

dr hab. Inż. Witold Żukowski , prof. PK  
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej  
Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki  
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Kraków, 29.08.2018 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej pt.**

**„Ocena możliwości otrzymywania koncentratów metali ziem rzadkich z odpadów energetycznych”**

**autorstwa Pana mgr inż. Henryka Świdera**

**promotor: prof. dr hab. inż. Andrzej Jarosiński**

Stały rozwój techniki i mocy wytwórczych dóbr konsumpcyjnych wymaga ciągłego dostępu do surowców. Niezbędne składniki pobierane są z otaczającego nas środowiska, a proces ten ma charakter nieodwracalny. Ograniczona ilość zasobów naturalnych skłania do poszukiwania rozwiązań, w których pozyskiwane surowce będą pochodziły z alternatywnych źródeł. Dodatkowo motywacją do tych poszukiwań są względy ekonomiczne i geopolityczne.

Produkcja dóbr o znacznej wartości dodanej bazuje na różnorodnych surowcach, w tym w wielu gałęziach przemysłu niezbędne okazują się związki metali ziem rzadkich. Mają one obecnie dla rozwoju gospodarczego strategiczny charakter, a szczególnie z punktu widzenia krajów europejskich odstęp do ich naturalnych złóż jest ograniczony i może być przedmiotem nacisków politycznych.

Metale ziem rzadkich (REE) są rozpowszechnione w całej skorupie ziemskiej i mogą pojawiać się w różnych ubocznych produktach obecnie realizowanych procesów wytwórczych - stąd wynika możliwość poszukiwania ich alternatywnych źródeł. Szczególnie, wykorzystanie odpadów energetycznych w celu pozyskania tych metali może stanowić

ważny sposób ich zagospodarowania, prowadzący do podniesienia wartości dodanej produkcji energii elektrycznej z paliw konwencjonalnych.

W przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej podjęto się trudu oceny możliwości uzyskania koncentratów metali ziem rzadkich, gdzie surowcem są popioły powstające w polskich elektrowniach zawodowych. Uważam, że tematyka pracy jest bardzo aktualna, a uzyskana w wyniku tego opracowania nowa wiedza może posłużyć rozwojowi gospodarczemu kraju.

#### Ocena formalna i merytoryczna pracy

Rozprawa jest bardzo obszerna, liczy 172 strony, w tym wnioski i wykaz literatury stanowią 14 stron. Praca składa się z 10 rozdziałów, a jako jej istotne części można wyróżnić część literaturową, część eksperymentalną, analizę ekonomiczną oraz wnioski.

W pierwszej części pracy doktorskiej stanowiącej objętościowo ok. połowę pracy, doktorant dokonuje szczegółowej analizy literatury przedstawiając kolejno: charakterystykę metali ziem rzadkich, konwencjonalne źródła ich pozyskiwania, charakterystykę popiołów ze spalania węgla kamiennego z uwzględnieniem zawartości ziem rzadkich oraz metody pozyskiwania ich koncentratów. W tej części doktorant zawarł również definicje przedmiotu, celu i zakresu pracy.

Doktorant wyróżnił cel naukowy – którym jest opracowanie podstaw fizykochemicznych do prac nad rozwojem koncepcji technologicznej pozyskiwania koncentratów REE oraz cel użytkowy – opracowanie założeń technologicznych i technicznych otrzymywania koncentratów REE metodami hydrometalurgicznymi.

W skrócie plan badań obejmował:

- charakterystykę odpadów pod kątem pozyskiwania koncentratów REE,
- przeprowadzenie REE do roztworu, oczyszczenie i wydzielenie,

- ocenę możliwości zagospodarowania odpadów powstających po ługowaniu popiołów,
- analizę ekonomiczną procesu pozyskiwania koncentratu REE.

Przy sformułowaniu celu pracy pojawiły się jednak sformułowania, które nie są dla recenzenta jasne. Doktorant pisze: „Opracowanie ukierunkowano wokół doświadczalnego zobrazowania istniejących zależności ..”. Jeśli zależności już istnieją na czym polega ich doświadczalne zobrazowanie? Poza tym, o jakie zależności chodzi?

