

Dr hab. Paweł Nowak
emerytowany profesor
Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera PAN w Krakowie

Kraków, 2016-04-21

RECENZJA

rozprawy doktorskiej, zatytułowanej „**Ługowanie siarczkowego koncentratu miedzi w natlenionych roztworach kwasu siarkowego(VI)**“, przygotowanej przez pana magistra inżyniera Krzysztofa M. Gibasa na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, pod kierunkiem promotora, pana dr hab. Leszka Rycerza, profesora Politechniki Wrocławskiej, oraz promotora pomocniczego, pana dr hab. Tomasza Chmielewskiego.

Uwagi ogólne

Recenzowana praca to zwarty tekst liczący 184 strony. Praca ilustrowana jest 135 rysunkami, dane liczbowe zamieszczone są w 22 tabelach, a spis cytowanej literatury obejmuje 217 pozycji. Na wstępie autor umieścił wykaz stosowanych symboli i skrótów, co znakomicie ułatwia czytanie tekstu – na końcu pracy, oprócz spisu literatury znajdują się spis tabel i spis rysunków.

Przedmiotem pracy jest ocena przydatności metody bezcisnieniowego ługowania w natlenionych roztworach kwasu siarkowego(VI) do przerobu koncentratów z procesu flotacji siarczkowych rud miedzi produkowanych w Zakładzie Wzbogacania Rud Lubin, KGHM „Polska Miedź” S.A. Prowadzone przez doktoranta, a przedstawione jako rozprawa doktorska badania były częścią realizowanego na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, finansowanego przez NCBiR projektu HYDRO, będącego częścią przedsięwzięcia IniTech. Zważywszy, że praca prowadzona była na uczelni technicznej wybór tematu pracy ściśle związanego z polskim przemysłem należy ocenić bardzo wysoko. Wysoko również należy ocenić fakt zaangażowania doktoranta w realizację projektu badawczego finansowanego przez NCBiR.

Badania nad ługowaniem siarczków miedzi zapoczątkowane zostały na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej już pod koniec lat sześćdziesiątych przez Niemca i Mulakową i kontynuowane przez całe grono pracowników naukowych tegoż wydziału z różnym natężeniem aż do czasów współczesnych. Prowadzono również bardzo szeroko zakrojone badania, których celem było

opracowanie hydrometalurgicznej technologii przerobu mineralnych surowców miedzi pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Niestety, pomimo rozlicznych prób, technologii hydrometalurgicznej przerobu siarczkowych rud miedzi nie udało się dotychczas wdrożyć do przemysłu. Przedstawiona do oceny praca jest wspomnianych badań kontynuacją i bardzo udanym rozwinięciem. Już na wstępie chciałbym powiedzieć, że pracę oceniam bardzo wysoko. Mam nadzieję, że będzie pierwszym rozwiązaniem, które doczeka się udanego wdrożenia do przemysłu, czego autorowi pracy, oraz pracownikom Zakładu Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej, gdzie praca ta powstała, z całego serca życzę.

Spośród licznych metod hydrometalurgicznego przerobu rud i koncentratów autor wybrał metodę ługowania natlenionymi roztworami kwasu siarkowego pod ciśnieniem atmosferycznym. Wybór ten wydaje się być optymalny. Co prawda ługowanie w roztworach chlorkowych przebiega znacznie bardziej intensywnie, ale roztwory chlorkowe są bardziej agresywne i powodują problemy z korozją aparatury a poza tym z roztworów chlorkowych nie da się wydzielać miedzi na drodze elektrolizy, co komplikuje proces. Również ługowanie ciśnieniowe zapewnia większą szybkość roztwarzania, ale stawia znacznie wyższe wymagania pod względem aparaturowym.

Badania prowadzone były w warunkach laboratoryjnych, w reaktorze o objętości 2 dm³, z użyciem koncentratów pobranych wprost z ciągu technologicznego flotacji. Uzysk miedzi na poziomie 95% po 6 godzinach ługowania to wynik bardzo dobry, należy tylko życzyć autorowi i współpracownikom, aby podobne wyniki otrzymali w warunkach przemysłowych. W warunkach przemysłowych mogą się oczywiście pojawić trudności, związane na przykład z nagromadzeniem się niepożądanych składników w roztworze ługującym, ale te zagadnienia nie wchodziły już w zakres pracy.

