

Kraków, dn. 26 sierpnia 2018 r.

Prof. dr hab. inż. Barbara Tora
Katedra Inżynierii Środowiska i Przeróbki Surowców
Wydział Górnictwa i Geoinżynierii
Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Henryka Świdera

***OCENA MOŻLIWOŚCI OTRZYMYWANIA KONCENTRATÓW METALI ZIEM
RZADKICH Z ODPADÓW ENERGETYCZNYCH***

Podstawą formalną sporządzenia niniejszej recenzji jest pismo Dyrektora Głównego Instytutu Górnictwa prof. dr hab. inż. Stanisława Pruska z dnia 5 lipca 2018 r.

Recenzowana rozprawa doktorska, której promotorem jest prof. dr hab. inż. Andrzej Jarosiński, została zrealizowana w Głównym Instytucie Górnictwa.

Badania zostały przeprowadzone w ramach projektu pt. „Assessment of Possible Recycling Directions of Heavy & Rare Metals Recovered From Combustion Waste Products (RareAsh), współfinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach konkursu The 2nd ERA-MIN Joint Call 2014 (ERA-MIN/RAREASH/01/2015) realizowanego w Głównym Instytucie Górnictwa w Katowicach w latach 2015–2018. Autor brał udział w realizacji projektu jako członek zespołu badawczego.

Wybór tematu

Ogromny wzrost zainteresowania metalami ziem rzadkich (REE) wynika z rosnącego zapotrzebowania przemysłu i ograniczonymi możliwościami zaspokojenia popytu. Metale ziem rzadkich znajdują zastosowanie w technologiach tradycyjnych (metalurgia, szkło, proszki polerskie) a także w nowoczesnych gałęziach przemysłu (katalizatory, luminofony, magnesy). Polska nie posiada źródeł pierwotnych REE. Rynek REE jest bardzo wrażliwych

na zmiany koniunktury czego znakomitym przykładem był kryzys w dostawach w 2009 r. a w jego konsekwencji gigantyczny wzrost cen REE. W Polsce brak jest złóż REE o znaczeniu gospodarczym, toteż dużą wagę przywiązuje się do poszukiwań alternatywnych źródeł REE. W przeglądzie literatury Doktorant przytoczył kilkanaście technologii pozyskiwania REE z surowców alternatywnych. Jednym z alternatywnych surowców REE są popioły lotne ze spalania węgla kamiennych. Zawartość metali ziem rzadkich wynosi zazwyczaj do 2500ppm, w krajowych popiołach lotnych ze spalania węgla kamiennych kształtuje się na poziomie 300-360 ppm, sporadycznie osiągając 500ppm. Przyjmuje się, że granica opłacalności pozyskiwania REE z popiołów lotnych wynosi 1000 ppm (oczywiście jest zależna od cen rynkowych tych surowców) zatem popioły z krajowych elektrowni uznawane są za perspektywiczne źródła metali ziem rzadkich. Podjęty przez Autora temat badawczy – zbadanie możliwości pozyskania wybranych REE z popiołów lotnych – wpisuje się w realizację celu gospodarki o obiegu zamkniętym (circular economy) – kompleksowego wykorzystania surowców.

Metale ziem rzadkich wstępują praktycznie wszędzie, problemem jest niska koncentracja w formacjach geologicznych a trudnością jest znalezienie złóż o takich zawartościach aby eksploatacja była opłacalna. Problemem jest również niezastępowalność tych surowców.

Autor przedstawił w rozprawie propozycje technologii pozyskania z popiołów lotnych z elektrowni węglowej pięciu metali zaliczanych do metali ziem rzadkich: ceru, lantanu, neodymu, skandiu i itru.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Praca składa się z dziesięciu rozdziałów przedstawionych na 172 stronach. Część wprowadzająca w tematykę przedstawiona jest w pierwszych sześciu rozdziałach. Rozdział pierwszy i drugi zawierają wprowadzenie oraz określenie celu i zakresu pracy, rozdział trzeci charakterystykę metali ziem rzadkich, czwarty źródła metali ziem rzadkich. W rozdziale piątym Autor przedstawił rozkład zawartości REE w popiołach ze spalania węgla kamiennego w polskich elektrowniach, w szóstym metody otrzymywania koncentratów metali ziem rzadkich z roztworów po ługowaniu.

