

Szczecin, 15 kwietnia 2016

dr hab. inż. Maciej Jabłoński, prof. ZUT
Instytut Chemii i Podstaw
Ochrony Środowiska
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Krzysztofa Gibasa
z tytułem „Ługowanie siarczkowego koncentratu miedzi w natlenionych roztworach
kwasu siarkowego(VI)”
promotor pracy: dr hab. Leszek Rycerz, prof. nadzw.
promotor pomocniczy: dr hab. inż. Tomasz Chmielewski

Tematyka prac badawczych związanych z przerobem surowców naturalnych jest ciągle aktualna, ze względu na nowo odkrywane złoża, czy zmianę składu pierwiastkowego jak i fazowego pozyskiwanych surowców. Szczególną rolę w przetwarzaniu surowców naturalnych odgrywają metody hydrometalurgiczne. Do głównych zalet tych metod można zaliczyć elastyczność produkcji, potencjalnie niższe koszty ruchowe w porównaniu do metod hutniczych czy możliwość przerobu surowców o zmiennym składzie. Do wad z kolei tych metod należy dość duża liczba procesów i operacji związanych z przerobem surowców, powstawanie odpadów uciążliwych dla środowiska, operowanie roztworami o silnie korozyjnych właściwościach. Niemniej prowadzone aktualnie badania pozwalają na wyeliminowanie szeregu z tych uciążliwych metod hydrometalurgicznych. W większości metod hydrometalurgicznych najważniejszym procesem jest proces ługowania. Największym problemem związanym z tym procesem jest dobór odpowiednich warunków w celu uzyskania optymalnych wyników z punktu widzenia wydajności, bezpieczeństwa jak i jakości uzyskiwanych produktów.

Celem pracy jaki postawił sobie Doktorant było określenie przydatności i skuteczności procesu ługowania atmosferycznego jako metody odzysku miedzi i metali towarzyszących z siarczkowych surowców miedzi.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska zawiera 184 strony, 134 rysunki, 35 tabel oraz 223 pozycji literaturowych. Praca jest napisana w układzie klasycznym zawierającym wprowadzenie, część literaturową zawierającą 60 stron, podzieloną na 7 podrozdziałów, część eksperymentalną (2 podrozdziały), część zawierającą wyniki i dyskusję (12 podrozdziałów), podsumowanie i wnioski, bibliografię oraz spis rysunków i tabel.

Omówienie literatury przedmiotu jest dość obszerne i obejmuje takie zagadnienia jak opis hydrometalurgicznych technologii przetwarzania surowców miedziowych, fizykochemia oraz kinetyka procesu ługowania, budowa geologiczna złóż Legnicko - Głogowskiego Okręgu Miedziowego i koncepcje oraz możliwości przetwarzania koncentratów miedzi.

Moim zdaniem część literaturowa jest zbyt obszerna i powinna przedstawiać aktualny stan wiedzy ściśle związany z realizowaną tematyką badawczą i nie powinna zawierać opisu dobrze znanych zagadnień teoretycznych czy badawczych. Ponadto uważam, że przeniesienie

celu pracy na koniec części literaturowej byłoby bardziej czytelne w odniesieniu do aktualnego stanu wiedzy. W rozdziale 2.1 „Hydrometalurgiczne technologie przetwarzania surowców miedziowych” dobrze byłoby przedstawić zalecenia BAT (Best Available Technics) odnośnie technologii przetwarzania surowców miedziowych.

W części eksperymentalnej doktorant przedstawia bardzo zwięzłą charakterystykę badanych surowców (brak wyjaśnień stosowanych skrótów próbek oraz szerszego ich opisu) oraz bardzo zwięzły opis metod pomiarowych (brak typów i rodzajów aparatów stosowanych do badań oraz metodyki przygotowania próbek).

W części dotyczącej wyników i dyskusji doktorant przedstawił wyniki analizy elementarnej oraz fazowej próbek koncentratów miedzi, nie wyjaśniając jaką metodą ani w jaki sposób wyznaczono skład fazowy poszczególnych próbek. Ponadto zostały przedstawione wyniki pomiarów wielkości uziarnienia, wyniki badań ługowania węglanów z próbek koncentratów, wyniki badań ługowania utleniającego próbek koncentratu oraz wyniki obliczeń na podstawie przedstawionych w części literaturowej modeli kinetycznych.