Praca napisana jest poprawnym językiem, aczkolwiek autor nie ustrzegł się błędów. Błędów tych nie będę wymieniał, aby nie przedłużać czasu czytania recenzji, do wiadomości autora umieściłem je na końcu jako uzupełnienie. Liczba tych błędów nie przekracza tego co spotyka się zwykle w pracach doktorskich.

Uwagi szczegółowe

Praca rozpoczyna się rozdziałem zatytułowanym „Wprowadzenie i cel pracy”. Jest to układ nieco nietypowy, sformułowanie celu pracy umieszcza się zwykle po części literaturowej, muszę jednak przyznać, że w przypadku tej pracy przyjęty przez autora układ jest uzasadniony. Literatura na temat hydrometalurgii siarczków, w tym siarczków miedzi, jest niezwykle bogata a umieszczenie celu pracy przed częścią literaturową pozwala czytającemu ocenić, czy niezbędna, ze względu na obfitość literatury

selekcja źródeł została przeprowadzona prawidłowo. Rozdział ten autor rozpoczyna bardzo krótkim przeglądem historii metalurgii ekstrakcyjnej miedzi. Dalej następuje ogólne omówienie metod hydrometalurgicznych z wyszczególnieniem ich zalet i wad. Rozdział ten kończy się sformułowaniem celu pracy. Tę część pracy pozwolę sobie uzupełnić mało znaną a nie podana przez autora informacją, iż w okresie późnego średniowiecza w okolicach Krakowa (na terenie wsi Mogiła) istniała jedna z największych w Europie hut miedzi. Huta ta nie przerabiała oczywiście rudy ze śląskich złóż, gdyż te odkryte zostały dopiero w połowie XX wieku, lecz siarczkowe rudy miedzi importowane z ówczesnych Górnych Węgier (obecnie Słowacja) oraz z okolic Tatr.

Po wprowadzeniu następuje część literaturowa. Jak już wspomniałem literatura naukowa i naukowo-techniczna na temat hydrometalurgii siarczków jest niezwykle bogata, nic więc dziwnego, że część ta ma aż 60 stron. Wybór źródeł do omówienia został przeprowadzony poprawnie, nie zauważyłem, z małymi wyjątkami, aby jakieś istotne prace zostały pominięte. Rozdział rozpoczyna się omówieniem istniejących technologii hydrometalurgicznego przerobu siarczkowych rud i miedzi i koncentratów: zarówno tych, które zostały wdrożone do przemysłu jak i takich, które zostały opracowane ale do praktycznego wdrożenia ich nigdy nie doszło. Jest to bardzo cenny, z punktu widzenia czytelnika, fragment pracy, gdyż pozwala na porównanie metody zastosowanej przez autora z innymi rozwiązaniami. Dalej następuje omówienie fizykochemicznych podstaw procesu ługowania, ze szczególnym uwzględnieniem (w postaci odrębnego podrozdziału) elektrochemicznego charakteru tego procesu. Do tego rozdziału mam następujące uwagi. Potencjał jaki przyjmuje elektroda siarczkowa w roztworach nie zawierających jonów potencjałotwórczych jest potencjałem mieszanym (korozyjnym) a jego wartość zależy od czynników przypadkowych, takich jak obecność domieszek obcych metali w minerale czy ich śladowych stężeń w roztworze i, przede wszystkim, od kinetyki reakcji elektrodowych. Autor zdaje sobie z tego sprawę, prawidłowo omawia teorię potencjału korozyjnego, ale w wielu punktach pracy traktuje taki potencjał jak gdyby był on dla danego minerału wielkością charakterystyczną. Na przykład w tabeli 2.4 potencjały rozmaitych elektrod mineralnych w roztworze kwasu siarkowego(VI) o stężeniu $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, zmierzone przez różnych autorów, podane są z dokładnością do 10 mV – bez szczegółowego podania charakterystyki minerału i warunków pomiaru dane te są mało przydatne. Druga uwaga dotyczy wpływu stechiometrii siarczku miedzi na jego właściwości półprzewodnikowe i wartość potencjału jaki elektroda wykonana z tego siarczku przyjmuje w roztworach. Ten aspekt został przez autora pominięty – zagadnienie to po raz pierwszy zostało omówione w pracy Sato z 1966 roku (Sato, M., **1966**, *Half-cell potentials of semiconductive simple binary sulfides in aqueous solution*, *Electrochim. Acta*, **11**, 361 – 373), która to praca, aczkolwiek ukazała się