Ponadto w części literaturowej doktorant przedstawił właściwości metali ziem rzadkich, następnie szeroko omówił ich występowanie w środowisku naturalnym, stosowane podziały, oraz metody ich otrzymywania. Autor na podstawie danych literaturowych przedstawił również charakterystykę popiołów ze spalania węgla kamiennego w oparciu zarówno o dane krajowe jak i literaturę ogólnoswiatową. Podał również stosowane w literaturze kryteria opłacalności pozyskiwania REE w postaci minimalnej zawartości sumy REE i tzw. współczynnika perspektywiczności.

Opracowując dane krajowe Autor zwrócił uwagę, że przykładowo w popiołach pochodzących ze spalania w GOP zawartość REE oscyluje w przedziale 250-450 ppm sporadycznie przekraczając 500 ppm. Natomiast przyjmuje się, że granica opłacalności odzysku RRE z popiołów jest ich zawartość powyżej 1000 ppm. Te niskie stężenia REE w będących przedmiotem badań surowcach oznaczają, że opracowywana technologia musi być możliwie prosta i bazująca na tanich reagentach, tak aby była opłacalna pod względem ekonomicznym. Taką przesłanką kierował się doktorant w dalszej części pracy.

W kolejnym rozdziale części literaturowej doktorant omówił metody otrzymywania koncentratów metali ziem rzadkich z roztworów po ługowaniu ze szczególnym uwzględnieniem nowoczesnych technik obejmujących chromatografię jonowymienną oraz ekstrakcję za pomocą niemieszających się z wodą cieczy organicznych.

Badania własne Autor zawarł w obszernej części eksperymentalnej, rozpoczynając od zdefiniowania rodzajów popiołów poddanych badaniom i miejsc poboru ich próbek. Praca

obejmuje bardzo dużą liczbę popiołów, łącznie 27, o zróżnicowanym charakterze. Są to popioły lotne, popioły denne, popioły powstające w procesie spalania fluidalnego (również zarówno lotne jak i denne). Próbkę popiołów scharakteryzowano za pomocą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej, fluoroscencyjnej spektrometrii rentgenowskiej oraz spektrometrii mas sprzężonej ze wzbudzeniem próbek w plazmie uzyskanej indukcyjnie. Dzięki tym badaniom uzyskano własne wyniki określające zawartości faz krystalicznych, pierwiastków głównych i metali ziem rzadkich. Wykonano również analizę sitową i mikrofotografie popiołów.

Badając fizykochemiczne właściwości popiołów podjęto próbę fizycznego wydzielenia REE poprzez wybranie odpowiednich klas ziarnowych lub frakcji gęstościowych popiołów. Jednakże uzyskane współczynniki wzbogacenia nie przekraczały odpowiednio 1,3 i 1,25. Oznacza to, że zastosowanie metod przeróbki mechanicznej nie przynosi istotnych korzyści technologicznych w procesie pozyskiwania REE z popiołów.

W dalszej części pracy doktorat przeprowadził badania z zastosowaniem procesów chemicznych.

W pierwszej kolejności przeprowadził jednostopniowe ługowanie wybranymi kwasami (HCl, HNO<sub>3</sub>, HF), głównie z uwagi na prostotę takiego procesu. Najlepszy efekt, charakteryzujący się współczynnikiem wzbogacenia wynoszącym 2,4 uzyskano w wyniku ługowania popiołu wodą królewską, a następnie 40% HF. De facto był to proces dwustopniowy, choć omówiono go w rozdziale o ługowaniu jednostopniowym.

W tym ostatnim przypadku sumaryczna zawartość REE wzrosła do prawie 1000 ppm. W uzyskanym tym sposobem koncentracje dominują lekkie metale ziem rzadkich, które mają istotne zastosowania w różnych gałęziach przemysłu.

Na koniec tej części badań autor wyciągnął wniosek, że występujące w popiele REE można przeprowadzić do roztworu w toku ich ługowania niezbyt stężonymi roztworami kwasów mineralnych (HCl i HNO<sub>3</sub>) chociaż z treści rozdziału wynika, że po obróbce metale te

pozostały w popiele. Wyliczany był współczynnik wzbogacenia w materiale stałym, a wartości stężeń w roztworach nie zostały podane.

