



Politechnika Wrocławska

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii

Chemicznej

Prof. dr hab. Leszek Rycerz

Wrocław, 30.11.2025

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Ewy Szydłowskiej-Braszak
pt. „Opracowanie innowacyjnej technologii odzysku molibdenu i innych metali
ze zużytych katalizatorów przemysłu petrochemicznego”

Podstawą formalną niniejszej recenzji jest pismo prof. dr hab. inż. Agaty Jakóbiak-Kolon - Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej w Gliwicach z dnia 15 października 2025 roku informujące o powołaniu mnie uchwałą Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Ewy Szydłowskiej-Braszak. Nadanie stopnia doktora przewiduje się w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna.

Promotorem pracy doktorskiej był Pan prof. dr hab. inż. Piotr Dydo, a promotorem pomocniczym Pani dr hab. inż. Katarzyna Leszczyńska-Sejda - Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Pracę doktorską Pani mgr inż. Ewa Szydłowska-Braszak wykonała na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii. Praca ta wykonana została w ramach V edycji programu „Doktorat wdrożeniowy” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Była również współfinansowana ze środków subwencyjnych podmiotu zatrudniającego Doktorantkę Sieć Badawczą Łukasiewicz – Instytut Metali Nie w Gliwicach.

Jest to bardzo obszerna eksperymentalna praca technologiczna, w której Doktorantka skupiła się na opracowaniu zaawansowanej, innowacyjnej i kompleksowej technologii

umożliwiającej selektywny odzysk molibdenu, niklu i kobaltu ze zużytych katalizatorów przemysłu petrochemicznego, uwzględniającej efektywność procesową, jakość produktów końcowych i wpływ na środowisko.

Problem recyklingu zużytych katalizatorów z przemysłu petrochemicznego jest niezwykle ważny i bardzo aktualny ze względu na fakt, że dotyczy on odzysku wielu metali cennych (molibden) i strategicznych oraz krytycznych dla Unii Europejskiej (nikiel i kobalt) z surowców wtórnych, co przyczynia się również do ochrony środowiska naturalnego. Rocznie powstaje od 150 do 200 tysięcy ton zużytych katalizatorów z przemysłu petrochemicznego. Ich utylizacja jest konieczna, bo są one klasyfikowane jako odpady niebezpieczne. Równocześnie stanowią one wtórne źródło tak niezwykle ważnych metali jak molibden, nikiel i kobalt, bez których niemożliwy jest rozwój nowoczesnych technologii. Molibden pełni kluczową rolę w technologii stopów specjalnych wykorzystywanych w energetyce jądrowej, w przemyśle petrochemicznym oraz zaawansowanych konstrukcjach materiałowych. Nikiel i kobalt odgrywają fundamentalną rolę w rozwoju przemysłu elektronicznego, energetyki odnawialnej i transportu. Wchodzą one w skład baterii i akumulatorów znajdujących zastosowanie w elektromobilności i systemach magazynowania energii. Wysokie ceny omawianych wyżej metali, rosnący popyt ze strony kluczowych sektorów przemysłu i coraz bardziej rygorystyczne regulacje środowiskowe stwarzają pilną potrzebę opracowania nowych, efektywnych technologii ich pozyskiwania w oparciu o surowce wtórne (recykling). Ze względu na zanieczyszczanie środowiska, ograniczone zasoby i energochłonność wydobycia surowców pierwotnych, recykling stał się koniecznością z punktu widzenia zarówno ekologii i ekonomii. Badania przeprowadzone przez Doktorantkę w ramach pracy doktorskiej stanowią istotny wkład w rozwój recyklingu tak ważnych metali jak molibden, nikiel i kobalt.

Praca doktorska łącznie ze spisem treści, spisem literatury i dorobku naukowego liczy 146 stron. Jej uzupełnieniem są załączniki zawierające streszczenie pracy w języku polskim i angielskim. Dokumentację uzyskanych wyników stanowi 45 tabel i 38 rysunków. Spis cytowanej literatury obejmuje 147 pozycji. Znaczna część (65) została opublikowana po roku 2015, co świadczy o ich nowości i aktualności.

Opiniowana rozprawa doktorska została zredagowana w klasyczny sposób. Pracę rozpoczyna spis treści, po którym następuje krótki wstęp i część literaturowa poświęcona metodom odzysku metali ze zużytych katalizatorów przemysłu petrochemicznego. Kolejne rozdziały przedstawiają tezy, cele i zakres pracy, metodykę badań, omówienie wyników badań, wdrożenie opracowanej technologii do warunków przemysłowych i wnioski. W krótkim wstępie Doktorantka zwraca uwagę na intensywny rozwój technologiczny, z którym związane

jest rosnące zapotrzebowanie na surowce zawierające materiały strategiczne i krytyczne oraz konieczność wdrażania nowatorskich strategii gospodarowania tymi surowcami w modelu gospodarki o obiegu zamkniętym. Podkreśla konieczność zagospodarowania zużytych katalizatorów przemysłu petrochemicznego, które są odpadami niebezpiecznymi oraz stanowią istotne źródło molibdenu, niklu i kobaltu.

