



Politechnika Wrocławska

Dr hab. inż. Tomasz Chmielewski  
Politechnika Wrocławska  
Wydział Chemiczny  
Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Justyny Piwowońskiej

### pt. **Synteza krystalicznego skorodytu metodą bezciśnieniową**

Promotor: dr hab. inż. Stanisław Pietrzyk, prof. AGH

Podstawą opracowania recenzji jest uchwała Rady Wydziału Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie z dnia 28 marca 2018 r.

Praca doktorska mgr inż. Justyny Piwowońskiej została zrealizowana w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach i przedstawiona do obrony na Wydziale Metali Nieżelaznych AGH w Krakowie. Promotorem pracy jest dr hab. inż. Stanisław Pietrzyk, prof. AGH.

Wydzielanie arsenu w postaci skorodytu z obiegów metalurgicznych jest poważnym problemem wielu koncernów, w tym szczególnie producentów miedzi. Od wielu lat na świecie obserwuje się systematyczne pogarszanie się jakości surowców metalonośnych oraz kurczenie się ich zasobów. Rośnie również koncentracja składników toksycznych (w tym zwłaszcza arsenu) w rudach i koncentratkach miedzi, co zmusza producentów tego metalu do poszukiwania skutecznych metod eliminowania lub znacznego ograniczania emisji do środowiska tego pierwiastka występującego w postaci lotnej oraz odpadów ciekłych. Na szczególną uwagę zasługują metody zmierzające do separacji i stabilizacji arsenu w postaci stałej, bezpiecznej do składowania jako odpad o niskiej rozpuszczalności. Należy do nich skorodyt ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), a zwłaszcza jego postać krystaliczna - uważany za najbardziej bezpieczny arsenonośny materiał do składowania. Konieczność separacji arsenu z obiegów metalurgicznych wynika z ograniczonej możliwości zastosowania arsenu i jego związków, czego powodem jest jego toksyczność.

W przeszłości jednym z głównych zastosowań arsenu było wytwarzanie kwasu arsenowego stosowanego w preparatach chromianowanych środków konserwujących arsenku miedzi (CCA) do obróbki ciśnieniowej tarcicy stosowanej głównie w pomieszczeniach niemieszkalnych. Niestety, w 2017 r. tylko trzy firmy produkowały konserwanty CCA w Stanach Zjednoczonych. Amunicja używana przez wojsko jest utwardzana przez dodanie mniej niż 1% meta-



licznego arsenu, a siatki w akumulatorach ołowiowo-kwasowych są wzmocnione przez dodanie metalicznego arsenu. Arsen stosowany jest też jako składnik stopowy w produkcji łożysk w celu zwiększenia ich odporności na ścieranie.

Związki arsenu stosowano w przeszłości w herbicydach insektycydach. Arsen o wysokiej czystości (99,9999%) został wykorzystany do produkcji półprzewodników (arsenek galu-GaAs), w ogniwach słonecznych, i telekomunikacji. Arsen był również wykorzystywany w specjalistycznych materiałach optycznych z selenem i germanem. Arsenku indu-galu (InGaAs) używa się w urządzeniach do krótkofalowej technologii podczerwieni. Zastosowanie arsenu jest jednak znacznie mniejsze w porównaniu z jego światową produkcją (37 tys. ton wg. danych USGS), stąd działania naukowców koncentrują się głównie na problemie ograniczenia jego oddziaływania na środowisko.

O skali problemu zagrożenia arsenem świadczy fakt, że tylko w odpadach wytworzonych w krajowych hutach KGHM znajduje się ok. 2 500 ton arsenu rocznie. Podobne problemy występują u wszystkich światowych producentów miedzi. Można prognozować, że problemy powstawania odpadów arsenowych w przemyśle miedziowym będą miały tendencję wzrostową, ze względu na rosnące zapotrzebowanie na miedź i rosnącą koncentrację arsenu w rudach, przy jednoczesnym zmniejszaniu się ilości zasobów surowcowych. Przykładowo, w 2016 roku, globalna produkcja miedzi wyniosła 19,4 mln ton. Powoduje to, że do przetwarzania kierowane są surowce, o coraz większej zawartości arsenu (aktualnie, większość przerabianych surowców zawiera około 0,1% arsenu, jednak prognozy przewidują, że w najbliższych latach zajdzie konieczność przerabiania koncentratów miedziowych o zawartości arsenu powyżej 1%.