przed 50 laty jest wciąż aktualna i cytowana w literaturze naukowej. Obszerne omówienie tego zagadnienia znaleźć można również w pracy Crundwella z 1988 roku (Crundwell, F.K., **1988**, *The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulfide minerals*, Hydrometallurgy, **21**,155 – 190), również przez autora niezacytowanej. Na stronie 25 autor używa symbolu k_m który definiuje jako „elektrochemiczna stała reakcji – mieszana”. Stała taka nie za bardzo ma sens, jeśli już to należałoby ją zdefiniować jako „elektrochemiczną stałą szybkości reakcji przy potencjale mieszanym”. Występujący na tej samej stronie symbol i_m definiuje autor jako „gęstość prądu mieszanego”, powinno być raczej „gęstość prądu przy potencjale mieszanym”. W następnym podrozdziale autor omawia pokrótce mechanizmy ługowania poszczególnych minerałów miedzi. Przy czytaniu tego fragmentu odczuwałem niedosyt informacji – autor praktycznie rzecz biorąc ograniczył się do podania równań stechiometrycznych opisujących omawiane procesy, co jest daleko niewystarczające do scharakteryzowania mechanizmu procesu. Natomiast bardzo obszernie i kompetentnie omówione jest zagadnienie będące przedmiotem następnego podrozdziału, mianowicie oddziaływania galwaniczne pomiędzy minerałami siarczkowymi w procesie ługowania. Autor przeszedł następnie do zagadnień mających już bezpośredni związek z przedmiotem jego badań, omawiając kolejno: ługowanie siarczkowych surowców miedzi w natlenionych roztworach kwasu siarkowego, utlenianie siarki siarczkowej w procesach ługowania i rolę żelaza w procesach ługowania. Ten fragment części literaturowej napisany jest bardzo dobrze, autor ilustruje swoje rozważanie wykresami Pourbaix, co znakomicie ułatwia śledzenie jego wywodów.

Bardzo znaczny fragment części literaturowej (11 stron) poświęcony jest kinetyce reakcji heterogenicznych w odniesieniu do procesów hydrometalurgicznych. Autor omawia rozmaite modele matematyczne, stosowane do opisu kinetyki procesu ługowania, robiąc to szczegółowo i kompetentnie.

Następnie autor przechodzi do opisu budowy geologicznej, litologii i okruszczenia złóż LGOM. Omawia szczegółowo występowanie różnych minerałów i właściwości różnych rodzajów rud miedzi, przechodząc w końcu do analizy możliwości przeróbki koncentratów z Zakładów Wzbogacania Rud KGHM „Polska Miedź” metodami hydrometalurgicznymi. Autor analizuje zmiany składu nadawy, odpadu i koncentratu na przestrzeni lat wskazując na, znane skądinąd zjawisko pogarszania się jakości nadawy spowodowane koniecznością wydobywania coraz uboższych rud. Autor wskazuje na to, iż praktycznie rzecz biorąc żaden z koncentratów flotacyjnych produkowanych w zakładach wzbogacania rud KGHM nie spełnia wymagań hutnictwa, co bardzo znacznie podnosi koszty produkcji miedzi w KGHM. Omówienie tych problemów kończy autor stwierdzeniem, iż możliwym rozwiązaniem tego problemu byłoby zastosowanie w przeróbce koncentratów flotacyjnych metod hydrometalurgicznych, zamiast metod

hutniczych i przechodzi do omówienia koncepcji Politechniki Wrocławskiej hydrometalurgicznego przetwarzania siarczkowych koncentratów i półproduktów miedzi produkowanych w KGHM „Polska Miedź” S.A. Ten podrozdział rozpoczyna autor omówieniem rozmaitych wariantów procesu hydrometalurgicznego przerobu rud miedzi, opracowanych w Politechnice Wrocławskiej na przestrzeni wielu lat a kończy przedstawieniem koncepcji technologii opracowanej w projekcie HYDRO.

