

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej

Politechniki Warszawskiej, Warszawa

oraz

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa

## OPINIA

pracy doktorskiej mgr inż. Joanny A. Barańskiej „, Wpływ struktury złoża stałego na hydrodynamikę i kinetykę procesu bioługowania rudy łupkowej”

Praca została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, promotorem pracy jest Prof. dr hab. Zygmunt Sadowski.

Kiedy wiele lat temu rozpoczęto eksploatację zasobów naturalnych, najważniejszym i często jedynym czynnikiem decydującym o budowie i eksploatacji kopalni był wskaźnik ekonomiczny. Taka filozofia działań dotyczyła również wydobycia oraz przetwórstwa rud miedzi. Tradycyjne technologie wydobycia tego surowca prowadzą do degradacji środowiska i strat miedzi oraz innych cennych pierwiastków w strumieniach odpadowych. Minerale, które stanowią cenne dla przemysłu rudy, są zazwyczaj substancjami trwałymi w pokładach geologicznych, w których zostały odkryte. Jednak wtedy, kiedy zostaną wydobyte i zetkną się z atmosferą bogatą w tlen oraz środowiskiem wodnym, stają się bardziej reaktywne. W wyniku wietrzenia rud i odpadów następuje samoistne uwolnienie niektórych pierwiastków do środowiska oraz migracja do wód gruntowych oraz powierzchniowych. Stają się one też dostępne dla asymilacji przez organizmy żywe. Taka sytuacja istnieje i w polskim przemyśle miedziowym. Uzyskiwany w procesie wzbogacania rud koncentrat stanowi zaledwie 4 – 6 % urobku. Pozostała część wydobytego i rozdrobnionego, z dużym wydatkiem energetycznym, materiału stanowi odpad, zawierający jeszcze znaczące ilości cennych pierwiastków, w tym miedzi. Składowanie powierzchniowe odpadów poflotacyjnych stwarza duże problemy środowiskowe. Dlatego też poszukiwane są metody hydrometalurgiczne przerobu wybranych strumieni materiałów odpadowych, łatwiejsze do prowadzenia w przypadku rozdrobnionego ciała stałego, z uwagi na jego rozwiniętą powierzchnię międzyfazową i dostępność roztworu ługującego do jego struktur zawierających ekstrahowane pierwiastki. Oczywiście ze względów procesowych cząstki ciała stałego mogą

być poddane obróbce wstępnej, chemicznej, czy też mechanicznej, np. granulacji z użyciem czynników wiążących. Zaletą technologii hydrometalurgicznych jest fakt, że przy odpowiednich warunkach prowadzenia procesu, można uzyskać wyługowanie wielu cennych pierwiastków. Ich uzysk z roztworu jest możliwy z zastosowaniem dobrze opracowanych procesów inżynierii chemicznej. Jedną z rozwijanych obecnie metod stosowanych w technologiach hydrometalurgicznych uzysku metali jest bioługowanie.

W świetle powyżej przytoczonych argumentów, należy uznać wybór tematu pracy za właściwy, zgodny z światowymi trendami rozwoju wiedzy i techniki w dziedzinie, której dotyczy. Wyniki pracy posiadają potencjalne znaczenie praktyczne dla dalszych działań w zakresie wprowadzania technologii hydrometalurgicznych w polskim przemyśle miedziowym.

Przedmiotem badań był proces ługowania miedzi z odpadów poflotacyjnych uzyskanych z ciągu wzbogacania Zakładu Wzbogacania Rud ZG Lubin. Skład mineralogiczny pobranych prób został określony z wykorzystaniem metod dyfrakcji rentgenowskiej. Określono również zawartość głównych pierwiastków i skład granulometryczny materiału, jego gęstość oraz powierzchnię właściwą. W eksperymentach wykorzystano materiał z którego usunięto węglany poprzez potraktowanie go w etapie przygotowawczym kwasem siarkowym.

Badania procesu bioługowania, z wykorzystaniem bakterii *Acidithiobacillus ferrooxidans* prowadzono w kolbach lub kolumnie z wypełnieniem nieruchomym. W pierwszym przypadku poza bioługowaniem rudy rodzimej (po usunięciu węglanów), proces prowadzono również z dodatkiem siarki elementarnej i pirytu węglowego. Bioługowanie w kolumnie wypełnionej prowadzono zarówno w obecności dodatków reaktywnych, takich jak piryt czy siarka oraz inertnych, takich jak kształtki polietylenowe, czy też kulki szklane. W eksperymentach z zastosowaniem kolumny wypełnionej materiałem ługowanym, proces badano również dla złoża które stanowiły wcześniej przygotowane aglomeraty rudy łupkowej. W każdym przypadku badano wpływ szeregu parametrów na przebieg procesu. Określono również szereg parametrów fizykochemicznych i biologicznych badanych materiałów oraz systemów mogących mieć wpływ na proces bioługowania miedzi. Należy podkreślić, że zakres prowadzonych badań był szeroki, a zmierzone, lub określone w inny sposób, parametry pozwalały na dobry opis zarówno badanych materiałów, jak i procesów.



