

**dr hab. inż. Jerzy Łabaj, prof. nzw. Pol. Śl.**  
Katedra Metalurgii Ekstrakcyjnej i Ochrony Środowiska  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii  
Politechnika Śląska  
Ul. Krasińskiego 8  
40-019 Katowice

Katowice, 9.05.2018r.

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Piwowońskiej  
pt.: „Synteza krystalicznego skorodytu metodą beciśnieniową”  
pod kierunkiem: Promotora: Dr hab. inż. Stanisława Pietrzyka, prof. AGH.**

**Wykonana na zlecenie Rady Wydziału Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-  
Hutniczej w Krakowie**

Tematyka opiniowanej pracy doktorskiej dotyczy istotnego zagadnienia związanego z określeniem możliwości wychwycenia i utylizacji arsenu w trakcie pirometalurgicznego procesu otrzymywania miedzi.

Proces usuwania arsenu prowadzony jest na etapie przygotowania koncentratów poprzez przeprowadzenie arsenu do stopu żelazowo-arsenowego. Ze względu na mające wejść w życie przepisy dotyczące zaostżenia parametrów związanych z emisją metali do środowiska dotychczasowy sposób może okazać się niewystarczający. Stosowane na świecie rozwiązania idące w kierunku otrzymania krystalicznego skorodytu mogą okazać się aktualnie najlepszym rozwiązaniem, które może znaleźć zastosowanie w rodzimym przemyśle miedziowym.

Szczególne znaczenie może odgrywać technologia wytwarzania krystalicznego skorodytu w warunkach atmosferycznych w temperaturze poniżej 100°C. Warunkiem uzyskania pożądanego produktu jest zastosowanie jedno lub wieloetapowej syntezy w środowisku kwaśnym w temperaturze 90-95°C, przy utrzymaniu arsenu na plus piątym stopniu utlenienia a żelaza na plus trzecim. Obniżenie zawartości arsenu w strumieniu odpadów powstających przy produkcji miedzi przekłada się w bezpośredni sposób na aspekt ekologiczny oraz koszty otrzymywania miedzi. Przedstawione w literaturze dane wskazują, że spośród znanych związków chemicznych arsenu najbardziej stabilnym z punktu widzenia środowiskowego jest skorodyt. Z tego względu wszelkie działania badawcze mające na celu określenie parametrów



procesu krystalizacji skorodytu mają uzasadnienie. Poznanie kinetyki procesu oraz określenie wpływu parametrów tj. temperatura, udział molowy reagentów powinno przyczynić się do zaproponowania i zaimplementowania rozwiązań, mających zastosowanie w skali przemysłowej.

Recenzowana rozprawa doktorska ma typowy układ dla tego rodzaju prac i logicznie prowadzi przez tok rozumowania autorki. Praca zawiera się na 183 stronach, w 12 rozdziałach w których umieszczono 81 rysunków i 43 tabele. Integralną część pracy stanowi suplement stanowiący dodatek, w którym zostały zawarte obliczenia rozkładów form równowagowych reagentów oraz wykaz rysunków i tabel. Spis literatury zawiera 164 pozycje, z czego jedna jest współautorstwa Doktorantki. Na wstępie pracy Doktorantka scharakteryzowała w sposób syntetyczny wydzielenie arsenu w przemyśle metalurgicznym oraz właściwości związków arsenu. Przegląd aktualnej literatury, zawiera szczegółowy opis dotychczasowego stanu wiedzy w tym obszarze. Dokonując podsumowania części literaturowej pracy stwierdza, że najbardziej efektywne metody usuwania arsenu wymagają łączenia kilku metod tj.: wytrącanie, koagulacji/flokulacji, adsorpcji, wymiany jonowej i metod membranowych. Konkludując Doktorantka stwierdza, że brak jest danych literaturowych, które byłyby podstawą aplikacji technologii syntezy skorodytu z materiałów powstających podczas metalurgicznej przeróbki polskich koncentratów miedzionośnych.

Przegląd literaturowy kończy się sformułowaniem Celem i zakresem pracy. Dodatkowo w drugim akapicie tego rozdziału została sformułowana hipoteza badawcza, która brzmi: „Możliwe jest związanie, a tym samym unieszkodliwienie arsenu obecnego w roztworach wodnych w formie trwałego i trudno rozpuszczalnego związku chemicznego – skorodytu – pozwalające na jego bezpieczne składowanie”.