W części literaturowej Doktorantka dokonuje gruntownego przeglądu literatury związanej z odzyskiem metali (molibden, nikiel, kobalt) ze zużytych katalizatorów przemysłu petrochemicznego. Opisuje istniejące sposoby odzysku molibdenu za pomocą procesów wysokotemperaturowych (spiekanie z węglanem sodu, wytapianie, prażenie utleniające, chlorowanie), metodami hydrometalurgicznymi (ługowanie roztworami wodorotlenku sodu i potasu, węglanu sodu, kwasu chlorowodorowego, kwasu siarkowego(VI) i azotowego(V) oraz mieszaniną kwasów nieorganicznych) oraz biohydrometalurgicznymi. Analizuje wykorzystanie metod wymiany jonowej, ekstrakcji rozpuszczalnikowej i sorpcji z zastosowaniem węgla aktywnego do wydzielania molibdenu z roztworów po ługowaniu. Podobną analizę danych literaturowych wykonuje dla odzysku niklu i kobaltu. Godnym podkreślenia jest fakt, że Doktorantka nie tylko opisuje istniejące metody, ale też dokonuje ich krytycznej oceny, szczególnie pod kątem przydatności w rozwiązaniach technologicznych. Ostatni punkt części literaturowej poświęcony jest gospodarce metalami odzyskiwanymi ze zużytych katalizatorów (Mo, Ni, Co) przemysłu petrochemicznego w aspekcie zasobów naturalnych, recyklingu, produkcji i zastosowań przemysłowych.

W kolejnym rozdziale pracy Doktorantka prezentuje tezy, cele i zakres pracy. Główną tezą było założenie (oparte na dotychczasowym doświadczeniu technologicznym Doktorantki), że możliwe jest opracowanie innowacyjnej zaawansowanej utylitarnie technologii selektywnego odzysku molibdenu, niklu i kobaltu ze zużytych katalizatorów przy zastosowaniu odpowiednio dobranych i zoptymalizowanych procesów jednostkowych nadających się do zastosowania w skali przemysłowej. Technologia ta powinna pozwolić na odzyskanie co najmniej 85% molibdenu odpadowego katalizatora w postaci kwasu molibdenowego(VI) o czystości > 95% oraz niklu i kobaltu w formie handlowych koncentratów lub związków chemicznych z wydajnością wynoszącą co najmniej 70%. Głównym celem pracy było opracowanie wspomnianej wyżej technologii umożliwiającej selektywny odzysk molibdenu, niklu i kobaltu, z uwzględnieniem efektywności procesowej, jakości produktów końcowych i wpływu na otaczające środowisko. Dodatkowym celem było przeprowadzenie walidacji opracowanej technologii w skali pilotowej umożliwiającej wdrożenie w warunkach przemysłowych.

Zakres pracy obejmował dobranie parametrów prażenia utleniającego zużytych katalizatorów mającego na celu utlenienie MoS_2 do MoO_3 i obniżenie zawartości siarki, zaprojektowanie skutecznego procesu ługowania alkalicznego umożliwiającego przeprowadzenie molibdenu do roztworu w postaci molibdenianu(VI) sodu, opracowanie efektywnej metody konwersji molibdenianu do kwasu molibdenowego(VI) wysokiej czystości oraz opracowanie rozwiązań technologicznych pozwalających na odzysk kobaltu i niklu w postaci nadającej się do wykorzystania przemysłowego.

Pierwszym rozdziałem części eksperymentalnej rozprawy jest opis metodyki badań prowadzonych w ramach poszczególnych operacji jednostkowych przerobu zużytych katalizatorów (prażenie utleniające, alkaliczne ługowanie molibdenu z wyprażonego katalizatora, wytracanie kwasu molibdenowego(VI) z roztworów po ługowaniu alkalicznym, ługowanie kobaltu i niklu ze stałej pozostałości po ługowaniu molibdenu, wstępne usuwanie zanieczyszczeń z roztworów zawierających kobalt i nikiel oraz wydzielanie związków niklu i kobaltu z oczyszczonych roztworów po ługowaniu). Badania Doktorantka prowadziła na zużytym katalizatorze typu Ni-Co-Mo, pochodzącym z procesu hydroodsiarczania paliw, dostarczonym przez PKN Orlen S.A. Analizę składu chemicznego dostarczonego katalizatora na zawartość siarki i molibdenu przeprowadziła metodą wagową, a analizę składu fazowego metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Celem pierwszej operacji jednostkowej, prażenia utleniającego zużytego katalizatora, było utlenienie siarczku molibdenu do tlenku molibdenu(VI). Dobór parametrów prażenia w skali laboratoryjnej polegał na wykonaniu serii prób prażenia próbek o masie 10 g w muflowo- płytowym piecu elektrycznym NEOTHERM KXP 4. Parametrami zmiennymi były temperatura i czas prażenia. Do badań przyjęto zakres temperatury 400-700 °C – czas prażenia od 2 do 10 godzin. Ze względu na potencjalne straty molibdenu w wyższych temperaturach zrezygnowano z prażenia w temperaturach powyżej 700 °C. Badania przeprowadzone zostały metodą planowania eksperymentu (DoE) z zastosowaniem d-optymalnego planu eksperymentu pozwalającego na skonstruowanie trójwymiarowej powierzchni odpowiedzi, a tym samym na optymalizację badanego procesu. Identyczną metodę Doktorantka zastosowała w badaniach procesu ługowania molibdenu z wyprażonego katalizatora, przyjmując za zmienne czas ługowania (1-8 h), stężenie wodorotlenku sodu (5-20%), temperaturę (20-80 °C) i stosunek fazy ciekłej do stałej (3-7). W każdym eksperymencie stosowała masę koncentratu wynoszącą 50 g. Stężenie molibdenu w roztworze oznaczała metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA). Próby otrzymywania kwasu molibdenowego(VI) miały na celu określenie wydajności wytrącania tego kwasu w zależności od pH roztworu. Wydajność wytrącania określano na podstawie wyników

