

Szczecin, 20 listopad 2015

dr hab. inż. Maciej Jabłoński
Instytut Chemii i Podstaw
Ochrony Środowiska
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Winiarskiej
z tytułem „Otrzymywanie ferrytów manganowo-cynkowych z roztworu soli metali po
ługowaniu zużytych baterii”
promotor pracy: dr hab. inż. Irena Szczygieł, prof. UE

Tematyka pracy związana z zagospodarowaniem zużytych baterii i akumulatorów jest niezwykle ważnym kierunkiem badań w związku obecnymi trendami w zakresie ochrony środowiska. Ponadto zużyte baterie mogą być cennym źródłem surowców do produkcji substancji, cennych ze względu na szerokie potencjalne zastosowanie w różnych dziedzinach gospodarki. Dodatkowo istniejące przepisy nakładają obowiązek zbierania i utylizacji baterii. Dlatego prace nad zagospodarowaniem i dalszym przetwarzaniem strumienia zużytych baterii są bardzo ważne.

W wyniku wstępnego przerobu odpadowych baterii powstają frakcje ferromagnetyczna, diamagnetyczna i odpadowa paramagnetyczna. Właśnie dalsze przetwarzanie frakcji paramagnetycznej w celu uzyskania cennych produktów jest obszarem zainteresowania i pracy naukowej Doktorantki.

Celem pracy jaki postawiła sobie Doktorantka było opracowanie metody wytwarzania ferrytu Mn-Zn o korzystnych parametrach użytkowych z roztworu siarczanów po ługowaniu odpadowej frakcji paramagnetycznej i wyznaczeniu ich właściwości fizykochemicznych.

Praca doktorska zawiera 153 strony, 79 rysunków, 13 tabel oraz 159 pozycji literaturowych. Praca jest napisana w układzie klasycznym zawierającym wprowadzenie, część literaturową zawierającą 50 stron, podzieloną na 6 podrozdziałów, część eksperymentalną, wnioski, streszczenie, bibliografię oraz spis rysunków i tabel.

W części literaturowej przedstawiono uwarunkowania prawne gospodarki zużytymi bateriami, charakterystykę odpadowych baterii zawierających cynk i mangan, technologie przetwarzania baterii zawierających cynk i mangan, charakterystykę ferrytu Mn-Zn, zastosowania materiałów ferrytowych, metody otrzymywania ferrytów Mn-Zn. Jako ostatni podrozdział części literaturowej przedstawiono cel i zakres pracy. W podrozdziale tym sformułowano główny cel pracy oraz zakres wykonanych prac.

Przedstawiony opis opracowany na podstawie literatury pozwala wprowadzić czytelnika w ogólne zagadnienia związane z problemami i technologiami przetwarzania zużytych baterii i jest wystarczającym wprowadzeniem do zagadnień będących przedmiotem pracy badawczej. Jednak moim zdaniem inny układ rozdziałów byłby bardziej czytelny, a mianowicie rozdział 4 zatytułowany „Ferryt Mn-Zn jako materiał magnetyczny” powinien być umieszczony po rozdziałach 5 i 6.

W części doświadczalnej przedstawiony jest materiał wyjściowy do badań, analiza jego składu, stosowane techniki badawcze, głównie w celu wyznaczenia właściwości fizykochemicznych otrzymanych proszków ferrytowych takich jak struktura fazowa, wielkość powierzchni właściwej, właściwości katalityczne, właściwości magnetyczne. W dalszej części pracy przedstawiono otrzymywanie ferrytów metodą współstrącania, metodami spaleniowymi oraz wyniki badań właściwości katalitycznych oraz magnetycznych, tak otrzymanych ferrytów. Jako ostatni rozdział przedstawiono wnioski w którym zawarto podsumowanie otrzymanych wyników.

Pomimo ogromnego nakładu pracy doktorantka nie ustrzegła się szeregu niedopowiedzeń i skrótów myślowych utrudniających zrozumienie tekstu oraz błędów i nieścisłości.

