

NSR L. dz.	98/2020
wpłynęło dnia	02.06.2020

Prof. dr hab. inż. Andrzej Jarosiński
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN
Kraków; ajar@min-pan.krakow.pl

Kraków, 01.06.2020 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej nt. "Odpady wydobywcze jako potencjalne źródło metali ziem rzadkich (REE)"

autorstwa Pana mgr inż. Tomasza Antoszczyszyna

promotor: prof. dr hab. inż. Jolanta Biegańska

promotor pomocniczy: dr Anna Michalska

1. Podstawa opracowania recenzji

Recenzję opracowano na podstawie pisma NSR/83/2020 Dyrektora Głównego Instytutu Górniczego prof. dr hab. inż. Stanisława Pruska.

2. Wprowadzenie - ocena wyboru tematu rozprawy doktorskiej

W ostatnich latach bieżącego stulecia obserwuje się wyraźny wzrost zainteresowania alternatywnymi źródłami pierwiastków ziem rzadkich. Wynika to ze specyficznych właściwości tych metali, które znajdują zastosowanie w wielu nowoczesnych gałęziach gospodarki (high-tech) takich, jak elektronika, optoelektronika, kataliza, przemysł szklarski, samochodowy (samochody hybrydowe), medycyna, przemysł zbrojeniowy itp. Obserwuje się wzrost zapotrzebowanie przede wszystkim na ultraczyste separowane metale, których otrzymywanie jest procesem złożonym, wielostopniowym i energochłonnym co rzutuje na koszty.

Strategiczne znaczenie metali ziem rzadkich (REE) oraz ograniczony dostęp do pierwotnych złóż tych metali, wymusza podjęcie działań mających za zadanie zapewnienie ciągłości dostaw poprzez pozyskiwanie nowych złóż. W związku z tym dąży się do wypracowania wspólnej polityki surowcowej UE i uniezależnienie się od monopolistycznych dostawców takich, jak Chiny czy Rosja. Na deficyt REE w krajach UE ma wpływ także niski stopień zagospodarowania wtórnych materiałów zawierających REE.

Wraz z nastaniem kryzysu w dostawach REE (2009) wzrosło zainteresowanie alternatywnymi surowcami REE, do których zaliczają się między innymi fosfogipsy

apatytowe, zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny, węgle kamienne oraz stałe produkty ich spalania np. popioły lotne.

Dla harmonijnego i zrównoważonego rozwoju gospodarczego oraz postępu technologicznego niezbędne jest:

- określenie zapotrzebowania na surowce ziem rzadkich niezbędne dla funkcjonowania działów gospodarki w odpowiednim horyzoncie czasowym,
- ocena przydatności i zapotrzebowania na omawiane surowce zarówno ze źródeł pierwotnych i wtórnych.

Oceny przydatności surowców dokonuje się w oparciu o kryteria technologiczne (skład chemiczny i mineralny, właściwości fizyczne itp.) oraz ekonomiczno-techniczno-ekologiczne (zasoby, techniczne możliwości i warunki ich dostaw itp.).

Niektóre wyżej wymienione zagadnienia składają się na treść niniejszej rozprawy.

Dlatego też podjętą problematykę należy uznać za trafną, ważną oraz aktualną wpisującą się silnie w światową i unijną strategię surowcowo-ekologiczną zgodną z zasadami zrównoważonego rozwoju. W kontekście aktualnego stanu wiedzy wybór tematu pracy należy uznać za uzasadniony.

3. Charakterystyka struktury recenzowanej pracy

Uwidocznione w tytule zagadnienie mieści się w sferze tematyki o charakterze stosowanym, rozwiązywanej na użytek potrzeb praktycznych. Praca ma charakter interdyscyplinarny. Przedmiotem badań są odpady wydobywcze jako alternatywne i perspektywiczne źródło metali ziem rzadkich.

Recenzowana rozprawa w wersji poprawionej zawiera 146 stron, podczas gdy opracowanie pierwotne (wersja P) (137) *. Zawiera ona 33 tabel (31) i 27 rysunków (22). Rozprawa została podzielona została na 4 rozdziały oraz zestawienie cytowanej literatury (106 pozycji). Ujęcie rozprawy można przyjąć jako typowe dla tego rodzaju opracowania. Bibliografia zawiera 12 stron i obejmuje 133 pozycje (107). Autor dysertacji odniósł się do publikacji obejmujących lata 1967-2020, przy czym ponad 83% stanowi literatura po 2000 r. Prawie 37 pozycji pochodzi z lat 2015-2020. Dane te potwierdzają, że problematyka badawcza podjęta przez Doktoranta jest szczególnie aktualna.

