

prof. dr hab. Kazimierz Szymański

Koszalin, 24.01. 2023

Politechnika Koszalińska

75-453 Koszalin

ul. Śniadeckich 2

## **Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Olejarczyk**

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

### **1. Podstawa opracowania recenzji**

Uchwałą Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z dnia 16 grudnia 2022 roku zostałem powołany na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Olejarczyk, ubiegającej się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych. Tematem rozprawy jest " **Opracowanie technologii kompleksowego zagospodarowania odpadów z produkcji i stosowania sody. Nowe materiały z wapna posodowego**" W przygotowanej recenzji uwzględnione zostaną elementy prawne wynikające z art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Promotorem rozprawy jest prof. UAM dr hab. Iwona Rykowska. Opiekunem Pomocniczym jest prof. UAM dr hab. Włodzimierz Urbaniak. Niniejsza praca doktorską została zrealizowana w ramach programu jako "Doktorat wdrożeniowy" MNiSW nr 0017/DW/2018.

### **2. Ogólna charakterystyka rozprawy**

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Olejarczyk została zredagowana na 130 stronach tekstowych. Wydzielono tu 6 rozdziałów, które bardzo szczegółowo interpretują problematykę zagospodarowania odpadów i produktów ubocznych powstających przy produkcji i stosowaniu sody. W części tekstowej zamieszczono 32 rysunki oraz 11 tabel. Odnośniki literaturowe stanowią 182 pozycje. W rozprawie znajduje się streszczenie w języku polskim oraz angielskim. Doktorantka wykazuje również własny dorobek publikacyjny (4 pozycje), w którym w dwu przypadkach jest pierwszym współautorem

(Materials z 2022 roku, wg punktacji ministerialnej - 140 pkt.). Jest również współautorem 12. zgłoszeń patentowych w tym dwa zgłoszenia ściśle powiązane z tematyką rozprawy. Wykazuje dużą aktywność w formie udziału w 7. konferencjach krajowych oraz 4. konferencjach międzynarodowych, na których prezentuje swoje doświadczenia z tematyki odpadowej w tym wykorzystania wapna posodowego w zabiegach remediacji, rekultywacji i rewitalizacji gleby. Aktywny udział Doktorantki można zauważyć w postaci materiałów posterowych prezentowanych na konferencjach i kongresach.

W recenzowanej rozprawie doktorskiej należy podkreślić aktualność problematyki naukowej i aplikacyjnej, która dotyczy możliwości wykorzystania wapna posodowego jako substratu przy syntezie nowych produktów. Tematyka ta wpisuje się w koncepcję, zgodną z polityką państwa w zakresie Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. Doktorantka w rozprawie skoncentrowała się na problematyce otrzymywania nowych materiałów z wybranych frakcji wapna posodowego, pozwalających na unieszkodliwianie/usuwanie jonów fluorkowych, powstających m.in. przy produkcji topników fluorkowych, obecnych w ściekach z przeróbki fosfogipsów, szlamów pokryształizacyjnych, ścieków pogalwanicznych i in. W praktyce istnieje szereg obszarów związanych z wapnem posodowym przy produkcji kwasów mineralnych, amoniaku, agrochemikaliów oraz wodorotlenku i węgla sodowego. Są one wykorzystywane, jako reagenty, do produkcji sody kalcynowanej, która w dalszym etapie wykorzystywana jest m.in. do produkcji krzemianów sodu, kwasu fosforowego do produkcji nawozów i bieli tytanowej w przemyśle papierniczym. W tym świetle wykorzystanie produktów ubocznych, jako surowców, jest niezmiernie pożądane, a szczególnie korzystny jest recykling i ponowne wykorzystanie odpadów przemysłowych, również stanowiących produkty uboczne. Produkty te po niezbędnym przekształceniu zyskują walory handlowe, jednocześnie prowadzi to do ograniczenia negatywnego oddziaływania na środowisko. Możliwe jest wówczas wykorzystanie nowych materiałów otrzymanych z wapna posodowego w budownictwie, jak również w drogownictwie.