Ilość arsenu generowanego przez przemysł wielokrotnie przewyższa zapotrzebowanie na ten pierwiastek. Zapotrzebowanie na arsen systematycznie maleje z powodu wprowadzania coraz bardziej zaostrzonych przepisów ochrony środowiska. Istnieje ogromna dysproporcja pomiędzy wytwarzaniem a zapotrzebowaniem na arsen, dlatego też duża ilość arsenu generowanego w procesach metalurgicznych musi, z przyczyn ekologicznych, być usunięta jako odpad spełniający wymagania coraz ostrzejszych przepisów.

Dotychczasowe sposoby usuwania arsenu z koncentratów miedziowych w hutach KGHM opierały się na syntezie arsenianu(V) wapnia lub na przeprowadzaniu arsenu do stopu żelazowo-arsenowego (tzw. "szpejzy"). Z analiz skuteczności obu procesów, obecnie stosowanych w polskim przemyśle miedziowym wynika, że mogą one okazać się niewystarczające i co ważne, niedopuszczalne ze względu na wzrost restrykcyjności przepisów dotyczących ochrony środowiska. Obecnie, skutecznym rozwiązaniem problemu separacji i stabilizacji arsenu wydzielanego z obiegów technologicznych metalurgii, nad którym pracują m.in. firmy takie jak EcoMetales i Dow, jest technologia oparta na wytrącaniu krystalicznego skorodytu ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). To najbardziej stabilny chemicznie materiał, o dużej gęstości i wysokiej zawartości arsenu (>30%) i o znikomej wymywalności As do środowiska, łatwy do składowania jako bezpieczny odpad a jego wytwarzanie wymaga obecność i niewielkiej ilości żelaza.

Krystaliczny skorodyt, który może stanowić bezpieczny do składowania odpad arseno-nośny, może być wytworzony zarówno w warunkach hydrotermalnych (w reaktorze ciśnieniowym), w temperaturze ok. 160°C („hydrothermal scorodite”), jak też w warunkach atmosferycznych, w temperaturze poniżej 100°C („atmospheric scorodite”). W syntezie skorodytu wykorzystuje się arsen i żelazo zawarte w odpadach i/lub dostarcza się do wytrącania dodatkowych ilości żelaza tak, by osiągnąć stechiometryczną proporcję Fe(III) do As(V) w procesie wy-



trącania. Synteza krystalicznego skorodytu, zarówno w warunkach atmosferycznych jak i ciśnieniowych wymaga szczegółowych badań dla określenia optymalnych parametrów procesu oraz właściwego wskazania węzła technologicznego, z którego pobierany jest materiał arsenonośny do syntezy i wydzielania skorodytu. Oceniana praca doktorska spełnia te wymagania i dostarcza cennych informacji o charakterze aplikacyjnym.

Obecność arsenu w koncentratkach miedzi produkowanych w zakładach wzbogacania rud KGHM Polska Miedź S.A. stwarza poważne problemy techniczne i ekologiczne w trakcie złożonego procesu technologicznego produkcji Cu. Jednym z najważniejszych jest konieczność utrzymywania na ściśle wyznaczonym poziomie zawartości As w anodach miedzianych poddawanych elektrorafinacji, aby nie dopuścić do nadmiernej koncentracji tego metalu w elektrolicie, a w konsekwencji w produkcie końcowym - w katodach. Wymusza to stosowanie w operacji rafinacji ogniowej odpowiednich procedur, zmierzających do przeprowadzenia arsenu do żużła. Niektóre związki arsenu (siarczki, tlenki) są łatwopalne, w konsekwencji czego znaczne ich ilości odnajdujemy w niemal wszystkich pyłach i gazach procesowych w postaci skondensowanej i w fazie gazowej. Wymusza to konieczność chłodzenia gazu i stosowania wysoko skutecznych technik odpylania (filtry workowe, intensywne odpylacze mokre).

Szacuje się, że ok. 2 500 ton arsenu wprowadzane jest do obiegu technologicznego hut miedzi KGHM w postaci koncentratów flotacyjnych. Właściwości chemiczne tego pierwiastka powodują, że jest on obecny w obiegach technologicznych produkcji miedzi zarówno w postaci form lotnych (gazy, pyły) jak i rozpuszczalnych w wodzie (roztwory odpadowe, ścieki). Jak pokazały liczne badania oddziaływania arsenu na środowisko wokół hut KGHM problem ten nasila się wraz z systematycznym pogarszaniem się jakości rud miedzi eksploatowanych ze złóż LGOM.

