

Prof. dr hab. inż. Andrzej Jarzębski  
Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej

## OCENA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny A. BARAŃSKIEJ

*„Wpływ struktury złoża stałego na hydrodynamikę i kinetykę procesu  
bioługowania rudy łupkowej”*

Promotor prof. dr hab. Zygmunt Sadowski

Podstawę formalną przedstawienia opinii stanowi decyzja Komisji Doktorskiej dla dyscypliny Inżynieria Chemiczna Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z dnia 22 kwietnia 2015 r.

### **Przedmiot rozprawy**

Opracowanie efektywnych metod odzysku cennych metali, szczególnie ziem rzadkich, z ubogich rud lub odpadów poflotacyjnych jest jednym z ważniejszych współczesnych wyzwań technologicznych. Niejednokrotnie wydajność stosowanych procesów ługowania i ekstrakcji metali można znacząco poprawić wykorzystując zjawiska degradacji podłoża przez autochtoniczne chemotroficzne mikroorganizmy, szczególnie jeśli metale występują w postaci minerałów siarczkowych. Niestety nie odnosi się to do krajowych złóż rud miedzi, posiadających charakter alkaliczny. Ich cechą charakterystyczną jest także występowanie trudno flotowanych łupków o wysokiej zawartości minerałów miedzi, a także rzadkich metali, trafiających z natury rzeczy na składowiska. Logiczną konsekwencją tego stanu jest potrzeba podjęcia badań zmierzających do opracowania metod i procesów zarówno wydzielania łupków jak i ich efektywnego ługowania. Stymulacja tego drugiego etapu przez mikroorganizmy nastęrcza jednak znaczne trudności technologiczno procesowe z uwagi na występowanie węglanowych przerostów utrudniających dostęp do miedzionośnych minerałów. Szersze rozpoznanie tego zagadnienia oraz wskazanie możliwości jego technologiczno-procesowego rozwiązania stanowi przedmiot ocenianej rozprawy doktorskiej pani Joanny Barańskiej. Warto nadmienić, że wpisuje się ona w ciąg bardzo konsekwentnych badań poświęconych tematyce procesów bioługowania krajowych rud miedzi, prowadzonych od wielu lat przez

zespół pana prof. Zygmunta Sadowskiego w Politechnice Wrocławskiej. Biorąc pod uwagę szczupłość doniesień nt. możliwości stosowania procesu bioługowania, a szczególnie w odniesieniu do minerałów węglanowych, badania takie nie tylko znacząco wzbogacają zasoby wiedzy, ale z oczywistych względów posiadają także konkretną wartość praktyczną.

### **Ocena rozprawy**

Recenzowana rozprawa liczy łącznie 149 stron. Układ jej nie odbiega od przyjętych standardów rozpraw o charakterze technologiczno-procesowym i nie budzi zastrzeżeń. Dla porządku nadmienię, że bibliografia rozprawy liczy 157 pozycji, głównie z ostatniego 15-lecia, a zasadniczą część dysertacji uzupełniają spisy: tabel, rysunków i oznaczeń, co jest dowodem pewnej staranności redakcyjnej.

Po bardzo zwięzłym wprowadzeniu Doktorantka określiła grupę zadań badawczych, których realizacja, winna stworzyć podstawy dla oceny możliwości i racjonalności ługowania łupkowych odpadów poflotacyjnych rud miedzi przy wykorzystaniu mikroorganizmów *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Program badawczy obejmował kilka kluczowych zagadnień procesowych:

1) usuwania węglanów z materiału łupkowego, 2) określenie sposobu aglomeracji szlamów poflotacyjnych celem stworzenia warunków dla procesu ługowania w złożu, wreszcie blok zasadniczy, 3) badań efektywności bioługowania minerałów, rozumianego *explicite* jako ekstrakcja miedzi z rudy i bioutleniania rudy, a także biodegradacja materiału mineralnego. Badania prowadzone głównie z myślą o procesie w złożu usypanym (hałdzie), poszerzono o określenie możliwości przyspieszenia procesu poprzez dodatek materiałów biochemicznie obojętnych, ale poprawiające strukturę złoża i jego właściwości przepływowe, oraz dodatki reaktywne, bezpośrednio oddziałujące na kinetykę procesu ługowania. Z oczywistych względów objęły one także zagadnienia dodatkowe, jak badania przepływów (często wręcz przesiąkania) płynów przez złoża cząstek mineralnych, zmiany ich wielkości i struktury, badania wzrostu mikroorganizmów w warunkach procesu bioługowania oraz zasiedlanie przez nie powierzchni cząstek złoża traktowanego, zgodnie z kanonami dyscypliny, jako proces adsorpcji na powierzchni.

