

REZENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Huberta Makuły

„Odzysk barytu z osadów powstałych w wyniku zrzutu wód dołowych wzbogaconych w rad”

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska jest pracą pisemną w rozumieniu ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. Warszawa, 24 października 2024 r. Poz. 1571). Powstała w Głównym Instytucie Górnictwa – Państwowym Instytucie Badawczym pod kierunkiem dr hab. Bogusława Michalika, prof. GIG-PIB. Promotorem pomocniczym jest dr inż. Krzysztof Wierchowski.

Formalna strona rozprawy nie budzi zastrzeżeń i odpowiada wymogom określonym w Ustawie.

Charakterystyka rozprawy¹

Rozprawa liczy 136 stron wraz z fotografiami, rysunkami, tabelami i wykresami. Spis literatury cytowanej w Rozprawie obejmuje 185 pozycji. Rozprawę uzupełniają załączniki w postaci tabel zawierających wyniki flotacji odwróconej z wykorzystaniem różnych odczynników. Mimo obszernych rozmiarów rozprawa jest napisana zwięźle i merytorycznie.

Rozprawa zaopatrzona jest w kilkustronicowe streszczenia w języku polskim i angielskim. Rozdziały wstępne stanowiące 34 % rozprawy w udany sposób wprowadzają czytelnika w przedmiot i problemy rozprawy. Zawierają ogólne i zwięźle podane wiadomości o barycie i jego zastosowaniach, krystalochemii barytu, złożach tego minerału, zasobów i produkcji barytu, jako minerału krytycznego. W tej części brakuje podstawowych informacji o strukturze barytu, mającej zasadnicze znaczenie dla zrozumienia podstawień kationów w tym mineralu. Przykładowo, na stronie 19 autor podaje promień jonowy Ba^{2+} 1,36 Å odpowiadający koordynacji oktaedrycznej. Tymczasem należało przywołać promień 1,61 Å właściwy dla struktury barytu, w której jon Ba otoczony jest przez 12 jonów tlenu (cf. *Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in*

¹ Uwagi w tej części recenzji oznaczone czcionką 10 nie służą ocenie Rozprawy, lecz podane są do wiadomości autora z myślą o ich ewentualnym wykorzystaniu w czasie przygotowania rozprawy do druku.

halides and chalcogenides. Acta Crystallogr. Sect. A 1976, 32, 751–767). Rzecz jasna, uwaga ta dotyczy też innych kationów podstawiających bar w barycie.

Rozdział zatytułowany „geochemia i diadochia metali w barycie” lepiej było zatytułować „krystalochemia barytu”. Geochemia opisuje obieg i zachowanie się pierwiastków chemicznych w systemach ziemskich, podczas gdy autor omawia zagadnienia krystalochemiczne.

W kolejnych rozdziałach wstępnych autor omawia wody złóż węgla kamiennego, jako potencjalne źródło barytu. Kładzie nacisk na stężenie promieniotwórcze radu w tych wodach, jako pierwiastka współwytrącającego się z barem, czemu poświęca kolejny rozdział o powstawaniu osadów wytrąconych z wód złożowych. Omawia potencjalne zagrożenie radiacyjne powodowane przez wzbogacone w rad wody złożowe i wytrącone z nich osady. Osady wytrącone z zawierających rad wód kopalnianych zaliczane są do kategorii naturalnie występujących materiałów promieniotwórczych, dlatego autor przywołuje przepisy prawne dotyczące postępowania z takimi materiałami w kontekście przeprowadzonych przez niego badań.

Omawiając źródła radu w wodach kopalnianych GZW należałoby wspomnieć mineralogiczne źródła jego prekursorów, czyli uranu i toru w skałach przywęglowych i przerostach mineralnych w węglu (np. Pluta i inni, 2012). Na stronie 26 drugie zdanie rozpoczyna się od „Różnice takie stały się podstawą...” Jakie różnice?

Przy omawianiu wód złożowych bogatych w bar na stronie 27 wkradł się lapsus. Autor przedstawiając duże stężenie chlorku baru (z błędnie napisanym wzorem BaCl zamiast BaCl_2 ; błąd powtórzony jest na stronie 28), pisze o „wysokiej zawartości w/w minerału” w wodzie. Oczywiście, chlorek baru nie jest minerałem, tylko rozpuszczalną solą baru.

Na stronie 29 błędnie zapisano wzór radiobarytu. Powinno być $(\text{Ba}, \text{Ra})(\text{SO}_4)_2$.