Problematykę tę Doktorantka szczegółowo prezentuje w części literaturowej ze szczególnym uwzględnieniem "problematyki sodowej". Soda jako surowiec wykorzystywana w wielu przypadkach m.in. do produkcji szkła, w tym włókna szklanego, światłowodów, szkła płaskiego, opakowań, jest modyfikatorem sieciowym lub topnikiem, który pozwala na obniżenie temperatury topnienia piasku. Tych zastosowań jest cała gama ale warto wymienić wykorzystanie jej w procesach oczyszczania wody, neutralizacji kwaśnych ścieków a też do odsiarczania spalin. Doktorantka podaje historyczne przykłady produkcji sody, poczynając

od XIX wieku opracowanej przez Leblanca do obecnie stosowanej (wielokrotnie modyfikowanej) metody Solvaya z chlorku sodowego. Produkcję sody tą metodą rozpoczęto w Polsce w 1879 roku na Kujawach, ze względu na występowanie tam dużych złóż soli kamiennej oraz wapieni. Obecnie produkcja sody w Polsce koncentruje się w Inowrocławiu i Janikowie. Metoda ta generuje znaczne ilości odpadów ciekłych i stałych, głównie wapna posodowego, które stanowi jednocześnie poważne zagrożenie dla środowiska wodnego i gruntowego. Poszczególne schematy na rysunkach 2, 3 i 4, szczegółowo ilustrują produkcję sody. Do rozprawy Doktorantka nawiązuje w rozdziale 1.3, w którym etapowo omawia metodę Solvaya, zwracając uwagę na wapno posodowe. W obecnej produkcji do wydzielenia wapna posodowego ze ścieków podestylacyjnych stosuje się prasy filtracyjne. Szlamy podestylacyjne kierowane są do stawów osadowych w celu odwodnienia i osuszenia. Dodatek mleka wapiennego powoduje tu wytrącenie się węglanu wapnia, jednakże o zróżnicowanym składzie. Odcieki z lagun oraz pras filtracyjnych kierowane do klarowników zawierają jeszcze drobne cząstki wapna posodowego, które charakteryzuje się bardzo drobnym uziarnieniem (ok. 2  $\mu\text{m}$ ) oraz wysoką zawartością chlorków sodu (ok 15%). Materiał ten stosowany bywa do stabilizacji gruntów, po przygotowaniu różnego rodzaju mieszanin. Doktorantka podaje przykłady takich zabiegów (rys.5). Według recenzenta metoda ta nawiązuje do metody prof. Cebertowicza, popularnej niegdyś w środowisku geotechników i chętnie stosowanej w praktyce. Inne sposoby wykorzystania wapna posodowego to cała gama adsorbentów i sorbentów, używanych do usuwania barwników ze ścieków oraz topników fluorkowych. Związkom fluoru w środowisku Doktorantka poświęca rozdział 2.1., jak też procesom adsorpcji tych zanieczyszczeń. Rozważania na ten temat są wynikiem studiów literaturowych. Tym niemniej stanowią one bardzo wartościowy element rozprawy, wzbogacając ją o kolejne informacje, przydatne w części badań własnych.

### **3. Analiza i ocena merytoryczna rozprawy**

Innowacyjny charakter badań Doktorantki o zdecydowanie obszernym zakresie, pozwala na sformułowanie celu badań. Recenzent definiuje je poniżej w nieco skróconej formie jako cele cząstkowe, nie negując sformułowań Doktorantki:

- badania fizykochemicznych parametrów identyfikujących badany materiał (wapno posodowe), wskazują na możliwości jego wykorzystania,
- prowadzone badania pozwalają na optymalizację warunków oraz formy stosowania wapna posodowego w celu jego wykorzystania,

- aplikacyjny charakter badań, umożliwia wykorzystanie wapna posodowego, jako materiału stanowiącego bazę do wytwarzania nowych produktów z materiałów odpadowych, przykładowo szlamów papierniczych i fluorkowych, popiołów otrzymanych z termicznego przekształcania biomasy oraz pyłów z tzw. by-passów (pył cementowy).