Część eksperymentalna zaczyna się opisem materiału użytego w badaniach, którym były koncentraty końcowe z flotacji. W badaniach użyte zostało 5 koncentratów uzyskanych w latach od 2009 do 2013. Jak można zauważyć przeglądając tabelę 4.1 na przestrzeni zaledwie 4 lat daje się zauważyć znaczący spadek zawartości miedzi w koncentracie, z 15,85 do 12,87%. Oprócz koncentratów końcowych w badaniach użyto koncentrat nazwany przez autora „koncentratem wysokouzyskowym”. Był to koncentrat z II-go czyszczenia z I-go ciągu technologicznego. Koncentrat ten zawierał zaledwie 7,42% miedzi – zgodnie więc ze znaną zależnością pomiędzy uzyskiem a zawartością metalu (Rys. 3.1 w pracy) powinien stwarzać możliwość znaczącego zwiększenia uzysku miedzi. Dalej następuje opis stosowanej aparatury oraz metod pomiarowych i analitycznych. Mam tutaj uwagę dotyczącą stosowanej przez autora elektrody kombinowanej do pomiaru potencjału utleniająco-redukującego. Składała się ona z półogniwa wskaźnikowego Pt oraz półogniwa odniesienia Ag, AgCl | Cl⁻. Niestety, autor nie określił dokładnie składu roztworu wypełniającego półogniwo odniesienia. W przypadku roztworów silnie kwaśnych powinno się stosować półogniwo odniesienia wypełnione kwasem chlorowodorowym o stężeniu jonów wodorowych równym w przybliżeniu ich stężeniu w badanym roztworze. W przeciwnym razie na granicy roztworu badanego i roztworu wypełniającego półogniwo odniesienia wytwarza się potencjał dyfuzyjny, który w przypadku nasyconego roztworu KCl może dochodzić do kilkudziesięciu miliwoltów. Na szczęście pomiary autora miały charakter porównawczy – autor obserwował zmiany mierzonego potencjału, jego wartość absolutna miała znaczenie drugorzędne, niemniej powinien mieć świadomość tego faktu.

Rozdział „Wyniki i dyskusja” rozpoczyna się prezentacją wyników analizy chemicznej, mineralogicznej, oraz wielkości uziarnienia badanych koncentratów (podrozdziały 4.1, 4.2, 4.3). W podrozdziale „Analiza mineralogiczna koncentratu miedzi” Na stronie 83 autor pisze: „Skład mineralny i formy występowania poszczególnych minerałów we wszystkich koncentratach końcowych były do siebie bardzo zbliżone, dlatego też omówienie uzyskanych wyników badań ograniczono do wybranego koncentratu końcowego (KLA) i koncentratu wysokouzyskowego (KLW).” Nie jest jasne, czy zdanie to odnosi się jedynie do podrozdziału w którym jest umieszczone, czy też do całego rozdziału „Wyniki i dyskusja”. Z konieczności przyjąłem tę drugą możliwość, gdyż w dalszej części pracy w nagłówkach tabel i

w podpisach pod rysunkami nie ma informacji który koncentrat był przedmiotem opisanego doświadczenia. A nie jest to oczywiste, bo na przykład w tabeli 4.6 podano dane dla materiału KLC. Jeśli jest tak jak ja założyłem, to informacja taka powinna się była znaleźć wszędzie, gdyż mniej uważny czytelnik informacji na stronie 83 może nie zauważyć, a czytelnik który zagląda do pracy jedynie po to aby uzyskać wyrywkowe informacje, na jej znalezienie nie ma szans.

Druga istotna uwaga, która nasunęła mi się przy czytaniu podrozdziału „Analiza mineralogiczna koncentratu miedzi” dotyczy nazewnictwa minerałów siarczkowych miedzi. Autor używa wszędzie nazwy chalkozyn. Siarka i miedź w zakresie składów zbliżonych do Cu_2S tworzą kilka minerałów różniących się nieznacznie zawartością miedzi i praktycznie rzecz biorąc nierozróżnialnych na podstawie właściwości fizycznych (oprócz chalkozynu są to djurleit, chalkozyn tetragonalny, chalkozyn wysokotemperaturowy). Bez przeprowadzenia analizy dyfrakcyjnej nie można mieć pewności, że dany minerał jest rzeczywiście chalkozynem. Bardzo często okazy mineralne, określane nazwą chalkozyn, po przeprowadzeniu analizy dyfrakcyjnej okazują się być, na przykład, djurleitem.