analizy chemicznej metodą ASA. Operacja jednostkowa ługowania kobaltu i niklu ze stałej pozostałości po ługowaniu molibdenu za pomocą kwasu siarkowego(VI) wymagała określenia optymalnych warunków, czyli czasu i temperatury ługowania oraz stosunku molowego kwasu i liczności Co i Ni. Badania przeprowadzone zostały metodą planowania eksperymentu (DoE) z zastosowaniem d-optymalnego planu eksperymentu. Doktorantka przyjęła wartości czasu, temperatury i stosunku molowego, odpowiednio minimum – maximum 2-56 min., 20-60 °C i 1-4. Proces wydzielania związków niklu i kobaltu z roztworów po ługowaniu składał się z dwóch etapów. Pierwszym było usunięcie zanieczyszczeń (głównie żelaza i glinu), które Doktorantka postanowiła usunąć metodą ekstrakcji ciecz-ciecz za pomocą ekstrahenta Cyanex-272. Parametrami tego etapu były pH roztworu, stężenie ekstrahenta i stosunek objętości fazy wodnej do fazy organicznej. Badania przeprowadzone zostały metodą planowania eksperymentu (DoE) z zastosowaniem d-optymalnego planu eksperymentu. Doktorantka przyjęła wartości minimalne i maksymalne odpowiednio 1 i 8,5, 0,2 i 0,6 oraz 1;1 i 5:1. Drugim etapem było wytrącanie koncentratów niklu i kobaltu w postaci wodorotlenków za pomocą wodorotlenku sodu. Jedyną zmienną tego procesu było pH końcowe roztworu. Sposobu prowadzenia badań w skali przemysłowej Doktorantka nie zamieściła w tym rozdziale. Jest on opisany w rozdziale poświęconym omówieniu wyników badań.

Kolejnym rozdziałem rozprawy jest rozdział 5 – Omówienie wyników badań. Surowcem wyjściowym stosowanym w badaniach był katalizator typu Ni-Co-Mo pochodzący z procesu hydroodsiarczania paliw w Zakładach PKN ORLEN S.A. Zawierał on 11,60% Mo, 4,72% Ni, 1,66% Co, 25,0% Al (jako Al_2O_3) i 7,71% S. Jak już wspomniałem wcześniej pierwszą operacją jednostkową było prażenie zużytych katalizatorów petrochemicznych. Doktorantka poddała ocenie wpływ badanych czynników procesowych (temperatura i czas prażenia) na przyjęte wskaźniki efektywności, czyli wydajność odsiarczania i stopień odzysku molibdenu. Wydajność odsiarczania oznaczała jako ubytek masy siarki wskutek prażenia katalizatora, natomiast stopień odzysku molibdenu jako stosunek masy molibdenu w próbce po prażeniu do masy molibdenu zawartego w próbce katalizatora przed prażeniem. W oparciu o metodykę d-optymalnego planu eksperymentu zaplanowała 12 eksperymentów prażenia a wyniki tych eksperymentów poddała analizie statystycznej za pomocą oprogramowania Statistica. Stwierdziła, że wydajność odsiarczania zmieniała się w szerokim zakresie od około 68% do 99%, natomiast odzysk molibdenu zmieniał się w granicach 68%-97%. Oznacza to, że w badanym zakresie parametrów należy liczyć się ze stratami molibdenu wynoszącymi nie mniej niż 3%. W celu optymalizacji procesu prażenia Doktorantka rozpatrzyła dopasowanie różnych modeli w oparciu o wartości współczynnika determinacji R^2 . Najlepsze dopasowanie

uzyskała dla modelu powierzchni odpowiedzi, którego współczynniki determinacji wynosiły 0,976 dla modelu opisującego stopień odsiarczenia i 0,964 dla odzysku molibdenu. Okazało się, że wysoki stopień odzysku molibdenu (przekraczający 90%) można uzyskać poddając katalizator prażeniu w temperaturze 400-450 °C. Przekroczenie tego zakresu powoduje znaczne, nieakceptowalne, straty molibdenu. Wysoki stopień odsiarczenia można uzyskać po zastosowaniu odpowiednio długiego czasu prażenia niezależnie od temperatury. Analizując uzyskane rezultaty Doktorantka stwierdziła, że spadek efektywności odzysku molibdenu ze wzrostem temperatury jest efektem sublimacji tlenku molibdenu(VI). Sublimacja ta może być dodatkowo wspomagana reakcją egzotermiczną utleniania siarki, co prowadzi do lokalnego wzrostu temperatury. Do planowanych eksperymentów w skali przemysłowej przyjęła więc temperaturę prażenia 400-550°C, która pozwala na efektywne usunięcie siarki przy jednoczesnym zminimalizowaniu strat molibdenu. Ze względu na skalę procesu, czas prażenia został wydłużony do 8 godzin.

