

dr hab. inż. Agnieszka Ślosarczyk, prof. PP
Instytut Budownictwa
Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu
Politechnika Poznańska
ul. Jacka Rychlewskiego 1
61-131 Poznań

Poznań, 06.07.2026 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

Pana mgra inż. Szymona Kalisza z Politechniki Gdańskiej

pt.: *Ocena możliwości zastosowania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w kompozytach cementowych*

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawę opracowania recenzji stanowią:

- pismo 89 WCh/Dz/2026 Pana dra hab. inż. Marka Tobiszewskiego, prof. uczelni, Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne z Politechniki Gdańskiej, z dnia 24.04.2026, zlecające wykonanie ponownej opinii rozprawy doktorskiej mgra inż. Szymona Kalisza,
- maszynopis rozprawy wraz z wersją elektroniczną pracy przygotowany przez Pana mgra inż. Szymona Kalisza,
- ustawa z dnia 20 lipca 2018r Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668).

2. Przedmiot, cel i zakres rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska mgra inż. Szymona Kalisza z Politechniki Gdańskiej dotyczy możliwości wykorzystania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi jako dodatku do cementów powszechnego użytku. Podjęta tematyka jest aktualna i wpisuje się w kierunki rozwoju współczesnego przemysłu cementowego, ukierunkowanego na ograniczenie śladu węglowego wyrobów cementowych. Cel ten realizowany jest zarówno poprzez modyfikację procesu produkcji klinkieru, jak i zwiększenie udziału dodatków mineralnych zastępujących część klinkieru w składzie cementu.

Obecnie najczęściej stosowanymi dodatkami są granulowany żużel wielkopiecowy, popioły lotne oraz zmielony kamień wapienny. Jednak zmiany zachodzące w sektorze hutniczym i

energetycznym, wynikające m.in. z polityki redukcji emisji CO₂ oraz transformacji w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym, mogą prowadzić do ograniczenia dostępności tych materiałów. Jednocześnie rosnące wymagania dotyczące stosowania dodatków mineralnych, czego przykładem jest wprowadzenie cementów typu CEM VI, zwiększają zapotrzebowanie na alternatywne surowce. W związku z tym poszukiwanie nowych odpadów przemysłowych możliwych do wykorzystania w produkcji pełnowartościowych spoiw mineralnych stanowi istotne i aktualne zagadnienie badawcze.

W tym kontekście Doktorant sformułował hipotezę, zgodnie z którą zastosowanie odpadu poflotacyjnego rudy miedzi jako składnika aktywnego spoiwa cementowego może istotnie wpływać na właściwości kompozytów cementowych. W celu jej weryfikacji przeprowadził badania obejmujące charakterystykę fizykochemiczną odpadu, ocenę właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych kompozytów cementowych zawierających badany dodatek oraz analizę ich odporności korozyjnej.

Promotorem rozprawy doktorskiej jest Pan dr hab. inż. Marek Lieder, prof. PG, a promotorem pomocniczym Pani dr inż. Elżbieta Haustein.

Maszynopis rozprawy obejmuje 230 stron tekstu z 37 rysunkami i 40 tabelami. Zacytowano 279 pozycji literaturowych z ostatnich lat stanowiących istotny przekrój badań w zaproponowanej przez Doktoranta tematyce badawczej. W porównaniu do pierwszej wersji rozprawy tekst doktoratu został istotnie i starannie przeredagowany z uwzględnieniem wszystkich moich uwag.

Rozprawa doktorska ma typowy układ i składa się z 12 rozdziałów zawierających wprowadzenie, 5 rozdziałów teoretycznych omawiających kolejno wyzwania środowiskowe przemysłu cementowego, hydratację spoiw cementowych wysokoklinkierowych i zawierających dodatki aktywne, wybrane zagadnienia z korozji chemicznej kompozytów cementowych oraz bezpieczeństwo i możliwości stosowania odpadów poflotacyjnych w różnych gałęziach przemysłu, w tym przemyśle budowlanym, cel pracy oraz 5 rozdziałów w części badawczej przedstawiających kolejno: opis metod badawczych, charakterystykę materiałów zastosowanych w badaniach, I etap badań poświęcony roli odpadu poflotacyjnego rud miedzi w kształtowaniu podstawowych właściwości fizyko-chemicznych spoiw cementowych, II etap badań poświęcony wpływowi odpadów na wczesne właściwości kompozytów cementowych i rozdział ostatni opisujący III etap badań poświęcony długoterminowym badaniom mechanicznym i trwałościowym w środowisku wody morskiej i

