



Prof. dr hab. inż. Andrzej G. Chmielewski

Warszawa 03.02.2021

Opinia o pracy doktorskiej
mgr. Konrada Kitki pod tytułem „Selektywny odzysk wybranych metali z odpadów technologicznych i złomu elektronicznego”

Praca została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, promotorem pracy jest Pan dr hab. Wojciech Hyk. Pod kierownictwem Promotora Doktorant wykonał wcześniej pracę licencjacką: „Selektywne zmywanie galwanicznie naniesionych warstw srebrnych z podłoży miedzianych” oraz pracę magisterską: „Termoczułe ferrozule: Synteza oraz charakterystyka właściwości sorpcyjnych”, o tematyce związanej bezpośrednio z ocenianą pracą doktorską.

Rozprawa posiada klasyczną strukturę przyjętą dla prezentacji prac doktorskich, składa się z części literaturowej i eksperymentalnej. Obie poprzedzone są wstępem, a zakończone wydzielonymi wnioskami, streszczeniami w języku polskim i angielskim oraz bibliografią. Część literaturowa liczy 61 stron a eksperymentalna 83 stron. Literatura cytowana obejmuje 371 pozycji i została doprowadzona do lat bieżących.

Tematykę pracy należy uznać za ważną i aktualną, jednocześnie dotyczącą zagadnień które były badane przez wielu naukowców i szereg opracowanych technologii znalazło już zastosowanie przemysłowe, również w Polsce. Dotyczy ważnych dla krajów członkowskich Unii Europejskiej działań związanych z wdrażaniem w praktyce gospodarki obiegu zamkniętego (GOZ).

Część literaturowa ma trzy wyraźnie wydzielone rozdziały : pierwszy – przedstawiający charakterystykę wybranych metali, drugi - opis metod ich odzyskiwania z odpadów, głównie elektronicznych i trzeci – zawierający opis stosowanych technik pomiarowych.

Zakres informacji przedstawianych w części literaturowej, w dużej mierze zależy od zamysłu autora, ale jednak winien być wprowadzeniem i zbiorem informacji odnoszącym się do zagadnień będących celem, sprecyzowanym przez Autora, realizowanych w ramach doktoratu prac własnych. W związku z tym nasuwają się pewne uwagi krytyczne w odniesieniu do tej części rozprawy. Jedną z nich dotyczy faktu, że zestawione charakterystyki wybranych metali mają raczej charakter encyklopedyczny. Podają ogólny opis występowania oraz właściwości

kilku metali; srebra, cyny, cynku, ołowiu, miedzi i żelaza (dobór dość dowolny, bo własne prace eksperymentalne ograniczają się jedynie do badania procesów odzysku srebra, cynku i cyny, w niektórych przypadkach zagęszczania związków żelaza, ołowiu, ale to jest zagadnienie poboczne). Także dobór ilustracji odpowiada założeniom takich encyklopedycznych publikacji (Zdjęcie 1 – szlamy elektrorafinacyjne, 2 – klisza fotograficzna, 3 – katalizator samochodowy, 4 – cynowe figurki, itd., 10 – zdjęcie akumulatora kwasowo -ołowiowego, itd., wreszcie ; 12 – Zdjęcie hałdy odpadów wielkopieczowych).

Uwaga krytyczna odniesiona do rozdziałów będących przeglądem opracowanych metod odzyskiwania badanych metali, związana jest z wysnutym z jej czytania wnioskiem, że Autor zbyt dużą wagę przykłada do informacji wywodzących się z opisów patentowych. Dokumenty te, z racji swej struktury i zawartości, narzucanej przepisami danego kraju, zazwyczaj nie przynoszą pełnych opisów metod oraz sposobów ich realizacji, dotyczących m.in. chemizmu procesu oraz innych danych ujawnianych w pracach publikowanych w poważnych czasopismach naukowych. Te ostatnie poddawane są ocenom recenzentów będących ekspertami w danej dziedzinie, muszą spełniać pełne wymogi raportowania o stosowanych odczynnikach, aparaturze, metodach i muszą być zgodne z stanem wiedzy w dziedzinie której dotyczą, zgodnym z przyjętymi teoriami oraz wnioskami wynikającymi z wyników wcześniej opisywanych eksperymentów. Patenty, szczególnie amerykańskie, z uwagi na dążenie twórców do przygotowania dużej liczby zastrzeżeń patentowych, w wielu przypadkach zawierają informacje łatwe do podważenia, choćby przez wykładowcę akademickiego, posiadającego wiedzę w dziedzinie tematyki której dotyczą. Podobna jak w pierwszym przypadku, dobór ilustracji, w tym przypadku jedynie 5-ciu, jest dziwny, m.in. na zdjęciu 15 przedstawiono fotografię garnituru zębów nieznanego pacjenta (<https://kb.pl/>) – niestety adres internetowy nieosiągalny). Z listy metali których opis podano w poprzednim rozdziale (2), wypadł ołów.

Odnosząc się do treści rozdziału 4 przedstawiającego informacje na temat stosowanych urządzeń i technik pomiarowych, razi zbyt ogólny ich opis, a przecież podstawy ich działania, stanowią ważne zjawiska rozważane w wielu działach fizyki czy też chemii. Opis metody XRF jest właściwie tekstem katalogowym, chociaż jej podstawy teoretyczne są związane z budową atomu i strukturą jego powłok elektronowych, z których wynika wiele informacji praktycznych co do możliwości jej wykorzystania w chemii i badaniach materiałowych. Podobna uwaga dotyczy również podrozdziałów opisujących technikę ICP MS oraz SEM EDS.

