

RECENZJA

ROZPRAWY DOKTORSKIEJ mgr inż. ANNY DAŃCZAK

pt. „Odzyskiwanie lantanowców z żelazowo-neodymowych magnesów stałych”

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Leszka Rycerza
i promotora pomocniczego dr inż. Idy Chojnackiej

Metale ziem rzadkich (REE; rare earth elements) to grupa 17 pierwiastków chemicznych (lantanowce, ittr, skand), ważnych pod względem technologicznym. Ciekawe właściwości chemiczne, katalityczne, elektryczne, magnetyczne i optyczne spowodowały znaczny wzrost ich zastosowań w nowych dynamicznie rozwijających się gałęziach przemysłu, zarówno w zakresie elektroniki, zielonej motoryzacji czy energetyki słonecznej i doprowadził do monopolizacji światowego rynku przez Chiny. Obecnie głównie wykorzystywane złoża REE znajdują się w Chinach, co jednocześnie powoduje wzrost cen związków metali ziem rzadkich. Od 2008 roku w USA i Unii Europejskiej są uważane za surowce krytyczne, których dostępność jest kluczowa do rozwoju nowych technologii. Pragnąc uniezależnić się od chińskiej dyktatury cenowej, na całym świecie poszukuje się nowych źródeł REE. Istotnym źródłem pozyskiwania lantanowców jest wciąż słabo rozwinięty recykling, będący dobrą alternatywą do przerobu rud zawierających pierwiastki ziem rzadkich. Materiały kierowane do recyklingu charakteryzują się mniej skomplikowanym składem chemicznym i zdecydowanie większą zawartością lantanowców w stosunku do rud, dlatego recykling może nie tylko zaspokoić część zapotrzebowania na lantanowce, ale chronić również środowisko naturalne.

Zagadnieniu odzysku lantanowców poświęcona jest przedstawiona do oceny praca doktorska Pani mgr inż. Anny Dańczak. Za szczególnie atrakcyjne źródło tych metali Doktorantka uznała magnesy żelazowo-neodymowe pochodzące z komputerowych dysków twardych wycofanych z użycia.

Praca doktorska liczy 170 stron, 83 rysunki, 43 tabele oraz 99 pozycji literaturowych, z których zdecydowana liczba to publikacje, które ukazały się po 2001 roku, co świadczy o aktualności wybranej tematyki badawczej. Praca napisana jest klasycznie i zawiera: wprowadzenie, część literaturową, cel i 'tezy' pracy, część doświadczalną, wyniki badań i dyskusję, podsumowanie i wnioski, spis literatury, spis rysunków i tabel oraz wykaz publikacji autorki.

W części literaturowej (24 strony) rozprawy Doktorantka przedstawiła w sposób zwięzły stan wiedzy na temat znaczenia metali ziem rzadkich, aktualnych i przewidywanych źródeł ich pozyskiwania oraz metod odzysku REE z magnesów stałych metodami - głównie hydro- i pirometalurgicznymi, ale również metodą dekrepitacji wodorowej, która jako jedna z nielicznych została wdrożona przez Urban Mining Company. Przedstawione opracowanie literaturowe, choć zwięzłe, pozwala czytelnikowi poznać ogólne zagadnienia związane z problemami odzysku lantanowców z produktów wycofanych z eksploatacji i jest wprowadzeniem do zagadnień będących przedmiotem pracy badawczej. Analiza części literaturowej wskazuje, że ważnym źródłem pozyskiwania lantanowców jest wieloetapowy recykling oparty na procesach hydrometalurgicznych, składający się z wielu operacji jednostkowych.

W mojej ocenie, w części literaturowej rozprawy brak jest krytycznego podsumowania i określenia, jakie informacje dostępne w literaturze (lub ich brak), skłoniły Doktorantkę do prowadzenia badań nad tytułowym zagadnieniem. Ale, oczywiście, jest to problem bardzo ważny, z którym musi zmierzyć się gospodarka polska.