Rozdziały wstępne stanowią wprowadzenie do rozdziału zatytułowanego Teza (str. 40), w którym autor uzasadnia podjęcie przez niego badań racjami ekonomicznymi (odzysk użytecznych minerałów, tj. barytu, kwarcu i minerałów ilastych), a przede wszystkim zagrożeniem radiologicznym stwarzanym przez bogate w rad osady z osadników kopalnianych. Autor wskazuje, że pozyskany koncentrat barytu wzbogacony w rad-226 mógłby znaleźć zastosowanie do ekstrakcji tego izotopu w celu otrzymywania krótkożyłowego izotopu radu-223 do produkcji radiofarmaceutyków.

Kolejny obszerny rozdział (str. 41 do 57) przedstawia metody wzbogacania barytu z akcentem na flotację, jako metodę najpowszechniej stosowaną ze względu na jej skuteczność w odniesieniu do barytu. Autor wskazuje, że wstępnie dokonywał separacji barytu z osadów z osadnika metodami grawitacyjnymi, lecz nie przyniosły zadowalających wyników. Zatem skupienie się na flotacji było jak najbardziej uzasadnione. Autor pokrótce przypomniał teoretyczne podstawy flotacji oraz dokonał przeglądu sposobów flotacji barytu

opisanych w literaturze przedmiotu. Przedstawił też zasadę wzbogacania fizycznego z zastosowaniem wirówek. Zastosował jeden z rodzajów wirówek (Bahco) w swojej pracy w celach porównawczych z flotacją.

Na stronie 50 autorowi zdarzył się lapsus. Omawiając depresory wymienia szkło wodne, jako przykład substancji organicznej, co oczywiście jest nieprawdziwe, gdyż szkło wodne jest substancją nieorganiczną.

Wyniki badań własnych autor zaprezentował w części badawczej rozprawy poczynając od strony 59 w logicznej sekwencji. Na wstępie przedstawił: lokalizację miejsc pobrania 3 prób osadów z osadnika na terenie KWK Jankowice, udziały 7 frakcji ziarnowych w tych próbach (łącznie 21 próbek), metody badań, wyniki rentgenowskiej dyfrakcyjnej analizy proszkowej ilościowej składu mineralnego poszczególnych frakcji ziarnowych próbek osadu uzyskane metodą Rietvelde, skład chemiczny tych próbek uzyskany z pomocą fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej oraz wyniki pomiarów radiometrycznych stężeń promieniotwórczych 3 izotopów radu (o liczbach masowych 226, 228, 224). Następnie omówił skład mineralny, chemiczny, również w mikroobszarze, materiału poddanego testom flotacji.

Rozważając zawartość manganu i żelaza przedstawioną w tabeli 10, wydaje się że substancją amorficzną, o której mowa na stronie 64 są tlenowodorotlenki żelaza domieszkowane manganem lub z manganem zaadsorbowanym na ich powierzchni.

Dla lepszego zobrazowania wyników analiz przedstawionych w tabeli 11 (str. 66) wskazane byłoby sporządzenie wykresu wiążącego ze sobą stężenie promieniotwórcze z poszczególnymi frakcjami ziarnowymi.

Wzór barytu strontowego w tabeli 12 napisany jest błędnie. Należało kationy ująć w nawias okrągły, a pomiędzy nimi wstawić przecinek. Wzór napisany w obecnej postaci sugeruje dwie pozycje kationowe w barycie, co nie jest prawdą i prowadzi do niezbilansowania ładunków elektrycznych jonów.

Zasadniczą część prezentacji badań własnych stanowią wyniki testów: flotacji bezpośredniej z wykorzystaniem 12 kolektorów i zmiennym pH, flotacji bezpośredniej z zastosowaniem kolektorów w konfiguracji z depresorem, flotacji odwróconej oraz flotacji czyszczących koncentratów barytu i kwarcu. Autor przedstawił też wyniki wzbogacania barytu z zastosowaniem wirówki Bahco wraz z pomiarami stężeń promieniotwórczych izotopów radu w nadawie i produktach wzbogacania. Ponadto wykonał eksperyment polegający na ługowaniu nuklidów radu z wykorzystaniem określonego surfaktantu dowodząc, iż nie jest skutecznym środkiem ługującym.

W rozdziale 6 zatytułowanym „Analiza skuteczności wdrożenia metody wzbogacania barytu z osadów”, autor przedstawił wyniki badań składu mineralnego i chemicznego 20 próbek pobranych z całego osadnika wód dołowych. Pozwoliło mu to na oszacowanie ilości barytu, jaki mógłby być odzyskany z osadu o wielkości ziaren mniejszych od 0,2 mm, jeśliby

zastosować flotację bezpośrednią i flotację odwróconą. Powstały koncentrat kwarcu o małej zawartości barytu poddał analizie radiometrycznej stwierdzając ciągle duże stężenie promieniotwórcze izotopów radu. Mimo to, postuluje wykorzystanie koncentratu kwarcowego, np. w budownictwie pod określonymi warunkami.