Niekorzystne skutki obecności arsenu w surowcach miedzi KGHM stały się szczególnie odczuwalne po modernizacji technologii w hucie miedzi Głogów z technologii szybowej na technologię zawiesinową Outotec (flash smelting). Norma stężenia arsenu to 6 ng na metr sześcienny powietrza. W 2016 r. średnia dla Głogowa wyniosła 12,6 ng, natomiast w 2017 r. osiągnęła już poziom 30,23 ng – wynika z danych Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska we Wrocławiu. Szybki wzrost emisji arsenu zanotowano mimo uruchomienia przed rokiem w Hucie Miedzi Głogów pieca zawiesinowego, największego i jednego z najnowocześniejszych na świecie. Można więc uznać, że eliminacja lub przynajmniej znaczne ograniczenie emisji arsenu z obiegów technologicznych produkcji miedzi jest obecnie problemem strategicznym dla polskiego koncernu.

Brak społecznej akceptacji dla wysokiej emisji toksycznego arsenu z obiegów hut może stać się przyczyną oporu społecznego, a jego możliwym skutkiem konieczność znacznego ograniczenia produkcji w hutach KGHM. Potrzebne są zatem technologie, które złagodzą by problem arsenu przez wyprowadzenie tego pierwiastka z obiegów w postaci bezpiecznych do składowania form chemicznych, np. skorodytu. Niestety, brak było dotychczas prac oraz związanych z nimi danych empirycznych, które byłyby podstawą aplikacji tej technologii do syntezy skorodytu z rzeczywistych materiałów arsenonośnych powstających podczas metalurgicznej przeróbki polskich, flotacyjnych koncentratów miedzi w hutach KGHM.

Praca doktorska mgr inż. Justyny Piwowońskiej zawiera łącznie 192 strony tekstu, w tym 43 tabele, 81 rysunków, 164 pozycje literaturowe związane z problemem wydzielania i separacji arsenu z obiegów hutniczych i z roztworów.



Praca została formalnie podzielona na 3 części, obejmujące: przegląd literaturowy, wyniki badań oraz dodatki. Części zostały dalej podzielone na rozdziały w sposób, który ułatwia czytanie pracy, umożliwia logiczne i łatwe zrozumienie jej treści, uzyskanych wyników i istoty realizowanych celów. Obszerny przegląd literaturowy zajmuje 41 stron tekstu. W poszczególnych rozdziałach przeglądu literaturowego szczegółowo omówione zostały znane dotychczas sposoby usuwania arsenu z roztworów syntetycznych oraz półproduktów i odpadów metalurgicznych, scharakteryzowane zostały właściwości krystalicznego skorodytu jako ekologicznie bezpiecznego materiału do składowania, przeanalizowane znane dotychczas sposoby wydzielania skorodytu w warunkach hydrotermalnych i atmosferycznych. Tym ostatnim Doktorantka poświęciła najwięcej miejsca i wskazała najważniejsze parametry wpływające na właściwości otrzymywanych osadów skorodytu, amorficznych i krystalicznych, różniących się znacząco rozpuszczalnością.

W oparciu o dostępne dane literaturowe Doktorantka wyznaczyła diagramy określające wpływ temperatury i pH na udział form równowagowych reagentów – arsenu i żelaza. Znajomość tych danych pozwoliła uzyskać informację o chemicznej formie reagentów oraz o rodzaju produktu, którego można się spodziewać w wyniku przebiegu reakcji wytrącania skorodytu. Szczegóły obliczeń diagramów równowagowych form reagentów zostały umieszczone w części III Dodatki.

Bardzo czytelnie i poprawnie sformułowane zostały cele pracy, a ich osiągnięcie Doktorantka potwierdziła uzyskanymi wynikami i zaproponowaną koncepcją technologii.

