

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Szymona Kalisza
pt. *Ocena możliwości zastosowania odpadów poflotacyjnych rudy miedziowej w kompozytach cementowych*
(promotor: dr hab. inż. Marek Lieder, prof. PG
promotor pomocniczy: dr inż. Elżbieta Haustein)

Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pana mgr inż. Szymona Kalisza jest Uchwała Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne, Wydział Chemiczny Politechnika Gdańska nr 143/2025 z dnia 14 października 2025 a także wnioski recenzentów dotyczące poprawy pracy doktorskiej i ustalenia komisji doktorskiej z dnia 19 grudnia 2025 oraz 16 kwietnia 2026.

Pan Szymon Kalisz w swojej dysertacji podjął próbę zastosowania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w kompozytach cementowych jako alternatywnego dodatku mineralnego. Do modyfikacji materiałów cementowych zastosował odpad z obiektu „Żelazny Most”, charakteryzujący się wysoką zawartością SiO_2 , CaO i Al_2O_3 oraz strukturą droбноziarnistą. Stosowanie odpadów powstających w jednej gałęzi przemysłu jako surowca w innej gałęzi przemysłu jest przykładem symbiozy przemysłowej a także wpisuje się w gospodarkę obiegu zamkniętego oraz cele zrównoważonego rozwoju.

Rozprawa ma układ klasyczny. Na początku pracy znajduje się wykaz skrótów i akronimów, po którym zamieszczono wprowadzenie a następnie część literaturową (Rozdziały 1-5). Po podsumowaniu części literaturowej, Doktorant przedstawił założenia pracy (w tym cel i zakres pracy). W Rozdziałach 8 i 9 opisano stosowane metody badawcze oraz scharakteryzowano materiały zastosowane w badaniach. Rozdziały 10-12 przedstawiają wyniki badań. Dysertację zamykają: rozdział z wnioskami, podsumowaniem, wykazem literatury (279 pozycji) oraz wykazem osiągnięć naukowych Doktoranta. W pracy zamieszczone zostały ponadto streszczenia w językach polskim i angielskim, wykaz rysunków i tabel.

Część literaturowa to podsumowanie stanu wiedzy w zakresie cementów, zawierające charakterystykę oraz opis procesów hydratacji poszczególnych faz klinkieru, klasyfikację oraz charakterystykę dodatków

mineralnych stosowanych do spoiw hydraulicznych a także rolę dodatków pucolanowych i wypełniaczy w kształtowaniu właściwości fizykochemicznych oraz trwałości kompozytów cementowych. Ostatni rozdziały w części literaturowej (Rozdział 4 i 5) dotyczy odpadów poflotacyjnych, w tym opis rodzaju odpadów poflotacyjnych, ich charakterystykę fizykochemiczną a także metody zagospodarowania, ze szczególnych uwzględnieniem odpadów poflotacyjnych powstających w wyniku wzbogacania rud miedzi. W podsumowaniu części literaturowej, Doktorant wskazuje że o ile wykorzystanie takich dodatków mineralnych jak popioły lotne, żużel czy pył krzemionkowy w technologii materiałów wiążących jest gruntownie przebadane, to zastosowanie w tym zakresie odpadów poflotacyjnych jest ciągle obszarem słabo rozpoznanym. Główne wyzwania badawcze wskazane przez Doktoranta, zidentyfikowane na podstawie przeglądu literatury, to: (i) wyjaśnienie mechanizmów sterujących hydratacją faz klinkierowych w obecności nowych dodatków mineralnych; (ii) rozpoznanie działania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi jako mikrowypełniaczy oraz ich aktywności pucolanej (wynikającej z obecności krzemionki), oraz (iii) wyjaśnienie wpływu odpadów poflotacyjnych rudy miedzi na długoterminową szczelność matrycy cementowej (w tym odporność na korozję chlorkową i siarczanową). Stan wiedzy jest napisany klarownie i wyraźnie identyfikuje luki badawcze, które są przesłanką do realizacji dalej przedstawionych prac.

W tym odniesieniu Doktorant postawił przed sobą cel naukowy, którym była kompleksowa ocena i analiza wpływu drobnoziarnistych odpadów poflotacyjnych rudy miedzi na kinetykę i mechanizm hydratacji spoiwa cementowego oraz na kształtowanie wytrzymałości kompozytów na ściskanie i odporności na wybrane środowiska korozyjne. Opisane badania zostały zaplanowane w oparciu o hipotezy badawcze, m.in. założono, że drobnoziarnisty odpad poflotacyjny rudy miedzi będzie stanowić aktywne centra nukleacji co wpłynie na kinetykę hydratacji faz klinkierowych i w efekcie przyspieszy hydratację alitu.