W przedstawionej do recenzji pracy opis metod pomiarowych oraz metodyki wykonania pomiarów moim zdaniem jest niewystarczający i wymagałby uzupełnienia. Nieco chaotyczny opis wykonanych badań, wyrażenia żargonowe, skróty myślowe bardzo silnie utrudniały analizę pracy. Doktorant w tekście nagminnie używa pojęć i skrótów, których nie wyjaśnia lub wyjaśnienie następuje w dalszej części pracy. Szerszego omówienia wymagało by także przedstawienie analizy jakie parametry mają wpływ na przebieg poszczególnych procesów i dlaczego do badań wybrano takie, a nie inne parametry.

Autor w rozdziale 4.12 „Modele kinetyczne w procesie ługowania atmosferycznego” zastosował do obliczeń między innymi model, kurczącego się rdzenia bez zmiany powierzchni reakcji jednak w opisie literatury nie używa takiego pojęcia, można się domyślać, że chodzi o model kinetyczny uwzględniający dyfuzję przez warstwę produktów reakcji.

Obliczone parametry na podstawie modeli (brak informacji na temat metody obliczeń) nie mają jednak znaczenia fizycznego, ponieważ jak stwierdził sam autor „układ reakcyjny charakteryzuje się dużą złożonością” i dlatego stwierdzenie, że „Dzięki wyznaczeniu wartości energii aktywacji możliwe jest wyznaczenie kontroli szybkości procesu.” uważam za niewłaściwe, gdyż w tym wypadku energia aktywacji jest tylko parametrem modelu kinetycznego.

Doktorant nie definiuje w jakich warunkach prowadzone są badane procesy, izotermiczne, nieizotermiczne, izobaryczne, i w jaki sposób są one realizowane. Bardzo ważnym parametrem badanych procesów są efekty cieplne reakcji, jednak na ten temat doktorant nie udziela żadnych wyjaśnień.

Kolejnym parametrem, który może mieć wpływ na przebieg procesu jest mieszanie. Doktorant podaje tylko określoną liczbę obrotów mieszadła nie uzasadniając powodów takiego wyboru, ani nie analizując wpływu tego parametru na przebieg reakcji.

Autor jako efektywność mielenia przyjął czas trwania tego procesu. Efekt mielenia zależy nie tylko od czasu ale także od rodzaju młyna i nie zawsze po tym samym czasie

mielenia uzyskamy ten sam rozkład uziarnienia, dlatego miarą efektywności mielenia powinien być rozkład uziarnienia.

Przy analizie wpływu natężenia przepływu tlenu przez mieszaninę reakcyjną ogromne znaczenie ma powierzchnia wymiany masy i w zależności od rodzaju przepływu gazu przez warstwę roztworu otrzymamy różne współczynniki wymiany masy.

Kolejnym parametrem którego wpływ na przebieg reakcji został dość skromnie uwzględniony to rozkład uziarnienia koncentratów.

W pracy brak jest oszacowania błędów pomiarów, czy analizy statystycznej pozwalającej na głębszą analizę uzyskanych wyników.

Poniżej przedstawiam pozostałe uwagi jakie nasunęły się w trakcie czytania tekstu.

Str. 1

Lista stosowanych symboli – wskazane byłoby podanie wymiarów (jednostek) stosowanych wielkości.

Str. 17

W rozdziale 2.2 „Fizykochemiczne aspekty procesu ługowania” autor przedstawił podstawowe zależności termodynamiczne dotyczące równowagi reakcji chemicznej dostępne w każdej książce z zakresu Chemii Fizycznej, jednak wzór 2.6 dla warunków standardowych jest podany błędnie.

Str. 24 – 25

Moim zdaniem przedstawione wyjaśnienie dotyczące potencjału mieszanego jest niewystarczające. Powinna być podana pełna definicja tego parametru (z opisu wynika, że jest to wielkość związana z kinetyką, a więc nie odnosi się do warunków równowagowych).

Str. 35

Rys 2.7 i 2.8, co oznacza pojęcie „ciśnienie parcjale – 1 atm” ? (jednostki powinny być podane w układzie SI)

Str. 36

Nazewnictwo „siarka siarczkowa” chyba nie jest zgodne z ogólnie przyjętymi zasadami.

Str. 45

Przykład częstych błędów językowych „Modelowanie umożliwia również wyznaczenie parametrów niezbędnych przy projektowaniu reaktorów dla układów reakcyjnych ciała stałe-ciecz występujących.”

