



dr hab. inż. Katarzyna Bielicka-Daszkiewicz

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3722,

e-mail: Katarzyna.Bielicka-Daszkiewicz@put.poznan.pl

Poznań 20.02.2023r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

„Opracowanie technologii kompleksowego zagospodarowania odpadów z produkcji i stosowania sody. Nowe materiały z wapna posodowego”

wykonanej przez mgr Małgorzatę Olejarczyk

***Podstawa:** Uchwała Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu z dnia 28 października 2022r. oraz pismo Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu z dnia 5 stycznia 2023r.*

***Podstawa prawna:** Ustawa z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*

Przedstawiona do recenzji praca została wykonana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” MNiSW w ramach współpracy pomiędzy Przedsiębiorstwem Budowlanym „Waciński”, a Wydziałem Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. UAM dr hab. Iwony Rykowskiej jako Promotora oraz prof. UAM dr hab. Włodzimierza Urbaniaka jako Opiekuna Pomocniczego. Praca została wykonana w ramach szerszego projektu związanego z wprowadzaniem koncepcji Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. Koncepcja ta zakłada maksymalne wykorzystanie produktów odpadowych powstających w różnych gałęziach przemysłu. Jednym z elementów wpisujących się w założenia tej koncepcji są badania związane ze scharakteryzowaniem oraz wykorzystaniem odpadów powstających w procesie otrzymywania sody kalcynowanej metodą Solvay’a.

Przedstawiona do recenzji praca zredagowana jest w sposób klasyczny, praca zawiera część literaturową (40 stron), określony jest cel pracy, następnie część badawcza (60 stron) zawierająca opis materiałów stosowanych do badań, wykorzystaną aparaturę, przeprowadzone badania, podsumowanie i wnioski, spis rysunków i tabel, spis literatury, streszczenie w języku

polskim i angielskim oraz dorobek naukowy Doktorantki. Konstrukcja pracy nie budzi zastrzeżeń, natomiast w całym tekście są liczne błędy edytorskie, już w spisie treści jest cały fragment zbędnego tekstu. Występują liczne tzw. literówki, niewłaściwie podawane są odnośniki literaturowe, często błędne (np. odnośnik [55] podaje Autorka powołując się na polskie przepisy, a podawany artykuł dotyczy zupełnie innych badań). Niewłaściwy jest również sposób podawania literatury, zdecydowanie zbyt dużo jest odnośników do stron internetowych. Często opis pozycji literaturowych jest niepełny i nie można znaleźć danego źródła. (np. odnośnik [8], [9], [23], [26], [61], [63] i wiele innych). W pozycjach literaturowych konsekwentnie podawane są tylko nazwiska autorów (i to nie zawsze), nie ma nigdzie imion, czy choćby inicjałów, co też może być istotne w odnalezieniu niektórych pozycji. Dużo jest odnośników do artykułów znalezionych na stronach internetowych czasopism, jest to oczywisty sposób dostępu do literatury, jednak w przypadku korzystania z artykułu znalezionej tą drogą cytowanie powinno zawierać autorów, tytuł artykułu, tytuł czasopisma, rok wydania, numer voluminu i stron, a nie link do strony na której został odnaleziony. Za bardzo niewłaściwe w opracowaniu rozprawy doktorskiej uważam korzystanie oraz cytowanie takich źródeł jak wikipedia, czy materiały dydaktyczne dla studentów, które również podawane są niewłaściwie, często bez autora, za to z odnośnikiem np. do docplayera, czy slideplayera. Na tym poziomie prac badawczych Autorka mogła się wysilić na dotarcie do bardziej rzetelnych źródeł literaturowych.