Pochwalić należy Doktoranta za wybór stosowanej techniki analitycznej opartej o wykorzystanie XRF, który w wielu przypadkach był właściwy. Często ważne jest określenie trendów dotyczących wpływu różnych parametrów fizykochemicznych, czy też charakterystyk

materiału, związanych z mechanicznym przygotowaniem próbek, na przebieg procesu odzysku danego metalu. Do weryfikacji wyników tej metody stosowano technikę ICP MS. W dziedzinie chemii analitycznej przełamanie utartych schematów i wykorzystanie metod nieniszczących, ma dużą przyszłość. Oczywiście taka teza dotyczy wybranych prac technologicznych, ale jest prawdziwa w przypadku ocenianej pracy. Nie mniej ten kierunek analityczny jest w niewielkim stopniu rozwijany przez chemików np. w porównaniu do szeroko rozwijanej analityki śladowej.

Część literaturowa w swej treści winna objąć raczej analizę wiedzy wywodzącej się głównie z chemii fizycznej, a będącej podstawą metod stosowanych w części eksperymentalnej, takiej, jak podstawy procesu adsorpcji, teoria roztworów elektrolitów, termodynamika procesów rozpuszczania decydująca o efektach cieplnych procesów, koprecypitacja etc. Zakres recenzowanej pracy dotyczy przecież dyscypliny - nauki chemiczne. Oczywiście z uwagi na swe ukierunkowanie praktyczne zawiera elementy dotyczące dyscypliny nauki - inżynieria chemiczna (w której usytowana jest obecnie technologia chemiczna), obejmujące np. zasady przygotowywania schematów ideowych niezbędnych przy opracowywaniu bilansów masowych i energetycznych.

Przy czytaniu części literaturowej nasunęło się szereg uwag o mniejszym znaczeniu; (i) w punkcie 3.1. metody hydrometalurgiczne, pominięto ważne techniki jakimi są wymiana jonowa, ekstrakcja ciecz – ciecz, metody membranowe (dwie pierwsze techniki wymienia Autor w dalszej części pracy na stronie 40). (ii) Str.37 – prośba o zdefiniowanie typu urządzenia określonego jako – konwektor ciepła (zapewne nazwa pochodzi od konwekcji, ale jakie jest to rozwiązanie ?). (iii) Str.38 – co oznacza termin „wysoka trwałość termodynamiczna,, ?, (iv) „Opisywany sposób redukowania związków metali w metalurgii jest szeroko rozpowszechniony w otrzymywaniu takich metali jak tytan, beryl, cyrkon, tantal będących przedstawicielami tzw. metali rzadkich [200]. W literaturze przedmiotu używane są terminy takie jak, pierwiastki ziem rzadkich; pierwiastki strategiczne, deficytowe i krytyczne. Wymienione w tym akapicie, tytan i cyrkon są metalami szeroko rozpowszechnionymi w przyrodzie. Cytowana pozycja literaturowa [200] dotyczy metalicznych materiałów biokompatybilnych; stopów magnezu, żelaza i cynku, nie odnosi się do pojęcia „metale rzadkie”.

Część eksperymentalna zatytułowana „Autorskie metody selektywnego odzyskiwania wybranych metali” przedstawia wyniki prac własnych związanych z odzyskiem srebra, cynku i cyny .

Rozdział 5.1.Srebro (46 str.).

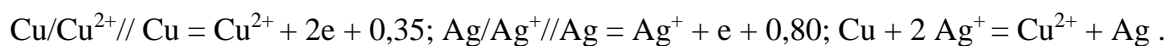
Jako obiekt badań w przypadku srebra wybrano posrebrzane złącza miedziane stosowane w przemyśle wyrobów elektronicznych. W ramach prac przygotowawczych przeprowadzono syntezę trudnodostępnych nadsiarczanów rubidu i cezu, innymi substratami stosowanymi w tej części badań były nadsiarczany; sodu, potasu i amonu. Na rys. 3 przedstawiono dyfraktogramy przygotowanych przez Autora, dwu z pierwszych wymienionych związków, uzyskane z wykorzystaniem dyfraktrometru proszkowego D8 Discover firmy Bruker. Wg. Autora charakter widm wskazuje na duży udział nadsiarczanów rubidu i cezu w otrzymanych produktach syntezy. Jednakże analiza ilościowa wykorzystująca stosowaną technikę polega na określeniu wzajemnego stosunku wagowego faz w mieszaninie na podstawie krzywej wzorcowej lub dodatku standardu wewnętrznego. Dobrze zatem byłoby określić, rodzaj i stężenie zanieczyszczeń (dla stwierdzenia ich charakteru i stwierdzenia, czy ich obecność wpływa na przebieg badanych, z ich wykorzystaniem, procesów chemicznych).

Dalsza część omawianego rozdziału dotyczy zmywania warstwy srebra z elementów odpadowych oraz wydzielania z roztworów jonów tego metalu, przy zastosowaniu procesu adsorpcji. Przedstawiony w podrozdziale 5.1.1.2. Metodyka badań (1.Układ eksperymenatalny), opis prowadzonych badań jest przedstawiony w sposób niejasny i nieuporządkowany. Autor stwierdza, że trawiono srebro z trzech próbek; niewielkiej płytki, proszku lub posrebrzonego elementu, po ich umieszczeniu w kolbie z mieszadłem magnetycznym. W Tabeli 1 określającej warunki prowadzenia procesu zmywania warstw srebrnych, wymieniono zakres stężeń stosowanego nadsiarczanu sodu (NPS) jedynie dla temp. 22°C. W wierszu powyżej tego, w którym zawarto tę informację, zestawiono stężenia SPS i PPS dla temp. 8, 38, 53 °C, nie jest jasne. czy te informacje dotyczą zmywania z warstw, wymienionych w wierszu poniżej, czy też roztwarzania proszków których nazwa znajduje się powyżej ? Jakiego procesu dotyczą wiersze 1 i 2 tej tabeli (Ich nazwy, to; Stężenie nadsiarczanu i Typ soli nadsiarczanowej – czy typ to SPS, PPS, APS ? – ale przecież ta informacja podana jest w nagłówku kolumn 2, 3 i 4). W Tabeli 1 przedstawiono dane dotyczące warunków i efektów roztwarzania srebra przy zastosowaniu roztworów trzech nadsiarczanów (czemu nie zestawiono tych informacji dla wszystkich 5 ?). W ostatnim zdaniu tego porozdziału stwierdzono, że w badaniach stosowano srebro w postaci proszku lub płytek, w Tabeli 1 nie ma mowy o płytkach (tylko o warstwach i proszku). Tajemnicze symbole c_{sps} , c_{pps} , c_{aps} , pojawiające się w tej tabeli (str.79), można rozszyfrować dopiero na stronie 85; amonu (APS) i potasu (PPS), a na stronie 86 ; rubidu (RPS) i cezu (CPS), dalej sprawa jest prosta SPS to nadsiarczan sodu. Warto jednak było jednak