Doktorantka w części badawczej rozprawy szczegółowo dokumentuje pochodzenie materiału badawczego (7 obiektów). Wskazuje następnie na rodzaje aparatury i sprzętu laboratoryjnego, w tym unikalnych urządzeń optycznych, spektrometrów, analizatorów Autosorb iQ i in. będących w posiadaniu Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w tym Środowiskowego Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej. Recenzent zwraca uwagę na sposób przygotowania próbek do badań, w tym specyficznych elementów naczyń przygotowanych do pracy z fluorkami, niezbędnych przy prowadzenia badań. Poszczególne elementy badań laboratoryjnych wykonane zostały zgodnie z obowiązującymi w tym zakresie standardami i wg najlepszej dostępnej techniki badawczej. Kolejny rozdział 5. rozprawy dotyczy badań laboratoryjnych i identyfikacji frakcji wapna posodowego, które składa się głównie z węglanu wapnia, wodorotlenku wapnia i magnezu, siarczanu wapnia, węglanu magnezu, krzemionki, związków siarki oraz glinu, jak też nieodmytego chlorku wapnia oraz chlorku sodu. Proporcje między tymi składnikami są zmienne i zależą głównie od czasu deponowania i reakcji konwersji z ditlenkiem węgla zawartym w powietrzu. Skład wapna posodowego zmienia się każdorazowo na kolejnych etapach ciągów technologicznych. Z analizy materiałów źródłowych, które uzyskała Doktorantka wynika, że największe ilości wapna posodowego powstają podczas oddzielenia fazy stałej, obecnej w płynie podestylacyjnym z procesu regeneracji amoniaku (proces Solvaya). Fazę stałą można usunąć przy stosowaniu pras filtracyjnych, wydzielając wówczas nadmiar chlorków, tym samym uzyskuje się wartościowe wapno nawozowe. Pozostała część tzw. szlamów podestylacyjnych kierowana jest do stawów osadowych w celu odwodnienia i osuszenia. Poszczególne strumienie wapna posodowego różnią się diametralnie. Wapno posodowe mokre spełnia wymogi wapna nawozowego, wapno posodowe pozaklasowe z prasy filtracyjnej nie spełnia wymienionych wcześniej kryteriów wapna nawozowego i jest składowane w stawach osadowych. Dla tego rodzaju odpadów poszukuje się metody jego zagospodarowania. Trzecia grupa wapna posodowego z klarownika, jako osad z odcieków po prasie filtracyjnej o