Wyniki badań przeprowadzonych w kolbach (należy przyjąć, że w złożu zawieszonym, gdyż kolby były umieszczone na wytrząsarce) pozwoliły na określenie mechanizmu i kinetyki prowadzonego procesu, która w oparciu o pomiary zmian stężenia jonów Fe (II) może być zapisana równaniem analogicznym do równania szybkości reakcji pierwszorzędowej. Stwierdzono, że dodatek pirytu, czy też siarki elementarnej, zwiększa wartość stałej szybkości występującej w tym równaniu.

Badania prowadzone dla złoża nieruchomego, umieszczonego w kolumnach, miały na celu określenie wpływu struktury złoża oraz dynamiki przepływu cieczy na procesy przenoszenia masy między fazami. W tym przypadku stosowano wcześniej wymienione dodatki oraz wypełnienie którym były aglomeraty rudy. Przyjmując opis przepływu tłokowego w reaktorze oraz założenie, że reakcję opisuje równanie reakcji pseudo-pierwszorzędowej, wyznaczono stałe tego równania. Stwierdzono znaczny wzrost wartości tych współczynników w przypadku stosowania domieszek reaktywnych, motywując ten fakt m.in. wzrostem wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego. Podobnie, taki wzrost szybkości procesu obserwowano w przypadku stosowania dodatków inertnych, wpływających korzystnie na warunki wymiany masy w układzie. Dla ścisłości należy dodać, że używane przez Autorkę określenie „...wzrost stałej szybkości reakcji bioutleniania...”, (np. str. 96), nie jest użyte prawidłowo, bo hydrodynamika przepływu płynu przez wypełnienie wpływa na szybkość wybranych etapów procesu przenoszenia masy a nie na kinetykę reakcji chemicznych. Wartość klasycznej stałej szybkości reakcji chemicznej zależy od parametrów intensywnych opisujących termodynamiczny stan układu. W pracy wykorzystano opis formalny szybkości badanego procesu, wykorzystując równanie analogiczne do opisującego reakcję pierwszego rzędu, ale definicje te powinny być rozróżnialne. Tym bardziej, że sama Autorka opisując model kurczącego się rdzenia wyróżniła trzy etapy procesu, a tylko jeden z nich jest związany z występowaniem reakcji chemicznej (str.116) i dalej podsumowując wyniki badań stwierdza „... o kinetyce procesu decyduje kinetyka reakcji chemicznej...”. Podobnie w tabeli 4 przedstawiającej zestawienie równań opisujących poszczególne etapy procesu występują dwa współczynniki decydujące o szybkości procesu :  $k$  – stała szybkości reakcji i  $k_L$  – współczynnik przenikania (raczej cząstkowy, współczynnik wnikania) masy. Warto by takie rozróżnienie tych dwu pojęć stosować w całej pracy. Tym bardziej, że badania dotyczyły m.in. wpływu hydrodynamiki przepływu przez kolumnę wypełnioną na wielkość strumienia przenoszenia masy.

Bardzo interesujący z praktycznego punktu widzenia jest fragment pracy dotyczący bioługowania miedzi z aglomeratów uzyskanych w procesie granulacji drobnych ziaren rudy z dodatkiem poliakrylamidu. Wskazuje on na to, jaką rolę w procesie złożowym odgrywa właściwe przygotowywanie wypełnienia w procesie jego przeróbki hydrometalurgicznej.

Podsumowaniem prowadzonych prac była weryfikacja modelu kurczącego się rdzenia lub ziarna w oparciu o wyniki badań procesu bioługowania miedzi w kolumnie wypełnionej aglomeratami i w złożach zawierających dodatki reaktywne bądź inertne. Autorka wykazała, że pierwszy z modeli może być stosowany w przypadku procesu prowadzonego w złożu porowatym z dodatkiem reaktywnych dodatków, a drugi w przypadku procesu prowadzonego dla aglomeratów mineralnych.