Próby przemysłowe prażenia koncentratu prowadzone były w piecu obrotowym (stalowy bęben o długości 3,5 m i średnicy 1,67 m, wyłożony od wewnątrz materiałem ogniotrwałym) ogrzewanym wewnętrznym palnikiem gazowym. W celu zapewnienia utleniających warunków prażenia piec był zasilany nadmiarem powietrza. Próby te prowadzono dla wsadu o masie około 2000 kg przy prędkości obrotowej pieca 15,6 obrotów na minutę. W ramach badań przemysłowych Doktorantka przeprowadziła 10 prób w średniej temperaturze 540 °C, przy przepływie gazu ziemnego 20m³/h i powietrza 300 m³/h. Łączna masa katalizatora poddanego prażeniu wynosiła około 25600 kg. Efektem przeprowadzonych prób było uzyskanie średniej wydajności odsiarczania ponad 85% co pozostaje w doskonałej zgodności z wynikami ze skali laboratoryjnej (86,87% w temperaturze 550 °C). Średni odzysk molibdenu, podobnie jak w skali laboratoryjnej, wyniósł ponad 95%.

Kolejną operacją jednostkową było ługowanie alkaiczne wyprażonego koncentratu za pomocą roztworu wodorotlenku sodu (założono odzyskanie co najmniej 85% molibdenu). Przy doborze parametrów procesu kierowano się również minimalizacją równoczesnego ługowania glinu. Doktorantka przeprowadziła 25 prób ługowania zgodnie z planem do- optymalnym, a analizę uzyskanych wyników (stopień wyługowania molibdenu i glinu) przeprowadziła za pomocą oprogramowania Statistica. Analiza ta wykazała brak istotnych zależności pomiędzy odzyskiem molibdenu i glinu a czasem reakcji oraz stosunkiem faz ciało stałe/ciecz. Jednocześnie stwierdzono istotną dodatnią korelację pomiędzy stopniem odzysku metali (molibden i glin) i stężeniem NaOH. Analiza statystyczna wykazała, że zarówno odzysk molibdenu i glinu, jak i selektywność ługowania molibdenu najlepiej opisuje model

powierzchni odpowiedzi. W oparciu o dopasowane równania powierzchni odpowiedzi Doktorantka sporządziła trójwymiarowe wykresy pozwalające na ocenę równoczesnego wpływu dwóch z wybranych parametrów na efektywność ługowania zarówno molibdenu jak i glinu. Wysoki odzysk molibdenu można uzyskać stosując roztwór NaOH o stężeniu przekraczającym 10% niezależnie od temperatury i stosunku faz ciecz/ciało stałe, ale wysokie stężenie NaOH wpływa na wzrost stopnia wylugowania glinu, podobnie jak temperatura. Doktorantka uznała, że wydajność ługowania molibdenu jest ważniejsza niż selektywność i dlatego za korzystne warunki ługowania przyjęła stężenie wodorotlenku sodu w granicach 12-16% i temperaturę poniżej 60 °C, godząc się ze wzmożonym współługowaniem glinu. Ponieważ stosunek faz nie wpływał w znaczący sposób na selektywność ługowania przyjęła, że wartość ta powinna być bliska wartości 3 (najmniejsza przyjęta w próbach laboratoryjnych).

Próby ługowania w skali przemysłowej Doktorantka przeprowadziła w instalacji zlokalizowanej w zakładzie przemysłowym Sieci Badawczej Łukasiewicz-Institutu Metali Nieżelaznych w Oddziale w Legnicy. Proces ługowania został poprzedzony dodatkowymi operacjami jednostkowymi mieleniem wyprażonego katalizatora (młyn kulowy) i klasyfikacji ziarnowej (przesiewacz wibracyjny) mających na celu otrzymanie ponad 97% ziaren o rozmiarach poniżej 0,4 mm stanowiących nadawę do ługowania. Doktorantka wykonała 5 prób ługowania stosując w każdej próbie masę prażonego katalizatora w granicach 1800-3070 kg, objętość roztworu ługującego 4,9-8,2 m³, stężenie NaOH 10,15-13,21% i stosunek fazy ciekłej do stałej 2,38-3,24. Temperatura i czas ługowania wynosiły odpowiedni 55 °C i 30 godzin. W ramach tych prób przeprowadzono ługowanie ponad 12 ton wyprażonego koncentratu uzyskując średnią wydajność ługowania molibdenu wynoszącą 87,34±8,03%, co potwierdza skuteczność wybranej operacji jednostkowej i spełnia założone wymagania wstępne dotyczące wydajności ługowania molibdenu (85%).