Część eksperymentalna zawiera w rozdziale siódmym opis metodyki badań doświadczalnych i w rozdziale ósmym wyniki badań, ich omówienie oraz ocenę możliwości zagospodarowania odpadów po odzysku REE. Rozdział dziewiąty zawiera wstępną analizę ekonomiczną

pozyskiwania koncentratów REE z popiołów lotnych, podsumowanie i wnioski znajdują się w rozdziale dziesiątym.

Spis wykorzystanych źródeł literaturowych liczy 147 pozycji i trzy źródła internetowe. Literatura jest dobrze dobrana i dobrze wykorzystana w rozprawie. Należy podkreślić wysoki poziom tej części analizy źródeł literaturowych, która dotyczy możliwości pozyskania REE z surowców alternatywnych dostępnych w kraju (m.in. prace Charewicza czy Łuszczkiewicza z lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku).

Ocena merytoryczna

Zrealizowany przez autora plan badań obejmuje kompleksowe podejście do odzysku metali ziem rzadkich z popiołów lotnych z Elektrowni Łagisza poczynając od zbadania możliwości wydzielania REE metodami fizycznymi poprzez technologie ługowania popiołu kwasem siarkowym, aktywację alkaliczną i ługowanie łącznie z zagospodarowaniem odpadów z procesu odzysku REE i wstępną analizę ekonomiczną procesu.

W ramach badań wstępnych Autor określił możliwość wykorzystania fizycznych procesów wzbogacania (wzbogacania grawitacyjnego) prowadzących do otrzymywania koncentratów REE. Wobec stwierdzenia braku wzbogacalności metodą grawitacyjną, zastosował w badaniach dwuetapową metodę pozyskiwania koncentratów REE. Obejmowała ona dwa etapy: ługowanie kwaśne REE z popiołu lotnego lub popiołu lotnego po wstępnej alkalicznej obróbce termicznej oraz wytrącanie koncentratu REE.

Autor zbadał efektywność procesów wielostopniowego ługowania popiołu kwasem siarkowym(VI) oraz popiołów poddanych termicznej aktywacji alkalicznej węglanem sodu i wodorotlenkiem sodu i ługowania za pomocą kwasów mineralnych. Substartem był popiół lotny ze spalania węgla kamiennego w Elektrowni Łagisza, zawierający 454 ppm wybranych metali ziem rzadkich (La, Y, Ce, Nd, Sc). Rezultatem zaproponowanego zespołu procesów jest koncentrat REE, zawierający 5,4% Ln_2O_3 (dla metod alkalicznej obróbki termicznej i kwaśnego ługowania) i 94% REE (w postaci tlenków), w metodzie wielostopniowego ługowania kwasem siarkowym(VI). Innymi produktami procesów są stałe odpady poreakcyjne oraz produkty uboczne – krzemionka koloidalna, mieszanina wodorotlenków glinu i żelaza(III), chlorek sodu, szczawian wapnia oraz potencjalnie – koncentrat tytanu.

Wykorzystanie, w procesie wielostopniowego ługowania kwasem siarkowym(VI) popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego w Elektrowni Łagisza, pozwala na uzyskanie 347g REE z 1000kg popiołu.

Efektom prowadzonych badań laboratoryjnych i analizy ich wyników było opracowanie założeń innowacyjnych technologii otrzymywania koncentratów REE z popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego. Zastosowane metody: wielostopniowego ługowania popiołu przy pomocy kwasu siarkowego(VI), alkalicznej aktywacji węglanem sodu lub wodorotlenkiem sodu i kwaśnego ługowania, a następnie wydzielania REE metodami strąceniowymi, pozwoliły na otrzymanie koncentratów o czystości powyżej 94%, w przeliczeniu na wodorotlenki. Efektom przeprowadzonych prac było zgłoszenie patentu „Sposób odzysku metali ziem rzadkich z popiołów lotnych”. Otrzymane wyniki badań doświadczalnych Autor poddał szerokiej analizie i optymalizacji. Autor przedstawił również wyniki prac nad możliwością wykorzystania odpadów po ługowaniu w procesie produkcji kruszyw spiekanych.

W podsumowaniu pracy Autor przeprowadził wstępną analizę ekonomiczną otrzymywania koncentratów REE z popiołów ze spalania węgla energetycznego.

