

dr hab. Leszek Rycerz, prof. PWr.
Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej
Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej

Wrocław 201-11-30

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Winiarskiej
pod tytułem „Otrzymywanie ferrytów manganowo-cynkowych z roztworu soli metali po
ługowaniu zużytych baterii”
wykonanej w Instytucie Chemii i Technologii Żywności Uniwersytetu Ekonomicznego
we Wrocławiu
Promotor pracy: dr hab. inż. Irena Szczygiel, prof. UE

Podstawą opracowania recenzji jest uchwała Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z dnia 21 października 2015 r.

Celem badań przedstawionych w recenzowanej rozprawie doktorskiej było opracowanie metody wykorzystania roztworów po kwaśnym ługowaniu złomu bateryjnego, zawierających jony cynku, manganu i żelaza, do produkcji ferrytów o potencjalnych zastosowaniach w mikroelektronice, katalizie i biomedycynie. Recenzowana praca wpisuje się dobrze w tematykę związaną z zagospodarowaniem strumienia zużytych baterii, który stanowi poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego i zdrowia ludzkiego ze względu na zawarte w bateriach substancje, które w wyniku nieprawidłowego składowania mogą uwalniać się do otoczenia. Dlatego też zużyte baterie nie powinny zasilać strumienia odpadów komunalnych, lecz podlegać selektywnej zbiórce i unieszkodliwianiu lub przetwarzaniu. Przetwarzanie zużytych baterii i akumulatorów jest niezwykle ważnym aspektem gospodarki odpadami zarówno w Unii Europejskiej jak i w Polsce. Reguluje go Dyrektywa Rady i Parlamentu Europejskiego z 2006 roku, która określa minimalny poziom zbiórki i recyklingu zużytych baterii i akumulatorów oraz obowiązująca w Polsce Ustawa o bateriach i akumulatorach z 2009 roku. Dane udostępniane przez producentów elektrochemicznych źródeł energii wskazują, że w przypadku ogniw pierwotnych najpopularniejszym typem pozostają w dalszym ciągu ogniwa cynkowo-węglowe i alkaliczne (cynkowo-manganowe). W przypadku ogniw ładowalnych następuje dalszy gwałtowny rozwój technologii ogniw litowych, które po wyparciu akumulatorów niklowo-wodorkowych z segmentu akumulatorów przenośnych stosowanych do zasilania elektroniki zaczynają z nimi konkurować w zastosowaniach motoryzacyjnych. Obecnie zebrane zużyte baterie poddaje się sortowaniu i mieleniu. Zmielone baterie cynkowo-węglowe i cynkowo-manganowe poddawane są separacji magnetycznej, której efektem jest rozdział materiału na frakcję ferromagnetyczną (żelazo, chrom, nikiel, stalowe kolektory prądu) kierowana do hut, frakcją diamagnetyczną (papier, folie, smoła) stanowiącą paliwo dla cementowni, elektrociepłowni czy hut i frakcje paramagnetyczną zawierającą głównie metale nieżelazne i grafit. Frakcja paramagnetyczna może być poddana unieszkodliwieniu, np. przez zestalenie betonem i gromadzona na składowisku odpadów niebezpiecznych. Jednakże ze względu na wysoką zawartość w niej głównie cynku i manganu stanowi ona może źródło tych metali i powinna poddawana być dalszej przeróbce. Jedną z metod przeróbki tej frakcji jest jej ługowanie za pomocą roztworów kwasu siarkowego(VI). Efektem tego ługowania jest roztwór zawierający głównie jony manganu i cynku, który stanowi punkt wyjścia do badań prowadzonych przez

mgr inż. K. Winiarską. Celem prowadzonych przez nią badań było opracowanie metody wykorzystującej roztwory po ługowaniu odpadu bateryjnego (frakcji paramagnetycznej) do otrzymywania ferrytów cynkowo-manganowych. Badania przeprowadzone zostały zarówno na roztworach modelowych jak i na roztworach rzeczywistych.

