

Szczecin, 30 stycznia 2019

dr hab. inż. Maciej Jabłoński, prof. ZUT
Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

RECENZJA

różprawy doktorskiej mgr inż. Anny Dańczak
zatytułowanej „Odzyskiwanie lantanowców z żelazowo-neodymowych magnesów stałych”
Promotor pracy: prof. dr hab. Leszek Rycerz,
Promotor pomocniczy: dr inż. Ida Chojnacka

Odzysk lantanowców z magnesów stałych jest ważnym kierunkiem badań związanym z pozyskiwaniem surowców, które aktualnie są bardzo cenne ze względu na ich szerokie zastosowanie w przemyśle oraz ograniczoną dostępność ze względu na duże rozproszenie w skorupie ziemskiej (neodym - średnia zawartość w skorupie ziemskiej jest na poziomie 24 ppm). Dodatkowo odzysk tych pierwiastków wpisuje się także w aktualne trendy związane z ochroną środowiska.

Jako metody przerobu magnesów stałych głównie mogą być stosowane metody pirometalurgiczne, oraz metody hydrometalurgiczne. Do zalet metod pirometalurgicznych należy stosunkowo niewielka ilość operacji, możliwość otrzymywania metalicznych lantanowców lub określonych stopów. Poważną wadą tych metod jest duża energochłonność.

Do głównych zalet metod hydrometalurgicznych można zaliczyć elastyczność produkcji, potencjalnie niższe koszty ruchowe, czy możliwość przerobu surowców o zmiennym składzie. Do wad tych metod należy dość duża liczba procesów i operacji, powstawanie odpadów uciążliwych dla środowiska, operowanie roztworami o silnie korozyjnych właściwościach. Niemniej prowadzone aktualnie badania pozwalają na wyeliminowanie szeregu uciążliwości dotyczących tych metod. W większości metod hydrometalurgicznych najważniejszym procesem jest proces ługowania. Największym problemem związanym z tym procesem jest dobór odpowiednich warunków przeprowadzenia tego procesu z punktu widzenia wydajności, jak i bezpieczeństwa.

Cel pracy, jaki postawiła sobie Doktorantka było opracowanie prostej metody odzysku lantanowców z żelazowo – neodymowych magnesów stałych pochodzących ze zużytych dysków twardych metodą hydrometalurgiczną. Jest to cel, który doskonale wpisuje się w aktualne zapotrzebowanie na pierwiastki z grupy lantanowców.

Praca doktorska zawiera 170 stron, 83 rysunki, 43 tabele, oraz 99 pozycji literaturowych. Praca jest napisana w układzie klasycznym zawierającym wprowadzenie, część teoretyczną opartą na przeglądzie literatury, zawierającą 30 stron. Kolejne części to, cel

i tezy pracy, część doświadczalna, wyniki badań i dyskusja, podsumowanie i wnioski, bibliografia oraz spis rysunków i tabel.

W części teoretycznej doktorantka przedstawiła rolę, jaką odgrywają w przemyśle metale ziem rzadkich, ich dostępność, sposób, w jaki są otrzymywane oraz metody odzysku lantanowców z magnezów stałych.

W części doświadczalnej przedstawiono stosowane metody badawcze oraz odczynniki. Przedstawiono analizę magnezów żelazowo-neodymowych oraz pozostałych elementów składowych dysku twardego. Wykonano badania demagnetyzacji magnezów, procesu ługowania i strącania żelaza.

W części dotyczącej wyników badań przedstawiono wyniki analizy poszczególnych części składowych dysku twardego, wyniki badań ługowania magnezów, wyniki badań utleniania jonów żelaza(II) do jonów żelaza(III), wyniki badań wytrącania żelaza, wyniki badań wytrącania lantanowców i wyniki badań związanych z zawrotami w procesie ługowania. Jako ostatni podrozdział w tej części pracy przedstawiono wyniki badań procesu odzysku lantanowców w skali kilogramowej. W ostatnim rozdziale przedstawiono podsumowanie i wnioski dotyczące wykonanych badań i otrzymanych wyników.

Podstawowy cel pracy, jaki przyjęła Doktorantka jest jak najbardziej godny uznania, jednak tezy pracy, jakie przedstawiono wymagają komentarza. Szereg warunków, jakie przedstawiono, w swoim brzmieniu bardziej odpowiadają wnioskowi np. „połamane magnesy po procesie demagnetyzacji lub całe magnesy niepoddawane uprzednio demagnetyzacji mogą być wykorzystane, jako nadawa do procesu ługowania”. Niektóre z tez moim zdaniem niepotrzebnie ograniczają sposób przeprowadzenia operacji jednostkowej, np. „... proces ten powinien być prowadzony w reaktorze obrotowym”. Inne założenie „powierzchnia reakcji (...) będzie nieznaną i może się zmieniać w sposób przypadkowy” – w znakomitej większości powierzchnia właściwa surowca po operacji mielenia jest nieznaną i można ją oszacować tylko w sposób przybliżony. Kolejna teza „... stężenie metali w roztworze (...) może być wyznaczane w trakcie pomiarów kinetyki ługowania” – na ogół badanie kinetyki wymaga pomiarów zmian stężenia w czasie reakcji.