W badaniach wykorzystywano szeroko różne metody instrumentalne charakterystyki materiałów i dostępne narzędzia analizy procesowej, przy czym sama koncepcja

badawcza korzystała z metodologii i wcześniejszych doświadczeń prac zespołu prof. Zygmunta Sadowskiego.

W wyniku realizacji badań doktorantka dokonała wiele interesujących ustaleń:

- Proces rozkładania zrostów węglanowych w odpadach łupkowych z pomocą kwasu siarkowego trwa kilkadziesiąt minut i skutkuje roztwarzaniem najdrobniejszych cząstek oraz zmniejszeniem powierzchni właściwej ziaren rudy.
- Cząstki poflotacyjne można aglomerować w misie granulacyjnej stosując (optymalnie) poliakrylamid jako lepiszcze, przy czym jego obecność (w stosowanej ilości) nie utrudnia wzrostu *Acidithiobacillus ferrooxidans*.
- Wzbogacenie złoża klasyfikowanym granulatem polietylenowym w ilości równej i ponad 20% (wag.) znacząco zwiększa przepływ cieczy przez złożo, dla kulek szklanych zjawisko to obserwowano dopiero przy 30% wag. Także wprowadzenie do złoża cząstek pirytu oraz granulowanej siarki zauważalnie poprawia natężenie przepływu w porównywalnych warunkach.
- Bioutlenianie rudy łupkowej w kolbie przebiega nawet 3-krotnie szybciej w przypadku obecności (jako dodatku) 0.5% siarki; dodatek pirytu w tej samej ilości powodował wzrost jedynie o 50%. Znaczną poprawę kinetyki bioutleniania potwierdziły doświadczenia prowadzone w kolumnie. Według Doktorantki zjawisko to wytłumaczyć można zwiększeniem szybkości przepływu w przestrzeni między ziarnami złoża skutkującej poprawą wnikanía masy. Osobiście uważam, że nie jest to jedyna przyczyna.
- Najwyższą efektywność ekstrakcji miedzi stwierdzono dla złoża o 10% zawartości granulatu polietylenowego przy czym malała ona sukcesywnie ze wzrostem zawartości cząstek PE, oraz co praktycznie najważniejsze - dodatek 10% granulatu PE skutkował ok. 100% poprawą, w stosunku do złoża niezmodyfikowanego. Dodatek 20% kulek szklanych dał lepsze wyniki niż 10%, a najmniejszą poprawę zanotowano dla 30% dodatku kulek szklanych. W ogólności stopień poprawy procesu ekstrakcji wynikający z dodatku kulek szklanych był nieco niższy niż w przypadku dodatku PE.
- Dodatki aktywne poprawiały efektywność ekstrakcji miedzi, ale w mniejszym stopniu, natomiast w przypadku stosowania aglomeratów

łupków poflotacyjnych stwierdzono wręcz pogorszenie efektywności ekstrakcji miedzi – szczególnie znaczące dla cząstek 5-6 mm, pomimo najkorzystniejszych warunków hydrodynamicznych.

Badania struktury ziaren podczas procesu ługowania wykazały systematyczny wzrost ich powierzchni właściwej i zmniejszanie się średnic. Obliczenia tzw. liczby ługowania  $N_L$  wskazały jej drastyczny, niemal 10-krotny, wzrost w przypadku procesów stymulowanych granulatem PE, i co znamienne – wyraźnie rosnący ze wzrostem zawartości granulatu PE. Identyczną tendencję, ale mniej ostrą, stwierdzono także dla kulek szklanych oraz dodatków aktywnych.

Analiza kinetyki procesu ługowania z wykorzystaniem współczynnika konwersji ciała stałego  $X_S$  (*nota bene* przeoczonego w spisie oznaczeń) pozwoliła doktorantce na wskazanie warunków kontroli kinetyki bioługowania.

Wysoko oceniam wysiłek badawczy i intelektualny Doktorantki, w tym Jej wiedzę i praktyczne umiejętności, oraz niepodważalną wartość poznawczą i praktyczną uzyskanych wyników eksperymentalnych procesu bioługowania łupków. Bardzo cenię też bliskie mi poszukiwania metod intensyfikacji procesów. Trudno mi jednak nie odnieść się do pewnych dość istotnych faktów.