Na stronie 92 autor pisze: „Nasycenie mieszaniny reakcyjnej dwutlenkiem węgla (powinno być ditlenkiem) zapewnia niski potencjał redoks roztworów...”. Sam ditlenek węgla nie wpływa na potencjał utleniająco-redukujący roztworu, powodem obniżenia potencjału jest wyparcie z roztworu tlenu w wyniku wydzielania się w mieszaninie reakcyjnej banieczek ditlenku węgla, a nie sama obecność tego ostatniego.

W podrozdziale 4.5 autor analizuje zmiany zawartości minerałów kruszcowych w procesie ługowania atmosferycznego. W tym podrozdziale mój sprzeciw wzbudziło używanie przez autora terminu „przemiana fazowa”. Na przykład na stronie 96 autor pisze: „Wzrost zawartości kowelinu w czasie do 240 minut wynikał z zachodzących przemian fazowych roztwarzanych siarczkowych minerałów miedzi (przemiana fazowa chalkozyn-kowelin).” Moim zdaniem przemianą fazową można nazwać jedynie taką przemianę, w wyniku której następuje zmiana struktury krystalicznej bez zmiany stechiometrii, na przykład przemiana dygenitu niskotemperaturowego w wysokotemperaturowy w wyniku ogrzewania. Przemiana chalkozynu w kowelin to po prostu reakcja chemiczna, zachodząca z zanikiem jednej fazy i tworzeniem się innej. Chciałbym się również odnieść do zaobserwowanych przez autora różnic w składzie koncentratu po ługowaniu nieutleniającym i ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej, a przed rozpoczęciem natleniania (strona 94). Autor zaobserwował wzrost zawartości większości minerałów, w tym wszystkich z wyjątkiem chalkozynu minerałów miedzi, co oczywiście wynika z usunięcia węglanów, natomiast zawartość chalkozynu spadła z 5,96 do 2,45%. Zdaniem autora „Oznacza to, że już podczas ogrzewania

zawiesiny koncentratu do osiągnięcia temperatury procesu ługowania atmosferycznego dochodziło do przemian fazowych minerałów kruszcowych, które w przypadku miedzi nie są związane z procesem roztwarzania siarczkowych minerałów tego metalu.” Chalkozyn nie może ulec przemianie w kowelin bez udziału procesu roztwarzania. Utleniaczem w tym procesie mogło być trójwartościowe żelazo, obecne w koncentracie w postaci amorficznych wodorotlenków o bardzo drobnym uziarnieniu, które w obecności kwasu siarkowego przeszło do roztworu. Przy ograniczonej ilości żelaza w roztworze w pierwszej kolejności roztwarzaniu uległ chalkozyn, jako minerał ulegający roztwarzaniu najłatwiej.

Następnie autor analizuje zmiany potencjału utleniająco-redukującego w mieszaninie reakcyjnej w trakcie ługowania i trudno się z nim nie zgodzić, gdy pisze: „ Pomiary potencjału redoks prowadzone w trakcie procesu ługowania są bardzo wygodnym i skutecznym sposobem kontroli procesu, pozwalającym na szybkie określenie etapu ługowania. Znajomość zmiany wartości potencjału redoks umożliwia optymalizację parametrów ługowania (w szczególności stężenia jonów żelaza(III) czy szybkości przepływu tlenu) w celu zwiększenia sumarycznej szybkości procesu.”

W następnym podrozdziale (4.7) autor przeanalizował zmiany stężenia kwasu siarkowego w mieszaninie reakcyjnej w trakcie ługowania, wyznaczając niezbędne dla prawidłowego prowadzenia procesu stężenie kwasu i jego zużycie w procesie. Jest to ważny element pracy. Nadmiernie wysokie stężenie kwasu siarkowego mogłoby spowodować spowolnienie procesu ługowania, zwłaszcza w początkowym okresie, gdy o szybkości procesu ługowania decyduje szybkość reakcji reutlenia żelaza(II) do żelaza(III) tlenem. Jak wiadomo z literatury, w tym również z przeprowadzonych w latach 80-tych ubiegłego wieku badań promotora pomocniczego, wzrost stężenia kwasu siarkowego spowalnia tę reakcję.