Oryginalnym osiągnięciem Doktoranta jest opracowanie i zweryfikowanie w skali laboratoryjnej technologii pozyskiwania wybranych pierwiastków ziem rzadkich (cer, lantan, neodym, skand i itr) z popiołów lotnych z elektrowni opaalonej węglem kamiennym. Technologia obejmuje wielostopniowe ługowanie popiołu w środowisku kwaśnym, a w drugim wariantcie ługowanie kwasami po wstępnej obróbce termicznej w środowisku alkalicznym. Technologia jest innowacyjna i została opatentowana w Urzędzie Patentowym RP.

Odzysk metali ziem rzadkich w opracowanej technologii jest wysoki i wynosi 82% - technologię można traktować jako przyszłościową. Autor oparł badania na popiele o zawartości REE 454 g/t – stosunkowo niskiej (przykładowo średnia zawartość REE w węglach rosyjskich wynosi ok 2000 g/tonę) – toteż trudno mówić efektywności ekonomicznej jej wdrożenia w aktualnych warunkach rynkowych. Cena uzyskanego z jednej tony koncentratu REE wynosi ok. 35 PLN.

Uwagi

1. Autor wybrał do badań popiół z Elektrowni Łagisza bazując na analizie 27 próbek popiołów z różnych instalacji. Podstawą wyboru były wyniki analizy zawartości REE – w tabeli 7.1. przedstawiono miejsca poboru próbek popiołów – proszę o charakterystykę zmienności zawartości REE w próbkach, czy istnieje zależność zawartości badanych pierwiastków od rodzaju kotła?

2. W tabeli 7.3. Autor przedstawił wyniki analizy mineralogicznej 27 próbek popiołów z różnych instalacji, zawartości fazy amorficznej jest istotnie różna dla próbek. Dobór odczynników ługujących zależy od składu mineralnego przetwarzanego materiału, zatem decyduje o doborze odczynników ługujących. W popiołach z Elektrowni Łagisza (próbki A1 do A5) zawartość fazy amorficznej jest istotnie różna – proszę o wyjaśnienie.
3. Przyjmuje się, że struktura atomowa REE jest odpowiedzialna za niską efektywność procesu ługowania - jakie, zdaniem Autora, mechanizmy są za to odpowiedzialne.

Wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska zawiera cenne walory poznawcze i ma duże znaczenie praktyczne. Jej wyniki mogą być zastosowane w praktyce pozyskiwania metali ziem rzadkich z popiołów z energetyki.

Realizując zadanie badawcze Doktorant wykazał umiejętność formułowania problemów naukowych, prowadzenia badań oraz dokonywania analiz prac eksperymentalnych.

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy dyscypliny naukowej inżynieria środowiska.

Autor wykazał dobrą znajomość wiedzy teoretycznej w dyscyplinie naukowej w której prowadził badania, dowodząc tym, że spełnia wymagania ustawowe do otrzymania stopnia naukowego doktora nauk technicznych.

Stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Henryka Świnderka pt. „Ocena możliwości otrzymywania koncentratów metali ziem rzadkich z odpadów energetycznych” w pełni odpowiada warunkom określonym w Ustawie z dnia 13 marca 2003 o stopniach i tytule naukowym (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie jej przez Radę Naukową Głównego Instytutu Górnictwa do publicznej obrony.

Jednocześnie, wobec faktu, że praca została zrealizowana na bardzo wysokim poziomie. wnoszę o jej wyróżnienie.

Podstawą do postawienia wniosku o wyróżnienie jest

- oryginalny charakter pracy, znacznie wykraczający poza wymagania stawiane rozprawom doktorskim – opracowanie i zweryfikowanie wieloetapowego procesu kwaśnego ługowania popiołów z wstępną obróbką termiczną w środowisku alkalicznym,

- kompleksowy zakres wykonanych badań obejmujący badania wzbogacalności metodami fizycznymi, opracowanie wieloetapowej technologii ługowana, propozycję zagospodarowania odpadów a także wstępną analizę ekonomiczną opłacalności odzysku REE,
- znaczenie dla praktyki – przedstawiona w rozprawie technologia odzysku metali ziem rzadkich jest technologią innowacyjną a o jej unikalnym charakterze świadczy przyznanie patentu na opracowane rozwiązanie technologiczne,
- rozwiązanie problemu pozyskiwania metali ziem rzadkich, które są surowcami deficytowymi z surowców alternatywnych (materiałów odpadowych z energetyki).

Barbara Tota