Kolejnym krokiem opracowywanej technologii było wydzielanie kwasu molibdenowego(VI) z roztworów po alkalicznym ługowaniu prażonego koncentratu. Etap ten obejmował konwersję molibdenianu(VI) sodu do kwasu molibdenowego(VI) i neutralizację nadmiarowego wodorotlenku sodu za pomocą kwasu chlorowodorowego. Badanym parametrem wpływającym na efektywność wytrącania kwasu było pH. Doktorantka przebadala ten proces w zależności od pH zmienianego w zakresie 0-6 i stwierdziła, że największa wydajność wytrącania osiągana jest przy pH wynoszącym 0. Niemniej jednak wydajność ta jest niezadowalająca z punktu widzenia odzysku molibdenu (około 60%). Dlatego też, korzystając ze swojego doświadczenia związanego z wytrącaniem kwasu wolframowego(VI), podjęła próbę zwiększenia wydajności metodą wysalania. W tym celu wykonała serię pomiarów

rozpuszczalności kwasu molibdenowego(VI) w roztworach zawierających NaCl, KCl i NH_4Cl o różnej sile jonowej i stwierdziła, że rozpuszczalność kwasu molibdenowego już w roztworze chlorku amonu o sile jonowej 1M jest na tyle niska, że zapewnia wytrącenie więcej niż 95% kwasu z badanych roztworów. Zastosowanie chlorku sodu i chlorku potasu jako wysalaczy wymagałoby znacznie wyższych stężeń tych soli. Dlatego też przyjęła, że zwiększenie wydajności wytrącania kwasu molibdenowego(VI) uzyska dzięki wprowadzeniu do ługu macierzystego chlorku amonu. Ze względu na wysoką cenę tego reagenta postanowiła otrzymywać go bezpośrednio w roztworze po ługowaniu alkalicznym. Do roztworu tego wprowadzała kwas chlorowodorowy do osiągnięcia pH równego 0, a następnie część tego kwasu (do pH=1) neutralizowała wodnym roztworem amoniaku o stężeniu 25% co prowadziło do powstawania chlorku amonu bezpośrednio w mieszaninie reakcyjnej. Wykonane w skali laboratoryjnej próby wykazały, że wytrąceniu w postaci kwasu molibdenowego(VI) ulega ponad 97% molibdenu, a czystość otrzymanego kwasu jest na poziomie 96,5%.

Plan prób przemysłowych wytrącania tego kwasu obejmował przeprowadzenie sześciu cykli zakwaszania roztworów po ługowaniu alkalicznym katalizatora za pomocą stężonego kwasu chlorowodorowego a następnie wody amoniakalnej w ilości odpowiadającej stężeniu amoniaku w ługu macierzystym nieprzekraczającym 0,9M. Próby te przeprowadzono w zbiornikach o pojemności 16,8 m³. Proces wytrącania prowadzono 23 godziny utrzymując ciągle mieszanie mieszaniny reakcyjnej z prędkością 15 obrotów na minutę. Powstały, żółty, osad kwasu oddzielano od roztworu na komorowo-membranowej prasie filtracyjnej i zwracano go do przemywania wodą demineralizowaną o objętości 8 m³. Przemyty produkt filtrowano i suszono w suszarce obrotowej w temperaturze 50-100 °C.

W próbach przemysłowych procesowi wytrącania poddano 32 m³ ługu zasadowego, który został zakwaszony przy użyciu 16 m³ kwasu chlorowodorowego. Efekt wysolenia wymagał dodatku 3m³ roztworu amoniaku. Efektem prób było otrzymanie 1658 kg produktu zawierającego 97% H_2MoO_4 z wydajnością powyżej 97%. Jakość otrzymanego kwasu potwierdziły badania przeprowadzone metodą XRD.

W kolejnym etapie pracy Doktorantka zajęła się odzyskiem niklu i kobaltu ze stałej pozostałości po alkalicznym ługowaniu wyprążonego katalizatora. Przeprowadziła 18 prób laboratoryjnych ługowania tej pozostałości za pomocą roztworów kwasu siarkowego(VI) w oparciu o metodę planowania eksperymentu (DoE) z zastosowaniem d-optymalnego planu eksperymentu. Analiza statystyczna uzyskanych rezultatów pozwoliła na stwierdzenie, że wysokich wartości odzysku niklu i kobaltu, przekraczających 70% można oczekiwać prowadząc ługowanie przez długi okres czasu (powyżej 50 godzin) oraz prowadząc ługowanie

roztworami o znacznym nadmiarze kwasu siarkowego(VI). Dla prób w skali wielkolaboratoryjnej (3 próby) Doktorantka zastosowała czas ługowania wynoszący 72 godziny, stosunek molowy kwasu do sumy moli niklu i kobaltu równy 4, stężenie kwasu siarkowego(VI) wynoszące $1,69 \text{ mol/dm}^3$ i temperaturę $50-60^\circ\text{C}$. Efektem przeprowadzonych prób była wydajność ługowania niklu i kobaltu wynosząca odpowiednio 73,9% i 52,9% (średnia z 3 prób) co oznacza sumaryczny odzysk niklu i kobaltu na poziomie 71,5%.