Prace badawcze zostały podzielone na trzy etapy:

- I. Ocena wybranych właściwości fizykochemicznych odpadów poflotacyjnych rudy miedzi pozyskanych z Obiektu Unieszkodliwiania Odpadów Wydobywczych „Żelazny Most”;
- II. Wstępna ocena możliwości zastosowania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w środowisku trzech wytypowanych cementów (cementy CEM I 42,5 R; CEM II/B-V 42,5 R; CEM III/A 42,5L);
- III. Określenie wpływu badanego odpadu na wytrzymałość na ściskanie oraz badania odporności na korozję zaprojektowanych materiałów kompozytowych.

W Rozdziale 9 Doktorant omówił m.in. morfologię pobranych próbek odpadów poflotacyjnych, ich skład chemiczny (na podstawie analizy XRF), skład fazowy (na podstawie analizy XRD) a także podatność na wymywanie metali (dla pH = 7 oraz 3,4). Scharakteryzowane zostały również cementy wybrane do tworzenia materiałów kompozytowych. Przeprowadzone badania wykazały, że odpad poflotacyjny rudy miedzi jest materiałem krzemianowo-wapniowym o średniej zawartości SiO₂ oraz CaO odpowiednio 61,6 oraz 19,0% a także że zawiera kwarcyt, kalcyt oraz anhydryt. Wysoka zawartość CaO jest korzystna z punktu widzenia aktywnego budowania faz C-S-H i portlandytu. Co więcej badania dotyczące ługowania metali potwierdziły, że odpad może być wykorzystany w materiałach budowlanych.

Również wstępnie badania właściwości fizykochemicznych i mineralnych zapraw cementowych wzbogaconych o odpad poflotacyjny rudy miedzi (w ilości do 5 do 40% masy cementy) potwierdziły, że odpad ten może zostać wykorzystany w materiałach budowlanych (Rozdział 10). Badania początku czasu wiązania wykazały, że zastosowanie 20 oraz 40% odpadu poflotacyjnego powoduje opóźnienia czasu wiązania a pomiary wytrzymałości na ściskanie wykazały, że ilość zastosowanego odpadu nie powinna przekraczać 25%. Ostatecznie pozwoliło to wytypować skład próbek do badań w kolejnym etapie – tj. cement portlandzki (CEM I 42,5R) z dodatkiem 2,5; 5; 7,5 oraz 10% odpadu poflotacyjnego rudy miedzi. Kolejny etap badań (opisany w Rozdziale 11) dotyczył oceny wpływu odpadu poflotacyjnego rudy miedzi, stosowanego jako częściowy zamiennik cementu portlandzkiego na przebieg wczesnej hydratacji oraz właściwości mechaniczne otrzymanych kompozytów. Oceny dokonano na podstawie kinetyki wydzielania ciepła hydratacji, skumulowanego ciepła hydratacji a także na podstawie wyników uzyskanych z pomiarów składu fazowego, analizy termograwimetrycznej oraz wczesnej wytrzymałości na ściskanie. Na podstawie uzyskanych wyników Doktorant stwierdził, że wprowadzenie odpadu w ilości od 2,5 do 10% wydłuża okres indukcji hydratacji oraz spowalnia kinetykę reakcji na początkowym etapie wiązania, co wynika z niższej reaktywności chemicznej zastosowanego odpadu w porównaniu do faz klinkierowych cementu. Jednocześnie wyniki badań wczesnej wytrzymałości na ściskanie wykazały, że wszystkie materiały kompozytowe charakteryzowały się niższą wytrzymałością po 1 dniu dojrzewania ale po 5 i 7 dniach dojrzewania wytrzymałość kompozytów zawierających 2,5 oraz 5% odpadu była porównywalna/ wyższa w stosunku do próby kontrolnej (nie zawierającej dodatku odpadu).

Ostatni etap badań obejmował pomiar wytrzymałości na ściskanie kompozytów zawierających od 2,5 do 10% odpadu poflotacyjnego rudy miedzi po 28, 90, 180, 270 oraz 360 dniach ekspozycji w środowisku wody oraz wody morskiej. Największy wzrost wytrzymałości pomiędzy 28 a 360 dniem dojrzewania wykazywała próbka zawierająca 5% odpadu poflotacyjnego. Doktorant tłumaczy to działaniem odpadu poflotacyjnego jako wypełniacza (w tym zwiększenia upakowania matrycy) oraz działaniem mikroziaren jako centrów nukleacji faz C-S-H. Drugą przyczyną może być spadek zawartości portlantydu w próbkach, świadczący o powolnej konsumpcji $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i dodatkowym zagęszczaniu matrycy. Dyskusja w tym rozdziale bardzo dobrze koreluje wyniki badań wytrzymałości próbek kompozytów eksponowanych na środowisko wody wodociągowej oraz środowisko wody morskiej z wynikami analiz fizykochemicznych. W celu oceny odporności otrzymanych kompozytów na agresję chemiczną, próbki poddano ekspozycji w roztworze siarczanu(VI) magnezu, co było kluczowym elementem oceny trwałości projektowanych kompozytów ze względu na niszczące działanie korozji siarczanowo-magnezowej. Analiza wytrzymałości na ściskanie próbek eksponowanych na działanie roztworu siarczanu(VI) magnezu wykazała, że w pierwszej fazie ekspozycji (do 90-180 dni) następował wzrost wytrzymałości na ściskanie dla większości badanych próbek kompozytowych, podczas gdy po 360 dniach ekspozycji następuje wyraźny spadek wytrzymałości na ściskanie. Zmiany w I fazie Doktorant tłumaczy wypełnianiem wolnych przestrzeni w kompozycie produktami korozji (takimi jak brucyt i ettringit), co skutkuje uszczelnieniem. Spadek wytrzymałości mechanicznej po rocznej ekspozycji może wynikać m.in. z wymiany jonów wapnia na jony magnezu w strukturze spoiwa oraz postępującą transformację żeluz C-S-H w żel M-S-H.