najwyższym uwodnieniu, nie znalazło dotychczas sposobu zagospodarowania. Na różnych etapach produkcji sody powstają znaczące ilości wapna posodowego. To skłoniło Doktorantkę do poszukiwań metody zagospodarowania pozostałości wapna posodowego, powstającego na różnych etapach produkcji sody kalcynowanej, generowanej w zakładach zlokalizowanych w Inowrocławiu. Rodzaje tego wapna ilustruje Doktorantka na fotografiach (rys. 10). Jak można zauważyć różnią się one między sobą postaciami krystalograficznymi. Rozdział 5.1. poświęcony jest charakterystyce fizykochemicznej wapna sodowego i tutaj Doktorantka wskazuje na uwodnienie tego materiału i jego wpływ na potencjalne zagospodarowanie. Wapno posodowe wykazuje zmienną zawartość suchej masy na różnych etapach procesu produkcyjnego a szczególnie na etapie produkcji mleka wapiennego. Mamy też zmienne wielkości, tego parametru, przykładowo 73 - 78% wapna z oczyszczania solanki, z klarownika około 66,0 % i z mleka wapiennego od 50 do 77%. Zmienność ta utrudnia przechowywanie i prognozowanie dalszego wykorzystania. Odczyn wapna posodowego oscyluje głównie w granicach pH od 8,0 do 13,0 z przewagą 12,0 co nie jest zaskoczeniem (obecność alkaliów). W poszczególnych próbkach związki wapnia występują jako trudno rozpuszczalne  $\text{CaCO}_3$  ale też rozpuszczalne  $\text{CaCl}_2$  i  $\text{Ca(OH)}_2$ . Wapno z oczyszczania solanki występuje jako trudno rozpuszczalne. Zmiany te są dobrze zaprezentowane w tabeli 3. z podziałem na trzy grupy: wapno posodowe z klarownika, z oczyszczania solanki i z procesu otrzymywania mleka wapiennego. Zdecydowanie najwięcej wapna wytrąca się w procesie klarowania gdy związki wapnia tworzą nierozpuszczalne formy w reakcji z wodorotlenkiem wapnia oraz ditlenkiem węgla. Procesom tym "towarzyszą" znaczne ilości jonów chlorkowych tworzących sole rozpuszczalne. Obecność chlorków w wapnie posodowym ogranicza wykorzystanie tego materiału w rolnictwie. Obecność rozpuszczalnych związków w wapnie posodowym z oczyszczania solanki, deponowanych na nieuszczelnionym podłożu stanowi zagrożenie dla czystości wód podziemnych, ze względu na dobre zdolności migracyjne chlorków. Istotnym parametrem wskazującym na możliwości wykorzystania i zagospodarowania wapna posodowego jest jego skład granulometryczny. Doktorantka w celu poznania tego materiału, wykonała analizę mikroskopową, korzystając z oprogramowania MOTIC IMAGE PLUS 3.0. Wyniki tych badań ilustruje na rysunku 12 w formie histogramu rozkładu wielkości cząstek wapna sodowego z klarownika i z oczyszczania solanki. Kolejnym etapem badań było wykorzystanie dyfrakcji rentgenowskiej XRD, które



pozwalają obserwować sygnały dyfrakcyjne węgla wapnia (kalcytu) a też chlorku sodu i wodorotlenku wapnia. W trakcie badań Doktorantka mogła zaobserwować duże podobieństwo w obrazach dyfrakcyjnych poszczególnych partii wapna posodowego i niewielkie różnice w sygnałach dyfrakcyjnych pokazujących zmienność materiału w zależności od etapu produkcyjnego. Jak można zauważyć, Doktorantka poszerza zakres planowanych badań, tym samym zakres prac, które podkreślają aplikacyjny charakter doktoratu. Wykorzystuje w tym celu inne materiały odpadowe, w których składnikiem jest wapno posodowe. Dotyczy to:

- szlamów papierniczych, generowanych przy obróbce makulatury,
- pyłu z bypassów wytwarzanych w cementowniach,
- popiołów z biomasy ze spalania (biopaliw),
- szlamu fluorkowego powstającego w procesie przetwarzania kwasu fluorokrzemowego na fluorek glinu (odpad niebezpieczny).

Począwszy od rozdziału 6.1. Doktorantka omawia poszczególne grupy możliwości zastosowań wapna posodowego. W kolejności dotyczy to klarownika, który charakteryzuje się dużą zawartością wapna w tym rozpuszczalnego. Ilustruje to wykres zależności zmiany stężenia fluoru od czasu reakcji z różnymi próbkami zawierającymi wapń (rys. 15). Wyniki tych badań wskazują, że wapno posodowe jest dobrym komponentem pozwalającym na unieszkodliwienie jonów fluorkowych. Niestety, nadmiar wody w procesie utrudnia wydzielenie tego produktu. Tym samym Doktorantka proponuje aby do wydzielenia jonów fluorkowych stosować włóknisty nośnik, który ułatwia przepływ cieczy i wspomaga proces strącania jonów fluorkowych. Włóknisty nośnik występuje w postaci szlamów papierniczych, jako materiałów odpadowych. Szlam ten zawiera napełniacze w postaci kalcytu, kaolinitu a też talk i mikę oraz znaczną ilość materii organicznej. Skojarzenie odpadów w postaci szlamu papierniczego z wapnem posodowym, pozwoliło na uzyskanie powierzchni ziaren wapna rozproszonych na powierzchni włókien celulozowych, która jest łatwo dostępna dla jonów fluorkowych. W konsekwencji materiał ten zapobiegał kolmatacji powierzchni złoża i hamowaniu przepływu cieczy. W części eksperymentalnej tych procesów zauważono, że optymalnym stosunkiem masy wapna do szlamu papierniczego jest jak 1:1. Procesy te są dokumentowane również