Przy ocenie pracy należy też wziąć pod uwagę inne fragmenty pracy wnoszące nowe informacje do stanu wiedzy w temacie, takie jak np. badania nad adhezją mikroorganizmów do składników złoża oraz opis tych zjawisk przy użyciu równania izoterm adsorpcji. Są to zjawiska ważne z punktu widzenia projektowania procesu bioługowania.

Jak zawsze w przypadku opiniowania prac naukowych nasuwają się pewne pytania wymagające wyjaśnienia i uwagi krytyczne.

W rozdziale 3.1.1. Autorka opisuje sposób przygotowania złoża do bioługowania poprzez potraktowanie odpadu poflotacyjnego kwasem siarkowym w celu usunięcia węglanów. Omówiono zmianę niektórych parametrów fizycznych ziaren poddawanych temu zabiegowi. Czy w trakcie tego procesu następowało też częściowe wyługowanie metali (ich stężenie w roztworze zlewanym sponad osadu – rozdz.2.2.7.)?

Jedną z uwag które musi podnieść recenzent, jest często spotykany w pracach dyplomowych i doktorskich, brak ujednolicenia stosowanych symboli w przytoczonych wzorach, zaczerpniętych z literatury przedmiotu. Prowadzi to następnie do powstawania nieścisłości w spisie symboli. W przedstawionej do oceny pracy zauważono szereg tego typu niedociągnięć. Warto też podawać wymiary poszczególnych wielkości, inaczej może to prowadzić do błędów w obliczeniach i przekształceniach wzorów.

Str. 25, wzór 1.19 przedstawia szybkość kurczenia się ziarna  $r_s$  w funkcji niezdefiniowanej zmiennej  $C$ , a z kolei na str. 29 literą  $C$  oznaczono zmodyfikowaną postać



współczynnika Kozeny. Symbole te nie są przytoczone w spisie. Przedstawiony opis ; wzory 1.18 – 1.21 nie jest spójny, we wzorze 1.18 –  $D_0$  jest początkową wielkością (chyba średnicą ?) bioługowanego ziarna a we wzorze 1.20  $D$  i  $D_0$  są funkcjami opisującymi rozkład wielkości (średnicy) ziaren na początku procesu i po pewnym czasie. W spisie symboli  $D$  jest oznaczone jako średnia średnica ziaren w złożu. W opisie wzoru 1.18  $D$  jest zdefiniowane jako wielkość (chyba średnica ?) bioługowanego ziarna w trakcie procesu. We wzorze 1.24  $D_0$  jest zdefiniowane jako wielkość populacji {??} ziaren na początku procesu bioługowania.

Str.26, wzór 1.21 współczynniki alfa i beta są zdefiniowane jako parametry statystyczne, warto by wyjaśnić ich znaczenie.

Str.27 –  $r_s$  wg opisu, szybkość kurczenia się ziarna  $r_s$  jest podawana w metrach na sekundę, w spisie symboli w  $\mu\text{m}$  na dzień. Nazwa angielska ługowania to leaching , nie liching.

Str.31 – Autorka stwierdza, że równanie 1.32 dla reakcji zerowego rzędu przyjmuje postać równania 1.32; oba równania są identyczne.

Str.32 – „kinetyka reakcji bioługowania jest proporcjonalna do stosunku prędkości przepływu roztworu ługującego do wysokości złoża” – niezrozumiałe stwierdzenie.

Str.33, W równaniach 1.38 i 1.39 –  $U$  liniowa prędkość przepływu cieczy ; w spisie symboli  $U$  oznacza przepływ objętościowy przez złoże [ $\text{cm}^3/\text{s}$ ], [ $\text{dm}^3/\text{h}$ ]. Symbol  $\mu$  - stała szybkości wzrostu komórek mikroorganizmów ; str.30,  $\mu$  - lepkość ; w spisie symboli brak obu symboli.

Str.35 –  $\gamma_f$  w równaniu 1.42 nie jest objętością zajmowaną przez biofilm , jak pisze w tym akapicie Autorka, tylko ułamkiem objętości; wtedy ta wielkość jest bezwymiarowa. Brak jej definicji w spisie symboli.

Str.37 – błąd w zapisie wzoru 1.45., wartość wyrazu środkowego = 1. Co oznaczają symbole  $r_3$  i  $R_3$ .

Str.38 – Autorka przemiennie używa pojęcia ; cząstki ciała stałego i cząsteczki ciała stałego. Drugie z określeń jest jednak stosowane w odniesieniu do molekuł. (Tu też błąd korektorski cząstki).