W części pracy poświęconej badaniom własnym Doktorantki opisana została szczegółowo procedura wykonanych doświadczeń i aparatura stosowana w badaniach, zarówno w skali laboratoryjnej jak i w skali powiększonej – cyklicznej i ćwierćtechnicznej, realizowanej w reaktorze o objętości 100 dm<sup>3</sup>. Możliwość korzystania z aparatury do badań w różnej skali stanowi znaczącą zaletę pracy. Wykonane badania w skali ćwierćtechnicznej uważam za najbardziej istotny i najbardziej wartościowy element pracy. Pozwoliły one bowiem na pozytywną weryfikację wyników badań realizowanych w skali laboratoryjnej i stały się podstawą do przedstawienia koncepcji technologii separacji arsenu w formie krystalicznego skorodytu z obiegów metalurgicznych KGHM. Ten aspekt użyteczny pracy uważam za najbardziej cenny i bardzo istotny w dokonaniach Doktorantki.

Zarówno arsen(III), jak i arsen(V) są dobrze rozpuszczalne w wodzie; jednak arsen(III) jest bardziej toksyczny i rozpuszczalny niż As(V). Arsen(V) natomiast ma większą tendencję do wytrącania się z roztworu w postaci arsenianów(V). Wytrącony arsenian(V) metalu ma postać  $M_n(AsO_4)_m \cdot H_2O$ , a jego trwałość zależy od kationów użytych do jego otrzymania i warunków wytrącania (temperatura, pH i potencjał redoks (Eh)).

Uwalnianie arsenu z fazy stałej do środowiska, zależy w dużej mierze od jego zawartości w osadzie skorodytu, pH i potencjału redoks (Eh) środowiska. Doktorantka trafnie posłużyła się diagramami równowagowymi Eh-pH dla wyjaśnienia tej właściwości arsenu. Zanieczyszczenie arsenem stanowi poważny problem ze względu na jego rozpuszczalność w szerokim zakresie pH i Eh. To istotna, ale i negatywna dla wpływu na środowisko, właściwość tego pierwiastka występującego jako zanieczyszczenie w rudach metali, zwłaszcza w rudach miedzi.



Przedstawiony w pracy doktorskiej, szczegółowy przegląd literatury związanej z tematyką pracy, wykonany został bardzo starannie. Jest on źródłem bardzo wielu istotnych wiadomości na temat zasady wyboru metod wydzielenia arsenu z różnych środowisk: ze ścieków przemysłowych, roztworów odpadowych, wód naturalnych oraz stałych półproduktów i odpadów przemysłowych. Autorzy omawianych prac zgodnie podkreślają, że nie udało się dotychczas opracować metody skutecznej separacji arsenu z obiegu hutniczych, mającej referencje technologiczne, ekologiczne i jednocześnie wykazującej uzasadnienie ekonomiczne. Aby podnieść skuteczność usuwania arsenu z roztworów wodnych, bądź odpadów przemysłowych, często praktykowane jest łączenie kilku metod.

W ocenianej pracy doktorskiej Autorce udało się połączyć cele poznawcze oraz ogromnie istotne cele użytkowe tzn. zaproponować założenia technologiczne metody separacji arsenu z obiegu technologicznych KGHM. Osiągnięto to głównie dzięki słusznie przyjętej i bardzo dobrze w pracy zrealizowanej zasadzie weryfikowania wyników badań laboratoryjnych na drodze prób w skali powiększonej – cyklicznej i ćwierćtechnicznej. W tym zakresie praca Pani mgr inż. Justyny Piwowońskiej jest dobrym przykładem do naśladowania.

Praca doktorska Pani mgr inż. Justyny Piwowońskiej dobrze wpisuje się w zapotrzebowanie na ten rodzaj badań, wykorzystuje bowiem realny półprodukt arsenonośny wytwarzany w hucie podczas operacji odmiedziowania elektrolitu porafinacyjnego.

Pani mgr inż. Justyna Piwowska sformułowała następującą hipotezę badawczą, z której wynika istotny aspekt użytkowy jej pracy doktorskiej: ***Możliwe jest związanie, a tym samym unieszkodliwienie, arsenu obecnego w roztworach wodnych w formie trwałego i trudnorozpuszczalnego związku chemicznego - skorodytu – pozwalające na jego bezpieczne składowanie.***

W pracy doktorskiej pani mgr inż. Justyny Piwowońskiej podjęto skuteczną próbę uzasadnienia tej hipotezy przez określenie wpływu najważniejszych parametrów: temperatury, czasu reakcji, stosunku stężeń molowych Fe(III)/As(V), początkowego stężenia reagentów (arsenu(V), żelaza(III), miedzi(II)), obecności i ilości dodatku zarodków krystalizacji na przebieg syntezy krystalicznego skorodytu i jego wymywalności. Doktorantka przyjęła słuszne założenie, że wydzielenie krystalicznego skorodytu w procesie przemysłowym powinno być poprzedzone wskazaniem węzłów, w których następuje koncentrowanie się tego pierwiastka. Dlatego właściwie jako materiał do badań wytypowała stały półprodukt (Cu-As) powstający podczas odmiedziowania zużytego elektrolitu porafinacyjnego.