Następny rozdział pracy dotyczy głównego celu rozprawy. Już tytuł rozprawy dostatecznie wyraźnie określa cel uwzględniający aspekty poznawcze i użytkowe oceny przydatności odpadów wydobywczych jako źródło metali ziem rzadkich.

Struktura opiniowanej pracy po naniesieniu poprawek nie odbiega od struktury wersji P. Dlatego też niektóre elementy recenzji zostały zachowane. Autor dysertacji uwzględnił sugerowane przez recenzenta uwagi (merytoryczne i redakcyjne), do których Doktorant odniósł się na piśmie (załącznik do recenzji).

Na początku zamieszczono streszczenie w języku angielskim (abstract), zapominając o streszczeniu w j. polskim. We wstępie Autor uzasadnia wybór tematu rozprawy. Rozdział II poświęcony jest między innymi charakterystyce metali ziem rzadkich i ich podziałowi,

historii odkrycia REE, kierunkom wykorzystania i zapotrzebowania na poszczególne REE. Ponadto zwrócono uwagę na węgiel kamienny oraz odpady wydobywcze i energetyczne jako potencjalne źródła metali ziem rzadkich. Opisano metody odzysku REE z minerałów ilastych i węglanowych oraz z węgla kamiennego i produktów odpadowych pochodzących z jego przeróbki.

W tzw. części doświadczalnej Autor dysertacji przedstawił zagadnienia dotyczące między innymi wyboru obiektu badań i scharakteryzowania obszaru badań, uwzględniających warunki geologiczne i hydrogeologiczne. Zamieszczono również metodykę uwzględniającą zarówno zakres badań terenowych i laboratoryjnych. Następnie w oparciu o uzyskane wyniki analiz określono skład chemiczny odpadów wydobywczych, w tym zawartość REE. Otrzymane wyniki poddano obróbce statystycznej w celu określenia struktury zbiorowości badanej populacji, analizę korelacji mającą na celu określenie siły kierunku i kształtu powiązania zmiennych losowych X oraz Y . Analiza wariancji mającą za zadanie siły określenie wpływu czynnika klasyfikacyjnego X na skalę zmienności zmiennej losowej Y . Natomiast analizę regresji przeprowadzono w celu liczbowego określenia siły, kierunku, kształtu wpływu zmienności nielosowej zmiennej objaśniającej X na skalę zmienności losowej zmiennej objaśnianej Y . Dane te pozwoliły na opracowanie modelu przewidywania REE w odpadach wydobywczych zdeponowanych na zwałowisku Skrzyszów Południe i zwałowisku przy KWK Wirek.

Ponadto w skład omawianego opracowania wchodzi następujące załączniki:

1. profile otworów badawczych.
2. wyniki badań laboratoryjnych – pierwiastki śladowe.
3. wyniki badań laboratoryjnych – pierwiastki metali ziem rzadkich.
4. tabele korelacji.

Stanowią one integralną część rozprawy doktorskiej.

Przyjęty zakres badań wydaje się być spójny i uzasadniony co nie świadczy, że recenzent nie ma zastrzeżeń co do dokonanej przez Doktoranta wyboru procedur.

Według Doktoranta, opracowanie tych danych zezwoliło na stworzenia modelu przewidywania REE w odpadach wydobywczych. Następnie przedstawiono ocenę opłacalności odzysku metali ziem rzadkich z omawianych odpadów korzystając z danych literaturowych dotyczących hydrometalurgii ich przeróbki. Doktorant przeprowadził analizę czynników mających wpływ na opłacalność odzysku metali ziem rzadkich, uwzględniając między innymi zawartość i rozkład REE w odpadach wydobywczych, cenę rynkową REE/REO, jakość surowca, zapotrzebowanie REE/REO, koszty pozyskiwania itp. Autor podjął się trudnego zadania, nie będąc specjalistą z tej dziedziny.

Opracowanie procesu hydrometalurgicznego powinno obejmować co najmniej trzy etapy: ługowanie, oczyszczanie otrzymanych roztworów i wydzielania metalu w postaci elementarnej lub w postaci związku chemicznego, łatwego do dalszej przeróbki (rys.7). Niemniej wiedza na temat procesu hydrometalurgicznego jako całości składa się głównie z

hipotez formułowanych na tle literatury zagadnienia. Proces ługowania winien być limitowany prostotą i łatwością dwóch następujących etapów procesu hydrometalurgicznego.