Ocena merytoryczna pracy

Od strony merytorycznej, część literaturowa napisana jest dobrze, zawiera najważniejsze informacje związane z problemami badawczymi opisanymi w części doświadczalnej. W tej części Autorka zwięźle przedstawia zagadnienia związane z przemysłem sodowym, wykorzystaniem produktów tego przemysłu oraz sposobami zagospodarowania odpadów. Osobno omówiony został problem usuwania zanieczyszczeń związkami fluoru oraz proces adsorpcji i jego wykorzystanie w usuwaniu różnego rodzaju zanieczyszczeń. Część ta również zawiera wiele pomyłek edytorskich, a podawanie co oznacza skrót pH (w wykazie skrótów i akronimów) oraz informacja, że 0,1mm to 100 mikrometrów uważam za zbędne w pracy doktorskiej będącej pracą naukową wykonywaną w ramach Dyscypliny Nauki Chemiczne. W pracy pisanej w języku polskim jako symbol jednostki objętości 1 litra stosuje się małą literę „l”, a nie dużą „L”, ten błąd w pracy wielokrotnie się powtarza. Do tego fragmentu

pracy mam pytanie, czy przeglądając literaturę związaną z usuwaniem zanieczyszczeń fluorkowych Autorka spotkała się również z metodami ekstrakcyjnymi stosowanymi do usuwania tego rodzaju zanieczyszczeń?

Część badawcza opisuje szeroko zaplanowane badania związane z wykorzystaniem materiałów będących odpadami w procesie otrzymywania oraz zastosowania sody. Ten obszar badań jest bardzo ważny i ciekawy, wpisuje się w istotną koncepcję Gospodarki o Obiegu Zamkniętym oraz technologię maksymalnego wykorzystania odpadów. Doktorantka wykorzystwała trzy różne rodzaje odpadów zawierających tzw. wapno posodowe, było to wapno posodowe z oczyszczania solanki, z produkcji mleka wapiennego oraz wapno posodowe z klarownika. W celu szerokiego scharakteryzowania badanych materiałów Doktorantka wykorzystwała liczne metody fizyko-chemiczne pozwalające oznaczyć takie wielkości jak wartość pH, przewodność elektrolityczna roztworów, zawartość jonów chlorkowych, zawartość wapnia oraz rozpuszczalnych soli. Oznaczona została również powierzchnia właściwa, zastosowano dyfrakcję rentgenowską oraz obrazowanie za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Wykorzystane techniki opisane są dobrze, podany jest sprzęt na którym wykonywano dane pomiary oraz wzory z których korzystano obliczając poszczególne parametry. Podawane wzory powinny być ponumerowane, wówczas łatwiej jest się do nich odnosić w tekście. Wątpliwości budzi wzór na zawartość wapnia w próbce (str. 49) czy mają sens umieszczone w nim przeliczniki? ($0,001 \cdot 1000$). Również podawane stężenia roztworów wzorcowych (rozdział 4.2.7) zawierają błędy. Prosiłabym o wyjaśnienie stwierdzenia: „powierzchnia właściwa BET” oraz w jakich jednostkach było podawane ciśnienie względne stosowane w tym pomiarze. W części badawczej brakuje spisu stosowanych odczynników, oraz stężeń większości stosowanych roztworów.

W spisie symboli znalazł się symbol n jako ilość pomiarów, natomiast w opisie wyników rzadko pojawia się informacja na podstawie ilu prób, czy powtórzeń pomiarów otrzymano dane wyniki oraz odchylenie standardowe. Np. Tabela 2, 5, 7.

W trakcie lektury przedstawionej pracy pojawiły się następujące pytania:

Rozdział 5.1.3 Autorka stwierdza: *Jony chlorkowe obecne w wapnie posodowym są jednym z głównych, dobrze rozpuszczalnych zanieczyszczeń obecnych w wapnie posodowym*” Czy same jony chlorkowe są rozpuszczalne?

Tabela 4. Przedstawione wyniki wykazują bardzo duży rozrzut, prosiłabym o wyjaśnienie z czego może wynikać ten rozrzut (występuje nie dla wszystkich postaci WP). Czy była stosowana inna technika analityczna w tych oznaczeniach oraz czy były przeprowadzone oznaczenia na próbkach wzorcowych, jeżeli tak to w jakim zakresie stężeń?