Jako cel zostało przyjęte określenie warunków wytrącania skorodytu w skali laboratoryjnej, a w szczególności określenie wpływu parametrów tj.: temperatura, czas reakcji, stosunek stężeń molowych Fe(III) do As(V), ilości wprowadzanych dodatków krystalizacji, stężenie początkowe jonów As(V) oraz Cu(II).

W pracy również zaplanowano weryfikację uzyskanych wyników laboratoryjnych w próbie cyklicznej i następnie w próbie ćwierć technicznej.

Do zrealizowania sformułowanego celu Doktorantka przyjęła i zrealizowała merytorycznie szeroki i ambitny zakres pracy o wartości poznawczej i praktycznej, bazujący na nowoczesnych metodach badań procesów wytrącania skorodytu krystalicznego metodą bezciśnieniową.



W punkcie 8.2, Autorka przedstawiła aparaturę badawczą stosowaną przy realizacji pracy. W skład, której wchodzi reaktor laboratoryjny do wytrącania krystalicznego skorodytu o objętości roboczej ok. 2dm<sup>3</sup>. Reaktor o pojemności ok.100 dm<sup>3</sup> do badań w skali ćwierć technicznej oraz szereg zaawansowanych urządzeń stosowanych do analizy uzyskanych związków tj.: do oznaczania składu chemicznego spektrometr Solar S4 firmy ThermoElemental, piknometr gazowy AccuPyc 1330 firmy Micromeritics do pomiaru gęstości właściwej osadów FeAsO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, aparat Gemini 2360 firmy Micromeritics do pomiaru powierzchni właściwej oraz objętości porów, aparat Analysette22 Nano Tec firmy Fritsch Aparat do pomiaru rozkładu ziarnowego w zależności od właściwości próbki na mokro lub na sucho, dyfraktometr rentgenowski XRD 7 firmy Seifert-FPM do badania składu fazowego próbek wytworzonych preparatów, przy zastosowaniu promieniowania charakterystycznego Co K<sub>α</sub> oraz filtr Fe, mikroskop skaningowy Leo Gemini 1525 do badań mikro i makroskopowych próbek skorodytu.

Rozdziały 9 i 10 zawierają wyniki badań i ich interpretację. W rozdziale 11 Autorka przedstawiła Dyskusję wyników badań, która jest bardzo ważnym elementem dysertacji naukowych, w których przedstawiona zostaje umiejętność interpretacji wyników oraz sposobu ich uogólnienia. W rozdziale 12 przedstawiono wnioski. Zakres tematyczny przytoczonej literatury jest właściwy dla realizacji pracy, a przeprowadzona analiza źródeł jest wyczerpująca.

Praca odznacza się bardzo starannym opracowaniem redakcyjnym, oryginalnym materiałem faktograficznym przedstawionym w bardzo czytelnej formie w postaci tabelaryzowanej i graficznej. Rozprawa jest napisana poprawnym językiem. Stosowana terminologia techniczna nie budzi zastrzeżeń. Stronę edycyjną charakteryzuje wysoki poziom techniczny i logiczny układ treści. Doktorantka na wstępie pracy zamieściła stosowane symbole i oznaczenia, które ułatwiają zrozumienie treści.

W swojej recenzji odniosę się do poszczególnych rozdziałów pracy osobno. Zapoznając się z częścią literaturową pracy muszę stwierdzić, że Autorka dokonała dogłębnej analizy metod usuwania arsenu z półproduktów i odpadów metalurgicznych oraz określiła metody otrzymywania skorodytu i jego stabilności termodynamicznej i rozpuszczalności. Omówione zostały metody: membranowa, sorpcyjna, ekstrakcji rozpuszczalnikowej, redukcji ciśnieniowej wodorem, koagulacyjna, wtrąceniowa i solidyfikacji.



Analizując część badawczą pracy należy stwierdzić, że Doktorantka zaproponowała, przedstawiony w sposób jasny i czytelny, cenny materiał doświadczalny, poszerzający dane literaturowe dotyczące możliwości syntezy skorodytu metodą bezciśnieniową. Omówiony w pracy zakres badań obejmował:

- określenie parametrów procesowych w skali laboratoryjnej
- weryfikację warunków strącania skorodytu w próbie cyklicznej
- weryfikację warunków wytrącania skorodytu w próbie ćwierć technicznej.