Dlatego wydaje się, że do oceny możliwości pozyskiwania metali ziem rzadkich z odpadów wydobywczych, Doktorant powinien uwzględnić i uzasadnić wybór poszczególnych procesów i operacji jednostkowych procesu technologicznego (przedstawić np. w formie schematu ideowego opracowanego w oparciu danych literaturowych).

Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Należy podkreślić, że rozprawa doktorska po uwzględnieniu sugerowanych (przez recenzenta) uwag stała się bardziej komunikatywną dla czytelnika. Korekta przyczyniła się przede wszystkim do sprecyzowania niektórych pojęć i wyeliminowaniu niektórych usterek natury redakcyjnej. Poniżej podano niektóre uwagi, na które Autor udzielił odpowiedzi recenzentowi po opinii dotyczącej opracowania -wersja P.

Recenzent ma pewne wątpliwości co do wiarygodności wyników analiz chemicznych metali ziem rzadkich w odpadach wydobywczych pochodzących ze składowiska Skrzyszów Południe.

Dlaczego nie oszacowano zasobów metali ziem rzadkich dla zwałowiska Skrzyszów Południe KWK „Marcel”. Z danych zamieszczonych w dysertacji można byłoby dokonać oceny zasobów np. pierwiastków krytycznych metali ziem rzadkich (MZRz) lub nadmiarowych MZRz.

Szkoda, że Doktorant nie przedstawił schematu ideowego pozyskiwania metali ziem rzadkich na drodze hydrometalurgicznej zamiast ogólnego schematu procesu hydrometalurgicznego.

Uwagi szczegółowe

Już w tytule rozprawy doktorskiej wkraść się błąd – jestpotencjalne źródło metali ziem rzadkich (REE) -a powinno być (MZRz w nomenklaturze polskiej) lubpotencjalne źródło pierwiastków ziem rzadkich (REE).

Str. 39 3.g. jest siarczan cezu - -poprawnie – siarczan (VI) cezu,

W nawiasie (CsSO_4^{2-} powinno być CsSO_4^-),

Inny przykład str. 19., z.l.g. jest - Mimo, że stosuje się w bardzo małych ilościach, to zapewniają one dużą wydajność oraz długowieczność niektórym produktom. Zdanie niezrozumiałe pod względem formalnym. – Przykładowo magnesy typu Fe-Nd-B zawierają 24% Nd i około 5 % Dy, niektóre stopy magnezu zawierają około 3% miszmetalów itp.

Uwaga ta odnosi się do wielu związków chemicznych omawianych w dysertacji.

Uwaga ogólna - należy uściślić pojęcia: stopień, skuteczność ługowania itp.

4. Podsumowanie

Przytoczne uwagi krytyczne mają charakter głównie redakcyjny, a w mniejszym stopniu merytoryczny. Ich znaczenie jest ważne i powinny być one (uwagi) wykorzystane przy redagowaniu artykułów oraz w dalszych badaniach nad wykorzystaniem odpadów wydobywczych do pozyskiwania koncentratów metali ziem rzadkich.

Na koniec pozwalam sobie stwierdzić, iż mimo zaprezentowanych tu uwag, w przeważającej większości natury redakcyjnej, opiniowana rozprawa doktorska jest interesująca i zawiera wartościowy materiał doświadczalno-pomiarowy. Odnotowane rezultaty zdają się świadczyć o udanym podejściu do zapowiadanej w tytule problematyki. Oznacza to, że przedstawioną dokumentację eksperymentalną można traktować jako kolejny krok na drodze doskonalenia procesu pozyskiwania metali ziem rzadkich z surowców alternatywnych.

Uwzględniając wszelkie uwagi zarówno krytyczne, jak i polemiczne, stwierdzam, że opiniowana rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim. Zatem wnioskuję o dopuszczenie przedłożonej dysertacji Pana mgr inż. Tomasza Antoszczyszyna do publicznej obrony.

Załącznik 1.



Odpowiedzi na uwagi
do rozprawy dr.docx

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'T. Antoszczyszyn'.

Załącznik 1

Zabrze, 07.05.2020

mgr Tomasz Antoszczyszyn
(imię i nazwisko)
41-803 Zabrze,
ul. Częstochowska 4/2
(adres do korespondencji)
ŚŚSD GIG¹
(studia doktoranckie)

Prof. dr hab. Inż. Andrzej Jarosiński
Instytut Gospodarki Surowcami
Mineralnymi i Energią PAN
ul. J. Wybickiego 7A
31-261 Kraków

Serdecznie dziękuję Panu profesorowi za poświęcony czas, wnikliwość i podjęty trud opiniowania mojej rozprawy doktorskiej pt.: „Odpady wydobywcze jako potencjalne źródło metali ziem rzadkich (REE)”. W wielu przypadkach przedstawione w recenzji uwagi pozwoliły na udoskonalenie rozprawy. Niestety, nie wszystkie uwagi udało się uwzględnić w rozprawie doktorskiej, czego głównym powodem były ograniczenia finansowe oraz czas.