W swoich rozważaniach Doktorantka skupiła się głównie na przerobie magnezów stałych uzyskanych z dysków twardych nie zagłębiając się w sposoby ich pozyskiwania, co w przypadku większych strumieni materiałowych może stanowić dość duży problem.

Doktorantka w zaproponowanym ciągu technologicznym pominęła operacje mielenia i utleniania magnezów, nie proponując żadnych dodatkowych operacji w zamian za wyeliminowane procesy. Bezpośrednie roztwarzanie magnezów bez mielenia i utleniania wiąże się z emisją wodoru. Przy niewielkich strumieniach masy problem można rozwiązać przez bardzo intensywną wentylację (co nie eliminuje całkowicie zagrożenia). W przypadku większych strumieni wymaga to zastosowania innych rozwiązań eliminujących zagrożenie związane z powstającą dużą ilością wodoru.

Tak samo jak istotny jest proces utleniania, mielenie też jest ważne ze względu na zwiększanie wielkości powierzchni międzyfazowej, a co za tym idzie wielkość tego parametru wpływa na kinetykę reakcji i tym samym na czas poszczególnych operacji, co ma istotne znaczenie punktu widzenia wydajności całego procesu.

Pomimo dużego nakładu pracy Doktorantka nie ustrzegła się szeregu niedopowiedzeń i skrótów myślowych utrudniających zrozumienie tekstu oraz nieścisłości i błędów edycyjnych.

Jednym z przykładów niestarannej edycji jest pozostawienie opisów osi w języku angielskim bez jakichkolwiek wyjaśnień, czy tłumaczeń.

W kilku przypadkach Doktorantka prezentuje te same wyniki zarówno w tabeli jak i na wykresie. Moim zdaniem wystarczające jest prezentowanie wyników albo na wykresie albo w tabeli i nie ma konieczności ich dublowania.

Poniżej przedstawiam uwagi, jakie nasunęły się w trakcie czytania i analizy pracy doktorskiej.

Str. 16

„... dając w rezultacie produkt o najwyższym współczynniku gęstości energii na jednostkę objętości” – jak to należy rozumieć ?

Str. 35

Doktorantka opisuje budowę dysku twardego między innymi wymieniając takie elementy jak plater (dysk optyczny), czy serwomechanizm. Według mojej wiedzy, ten element powinien być nazwany talerzem (dyskiem), (co to ma wspólnego z dyskiem optycznym?), Podobnie kolejny element serwomechanizm, który powinien być nazwany, jako układ pozycjonujący (na bazie silnika liniowego). (wg. Wikipedii). Serwomechanizm, wg Wikipedii, jest to zamknięty układ sterowania ze sprzężeniem zwrotnym.

Str. 39

Analizę składu magnezów wykonano z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej SEM z EDS, obszar analizy jest stosunkowo mały i dotyczy warstwy powierzchniowej. W jaki sposób uśredniono wyniki dotyczące składu ? (reprezentatywność pomiarów), dlaczego nie wykonano badań z wykorzystaniem spektrometru XRF (większa powierzchnia analizy).

Str. 42

„... proces ługowania prowadzono w reaktorze obrotowym napędzanym wyparką ..” – jak to należy rozumieć ?

Str. 43

Proces ługowania prowadzono w temperaturze otoczenia, – czyli jakiej ?, zmiana temperatury nawet o kilka stopni może silnie wpływać na kinetykę, jak i wydajność reakcji.

Str. 47

Podano odnośnik literaturowy, który nie zgadza się z opisem. Pod numerem [90] występuje inna pozycja literaturowa.

Str. 52 – 53

W jaki sposób sprawdzano właściwości magnetyczne ?. Dlaczego nie wykonano pomiaru właściwości magnetycznych, np. natężenie pola magnetycznego?

Str. 58

Tabela 11. Wartości udziałów poszczególnych pierwiastków nie sumują się do 100% (nawet z uwzględnieniem błędu). Suma jest większa lub mniejsza od 100%, magnez 4 – 93,32%, magnez 5 – 103,75%, magnez 6 – 102,05%, magnez 7 – 97,54%, w odróżnieniu od wyników dla magnezów 1 – 3 z tabeli 10, gdzie wyniki sumują się do 100%.