Proces wytrącania skorodytu w skali laboratoryjnej prowadzono w termostатовanym reaktorze o pojemności 2 dm<sup>3</sup> w temperaturach w zakresie od 20 do 98°C. Reaktor był wyposażony w specjalnej konstrukcji mieszadło, zapewniające natlenienie mieszaniny reakcyjnej. Badania wykazały, że użycie kryształków skorodytu jako materiału do zarodkowania jego krystalicznego osadu jest bardzo korzystne zarówno dla wzrostu szybkości procesu jak i jego wydajności czyli stopnia usunięcia arsenu z roztworu. Wybór procedury eksperymentalnej uważam za słuszną i gwarantującą osiągnięcie założonych celów badawczych.

Próbki skorodytu otrzymane w trakcie eksperymentów poddawano wielu różnym badaniom właściwości otrzymywanego osadu, tj. analizie ziarnowej przy użyciu aparatu Analysette22 NanoTec firmy Fritsch, analizie fazowej (identyfikacji postaci skorodytu) za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego XRD 7 firmy Seifert-FPM oraz analizie gęstości właściwej i powierzchni właściwej osadów skorodytu. Do charakteryzowania mikro- i makroskopowych właściwości wytrącanego materiału używano mikroskopu skaningowego Leo Gemini 1525. Duży



wybór nowoczesnej aparatury badawczej stosowanej w realizacji pracy doktorskiej należy uznać za właściwy i gwarantujący uzyskanie bardzo dokładnych i ważnych wyników, niezbędnych do oceny wpływu różnych parametrów badanego procesu na strukturę, uziarnienie, powierzchnię właściwą, morfologię i wymywalność otrzymywanych osadów skorodytu.

Wykonano również systematyczne testy stabilności (wymywalności) otrzymanego produktu dla oceny ekologicznego zagrożenia podczas składowania wytrąconego skorodytu jako bezpiecznego odpadu. Otrzymane wyniki badań wraz z eksperymentami w skali ćwierć-technicznej oraz dyskusja wyników, stanowią podstawę do opracowania technologii syntezy skorodytu, jako procesu możliwego do implementacji przemysłowej w warunkach hut KGHM.

W celu weryfikacji przyjętej w pracy hipotezy oraz dla określenia optymalnych warunków powstawania krystalicznego skorodytu w roztworach wodnych, zakres pracy obejmował:

1. Określenie warunków wytrącania skorodytu w skali laboratoryjnej, a w szczególności wyznaczenie wpływu takich parametrów jak:

- temperatura,
- czas reakcji,
- stosunek stężeń molowych Fe(III) do As(V),
- ilość dodatku zarodków krystalizacji,
- stężenie początkowe As(V) i Cu(II),

na możliwość syntezy krystalicznego skorodytu, jakość osadu (morfologia, struktura, powierzchnia właściwa) oraz jego trwałość (wymywalność).

2. Doświadczalną weryfikację warunków wytrącania skorodytu w próbie cyklicznej.

3. Doświadczalną weryfikację warunków wytrącania skorodytu w próbie ćwierć-technicznej.

Sposób prowadzenia badań, otrzymane wyniki doświadczalne oraz wynikające z nich wnioski przedstawiono czytelnie w kolejnych rozdziałach pracy.

Przeprowadzone badania wpływu wybranych parametrów na syntezę krystalicznego skorodytu, dostarczyły cennych danych empirycznych opisujących przebieg reakcji wytrącania arsenianu(V) żelaza(III) przy ciśnieniu atmosferycznym. Na podstawie tych danych oraz przeprowadzonej dyskusji można uznać, że następujące wnioski stanowią najważniejsze argumenty przy ostatecznym wyborze optymalnych warunków syntezy krystalicznego skorodytu, który może spełnić założone wymagania jako odpad:

1. Analiza diagramów przedstawiających udział form równowagowych reagentów (specjacji), wyznaczonych przez Doktorantkę wskazuje, że w warunkach pH panujących podczas syntezy skorodytu, wraz ze wzrostem temperatury ulegają zmianie udziały, jak również formy chemiczne, żelaza(III). Formy chemiczne arsenianów pozostają takie same ( $H_3AsO_4$  i  $H_2AsO_4^-$ ) a udziały tych form zmieniają się nieznacznie.
2. Wzrost temperatury reakcji syntezy skorodytu w zakresie od 40 do 95°C, prowadzonej bez dodatku zarodków krystalizacji, powoduje znaczący wzrost wydajności syntezy skorodytu z 3 do 89%. W tym zakresie temperatur następuje również korzystna zmiana struktury arsenianu(V) żelaza(III). Krystaliczny skorodyt uzyskano dopiero w temperaturze 95°C, ale stanowił on tylko 7% całkowitej masy osadu. Uzyskany osad charakteryzował się jednak zbyt wysoką wymywalnością A równą 66 mg/kg.



3. Proces krystalizacji skorodytu prowadzony w zakresie temperatur od 40 do 95°C, w obecności zarodków krystalizacji, gwarantował znaczny wzrost wydajności wytrącania skorodytu odpowiednio z 68 do 98%. Równocześnie, w produktach wytrącania wzrasta udział krystalicznego skorodytu w uzyskanym osadzie z 63% w temperaturze 40°C do 100% w temperaturze 95°C. Skorodyt uzyskany w temperaturze 95°C posiada najlepszą stabilność (najniższą wymywalność  $A = 1,0$  mg/kg), która kwalifikuje go jako materiał bezpieczny do składowania na składowisku odpadów innych niż obojętne i niebezpieczne (2,0 mg/kg As).
4. W wyniku badań kinetycznych stwierdzono, że reakcja syntezy skorodytu ma charakter autokatalityczny. Dla przyjętych parametrów procesu (temperatura – 95°C,  $C_{0,As} = 14,99$  g/dm<sup>3</sup>, masa zarodków krystalizacji 60 g/dm<sup>3</sup>, czas reakcji – 7 h,  $C_{0,Cu} = 18,2$  g/dm<sup>3</sup>), powstawanie skorodytu jest limitowane przez reakcję dwucząsteczkową arsenianów(V) ze związkami żelaza(III).
5. Wydłużenie czasu prowadzenia reakcji syntezy skorodytu z 1 do 10 h, skutkuje wzrostem wydajności syntezy skorodytu z 77% do 98%. Wydłużenie czasu reakcji powoduje również korzystną zmianę struktury arsenianu(V) żelaza(III). Udział krystalicznego skorodytu w otrzymywanym osadzie znacząco wzrasta wraz z wydłużeniem czasu reakcji z 63% po 1 h do 100% po 6, 7 i 10 h. Skorodyt uzyskany po czasie 7 h lub więcej, charakteryzuje się bardzo niską wymywalnością na poziomie  $A = \sim 1,0$  mg/kg.
6. Krystalizacja skorodytu prowadzona w warunkach zmiennego stosunku stężeń molowych Fe(III) do As(V) od 1:1 do 2:1, prowadzi ze wzrostem tego stosunku, do spadku wydajności wytrącania skorodytu z 99% do 73%. Krystaliczny skorodyt w całym zakresie stosunku stężeń molowych Fe(III) do As(V) stanowił 100% całkowitej masy osadu. Osady o najniższej wymywalności  $A = \sim 1,0$  mg/kg uzyskano przy niższych – dla badanego zakresu - stosunkach stężeń molowych Fe(III) do As(V) (od 1:1 do 1,3:1).
7. Wzrost dodatku zarodków krystalizacji od 0 do 240 g/dm<sup>3</sup>, powoduje wzrost wydajności syntezy skorodytu z 89 do 97%. W badanym zakresie wartości tego parametru zaobserwowano zmianę struktury arsenianu(V) żelaza(III). Udział krystalicznego skorodytu wraz ze zwiększeniem masy dodanych zarodków wzrasta z 7% bez ich obecności, do 100% przy dodatku zarodków wynoszącym 60 g/dm<sup>3</sup> i więcej. Najbardziej trwałe osady skorodytu (wymywalność  $A = \sim 1,0$  mg/kg) uzyskiwano przy dodatku od 60 do 240 g/dm<sup>3</sup> zarodków krystalizacji.
8. Badania wpływu początkowego stężenia arsenu(V) w roztworze w zakresie od 5 do 40 g/dm<sup>3</sup> wykazały brak wpływu tego parametru na wydajność syntezy skorodytu. W całym badanym zakresie pozostawała ona na stałym poziomie wynoszącym ponad 90%. Uzyskany skorodyt w każdym przypadku stanowił 100% całkowitej masy osadu. Wartość wymywalności  $A$  otrzymanych osadów, zawierała się w zakresie od 0,8 do 2,7 mg/kg.
9. Nie stwierdzono również wpływu obecności jonów miedzi(II) w roztworze w zakresie od 10 do 50 g/dm<sup>3</sup> na przebieg syntezy skorodytu. We wszystkich badaniach uzyskano wydajność wytrącania skorodytu na poziomie ponad 96%. Skorodyt otrzymany w całym zakresie zmienności badanego parametru składał się w 100% z fazy krystalicznej. Uzyskano stabilne osady skorodytu o wymywalności  $A$  zawierającej się w przedziale od 1,0 do 2,4 mg/kg.