poglądowymi fotografiami na rys. 17. Prowadzone były również eksperymenty wodoprzepuszczalności analizowanych materiałów. Badania te wykazały, że nałożenie wapna posodowego z klarownika na materiał włóknisty w postaci szlamu papierniczego wpływa pozytywnie na jego wodoprzepuszczalność. Wyniki tych badań zestawiono w tabeli 7, jak również na rysunku 20. Kolejnym etapem badań była ocena powierzchni właściwej otrzymanego materiału sorpcyjnego raz pojemności sorpcyjnej materiału badanego, wykorzystywanego do usuwania jonów fluorkowych. Uzyskała wówczas bardzo pozytywne rezultaty eliminacji jonów fluorkowych od 88 do 93 % w przeciągu 316 godzin (tab. 8). Mogła wówczas ocenić również parametry przepływu cieczy w trakcie badań na kolumnach chromatograficznych. Uzyskała wówczas informację, że w tym procesie nie występuje zjawisko destrukcji sorbentu a otrzymany granulata zachowywał swoją pierwotną postać. Świadczą o tym poszczególne wykresy (24 i 25) a szczególnie poglądowe fotografie (rys 26). Kolejny etap badań związanych z doktoratem wdrożeniowym dotyczy zastosowania wapna posodowego do produkcji mleka wapiennego, które z drobnoziarnistymi materiałami krzemionkowymi lub krzemionkowo-glinowymi wykazuje w reakcji właściwości pucolanowe. Możliwe jest wówczas aby ten materiał stosować w budownictwie drogowym jako syntetyczne kruszywo budowlane. Innym odpadem, który może być wykorzystany jako odpad to pył z bypassów, powstający przy wytwarzaniu klinkieru cementowego. Pył ten chętnie odbierany jest przez wytwórców z branży budowlanej. Pył stanowi mieszaninę drobnych cząstek nieorganicznych, wydzielanych z gazów odlotowych przy termicznym procesie przetwarzania różnych surowców. W skład jego wchodzi szereg związków w tym: alit, belit, glinian, ferryt a też materiały surowcowe: węglanowe, chlorki alkaliczne, siarczany alkaliczne i związki z grupy minerałów. Doktorantka w swoich badaniach uwzględniła próbki, które charakteryzują się określonymi parametrami fizykochemicznymi w tym: pH, sucha masa, parametrem TDS (g soli/100g osadu), jonów  $Cl^-$ , jonów  $Ca^{2+}$  rozpuszczalnych w wodzie (g/100g osadu). W tej części badań korzystała z techniki dyfrakcji rentgenowskiej XRD. Wymagało to doświadczenia Doktorantki i właściwej aparatury badawczej. Korzystała m.in. z laboratoriów Uniwersytetu A. Mickiewicza w Poznaniu w tym Środowiskowego Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej. Wyniki tych badań prezentują przykładowe dyfraktogramy na rys. 27. Innym etapem zainteresowań Doktorantki były popioły z procesów termicznych, którym poddawano biomasę jako spalanie lub współspalanie. Z tych procesów generowane są popioły lotne, które charakteryzują się