zamieścić w pracy spis symboli, co jest wymagane w przypadku rozpraw doktorskich oraz zdefiniować symbole w miejscu, gdzie pojawiają się w tekście po raz pierwszy.

Następnie w pracy przedstawiono wyniki dotyczące wpływu stężenia utleniacza dla układu PPS, SPS, APS oraz płytka srebrna. Kolejne badania dotyczyły wpływu wybranego rodzaju kationów (APS i PPS) na proces roztwarzania warstwy srebra z pokrycia kształtki miedzianej (tak zrozumiałem). Następnie użyto roztwór zawierający RPS i CPS do „roztwarzania srebra w kąpielach” (str. 86) trudno się zorientować, czy z pokrycia galwanicznego, czy z płytki, czy z proszku? Taka informacja jest ważna, bo w następnym podrozdziale „Efekt rozdrobnienia srebra”, skomentowano wynik badań stwierdzając, że osiągnięte wartości stężenia srebra w roztworze (po jakim czasie prowadzenia procesu?), były wyższe w przypadku roztwarzania proszku. Dla płaskich kształtek, szybciej może następować pasywacja powierzchni blaszki. Dlatego też, jeżeli eksperyment był prowadzony w kolbie z mieszaniem roztworu, warto by określić powierzchnie całkowite próbek z których ługowany był metal. Powierzchnia właściwa proszku i powierzchnia płytki (czy intensywność mieszania była tak duża, że cząstki ciała stałego były zawieszane w cieczy?), przy tej samej masie obu próbek, mogły się znacznie różnić. Przechodząc do porównania wydajności roztwarzania srebra z powierzchni złącza elektronicznego i litej płytki srebrnej (Rys.10), nasuwa się pytanie czy identyczne warunki prowadzenia procesu dotyczą stosowania kształtek o tej samej powierzchni i czy przed rozpoczęciem eksperymentu cała powierzchnia styku była pokryta srebrem (tak, jak przedstawia to Rys.20?).

Jak Autor może skomentować przebieg procesów elektrochemicznych w takim układzie, w którym występują połączone ze sobą dwa lite metale, srebro i miedź. Są to metale o dużej różnicy potencjałów elektrochemicznych $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 0,799 \text{ V}$; $\text{Cu}/\text{Cu}^+ 0,521 \text{ V}$; $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} 0,35 \text{ V}$, wydawałoby się, że obecność miedzi metalicznej, połączonej warstwą przewodnika ze srebrem metalicznym, winna prowadzić do wypierania jonów srebra z roztworu, wg równania:



Rolę jaką odgrywają w procesie obecne w roztworze kationy miedzi, $\text{Cu}^{3+/2+}$ oraz zjawiska pasywacji powierzchni miedzi metalicznej Autor dyskutuje na stronach 93/94, w podrozdziale podsumowującym mechanizmy roztwarzania srebra/ pokryć srebrnych na miedzi.

W dalszej części pracy w rozdziale dotyczącym odzysku srebra i miedzi z roztworów wodnych zamieszczono opis metody syntezy i wykorzystania sorbenta kompozytowego (5.1.2. Zateżanie srebra w matrycach ferrozłowych). Jest w tym rozdziale przedstawiony ciekawy z naukowego punktu widzenia pomysł dotyczący przygotowania kompozytowego sorbenta żelowego, wykorzystującego matrycę którą stanowi sieciowany N-izopropylakryloamid, w

którą wbudowano nanocząstki magnetytu. Sama struktura i właściwości takiego materiału są interesujące, mogłyby być przedmiotem pracy badawczej samej w sobie. Przygotowany przez Autora żel, poza właściwościami magnetycznymi jest materiałem termoczułym. Otrzymywana próbka miała postać kawałka materiału o wymiarach centymetrowych (jak to można stwierdzić w oparciu o analizę zdjęcia przedstawionego na Rys.12. – IV, na którym poza tym materiałem, widzimy rękę ludzką). Wyniki adsorpcji srebra w takim materiale przedstawiono na Rys.13. i Rys.14. Ważnym stwierdzeniem jest informacja podana na str.110 „ Uzyskana w tych warunkach pojemność adsorpcyjna układu pNIPA/magnetyt przekracza prawie o 30% pojemność adsorpcyjną wyznaczoną dla wodnego roztworu magnetytu. Efekt ten znika, a zatem efektywności adsorpcyjne zbliżają się do tej samej wartości, gdy wzrasta ilość magnetytu wprowadzonego do układu ferrosorbenta.” Ciekawe czy sprawdzono jakie są właściwości sorpcyjne samego żelu i jak się zmienia jego struktura, po napęcznieniu?.

