływ pH czynnika ługującego (dla niektórych czynników), wielkość uziarnienia próbek żużli, stosunek ciała stałego (S) do cieczy (L) S/L, oraz znaczenie czasu, temperatury na wydajność procesu ekstrakcji. Badania te doktorantka prowadziła w skali laboratoryjnej. Ważnym punktem tejże koncepcji była optymalizacja warunków procesu którego tutaj nie mogłam znaleźć analizy statystycznej wykorzystywanej do modelowania i optymalizacji procesów.

Kolejny krok polegał na badaniach związanych z właściwościami fizykochemicznymi badanych próbek, wykonano podstawowe badania cech fizycznych jak oznaczenie pH, zawartości wilgoci oraz straty prażenia. Doktorantka przeprowadziła analizę dyfrakcji

rentgenowskiej XRD która wykazała, że wszystkie badane próbki różniły się pod względem występujących w nich form występowania metali (specjacja metali). Jest to bardzo ważne ze względu na stabilność i mobilność związanych pierwiastków metalicznych w wyniku wtórnych przemian związanych z wietrzeniem.

W obu próbkach żużli wykazano obecność związków z grupy tlenków, siarczków, krzemianów, a także bertolidów i wtrąceń metalicznych. Tutaj również zostało zbadane wpływ uziarnienie na proces wymywania metali z próbek badawczych. Dla próbki OSADu wszystkie występujące formy były związkami zawierającymi ołów.

Ostatnim celem było uzyskanie danych związanych z zateżnieniem próbki odzyskanych metali. Do dalszego zateżniania metali w uzyskanych metodą ekstrakcji roztworach zastosowano proces nanofiltracji (NF) z dobraną membraną. Autorkę, domyka tu cały proces odzysku metali.

Uważam, że Doktorantka dobrze zaplanowała badania uwzględnione w ramach recenzowanej dysertacji doktorskiej, a wykorzystany szereg różnorodnych metod badawczych i technik pomiarowych jest właściwy i w pełni uzasadniony. W każdym przypadku Doktorantka wykazała się dużą wnikliwością i dbaniem o szczegóły przeprowadzonych badań.

Przechodząc do oceny badań własnych Doktorantki, zaprezentowanych w rozdziale trzecim, chciałabym podkreślić dojrzałość naukową Autorki, która wynika z analizy wykorzystanego materiału badawczego. Całość zawartej w dysertacji treść została przedstawiona przystępnie i z dużą starannością. Zaprezentowane na wykresach i w tabelach wyniki są rzetelnie opracowane i starannie zaprezentowane. Na szczególną uwagę zasługuje sposób prezentowania wyników badań — wyniki prezentowane są wraz z podaniem niepewności i mają w większości prawidłową liczbę miejsc znaczących. W tej części pracy jest szerokie rozeznania aktualnego stanu wiedzy i porównania uzyskanych przez Doktorantkę wyników z podobnymi pracami już dostępnymi w literaturze przedmiotu.

Na podstawie przeprowadzonych badań Pani mgr inż. Milenie Nocoń udało się wykazać zmianę parametrów procesowych takich jak stężenie, pH czynnika ługującego, wielkość frakcji żużli, stosunek S/L, krotność prowadzenia procesu, temperatura i czas. Wszystkie

badane parametry znacząco wpływały na wydajność wmywania uzyskaną dla danego zastosowanego czynnika. Stężenie (tak samo jak pH w przypadku czynników kompleksujących) okazało się być istotnym parametrem wpływającym na wydajność procesu wmywania, a tym samym istotnie wpływało na selektywność metody. Zauważalna jest ogólnie wyraźna tendencja wzrostu wydajności wmywania wraz ze zmniejszającą się frakcją uziarnienia. Zmiana wartości S/L również w dużym stopniu wpływała na wydajność procesu wmywania. Stosunek 1/100 okazał się być optymalny dla badanych przypadków. Dwukrotne przeprowadzenie procesu ekstrakcji przy ponownym użyciu świeżego czynnika ługującego było niesatysfakcjonujące dla żadnego z badanych przypadków. W wyniku przeprowadzonych testów stwierdzono, że uzyskanie stanu równowagi wmywania poszczególnych metali zależy od rodzaju metalu, rodzaju materiału poddawanego obróbce oraz stosowanego czynnika ługującego. Ponadto stwierdzono, że w każdym przypadku nastąpiło ustalenie stanu równowagi i następowało ono względnie szybko we wszystkich przeprowadzonych testach (nie dłużej niż w ciągu 360 min). Stwierdzono, że metalem, który najszybciej ulegał prawie całkowitemu wymyciu był Pb, podczas gdy całkowite wymycie pozostałych metali wymagało nieco dłuższego czasu, zwłaszcza w przypadku próbek żużli wmywanych czynnikami zasadowymi/obojętnymi i kwasowymi. Przeprowadzona powtórna analiza chemiczna, rentgenograficzna, termiczna i mikroskopowa oraz ilościowa analiza fazowa reprezentatywnych próbek żużli po ekstrakcji i roztworów po ekstrakcji była dowodem na powodzenie prowadzonych badań.