10. W procesie syntezy skorodytu prowadzonym w układzie cyklicznym (17-krotny zawrót kryształów do kolejnej operacji syntezy), uzyskano wydajność procesu syntezy skorodytu na stałym poziomie wynoszącej około 95%. Otrzymane osady skorodytu składały się w całości z fazy krystalicznej o wymywalności  $A = 0,95$  mg/kg.
11. Synteza skorodytu prowadzona w skali ćwierć-technicznej wykazała, że możliwe jest przeniesienie wyników otrzymanych w skali laboratoryjnej na skalę powiększoną. W procesie tym uzyskano wydajność syntezy skorodytu na poziomie 99%. Otrzymany skorodyt składał się w całości z fazy krystalicznej (100%) i charakteryzował się bardzo niską wymywalnością  $A < 1,0$  mg/kg.

W oparciu o sformułowane szczegółowe wnioski na podstawie na podstawie wykonanych badań laboratoryjnych syntezy krystalicznego skorodytu, zweryfikowanych następnie w skali powiększonej Doktorantka mogła stwierdzić, że proces syntezy skorodytu powinien być prowadzony w następujących, optymalnych warunkach:

- temperatura –  $95^{\circ}\text{C}$ ,
- czas reakcji – powyżej 6 h,
- stosunek stężeń molowych Fe(III) do As(V) – 1,3:1,
- ilość zarodków krystalizacji – powyżej  $40\text{ g/dm}^3$ ,
- początkowe stężenie As(V) – powyżej  $5\text{ g/dm}^3$ .

Takie, optymalne parametry procesu, pozwalają uzyskać bardzo dobrze wykrystalizowany skorodyt o parametrach komórki elementarnej sieci krystalicznej  $a(\text{\AA}) = 8,93$ ,  $b(\text{\AA}) = 10,03$ ,  $c(\text{\AA}) = 10,26$ , oraz bardzo niskiej wymywalności arsenu ( $\leq 1$  mg/kg), Uzyskane w pracy właściwości osadów skorodytu w pełni zgadzają się z danymi literaturowymi opisującymi podobne badania innych autorów.

Wyniki dotychczasowych badań Doktorantki zostały opublikowane w wiodącym w Polsce czasopiśmie *Rudy i Metale Nieżelazne* oraz zaprezentowane w formie referatów konferencyjnych, w tym podczas IV Międzynarodowej Konferencji: „Metale towarzyszące w przemyśle metali nieżelaznych” w 2016 roku we Wrocławiu. Gorąco namawiam p. mgr inż. Justynę Piwonońską do opublikowania bardzo wartościowych wyników jej pracy w uznanym czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym.

Choć praca została napisana bardzo starannie i czytelnie to Doktorantce nie udało się uniknąć drobnych błędów lub pomyłek, które muszą wytknąć:

1. W kilku miejscach tekstu pracy można znaleźć terminy, które mają charakter potoczny.
2. Na str.7 w podpisie pod rysunkiem 2.1 użyto terminu „schemat Eh-pH” zamiast poprawnego „diagram Eh-pH”. Uwaga dotyczy także rysunków 2.2 i 2.3.
3. Na str.7 do opisu właściwości osadu skorodytu zastosowano sformułowania „wysoco nierozpuszczalny”, co uważam za niepoprawne określenie potoczne. Powinno być „trudnorozpuszczalny
4. Na stronie 9. Doktorantka podaje wiadomość, że zawartość ołowiu w koncentratkach produkowanych w zakładach wzbogacania rud KGHM sięga 3%. Według dostępnych danych zawartość tego metalu przekroczyła poziom 3%, by osiągnąć prawie 5%.
5. Użycie stężenia normalnego kwasu 1N na stronie 22 uważam za potknięcie Doktorantki, bowiem tzw. stężenia normalne są już historyczną przeszłością w chemii.