Kinetyka procesu jest dyskutowana w tym samym rozdziale, a izotermy adsorpcji przedstawiono na Rys.15. W przypadku cząstek magnetytu (15A), opis ich właściwości i dopasowanie odpowiednich modeli do opisu izoterm oraz kinetyki procesów, jest podobny do tego jaki jest stosowany w praktyce dla innych sorbentów nieorganicznych, z wykorzystaniem izoterm Langumira. Należałoby jednak podać właściwości badanego materiału; rozkład wielkości ziaren magnetytu , powierzchnię właściwą etc, czego w pracy nie ma. W odniesieniu do materiału magnetytowo - hydrożelowego (15B), sprawa nie jest taka prosta. W tym przypadku wykorzystano do prezentacji wyników model Freundlicha. Przyjęty model może pozwolić na dopasowanie danych eksperymentalnych, do jego zapisu dla określonych warunków procesu, ale może zawieść, gdy będą one inne. Dlatego też, nie istnieje żaden ogólny model, który może być używany w przypadku wszystkich procesów sorpcji. W przypadku badanego materiału bez wątplenia dużą rolę odgrywa dyfuzja wewnętrzna, przypuszczam, że należałoby opracować model podobny do PVSDM (pore volume and surface diffusion model), ale jeszcze bardziej skomplikowany, biorący pod uwagę zjawiska zachodzące wewnątrz fazy żelowej. W zrozumieniu mechanizmu procesów pomogłoby wyznaczenie wartości ich podstawowych parametrów termodynamicznych; energii aktywacji, entalpii i entropii oraz energii swobodnej Gibbsa.

Uwagi co do tej części. Podpis pod Rys.13. jest następujący : „Masa srebra zaadsorbowanego na 4% (m/m) ferro-pNIPA żelu względem masy magnetytu wprowadzonego do matrycy żelowej.” Z drugiej strony na stronie 109 czytamy „ Określone masy srebra zaadsorbowanego w układach ferrożelowych uzyskane z pomiarów XRF przedstawiono na Rysunku 13.” „Można zauważyć, że dla 0,4 g magnetytu (7,3% (m/m)) zależność osiąga plateau – masa srebra zbliża się do

wartości granicznej 0,5 mg, tj. masy srebra zawartego w 5 ml wodnego roztworu użytego do pęcznienia pNIPA.” Co znaczy zatem 7,3 % (m/m) w tekście a 4 % (m/m) w podpisie rysunku, bo przecież 0,2 g to 3,65 (m/m) a 0,8 to 14,6 % (m/m) w odniesieniu do magnetytu? W podrozdziale opisującym badania wstępne nie mogę znaleźć objętości roztworu w której zanurzano próbkę ferrożeluz? Jeśli ilość srebra zaadsorbowanego była równa masie zawartej w 5 ml roztworu, to tak jakby roztwór był wchłaniany do materiału bez różnicowania stężenia srebra w odniesieniu do fazy ciągłej (efekt ściereczki)? Czy też wcześniej przeprowadzono pęcznienie materiału w czystej wodzie?

Podkreślając ciekawą z naukowego punktu widzenia koncepcję syntezy kompozytowego sorbenta należy jednak stwierdzić, że nie można się jednak zgodzić się z wyrażonym w pracy optymizmem co do jego zastosowania w praktyce, np. odzysku metali (Ag !?) z wody stosowanej we flotacji rudy miedzi, o czym pisze Autor. W procesie flotacji, czyli wypłukiwania rudy z urobku, zużywa się jej ok. 4 - 5 m³/t. Sama kopalnia Lubin wydobywa rocznie ok. 7 mln ton rudy rocznie. Poza zagadnieniami dotyczącymi pojemności adsorpcyjnej, ważne są zagadnienia szybkości przenoszenia masy, na które wpływa wielkość cząstkowych współczynników przenikania masy związanych z wielkością ziaren sorbenta i burzliwością przepływu cieczy. Ponadto na proces ma wpływ sposób jego realizacji np. czy adsorbent jest stosowany w postaci złoża nieruchomego, czy też w mieszanej zawieszynie. Cząstki, ziarna sorbentu muszą mieć odpowiednią wielkość. Przyjmując ich wydzielenie przy użyciu pola magnetycznego, jak postuluje Autor, muszą być one kierowane do innego węzła, w którym następuje desorpcja metalu. W przypadku tak niskich stężeń metali w ściekach, konieczne jest stosowanie procesów wielostopniowych. Polecam monografie z dziedziny inżynierii chemicznej i procesowej, przedstawiające procesy wymiany masy w układach ciecz - ciało stałe, techniki ich realizacji w układach wielostopniowych, a w przypadku adsorpcji, w wielu przypadkach w aparatach o pracy sekwencyjnej.

Autor próbkę przygotowanego roztworu modelowego nazywa wodą z obiegu technologicznego (str.95, cóż to znaczy?), która po wzbogaceniu solami miedzi i srebra ma odpowiadać składowi wody poflotacyjnej. Czy można prosić o przytoczenie źródła literaturowego z którego zaczerpnięto te wartości, szczególnie srebra w fazie wodnej? Eksperyment przedstawiony w rozdziale „Walidacja opracowanej metody w układach rzeczywistych” (str.118) jest jednym z podobnych, prowadzonych w pracy doświadczeń i nie ma wiele wspólnego z testem przeprowadzonym w warunkach przemysłowych (nawet z eksperymentem laboratoryjnym, przeprowadzonym na próbce rzeczywistej). Strumienie wód poflotacyjnych, liczone w tysiącach m³ ścieków, nie są obiecującym źródłem odzysku

jakichkolwiek metali. Można raczej rozważać odzysk metali deficytowych i miedzi ze stałego odpadu flotacyjnego (niesionej w ściekach zawiesiny), z wykorzystaniem metod hydrometalurgicznych. Odpad poflotacyjny to około 94% wydobytej rudy. Koncentrat zawiera ok. 24% Cu, a odpad stały ok 0,2 % Cu (ponadto ok. 60 ppm Ag) i inne metale . Ten odpad może być uważany w przyszłości za złożę wtórne, ale uzysk metali wymaga właśnie zastosowania metod hydrometalurgicznych.

