



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Lisińskiej
pt. „Badanie procesu odzysku metali z drukowanych płytek obwodowych na drodze
dwustopniowego ługowania z użyciem H_2SO_4 i HNO_3 ”
promotor: prof. dr hab. inż. Mariola Saternus
promotor pomocniczy: dr inż. Joanna Willner

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Lisińskiej została wykonana na Katedrze Metalurgii i Recyklingu Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej. Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy badań nad odzyskiem wartościowych metali z drukowanych płytek obwodowych (PCB) pochodzących ze zużytych telefonów komórkowych. Tematyka ta jest integralnie związana z zainteresowaniami naukowymi prof. dr hab. inż. Marioli Saternus – promotora rozprawy doktorskiej, a także dr inż. Joanny Willner – promotora pomocniczego.

W ostatnich latach wyraźnie zarysowuje się trend zgodnie z którym poszukuje się skutecznych metod pozwalających na zagospodarowanie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (ZSEE) określanego w skrócie jako „e-odpady”. Recykling tego typu materiałów jest ważnym elementem gospodarek wielu państw. Odzyskiwanie jak największej ilości poszczególnych elementów i użycie ich do ponownej produkcji pozwala na zmniejszenie ilości e-odpadów zalegających na wysypiskach oraz zmniejszenie wydobywania surowców. Stanowi podstawę tzw. gospodarki o obiegu zamkniętym (ang. circular economy) koncepcji zmierzającej do racjonalnego wykorzystania zasobów i ograniczenia negatywnego oddziaływania na środowisko wytwarzanych produktów, które - podobnie jak materiały oraz surowce - powinny pozostawać w gospodarce tak długo, jak jest to możliwe, a wytwarzanie odpadów powinno być jak najbardziej zminimalizowane. Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Lisińskiej doskonale wpisuje się zatem w obowiązujące nurty badawcze, a zaproponowany temat rozprawy jest aktualny, interesujący i ważny zarówno z poznawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia.



Przedstawiona do recenzji rozprawa ma typowy, by nie powiedzieć klasyczny układ. Składa się z części literaturowej i badań własnych. Część literaturowa obejmuje wprowadzenie, rozdziały omawiające politykę recyklingu i regulacji prawnych dotyczących gospodarki ZSEE w Polsce, Unii Europejskiej i na świecie, charakterystykę złomu elektronicznego, przegląd dostępnych metod recyklingu drukowanych płytek obwodowych. Część druga obejmuje rozdziały omawiające tezy, cel i zakres pracy, materiały do badań, metodykę, wyniki i omówienie wyników badań, kinetykę ługowania Cu, Fe, Sn, Zn, Ni i Pb, podsumowanie i wnioski. Ponadto znajdziemy tu wykaz rysunków, tabel i załączników, spis literatury, załączniki i streszczenie zarówno w języku polskim jak i angielskim. Opracowanie liczy 206 stron maszynopisu, 61 rysunków, 38 tabel, a także 355 merytorycznie starannie dobranych odnośników literaturowych stanowiących znakomite kompendium wiedzy dotyczące poruszanego tematu.

Część literaturowa to przede wszystkim zwarte i precyzyjne opracowanie dotyczące zagadnień związanych z polityką recyklingu i regulacjami prawnymi dotyczącymi gospodarki ZSEE nie tylko w Polsce, ale i Unii Europejskiej oraz na świecie (Rozdz. 2), a także charakterystyką złomu elektronicznego ze szczególnym uwzględnieniem zagadnień dotyczących płytek obwodów drukowanych (Rozdz. 3). Jak podkreśla Autorka płytki drukowane stanowią podstawowy zespół wykorzystywany powszechnie przy produkcji różnego rodzaju wyrobów elektronicznych. Rozwój technologii wytwarzania produktów elektronicznych i stale rosnące stawiane im wymagania spowodowały w konsekwencji ogromny wzrost liczby płytek drukowanych w obrocie rynkowym. Z drugiej strony czas życia wielu wyrobów uległ skróceniu, przede wszystkim ze względu na szybkie starzenie funkcjonalne. W efekcie szacuje się, że znacząca część złomu elektronicznego zawierająca właśnie ten element powinna być poddawana recyklingowi. Bardzo istotny jest także Rozdział 4, w którym czytelnik może zapoznać się z aktualną wiedzą dotyczącą metod recyklingu płytek obwodów drukowanych. Idealny proces recyklingu to taki, który umożliwia odzyskanie większości elementów i materiałów przy możliwie minimalnym oddziaływaniu na środowisko, co stanowi kluczowe kryterium oceny istniejących i nowo opracowywanych technologii. Opisane metody zestawione z analizą cyklu życia drukowanych płytek obwodowych wskazują na celowość automatyzacji procesów demontażu PCB, opracowanie metod ich rozpoznawania, eliminowania z ich konstrukcji trudnych do utylizacji

pierwiastków i związków, czy konieczności poszukiwania uniwersalnego czynnika ługującego, względnie mieszanin kilku z nich pozwalających na odzysk cennych pierwiastków do ponownego przetworzenia itp.