Kolejno doktorant przechodzi do badań z wykorzystaniem kwasu siarkowego (VI). Ten proces został zbadany szerzej niż poprzednie, z uwzględnieniem szeregu czynników wpływających na jego efektywność, takich jak stężenie kwasu, temperatura procesu i stosunek fazy stałej do ciekłej czy też czas procesu. Założono tutaj, że ługowanie ma prowadzić do przeprowadzenia wybranych metali ziem rzadkich do roztworu, a ocenę efektywności tego przejścia opisano odpowiednio zdefiniowanym współczynnikiem przereagowania, który został odniesiony indywidualnie do poszczególnych, wybranych metali ziem rzadkich (oznaczenie eta) oraz sumarycznie (oznaczenie alfa) – choć w tym przypadku nie podano jego definicji i sposobu obliczania. Jednostopniowe ługowanie tym kwasem w zależności od warunków dało wartości współczynnika eta dla ceru od 5 do 38%, dla lantanu od 4 do 34%, dla neodymu do 41%, dla skandiu do 28% dla itru do 55% a sumaryczny współczynnik wyługowania alfa osiągnął maksymalnie wartość 40%, wybranych, wyżej wymienionych RRE. Doktorant określił następujące optymalne warunki ługowania, stężenie kwasu 6,5%, temperatura 343K, czas 2h i stosunek wagowy 1:100. Warunki te stanowiły punkt wyjścia do dalszych badań, polegających na ługowaniu wielostopniowym, tym samym roztworem, kolejnych próbek popiołu.

Zastosowano ługowanie sześciokrotne, które przebiegało w jednakowych warunkach, nie wiadomo dlaczego doktorant na schemacie obrazującym ten proces wielostopniowy (rys. 8.5 str. 99), pierwszy etap nazwał konwersją a pozostałe ługowaniem. W pierwszym stopniu ługowania wielostopniowego osiągnięto 25% sumaryczny stopień wyługowania, chociaż wcześniejsza próba w tych samych warunkach dała wartość 40%, (podobnie różnią się wyniki stopnia wyługowania dla poszczególnych wybranych metali) - ta znaczna rozbieżność wyników eksperymentalnych nie została przez doktoranta skomentowana.

Doktorant dążąc do poprawy efektywności ługowania zaprojektował dalszą część badań eksperymentalnych, która podlegała na kwaśnym ługowaniu poprzedzonym obróbką

termiczną popiołu w dodaniu składników alkalicznych. Przekształcenie w toku tej obróbki trudno rozpuszczalnych związków REE w związki lepiej rozpuszczalne oraz przekształcenie faz krzemianowych w rozpuszczalny krzemian sodu zdaniem Doktoranta ma zwiększyć efektywność pozyskiwania REE.

Pierwszym zbadanym procesem było ługowanie poprzedzone obróbką termiczną popiołu z bezwodnym węglanem sodu. W tym przypadku do ługowania wykorzystano kwas solny. Uzyskano wolną krzemionkę i przesącz zawierający metale ziem rzadkich. Indywidualne stopnie wyługowania wybranych REE zawierały się w przedziale 38% - 92%, co stanowi istotny wzrost w stosunku do wcześniejszych wyników, a sumaryczny stopień wyługowania wyniósł prawie 78%, optymalnej temperaturze określonej jako 850-950°C.

Zastosowanie przez Doktoranta wodorotlenku sodu, pokazało, że w przypadku tego reagenta można go stosować w znacznie mniejszej ilości (do 30% wag. w stosunku do popiołu), a proces można prowadzić z znacznie niższej temperaturze (160°C), w stosunku do warunków spiekania z węglanem. Przykładowo podano indywidualne odzyski wybranych metali ziem rzadkich sięgające od 4 do 130 mg/kg. Dopiero w tabeli 8.31 doktorant podał wyniki w ujęciu procentowym. Lepiej byłoby, gdyby doktorant podawał wszystkie odzyski w taki sam sposób jak poprzednio, w ujęciu procentowym. W tej części badań stosowano kwasy solny i azotowy, choć poprzednio proces optymalizowano z użyciem kwasu siarkowego, doktorant nie uzasadnił, z czego wynikała ta zmiana zastosowanych kwasów. Doktorant uzyskał też pewne różnice w efektywności procesu w zależności od zastosowanego kwasu, ale nie podjął próby wyjaśnienia z czego one mogą wynikać.