Str.39 – W opisie symboli do tabel 4 występuje wielkość  $R_0$  zdefiniowana jako promień cząstki ciała stałego, taka wielkość nie występuje w żadnym z równań przytoczonych w tej tabeli. Wielkość  $D$  – jest określona jako współczynnik dyfuzji molekularnej, we wzorach występuje natomiast symbol  $D_e$ . Dlaczego w przypadku ziarna płaskiego we wzorze na  $\tau$  (dyfuzja przez warstwę...) w mianowniku występuje stała  $k$ , a w przypadku ziarna cylindrycznego jej brak.

Str.40 i 41 – na osi rzędnych we wzorze stosowane jest oznaczenie  $X$  podczas gdy w równaniu wyjściowym 1.48, stopień konwersji cząstki jest oznaczany symbolem  $X_s$ .

Str.80 – podano klasyczne równanie Erguna i wzór na liczbę Reynoldsa, jako wymiar  $U$ , który oznacza w tych równaniach liniową prędkość przepływu [m/s], podano [m<sup>3</sup>/s]. Na stronie 81 – przy wzorze na dyspersyjność złoża; stwierdzono;  $U$  – przepływ przez złożo [m<sup>3</sup>/s], z uwzględnieniem jego powierzchni [m<sup>2</sup>]. Często dla kolumn z wypełnieniem podajemy przepływ w [m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>s], ale dalej jest to prędkość liniowa przepływu płynu. Warto czasami wstawić wartości z ich wymiarami do równań i stwierdzić czy liczby bezwymiarowe dalej takimi są, a wynik wyliczenia spadku ciśnienia jest otrzymany w odpowiednich jednostkach. Jeśli np. do równania 1.7 wstawimy  $U$  wg. podanego przez Doktorantkę opisu to wymiarem współczynnika dyspersji przepływu płynu w złożu będzie m<sup>4</sup>/s a liczba  $Re$  będzie miała wymiar m<sup>2</sup>. Jeżeli już koniecznie Autorka chciała stosować takie zapisy to we wzorach w miejsce  $U$  powinna wstawić  $V/F$  gdzie  $V$  jest przepływem objętościowym cieczy [m<sup>3</sup>/s] a  $F$  polem przekroju kolumny [m<sup>2</sup>]. Wtedy zapis równań byłby właściwy. Bez wątplenia w obliczeniach których wyniki zamieszczono w tabelach 18 – 20, de facto zastosowano takie przeliczenia, bo i  $D_L$  jest podane we właściwych jednostkach [m<sup>2</sup>/s].

Str.89 – opuszczono znak „+ „, w zapisie równania Nernsta.

Str.91 – „...dodatek powoduje zwiększenie wartości procesu...”, chodzi oczywiście o szybkość przebiegu procesu.

Część wykresów np. 43 – 46, 59 - 67, dla większej przejrzystości pracy można by przedstawić w załącznikach ponieważ wyznaczone z nich parametry są podane również w tabelach, a przedstawione na wykresach funkcje mają przebieg prostoliniowy.

Mimo przedstawionych powyżej uwag, w wielu przypadkach dotyczących zaniedbań korektorskich, jest to dobra praca dotyczącego trudnego, pod względem



eksperymentatorskim, zagadnienia. Materiał poddawany obróbce jest materiałem niejednorodnym, a wykorzystanie mikroorganizmów w procesie ekstrahowania metali w miejsce stosowania metod chemicznych, stawia przed badaczem wiele trudnych do rozwiązania problemów. Tak szeroko zaplanowany zakres badań, dokładne określenie wielu parametrów mających wpływ na proces bioługowania, jest rzadko spotykany przy prowadzeniu i późniejszym publikowaniu wyników badań w dziedzinie, której praca dotyczy. W pracy zastosowano wiele metod i technik analitycznych oraz procesowych. Doktorantka dobrze wywiązała się z postawionego przed nią zadania. Uzyskane wyniki prac mają duże znaczenie naukowe i praktyczne.

We wniosku końcowym stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska „Wpływ struktury złoża stałego na hydrodynamikę i kinetykę procesu bioługowania rudy łupkowej” spełnia wszystkie wymagania określone w Ustawie z dnia 18 marca 2011 roku o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw (Dz. U. 84/2011) stawiane rozprawom doktorskim (warunki określone w art.13 ustawy z dnia 14.03.2003r - przewód jest przeprowadzany zgodnie z przepisami obowiązującymi przed dniem wejścia w życie Ustawy z dnia 11.03.2011 r). Charakter i zastosowane w pracy metody badawcze pozwalają na określenie dziedziny wiedzy jako nauki techniczne a dyscypliny jako inżynieria chemiczna. W świetle pozytywnego charakteru niniejszej recenzji, zwracam się do Wysokiej Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Joanny A. Barańskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