Kolejnym badanym aspektem był proces nanofiltracji ten etap pracy przedstawił możliwości dalszej obróbki otrzymanych roztworów poekstrakcyjnych. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że nanofiltracja jest niezwykle efektywną metodą do ewentualnego zatężenia metali ciężkich w roztworach poekstrakcyjnych, przy zastosowaniu odpowiednich parametrów procesowych (w tym pH nadawy), możliwe jest uzyskanie zarówno wysokiej skuteczności, jak też względnej selektywności rozdziału metali.

Podsumowując, wyniki badań uzyskane w trakcie realizowanej rozprawy doktorskiej potwierdziły słuszność użycia metody ekstrakcji ciało stałe-ciecz w celach efektywnej separacji metali ciężkich z badanych odpadów. Doktorantka potwierdziła, że przy

odpowiednim dostosowaniu parametrów procesowych możliwe jest sterowanie wydajnościami procesu, a także jego selektywnością.

Podsumowując chciałabym w tym miejscu jeszcze raz podkreślić, że praca została zredagowana poprawnie, a cele postawione przez Doktorantkę zostały w pełni osiągnięte.

Dysertacja doktorska zawiera nieliczne błędy edytorskie i stylistyczne (brak znaków interpunkcyjnych, literówki, podwójne spacje etc.), które nie umniejszają wartości merytorycznej prezentowanych rezultatów.

Pozwolę sobie przytoczyć wybrane tylko uchybienia lub niepoprawne sformułowania czy drobne uwagi:

- brak niektórych skrótów w spisie (np. Na_2EDTA)
- brak tabeli, w rozdziale 2.2.5 która została umieszczona w następnym podrozdziale str.110
- błąd w numeracji podrozdziałów który ciągnie się od str.110 do strony 129.

Wyżej wymienione uwagi są jedynie drobnymi sugestiami i proszę, aby Doktorantka nie ustosunkowywała się do nich podczas publicznej obrony. Ponadto, pozwolę sobie w tym miejscu wskazać kilka kwestii dyskusyjnych czy problematycznych, a wynikają one z obowiązków recenzenta i dają pośrednio dowód na zapoznanie się z pracą:

- tabela III.5 i III.6 prezentują zawartość masową całkowitą badanych metali, jakie czynniki wpływają, że pewna granulacja ma najwyższe stężenie dla danego metalu i jak to się ma do całkowitego stężenia w próbce
- czy żużle po ekstrakcji są jeszcze przydatne do wykorzystania jako materiał budowlany czy też innego dalszego zagospodarowania?,
- jaka jest opłacalność odzysku metali, która badana metoda jest najtańsza pod względem użytych surowców (związków chemicznych), rodzaju aparatury, a także zużycia energii i na koniec jeszcze pytanie - skąd zainteresowanie takim właśnie odpadami, które Pani wykorzystwała w pracy? Czy to kwestia przypadku czy może jakiejs współpracy.

Merytoryczna ocena rozdziałów rozprawy doktorskiej zawierającej wyniki badań i dyskusje wypada w pełni pozytywnie. Szerokie spektrum tematyczne zagadnień

prezentowane w dysertacji oraz uzyskane nowe jakościowe wyniki świadczą o dojrzałości naukowej i obszernej wiedzy doktorantki

Wyniki uzyskane w ramach realizacji badań własnych przedłożonej pracy, uważam za interesujące i pod względem naukowym stanowiące wartościowy materiał, będący wkładem do literatury przedmiotu. Autorce, mgr inż. Milenie Nicoń udało się zrealizować szczegółowe cele rozprawy doktorskiej. Podjęta tematyka pracy jest nowatorska i podyktowana zapotrzebowaniem rynku na ogranicza do minimum zużycie surowców i wytwarzanie odpadów. Reasumując, oceniana dysertacja zawiera informacje dotyczące nowych danych, które wcześniej nie zostały opisane w literaturze. Wykonany przez Doktorantkę szeroki wachlarz badań doświadczalnych wymagał dobrego przygotowania teoretycznego i eksperymentalnego. Tematyka pracy jest nowatorska, część doświadczalna została dobrze zaplanowana, wyniki zinterpretowane poprawnie, a cele pracy doktorskiej zostały w pełni zrealizowane. Rozprawa mgr inż. Mileny Nocoń zawiera bogaty, solidny i wartościowy materiał doświadczalny.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z artykułem 18 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym. Wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynierii Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr inż. Mileny Nocoń do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

Martyna Piekut