Podsumowując, rozwiązanie przedstawione w rozprawie doktorskiej stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w zakresie zastosowania odpadu poflotacyjnego rudy miedzi do otrzymania cementowych materiałów kompozytowych oraz wyjaśnienia w jaki sposób wpływa to na właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów. Doktorant dobrze opanował metodykę badawczą, wykazał się umiejętnościami w zakresie prowadzenia badań oraz interpretacji uzyskanych danych pomiarowych. Założony cel pracy został osiągnięty. Najważniejszym wnioskiem ogólnym płynącym z przeprowadzonych prac jest potwierdzenie, że odpady poflotacyjne rudy miedzi mogą być efektywnie stosowane jako aktywny dodatek mineralny w ilościach do 10% masy cementu, przy czym największe korzyści obserwuje się w zakresie poprawy mikrostruktury i odporności korozyjnej w środowisku chlorków. Za dawkę optymalną uznaje się 5,0% masy spoiwa. Zastosowanie dodatku odpadu poflotacyjnego rudy miedzi w tej ilości zapewnia synergię między poprawą właściwości mechanicznych a wysoką odpornością na agresję chlorkową i siarczanową. Badania przeprowadzone przez Pana Szymona Kalisza wskazują możliwość zagospodarowania tego typu odpadów a tym samym ostatecznie rozwiązania problemu składowania ich na hałdach.

Za szczególne osiągnięcia Doktoranta uważam:

- korelację właściwości fizykochemicznych zastosowanego odpadu poflotacyjnego rudy miedzi oraz ilości zastosowanego odpadu w kompozycie na właściwości mechaniczne otrzymanych kompozytów a także na proces hydratacji;
- podjęcie próby wyjaśnienia jak zastosowanie dodatku odpadu poflotacyjnego rudy miedzi do cementu wpływa na proces korozji po długoterminowej ekspozycji próbek na środowisko wody wodociągowej, wody morskiej oraz roztworu siarczanu(VI) magnezu.

Po przeczytaniu dysertacji nasuwają mi się następujące pytania:

1. Próbki rudy poflotacyjnej pobrano z plaż znajdujących się po wewnętrznej stronie tamy zbiornika (wszystkie odpady pochodziły z przerobu rudy pochodzącej z jednej kopalni – Lubin). W związku z tym czy uzyskane dane – dotyczące charakterystyki próbek odpadu oraz jego wpływu na jakość materiałów kompozytowych można ekstrapolować na inne odpady poflotacyjne rudy miedzi?
2. Czy obrazy SEM przedstawione na Rys. 30 były wykonywane w tym samym miejscu próbki?
3. Analiza zawartości metali ciężkich w kompozytach eksponowanych na roztwór siarczanu(VI) magnezu wskazuje m.in. na wypłukiwanie miedzi. Czy wobec tego zastosowanie takich kompozytów będzie bezpieczne z punktu widzenia środowiskowego? Jakie badania należałoby jeszcze przeprowadzić w celu oceny wpływu tych materiałów na środowisko?
4. Produkcja cementów odpowiada za około 5-8% globalnej emisji CO₂. W jaki sposób zastosowanie odpadów poflotacyjnych rudy miedzi wpłynie na ślad węglowy ostatecznie otrzymanych materiałów budowlanych?

Dorobek naukowy Doktoranta obejmuje 4 artykuły opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym (w przypadku 3 artykułów Doktorant jest pierwszym autorem) oraz 4 prezentacje na

konferencjach. Ponadto Doktorant odbył 12-miesięczny staż przemysłowy w firmie CEMEX, Brugg w Szwajcarii.

Podsumowując, rozprawa doktorska mgr inż. Szymona Kalisza spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.). W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Szymona Kalisza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,