

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

Częstochowa, 02 stycznia 2024

dr hab. Beata Pośpiech, prof. PCz

Katedra Inżynierii Materiałowej
Wydział Inżynierii Produkcji
i Technologii Materiałów

Al. Armii Krajowej 19
42-201 Częstochowa

RECENZJA

pracy doktorskiej pana mgr. Rafała Zawisza pt.

Opracowanie metody przetwarzania zużytych katalizatorów samochodowych w kierunku pozyskania z nich materiału o właściwościach sorpcyjnych

przygotowana na podstawie uchwały **Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej** z dnia 24 października 2023 r. zgodnie z art. 190 ust. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

Promotorem rozprawy jest **dr hab. inż. Agnieszka Fornalczyk**, prof. Pol. Śl..

Promotorzy pomocniczy: **dr inż. Joanna Willner** oraz **dr inż. Anna Niemczyk-Wojdyła**.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedmiotem niniejszej recenzji jest praca doktorska mgr. Rafała Zawisza, pt. *Opracowanie metody przetwarzania zużytych katalizatorów samochodowych w kierunku pozyskania z nich materiału o właściwościach sorpcyjnych*.

Rozprawa doktorska dotyczyła badań w zakresie przetwarzania kordierytu pochodzącego ze zużytych katalizatorów samochodowych w celu otrzymania materiału o właściwościach sorpcyjnych za pomocą metody aktywacji powierzchniowej opierającej się na zastosowaniu młyna elektromagnetycznego.

Badania prowadzono stosując dwa warianty aktywacji, tj. *na sucho* – bez udziału fazy płynnej oraz *na mokro* z wodą lub z 10% kwasem szczawiowym jako fazą płynną. Warto pokreślić,



że kordieryt będący głównym i powszechnie stosowanym materiałem ceramicznym w katalizatorach samochodowych, jest materiałem o wyjątkowej odporności chemicznej i temperaturowej, a przy tym, w odróżnieniu od klasycznych materiałów o właściwościach sorpcyjnych, charakteryzuje się słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą.

Tematyka pracy doskonale wpisuje się w model gospodarki o obiegu zamkniętym, którego głównym celem jest ograniczenie stale rosnącej ilości odpadów poprzez odzysk i powtórne wykorzystanie użytecznych składników. Autor rozprawy słusznie zwraca uwagę, że zużyte katalizatory to nie tylko potencjalne źródło platynowców stanowiących surowiec o krytycznym znaczeniu dla gospodarki, ale również innych komponentów, które mogą znaleźć zastosowanie jako materiały sorpcyjne. Recykling pozwala w znacznym stopniu ograniczyć ilość generowanych odpadów, a proponowanie innowacyjnych rozwiązań w tym zakresie stanowi alternatywę przyjazną dla środowiska naturalnego.

Zatem, temat rozprawy doktorskiej Pana Rafała Zawisza należy uznać za ważny i aktualny na tle rozwijających się technologii recyklingu. Doktorant podjął się opracowania nowej metody zagospodarowania odpadowego kordierytu, jego efektywnej aktywacji przy zastosowaniu młyna elektromagnetycznego. Swoje badania poszerzył o analizę wpływu wybranych czynników na proces aktywacji powierzchniowej pozyskanego materiału. Jako jedno z zastosowań wskazał wykorzystanie kordierytu do oczyszczania zużytych olejów transformatorowych.

Szczegółowa analiza rozprawy

Przedstawiona rozprawa doktorska zawiera 197 stron, w tym 56 rysunków, 27 tabel oraz spis literatury zawierający 254 pozycji. Układ poszczególnych rozdziałów jest logiczny i zgodny z zaplanowanym celem badań. Język rozprawy należy uznać za poprawny pod względem stylistycznym, nie budzący większych zastrzeżeń. Na uwagę zasługuje dokładna analiza aktualnych doniesień literaturowych dotyczących metod recyklingu zużytych katalizatorów samochodowych, jak również szczegółowy opis metodyki badań oraz wyczerpująca dyskusja wyników w oparciu o dostępne dane bibliograficzne. Świadczy to o wysokim poziomie naukowym przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej.