Str. 59

Tabela 2.8 - przedstawia skład chemiczny minerałów, dlaczego w tabeli nie podano udziałów miedzi ?

Str. 72

Parametr $Z_{\max}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – przedstawiona definicja tego parametru jest raczej niewystarczająca.

Str. 74

Doktorant stosuje oznaczenia koncentratów bez wyjaśnienia do czego się one odnoszą.

Str. 80

Doktorant pisze, że koncentraty końcowe do badań stosowano w postaci zawiesiny wodnej – wskazane byłoby podanie udziału fazy stałej w zawiesinie.

Str. 85

W jaki sposób określano udział zrostów i przerostów?

Str. 86

Wykresy 4.3, 4.5 do 4.8 - brak opisu osi. Z przedstawionych wykresów nie wynikają udziały ilościowe tylko jakościowe.

Str. 90

Autor stosuje w opisie własności koncentratów miedzi parametr d_{80} bez podania jego definicji, ani uzasadnienia. Tak samo nie wyjaśnia pojęcia „uzysk metalu”.

Str. 92

Autor stwierdza „Wydzielające się ciepło reakcji powoduje podniesienie temperatury mieszaniny reakcyjnej do około 30°C, ...”, nie wyjaśniając w jakich warunkach prowadzony jest proces, nie wyjaśniając też jakie efekty cieplne są związane z poszczególnymi procesami.

Str. 93

Autor nie wyjaśnia w jaki sposób po usunięciu węglanów z koncentratów, są przygotowywane próbki do kolejnego procesu.

Str. 95

Tabela 4.10 – jaka jest różnica pomiędzy nadawą, a próbką o zerowym czasie ługowania ?

Autor nie wspomina też o rozkładzie uziarnienia badanych próbek, nie wyjaśnia też co rozumie pod pojęciem „stosunek faz”. Pojęcie to autor definiuje na kolejnych stronach opisu jako masa fazy stałej do objętości fazy ciekłej, wydaje się, w tym wypadku, że bardziej czytelne było by podanie stosunku masy fazy stałej do masy fazy ciekłej.

Autor przy rysunkach 4.14 i 4.15 podaje szybkość mieszania, co sugeruje, że przebieg procesu zależy od intensywności mieszania, który to parametr silnie zależy od geometrii mieszadła jak i naczynia w którym prowadzony jest proces. Autor nie wyjaśnia w swojej pracy jaki jest wpływ tego parametru na proces, stosując we wszystkich doświadczeniach tę samą prędkość obrotową mieszania.

Str. 105

Podany numer rysunku 4.51 jest błędny.

Str. 109

Z przedstawionego wykresu rys. 4.34 nie wynika jasno czy optymalny stosunek faz wynosi 1:6 czy 1:8.

Str. 112

W rozdziale 4.84 przedstawiono wyniki badań przepływu tlenu przez mieszaninę reakcyjną, brak jest natomiast odpowiedzi na pytanie czy może być stosowane powietrze i jaki jest jego wpływ na przebieg reakcji.

Str. 119

Rys. 4.53 – są podane dwie krzywe o tej samej legendzie.

Str. 140

„trudności w procesach rozdzielczych (SX IX) i elektrowydziałania (EW)” – o jakie procesy chodzi i co oznaczają skróty literowe ?

Pomimo szeregu uwag krytycznych należy stwierdzić, że nasza wiedza została wzbogacona odnośnie możliwości przerobu koncentratów miedziowych metodą hydrometalurgiczną.

Do osiągnięć w przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej zaliczam przebadanie możliwości przerobu w procesie ługowania koncentratów miedzi o zmiennym składzie. Przedstawione wyniki mogą być podstawą do przeprowadzenia dalszych badań i w dalszej perspektywie opracowania technologii przerobu koncentratów miedziowych w celu uzyskania miedzi i metali towarzyszących.

Na podstawie wykonanych prac badawczych Doktorant opracował materiał do trzech publikacji opublikowanych w czasopismach zaliczanych do listy filadelfijskiej. Ponadto Doktorant jest autorem zgłoszenia patentowego oraz szeregu prezentacji na konferencjach naukowych.

Rozprawa doktorska mgr inż. Krzysztofa Gibasa w moim przekonaniu spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Krzysztofa Gibasa do dalszych etapów przewodu doktorskiego.