Ocena pracy

Praca doktorska łącznie ze spisem treści, literatury, tabel i rysunków liczy 153 strony (43 strony stanowi część literaturowa). Zawiera ona 79 rysunków oraz 13 tabel (część literaturowa - 18 rysunków i 3 tabele). Doktorantka wykorzystwała 159 pozycji literaturowych obejmujących lata 1934-2014, przy czym 119 pozycji to publikacje od 2001 roku (w tym 64 publikacji od roku 2009). Świadczy to o aktualności danych literaturowych przedstawionych w recenzowanej pracy.

Praca rozpoczyna się spisem treści i wykazem stosowanych w pracy symboli. Część teoretyczna (43 strony) zawiera wprowadzenie do problemu zagospodarowania zużytych baterii i akumulatorów, opis uwarunkowań prawnych dotyczących gospodarki zużytymi bateriami, charakterystykę baterii cynkowo-węglowych i cynkowo-manganowych, krótkie omówienie istniejących technologii zagospodarowania zużytych baterii na świecie i w Polsce oraz omówienie budowy chemicznej, struktury krystalicznej, właściwości magnetycznych, potencjalnych zastosowań i metod otrzymywania ferrytów cynkowo-manganowych.

W części eksperymentalnej (8 stron) opisany został w sposób zwięzły materiał wyjściowy do badań (roztwór po kwaśnym ługowaniu odpadu bateryjnego) oraz stosowane techniki badawcze (proszkowa dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia podczerwieni, mikroskopia elektronowa, metody termooanalityczne, pomiary magnetyczne i techniki temperaturowo programowane (TPR, TPD, CHOL, test dekompozycji butanolu). Otrzymane wyniki i ich dyskusja przedstawione zostały na 77 stronach w rozdziałach 9-10. Recenzowana praca kończy się streszczeniem, po którym następuje wykaz cytowanej literatury oraz spis rysunków i tabel.

Pierwszym etapem badań było określenie optymalnych warunków otrzymywania proszków ferrytowych $Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ metodą współstrącania za pomocą węgla sodu i szczawianu amonu oraz metodą spaleniową z zastosowaniem kwasu cytrynowego jako paliwa i jonów azotanowych(V) jako utleniacza. Wyniki uzyskane dla roztworów modelowych pozwoliły na optymalizację parametrów otrzymywania proszków ferrytowych (dobór i ilość czynnika strącającego, czas, temperatura i pH roztworu w przypadku współstrącania, dobór paliwa i stosunek molowy paliwa do utleniacza w metodzie spaleniowej). Optymalne parametry uzyskane na roztworach modelowych wykorzystane zostały następnie do otrzymywania proszków ferrytowych z roztworów rzeczywistych pochodzących z ługowania odpadu bateryjnego roztworem kwasu siarkowego(VI). Otrzymane proszki ferrytowe poddano badaniom metodami dyfrakcji rentgenowskiej i skaningowej mikroskopii elektronowej. Stwierdzono, że zastosowanie optymalnych parametrów metody spaleniowej do otrzymywania ferrytów bezpośrednio z roztworu siarczanów po ługowaniu odpadu bateryjnego nie jest możliwe. Obok fazy spinelu obecne w otrzymanym produkcie są zanieczyszczenia niemagnetyczne (wurcyt i hematyt). Możliwe jest natomiast zastosowanie metody spaleniowej do dalszej przeróbki tzw. prekursora otrzymanego metodą współstrącania za pomocą wodorotlenku sodu, szczawianu amonu lub węgla sodu. Należy podkreślić, że po raz pierwszy jako czynniki strącające zastosowano szczawian amonu i węgiel sodu. Otrzymany prekursor poddany wysokotemperaturowemu spiekaniu przechodzi w submikronowy ferryt, natomiast poddany przeróbce metodą spaleniową przechodzi w ferryt o strukturze nanokrystalicznej.

Dla prekursorów otrzymanych w metodzie współstrącania po ich sprasowaniu i spiekaniu w 1000 °C wyznaczono właściwości magnetyczne i porównano je z właściwościami ferrytów firmy Ferroxcube produkowanymi na skalę przemysłową metodą ceramiczną. Uzyskano

wyraźnie gorsze właściwości (niska wartość przenikalności magnetycznej, wysokie straty magnetyczne w funkcji częstotliwości). Przyczyną pogorszenia się tych właściwości może być niższy stopień zagęszczenia oraz obecność jonów o charakterze niemagnetycznym pochodzących z roztworu rzeczywistego.