W części teoretycznej, Doktorant szczegółowo przedstawił ogólną charakterystykę i przegląd różnych typów katalizatorów stosowanych w motoryzacji, ich budowę oraz różnice we właściwościach. Dokonał analizy wpływu różnych czynników kształtujących rynek katalizatorów



samochodowych. W pracy znalazło się również omówienie zagadnień dotyczących norm emisji spalin, liczebności, wieku i stanu technicznego pojazdów, postępu technologicznego w zakresie systemów napędowych oraz zasobów platynowców i obowiązujące regulacje prawne. Autor zwraca uwagę, że: *Branża motoryzacyjna i związany z nią rynek katalizatorów samochodowych są ściśle uzależnione od polityki gospodarowania zasobami metali szlachetnych i ogólnej sytuacji polityczno-gospodarczej.*

Uważam, że teoretyczna część pracy stanowi przejrzysty przegląd literaturowy aktualnego stanu wiedzy na temat możliwości recyklingu zużytych katalizatorów samochodowych i zasad zagospodarowania odpadów. Przedstawiając główne etapy obiegu materiałowego zużytych katalizatorów samochodowych autor stwierdza, że *Poziom rozwoju systemu recyklingu zużytych katalizatorów w poszczególnych krajach jest bardzo zróżnicowany i zależy od polityki ekologicznej państwa i związanych z nią regulacji prawnych (...).* Z pracy dowiadujemy się, że w skali globalnej zużyte katalizatory przetwarzają międzynarodowe koncerny, m.in. *Umicore, Elemental Holding, Johnson Matthey, Tanaka*, i inne. Natomiast w Polsce *system recyklingu zużytych katalizatorów samochodowych jest nadal w fazie rozwoju, aczkolwiek w ciągu ostatnich lat można zaobserwować znaczącą tendencję wzrostową w zakresie rozwoju krajowych sieci recyklingu.*

W jednym z podrozdziałów Doktorant przedstawił liczne korzyści wynikające z recyklingu, takie jak: ograniczanie ryzyka niedoboru surowców krytycznych o dużym znaczeniu gospodarczym oraz rozwój efektywnych metod ich pozyskiwania z surowców wtórnych. Autor podaje przykład, że *recykling katalizatorów samochodowych pozwala na odzyskanie do 95% zawartych w nich metali szlachetnych, a wydobywanie z surowców pierwotnych jest znacznie bardziej kosztowne i obciążające środowisko niż pozyskiwanie platynowców w drodze recyklingu.*

Część literaturowa – rozdział 1.6 zawiera szczegółowy przegląd dostępnych technologii recyklingu metali z odpadowych katalizatorów samochodowych przy zastosowaniu metod pirometalurgicznych i hydrometalurgicznych. Dostępne dane literaturowe w tym zakresie zostały przedstawione w tabelach 11 i 12. Doktorant podkreśla, że nośnik ceramiczny katalizatora w postaci kordierytu – pozyskany z procesu recyklingu może być wartościowym surowcem wtórnym. W podrozdziale 1.6.3. pt. *Zagospodarowanie odpadowego kordierytu* przedstawia różne koncepcje przetworzenia odpadowego materiału kordierytowego, zwracając uwagę na wady stosowanych dotychczas procesów, które są energochłonne i wymagają użycia toksycznych, agresywnych korozyjnie odczynników i z tego względu nie są stosowane w praktyce przemysłowej, co potwierdza zasadność badań naukowych podjętych przez Doktoranta.



Ważnym uzupełnieniem części literaturowej był opis młyna elektromagnetycznego i jego potencjału aplikacyjnego przedstawiony w rozdziale 1.7 oraz charakterystyka odpadowych olejów mineralnych i syntetycznych przedstawiona w rozdziale 1.8.

Myślę, że staranny przegląd literaturowy przedstawiony przez Doktoranta świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu pana mgra. Rafała Zawisza do prowadzenia badań eksperymentalnych w zakresie przetwarzania zużytych katalizatorów samochodowych. Należy podkreślić, że opracowanie innowacyjnej metody przetwarzania zużytych katalizatorów samochodowych w celu pozyskania z nich materiału o właściwościach sorpcyjnych stanowiło duże wyzwanie.

W dalszej kolejności, na podstawie analizy danych literaturowych oraz wstępnych wyników badań Doktorant sformułował tezę, cel i zakres pracy. Na pochwałę zasługuje szczegółowe uzasadnienie tematyki podejmowanych badań naukowych i podkreślenie ich potencjału.

W pracy przyjęto tezę, że przetwarzanie kordierytu w młynie elektromagnetycznym przy odpowiednim doborze warunków fizykochemicznych realizacji procesu i parametrów pracy młyna umożliwi przekształcenie go do postaci aktywnego sorpcyjnie złoża.