siarczanu (VI) magnezu. Pracę kończą rozdziały stanowiące wnioski i podsumowanie oraz zestawienie literatury, tabel i rysunków zamieszczonych w pracy. Rozprawa została również uzupełniona o streszczenie w j. polskim i w j. angielskim.

4. Ocena pracy i uwagi wymagające uzupełnienia

Przyjęty w rozprawie plan badawczy, obejmujący: (I) charakterystykę fizykochemiczną odpadów poflotacyjnych rud miedzi, (II) badania fizyczne i mechaniczne, uzupełnione analizą kalorymetryczną oraz badaniami XRF, XRD, TGA/DTG i SEM, ukierunkowane na ocenę możliwości wykorzystania badanego odpadu jako częściowego zamiennika klinkieru cementowego, a także (III) kompleksowe badania właściwości fizykochemicznych, mechanicznych i trwałościowych kompozytów cementowych zawierających od 2,5 do 10% mas. odpadów poflotacyjnych rud miedzi, wzbogacone analizami XRD, TGA/DTG oraz SEM/EDS, należy ocenić jako spójny, dobrze zaplanowany i wartościowy pod względem naukowym.

Uzyskane wyniki stanowią istotny wkład w rozwój technologii produkcji spoiw cementowych o obniżonym śladzie węglowym oraz wskazują na potencjalne możliwości praktycznego wykorzystania badanego odpadu w przemyśle cementowym. Szczególnie cennym osiągnięciem pracy jest pogłębiona analiza fizykochemiczna zaproponowanych rozwiązań materiałowych, przeprowadzona w oparciu o szerokie studium literaturowe oraz zaawansowane badania eksperymentalne. Na tej podstawie Doktorant przedstawił wartościową interpretację mechanizmów oddziaływania odpadów poflotacyjnych w matrycy cementowej dojrzewającej zarówno w środowisku wodnym, jak i poddanej długotrwałemu oddziaływaniu środowisk agresywnych, takich jak woda morska oraz roztwór siarczanu (VI) magnezu.

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość wykorzystania odpadów poflotacyjnych rud miedzi w ilości do 10% mas. jako substytutu klinkieru cementowego. Rozwiązanie to stwarza perspektywę zagospodarowania materiału odpadowego, który zamiast trafiać na składowiska może znaleźć zastosowanie jako wartościowy składnik spoiw mineralnych, w tym kompozytów charakteryzujących się podwyższoną odpornością na działanie chlorków. Dodatkowym atutem proponowanego rozwiązania jest możliwość immobilizacji metali ciężkich w matrycy cementowej, pod warunkiem stosowania cementów o wysokiej zawartości klinkieru oraz udziału odpadu nieprzekraczającego 10% mas., co zostało potwierdzone wynikami badań przedstawionymi w części eksperymentalnej rozprawy.

W porównaniu z pierwszą wersją pracy rozprawa przedstawiona do oceny została znacząco udoskonalona. Tekst jest napisany w sposób przejrzysty i logiczny, a interpretacja wyników badań oraz opis mechanizmów zachodzących podczas hydratacji i kształtowania właściwości fizyko-mechanicznych spoiw mineralnych z udziałem odpadów poflotacyjnych rud miedzi są przedstawione poprawnie i rzetelnie. Zamieszczone rysunki są czytelne, właściwie opisane i w większości nie budzą zastrzeżeń, poza kilkoma drobnymi uwagami o charakterze redakcyjnym, które przedstawiam w dalszej części recenzji. Na podkreślenie zasługuje również istotne przeredagowanie tekstu oraz rozszerzenie przeglądu literatury o dodatkowe, właściwie dobrane i poprawnie cytowane źródła.