Celem pracy, jaki postawiła sobie Doktorantka było opracowanie prostej i skutecznej metody odzysku lantanowców z magnezów żelazowo-neodymowych opartej na procesach hydrometalurgicznych. Do realizacji tak sformułowanego i szeroko zarysowanego celu Pani mgr inż. Anna Dańczak wybrała magnez stały, będące częścią składową komputerowych dysków twardych wycofanych z użycia. Badania zostały przeprowadzone w skali laboratoryjnej i wielkolaboratoryjnej i obejmowały:

- charakterystykę materiałową elementów składowych komputerowych dysków twardych,
- ługowanie magnezów żelazowo-neodymowych w roztworach kwasu siarkowego(VI) i chlorowodorowego,
- usuwanie jonów żelaza w postaci wodorotlenku żelaza(III) oraz getytu, FeOOH , z roztworów modelowych oraz roztworów rzeczywistych pochodzących z ługowania magnezów stałych w roztworach HCl i H_2SO_4 ,
- wytrącanie jonów lantanowców Ln^{3+} w postaci szczawianów z roztworów po ługowaniu magnezów roztworami HCl i H_2SO_4 ,
- zawroty roztworów w cyklu ługowanie – wytrącanie szczawianów lantanowców dla procesów ługowania magnezów roztworami HCl i H_2SO_4 ,
- ługowanie magnezów żelazowo-neodymowych w roztworach kwasu chlorowodorowego w skali wielkolaboratoryjnej.

W części eksperymentalnej Doktorantka krótko scharakteryzowała materiał wyjściowy do badań (magnezy oparte na stopach Nd-Fe-B pozyskane z komputerowych dysków twardych wycofanych z użycia), sposób jego przygotowania do przetworzenia i selektywnego wydzielenia z nich związków lantanowców oraz przedstawiła zastosowane metody badawcze: dyfrakcję promieni rentgenowskich XRD, analizę mikroskopową optyczną i elektronową SEM/EDS, analizę chemiczną tradycyjną i ICP-OES. Autorka informuje również o prowadzonej demagnetyzacji serwomechanizmu dysków twardych, ale nie podaje jaką metodą były określane właściwości magnetyczne magnezów przed i po demagnetyzacji.

Do osiągnięć w przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej należy zaliczyć zbadanie możliwości prowadzenia procesów selektywnego ługowania wycofanych z użycia magnezów żelazowo-neodymowych o zmiennym składzie, pozwalających na oddzielenie lantanowców i żelaza od metalicznego niklu oraz zaproponowanie koncepcji technologicznej procesu odzysku lantanowców. Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej i wielkolaboratoryjnej. W zaproponowanej metodzie odzysku lantanowców z żelazowo-neodymowych magnezów stałych opartej na procesach hydrometalurgicznych zrezygnowano z procesów kruszenia, mielenia oraz prażenia utleniającego magnezów. Wyeliminowanie tych etapów zmniejszyło ilość operacji jednostkowych w procesie recyklingu, znacznie go upraszczając. Doktorantka wykazała, że w proponowanej metodzie odzysku lantanowców z magnezów żelazowo-neodymowych (zdemagnetyzowanych i połamanych) zawroty roztworu procesowego możliwe są jedynie w przypadku roztworów chlorkowych, uzyskiwanych w wyniku ługowania magnezów w roztworze kwasu chlorowodorowego. Roztwór ten po skorygowaniu stężenia kwasu może zostać ponownie użyty do ługowania kolejnej porcji magnezów. Na uznanie zasługuje podjęta przez mgr inż. Annę Dańczak próba zagospodarowania odpadowych magnezów Fe-Nd-B oraz przetworzenie ich na atrakcyjne związki lantanowców (szczawiany).

Przedstawione wyniki mogą stanowić podstawę do prowadzenia kolejnych badań, a w dalszej perspektywie do opracowania technologii przemysłowego recyklingu magnezów żelazowo-neodymowych w celu odzysku lantanowców i metali im towarzyszących.

Praca pod względem merytorycznym i redakcyjnym jest napisana poprawnie i starannie, niemniej w niektórych miejscach napotkałam elementy nasuwające pytania lub uwagi, które wskażę poniżej:

1. W Rozdziale 3. CEL I TEZY PRACY użyte jest dyskusyjne określenie: 'Tezy pracy'. **Teza** jest zdaniem lub twierdzeniem, które uważamy za prawdziwe. Dlatego, według mnie, lepszymi sformułowaniami byłyby, np. hipotezy, założenia, etc. Ponadto dwie pierwsze strony (s. 31-32) to informacje literaturowe i powinny być umieszczone w części literaturowej.
2. Doktorantka przedstawiła charakterystykę różnych elementów składowych komputerowych dysków twardych, których nie poddawała przeróbce. W pracy brak jest informacji czy wyniki te będą wykorzystane w dalszych pracach?
3. Ługowanie magnezów żelazowo-neodymowych było prowadzone pod ciśnieniem atmosferycznym. Doktorantka wyeliminowała procesy zwykle poprzedzające ługowanie: kruszenie i mielenie magnezów oraz utlenianie otrzymanego proszku. Zmniejszyło to ilość operacji jednostkowych, co jest bardzo istotne z technologicznego punktu widzenia, ale w trakcie roztwarzania kwasami nieorganicznymi wydziela się wodór. Czy kontrolowano ilość wydzielającego się wodoru (względy bezpieczeństwa)?
4. Parametrem, który może mieć wpływ na przebieg procesu jest mieszanie. Doktorantka wykazała, że taka zależność nie występuje (Rozdz. 5.2.2.1.) a mimo to prowadziła proces przy najwyższej z testowanych szybkości, co zwiększa koszty operacji. Dlaczego?
5. Trwała demagnetyzacja magnezów następowała w 330°C. Dlaczego prowadzono ją w temperaturze wyższej o 20°C (s. 52)?
6. Na większości widm dyfrakcyjnych prezentowanych w pracy obserwuje się słabo wykształcone, o małej intensywności linie refleksów braggowskich, świadczące o niskim stopniu krystalizacji otrzymanych faz. Również podniesione tło w widmach dyfrakcyjnych sugeruje, że fazy są słabo wykrystalizowane lub amorficzne. Identyfikacja fazy jest pewna, gdy wszystkie pojawiające się w widmie dyfrakcyjnym linie (o odpowiedniej intensywności) będą przypisane krystalizującym fazom zgodnie z wzorcami krystalograficznymi z bazy ICDD. W pracy tylko niektóre refleksy są zaznaczane. Skąd wiadomo, że jest to czysta faza 'wskaźnikowana', bez zanieczyszczeń? Profesjonalnym rozwiązaniem byłoby 'nałożenie' na dyfraktogram wzorca z bazy ICDD PDF-2 ze wskazaniem numerów ich kart.
7. Obrazy mikroskopowe różnych elementów dysków (mikroskop optyczny, elektronowy mikroskop skaningowy) wykonane są ze zbyt małym powiększeniem. Na większości rysunków mikrostruktura, nie wspominając o morfologii, jest niewidoczna. Takie fotografie są zbędne (np. rys. 31 – labelka 10 µm; rys. 34 - 100µm).
8. Skład chemiczny magnezów 1-3 został określony półilościową metodą EDS (Tab. 10), natomiast skład chemiczny kolejnych magnezów 4-7 określono zdecydowanie bardziej dokładną metodą ICP-OES (Tab. 11). Porównanie wyników analiz magnezów za pomocą obu technik pozwoliłoby oszacować błąd analizy. Załączone w pracy widma EDS pokazują wyraźne piki, ale do identyfikacji rodzaju pików potrzebne jest lupa; są opisane zbyt małą czcionką.
9. Wysoka zawartość chromu w obudowie górnej dysku (s. 59) świadczy, że jest to stal ferrytyczna, ale przypisanie jej wg normy europejskiej (PN-EN 10088) znaku 1.4016 (H17) jest pochopne – taka stal nie zawiera molibdenu, niklu. Brak jest informacji, które elementy są wykonane ze stali chromoniklowej (s.64, wiersz 5 od góry).

10. Stężenie jonów prazeodymu w roztworze po ługowaniu magnezów kwasem siarkowym (2M) w temperaturze otoczenia i w 40°C jest kilkunastokrotnie większe niż w przypadku ługowania roztworem HCl czy 1M H₂SO₄ i porównywalne ze stężeniem jonów neodymu (ok. 20 g·dm⁻³); (s. 78 i 88, tab. 17, 18). Jak to można wytłumaczyć?

11. Widma dyfrakcyjne (rys. 60 A-C i rys. 63) nie pozwalają na jednoznaczną identyfikację związku FeOOH, gdyż preparat jest słabo wykryształizowany. Na dyfraktogramach piki wskazane dla getytu, krystalizującego w układzie rombowym występują przy różnych 2θ i mają różną intensywność. Brak załączonych na dyfraktogramach wzorców utrudnia identyfikację fazy i potwierdzenie jej czystości?

12. W bazach XRD istnieje wiele kart dla szczawianów lantanowców. Związki te zawierają w swojej strukturze różną liczbę cząsteczek wody i mogą krystalizować w układzie rombowym i/lub jednoskośnym. Doktorantka wskazała kartę 018-0858 dla dziesięciowodnego szczawianu neodymu krystalizującego w układzie jednoskośnym, ale zaznaczyła tylko 6 pików (s. 126). Czy inne piki odpowiadają tej fazie, czy też stanowią zanieczyszczenia?