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

W drugiej części rozdziału 7 „Cel i zakres pracy” autorka opisała zakres wykonanych prac w związku z postawionym celem. Wydaje się, że ta część opisu powinna być umieszczona w innej części pracy, np. w podsumowaniu czy we wnioskach.

Doktorantka dokonuje porównania wielkości ziaren uzyskanych metodą Scherrera oraz BET (str. 98 -99). Porównanie wielkości ziaren wyznaczonych z powierzchni właściwej oraz z metody Schererra jest dyskusyjne i możliwe w ramach jednej metody.

W przypadku pomiaru wielkości powierzchni właściwej metodą BET rzędu kilku m^2/g wskazane jest podanie błędu pomiaru, gdyż jak stwierdzono na podstawie badań przedstawionych w literaturze powinno się stosować do pomiaru zamiast azotu inny gaz (np. krypton) ze względu na wielkość błędu popełnianego z wykorzystaniem azotu. Kluczowe jest także w tego typu pomiarach wstępne przygotowanie próbek.

Wzór na wyznaczenie średnicy ziarna (11) jest wyprowadzony przy założeniu kulistego kształtu cząstek, aby uzyskać bardziej zbliżone do rzeczywistości wyniki można byłoby uwzględnić czynnik kształtu ziarna, ewentualnie określony rozkład uziarnienia w powyższym wzorze. Na dokładność tej metody ma wpływ także sposób i dokładność wyznaczenia gęstości, której to metody doktorantka nie opisuje.

Dobór optymalnych warunków współstrącania wymaga przede wszystkim jasno sformułowanego kryterium, którym jak można się domyśleć jest wydajność procesu. Optymalne warunki procesu współstrącania szczawianem i węglanem zostały przyjęte w sposób arbitralny bez głębszej analizy. Szczególnie jest to widoczne w przypadku doboru wartości pH współstrącania szczawianem amonu w przypadku jonów żelaza, gdzie rozrzut punktów pomiarowych może sugerować obciążenie wyników błędami pomiarowymi, których wielkości doktorantka nie podaje. W tym wypadku jako wartość optymalną przyjęto $pH = 4$, chociaż w przypadku cynku i manganu wyższą wydajność uzyskano w przypadku $pH=2$. W przypadku analizy doboru optymalnej wartości czasu współstrącania brak jest punktów pomiarowych w zakresie 2,5 do 25 godzin i dlatego sugerowanie liniowej zależności pomiędzy tymi punktami jest dyskusyjne.

Z technologicznego punktu widzenia ważnym parametrem procesu ługowania jest także efekt cieplny reakcji, którego wyznaczenie nie jest wielkim problemem.

W pracy brak jest oszacowania błędów pomiarów, czy analizy statystycznej powalającej na głębszą analizę uzyskanych wyników.

Poniżej przedstawiam uwagi dotyczące wyrażen żargonowych oraz skrótów myślowych, które utrudniają zrozumienie tkstu.

Jak należy rozumieć zdanie „W czasie procesu tlenki Cd, Pb i Zn są redukowane i przeprowadzane do pyłów.”

Str. 24

W zdaniu „Występuje wówczas uprzywilejowany osiowy kierunku magnesowania w fazie magnetycznej” zamiast „kierunku”, powinno chyba być „kierunek”.

Str. 34

„... zachodziła ona według modelu adsorpcji opartej na izotermie Langmuira” powinno chyba być „zgodnie z modelem monowarstwowej adsorpcji Langmuira”

Str. 40

Stwierdzenie „... zmiany ciśnienia nie powodują widmowych zmian stopnia utlenienia metali.” moim zdaniem należy uznać za wyrażenie żargonowe.

Str. 46

Stwierdzenie, że „energia mechaniczna jest zamieniana na energię chemiczną” chyba nie jest poprawne, może należało stwierdzić, że energia mechaniczna jest wykorzystywana do zainicjowania reakcji chemicznej.

Str. 51

Izoterma adsorpcji nie jest metodą doświadczalną, a rezultatem zastosowania odpowiedniej metody doświadczalnej.