W podrozdziale 4.8 autor analizuje wpływ warunków prowadzenia procesu ługowania na jego przebieg, analizując kolejno wpływ następujących parametrów: temperatury, stężenia jonów żelaza, stosunku masy koncentratu do objętości roztworu (tytuł tego podrozdziału: „Wpływ stosunku faz” jest nieco mylący), natężenia przepływu tlenu oraz stężenia jonów chlorkowych. Analiza ta pozwala autorowi na określenie optymalnych warunków ługowania, należy jednak mieć świadomość, iż w warunkach przemysłowych tak wyznaczone parametry niekoniecznie muszą okazać się optymalne. Do tej części pracy nie mam żadnych uwag.

Komentarza wymaga natomiast następny podrozdział (4.9), w którym autor przedstawił wpływ modyfikacji nadawy na proces ługowania atmosferycznego koncentratu. Modyfikacja ta polegała na domieszkowaniu koncentratu, rozkładzie węglanów i flotacji odgipsowującej. Autor oczekiwał znaczącego

przyspieszenia procesu ługowania, opierając się na obserwacji, iż w wyniku ługowania nieutleniającego za pomocą kwasu siarkowego następuje bardzo skuteczne uwolnienie minerałów kruszcowych ze zrostów i przerostów z minerałami węglanowymi. Również dodatkowe domielenie powinno zaowocować zwiększoną szybkością roztwarzania, ponieważ szybkość ta powinna wzrosnąć wraz ze zmniejszeniem początkowej średnicy ziaren. W wyniku domielania w czasie 210 minut, ługowania nieutleniającego oraz flotacji odgipsowującej zawartość miedzi w koncentracie wzrosła z 15,26% do 21,98%. Można by oczekiwać, że już sam wzrost zawartości miedzi spowoduje przyspieszenie ługowania. Autor zaobserwował jednak efekt przeciwny – największą szybkość ługowania obserwował dla koncentratu surowego. Ługowanie nieutleniające i flotacja odgipsowująca znacznie obniżyły szybkość ługowania w okresie początkowych kilku godzin, a dodatkowe domielanie obniżyło tę szybkość jeszcze bardziej i to w dłuższym okresie czasu. Autor wyjaśnia ten zaskakujący efekt występowaniem oddziaływań galwanicznych w koncentracie surowym. Badany koncentrat zawierał znaczne ilości pirytu, który tworzy z innymi minerałami charakteryzującymi się dobrym przewodnictwem elektrycznym, w tym z minerałami siarczkowymi miedzi, układy galwaniczne. W wyniku powstawania takich układów roztwarzanie minerałów oddziaływujących z pirytem ulega drastycznemu przyspieszeniu. Uwolnienie minerałów siarczkowych ze zrostów mineralnych w wyniku ługowania nieutleniającego i domielania efekt ten niweluje. Moim zdaniem jest to interpretacja prawidłowa i muszę powiedzieć, że jest to jeden z najpiękniejszych przykładów występowania efektów galwanicznych w mieszaninach minerałów z jakim się kiedykolwiek spotkałem. W celu potwierdzenia tej interpretacji autor przeprowadził obszerne badania elektrochemiczne opisane w rozdziale 4.10. W rozdziale tym autor wyznaczył parametry procesów elektrochemicznych zachodzący na powierzchni elektrod mineralnych sporządzonych z minerałów występujących w badanych koncentratkach w roztworach zbliżonych składem do roztworów użytych w ługowaniu, oraz wielkości te procesy charakteryzujące, takie jak potencjały mieszane, gęstości prądowe czy potencjały jakie przyjmują elektrody mineralne po zwarcu ich z drugim minerałem i spowodowane tym prądy. Wyniki tych pomiarów w pełni potwierdziły możliwość zachodzenia efektów galwanicznych w badanych układach.

W następnym rozdziale (4.11) autor opisał ługowanie atmosferyczne koncentratu wysokouzyskowego. Autor zbadał wpływ temperatury i stężenia żelaza na szybkość ługowania tego koncentratu, uzyskując bardzo dobre rezultaty. Jest to istotny wynik, gdyż otwiera drogę do przerobu bardzo ubogich rud, z których uzyskanie koncentratów o jakości odpowiadającej wymaganiom hutnictwa jest niemożliwe.