Stwierdzono, że proszki ferrytowe otrzymane metodą spaleniową charakteryzują się ferrimagnetycznym uporządkowaniem, stosunkowo wysoką temperaturą Curie oraz niską temperaturą blokowania, co może wynikać z małego rozmiaru ziaren i tworzenia przez nie aglomeratów w wyniku oddziaływań magnetycznych.

Stwierdzono, że ferryty cynkowo-manganowe otrzymane zarówno z roztworów modelowych jak i roztworów rzeczywistych wykazują aktywność katalityczną i należą do grupy katalizatorów dehydrogenacyjnych, na których zachodzi reakcja przemiany alkoholi pierwszorzędowych do aldehydu oraz reakcje następcze kondensacji do estru oraz ketonu symetrycznego (keton di-propylowy). Zarówno charakter prekursora jak i warunki metody spaleniowej wpływają na otrzymanie ferrytu o różnym udziale centrów o charakterze kwasowym i zasadowym. Uzyskane wyniki testów katalitycznych mogą stanowić punkt wyjścia do dalszych badań nad zastosowaniem uzyskanych metodą spaleniową proszków ferrytowych jako selektywnych katalizatorów.

Uwagi szczegółowe

Analizując recenzowaną pracę doktorską zauważyłem pewne braki, błędy, pomyłki i nieściśności, które z obowiązku recenzenta pozwolę sobie wymienić:

Str. 14, wiersz 8 od góry: jest ... stanowiący mieszaninę odpadów z baterii, z węgla i krzemionki..., powinno być ..stanowiący mieszaninę odpadów z baterii, węgla i krzemionki...

Str. 18, wiersz 13 od dołu: jest ...Uzyskany proszek baterijny ługuje się kwasem siarkowym(VI), kolejno oddziela od roztworu na drodze filtracji..., powinno być ..Uzyskany proszek baterijny ługuje się kwasem siarkowym(VI) i uzyskany roztwór oddziela od stałej pozostałości po ługowaniu na drodze filtracji..

Str. 17, wiersz 6 od góry: jest...Ferryty manganowo-cynkowe to magnetyczne materiały ceramiczne, których głównym składnikiem jest tlenek żelaza krystalizują w strukturze spinelu., powinno być.. Ferryty manganowo-cynkowe to magnetyczne materiały ceramiczne o strukturze spinelu, których głównym składnikiem jest tlenek żelaza....

Str. 17, wiersz 15 od góry: jest ... Komórkę elementarną spinelu tworzy 8 podsieci o strukturze regularnej ściennie centrowanej... Co to za podsieci? Czy nie prościej byłoby napisać, że „jony tlenkowe tworzą sieć regularną o najgęstszym upakowaniu, w której występują luki tetraedryczne i luki oktaedryczne. Komórka elementarna spinelu ($8 AB_2O_4$) zawiera 32 jony tlenu, 64 luki tetraedryczne, z których zaledwie 8 jest zajętych przez jony metalu, oraz 32 luki oktaedryczne, które są obsadzone w połowie”

Str. 22, wiersz 1 od dołu: jest ...W procesie rozmagnesowania, zmniejszając natężenie pola magnetycznego, krzywa rozmagnesowania..., powinno być ... W procesie rozmagnesowania pod wpływem zmniejszającego się natężenia pola magnetycznego, krzywa rozmagnesowania...

Str. 25, wiersz 5 od dołu, jest: ..Magnetyzacja ferrytów o strukturze mieszanej zależy od zawartości jonów niemagnetycznych w położeniach tetragonalnych.. Czy autorka pracy miała na myśli położenia w lukach tetraedrycznych?

Str. 26, wiersz 11 od góry: jest ... przy zawartości Zn w ułamku molowym... Czy nie powinno być ..przy ułamku molowym ZnO równym...?