Str. 53

Jak należy rozumieć zdanie „Proszki ferrytowe były pastylkowane w KBr.” ?

Str. 54

Doktorantka pisze „... niskotemperaturowym pomiarze adsorpcji gazu obojętnego ...”, – izotermę wyznacza się w ściśle określonej temperaturze, która powinna być podana.

Str. 62

Niewłaściwe odwołanie do równania (17) powinno być chyba (14).

Str. 62

Doktorantka stwierdza, że dla proszku otrzymywanego metodą współstrącenia z udziałem szczawianu amonu faza spinelu ostatecznie formuje się powyżej 1300°C, jednak nie zamieszcza odpowiedniego dyfraktogramu na potwierdzenie tej tezy.

Str. 68

Doktorantka pisze, że „Otrzymane w procesie współstrącenia osady ... poddano wstępnemu spiekaniu w temperaturze 800°C”, nie uzasadniając takiego wyboru temperatury.

Str. 69

Na rys. 28 brak oznaczeń poszczególnych pików na dyfraktogramie.

Str. 70

W tabeli 6 podano względny udział tlenków metali w ferrytach, jednak główne składniki nie bilansują się do 100% (odpowiednio 99.97%, 99.65%, 99.67%), czy pozostałość stanowią domieszki, których udział jest jednak większy?

Str. 80, 82

W przypadku metody spaleniowej doktorantka nie podaje temperatur zainicjowania reakcji zapłonu w poszczególnych przypadkach.

Str. 91, 107

Rysunek 43, 58, który a), który b)

Str. 105

Rysunek 57. co oznacza faza dolna, co oznacza faza górna?

Str. 106

Gęstość wyznaczona na podstawie prawa Archimedesesa – czyli jak? (dobór cieczy, wielkości próbki itd.)

Str. 119

Żel suszono przez 10 dni w suszarce w temperaturze 70°C. – dlaczego?, jakie jest uzasadnienie.

Pomimo przedstawionych niedociągnięć uważam, że rozprawa doktorska wnosi cenny wkład do naszej wiedzy związanej z otrzymywaniem ferrytów manganowo cynkowych z roztworu soli po ługowaniu zużytych baterii.

Do najważniejszych osiągnięć naukowo-poznawczych w przedstawionej rozprawie doktorskiej zaliczam:

- opracowanie metod chemicznych, współstrącania oraz spaleniowej, otrzymywania ferrytów Mn-Zn z roztworu po ługowaniu odpadu bateryjnego stanowiących ciekawą alternatywę do tradycyjnego sposobu otrzymywania ferrytów metodą ceramiczną,
- zaproponowanie parametrów procesu otrzymywania ferrytów metodą spaleniową prowadzące do inicjacji samopozapłonu oraz wytworzenia nanowymiarowych spineli,
- określenie właściwości magnetycznych otrzymanych ferrytów, m.in. temperatury Curie, temperatury blokowania, koercji i magnetyzacji nasycenia,
- poszerzenie wiedzy na temat aktywności i selektywności ferrytów jako katalizatorów o charakterze dehydrogenacyjnym,
- charakterystyka właściwości powierzchniowych m.in. rozmiaru wielkości porów, podatności na redukcję, charakteru kwasowo-zasadowego,
- potwierdzenie możliwości zastosowania roztworów po ługowaniu złomu bateryjnego do otrzymania ferrytów Mn-Zn o różnych potencjalnych zastosowaniach.

Na podstawie wykonanych prac badawczych Doktorantka opracowała materiał do szeregu publikacji. Doktorantka jest współautorką 10 artykułów, z czego 4 prace zostały opublikowane w czasopiśmie zaliczanych do listy filadelfijskiej. Doktorantka jest także współautorką 10 prezentacji na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Biorąc pod uwagę, zakres wykonanych prac oraz osiągnięte wyniki uważam, że recenzowana rozprawa doktorska, zasługuje na wyróżnienie.

Rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Winiarskiej 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. Katarzyny Winiarskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