Ługowanie niklu i kobaltu prowadzi do uzyskania roztworu zawierającego oprócz wymienionych metali również inne metale takie jak glin, żelazo czy molibden. Wytrącanie z niego koncentratów niklu i kobaltu skutkowałoby współstrącaniem związków tych metali, głównie wodorotlenków glinu, żelaza(II) i żelaza(III). Dlatego też Doktorantka podjęła próbę wstępnego oczyszczenia uzyskanych roztworów za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Jako ekstrahent zastosowała roztwory Cyanexu-272 rozpuszczonego w benzynie ekstrakcyjnej. Zgodnie z danymi literaturowymi zastosowanie tego ekstrahenta powinno pozwolić na oddzielenie zanieczyszczeń takich jak żelazo czy glin. Analiza statystyczna 18 prób ekstrakcji wykazała, że możliwe jest satysfakcjonujące wydzielenie żelaza i glinu z roztworu, ale łączy się ono ze znacznym stopniem współekstrakcji niklu i kobaltu. W podsumowaniu badań dotyczących ekstrakcji Doktorantka stwierdza, że selektywny odzysk niklu i kobaltu jest co prawda możliwy, ale jedynie w układzie wielostopniowym, przy czym należy liczyć się ze znacznymi stratami tych metali w każdym stopniu ekstrakcji. Dlatego też przechodzi do alternatywnego rozwiązania jakim są procesy wytrącania wodorotlenków. Przeprowadzone próby wytrącania wykazały, że wodorotlenki niklu i kobaltu powinny być wytrącane przy pH wynoszącym około 8,5. W tych warunkach wydzielono nikiel i kobalt z wydajnością odpowiednio 97,1% i 94,3%. Przemyty, wysuszony i wyprażony osad zawierał 59,6% niklu i 4,4% kobaltu, spełnił więc warunki zbywalnego technicznego tlenku niklu.

Przeprowadzone kompleksowe badania zarówno w skali laboratoryjnej jak i przemysłowej pozwoliły Doktorantce na opracowanie technologii kompleksowego zagospodarowania zużytych katalizatorów przemysłu petrochemicznego. Technologia ta składa się z trzech bloków operacyjnych obejmujących proces prażenia utleniającego odpadowych katalizatorów petrochemicznych, ługowanie molibdenu z wyprażonego katalizatora i wytrącanie kwasu molibdenowego(VI) z roztworu po ługowaniu oraz ługowanie niklu i kobaltu ze stałej pozostałości po ługowaniu molibdenu i wytrącanie wodorotlenków niklu i kobaltu.

Kluczowym etapem realizacji pracy była walidacja prze Doktorantkę uzyskanych parametrów poszczególnych operacji jednostkowych w skali przemysłowej. W tym celu

posłużyła się masą 3490 kg wilgotnego katalizatora, który poddała kolejnym operacjom jednostkowym (prażenie utleniające, mielenie i przesiewanie, ługowanie alkaliczne, wytrącanie kwasu molibdenowego(VI), ługowanie niklu i kobaltu oraz wytrącanie mieszaniny wodorotlenków niklu i kobaltu). Dla każdej z tych operacji podała pełen bilans materiałowy i uzyskane masy produktów (286,8 kg H_2MoO_4 , 112,3 kg $\text{Ni}(\text{OH})_2$ i 6,6 kg $\text{Co}(\text{OH})_2$) oraz obliczony uzysk molibdenu, niklu i kobaltu na każdym etapie procesu i uzysk końcowy molibdenu, niklu i kobaltu wynoszący odpowiednio 86,74%, 70,53% i 61,86%.

Pracę kończy rozdział Wnioski, w którym Doktorantka dokonuje podsumowania uzyskanych rezultatów. Stwierdza, że opracowana technologia umożliwia skuteczny odzysk molibdenu na poziomie przekraczającym 85% i otrzymanie kwasu molibdenowego(VI) o czystości powyżej 95% spełniającej wymogi jakościowe dla jego zastosowań przemysłowych. Podkreśla nowatorstwo prażenia utleniającego (niska temperatura, bez dodatków mineralnych) umożliwiające efektywną konwersję siarczku molibdenu do tlenku molibdenu(VI) przy jednoczesnym ograniczeniu emisji związków siarki i strat molibdenu wynikających z sublimacji tlenku. Podkreśla, że efektem pracy jest opracowanie oryginalnej metody syntezy kwasu molibdenowego(VI) opartej na wykorzystaniu efektu wysolenia jako skutecznego narzędzia ograniczającego rozpuszczalność tego kwasu. Wykazuje, że możliwy jest odzysk niklu i kobaltu za pomocą hydrometalurgicznego ługowania roztworami kwasu siarkowego(VI) o niskich stężeniach co przekłada się na niskie zużycie reagentów, mniejsze obciążenie środowiskowe i niższe koszty operacyjne. Stwierdza też, że zastosowanie ekstrakcji rozpuszczalnikowej do rzeczywistych roztworów procesowych jest trudne ze względu na aspekt wydajnościowy i środowiskowy i preferuje metodę polegającą na bezpośrednim strącaniu wodorotlenków niklu i kobaltu, która jest efektywną, zrównoważoną metodą kompleksowego zagospodarowania niebezpiecznych odpadów przemysłowych, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej skuteczności odzysku strategicznych surowców w postaci koncentratu tlenków niklu i kobaltu.