Str. 30, Tabela 3 – błędy literowe w kolumnie 2 (wiersz 3 od dołu) i kolumnie 3 (wiersz 2 od dołu)

Str. 31, cd. Tabeli 3 – błędy literowe w kolumnie 3 (wiersz 1 i 3 od dołu)

Str. 37, wiersz 15 od dołu: jest ...Metoda ceramiczna jest typową syntezą przebiegającą w fazie stałej, w której na jakość otrzymanego produktu wpływa czystość, skład chemiczny... Czy w innych metodach czystość i skład chemiczny nie mają wpływu na jakość otrzymanego produktu?

Str. 40, Rys.17: brak opisu osi, podpis pod rysunkiem sugeruje zależność od $1/T$, a na osi jest T

Str. 41, wiersz 15 od dołu: Autorka cytuje publikację o syntezie ferrytów metodą ceramiczną i metodą współstrącania i stwierdza, że właściwości otrzymanych proszków zależały od metody. Która metoda dała lepsze wyniki?

Str. 41, wiersz 2 od dołu: jest ... punkty wrzenia..., powinno być ...temperatury wrzenia..

Str.42, wiersz 3 od góry: jest... pod wpływem ciśnienia wzrasta temperatura..., myślę, że jest na odwrót.. pod wpływem temperatury wzrasta ciśnienie..

Str.42, wiersz 18 od dołu: jest „niska temperatura syntezy... Co znaczy niska temperatura? Czy chodziło o niską temperaturę w porównaniu z temperaturą stosowaną w metodzie ceramicznej?

Str.45 – używany jest symbol ϕ_e , który nie ma wyjaśnienia

Str. 46, wiersz 7 od dołu: jak wytłumaczyć, że mielenie w atmosferze powietrza może doprowadzić do redukcji jonów Fe^{3+} ?

Str. 51 – Charakterystyka materiału wyjściowego do badań – czy Doktorantka ługowała odpad baterijny, czy korzystała z roztworów po ługowaniu?

Str. 54, wiersz 5 od góry: jest szybkość grzania., powinno być ..szybkość ogrzewania..

Str. 54, wiersz 14 od góry: Analizę powierzchni czy pomiary mające na celu wyznaczenie powierzchni?

Str. 56, wiersz 5 od dołu: jest ..pomiary.... wykonano na systemie komputerowym..., powinno być na aparacie...

Str. 59, wiersz 12 od dołu: jest ... spadek współstrącania Zn, Mn i Fe, co może być spowodowane tworzeniem rozpuszczalnych aminakompleksów... Czy Fe i Mn tworzą takie kompleksy?

Str. 60, Rys. 19. Podpis sugeruje współstrącanie szczawianu amonu. Powinno być ...Zależność wydajności współstrącania za pomocą...

Str. 63 i inne strony: używane jest określenie mikrofotografia zamiast fotografia (zdjęcie). Na odpowiednich rysunkach skala jest niewidoczna

Str. 64, Rys. 23, podpis pod rysunkiem powinien być ...Zależność wydajności współstrącania za pomocą... Czy zależność pokazana na Rys. 23 b nie wynika z błędów analizy?

Str. 65 Z rys. 24 wynika, że znaczna utrata masy próbki następuje w temperaturze do $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nie jak to podano w tekście do $900\text{ }^{\circ}\text{C}$

Str. 70, Tab. 6 i tekst – skąd w otrzymanych proszkach znalazła się krzemionka?

Str. 78, wiersz 7 od dołu: żargon „ dochodzi do ucieczki organicznych składników żelu”

Str.79 i dalej w pracy: na Rys.35 podany jest dyfraktogram na którym występuje wurcyt. Czy to naprawdę ma być wurcyt (ZnS) czy wustyt (FeO)? Jeżeli wurcyt to skąd w otrzymanym ferrycie znalazła się siarka?

Str. 83, Tab. 8: W opisie tabeli jest ... z prekursora C_2O_4 ... Czy chodzi o prekursor szczawianowy? Czy podawanie wartości powierzchni właściwej z dokładnością do setnych części m^2 ma sens fizyczny?