Rozdział 4.12 poświęcony jest analizie kinetyki procesu ługowania. Do danych doświadczalnych z procesu ługowania autor dopasowywał różne modele matematyczne wiążące stopień przereagowania z czasem. Pod uwagę autor wziął następujące modele: kurczącego się ziarna, kurczącego się rdzenia bez uwzględnienia zmiany powierzchni reakcji i kurczącego się rdzenia z uwzględnieniem zmiany powierzchni reakcji. Najlepsze dopasowanie uzyskał autor dla modelu kurczącego się rdzenia bez uwzględnienia zmiany powierzchni reakcji - autor wyznaczy również energię aktywacji procesu, która wynosi $29,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Jest to wartość z pogranicza pomiędzy wartościami typowymi dla procesów kontrolowanych dyfuzyjnie i kinetycznie, co nie może dziwić, biorąc pod uwagę opisane uprzednio przez autora zależności szybkości procesu ługowania od parametrów takich jak stężenie związków żelaza w roztworze czy natężenie przepływu tlenu.

Rozdział 4.12 jest ostatnim rozdziałem opisującym przeprowadzone przez autora badania, po nim następuje rozdział „Podsumowanie i wnioski”. Rozdział ten jest napisany zwięźle i przejrzysto, a wnioski umieszczone na końcu rozdziału są całkowicie uzasadnione.

Uwagi końcowe

Pracę, jak już wspominałem, oceniam bardzo wysoko. Przedstawiony materiał doświadczalny jest bardzo obszerny i wartościowy, pomiary przeprowadzone w sposób prawidłowy, nie zauważyłem również żadnych istotnych pomyłek czy błędów w interpretacji wyników, a zasygnalizowane w recenzji zastrzeżenia mają charakter drugorzędny.

Uważam, że praca spełnia wszelkie wymogi ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami i wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie pana magistra inżyniera Krzysztofa M. Gibasa do dalszych etapów przewodu doktorskiego, a także o wyróżnienie pracy.



Uzupełnienie do recenzji rozprawy doktorskiej, zatytułowanej „Ługowanie siarczowego koncentratu miedzi w natlenionych roztworach kwasu siarkowego(VI)“, przygotowanej przez pana magistra inżyniera Krzysztofa M. Gibasa – wykaz drobnych błędów.

Strona	Jest	Powinno być
5	reagenta	reagentu
10	własności.....lotnych	lotności
15	minerałem kruszcowymi	minerałem kruszczowym
23	rodzaj półprzewodnictwa	rodzaj przewodnictwa
25	gęstość przepływu prądu	gęstość prądu
26	przyczynia się ...na	wpływa na
30	pirytu	pirytem
37	form siarki	form siarki
40	(mogą	mogą
42	FeSO_4^- albo $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^+$	FeSO_4^+ albo $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$
42	reakcjami	reakcji
45	linia 15 od dołu – niedokończone zdanie	
61	tenantyl	tennantyt
68	węgiel organiczny i inne metale ???	
74, rys. 3.1	przemysłowego	przemysłowego
77	liganda	ligandu
83	byłby	były
92	koncentrował się	koncentrowały się
93	tabela 4.14	tabela 4.10
97	zwieszenie	zwiększenie
105	4.51	4.30
106	Stężenie jonów żelaza o wartości	Stężenie jonów żelaza
106	4.31	4.32
108	arsen nie jest metalem	
114	Wpływ jonów chlorkowych na	Wpływ jonów chlorkowych
116	linia 3 od góry	niezrozumiałe zdanie
119, rys. 4.53	i po modyfikacji	i koncentratu końcowego po modyfikacji
121, tab. 4.13	koncentratu modyfikacji	koncentratu po modyfikacji
124	apostrof przed końcówką deklinacyjną w nazwiskach stawia się tylko wtedy, gdy nazwisko kończy się samogłoską (powinno być Murra a nie Murr'a)	
138	dm ³	dm ³
154	chlorowych	chlorkowych
175	w wykazie rysunków brak jest rys. 4.1	