Rozdział 5.1.4 Jest tam następujące zdanie: „... w wapnie posodowym pochodzącym z oczyszczania solanki głównym składnikiem rozpuszczalnym jest chlorek sodu, natomiast w WP z klarownika jest to chlorek sodu.” Czy mogę prosić o wyjaśnienie tej informacji? Dalej pod Tabelą 5 jest istotna informacja, że okres składowania WP „istotnie wpływa na zawartość soli rozpuszczalnych.” Czy były prowadzone badania w tym zakresie (dla jakich przedziałów czasowych) i czy Doktorantka dysponuje wynikami potwierdzającymi powyższe stwierdzenie?

W dalszej części pracy Doktorantka przedstawiła sposoby wykorzystania wapna posodowego pochodzącego z trzech różnych etapów otrzymywania sody. Uważam tę część pracy za najbardziej istotną z uwagi na możliwość zmniejszenia ilości odpadów, które stanowią problem zarówno z uwagi na konieczność ich gromadzenia, jaki i utylizacji. Drugim bardzo korzystnym efektem tej pracy jest opracowanie nowych materiałów, które mogą znaleźć zastosowanie np. w procesach separacyjnych. Ta część pracy mimo, że bardzo ciekawa opisana jest zbyt zdawkowo, przeprowadzone eksperymenty oraz otrzymane wyniki wymagałyby bardziej szczegółowego opisu oraz bardziej wnikliwej analizy i komentarza. Bardzo ciekawa jest próba otrzymania nowego sorbent z wykorzystaniem wapna posodowego z klarownika oraz szlamu papierniczego. Sorbent ten ma służyć neutralizacji jonów fluorkowych, można więc przypuszczać, że zostały wykonane liczne próby, chociażby dla różnego składu otrzymywanego sorbentu. W pracy nie ma jednak żadnych informacji na ten temat jeżeli chodzi o skład, czy badane metody rozdrobnienia. (Rozdział 6.2, str 72 „na podstawie wielu badanych metod rozdrobnienia szlamu papierniczego”). Proszę o przybliżenie jakie to były metody? Jakie dawały efekty? Otrzymane wyniki przedstawiono tylko w postaci

krótkiego opisu z informacją o optymalnym składzie sorbentu, ale nie ma wyników dla jakich innych składów były prowadzone badania, jakie otrzymano wyniki.

Rysunek 21 Na wykresie brak osi Y i jej opisu, jednostki

Rysunki 24 Co oznaczają wartości 1,6; 4,5 itd., w jakich są jednostkach?

Rozdział 6.2.5 Analiza powierzchni sorbentu przeprowadzona była przy pomocy techniki SEM. Przedstawiono zdjęcia sorbentów przed reakcją z jonami fluoru oraz po reakcji (Rysunek 26). Autorka twierdzi, że nie ma różnicy w morfologii sorbentu przed i po reakcji, jednak zamieszczone zdjęcia różnią się chociażby wielkością cząstek na powierzchni. Proszę o komentarz, czy rzeczywiście te różnice są nieistotne? Na Rysunku 26 przedstawione są dwa zdjęcia oznaczone literą B, trudno więc stwierdzić, czy zamieszczony komentarz jest rzetelny.

Interesujące jest opracowanie nowych spoiw z wykorzystaniem odpadowego wapna posodowego. W pracy przedstawiono 8 mieszanek o różnym składzie, dla których przeprowadzono podstawowe badania polegające głównie na badaniu właściwości mechanicznych tych mieszanek po czasie tzw. „pielęgnacji”, czy Doktorantka może wyjaśnić na czym ta pielęgnacja polegała? Spośród badanych mieszanek jedna z nich (zawierająca mleko wapienne oraz szlam fluorkowy w stosunku 1:1) została wybrana do dalszych badań związanych z usuwaniem zanieczyszczeń fluorkowych, jednak z uwagą, że mieszanka ta nie nadaje się do kruszyw drogowych z uwagi na zbyt małą gęstość nasypową. Czy były prowadzone próby dla innego składu tej mieszanki, np. dla innych proporcji mleka wapiennego do szlamu fluorkowego? Czy wówczas ta gęstość nasypowa ulegała zmianie?

