

Dr hab. Beata Pośpiech, prof. PCz

Częstochowa, 10 listopada 2022

Katedra Inżynierii Materiałowej
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii
Politechnika Częstochowska
Al. Armii Krajowej 19
42-201 Częstochowa

RECENZJA

pracy 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*

opracowana na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej z dn. 20.09.2022 r.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedmiotem niniejszej recenzji jest praca doktorska 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* . Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Mariola Saturnus, promotorem pomocniczym – dr inż. Joanna Willner.

Praca dotyczyła badań w zakresie ustalenia warunków procesu ługowania zużytych drukowanych płytek obwodowych (j. ang. printed circuit board, PCB) przy zastosowaniu wybranych kwasów nieorganicznych, tj. kwasu siarkowego(VI) i kwasu azotowego(V) z dodatkiem utleniaczy w postaci nadtlenu wodoru oraz ozonu.

Tematyka pracy doskonale wpisuje się w aktualnie rozwijający się model gospodarki o obiegu zamkniętym (j. ang. *circular economy*). Ograniczanie stale rosnącej ilości odpadów jest obecnie nadrzędnym celem polityki państw Unii Europejskiej. Większość urządzeń elektrycznych i elektronicznych zawiera obwody drukowane. Recykling zużytych materiałów w istotny sposób ogranicza ilość generowanych odpadów, stając się w niedalekiej przyszłości koniecznością z uwagi na wyczerpujące się naturalne źródła metali. Uzasadnione więc staje się podejmowanie

Politechnika Częstochowska

Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów

al. Armii Krajowej 19, 42-201 Częstochowa

tel. +48 34 325 06 25, e-mail: dziekanat@wip.pcz.pl

www.wip.pcz.pl

badań w zakresie opracowania efektywnych metod odzysku cennych składników z odpadów elektronicznych. Temat rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Lisińskiej należy zatem uznać za niezwykle ważny i aktualny na tle rozwijających się technologii recyklingu.

Szczegółowa analiza rozprawy

Przedstawiona rozprawa doktorska zawiera 206 stron, w tym 61 rysunków, 38 tabel oraz spis literatury zawierający 355 pozycji. Układ poszczególnych rozdziałów jest przemyślany i spójny. Język rozprawy jest poprawny, chociaż zdarzają się nieliczne błędy stylistyczne i redakcyjne.

W części teoretycznej Doktorantka szczegółowo przedstawiła regulacje prawne dotyczące systemu gospodarowania zużytym sprzętem elektrycznym i elektronicznym (ZSEE) w Polsce, Unii Europejskiej i na świecie, co jest istotne z punktu widzenia możliwości przetwarzania tego typu odpadów. Teoretyczna część pracy stanowi przejrzyste opracowanie dotyczące aktualnego stanu wiedzy na temat zastosowania procesów przemysłowych mających na celu odzysk metali z odpadów elektronicznych, a w szczególności hydrometalurgicznych procesów przetwarzania surowców metalicznych.

Część literaturowa zawiera również obszerną charakterystykę odpadów elektronicznych, jak również szczegółowy przegląd dostępnych metod ich recyklingu. Doktorantka dokonała wnikliwej analizy procesów ługowania odpadów za pomocą kwasów nieorganicznych i organicznych oraz przy użyciu roztworów cyjankowych i amoniakalnych. Z bardzo dużą starannością przedstawiła wyniki ługowania metali, co sprawia, że rozprawę można uznać za cenne źródło aktualnej wiedzy w tym zakresie. Praca zawiera także charakterystykę technologii pirometalurgicznych stosowanych do przetwarzania odpadów elektronicznych na skalę przemysłową, m.in. zintegrowany proces przetapiania i rafinacji metali w Hucie Umicore, proces Rönnskar Smelter oraz proces Noranda. Doktorantka dokonała analizy możliwości zastosowania metod biohydrometalurgicznych w oparciu o najnowsze publikacje naukowe z tego zakresu. Staranny przegląd literaturowy świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu pani mgr inż. Magdaleny Lisińskiej do prowadzenia badań eksperymentalnych w zakresie przetwarzania odpadów elektrycznych i elektronicznych.