Str. 101, w tekście mowa o Rys. 54, a powinien być Rys. 53

Str. 89 Doktorantka podaje wynik końcowy temperaturowo programowanej desorpcji amoniaku, ale brak jest przykładowych wyników eksperymentalnych – z którym można by wyznaczyć kwasowość całkowitą. Podobna sytuacja występuje w przypadku określenia właściwości kwasowo-zasadowych i podatności na redukcję proszków ferrytowych (Tab. 9 na stronie 90, Tab. 10 na stronie 100)

Str. 99, wiersz 18 od dołu: Doktorantka pisze o izotermach adsorpcji i desorpcji azotu jako o kombinacji izoterm typu I IV wg klasyfikacji IUPAC. Moim zdaniem dobrze byłoby opisać tę klasyfikację, np. w dodatkowym rozdziale dotyczącym właściwości katalitycznych i ogólnej charakterystyki technik temperaturowo programowanych w Części teoretycznej rozprawy.

Str.105- przygotowanie próbek do badań magnetycznych – jakie ciśnienie stosowano podczas prasowania próbek, jaki był czas spiekania?

Str. 115, Rys. 67: Dlaczego magnetyzacja nasycenia próbek SC5-C2O4, SC7,5-C2O4, SC12,5C2O4 w 300K w polu o przeciwnym kierunku jest zdecydowanie większa?

Str. 117, wiersz 1 od góry: to nie krzywe magnetyzacji rosną ale magnetyzacja

Str. 118, Rys. 69: zastosowane symbole punktów pomiarowych trudne do identyfikacji. Dlaczego dwie z badanych próbek wykazują magnetyzację ujemną?

Powyższe uwagi szczegółowe nie obniżają mojej pozytywnej oceny recenzowanej pracy, na którą złożyło się wiele doświadczeń wykonanych za pomocą różnych technik eksperymentalnych. Mogą być natomiast pomocne w interpretacji wyników z kolejnych badań i w redagowaniu publikacji.

Za istotne osiągnięcia Doktorantki uważam:

- określenie optymalnych warunków otrzymywania proszków ferrytowych $Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ metodą współstrącania za pomocą węglanu sodu i szczawianu amonu oraz metodą spaleniową z zastosowaniem kwasu cytrynowego jako paliwa i jonów azotanowych(V) jako utleniacza (należy podkreślić, że po raz pierwszy jako czynniki strącające zastosowano szczawian amonu i węglan sodu)
- otrzymanie proszków ferrytowych wymienionymi wyżej metodami z roztworów rzeczywistych pochodzących z procesu ługowania odpadu bateryjnego
- charakterystykę otrzymanych ferrytów metodą dyfrakcji rentgenowskiej
- określenie właściwości magnetycznych i aktywności katalitycznej otrzymanych ferrytów
- opublikowanie uzyskanych rezultatów w 4 publikacjach z tzw. listy filadelfijskiej.

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Winiarskiej jest pracą obszerną, dojrzałą, wnosi istotne wartości poznawcze poszerzające wiedzę z zakresu badań dotyczących wykorzystania surowców niższej jakości (roztwory po ługowaniu odpadu bateryjnego) w procesie otrzymywania ferrytów cynkowo-manganowych. Doktorantka wykazała się umiejętnością samodzielnego planowania i wykonywania eksperymentów, zastosowała cały szereg wzajemnie uzupełniających się metod badawczych i osiągnęła założony cel badań. Stąd też recenzowaną pracę oceniam bardzo pozytywnie. Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Winiarskiej „Otrzymywanie ferrytów manganowo-cynkowych z roztworu soli metali po ługowaniu zużytych baterii” spełnia wymagania formalne i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim (ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki - Dz. U. Nr 65, poz. 595 oraz Rozporządzenie Prezesa Rady Ministrów z dnia 15 stycznia 2004 r. w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych – Dz. U. Nr 65, poz. 596, z późniejszymi zmianami). Wnoszę zatem do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Winiarskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego i wnioskuję o wyróżnienie Jej pracy doktorskiej.

Leszek Rycerz