Zacznę od sprawy pozornie czysto technicznej. Przyjęcie identycznej wagowo zawartości granulatu PE i kulek szklanych oznacza w praktyce, z uwagi na co najmniej 2x większą gęstość właściwą szkła niż PE, proporcjonalnie znacznie mniejszą obecność kulek szkła niż cząstek PE w złożu usypanym (pomijam pytanie - czy równomiernie). Musiało to mieć bardzo konkretne przełożenie na przebieg zjawisk przepływu przez złożę, szczególnie widzianych z perspektywy tzw. Teorii Perkolacji, o której nie wspomniano. Adekwatność tej teorii (w analizowanych przypadkach przepływu) można doskonale zaobserwować analizując wyniki badań hydrodynamicznych z jej perspektywy - np. brak istotnej stymulacji przepływu przez kulki szklane w ilości 10% i 20%, przy bardzo znacznym wpływie 20% zawartości kształtek PE (patrz Tabela 19). Inną sprawą są różnice we właściwościach powierzchni PE i szkła, co też mogło odgrywać pewną rolę.

Sprawa druga, chyba ważniejsza. Badania Doktorantki jasno wykazały (Rysunek 49), że ekstrakcja miedzi najlepiej przebiega przy obecności 10% granulatu PE (tj. poniżej wielkości tzw. progu perkolacji), a więc nadal dla warunków dość

równomiernego przesączania cieczy przez złożę, a znacznie gorzej gdy granulatu było więcej. Wniosek – obecność cząstek pasywnych w ilości przekraczających wartość progową perkolacji wywołuje intensywny przepływ cieczy wzdłuż „ścieżek perkolacyjnych”, równoznaczny z nierównomiernym przepływem cieczy, co z oczywistych względów nie może stymulować procesu bioługowania. Analizy przeprowadzone przez Doktorantkę z wykorzystaniem tzw. teorii konwersji/ługowania ciała stałego, korzystającej z takich kwantyfikatorów jak liczba ługowania,  $N_L$ , a także współczynnik konwersji ciała stałego  $X_S$ , jednoznacznie wskazują na wyższą efektywność ługowania w przypadkach intensywnego przepływu (patrz wyniki obliczeń zamieszczone w Tabeli 28). Pozostają one jednak w wyraźnej sprzeczności z wynikami badań rzeczywistych procesów ekstrakcji miedzi (Rys. 49, 50), których wartość/znaczenie jest niepodważalna i nadrzędna dla przedmiotu badań.

Dowodzi to, że proces ekstrakcji miedzi ze złoża nie jest liniowo skorelowany ze stopniem degradacji cząstek ( $X_S$ ) i przebiega wg daleko bardziej złożonych (nieliniowych) reguł. Przypuszczalnie spowodowane jest bardzo skomplikowaną strukturą ziaren poszczególnych minerałów w łupkach i topologią ich połączeń, oraz odmienną kinetyką degradacji różnych minerałów obecnych w ziarnach złoża. W świetle powyższego przeprowadzona analiza procesu bioługowania (korzystająca z wielkości konwersji ciała stałego  $X_S$ ), której wyniki są rozbieżne z obserwacjami procesu ekstrakcji miedzi, posiada niestety raczej akademickie znaczenie.

Kwestie mniejszej wagi – pewne zdziwienie budzą wielkości promieni hydraulicznych kanałów złoża (rzędu 1.4-1.6 mm), większe od średnic ziaren złoża, wielkości dziesiątych części mm (Tabela 19), oraz ich bardzo słaba zależność od wielkości cząstek (vide Tabela 20).

Domyślałam się co Autorka miała na myśli pisząc „bay-pass” (str. 55), ale nie jest ani polska, fonetyczna wersja wymowy tego angielskiego terminu, ani jego poprawna pisownia w j. angielskim (by-pass).

### **Wniosek końcowy**

Analiza rozprawy Pani mgr inż. Joanny A. Barańskiej upoważnia mnie do stwierdzenia, że spełnia ona wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy. Doktorantka posiadała sporą wiedzę teoretyczną, umiejętności realizacji złożonych zadań doświadczalnych, a także interpretacji

wyników. Uzyskane wyniki określają sposób i kwantyfikują ramy możliwości intensyfikacji procesu biolugowania łupków miedzionośnych, przyczyniając się do poszerzenia wiedzy na temat perspektyw wykorzystania tej metody.

**Z pełnym przekonaniem stawiam przeto wniosek o przyjęcie przedstawionej rozprawy przez Radę Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej i dopuszczenie Pani mgr inż. Joanny BARAŃSKIEJ do jej publicznej obrony.**

*Gliwice 16-08-2015*

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'J. Barańska', is written on the document.