Rozprawę wieńczy rozdział Podsumowanie, który moim zdaniem mógłby być zatytułowany Podsumowanie i wnioski oddając jego treść.

Przedstawiony powyżej układ treści Rozprawy jest właściwy rozprawom naukowym, logicznie oddając tok rozumowania, postępowania i wnioskowania autora. Rozprawa napisana jest poprawnie pod względem językowym. Nieliczne literówki i stylistyczne nieprawidłowości w rodzaju pierwszego zdania na str.17, nie rzutują na pozytywny odbiór warstwy językowej rozprawy, choć nieco razi używanie terminu „skład mineralogiczny” zamiast „skład mineralny”. W konkluzji stwierdzam, że autor opanował bardzo dobrze klarowny styl tekstu naukowego, czyniąc odbiór jego Rozprawy czytelnym i zrozumiałym. Przeprowadzone analizy i testy są bardzo dobrze udokumentowane z jednym wyjątkiem, o którym niżej, a tezy i wnioski dobrze uzasadnione.

Ocena merytoryczna rozprawy

Na wstępie należy podnieść istotność podjętego w Rozprawie problemu badawczego. Odzysk barytu traktowanego jako surowiec krytyczny, połączony z redukcją radiotoksyczności osadów wytrąconych z wód dołowych jest ważny zarówno z gospodarczego punktu widzenia, jak i ochrony radiologicznej. Starania o opłacalny odzysk barytu z odpadów wydobywczych czynione są w wielu krajach świata. W tym kontekście rozprawa mgr inż. Huberta Makuły wpisuje się w aktualne badania mieszczące się w nurcie światowym. Jej nowatorstwo polega, m.in. na tym, że dotychczas nie prowadzono badań nad odzyskaniem barytu z osadników w kopalniach węgla kamiennego.

Celem badawczym sformułowanym przez autora było opracowanie metod optymalnego pozyskiwania barytu z polimineralnych osadów zgromadzonych w osadnikach wód dołowych. Postawił i eksperymentalnie zweryfikował dwie tezy: (1) możliwe jest pozyskanie barytu z podwyższoną zawartością radu z osadu stosując flotację bezpośrednią odpowiednio konfigurując odczynniki i parametry procesu; (2) w koncentratkach z małą ilością barytu możliwe jest jego usunięcie z osadu metodą flotacji odwróconej prowadząc do uzyskania dużej ilości kwarcu i minerałów ilastych w celu ich dalszego wykorzystania, a przy okazji odzyskując odpadowy baryt.

Podejście metodologiczne i metody badawcze zastosowane w rozprawie do weryfikacji powyższych tez, zostały właściwie i celowo dobrane poczynawszy od mineralogicznej i radiometrycznej charakterystyki materiału badawczego (nadawy) po testy flotacji oraz inne metody wzbogacania minerałów.

Jedyne istotne zastrzeżenie recenzenta, nie rzutujące wszakże na całościową opinię o rozprawie, budzi brak wyjaśnienia, w jaki sposób autor ilościowo określił zawartość barytu strontowego w relacji do barytu. O ile obecność barytu strontowego w osadzie została udokumentowana obserwacjami z pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej z pomiarami składu chemicznego w mikroobszarze i w związku z tym nie budzi wątpliwości, to wyniki ilościowej dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej próbek osadu przeznaczonych do testów flotacji przedstawione w tabeli 12 (str. 69) wymagają komentarza. Tym bardziej, że w tabeli 8 przedstawiającej ilościowy skład mineralny oznaczony metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej proszkowej wymieniony jest tylko baryt, bez wskazania barytu strontowego. Również na dyfraktogramie nadawy w testach flotacji (rysunek 17) widoczne są i podpisane piki barytu. Zważywszy na małe różnice w rozmiarach komórek elementarnych barytu i barytu strontowego, a w konsekwencji nieduże, choć mierzalne różnice w odległościach między płaszczyznami atomowymi, powstaje pytanie i prośba o wyjaśnienie w trakcie obrony rozprawy doktorskiej w jaki sposób autor zastosował metodę Rietvelda do ilościowego określenia barytu i barytu strontowego oraz dlaczego nie uczynił tego dla innych badanych próbek przedstawionych w tabeli 8?