13. Doktorantka stwierdza, że możliwe jest selektywne wytrącenie jonów Ln³⁺ w postaci szczawianów i oddzielenie ich od jonów Fe³⁺, pozostających w roztworze. Szczawiany lantanowców po przemyciu wodą poddawane są rozkładowi termicznemu do tlenków. Szkoda, że Doktorantka nie dołącza wyników XRD dla otrzymanych tlenków neodymu. Analiza rentgenowska tlenku neodymu wykazałaby czystość otrzymanej fazy, krystalizującej w układzie trygonalnym (A-Nd₂O₃) w niższych temperaturach oraz w układzie regularnym (C-Nd₂O₃) w temperaturze ok. 1000°C.

14. Rozdział 6: Podsumowanie i wnioski powinien zawierać osiągnięcia uzyskane w przedstawionej pracy, zatem informacje podane na s. 147 są zbędne, bo to dane literaturowe.

15. Niepotrzebne 'dublowanie' wyników w tabelach i na wykresach. Te same wyniki są prezentowane zarówno na rysunkach jak i w tabelach (np. tab. 21, 22 i rys. 54,55; tab. 29 i rys. 64, 65; rys. 67 i tab. 31; rys 68 i tab. 32; rys. 80 i tab. 39; i.in).

Doktorantka nie ustrzegła się błędów terminologicznych czy skrótów myślowych. Z obowiązku recenzenta pragnę zwrócić uwagę na następujące:

s. 6: dwuczłonowe/dwuwyrazowe zwroty powinny być pisane z łącznikiem, ale bez spacji, np. żelazowo-neodymowy (nie: żelazowo – neodymowy) oraz wiele innych zwrotów (np. s. 77, 91, np. 0,1-1,3 g·dm⁻³), s. 10 (tab. 2): Surowce krytyczne według UE (2017) - Metale ziem rzadkich (pierwiastki ziem rzadkich, REE z ang. rare earth elements) – nazwa zwyczajowa rodziny 17 pierwiastków chemicznych, w skład której wchodzi skandowce i lantanowce; w tabeli skand jest wyłączony z tej grupy; także określenie: krzem metaliczny,

s. 19: ...żelazo jest wydzielane z pozostałego roztworu w postaci jarosytu; jarosyt to minerał,

s. 20, 21, [51], [52]: kilkakrotnie użyta błędna nazwa diagram Poubaix (powinno być Pourbaix),

s. 38 (tab. 4): **oryginalna** nazwa odczynnika (raczej handlowa),

s. 45: proces goethytowy; w języku polskim istnieje odpowiednik: getytowy; podobnie getyt (FeOOH),

s. 47: odnośnik do innej, nie własnej pracy (powinno być [91]),

s. 64: stopu glinu aluminium (pokrywa dolna i plater),

s. 65 (tab. 14): błędny odnośnik do pracy [91],

s. 66:obliczenia przeprowadzone dla kwasu azotowego; powinno być: ...obliczenia przeprowadzone dla Ni w kwasie azotowym,

s. 101: ...lepidokriokit (powinno być lepidokrokit, γ-FeOOH),

s. 138: jest 'ługowniach' powinno być: ługowaniach.

Zauważone przeze mnie nieścisłości i niedociągnięcia oraz uwagi wyrażone w recenzji nie pomniejszają mojej pozytywnej oceny recenzowanej pracy. Rozprawa doktorska dotyczy aktualnego oraz bardzo istotnego z poznawczego i praktycznego punktu widzenia problemu, jaki stanowi pozyskiwanie surowców krytycznych z innych źródeł niż złoża naturalne/rudy/. Do takich surowców krytycznych należą metale ziem rzadkich a za atrakcyjne źródło lantanowców Doktorantka uznała magnesy żelazowo-neodymowe pochodzące z komputerowych dysków twardych wycofanych z użycia. W trakcie realizacji pracy Doktorantka wykazała się dużymi umiejętnościami w planowaniu doświadczeń i dobrym warsztatem badawczym, co pozwoliło jej na zrealizowanie założonego celu, którym było przetworzenie odpadowych magnezów Fe-Nd-B i uzyskanie szczawianów lantanowców.

Wyniki z wykonanych w ramach doktoratu prac mgr inż. Anna Dańczak przedstawiła w 2 publikacjach, z których jedna jest w recenzji. Pozostały dorobek naukowy Doktorantki to współautorstwo 4 prac dotyczących badań zależności fazowych w układach binarnych typu: halogenek lantanowca-halogenek litowca (jedna praca w recenzji).

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Dańczak w mojej opinii odpowiada warunkom określonym w art. 13 Ustawy „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2013 r., wnioskuje zatem do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Josue Kuyper