W części eksperymentalnej Doktorant przedstawił zastosowane materiały i odczynniki, analizę jakościową materiału ceramicznego wyizolowanego z odpadowego katalizatora samochodowego wykonaną metodą proszkowej dyfraktometrii. Pozostałe badania obejmowały także analizę fizykochemiczną próbek kordierytu, tj. charakterystykę ziarnową za pomocą analizatora składu ziarnowego, oznaczenia powierzchni właściwej oraz analizę składu chemicznego warstwy powierzchniowej. Doktorant podjął również badania w zakresie analizy zmian powierzchni właściwej kordierytu w funkcji czasu, związane ze zmianą wielkości ziaren oraz ich kształtu.

Metody badawcze zastosowane podczas realizacji rozprawy to:

- Metoda spektrometrii emisji atomowej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES) przy użyciu spektrometru ICP-AES JY 2000.
- Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego powierzchni za pomocą techniki SEM-EDS wykonana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wyposażonego w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego.
- Metoda proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (XRPD, X-ray).



W rozdziale 3.3. pt. *Metoda badawcza* Doktorant przedstawił także chemiczną obróbkę odpadowego materiału katalitycznego oraz fizykochemiczną aktywację badanego materiału.

Metoda modyfikacji fizykochemicznej kordierytu z odpadowego katalizatora zaproponowana przez Doktoranta opierająca się na zastosowaniu młyna elektromagnetycznego na potrzeby aktywacji powierzchniowej jest innowacyjna i umożliwia przekształcenie kordierytu w materiał o rozwiniętych właściwościach sorpcyjnych.

Uważam, że przedstawione w pracy rozwiązanie stanowi istotny element w złożonym procesie zagospodarowania odpadowych katalizatorów samochodowych. Dodatkowym potwierdzeniem oryginalnego rozwiązania problemu naukowego zaprezentowanego w niniejszej pracy doktorskiej jest zgłoszenie patentowe pt. *Sposób wytwarzania materiału aktywnego adsorpcyjnie na potrzeby regeneracji olejów*.

Przedstawioną rozprawę doktorską oceniam pozytywnie, doceniając wysiłek i wkład pracy Doktoranta w analizę danych eksperymentalnych, co przełożyło się na jakość i efekty przeprowadzonych badań naukowych. Niemniej jednak pozwolę sobie na przedstawienie uwag i spostrzeżeń do dyskusji.

Uwagi krytyczne

- 1) W abstrakcie Doktorant używa skrótów, które nie zostały wyjaśnione (np. metoda BET, metoda SEM-EDS). Powszechnie przyjmuje się, że jeżeli autor posługuje się skrótem po raz pierwszy, to powinien on wyjaśnić jego znaczenie, nawet pomimo umieszczenia takiej informacji w dalszej części pracy.
- 2) Rozdział 1.4.2. pt. *Liczebność, wiek i stan techniczny pojazdów* dostarcza wielu ciekawych informacji i danych statystycznych. Niemniej jednak, według mnie opisane zagadnienia nie są bezpośrednio związane z tematyką pracy i zakresem badań.
- 3) W rozdziale 4 zatytułowanym *Wyniki i dyskusja* (s. 105-106) Doktorant po raz kolejny przedstawia metodykę badań obejmującą procedurę wstępnego przygotowania odpadowego materiału katalitycznego. Myślę, że ten fragment można było pominąć. Informacje te zamieszczono w podrozdziale 3.3. pt. *Metoda badawcza*.
- 4) s. 106: Doktorant stwierdza, że *Stopień rozdrobnienia odpadu katalitycznego wpływa na skuteczność kwasowego trawienia warstwy katalitycznej i wyplukiwania frakcji PGM z podłoża*



ceramicznego. Zmniejszenie rozmiaru ziaren powoduje zwiększenie powierzchni właściwej i w efekcie rozwinięcie powierzchni kontaktu na granicy faz pomiędzy ziarnem, a roztworem trawiącym. Przyczynia się to do skuteczniejszego wypłukiwania frakcji PGM z ceramicznej fazy stanowiącej pierwotne podłoże katalityczne.”

Myślę, że przytoczone zależności nie są szczególnie odkrywcze, gdyż powszechnie wiadomo, że stopień rozdrobnienia reagenta jest jednym podstawowych czynników wpływających na szybkość reakcji i że wraz ze zwiększeniem stopnia rozdrobnienia substancji wzrasta powierzchnia kontaktowa reagentów na granicy faz, co w konsekwencji powoduje wzrost szybkości reakcji.