Na podstawie analizy wstępnych wyników badań – Doktorantka sformułowała tezę, cel i zakres pracy. Głównym zamierzeniem Pani mgr Magdaleny Lisińskiej było określenie warunków dwustopniowego procesu ługowania miedzi i metali towarzyszących (żelazo, cyna, cynk, nikiel i ołów) z drukowanych płytek obwodowych pochodzących z telefonów komórkowych. Do ługowania wytypowano kwas siarkowy(VI) i kwasu azotowy(V) z dodatkiem utleniaczy, takich jak nadtlenek wodoru

i ozon. Zakres pracy obejmował przeprowadzanie badań ługowania metali z zastosowaniem 2 M i 5 M kwasu siarkowego(VI) w I etapie procesu oraz 2 M kwasu azotowego(V) w II fazie ługowania z dodatkiem utleniaczy w postaci nadtlenu wodoru i ozonu. Niemniej jednak uważam, że istotnym elementem tej pracy powinno być zbadanie wpływu stężenia kwasu azotowego(V) na efektywność procesu ługowania miedzi. Dopiero po ustaleniu wpływu stężenia kwasu na wydajność procesu należałoby ustalić, czy istnieje konieczność zastosowania dodatkowych utleniaczy w celu efektywnego wyługowania tego metalu. Na jakiej podstawie do badań wybrano kwas azotowy(V) o stężeniu 2 mol/dm^3 ?

Badawcza część pracy obejmowała charakterystykę materiału badawczego, metodykę oraz wyniki badań, ich omówienie, podsumowanie i wnioski. Doktorantka zastosowała w pracy nowoczesne metody badawcze, tj.:

- metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS – *Atomic Absorption Spectrometry*),
- technikę rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją długości fali (WDXRF – *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy*).

W części eksperymentalnej zbadano wpływ stężenia kwasu siarkowego(VI) oraz temperatury na wydajność ługowania miedzi, żelaza, cyny, cynku, niklu i ołowiu. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziła, że najwyższy stopień wyługowania otrzymano dla 2 M kwasu siarkowego(VI) w temperaturze 353 K. Na tym etapie procesu, stopień wyługowania Fe wynosił ponad 98%. Dodatkowo wyługowano pozostałe metale (Sn – 100%, Zn – 48,6%, Ni – 19,9%). W tych warunkach nie wyługowano miedzi (0,35%) oraz Pb (0,71%). W przypadku ługowania miedzi i ołowiu wyniki należy uznać za przewidywalne, ponieważ wiadomo, że miedź reaguje tylko ze stężonym kwasem siarkowym(VI), a w wyniku reakcji ołowiu z H_2SO_4 powstaje trudno rozpuszczalny siarczan(VI) ołowiu(II). Drugi etap badań obejmował zastosowanie 2 M kwasu azotowego(V) do ługowania pozostałych metali. Zastosowano także dodatek utleniaczy, tj. 10% i 30% nadtlenek wodoru H_2O_2 oraz ozon O_3 . Stwierdzono, że wyraźna intensyfikacja procesu ługowania metali występuje przy zastosowaniu ozonu. W podsumowaniu określono optymalne warunki procesu, tj. zastosowanie w pierwszym etapie ługowania 2 M H_2SO_4 w temperaturze 353 K, natomiast w drugim – 2 M HNO_3 z dodatkiem 50 % O_3 w temperaturze otoczenia, co pozwoliło na 100% odzysk żelaza, miedzi, cyny, cynku, niklu oraz ponad 88% odzysk ołowiu.