Analiza tej części pracy utwierdza mnie w przekonaniu, że Doktorantka posiada umiejętność sprawnej analizy różnego typu doniesień literaturowych i potrafi przygotować kompleksowe opracowanie w zakresie tematyki objętej rozprawą doktorską, co stanowi niezbędny etap do właściwego sformułowania hipotezy badawczej, a w konsekwencji sformułowania celów prowadzonych badań, prawidłowej interpretacji uzyskanych wyników i wyciągniętych wniosków. Wysoko oceniam w szczególności podrozdziały poświęcone wykorzystaniu do tego celu kwasów organicznych i alternatywnych metod odzysku (Rozdz. 4.2.2. i 4.2.3). Zachęcam do opublikowania zebranego materiału w formie, np. rozdziału w monografii w wydawnictwie tematycznym lub artykułu naukowego (po uzupełnieniu o badania własne), chociaż mam świadomość, że część z nich została już opublikowana.

Z kolei w części *Badania własne* omówione zostały poszczególne etapy realizacji celu badawczego. Doktorantka uzyskane przez nią wyniki badań wspiera merytoryczną dyskusją m.in. w zakresie warunków procesu dwustopniowego ługowania jonów miedzi i metali towarzyszących (żelazo, cyna, cynk, nikiel i ołów) z drukowanych płytek obwodowych telefonów komórkowych przy użyciu kwasu siarkowego(VI), a następnie kwasu azotowego(V) z dodatkiem utleniaczy takich jak nadtlenek wodoru i ozon, które pozwolą na wysoki lub całkowity odzysk jonów metali (z założenia Fe(III) w pierwszym etapie i pozostałych w drugim). A następnie dokonuje: 1) oceny założonych parametrów fizykochemicznych ługowania zarówno w przypadku badań wstępnych, jak i pierwszym i drugim etapie, 2) opisu kinetyki procesu ługowania w oparciu o modele kontroli reakcji powierzchniowej i dyfuzyjnej w zależności od rodzaju stosowanego czynnika ługującego, dodatku utleniacza oraz temperatury oraz 3) wskazania optymalnych parametrów procesu ekstrakcji Cu, Fe, Sn, Zn, Ni i Pb ze zużytych drukowanych płytek obwodowych w procesie dwustopniowego ługowania. Zrealizowanie założonych planów badawczych uznaję za kolejny sukces Doktorantki. Warto podkreślić, że mgr inż. Magdalena Lisińska szczegółowo opisała metodykę badań, analityczne metody pomiarowe i wykorzystywane procedury. Przedstawia także wykaz materiałów i odczynników. Ta część pracy jest również istotna, gdyż wprowadza czytelnika

w koncepcję prowadzenia eksperymentu i uzasadnia dalszy kierunek badań. W tym miejscu należy w zasadzie podkreślić trafność wyboru użytych do badań metod, np. oceny materiału do ługowania i otrzymanych roztworów po ługowaniu PCB.

Biorąc pod uwagę zakres prac eksperymentalnych oraz zaproponowanych wariantów ługowania należy stwierdzić, że praca doktorska zawiera szereg interesujących i ważnych wyników zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i praktycznego. Są to m.in. wykazanie, że następuje wysokie wyługowanie jonów Fe przy zastosowaniu H_2SO_4 przy jednoczesnym braku tego efektu dla Cu i Pb. Przykładowo dla 2 M H_2SO_4 w temperaturze 353 K stopień wyługowania jonów Fe wynosił 98,2%, Sn 100%, Zn 48,6%, Ni 19,9% oraz Cu 0,35% i Pb 0,71%.

Wyniki badań zaprezentowano w sposób uporządkowany, zwarty i komunikatywny, a omówienie ich jest rzeczowe i wyczerpujące. Formalny sposób prezentacji wyników w formie tabel i wykresów nie budzi większych zastrzeżeń, a podrozdziały w których przedstawiono dyskusję uzyskanych wyników świadczą o konsekwentnym realizowaniu założonych celów badawczych. Zgromadzony materiał badawczy jest obszerny, co wskazuje, że poświęcono mu wiele czasu i energii. Każde zagadnienie zostało szczegółowo przeanalizowane, co wiązało się także z posiadaniem dużego zasobu wiedzy. Moim zdaniem za najważniejsze dokonania Doktorantki należy uznać:

- 1) Potwierdzenie za pomocą analizy statystycznej powtarzalności uzyskanych wyników.
- 2) Potwierdzenie wyboru efektywnego czynnika ługującego względem wytypowanych pierwiastków w pierwszym etapie (kontrola na bazie powierzchniowej reakcji chemicznej lub kontrola na bazie dyfuzji) oraz z dodatkiem ozonu w drugim etapie.