W niniejszym piśmie postarałem się ustosunkować do każdej uwagi zawartej w recenzji.

Z poważaniem
Tomasz Antoszczyszyn

¹ ŚŚSD GIG – Śląskie Środowiskowe Studium Doktoranckie z dyscypliny Inżynieria Środowiska oraz Górnictwo i Geologia Inżynierska z zakresu zrównoważonych technologii energetycznych i środowiskowych prowadzone przez Główny Instytut Górnictwa

UWAGI KRYTYCZNE I DYSKUSYJNE

- I. **Brak tezy pracy - tłumacząc Autora trzeba podkreślić, że praca ma w znacznej mierze charakter doświadczalny, zatem formułowanie tezy uznano za zbyt duże. Niemniej interesującym wątkiem byłaby przesłanka sugerująca tezę dysertacji,**

Odpowiedź

Wprowadzono zapisy, które sugerują tezę dysertacji (str. 49 rozprawy).

- II. **Recenzent ma pewne wątpliwości co do wiarygodności wyników analizy metali ziem rzadkich w odpadach wydobywczych pochodzących ze składowiska Skrzyszów Południe. Wybór fluorescencyjnej metody spektroskopii rentgenowskiej był raczej niefortunny (różnice w zawartości pierwiastków ziem rzadkich w próbkach pochodzących z otworów wydają się nieznaczne jak dla tego typu materiałów. Szkoda, że dla celów porównawczych (precyzja pomiarów wykonana innymi metodami np. IPC - MS nie wykonano analiz pierwiastków ziem rzadkich innymi metodami (np. Według procedury Świndra - Praca doktorska. GIG Katowice 2018, Kashiwakura S. i inni, Dissolution of rare earth elements from coal fly ash particles in a dilute H₂SO₄ solvent, Open Journal of Physical Chemistry, 3, 69-75, 2013).**

Odpowiedź

Metoda fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali była jedyną dostępną metodą oznaczania REE w próbkach stałych w czasie prowadzenia eksperymentu polowo-laboratoryjnego w ramach niniejszej rozprawy. Badania laboratoryjne przeprowadzone zostały pod koniec 2016 r. w związku z czym nie było jeszcze możliwości uwzględnienia/wykorzystania procedury Świndra - Praca doktorska. GIG Katowice 2018.

Badania prowadzono w akredytowanym laboratorium badawczym Głównego Instytutu Górniczego (GIG), gdzie przy użyciu fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali zwalidowaną i akredytowaną metodą oznaczono rutynowo pierwiastki główne (skład chemiczny), metodą zwalidowaną i nieakredytowaną oznaczono pierwiastki śladowe oraz metale ziem rzadkich.

Pojawiające się doniesienia naukowe o stosowaniu metody ICP-MS do oznaczania REE oraz próby wdrożenia metodyki w ostatnich trzech latach dotyczą głównie matryc roztworów wodnych, takich jak: wody rzeczne, kwaśne wody powierzchniowe pochodzące z nieczynnych wyrobisk kopalni węgla brunatnego, kwaśne wody rzeczne, kwaśne wody z kopalni pirytu, kwaśne odcieki ze składowiska odpadów wydobywczych z górnictwa węgla kamiennego, wody podziemne oraz popiołów lotnych z energetycznego spalania węgla kamiennego.

Spektrometr rentgenowski, przy użyciu którego, uzyskano wyniki badań jest wyposażony w najwyższej klasy detektory oraz oprogramowanie analityczne. Wykorzystując specjalnie opracowane algorytmy matematyczne, może dość skutecznie poradzić sobie z efektem matrycowym, np. poprzez korekcję w oparciu o współczynniki empiryczne α , korekcję z wykorzystaniem metody parametrów fundamentalnych i teoretycznych współczynników α , korekcję z wykorzystaniem linii Comptonowskich oraz pomiaru wartości tła, korekcję od nakładania się linii. Umożliwia także szczytową dekonwolucję na etapie opracowania krzywych kalibracyjnych, co oznacza, że oprogramowanie pozwala wyeliminować efekt nakładania się pików i określenie ilościowe i jakościowe poszczególnych REE.