Przedstawioną rozprawę doktorską oceniam pozytywnie, doceniając wysiłek i wkład pracy pani mgr inż. Magdaleny Lisińskiej w bardzo dokładne przygotowanie przeglądu literaturowego o czym świadczy bogata bibliografia. Na uwagę zasługuje także jakość i ilość przeprowadzonych badań oraz analiza danych eksperymentalnych. Niemniej jednak pozwolę sobie na przedstawienie uwag i spostrzeżeń do dyskusji.

Uwagi

- Rozdz. 3 pt. *Charakterystyka złomu elektronicznego* zawiera różne definicje odpadów, ich opis i skład chemiczny. Myślę, że warto byłoby przedstawić porównanie składu chemicznego drukowanych płytek obwodowych stosowanych w wybranych urządzeniach elektrycznych i elektronicznych, ze szczególnym uwzględnieniem zawartości poszczególnych metali, zwłaszcza miedzi i metali szlachetnych.
- W rozdz. 4.2.1.1. pt. *Kwas azotowy(V)*, Doktorantka stwierdziła, że *Jego selektywność, pod względem właściwości rozpuszczania miedzi, ołowiu i cyny, ma znaczną przewagę nad kwasem chlorowodorowym i kwasem siarkowym (VI) (...)*. Uważam, że określenie *rozpuszczanie* w stosunku do reakcji metali z kwasami nie jest prawidłowe. W tym przypadku należy mówić o *roztwarzaniu*, ponieważ w układzie zachodzi reakcja chemiczna między metalem a kwasem, w wyniku której powstają nowe związki chemiczne, w odróżnieniu od *rozpuszczania*, które jest procesem fizycznym. Określenie *rozpuszczanie metali* jest używane właściwie w całej pracy. Domyślałam się, że jest to kwestia związana ze stosowaniem pewnych uproszczeń językowych, aczkolwiek język naukowy wymaga stosowania poprawnych określeń zjawisk chemicznych i fizycznych. Warto na to zwrócić uwagę podczas pisania przyszłych opracowań naukowych.
- Rozdz. 4.2.1.4. Doktorantka użyła nazw: *podchloryn sodu (NaClO)* i *nadmanganian potasu (KMnO₄)*. Są to nazwy zwyczajowe. Autorka w swej rozprawie powinna stosować poprawne nazwy zgodnie z aktualnie obowiązującymi zasadami nazewnictwa związków chemicznych., tj. chloran(I) sodu, manganian(VII) potasu, itp.
- W materiale zastosowanym do ługowania oznaczono zawartość Cu, Fe, Sn, Zn, Ni, Pb, Al, Au i Ag (Tabela 21) stwierdzając, że ponad 57 % stanowią inne metale. Jakże to są metale i dlaczego pominięto tematykę ich odzysku.
- W przypadku badania warunków ługowania metali nie można mówić o ich *odzysku*. Ługowanie to jeden z etapów procesu hydrometalurgicznego. Uzyskany roztwór stanowi mieszaninę jonów różnych metali, które należy selektywnie wydzielić w celu otrzymania ostatecznego produktu w postaci czystego metalu (np. w wyniku elektrolizy).
- W pracy stwierdzono, że *Kwas azotowy(V) jest efektywnym medium ługującym miedź, co znajduje potwierdzenie w licznych publikacjach [128, 153-156, 158-*

159, 161, 175, 179], brak jednak informacji o zastosowaniu tego środka ługującego z dodatkiem utleniaczy w postaci O_3 i H_2O_2 .

Rozumiem, że brak danych na ten temat stanowił motywację do podjęcia badań mających na celu określenie wpływu tych substancji na efektywność ługowania miedzi. Dlaczego jednak nie zbadała Pani wpływu stężenia kwasu azotowego(V) na stopień wyługowania miedzi? Na jakiej podstawie do badań wytypowano kwas azotowy(V) o stężeniu 2 mol/dm^3 ? Jest to kwas o silnych właściwościach utleniających, który pozwolił Pani wyługować 93% miedzi (str. 122). Być może inne stężenie kwasu pozwoliłoby na 100% wyługowanie miedzi bez konieczności stosowania dodatkowego utleniacza w postaci ozonu lub nadtlenuku wodoru, co wiąże się przecież ze zwiększeniem kosztów procesu.