zmiennymi właściwościami, w zależności od składu surowca, stosowanej technologii itp. Występują w nich również, obok alkalicznych, pierwiastki szczególnie toksyczne w tym chrom. Badania zawartości tych metali Doktorantka prowadziła wykorzystując nowoczesną aparaturę badawczą za pomocą spektrometru mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-MS NexION 300d. Również w tym przypadku wymagało to przygotowania się i interpretacji wyników badań (analiz dyfraktogramów). Kolejnym analizowanym odpadem był ług pokryształizacyjny, powstający przy produkcji fluorku glinu, jako surowiec do produkcji glinu. Odpad z tej produkcji stanowi mieszaninę fluorku glinowego i krzemionki wraz ze związkami wapnia i kwasu fluorokrzemowego. Odpad ten występuje w formie lekko zbrylonego osadu. W odpadzie tym znajduje się od 1000 do ponad 3000 mg/L fluorków a pH bywa od 2,8 do 4,5 i może odpad ten być klasyfikowany jako odpad niebezpieczny. Tym samym możemy mówić o kolejnym odpadzie i pozytywnym wpływie wapna posodowego, z którym tworzy trwałe połączenie. Właściwości mieszanek, jako nowe spoiwa hydrauliczne z ich udziałem ilustruje tabela 10.

Rozdział 6.4 poświęcony został opracowaniu nowych mieszanek spoiw. Jak można zauważyć poszczególne mieszanki mogą posiadać właściwości spoiw hydraulicznych. Mieszanki te wykazują wzrost twardości i nie ulegają, lub w niewielkim stopniu, rozpuszczeniu w wodzie. Dotyczy to 8. grup mieszanek o składzie mleka posodowego z różnych procesów i dotyczy różnych odpadów. Doktorantka w tabeli 10 zamieszcza składy tych mieszanek oraz stosunki molowe poszczególnych reagentów. Za szczególnie interesujące wnioski należy uznać uwagi, które są autorstwa Doktorantki. Są to uwagi bardzo praktyczne i podkreślają aplikacyjny charakter badań w zakresie „doktoratu wdrożeniowego”. Kolejny krok w prowadzonych pracach dotyczył badań strukturalnych otrzymanych materiałów w tym: twardości, kruchości, skurczu i odporności na złamania. Przykłady zdjęć wybranych kompozytów ilustrują zdjęcia na rysunku 30. Badania wytrzymałościowe wykonano w specjalistycznym laboratorium badawczym. Wyniki tych badań wykazały, że poszczególne próbki nie spełniają norm określających warunki spoiw drogowych. Natomiast posiadają szereg innych interesujących właściwości, przykładowo dodatek do szlamów papierniczych powodował uzyskanie wytrzymałości mechanicznej, równoważnej typowym próbkom gruntu z dodatkiem 10% cementu. Najbardziej obiecująca ze względów praktycznych okazała się



mieszanka wykonana z wapna posodowego, otrzymywana z mleka wapiennego oraz szlamu fluorkowego. Charakteryzowała się dobrą odpornością mechaniczną i stabilnością w wodzie po zanurzeniu. Tym niemniej po zanurzeniu w wodzie posiadała zbyt małą gęstość nasypową ( $1,1 \text{ g/cm}^3$ ). Wymagania dla kruszyw drogowych w tym zakresie wynoszą ( $1,4 \text{ g/cm}^3$ ). Zdecydowanie bardzo istotną cechą z perspektywy ochrony środowiska było tworzenie mieszanek, które posiadają cechy umożliwiające wykorzystania ich do unieszkodliwiania związków fluoru, przykładowo obecnego w szlamie fluorkowym, powstającym z przetwarzania kwasu fluorokrzemowego jako odpadu niebezpiecznego. W tym przypadku istotnym jest obniżenie zawartości związków fluoru do poziomów dopuszczalnych, zgodnie z obowiązującymi przepisami (rok 2020) oraz podwyższenie pH do poziomu w zakresie 6,5 – 9,0 co umożliwi jego dalsze przetwarzanie i wykorzystanie np. jako kruszywo lub materiał rekultywacyjny po pozytywnej ocenie wymywalności fluorków. Tego rodzaju badania zostały wykonane przez Doktorantkę (tab.11). Wpływ na te procesy zależą od wielu czynników w tym: szybkości wymiany jonowej, różnicy stężeń jonów w cieczy, oraz współczynnika dyfuzji w ziarnach materiału. Parametry te zostały precyzyjnie określone co wynika z badań zilustrowanych na rysunku 32. przedstawiającym dyfraktogramy próbki szlamu fluorkowego. Wydzielenie wapna posodowego z produkcji mleka wapiennego pozwala na wykorzystanie jego specyficznych właściwości do tworzenia nowych kompozytów a szczególnie tych, które są niebezpieczne dla środowiska. Wapno posodowe, powstające na etapie oczyszczania solanki otrzymuje się przez ługowanie wodą pokładów soli kamiennej a obecne tam zanieczyszczenia usuwa się wodorotlenkiem oraz węglanem sodu. Powstające w tych procesach osady kierowane są na laguny. Obecnie osady oddzielane są przy użyciu pras filtracyjnych. Stężenie chlorków w tym materiale dochodzi wówczas do 20% suchej masy. W przypadku wapna posodowego może być wówczas wykorzystane do stabilizacji gruntów w drogownictwie.