Kolejno doktorant przeprowadził badania wydzielania koncentratów REE z roztworów po ługowaniu za pomocą kwasu szczawowego. Przykładowo, dla roztworu po wielostopniowym ługowaniu wydajność strącania szczawianów osiągnęła wartość ok. 88%. Szczawiany następnie przeprowadzono w wodorotlenki z wydajnością ok. 90%. Uzyskano koncentrat zawierający ponad 90% REE w przeliczeniu na tlenki. Zaproponowane operacje pozwoliły doktorantowi uzyskać koncentrat z dużą wydajnością i o oczekiwanej czystości.

W ostatniej części pracy doktorant przeprowadził kilka wstępnych analiz ekonomicznych pozyskiwania koncentratów REE z popiołów lotnych.

Pierwsza analiza dotyczyła wariantu polegającego na wielostopniowym ługowaniu popiołów kwasem siarkowym. Wybór tego wariantu wydaje się słuszny, bo nie wymaga on zastosowaniu dużych ilości ciepła, w ten sposób koszt całkowity jest ograniczony do kosztu dodatkowych reagentów i wody. Analiza dostarcza informacji, iż w tym wariantcie koszty więcej niż o rząd wielkości przekraczają potencjalne zyski.

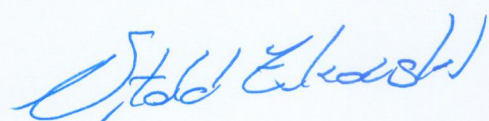
W drugiej analizie wzięto pod uwagę proces z wykorzystaniem węgla sodu. Oszacowano koszty materiałów, które okazały się być podobnie jak w poprzednim przypadku wielokrotnie wyższe od zysku z otrzymania REE. Dodatkowo dochodzi tutaj koszt energii, który w rachunku ekonomicznym nie został uwzględniony. Dodatkową korzyść ekonomiczną dają przy zastosowaniu tej metody inne produkty, tj. krzemionka oraz mieszanina wodorotlenków glinu i żelaza. Jednakże nawet jeśli te dodatkowe korzyści się uwzględni to doktorant stwierdza, że wciąż koszty będą większe od zysków.

Chciałbym podkreślić, że praca doktorska jest w mojej ocenie przygotowana bardzo dobrze. Zauważam i doceniam bardzo duży nakład pracy doktoranta zarówno w części literaturowej jak i eksperymentalnej jego pracy doktorskiej. Nie uniknął jednak pewnych niedociągnięć szczególnie w rozdziale poświęconym analizie ekonomicznej, która została potraktowana zbyt ogólnikowo, dla całości pracy byłoby korzystniej, gdyby ten rozdział był lepiej dopracowany albo pominięty. Opis wszystkich badań jest precyzyjny, w wielu przypadkach dane są przedstawione w tabelach i na wykresach słupkowych, co wydaje się niepotrzebnym powtórzeniem tych samych informacji, prowadzi to tylko do zwiększenia objętości pracy.

Zdaniem recenzenta, Doktorant osiągnął bardzo wartościowe wyniki i zrealizował w całości postawione sobie cele naukowe. Biorąc pod uwagę całość wykonanych prac, sposób ich

wykonania, wysoką jakością przygotowanej rozprawy doktorskiej wnioskuję o rozważenie wyróżnienia doktoratu.

Stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Henryka Świnderera pt. „Ocena możliwości otrzymywania koncentratów metali ziem rzadkich z odpadów energetycznych” spełnia wszystkie wymagania merytoryczne i ustawowe związane z nadawaniem stopnia naukowego doktora i z całym przekonaniem kieruję do Rady Naukowej Głównego Instytutu Górnictwa wniosek o dopuszczenie mgr inż. Henryka Świnderera do dalszego etapu przewodu doktorskiego, tj. do publicznej obrony.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "J. Świnder", is positioned in the lower right quadrant of the page.