Rozdział 5.2. Cynk (19 str).

5.2.1. Metoda zagęszczania żelaza oraz selektywnego odzysku cynku z odpadów przerobu rud cynku i ołowiu.

Materiałem stosowanym w badaniach była uśredniona próbka pobrana z hałdy odpadów zawierających cynk i ołów. Po zmieleniu próbek, przeprowadzono rozdział nadawy, z wykorzystaniem separatora bębnowego, na dwie frakcje (szkoda, że w podrozdziale *Przygotowanie próbek.....* nie podano ich udziału procentowego w materiale surowym, czy przeprowadzono analizy chemiczne obu frakcji ?). Analiza cynkonośnej frakcji wykazała dużą zawartość cynku (3 próbki - 11,6; 4,0; 7,3%) co potwierdziło założenia Doktoranta, że badany odpad może być źródłem tego metalu i towarzyszącego mu ołowiu.

W ramach realizacji tej części pracy wykonano wrywkowe sprawdzenie wartości stężenia Fe, Zn, Pb, As, Cu w jednej z próbek, przy zastosowaniu dwu technik, XRF i ICP-MS. Druga z technik, będąca precyzyjną metodą analityczną, wymaga mineralizacji i przygotowania próbek „na mokro”, co czyni tę techniką niezwykle praco- i czasochłonną. Dokładność analizy uzyskana z użyciem nieniszczącej techniki XRF, jest wystarczająca dla potrzeb badań, których dotyczy praca. Zapewnia szybką ocenę proponowanych rozwiązań technologicznych.

Dalsze postępowanie związane z przerobem próbek polegało na termicznym rozkładzie ferrytu cynku w temperaturze 450°C, bez i z udziałem reduktora (którym był węgiel - ok 10% m/m). Wg. Autora pracy obecność węgla wapnia w odpadzie wpływa korzystnie na rozkład siarczków w tym procesie, w przypadku stosowania dodatku węgla (str.128). Należało jednak podać postać stosowanego węgla, również jego skład ziarnowy, decydujący o dobrym wymieszaniu z badanym materiałem (frakcja cynkonośna odpadu o wielkości ziaren poniżej 4 mm). Na rys.20 (str.127) przedstawiono widma XPRD dla 1 próbki (11,6% cynku) po jej homogenizacji, separacji magnetycznej i wreszcie procesie prażenia (nie podano, czy z dodatkiem węgla). Wykresy te pozwalają na stwierdzenie, że po separacji magnetycznej w fazie cynkonośnej istnieje głównie sfaleryt. Dytlenek siarki będący gazowym produktem rozkładu siarczków metali (równanie na str 123), był absorbowany w wodzie, do chwili kiedy pH roztworu osiąga wartość 2.

Proces ługowania cynku (równanie d na str.124), jest omawiany na stronie 127 i zilustrowany zależnościami podanymi na Rys.21, przedstawionym na str.128. Prowadzenie ługowania rozcieńczonym kwasem siarkowym (VI) (o stężeniu 0,1 – 0,5 %) (str 129), prowadzi do przeprowadzenia cynku do roztworu w postaci dobrze rozpuszczalnego siarczanu (VI). Obniżenie pH roztworu ługującego z zakresu 2,5 - 2,0 do 1,0 – 0,5 prowadzi do procentowego wzrostu stężenia Fe w odniesieniu do stężenia cynku, w produkcie końcowym, którym jest zasadowy węglan cynku. Na przebieg procesu ługowania tego metalu wpływa obecność związków żelaza i ołowiu w substracie uzyskanym po procesie wyprażenia obrabianej frakcji odpadu (str 129). W przypadku gdy pH roztworu stosowanego do ługowania metalu, spada poniżej pH 2, powstaje rozpuszczalny wodorosiarczan (IV) żelaza (III), wg reakcji której zapis jest podany na podanej powyżej stronie (równanie, tym razem bez literki - równania chemiczne i matematyczne powinno się numerować wg. kolejności pojawiania się ich w tekście). Podobny rezultat, pozwalający na uzyskanie takiej samej efektywności ługowania metalu, można uzyskać w wyniku wielokrotnego przemywania osadu roztworem ditlenku siarki.

Ważną obserwacją jest fakt, że uzyskany przesącz jest wolny od związków ołowiu (ze względu na małą rozpuszczalność $Pb(HSO_3)_2$ oraz $Pb(SO_4)$ w wodzie). Obniżenie pH roztworu stosowanego w procesie ługowania, powoduje intensyfikację procesu ługowania wapnia z produktu, uzyskiwanego po etapie prażenia substratów i wzrost zawartości jego węglanu w osadzie wzbogacanym w sole cynku (str.128). Przy zawartości soli wapnia, powyżej 6% w przeliczeniu na CaO, duża ilość reagentu którym jest wodny roztwór SO_2 , zużywania jest na neutralizację tych związków (str.130). W takim przypadku Autor zaleca zubożenie zawiesiny wyprażonego materiału (pH roztworu 7,5 – 8,0) 2% roztworem kwasu siarkowego (VI). Dla potwierdzenia wniosków co do wyboru optymalnego pH roztworu ługującego pozwalającego na selektywne przeprowadzenie cynku do roztworu, z ciała stałego zawierającego Fe_2O_3 i związki wapnia, Autor rozprawy wykorzystał wyznaczone przez siebie dla badanych układów równowagi chemiczne ($\log c = f(pH)$).