Zgodnie z informacją uzyskaną z laboratorium GIG, granicę oznaczalności REE ustalono na etapie walidacji metody. Przeprowadzono wielokrotne pomiary wzorców i próbek rzeczywistych, na których oparto kalibrację. Do badań użyto matrycowych certyfikowanych materiałów odniesienia, wzorców wewnętrznych syntetycznych materiałów referencyjnych, ale także metody bezwzorcowej kalibracji krzywej wzorcowej. W badaniach laboratorium wykorzystano certyfikowany materiał odniesienia - skala NCS DC 73304².

Jako zakres metody na etapie walidacji, przyjęto najniższą i najwyższą zawartość REE w materiałach odniesienia używanych do kalibracji. Deklarowane przez laboratorium dolne granice oznaczalności dla REE, wynoszą:

- Pr, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Lu > 0,1 ppm
- Nd, Sm, Gd, Dy, Yb > 0,2 ppm
- Sc, La > 0,3 ppm
- Y, Ce > 0,4 ppm.

Dokładność techniki fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali do analizy REE jest silnie zależna od przygotowania próbki. Pobrane próbki dostarczone do laboratorium GIG, zostały zarejestrowane, dokładnie oznaczone, wykwartowane i poddane przygotowaniu do badań analitycznych, w tym suszeniu i homogenizacji celem uzyskania odpowiedniego uziarnienia. Otrzymane w powyższy sposób, zgodnie z obowiązującymi w akredytowanym laboratorium procedurami, próbki analityczne zostały przekazane do badań fizykochemicznych.

Do celów oznaczania REE próbkę analityczną spopielono, po czym wytworzony materiał do analizy fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali został przekształcony w pastylkę w następujących etapach:

- odważenie z dokładnością $\pm 0,0002$ g na wadze analitycznej: materiału do badań, celulozy i grafitu w proporcjach $\sim 6:3:1$ kolejno;
- homogenizacja składników pastylki (zmniejszenie uziarnienia poniżej 20 μm oraz dokładne wymieszanie) poprzez zmielenie w młynku wibracyjnym przy prędkości ~ 1500 obrotów na minutę;
- sprasowanie zhomogenizowanego materiału w prasie hydraulicznej o nacisku ~ 20 kN.

Powyższe działania, zgodnie z informacją pozyskaną z laboratorium badawczego GIG, miały na celu uzyskanie pastylki do analizy metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali, jednorodnej w całej objętości i wystarczająco wytrzymałej, tak by analiza powierzchni pastylki była jak najlepszym źródłem informacji o zawartości pierwiastków w badanym materiale.

W akredytowanym laboratorium GIG wymogiem jest stosowanie odczynników co najmniej klasy „cz.d.a” (czysty do analizy), ale w praktyce stosuje się wzorce i odczynniki o najwyższej z możliwych dostępnych klas czystości („ch.cz” chemicznie czysty, „spektra.cz.” czysty spektralnie / pure / ultra pure), jeśli jest to jeszcze ekonomicznie uzasadnione lub dysponuje się aktualnie taką klasą czystości. Wzorce i materiały referencyjne (CRM/SRM) muszą spełniać kryteria dopuszczające do użycia w laboratorium, m.in.: określona data przydatności do użycia, certyfikat zgodności, czy odniesienie do wzorca wyższego rzędu.

Oprócz powyższego, podstawą kontroli jakości metod akredytowanych w laboratorium jest monitorowanie i potwierdzanie ważności wyników zgodnie z normą EN ISO/IEC 17025,

² <http://www.ncsstandard.com/upload/file/201606088392.pdf>

czyli m.in.: porównywanie z innymi podmiotami poprzez udział w porównaniach międzylaboratoryjnych lub badaniach biegłości (PT/ILC).

Szczegóły dotyczące akredytowanych oraz nieakredytowanych procedur badawczych są własnością laboratorium i stanowią jego własność intelektualną, a nadzór sprawowany jest przez Kierownictwo laboratorium oraz Polskie Centrum Akredytacji (PCA).

Mając na uwadze powyższe technika fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali, może być stosowana w ocenie poziomu stężeń REE w różnych materiałach stałych w opłacalny (stosunkowo tania metoda) i czasowo oszczędny sposób (szybkie oznaczenie).

III. Cel pracy - jako kryterium przydatności odpadów w procesie technologicznym przyjmuje się właściwości chemiczne oraz fizyczne i techniczno-ekologiczno-ekonomiczne. Z punktu przydatności odpadów dla celów technologicznych istotne jest kryterium technologiczne i techniczno-ekonomiczne w pierwszym etapie tworzenia koncepcji chemicznej. Szczególnie istotne są dane o zasobach surowca wtórnego. Dlaczego nie podano wielkości tych zasobów dla zwałowiska Skrzyszów Południe KWK "Marcel"

Odpowiedź

Informację na temat wielkość zasobów surowca wtórnego podano w rozdziale IV.1.3 *Charakterystyka obszaru badań* i wynosi ona 11 771Mg odpadów wydobywczych (str. 51 rozprawy).