Str. 60

„Skład dysku optycznego analizowano za pomocą mikrosondy EDS za pomocą spektrometru optycznego.” – czyli jak ?

Str. 61

Doktorantka podaje, że dyski twarde zawierają wiele cennych pierwiastków i wymienia tutaj między innymi miedź (Cu), jednak w zaprezentowanych wynikach tego pierwiastka brakuje.

Str. 65

Tabela 14 – jak należy rozumieć pojęcie „potencjały normalne” – czy są to potencjały standardowe ?

Str. 66

Jak należy rozumieć pojęcie „analiza termodynamiczna”? Doktorantka nie wyjaśnia, w jaki sposób uzyskano wartości entalpii, entropii i entalpii swobodnej, ani do czego te wartości się odnoszą. Przedstawienie samej tabeli bez żadnej dyskusji ani wyjaśnień trudno nazwać analizą termodynamiczną. W tabeli 15 przedstawiono wartości ΔH , ΔS i ΔG w jednostkach, które już dawno nie są stosowane (powinno być w przypadku ΔH [kJ/mol]).

Podane równanie chemiczne dotyczące reakcji niklu z kwasem solnym w tabeli 15 jest przedstawione błędnie.

W tabeli 16 podano potencjały elektrod, bez podania źródła, ani temperatury, do której się odnoszą.

Str. 69

Doktorantka pisze, że magnesy były ługowane kwasami o stężeniach 1 i 2 mole/dm³, nie wyjaśniając głębiej, dlaczego te wartości przyjęto. W warunkach przemysłowych niezmiernie ważna jest znajomość kinetyki reakcji, która jak wiadomo jest głównie funkcją stężenia i temperatury.

Jeżeli brak jest wpływu prędkości obrotowej na szybkość ługowania to, dlaczego wybrano prędkość obrotową 40 obr/min, zamiast np. 0, taką wartość można również przyjąć na postawie wykresu na rys. 36.

Str. 70

Na jakiej podstawie wybrano temperatury (temperatura pokojowa – czyli jaka ?, 40°C i 60°C), w jakich przeprowadzono reakcję ługowania.

Str. 72

Jakie kryterium zakończenia procesu ługowania zostało przyjęte?

Str. 75 i 76

Wykresy rys. 39 i 40. Warunki reakcji podane w opisie wykresów są takie same – wyniki różne, dlaczego ?

Str. 80

W trakcie reakcji wydziela się też duża ilość ciepła o czym świadczy wartość entalpii reakcji np. kwasu siarkowego z żelazem (111 kJ/mol). W przypadku małego strumienia surowca, problem jest niewielki, w przypadku dużego strumienia problem wymaga zastosowania odpowiednich rozwiązań eliminujących wpływ tego parametru.

Str. 93

W przypadku utleniania roztworu soli żelaza tlenem istotna jest powierzchnia wymiany masy i przede wszystkim ten parametr będzie miał wpływ na przebieg reakcji.

Str. 98

„Starzenie się osadu” - co należy rozumieć pod tym pojęciem ?

Str. 100

„... nastąpiło znaczne współstrącenie z roztworu lantanowców. Jest ono skutkiem adsorpcji lantanowców ..” – współstrącenie, czy adsorpcja, czy może ciecz przylegająca ?, czy przemywano osad i w jaki sposób ?

Str. 105

Jeżeli piszemy o różnych odmianach krystalicznych getytu, to moim zdaniem bardziej poprawne jest podanie ich nazw i odnośników literaturowych, a nie numerów kart.

Str.114

Tabela 28 – Stałe trwałości kompleksów – w tabeli podane są wartości $\log \beta_1$, $\log \beta_2$, $\log \beta_3$, bez wyjaśnienia oznaczeń, oraz komentarza.

W jakiej temperaturze prowadzono proces strącania lantanowców z wykorzystaniem szczawianu amonu ?

Pomimo szeregu uwag krytycznych należy stwierdzić, że nasza wiedza została wzbogacona odnośnie możliwości odzysku lantanowców z magnezów stałych metodą hydrometalurgiczną.

Do osiągnięć w przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej zaliczam przebadanie możliwości odzysku lantanowców poprzez ługowanie, a następnie strącenie w postaci szczawianów w stosunkowo czystej postaci. Dodatkowo zastosowanie zawrotów roztworu zwiększa wydajność procesu. Przedstawione wyniki mogą być podstawą do przeprowadzenia dalszych badań i opracowania technologii odzysku lantanowców i pozostałych metali towarzyszących. Należy też podkreślić duży wkład pracy, jaki wykonała Doktorantka w związku z przeprowadzonymi badaniami.

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Dańczak w moim przekonaniu spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Anny Dańczak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