Po dokładnej analizie recenzowanej pracy doktorskiej nasuwają mi się uwagi zarówno merytoryczne jak i formalno-językowe nie umniejszające jednak wartości naukowej i technologicznej rozprawy.

Uwagi merytoryczne

1. Str. 37, linia 8-9 od dołu: jest: „metodą planowego eksperymentu (ang. Design of Experiments, DOE) z zastosowaniem metody d-optymalnej”, czy nie powinno być: „metodą planowania eksperymentu(....) z zastosowaniem d-optymalnego planu eksperymentu”

2. Nagłówek tabeli 45: zamiast określenia „narastający uzysk” lepiej byłoby użyć określenia „skumulowany uzysk”

3. Zbyt duża liczba cyfr znaczących, szczególnie w odniesieniu do masy (Tab. 21, 35, 44).
Trudno mi sobie wyobrazić odważenie 3447,07 kg katalizatora z taką dokładnością.

Uwagi formalno-językowe

1. Brak podanych stron w spisie treści

2. str. 2, linia 2 od góry i 4 od dołu, i dalej w pracy: powinno być „ze zużytych”

3. str. 2, linia 7-8 od dołu i w całej pracy: określenie „wysokich wartości temperatury” można zastąpić określeniem „wysokiej temperatury”

4. str. 8, linia 10 od dołu: powinno być „sody”

5. str. 8, linia 9 od dołu: zamiast „ulega następnie konwersji” powinno być „ulega konwersji”

6. str. 10, linia 6 od góry: molibdeniany, glinokrzemiany i gliniany to nie są tlenki tylko sole

7. str. 14, linia 1 od góry i dalej w pracy: „gęstość zawiesiny 100 g·dm³” to nie jest gęstość zawiesiny tylko zawartość ciała stałego w zawiesinie

8. str. 14, linia 9 od góry: powinno być „zależność pomiędzy wydajnością ługowania molibdenu i udziałem fazy stałej” lub „zależność wydajności ługowania od udziału fazy stałej”

9. str. 14, linia 4-5 od dołu: to katalizator a nie kwas siarkowy(VI) zawiera związki niklu, kobaltu i glinu

10. str. 15, linia 1 od dołu: powinno być „kwasem azotowym(V)”

11. str. 18, linia 5 od góry: co oznacza określenie „wandad”

12. str. 18, linia 3-4 od dołu: powinno być „przy pH równym 2,5”

13. str. 21, linie 14-16 od dołu: niezrozumiałe zdanie

14. str. 22, linia 14 od góry: powinno być „tlenek glinu stanowiący nośnik katalizatora”

15. str. 23, linia 8 od dołu: nie „współwymywania” tylko „roztwarzania”

16. str. 25, linia 7 od dołu: powinno być „...powstałych w wyniku ługowania katalizatorów..”

17. str. 38, linia 3 od dołu zamiast „wymywania” powinno być „ługowania”

18. str. 41, linia 2 od góry: brak zdania

19. str. 45, ostatnia linia w Tabeli 6: co oznacza określenie „odpędzanie jonów z załadowanej fazy organicznej”

20. str. 47, linia 12 od góry: zamiast „nośnik katalityczny” powinno być „nośnik katalizatora”

21. str. 48, linia 1 od dołu i str. 58, linia 8 od góry: powinno być odmiany regularnej”

22. str. 74, linia 12 od dołu: co oznacza określenie „kontenery elastyczne”

23. str. 74, linie 8-10 od dołu: niepoprawne zdanie

24. str. 76, linia 1 od dołu i Tabela 21: które stężenie NaOH jest poprawne: 8,7% czy 8,1%

25. str. 99, linia 14 od góry: w zdaniu brakuje informacji czego dotyczy średni stopień ekstrakcji

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy technologii odzysku molibdenu i innych metali ze zużytych katalizatorów przemysłu petrochemicznego. Opracowana przez Doktorantkę technologia stanowi innowacyjne i kompleksowe rozwiązanie problemu zagospodarowania niebezpiecznych odpadów jakimi są te katalizatory i odzysku cennych oraz strategicznych i krytycznych metali, którymi są odpowiednio molibden oraz nikiel i kobalt. Innowacyjność opracowanej technologii polega zarówno na opracowaniu skutecznych operacji jednostkowych i na ich połączeniu w efektywny i możliwy do wdrożenia w warunkach przemysłowych ciąg technologiczny. Technologia ta obejmuje cały cykl zagospodarowania odpadu, począwszy od wstępnego przygotowania materiału (prażenie utleniające), przez hydrometalurgiczne procesy odzysku metali, aż przez ich przekształcenie w postać rynkowych produktów chemicznych (kwas molibdenowy(VI) i koncentrat niklu i kobaltu). Jej atutem jest potencjał wdrożeniowy wynikający ze zminimalizowania zużycia reagentów oraz ograniczenia powstawania odpadów wtórnych.