IV. Czy prace geologiczno-inżynierskie mają charakter naukowy? Jakie elementy tego opracowania można uznać za naukowy - uzasadnić.

Odpowiedź

Celem naukowym pracy jest ocena odpadów wydobywczych jako źródła metali ziem rzadkich. W pracy wykazano również związek zawartości REE od głębokości i miejsca pobierania próbek odpadów. Celem użytecznym pracy jest ocena możliwości przewidywania zawartości REE na innych zwałowiskach odpadów wydobywczych w oparciu o dane uzyskane ze zwałowiska Skrzyszów Południe.

Biorąc pod uwagę obecny stan wiedzy, wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej wzbogacają istniejącą na ten temat wiedzę. Podjęcie tego tematu można uznać za w pełni uzasadnione w aspekcie poznawczym. Na szczególną uwagę zasługuje ocena wpływu głębokości pobierania próbek na zawartość REE w odpadach oraz ocena wpływu miejsca pobierania próbek na zawartość REE w odpadach. Ocena ta ma szczególne znaczenie z punktu przydatności odpadów dla celów technologicznych, a tym samym oceny opłacalności ich odzysku. Oryginalnym osiągnięciem jest przeprowadzenie wnikliwej analizy wyników analizy chemicznej odpadów wydobywczych i określenie rozkładu REE w całej bryle zwałowiska odpadów. Na podstawie przeprowadzonych badań i analiz, sformułowane zostały wnioski na temat możliwości przewidywania REE w odpadach wydobywczych oraz opłacalności odzysku REE z odpadów wydobywczych. Uzyskane wyniki mają dużą wartość poznawczą możliwą do wykorzystania w praktyce.

- V. **W rozdziale tym podano ceny rynkowe metali ziem rzadkich i ich tlenków (REE i REO). W obrocie handlowym można spotkać poszczególne metale w gatunkach o czystości od 96 do 99,9999 w postaci proszków, drutów, grudek itp. - przykłady miszmetal (96- 98%REE), żelazocer (74% miszmetal). Podobne gatunki tlenków i innych związków chemicznych np. węglanów, chlorków o wspomnianej czystości są przedmiotem handlu. Dlatego należałoby uściślić dla jakich gatunków odnoszą się ceny.**

Odpowiedź

Uzupełniono informacje o czystości poszczególnych metali w tabeli 1 przedstawiającej średnie ceny rynkowe REE (str. 101-102 rozprawy). Na stronach internetowych z których zaczerpnięto ceny poszczególnych metali i ich tlenków (<https://price.metal.com/Rare-Earth>, <https://mineralprices.com/rare-earth-metals>) nie podano informacji o ich postaci, dlatego informacji tej nie udało się uzupełnić w pracy.

- VI. **Podjęto się także oceny kosztów pozyskiwania metali ziem rzadkich. Przedstawione dane są zbyt lapidarne. Brak ustosunkowania się do zasadniczych procesów hydrometalurgicznych tj. ługowania, oczyszczania i wydzielania metalu bądź metali w postaci elementarnej. Szkoda, że Doktorant nie podał jaki czynnik ługujący preferuje i dlaczego.**

Odpowiedź

Głównym celem pracy była ocena odpadów wydobywczych w zakresie możliwości zaliczenia ich jako wtórnego źródła metali ziem rzadkich. Przeprowadzona wstępna analiza kosztów miała na celu zobrazować skalę kosztów i wskazać, czy odzysk REE z odpadów wydobywczych może być opłacalny. Przeprowadzone w dysertacji badania i analizy stanowią bardzo dobrą podstawę do przeprowadzenia dalszych badań. Dalsze badania powinny uwzględniać opracowanie technologii odzysku REE z odpadów wydobywczych, na podstawie której można będzie dokonać szczegółowej analizy ekonomicznej procesu odzysku.

W rozdziale IV.5 uzupełniono informacje, jaki czynnik ługujący preferuje i dlaczego (str. 106-107 rozprawy).