Podstawową zaletą pracy jest kompleksowe podejście do rozwiązania przedstawionego problemu łączące badania kinetyki syntezy skorodytu, analizę produktów pod kątem składu chemicznego, składu fazowego, badań makro i mikroskopowych, gęstości właściwej, rozkładu ziarnowego oraz weryfikację uzyskanych wyników w skali ćwierć technicznej. Praca ma zatem walory poznawcze jak i aplikacyjne z zakresu optymalizacji prowadzonego w reaktorze bezciśnieniowym procesu syntezy skorodytu z przemysłowego roztworu zawierającego arsen.

Stwierdzam, że Doktorantka wykazała się bardzo dobrym rozeznaniem w zakresie rozprawy umiejętnie wykorzystując swoją wiedzę z zakresu prowadzenia badań syntezy skorodytu - oddające złożone warunki procesu odarsenowania przemysłowych roztworów pochodzących z procesów otrzymywania miedzi. Mgr inż. Justyna Piwowońska zrealizowała szeroki, jasno zaprezentowany program badań, opanowała w bardzo dobrym stopniu specjalistyczne metody badawcze, umiała je właściwie zastosować, a uzyskane wyniki poprawnie zinterpretować i w sposób przekonujący opracować wnioski wynikające z pracy.

Oprócz niewątpliwych zalet, rozprawa zawiera pewne elementy, które powinny być wyjaśnione przez Doktorantkę w trakcie obrony:

- str 3, ust. 6 od góry: proszę wyjaśnić co kryje się pod pojęciem „...pomiaru kinetyczne...” ponieważ kinetyka procesu jest określana na podstawie zmian parametrów układu w czasie.
- str. 17, ust. 14 od dołu, jest „...i temperaturę poniżej 170°C, ...” jest to mało precyzyjne określenie dla określonej wartości temperatury.
- Str. 19, ust. 4 od dołu, brak oznaczenia stopnia utlenienia baru.
- Str. 22, ust. 4 od góry, stosownie określenia „ciśnienie otoczenia” jest niewłaściwe powinno być ciśnienie atmosferyczne w przypadku stosowania układu otwartego.



- Str. 22, ust. 6 od dołu, wyjaśnienia wymaga „....przy ciśnieniu 10 atm O<sub>2</sub> ...” czy chodzi tutaj o ciśnienie parcjalne tlenu?
- Str. 23, ust. 6 wers od góry, w pracy używana jest jednostka objętości dm<sup>3</sup> a w tym przypadku podano litry
- Str. 25, rys 5.2, jakość rysunku odbiega od pozostałych zamieszczonych w pracy (słabo widoczne osie x i y)
- uwaga: w przypadku cytowania, po kolei, wielu pozycji literaturowych – uzasadnione jest aby zapisać pierwszą i ostatnią pozycję rozdzieloną myślnikiem (str. 31)
- uwaga: pkt. 5.2.7 – ponieważ badania dotyczą cieczy, tytuł powinien brzmieć „... roztworów pochodzących z procesów przemysłowych”
- uwaga: str. 34, ust 15 od dołu, jest: 1,5 ppm, który ma stanowić średnią z wartości od 0,5 do 2,2 ppm – proste przeliczenie wskazuje, że średnia to 1,35ppm
- str. 35, pkt 5.3 Stabilność termodynamiczna i rozpuszczalności skorodytu: proszę o wyjaśnienie stwierdzenia: „Badania termodynamiczne ....” proszę o wskazanie jakie badania termodynamiczne były prowadzone.
- Str. 36, ust. 7 od dołu; proszę o zweryfikowanie wartości entalpii swobodnej tworzenia o wartości -12769,1 kJ/mol czy to jest wartość rzeczywista.
- Str. 39, rys. 5.13 – opis rysunku: jest „iżynieria...” powinno być inżynieria.
- Str. 53, pkt. 8.3 Metodyka pomiarowa; proszę o przedstawienie informacji dotyczącej uczestniczenia Doktorantki w projektowaniu lub wykonaniu stosowanej w badaniach aparatury oraz czy i w jakim zakresie Doktorantka realizowała badania przedstawione w rozprawie doktorskiej
- Str. 57, rozdział 9 Synteza skorodytu .... Ust 2 od dołu: „Szczegóły obliczeń zamieszczono w załączniku A” – proszę o wyjaśnienie z jakich narzędzi korzystano przy realizacji tych obliczeń.
- Str. 61, 62 – rys. 9.3 i 9.4 – przedstawione dane w formie graficzne na rysunku wskazują na stosunkowo duże odchylenia. Czy w pracy stosowano analizę błędów, jeśli tak to jakiego rzędu są to błędy.
- Uwaga: rysunki przedstawiające morfologię (np. 9.7) stanowią jedynie zobrazowanie jak wgląda osad skorodytu – nie pozwalają natomiast na przeprowadzenie analizy ze względu na zbyt duże podobieństwo analizowanych materiałów.
- Uwaga: str. 74, rys. 9.14a – przedstawia zależność stężenia od czasu. Przede wszystkim w znakomitej większości prac badających kinetykę procesu najczęściej