5) W tekście pojawiają się nieliczne błędy w nazewnictwie związków chemicznych, np. stosowanie nazw zwyczajowych zamiast systematycznych albo stosowanie nieaktualnych zasad nazewnictwa, np.:

- 2-propanol – powinno być propan-2-ol,
- kwas solny – powinno być kwas chlorowodorowy ,
- chloran sodu NaClO_3 – powinno być chloran(V) sodu,
- s. 116 kwas azotowy – powinno być kwas azotowy(V). itp.

6) Praca napisana jest poprawnie, aczkolwiek zdarzają się drobne błędy stylistyczne:

s. 91 „W rezultacie stałą fazę PGM przekształcono do rozpuszczonych form chloro-kompleksów, **które przeszły** do roztworu trawiącego.”

s. 91 „Otrzymana **skuteczność ekstrakcji** PGM (...)” Zgodnie z definicją podaną w pracy powinna być „wydajność ekstrakcji”.

7) s. 107 Podczas chemicznej obróbki odpadowego materiału katalitycznego Doktorant skorzystał z innowacyjnej metody chemicznej obróbki opisanej w literaturze [132]. Metoda ta opiera się na zastosowaniu 15% roztworu kwasu mrówkowego w temperaturze 60°C w I etapie procesu trawienia. W II etapie zastosowano 2 M kwas chlorowodorowy z dodatkiem 1,5 M chloranu(V) sodu jako utleniacza.

Nasuwa się kilka pytań, a mianowicie dlaczego nie próbował Pan opracować własnej metody chemicznej obróbki odpadowego materiału katalitycznego. Skąd wiadomo, czy procedura zaproponowana w doniesieniach literaturowych, a konkretnie w jednym artykule [132], na który się Pan powołuje, jest rzeczywiście optymalna ? Czy próbował Pan prowadzić badania



przy innych stężeniach podanych odczynników albo stosować inne substancje w roli reduktora/utleniacza ?

- 8) Myślę, że próbki oleju transformatorowego po kontakcie ze złożami kordierytu przedstawione na rys. 46. (s.126) powinny być oznaczone numerami. Jest to bardzo istotne w pracy laboratoryjnej wymagającej precyzji i dokładności. Poza tym, opis próbek pod rysunkiem w tekście byłby wówczas zupełnie zbędny.
- 9) Czy przeprowadził Pan analizę ekonomiczną zaproponowanej metody *przetwarzania zużytych katalizatorów samochodowych w celu pozyskania z nich materiału o właściwościach sorpcyjnych* ? Jaki jest ostateczny bilans finansowy tego procesu ? Wspomina Pan wielokrotnie o korzyściach ekologicznych, ale czy proces ten jest opłacalny z ekonomicznego punktu widzenia ?
- 10) Rozdział 5 pt. *Posumowanie i wnioski ogólne* zawiera omówienie sposobu wykonania badań i uzyskanych wyników. To jednak nie są wnioski. Większość z tych informacji pojawiła się już w tekście i powtarzanie ich jest zupełnie zbędne. Podsumowanie powinno stanowić krótkie i syntetyczne przedstawienie swojego osiągnięcia. Uważam, że najważniejsze wnioski z całej pracy powinny zostać wypunktowane i przedstawione w postaci kilku-kilkunastu zdań informujących o uzyskanych efektach.

Przedstawione przeze mnie uwagi mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na merytoryczną ocenę pracy.

Ocena końcowa

Podsumowując stwierdzam, że praca doktorska mgra. Rafała Zawisza zawiera wartościowe wyniki badań, które posłużyły do opracowania innowacyjnej metody recyklingu zużytych katalizatorów samochodowych w celu pozyskania z nich materiału o właściwościach sorpcyjnych.

Doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością zagadnień związanych z technologią przetwarzania komponentów pochodzących z odpadów, co przełożyło się na wysoki poziom naukowy zaprezentowanej pracy. Opracowana przez niego metoda aktywacji powierzchniowej kordierytu umożliwia odejście od agresywnych chemicznie stężonych kwasów nieorganicznych na rzecz słabszego kwasu szczawowego o niższej lotności i prężności par niż kwasy mineralne, co jest



korzystne ze względów ekologicznych i stanowi istotny walor procesu z punktu widzenia potencjału aplikacyjnego.

Na podstawie dokonanej oceny uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wymogi określone Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce) i **wniosuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pana mgr. Rafała Zawisza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Częstochowa, 02.01.2024


Dr hab. Beata Pośpiech, prof. PCz