Zarówno lektura części opisowej pracy jak i interpretacja uzyskanych wyników przekonuje mnie o dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktorantki. Praca mgr inż. Magdaleny Lisińskiej jest spójna z ogólnie przyjętym wzorcem rozpraw doktorskich i oceniam ją pozytywnie. Zgodnie z zapisami Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. 2018 poz. 261 z dn. 30 stycznia 2018 r.) rozprawa doktorska powinna być oryginalnym rozwiązaniem problemu badawczego. I tak faktycznie zostało to ujęte w opracowaniu Doktorantki.

Z edytorskiego punktu widzenia recenzowana praca doktorska przygotowana jest starannie, materiał przedstawiony jest w sposób logiczny, tabele i rysunki są czytelne i przejrzyste (choć analizę tych ostatnich ułatwiłoby przedstawienie uzyskanych wyników w jednakowej skali). Spis literatury przygotowany jest w sposób poprawny. Co prawda Doktorantka nie ustrzegła się drobnych niedociągnięć językowych, czy sformułowań żargonowych, ale oczywistym jest, że takie mankamenty są nieuniknione i nie mają żadnego wpływu na stronę merytoryczną pracy. Jedynie z obowiązku recenzenta chciałabym zwrócić uwagę na kilka z nich, np. brak konsekwencji w zapisie nazw związków lub zapis bez stopnia utlenienia bezpośrednio za nazwą związku, stosowanie wartościowości zamiast stopnia utlenienia, żargon - cyjanki alkaliczne, kwas solny itp. Szkoda, że nie zostały one uwzględnione w trakcie redagowania ostatecznej wersji pracy bo z pewnością podniosłyby jej walor redakcyjny. Przytoczone uwagi nie podważają w żadnej mierze wartości merytorycznej rozprawy i mojej pozytywnej jej oceny.

Doktorantka jest umiejętnie zarządzającą warsztatem eksperymentatora młoda badaczką, potrafiącą we właściwy sposób interpretować wyniki badań. Z sukcesem zrealizowała swój cel badawczy i obroniła sformułowaną hipotezę, która wymagała od Niej dobrego rozeznania w obszarze badawczym. Nie mniej jednak proszę, żeby w trakcie publicznej obrony Doktorantka odniosła się szerzej do następujących zagadnień, które wzbudziły moją ciekawość:

- 1) Proszę o wskazanie jakie inne pierwiastki zostały oznaczone metodą WDXRF (ujęte w Tabeli 21 w wierszu „Inne”).
- 2) Biorąc pod uwagę fakt, że zawartość procentowa metali szlachetnych obecnych w PCB takich jak, np. Ag (0,37%) jest na praktycznie na poziomie Zn (0,31%), czy Pb (0,33%) proszę o zaproponowanie metod wyługowania tej grupy pierwiastków. Dlaczego w trakcie badań nie zaproponowano oddzielnej ścieżki dla pierwiastków szlachetnych – Ag i Au?
- 3) Skąd wynika wyraźny spadek stopnia wyługowania Cu(II) za pomocą roztworów 2 M i 5 M H₂SO₄ w temperaturze 353 K w porównaniu z temperaturami 313 K i 333 K (rys. 32)? Jak teoretycznie można wytłumaczyć to zjawisko? Trend ten nie jest widoczny dla pozostałych pierwiastków.

Reasumując, uważam, że cel pracy został zrealizowany, a postawiona przez Autorkę hipoteza badawcza znalazła potwierdzenie w oryginalnych wynikach, które stanowią wkład do aktualnego stanu wiedzy z zakresu recyklingu wybranych jonów metali ze zużytych płytek obwodów drukowanych. Rozprawę Doktorantki uważam za interesującą. Jej tematyka jest istotna z punktu widzenia praktycznych zastosowań. Wyniki wraz z przedstawioną interpretacją, opracowanymi mechanizmami ługowania poszczególnych pierwiastków oraz szeroko zakrojoną perspektywą są cenne z punktu widzenia gospodarki.

Biorąc powyższe pod uwagę oraz fakt, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w pełni spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zgodnie Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018, poz. 1668) stawiam wniosek do Wysokiej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o przyjęcie pracy i dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lublin, 14.11.2022 r.

D. Karolczyk