6. Użycie formy „spowalnia kinetykę” na stronie 26 jest niepoprawne. Forma „obniża szybkość reakcji” byłoby bardziej właściwe.
7. Diagramy analiz fazowych XRD są w niektórych przypadkach mało czytelne, np. pokazane na rys. 8.2.
8. Znaczna liczba diagramów fazowych zaprezentowanych w pracy mogła być ograniczona przez podsumowanie badań XRD w formie tabel, jak to wykonano dla innych badań wytrącanego osadu.
9. Doktorantka używa terminu „aglomeracja” w opisie mechanizmu wzrostu rozmiaru kryształów wytrącanego osadu skorodytu. Wydaje mi się, że bardziej adekwatnym byłoby określenie „agregacja”.
10. Przedstawione w rozdziale 9. diagramy równowagowe stężeń form jonowych arsenu(V) i żelaza(III) w funkcji pH uznane zostały w pracy jako „obliczenia termodynamiczne”. Zarówno diagramy jak i procedura obliczeniowa omówiona w dodatku na str. 165 nie wykazują jednak użycia w obliczeniach danych termodynamicznych.
11. Podczas prezentacji wyników badań w formie graficznej Doktorantka przedstawiła je jako punkty pomiarowe bez uwzględnienia linii odpowiadającej zależności (rys. 9.3, 9.4 i dalsze). Nie bardzo rozumiem intencje i sugeruję rozważenie połączenia punktów lub dopasowanie ich do odpowiedniej krzywej.
12. Na rys.9.16 przedstawiono zależność parametru Y w funkcji czasu reakcji. Brak jest jednak wyjaśnienia znaczenia tego parametru w podpisie pod rysunkiem lub w opisie osi na wykresie.
13. Zawarte w III części pracy na str. 167 reakcje jonów żelaza(III) nie są reakcjami dysocjacji lecz hydrolizy.

Przedstawione uwagi nie zmieniają mojej generalnej, pozytywnej opinii o recenzowanej pracy doktorskiej, którą oceniam wysoko.

### **Wniosek końcowy**

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Justyny Piwowońskiej jest pracą obszerną, dojrzałą, która wnosi istotne wartości poznawcze poszerzające wiedzę z zakresu badań dotyczących separacji arsenu z obiegów metalurgicznych w postaci bezpiecznego do składowania skorodytu krystalicznego.

Doktorantka wykazała się umiejętnością samodzielnego planowania i wykonywania trudnych, licznych eksperymentów. Zastosowała wiele wzajemnie uzupełniających się metod badawczych obejmujących fazową identyfikację krystalicznego skorodytu oraz jego właściwości istotnych z punktu widzenia oddziaływania na środowisko. Osiągnęła założony cel badań, w tym szczególnie cel użyteczny, jakim jest koncepcja technologii możliwej do zastosowania w polskim przemyśle miedziowym. Stąd też recenzowaną pracę oceniam bardzo pozytywnie.



Badania wykonane przez Doktorantkę są unikalnymi w skali kraju, ponieważ brak jest instytucji badawczych lub naukowych, poza IMN w Gliwicach, które podjęłyby się bardzo trudnych i czasochłonnych badań o bardzo dużym znaczeniu dla ograniczenia oddziaływania na środowisko arsenu znajdującego się w obiegach technologicznych produkcji miedzi.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Justyny Piwońskiej pt. "Synteza krystalicznego skorodytu metodą bezciśnieniową" spełnia wymagania formalne i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim (ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki - Dz. U. Nr 65, poz. 595 oraz Rozporządzenie Prezesa Rady Ministrów z dnia 15 stycznia 2004 r. w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych – Dz. U. Nr 65, poz. 596, z późniejszymi zmianami). Wnoszę zatem do Rady Wydziału Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie o dopuszczenie mgr inż. Justyny Piwońskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę zarówno poznawcze jak i praktyczne wysokie walory pracy stawiam też wniosek o jej wyróżnienie.