Poza tym interesuje mnie informacja na temat wielkości próbek, jakimi operowano w trakcie ługowania. W tekście praktycznie ograniczono się do podania proporcji fazy stałej do ciekłej, nie określając mas reagentów. W literaturze podano wielorakie sposoby oczyszczania roztworów po ługowaniu REE (wydzielanie w postaci np. nierozpuszczalnych soli - szczawianów) (str.36/37). Jakim kryterium kierował się Doktorant przy wyborze sposobu metody oczyszczania. Ile etapów procesów strącania należy zastosować, aby otrzymać koncentrat tlenkowy. Należy wyraźnie zaznaczyć, że o wprowadzeniu konkretnego procesu hydrometalurgicznego powinno być poprzedzone rzetelną analizą ekonomiczną, wykonaną na podstawie danych zweryfikowanych doświadczalnie.

Odpowiedź

Zakres badań przeprowadzonych w rozprawie doktorskiej nie obejmował badań laboratoryjnych procesu ługowania metali ziem rzadkich z odpadów wydobywczych. Przedstawiony w rozdziale II opis metod odzysku metali ziem rzadkich został sporządzony na podstawie przeglądu literatury krajowej i zagranicznej. W dysertacji skupiłem się na ocenie odpadów wydobywczych jako źródła metali ziem rzadkich m.in. w oparciu o ocenę wpływu głębokości pobierania próbek na zawartość REE w odpadach oraz ocenę wpływu

miejsca pobierania próbek na zawartość REE w odpadach. Ocena ta ma szczególne znaczenie z punktu przydatności odpadów dla celów technologicznych (wskazanie jednorodności odpadów wydobywczych pod kątem zawartości REE w całej bryle zwałowiska), a tym samym oceny opłacalności ich odzysku.

Rozdział II.2.3 uzupełniono o opis oraz schemat procesu odzysku REE z odcieków pochodzących ze zwałowiska odpadów wydobywczych, który został opracowany i opatentowany przez Zhanga i Honakera w 2019 (str. 46-48 rozprawy). Proces ten, jak również wyniki przeprowadzonych w niniejszej pracy badań stanowią podstawę do dalszych badań nad opłacalnością odzysku REE z polskich odpadów wydobywczych.

Do oszacowania opłacalności pozyskiwania REE z odpadów wydobywczych posłużył współczynnik „Seredina”, który uwzględnia zapotrzebowanie na każdy metal z osobna. Dodatkowo, w celu przybliżenia kosztów odzysku REE z odpadów wydobywczych posłużyła analiza przeprowadzona przez Zhanga i Honakera (2018)³. Autorzy w swoim artykule przeprowadzili analizę ekonomiczną odzysku REE z odcieków pochodzących z odpadów wydobywczych dla następujących założeń: 10 lat odzysku, skuteczność odzysku 80%, stężenie REE w odcieku 7 ppm, przepustowość 500m³/h. Masa reagentów zastosowanych przez Zhanga i Honakera (2018) to: kwas azotowy – 5x10⁻⁵ tony/m³ odcieku i kwas szczawiowy - 5x10⁻⁵ tony/m³ odcieku. Przyjęte przez w/w autorów założenia oparte zostały na podstawie przeprowadzonych badań doświadczalnych.

Mając na uwadze powyższe, rozdział IV.5 uzupełniono o założenia przedstawione w artykule Zhang W., Honaker R.Q. 2018. *Rare earth elements recovery using staged precipitation from a leachate generated from coarse coal refuse*. Int. J. Coal Geol., 195 (2018), s. 189 – 199 (str. 105-106 rozprawy).

W przedstawionych danych w rozdziale IV.5 nie sprecyzowano o jaki koszt produktu finalnego chodzi.

Odpowiedź:

Wyjaśnia się, iż chodziło o zysk z odzysku mieszanego koncentratu REE (CeLaNdPr). Informację uzupełniono w rozdziale IV.5 *Ocena opłacalności odzysku metali ziem rzadkich z odpadów wydobywczych* (str.106 rozprawy).

Uwagi szczegółowe, w tym drugorzędne

- 1. Str. 8: 11 w.o.d. (wiersz od dołu): jest bastanazyt (i inne strony np.21)poprawnie bastnazyt lub bastnaesyty.**

Odpowiedź:

W całej pracy poprawiono nazwę minerału na bastnazyt.

- 2. Str. 8: 2 w.o.d. Przeprowadzony przegląd literatury krajowej i zagranicznej potwierdził, że węgiel kamienny i produkty jego spalania charakteryzują się dużą zawartością metali ziem rzadkich (REE) należy sprecyzować dużą zawartością REE.**

Odpowiedź:

Na stronie 9 rozprawy dodano stosowną informację w nawiasie: ... (większą niż zawartość REE w skorupie ziemskiej czy też w skałach osadowych i zasadowych skałach

³ Zhang W., Honaker R.Q. 2018. *Rare earth elements recovery using staged precipitation from a leachate generated from coarse coal refuse*. Int. J. Coal Geol., 195 (2018), s. 189 – 199

magmowych)... Świadczy o tym przeprowadzony przegląd literatury (tabela 3 i 4 rozprawy doktorskiej).