Rozdział 6.4.1 Tabela 11 przedstawia zmiany stężenia jonów fluorkowych wymytych ze szlamu fluorkowego po określonym czasie. Przedstawione wartości Autorka tłumaczy różną szybkością wymiany jonowej oraz współczynnikiem dyfuzji. Czy ten komentarz może być uzupełniony o wartości liczbowe chociażby współczynników dyfuzji oraz czy ten współczynnik się zmienia w tym badanym układzie? Również pojawia się informacja o zmianie współczynnika dyfuzji związanej z różnym usieciowaniem ciała stałego. Czy ta informacja ma zastosowanie w konkretnym układzie? Jak wygląda struktura badanego materiału i czy można w tym

przypadku mówić o usieciowaniu, a tym bardziej o zmianie tego usieciowania w trakcie prowadzonego badania? Jak to sprawdzono, w jaki sposób zweryfikowano?

Rysunek 31 oraz komentarz poniżej: Przedstawione na wykresie wartości Autorka porównuje z wartością rozpuszczalności fluorku wapnia (przypuszczalnie w wodzie) natomiast wartości przedstawione na wykresie dotyczą zawartości jonów fluorkowych w suchej masie. Prosiłabym o komentarz oraz przedstawienie porównywalnych wielkości.

Zastosowanie wapna posodowego z solanki opisane jest tylko w sposób ogólny, podana jest informacja, że, ten rodzaj wapna nie nadaje się do wykorzystania, jednak brakuje konkretnych wyników, które potwierdzałyby to stwierdzenie.

Rozdział „Podsumowanie i wnioski” w zdecydowanej przewadze zawiera podsumowanie, wnioski sformułowane są dość ogólnie, a praca doktorska opracowana na podstawie szeroko zaplanowanych badań wymagałaby znacznie bogatszej dyskusji wyników oraz bardziej rozbudowanych wniosków. W tym rozdziale zdarzają się również fragmenty dokładnie skopiowane z poprzednich rozdziałów.

Ocena dorobku naukowego Doktorantki

Przedstawiony dorobek naukowy zawiera 4 pozycje zakwalifikowane jako publikacje, 12 zgłoszeń patentowych oraz w sumie 16 wystąpień konferencyjnych. Dorobek konferencyjny jest bogaty, pewne zastrzeżenia może budzić dorobek publikacyjny, jednak z uwagi na fakt, że recenzowana praca jest doktoratem wdrożeniowym na duże podkreślenie zasługuje ilość zgłoszeń patentowych, co rokuje szerokie wykorzystanie aplikacyjne przeprowadzonych badań. Dorobek naukowy Doktorantki jako całość oceniam pozytywnie.

Wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji praca napisana została na podstawie licznych badań zaplanowanych i przeprowadzonych w związku z wykorzystaniem materiałów odpadowych, jakimi są różne postacie wapna posodowego. Szeroko zaplanowane badania nie znalazły jednak odzwierciedlenia w równie szerokim ich opisie oraz dyskusji w recenzowanej dysertacji. Tekst pracy zawiera liczne błędy edytorskie, wiele

skrótów myślowych, odniesienia do wyników badań, które nie zostały przedstawione w pracy.

Biorąc jednak pod uwagę całość wykonanej pracy oraz aktywność Doktorantki stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca Małgorzaty Olejarczyk, pt: „Opracowanie technologii kompleksowego zagospodarowania odpadów z produkcji i stosowania sody. Nowe materiały z wapna posodowego” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w *Ustawie z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* oraz wnioskuję do wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczanie mgr Małgorzaty Olejarczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