W zaproponowanej metodzie. do strącania związków cynku używa się węglanu sodu, a jej produktem końcowym jest zasadowy węglan cynku. Schemat postępowania jest przedstawiony na Rys.19 (str.125). Ostatni postulowany etap metody to separacja zawieszonyj w cieczy w polu magnetycznym, prowadzony w celu wydzielenia z niej tlenków żelaza. W pracy nie przedstawiono wyników badań dotyczących realizacji tej operacji w praktyce.

Uwaga w odniesieniu do tej części pracy, dotyczy stosowanej w pracy sekwencji opisu poszczególnych etapów metody, która nie jest zgodna ze schematem przedstawionym na Rys.19 (str. 125). Schemat ideowy, porządkuje procesy oraz operacje jednostkowe, przedstawiając

wszystkie wprowadzone i wyprowadzane z obiegu strumienie materiałowe. Przyjętą zasadą jest również to, że strumienie doprowadzane i odprowadzane z obiegu, są zaznaczane po przeciwnych stronach blokowego schematu linii technologicznej. Rysunek taki, wraz ze szczegółowym opisem warunków prowadzenia poszczególnych etapów metody (przyjętych za optymalne), powinien znaleźć się na końcu omawianego rozdziału. Badania przedstawione w tym rozdziale są przedmiotem publikacji Wojciech Hyk, Konrad Kitka, Dariusz Rudnicki „Selective Recovery of Zinc from Metallurgical Waste Materials from Processing Zinc and Lead Ores” *Molecules*, 2019, 24, 2275. Jest to dobre czasopismo o IF 3,27.

5.2.2. Metoda odzysku cynku z odpadowych elektrolitów cynkowych.

W tym przypadku przygotowano roztwór modelowy, zawierający siarczan (POCh Gliwice min. 99% czystości) cynku, magnezu, manganu oraz kwas siarkowy. Tej próbki nie można jednak nazwać elektrolitem odpadowym, jak go określa Autor na str.138. Przykładowy, rzeczywisty skład wyczerpanego elektrolitu (Polska) z procesu elektrolizy jest następujący :

H ₂ SO ₄	Zn	Mg	Mn	Na	K	Ca	Al	Si	Pb	Cl	F	
155.3	59.3	14.3	2.84	5.23	1.43	0.55	0.011	0.058	< 0.001	0.36	0.005	g/dm ³

A zatem w elektrolicie odpadowym znajdują się też inne, poza badanymi, związki chemiczne, mające wpływ na dalszy przebieg późniejszych procesów, np. należy podjąć działania zapobiegające zanieczyszczeniu produktu trudno rozpuszczalnymi solami manganu Mn(IV). Ze względu na obecne zanieczyszczenia, prace badawcze dotyczące odzysku metali, należy prowadzić z wykorzystaniem rzeczywistych materiałów odpadowych.

Opis części eksperymentalnej i jej wyników, zamieszczony w tym podrozdziale, jest podobny raczej do treści zgłoszenia patentowego. Nie przedstawiono też, w tej części pracy, wyników analiz poszczególnych faz, uzyskiwanych w procesach strącania związków cynku. Odzysk cynku z elektrolitu odpadowego nie jest procesem łatwym, często prowadzonym w dwu etapach, w końcowym stadium wykorzystującym ekstrakcję ciecz - ciecz. Prace badawcze w tym zakresie prowadził i prowadzi Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach.

Nie można się też zgodzić ze stwierdzeniem, że oddzielony po procesie neutralizacji gips, jest cennym materiałem budowlanym. Dalej istnieją wielkie hałdy fosfogipsu, który nie może być wykorzystany z uwagi na obecne w nim zanieczyszczenia, doczyszczanie gipsu uzyskiwanego w procesach ługowania materiałów zawierających metale nie jest opłacalne. Tym bardziej, że na rynku dostępne są duże ilości czystego gipsu, wytwarzanego jako produkt uboczny, w procesach odsiarczania spalin z elektrowni opalanych węglem.

Rozdział 5.3. Cyna (16 str.).

Rozdział ten otwiera punkt 5.3.1. ”Karbotermiczna redukcja tlenku cyny (IV) z dodatkiem siarczanu (IV) sodu. Badania kinetyczne i termodynamiczne.” Ten punkt wg. recenzenta,

winien się znaleźć, w drugiej części rozdziału. Zgodnie z przedstawioną koncepcją realizacji metody podaną w podrozdziale 5.3.2.1. Idea metody, dopiero etap 4 dotyczy realizacji procesu termicznego redukcji tlenku cyny do cyny metalicznej. Dlatego recenzent pozwoli sobie na jego skomentowanie w dalszej części opinii.

Punkty 5.3.2.2 do 5.2.2.4 (str.156 - 158) przedstawiają kolejne zagadnienia związane z realizacją eksperymentu w celu sprawdzenia przyjętych założeń będących podstawą zaproponowanej metody, na drodze doświadczalnej: „Materiały i obiekty badań”; „Metodyka badań” i „Wyniki badań”. Odpadem który poddano obróbce był granulak uzyskany po zmieleniu próbek na ziarna o rozmiarach nie przekraczających 5 mm. Jako reagenty w części hydrometalurgicznej stosowano kwas azotowy (V), kwas octowy (i chyba wodorowęglan wapnia, patrz przebieg procesów prowadzonych w roztworach wodnych) oraz w części dotyczącej procesu termicznego, węgiel drzewny (ca. 60% C) i węglan sodu (dostawcą odczynników był POCh) . Testy przeprowadzono dla 10 kg próbki granulatu z którego usunięto materiały ferromagnetyczne.