przedstawia się jako logarytm ilorazu stężenia uzyskanego po czasie  $t$  do stężenia początkowego. Pozwala to w sposób uogólniony odnieść się do zachodzących zmian w układzie. Podobnie jeżeli odnosimy się do czasu trwania procesu to możemy mówić o zachodzących zmianach a nie o zależności parametru od czasu.

- Str. 76, ust. 5 od dołu – proszę o wyjaśnienie zawartego stwierdzenia, że „liniowa zależność  $\ln(CAs(V))=f(\text{czas})$  wskazuje, że jest to reakcja drugiego rzędu...” Na jakiej podstawie został wysnuty taki wniosek. Jak się ma zależność liniowa  $Y$  w funkcji czasu do określenia reakcji dwucząsteczkowej?
- Str. 78, tab. 9.9 – wymiar stałej szybkości, jest  $M$ , a powinno być  $m$
- str. 135, ust. 1 od góry, jest: „...poprawiło wymywalność..” proszę o wyjaśnienie co to stwierdzenie oznacza w świetle badań
- uwaga: str. 144, ust. 3 od góry: w pracy naukowej posługujemy się urządzeniami i badamy przy wykorzystaniu urządzenia (jest „... wykonane pod mikroskopem”)
- str. 144, ust. 3 od dołu: należy wyjaśnić jakim błędem statystycznym jest obarczony wynik po 6 pomiarze i wynik po 17 pomiarze.
- Str. 145, ust. 4 od góry: należy wyjaśnić dlaczego na poprzedniej stronie odnoszono się do 6 pomiaru, natomiast w tym miejscu odniesienie jest do 3 pomiaru.
- Uwaga: str. 146 pkt. 12 Wnioski – generalnie przy podawaniu wartości liczbowych należałoby w nawiasie przytoczyć numer tabeli bądź rysunku gdzie dane te można zweryfikować
- Str. 150, bibliografia, poz. 5, jest: „...Problem...” powinno być: „...Problemy”
- Str. 150, bibliografia, poz. 6, brak daty skorzystania z odnośnika internetowego
- Str. 152, bibliografia, poz. 24 jest: „...Guzicki S.” powinno być „...Gizicki S.”
- Uwaga: str. 165, Dodatek A – brak oznaczeń równań utrudnia ich przywoływanie
- Str. 175, Spis rysunków: niewłaściwie opisany rysunek 2.2.

Ponadto drobne uwagi edycyjne, które zostały odnotowane w tekście rozprawy nie obniżają wartości merytorycznej pracy i uważam je za mało istotne niewymagające wyjaśnień.

## 5 Wniosek końcowy

Podsumowując moją opinię pragnę stwierdzić, że zadanie naukowe jakie sobie postawiła do wykonania Autorka rozprawy jest trudne ze względu na konieczność

przeprowadzania skomplikowanych eksperymentów oraz wykonania szeregu badań właściwości uzyskanego związku w postaci krystalicznego skorodytu.

Wykazała się przy tym bardzo dobrą wiedzą z zakresu chemii fizycznej oraz hydrometalurgii. Praca zawiera obszerny zakres badań o charakterze poznawczym jak i utylitarnym zmierzającym do zaproponowania optymalnych warunków pozwalających na intensyfikację i optymalizację procesu odarsenowania przemysłowych roztworów z produkcji miedzi.

Dokonując ostatecznie oceny pracy doktorskiej mgr inż. Justyny Piwowońskiej stwierdzam z pełnym przekonaniem, że spełnia ona warunki „Ustawy o stopniach naukowych oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” dlatego wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