#### 4. Podsumowanie

Rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Olejarczyk jako "doktorat wdrożeniowy" MNiSW nr 0017/DW/2019 spełnia warunki ustawowe, zgodne z art. 187 *Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. Uzyskane wyniki badań pozwalają na stwierdzenie, że możliwe jest wyodrębnienie poszczególnych strumieni wapna posodowego jako produktów ubocznych oraz odpadów, których podstawowym składnikiem są związki

wapna. Ocena właściwości poszczególnych składników, dokonana przez Doktorantkę, pozwoliła na opracowanie nowych produktów i wskazanie możliwych zastosowań, uwzględniających ich specyfikę. Jednocześnie możliwe jest zmniejszenie ilości powstających odpadów lub niemal całkowita ich eliminacja, co jest głównym celem koncepcji Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. Należy podkreślić, że opracowanie poszczególnych elementów rozprawy doktorskiej dotyczy analizy procesu produkcyjnego sody metodą Solvaya, zakładów należących do koncernu Ciech Soda Polska. Tym samym należy stwierdzić, że badania Doktorantki prowadzone były w warunkach rzeczywistych o charakterze wybitnie aplikacyjnym. W rozprawie Doktorantka wskazuje na trzy podstawowe strumienie wapna posodowego jako materiału odpadowego. Strumienie te to:

- wapno posodowe powstające na etapie oczyszczania solanki,
- na etapie wypalania kamienia wapiennego i syntezy mleka wapiennego,
- na etapie oddzielania z płynu podestylacyjnego fazy stałej podczas regeneracji amoniaku a wówczas wyodrębnia się frakcje:
  - wapna posodowego mokrego jako wapno nawozowe,
  - wapno posodowe pozaklasowe,
  - wapno posodowe z klarownika.

Badania eksperymentalne Doktorantki dotyczyły wybranych materiałów:

- wapna posodowego powstającego na etapie oczyszczania solanki,
- wapna posodowego z produkcji mleka wapiennego,
- wapna posodowego z klarownika.

Doktorantka na podstawie przeprowadzonych badań uznała, że najbardziej korzystne warunki, sprzyjające zastosowaniu wapna posodowego do produkcji nowych materiałów dotyczą postaci związków fluorkowych, stosowanych do unieszkodliwiania i usuwania zanieczyszczeń ze środowiska. Jednocześnie Doktorantka poszerzyła zakres swoich badań i oceny w zakresie badań odpadów w tym: szlamów papierniczych, pyłów z by-passów, popiołów z biomasy oraz szlamu fluorkowego z procesu przetwarzania kwasu fluorkowego. Tym samym w opinii recenzenta Doktorantka prezentuje szeroką wiedzę teoretyczną, znacznie wykraczającą poza niezbędną do przygotowania niniejszej rozprawy doktorskiej, uzupełnioną o prowadzenie badań przy użyciu unikalnej aparatury badawczej i jednoczesnej interpretacji wyników badań. Doświadczenie w tym zakresie można zauważyć poprzez analizę poszczególnych publikacji, których jest współautorem a szczególnie monotematycznych zgłoszeń patentowych z roku 2022, które wynikają z badań eksperymentalnych Doktorantki i ich aplikacyjnego charakteru.