Założony cel pracy doktorskiej Pani mgr inż. Ewy Szydłowskiej-Braszak, jakim było opracowanie omawianej wyżej technologii został w pełni osiągnięty. Przedstawiona do recenzji rozprawa jest ciekawym opracowaniem naukowym o charakterze technologicznym. Jest ona bardzo logicznie zaplanowana i zrealizowana. Zawiera ona w swojej treści elementy nowości naukowej i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i technologicznego. Doktorantka wykazała się znajomością licznych technik badawczych, a co najważniejsze umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej i krytycznej analizy zarówno literaturowych jak i własnych wyników badań. Przykładem takiego krytycznego i technologicznego spojrzenia na rozwiązywanie problemów jest między innymi Jej ocena metod bioługowania jako metod o ograniczonym zastosowaniu w skali przemysłowej, gdzie dominują wymagania związane z dynamiką procesu, jego skutecznością i opłacalnością ekonomiczną. Innym przykładem podejścia technologicznego Doktorantki jest rozwiązanie procesu prażenia utleniającego katalizatora bez udziału dodatków mineralnych prowadzonego w niskich temperaturach co umożliwiło efektywną konwersję siarczku molibdenu do tlenku molibdenu(VI) przy jednoczesnym ograniczeniu emisji związków siarki i strat molibdenu wynikających sublimacji tlenku. Stanowi to istotną przewagę w porównaniu do technologii operujących w warunkach bardziej agresywnych termicznie lub z udziałem topników. Opracowane rozwiązanie pozwala zarówno na efektywny odzysk molibdenu jak i na znaczące

ograniczenie wpływu procesu na środowisko. Również problem odzysku niklu i kobaltu ze stałej pozostałości po ługowaniu alkalicznym jest przykładem podejścia technologicznego. Doktorantka zrezygnowała ze stosowania stężonego kwasu siarkowego(VI) na rzecz wydłużenia czasu ługowania. Użycie stężonego kwasu znacząco skróciłoby czas ługowania, ale wiązałoby się z niewielkim jego zużyciem, a w konsekwencji z koniecznością utylizacji nadmiarowego kwasu i powstawaniem znacznej ilości odpadów. Myślenie technologiczne i ekonomiczne skłoniło też Doktorantkę do rezygnacji z zastosowania skomplikowanych metod ekstrakcyjnych oczyszczania roztworów zawierających nikiel i kobalt na rzecz prostszego rozwiązania jakim jest wytrącanie wodorotlenków tych metali. Podane przykłady jednoznacznie dowodzą dojrzałości naukowej Doktorantki. Realizacja założonego i do tego bardzo obszernego programu badań z pewnością wymagała dużego zaangażowania i wkładu pracy Doktorantki. Godnym podkreślenia jest zastosowanie przez nią nowoczesnej metody planowania eksperymentu (DoE) i analizy statystycznej uzyskanych wyników pozwalającej na uzyskanie optymalnych parametrów opracowywanych operacji jednostkowych.

Opracowana technologia została wdrożona do działalności produkcyjnej przyczyniając się do generowania rzeczywistych przychodów z tytułu sprzedaży nowych wyrobów chemicznych. W okresie styczeń 2023-czerwiec 2025 zrealizowano sprzedaż kwasu molibdenowego(VI) w ilości 6696 kg, co umożliwiło przedsiębiorstwu wejście na rynek europejski producentów związków molibdenu i potwierdziło komercyjny potencjał opracowanej technologii.

Doktorantka jest współautorem 4 publikacji naukowych i 4 rozdziałów w monografiach naukowych oraz 11 uzyskanych patentów. Wyniki swoich badań związanych prezentowała na 15 konferencjach naukowych. Ponadto jest współautorką 4 zgłoszeń patentowych (dwa związane z tematem pracy doktorskiej). Brała również udział w realizacji 7 projektów badawczych.

Wniosek końcowy

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona przez Panią mgr inż. Ewę Szydłowską-Braszak rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazuje jej ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie inżynieria chemiczna oraz jej umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedstawione wyżej drobne uwagi krytyczne nie umniejszają mojej wysokiej opinii o wartości merytorycznej przedstawionej rozprawy. Tym samym rozprawa spełnia wymagania określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U.2024 poz.1571). Dlatego wnoszę do Rady Dyscypliny

Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej w Gliwicach o jej przyjęcie oraz o dopuszczenie Pani mgr inż. Ewy Szydłowskiej-Braszak do dalszych etapów postępowania doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę niezwykle szeroki zakres badań, wysoką jakość pracy i efekt końcowy jakim jest wdrożenie opracowanej technologii, wnioskuję o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Podpisano odręcznie przez autora