Kolejność postępowania (uporządkowana wg. opisu podanego na stronie 156) była następująca:

- odpad zmielono na drobne cząstki i określono w nim zawartość cyny wykorzystując technikę XRF,
- tak przygotowany substrat zalano 10 dm³ 2% kwasu azotowego (V) w naczyniu z mieszadłem, a następnie zawiesinę mieszano intensywnie przez okres 4 godzin, zaobserwowano powstawanie białych cząstek osadu zidentyfikowanych jako tlenek cyny (IV), zanieczyszczony głównie tlenkiem ołowiu, o składzie Sn 68 – 70%, Pb 12 – 16%, Cu 0,5 – 1,0%, Ag 0,3 – 0,6% i B < 0,2 %, wydajność procesu ługowania metali oceniono na 60%,
- z zawiesiny wydzielono frakcję metaliczną wzbogaconą w miedź (ok.8,5 kg),
- wykorzystując dekantację wydzielono stałą tlenkową frakcję cyny z roztworu zawierającego azotan (V) ołowiu,
- tlenkową frakcję cyny zalano 2 dm³ czystej wody i mieszaninę mieszano przez 2 godziny, utrzymując ją w temperaturze 80°C,
- na wirówce oddzielono cząstki ciała stałego od roztworu myjącego, który dołączono do wcześniej uzyskanego w procesie dekantacji,
- (osad przemywano 10% roztworem kwasu octowego)*,
- produkt stały suszono w temperaturze 110°C przez 2 godziny, jego waga wyniosła 0,98 kg,
- powstały w procesie roztwór potraktowano wodorowęglanem wapnia i strącono z niego węglan ołowiu II (zawierający < 5% węglanu miedzi).

* tego etapu nie wymieniono na stronie 156, ale przedstawiono go na Rys.29 (opisy powinny być bardziej uporządkowane i jasne).

Warto dodać, że warunki ługowania cyny i ołowiu są dobrze opisane w pracy M.Rantanovic et al., Hydrometallurgical recovery of tin and lead from waste printed circuit boards (WPCBs): Limitations and opportunities, METABK 55(2) 153-156 (2016). Wg autorów przy stosowanych stężeniach kwasu poniżej 15%, w reakcji $\text{Sn} + 4\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ powstaje trudno rozpuszczalny związek o naturze kwasu ($\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Potwierdzają to wyniki uzyskane przez Autora rozprawy (biały osad zawieszony w mieszanej cieczy). Zagadnienie to jest dyskutowane na str. 152 (patrz wzory). Ciekawe, że autorzy cytowanej pracy, do analiz składu ciała stałego, też użyli technikę XRF, co też utwierdza recenzenta w przekonaniu, że decyzja Doktoranta, co do użycia tej techniki analitycznej jest godna pochwały.

Dalsze procesy prowadzące do uzyskania cyny metalicznej były prowadzone metodami termicznymi i w celu określenia optymalnych warunków tego procesu, wykonano badania opisane w podrozdziale 5.3.1. Stosowanymi odczynnikami były: ditlenek cyny o czystości > 98% , siarczan (IV) sodu (99,8% Na_2SO_3), azotan (V) ołowiu (99,9%), wodorotlenek sodu (99% NaOH) i węgiel drzewny (ca. 60% C). Dostawcami ich były firmy POCh i Sigma Aldrich. Prowadzono następujące prace:

- określono wydajność procesu wytopu i czystość uzyskiwanego produktu (i) stosując próbki zawierające stałą masę ditlenku cyny i węgla drzewnego, a różną zawartość siarczanu (IV) sodu, (ii) stosując próbki zawierające stałą masę ditlenku cyny i siarczanu (IV) sodu, a zmienną węgla drzewnego. Proces spiekania mieszaniny prowadzono w temperaturze 1150°C, przez okres 25 – 30 min., z dostępem powietrza. Rozdzielony po wytopie metal i żużel, ważono i określono ich skład chemiczny. Jako technikę analityczną stosowano metodę XRF zwalidowaną z wykorzystaniem procedury stosującej ICP MS. Badania struktury powierzchni uzyskanych faz przeprowadzono z użyciem SEM. Proces spiekania i wytopu prowadzono w tyglach grafitowych, żeliwnych i ceramicznych. Wyniki badań przyniosły następujące informacje,
- określono również wpływ temperatury (950, 1000, 1050 i 1140 °C – chociaż , w innym miejscu jako końcową wartość podano 1150°C) i ilości dodanego reduktora, na wydajność termicznej redukcji ditlenku cyny. Najlepszą wydajność procesu uzyskano dla temperatury 1050°C, dla próbek zawierających 1/3 masy C i 2/3 masy Na_2SO_3 w odniesieniu do masy SnO_2 w próbce,

- w oparciu o bardziej szczegółowe badania przeprowadzone w temperaturze 1050°C, wyznaczono rzędowości reakcji. Oczywiście z uwagi na fakt, że są to reakcje typu heterogenicznego, interpretacja wyników nie jest prosta. Ponieważ reagenty i produkty zazwyczaj tworzą różne fazy, większość reakcji chemicznych zachodzących w stanie stałym jest sprzężona z przejściami fazowymi. Proste modele, do których się przyzwyczailiśmy, mogą pozwolić na dopasowanie do nich eksperymentalnych krzywych kinetycznych, ale dane uzyskane z takich dopasowań nie zawsze posiadają jasną interpretację fizyczną, tak jest i w tym przypadku. W dalszej części tego rozdziału zaproponowano mechanizm termicznej redukcji ditlenku cyny za pomocą stosowanych reduktorów, przedstawionych w postaci reakcji chemicznych zapisanych na stronie 147 (i oznaczonych tym razem literkami A, B, C – dalej przypominam, że zarówno równania matematyczne, jak i zapis reakcji chemicznych powinny uzyskać numer kolejny w tekście całej monografii). Wynikiem tych badań potwierdziły właściwy wybór reduktora w procesie. Określono również zależność standardowej energii Gibbsa od temperatury dla pełnego zestawu reakcji biegnących w układzie (dodatkowe reakcje na stronie 148, to tym razem B' i C'). Wreszcie w oparciu o eksperymenty wykonane dla zmieszanych ditlenków cyny i ołowiu (PbO₂ w zakresie 0 – 60 % m/m, t = 1050°C), stwierdzono, że w wyniku zużywania obecnej w systemie siarki na tworzenie siarczku ołowiu, maleje wydajność uzysku cyny metalicznej. W reakcji tworzenia siarczku zużywana jest znaczna część obecnego w mieszaninie reduktora. Aby uzyskać co najmniej 70% wydajność wytopu cyny z ditlenku cyny, stężenie Pb w surówce nie powinno przekraczać 5 %.