Na szczególną uwagę zasługują osiągnięcia Doktorantki w zakresie:

- wyboru materiału badawczego w postaci wapna posodowego i oceny jego właściwości fizykochemicznych jako odpadu,
- wskazanie na możliwości wykorzystania wapna posodowego jako sorbentu związków fluorkowych,
- naniesienie wapna posodowego na włóknisty materiał szlamów papierniczych, który umożliwi rozproszanie na powierzchni włókien celulozowych, i zwiększa dostępność jonów fluorkowych do wapna i wytrącenie ich w postaci fluorku wapnia,
- wykorzystanie kompozytu wapna posodowego i szlamów papierniczych, który może być stosowany jako materiał budowlany,
- wykazanie, że otrzymane wapno posodowe z produkcji mleka wapiennego w połączeniu z drobnoziarnistymi materiałami krzemionkowymi posiada właściwości pucolanowe a otrzymane syntetyczne kruszywo budowlane może być wykorzystywane w budownictwie drogowym,
- powstałe kompozyty otrzymywane ze szlamu fluorkowego w reakcji z wapnem posodowym umożliwiają zagospodarowanie tego niebezpiecznego szlamu, co ma szczególne pozytywne znaczenie w ochronie środowiska,
- dodatek szlamów papierniczych oraz pyłów z by-passu do wapna posodowego tworzy spoiwo wykazujące cechy materiału o dobrych parametrach wytrzymałościowych na ściskanie, równoważnych typowym próbkom gruntu z dodatkiem 10% cementu.

Recenzent prosi, już w trakcie obrony rozprawy doktorskiej, o uzupełnienie informacji dotyczącej struktury krystalicznej materiałów, które Doktorantka prezentuje na fotografiach (rys. 10). Proszę również przypomnieć wartości iloczynu rozpuszczalności  $\text{CaCO}_3$ . Proszę o informację jakiego rodzaju sorbenty stosowała Pani do kolumn chromatograficznych przy badaniach poszczególnych materiałów.

Recenzent podkreśla, że Doktorantka posługuje się, w części tekstowej rozprawy bardzo poprawnym językiem polskim. Nieliczne uwagi znalezione przez recenzenta w żadnym stopniu nie umniejszają wartości naukowej rozprawy.

## 5. Wniosek końcowy

Podsumowując należy stwierdzić, że Doktorantka w pełni osiągnęła założony cel badań, który zakładał zastosowanie wapna posodowego do wytworzenia nowych materiałów, posiadających duży potencjał aplikacyjny. Materiały te mogą znaleźć zastosowanie w różnych działach gospodarki i być wykorzystane na masową skalę, szczególnie w ochronie środowiska i drogownictwie. Osiągnięcia naukowe Doktorantki poparte własnym dorobkiem publikacyjnym (4 pozycje), w którym w dwu przypadkach jest pierwszym współautorem (np. Materials z 2022 roku, wg punktacji ministerialnej - 140 pkt.). Jest również współautorem 12. zgłoszeń patentowych w tym 4 zgłoszenia są ściśle powiązane z tematyką rozprawy. Wykazuje dużą aktywność naukową poprzez udział w 7. konferencjach krajowych, na których prezentuje swoje doświadczenia z tematyki odpadowej w tym wykorzystania wapna posodowego w zabiegach remediacji, rekultywacji i rewitalizacji gleby. Aktywny udział Doktorantki można zauważyć w postaci materiałów posterowych prezentowanych na konferencjach i kongresach. Stwierdzam, że w przygotowanej recenzji zostały uwzględnione wszystkie elementy prawne wynikające z art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Tym samym zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o podjęcie dalszego procedowania o nadanie mgr Małgorzacie Olejarczyk stopnia naukowego doktora nauk chemicznych. Wniosek ten popieram jednoznacznie.

*Grzegorz Supniewski*

*[Signature]*  
12