W pracy znajdują się pojedyncze kwestie wymagające doprecyzowania, do których chciałabym, aby Doktorant odniósł się podczas publicznej obrony. Zarówno uwagi redakcyjne, jak i merytoryczne mają charakter dyskusyjny i porządkujący oraz nie wpływają na moją ogólnie bardzo pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej.

Uwagi merytoryczne do pracy

- Na str. 100 Doktorant napisał, że zawartość metali ciężkich, takich jak CuO i PbO w PFW jest relatywnie niska i nie powinna mieć negatywnego wpływu na spoiwo. Dodatkowo na str. 102 pisze, że niska zawartość CuO, poniżej 1%, wyjaśnia brak jednoznacznych sygnałów tych faz w analizie XRD, co może sugerować, że zawartość CuO jest poniżej progu detekcji metody badawczej. Z kolei w dalszej części pracy, m.in. na str. 142 Doktorant pisze, że obecność kationów metali ciężkich, takich jak Cu^{2+} , Zn^{2+} spowalnia proces hydratacji. Zatem proszę o doprecyzowanie, po pierwsze czy obecne w odpadzie PFW kationy metali Cu, Zn, Pb mogą przyczyniać się do opóźnienia hydratacji spoiwa cementowego i początku wiązania i w jakim stopniu to może być istotne? Czy raczej jest to efekt rozcieńczenia?
- Po drugie jeszcze raz proszę o uzasadnienie dlaczego Doktorant uważa, że Cu może wbudowywać się w strukturę fazy C-S-H? – co zaznaczył na dyfraktogramach na str. 191 i opisał w tekście na str. 190. Tam też Doktorant powołuje się na refleksy krystaliczne od Zn-C-S-H, a na rentgenogramach ich nie ma. Czy na XRD przy wartościach kąta 2theta nie powinniśmy raczej obserwować refleksów od nieprzereagowanej fazy C3S i C2S oraz CH, a nie faz Zn-C-S-H i Cu-C-S-H?
- Opis krzywych kalorymetrycznych zamieszczony na stronach 138-139 powinien odnosić się do konkretnych etapów reakcji hydratacji spoiwa, a nie do wartości pików, czyli jak zastosowany odpad wpływa np. na okres indukcji itd.

Uwagi edytorskie do pracy

- styl podpisów faz krystalograficznych w analizie XRD, opisy tabel w tekście, tłumaczenia anglojęzyczne powinny być ujednolicone w całej pracy,
- rys. 1 powinien być przedstawiony w wersji polskojęzycznej,
- rys. 17 – opis osi y powinno być J/g, opis - ciepło hydratacji,
- tab. 100 – błędny skład żużla wielkopiecowego, żużel nie zawiera Al_2O_3 ?
- w tekście na str. 136 tab. 19 powinna być opisana jako 23,
- tekst zawiera drobne literówki i błędy językowe, np. str. 32 kinetyki utrudnionej dyfuzją, powinno być raczej kontrolowanej dyfuzją itp.

5. Wniosek końcowy

Przedłożona rozprawa doktorska potwierdza, że Doktorant wykazał się umiejętnością prowadzenia samodzielnych badań laboratoryjnych w zakresie wykorzystania poflotacyjnych materiałów odpadowych jako dodatku do kompozytów cementowych oraz w sposób właściwy zaplanował szeroki i ciekawy plan badań. Przedstawiona w doktoracie tematyka badawcza jest nowa i wpisuje się w obecne trendy rozwoju spoiw cementowych. W rozprawie Doktorant zawarł istotne badania fizyko-mechaniczne i chemiczne z wykorzystaniem zaawansowanych technik instrumentalnych, co umożliwiło mu potwierdzenie zalet badanego odpadu i zaproponowanie potencjalnych możliwości wykorzystania odpadów poflotacyjnych rud miedzi jako komponentu kompozytów cementowych. Praca ma charakter interdyscyplinarny, obejmuje zagadnienia z obszaru nauk chemicznych i inżynierii materiałowej, jak i dodatkowe zagadnienia inżynierskie z zakresu chemii materiałów budowlanych.

Oceniając pozytywnie całość dotychczasowych dokonań Pana mgr inż. Szymona Kalisza wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.