- W przypadku ługowania za pomocą 2 M kwasu siarkowego(VI) w niższej temperaturze (313 K) uzyskano wyższy stopień wyługowania cynku niż w temperaturze wyższej (353 K) (rys. 29). Jak można wyjaśnić uzyskane wyniki?
- Stężenie odczynnika ługującego jest ważnym czynnikiem wpływającym na proces ługowania. Z rysunku 29 wynika, że wzrost stężenia kwasu niekorzystnie wpływa na efektywność ługowania cynku. Stopień wyługowania tego metalu był wyższy przy zastosowaniu 2M kwasu siarkowego(VI) (str. 105, 62%) niż przy zastosowaniu kwasu o stężeniu 5 M (37%).
Komentarz znajdujący się w pracy stwierdzający, że (...) *Wyniki te znajdują potwierdzenie w doniesieniach literaturowych, które wskazują, że Zn charakteryzuje się różną podatnością na ługowanie wg mnie nie jest wystarczającym uzasadnieniem otrzymanych wyników badań.*

Przedstawione przeze mnie uwagi mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na merytoryczną ocenę pracy. Podsumowując stwierdzam, że rozprawa mgr Magdaleny Lisińskiej i zawarte w niej wyniki stanowią podstawę do badań w zakresie selektywnego wydzielania miedzi z roztworów uzyskanych w wyniku ługowania zużytych płytek obwodów drukowanych. Doktorantka wykazała się dobrą znajomością zagadnień związanych z hydrometalurgiczną technologią przetwarzania odpadów zawierających metale. Uzyskane przez nią wyniki mają cechę nowości naukowej i znacznie poszerzają wiedzę w zakresie procesu ługowania. Na uwagę zasługuje fakt, że Pani mgr inż. Magdaleny Lisińskiej jest współautorką wielu publikacji naukowych.

Na podstawie dokonanej oceny uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wymagania określone przez Ustawę o stopniach i tytułach naukowych (Ustawa

z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce Dz.U. 2018, poz. 1668) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Lisińskiej do publicznej obrony pracy.

Do recenzji dołączam wykaz zawierający uwagi o charakterze redakcyjnym.

.....

Częstochowa, 10.11.2022

Dr hab. Beata Pośpiech, prof. PCz

Wykaz uwag o charakterze redakcyjnym

- 1) Rozdz. 4.
 - „Recykling drukowanych płytek obwodowych obejmuje wiele kroków.”
Powinno być „etapów”.
 - „Piroliza jest jedną z głównych dróg recyklingu frakcji niemetalicznej z PCB.”
Powinno być: „Piroliza jest jedną z podstawowych metod recyklingu frakcji niemetalicznej z PCB.”
- 2) Doktorantka stwierdza, że *Absorpcyjna spektrometria atomowa jest techniką stosowaną w oznaczaniu ilości jonów metali w roztworach wodnych*.
Powinno być raczej *stężenia jonów metali*.
- 3) Równanie (55) wymaga korekty:
$$\text{Cu} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} \quad (55)$$
- 4) *Niepoprawność językowa str. 83:* „Poszczególnych metali nie można uzyskać w jednym kroku, (...)
- 5) Str. 84: „W większości prac autorzy używają wstępnej obróbki materiału - metody mechaniczno-fizycznej (kruszenie i/lub mielenie) jako podstawowy krok przed ługowaniem.”
- 6) *W rozdz. 4.2.1.1. pt. „Kwas azotowy(V)”* doktorantka stwierdziła, że:
- 7) (...) nie znaleziono badań, w których kwas ten zostałby użyty w połączeniu z dedykowanym środkiem utleniającym.” Myślę, że określenie „dedykowany” nie jest w tym przypadku adekwatne.
- 8) Błąd stylistyczny: „Rysunek 29 przedstawia zmianę stopnia wylugowania w czasie dla przypadku cynku.”