Abstrahując od powyższej uwagi uznaję, że wyniki badań uzyskane przez autora są interesujące zarówno w aspekcie poznawczym, jak i aplikacyjnym. Tym samym warte są rozpowszechnienia poprzez publikację w czasopiśmie o obiegu międzynarodowym. Dotyczy to zwłaszcza badań nad uzyskaniem koncentratów barytowych.

Na podkreślenie zasługuje zwłaszcza szczegółowe i rzetelne przedstawienie wielowariantowych kilkuset testów flotacji (różne odczynniki i zmienne pH) bardzo dobrze udokumentowane danymi liczbowymi i wykresami. Z tym wiąże się najważniejsze osiągnięcie autora, jakim jest eksperymentalne udowodnienie większej skuteczności flotacji odwróconej w odzyskiwaniu barytu, a przy okazji także kwarcu, w porównaniu z pozostałymi testowanymi metodami. Masa barytu odzyskanego metodą flotacji odwróconej jest ponad dwukrotnie większa od koncentratu uzyskanego metodą flotacji bezpośredniej. Znaczącą poprawę efektywności flotacji uzyskał poprzez zastosowanie dodatkowo tzw. flotacji czyszczącej. Tym samym rozwiązał istotny problem naukowy z implikacjami gospodarczymi i środowiskowymi, jakim jest optymalizacja procesu odzyskania barytu z osadników wód

dołowych kopalni węgla kamiennego również w celu zmniejszenia stężenia promieniotwórczego radu w tych osadach.

Rozpatrując możliwość zastosowania flotacji odwróconej na skalę przemysłową oszacował objętość osadów w badanym osadniku KWK Jankowice na ponad 200 tys. m³ przy średniej zawartości barytu w osadzie ok. 20%. Bazując na własnych wynikach testów flotacji obliczył, że poddając flotacji odwróconej z zastosowaniem określonego kolektora frakcję tych osadów o rozmiarach ziaren mniejszych od 2 mm można uzyskać ok. 106 tysięcy ton barytu (str 133-134). Są to wyniki zachęcające do zastosowania metody w praktyce gospodarczej. Autor słusznie wnioskuje ze swoich badań, iż korzystniejsze byłoby skupienie się i kontynuacja badań nad flotacją kwarcu w celu uzyskania koncentratu kwarcowego o jak najmniejszej zawartości barytu, a tym samym o jak najmniejszym stężeniu promieniotwórczym radu, docelowo poniżej 1 kBq/kg, aby móc ten koncentrat wykorzystać, np. jako dodatek do materiałów budowlanych.

Także szereg innych obserwacji i badań wykonanych w trakcie przygotowania rozprawy zasługuje na uznanie. Na przykład, stwierdzenie przez autora dwóch chemicznie odrębnych odmian barytu, strontowego i „normalnego”, w osadzie z osadnika wód dołowych, potwierdzające nieco wcześniejsze obserwacje czeskich badaczy w czeskiej części GZW. Autor potwierdził także znany już krystalochemiczny związek radu z barem. Wskazał jednak przy tym na wyraźny wzrost ilości barytu, a tym samym i stężenia promieniotwórczego radu wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów ziaren osadu.

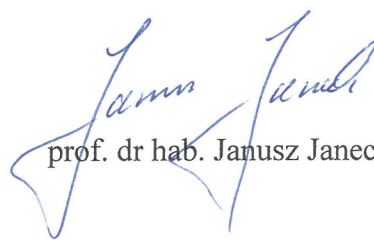
Podsumowanie

Rozdziały wstępne Rozprawy, podejście metodologiczne, tok postępowania w eksperymentach nad wzbogacaniem koncentratów mineralnych, interpretacja i dyskusja wyników badań oraz sposób ich przedstawienia przez autora przekonują mnie, że ma on umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych, dysponując przy tym odpowiednią wiedzą teoretyczną oraz opanowaniem metod i warsztatu naukowego potrzebnego do rozwiązywania problemów badawczych i naukowych.

Rozprawa doktorska mgr inż. Huberta Makuły stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego postawionego w celu pracy, jakim było znalezienie optymalnego sposobu pozyskania barytu z osadów wytrąconych z wód dołowych w osadnikach kopalni węgla kamiennego.

W świetle powyższych faktów i uwag stwierdzam jednoznacznie, że rozprawa doktorska mgr inż. Huberta Makuły w pełni spełnia kryteria i wymagania określone

w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. Warszawa, 24 października 2024 r. Poz. 1571). Tym samym wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Huberta Makuły do dalszego postępowania o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.



prof. dr hab. Janusz Janeczek