W oparciu o wcześniej zreferowane wyniki badań określono warunki procesu spiekania i wytopu półproduktu uzyskanego z trawienia granulatu uzyskanego z odpadów elektro- nicznych. Sposób postępowania, w tym kończącym ciąg procesów etapie (wg. idei przedstawionej w rozdziale 5.3.2.1.), można przedstawić w postaci następujących punktów:

- osuszoną tlenkową frakcją cyny o masie 0,98 kg wymieszano z 1 kg węgla sodu* oraz z 0,3 kg węgla drzewnego i poddano homogenizacji,
- przygotowaną mieszaninę umieszczano w tyglu żeliwnym i prażono przez 4 godziny w temperaturze 1100 °C,*
- z płynnego metalu będącego stopem Sn/Pb, odlano w formie kształtkę o masie 0,64 kg,
- pozostały żużel o masie 0,31 kg zawierał mieszaninę tlenku i węgla sodu, związki cyny i ołowiu (poniżej 1%).

* na Rys.29 podano temperaturę prowadzenia procesu równą 1150°C, w rozdziale 5.3.1. stwierdzono, że najlepszą wydajność procesu uzyskuje się w temperaturze 1050°C.

Zastosowano też większy względem uznanego za optymalny, nadmiar Na_2SO_3 , względem SnO_2 (wg. zapisu podanego na str. 143 - najlepszą wydajność procesu uzyskano dla temperatury 1050°C , dla próbek zawierających 1/3 masy C i 2/3 masy Na_2SO_3 w odniesieniu do masy SnO_2 w próbce.)

Schemat ideowy przedstawiony na Rys. 29 jest skonstruowany błędnie, w przygotowywaniu tego typu wykresów nie ma dowolności, podobnie jak, w zapisie reakcji chemicznych. Taki schemat, jak wspomniano wcześniej, porządkuje procesy i operacje jednostkowe oraz pokazuje wszystkie wychodzące i wchodzące strumienie materiałowe. Służy on do opracowania bilansu masowego stanowiącego podsumowanie prac nad chemiczną i technologiczną koncepcją metody. Wygodną formą przedstawiania bilansów masowych i energetycznych są wykresy strumieniowe (wykresy Sankeya).

Wreszcie po wnioskach, jako ostatni rozdział zamieszczony jest punkt 9. Bibliografia. Można znaleźć w nim wiele błędów i nieścisłości, (np. 4, 53, 88, 53, 89, 104, 113, 127, 179, 183, 200, 283, 305 – brak danych bibliograficznych; 109, 213, 280, 292, 326 – brak roku publikacji).

Recenzent w swojej opinii przedstawił wiele krytycznych uwag, mając nadzieję, że Doktorant wykorzysta je w swej dalszej pracy naukowej. Pewne nieprawidłowości dostrzeżone w pracy zapewne wynikły również z faktu, że diskutowane zagadnienia dotyczyły poza chemią, wybranych metod inżynierii chemicznej (obecnie obejmującej swym zakresem również technologię chemiczną). W szczególności dotyczy to np. konstrukcji schematów ideowych, które jednak Doktorat próbował tworzyć w przypadku każdej z proponowanych metod. Są one dobrym narzędziem narzucającym dyscyplinę dotyczącą utrzymania kolejności prezentacji poszczególnych badań i ich wniosków, co Autorowi nie zawsze się udawało.

Recenzent celowo wykonał próbę usystematyzowania kolejności prezentowania prac i ich wniosków, narzucających dalszą metodykę działania (w przypadku metody proponowanej dla cyny). Bardzo mu to pomogło zrozumieć sens kolejnych działań i ich wagę w realizacji całego zadania.

Pomimo wielu uwag krytycznych recenzent uznał, że można wydać ogólną pozytywną ocenę pracy. Tematyka pracy jest aktualna i mająca znaczenie dla dalszego rozwoju gospodarki o obiegu zamkniętym, Doktorant przedstawił szereg interesujących rozwiązań, potwierdzonych wynikami badań, takich jak: możliwość odzysku srebra z zużytych elementów elektronicznych (na przykładzie styków i próbek modelowych), cynku z odpadów przemysłowych (wykorzystując próbki pobrane z hałd) oraz cyny ze złomu elektronicznego

(granulat ze zmielenia płytek drukowanych). Wykorzystał szeroko w swoich badaniach technikę XRF, weryfikowaną przy użyciu precyzyjnej techniki analitycznej ICP MS, co też tworzy wartość dodaną w zakresie rozwoju metodyki badań nad odzyskiem metali z odpadów. Należy również podkreślić, że Doktorant jest współautorem trzech dobrych publikacji (Waste Management, Journal of Environmental Chemical Engineering, Molecules) oraz dwu zgłoszeń patentowych.

Podsumowując, w mojej opinii praca spełnia wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz.595, z późniejszymi zmianami) z dnia 14 marca 2003 roku i wnoszę o dopuszczenia Pana mgra Konrada Kitki do dalszych etapów przewodu mających na celu nadanie mu stopnia doktora w w dziedzinie nauki ścisłe i przyrodnicze, w jej dyscyplinie nauki chemiczne.

Andrzej J. Chmielewski

podpisano elektronicznie