3. **Str. 9: 8-5 w.o.d. Kolejnym pozytywnym aspektem traktowania odpadów wydobywczych jako potencjalne źródło metali ziem rzadkich jest ochrona środowiska. Stwierdzenie zbyt pochopne. Czy procesy odzysku pierwiastków ziem rzadkich nie generują odpadów?**

Odpowiedź:

Oczywiście, proces odzysku REE wiąże się z powstaniem odpadów, dlatego też akapit został przeredagowany (str. 9 rozprawy).

4. **Str. 10. Omawiając kryteria klasyfikacji REE nie zaznaczono, że wszystkie systemy nomenklaturowe pomijają promet, jako pierwiastek syntetyczny. Należało również zaznaczyć, że minerały REE tworzą plejady pierwiastków i z tych względów zawartość ich w poszczególnych koncentratkach jest silnie zróżnicowana. W UE preferuje się podział REE na: lekkie, średnie, ciężkie ziemie rzadkie. Należało wyraźnie zaznaczyć, że Doktorant posługiwał się kryterium podziału REE według Seredina i Dai).**

Odpowiedź:

Dodano w/w informacje na stronach 10-12 rozprawy.

5. **Str. 22: 11 w.o.g. Najważniejszym procesem wychwytywania REE w tlenkach Fe-Mn jest sorpcja..... zdanie całkowicie niekomunikatywne**

Odpowiedź:

Przeredagowano akapit na stronie 24 rozprawy.

6. **Str. 23: 4 w.o.g. Większe zasoby LREE zdominowane są przez wysokie koncentracje Ce, La i Nd, natomiast HREE są tautologia**

Odpowiedź:

Akapit usunięto z pracy.

7. **Str. 24 Według recenzenta rudy ziem rzadkich pochodzących z rejonu Szklarskiej Poręby zawierają średnio 0,26% REO, natomiast zasoby szacuje się na ok. 65 tys. ton.**

Odpowiedź:

Informację poprawiono w pracy na stronie 25.

8. **Str. 25: 1 w.o.d. czy można unieszkodliwić poprzez składowanie.**

Odpowiedź:

Składowanie zaliczane jest do metod unieszkodliwiania odpadów (Góralczyk, 2009)⁴.

Zgodnie z ustawą o odpadach wydobywczych (tekst jedn. z 2017 r., Dz. U., poz. 1849) obiektem unieszkodliwiania odpadów wydobywczych jest obiekt przeznaczony do składowania odpadów wydobywczych w formie stałej, ciekłej, w roztworze lub zawieszynie, w tym hałdy i stawy osadowe, obejmujący tamy lub inne konstrukcje służące

⁴ Góralczyk S., Baic I. 2009. *Odpady z górnictwa węgla kamiennego i możliwości ich gospodarczego wykorzystania*. Polityka Energetyczna, 12(2/2), s. 145 – 157.

do powstrzymywania, zatrzymywania, ograniczania lub umacniania takiego obiektu; za obiekt unieszkodliwiania odpadów wydobywczych nie uznaje się wyrobiska górniczego wypełnianego odpadami wydobywczymi w celach rekultywacyjnych i technologicznych.

9. **Str. 34: w.o.d. Każdy proces hydrometalurgiczny obejmuje szereg operacji jednostkowych. Niestety sformułowanie to jest niepoprawne. Uwaga ogólna jest np. szereg operacji, szereg parametrów itp. poprawnie wiele operacji. Rys.7. do omówienia przez Autora dysertacji.**

Odpowiedź:

Pod rysunkiem 7 dodano jego krótkie omówienie (str. 37-38 rozprawy).

10. **Str. 35: 8 w.o.d. Uzyskane zmieszane tlenki - co to oznacza**

Odpowiedź:

Zapis poprawiono (str. 38 rozprawy).

11. **Str. 36. 10 w.o.g. Proces ługowania oparto o kationy: całkowicie niezrozumiałe z punktu fizykochemicznego.**

Odpowiedź:

Przerecikowano opis (str. 38 rozprawy).

Zawartości podawano w %, natomiast od str. 36 zaczyna Autor używać od czasu do czasu [% wag.]. Przeprowadzone badania wykazały, że jony metali ziem rzadkich są fizycznie adsorbowane na minerałach ilastych o stężeniach sięgających od 0,05 do 0,5 % wag.

Odpowiedź:

„%” podano do określenia skuteczności procesu ługowania, natomiast %wag podano do określenia zawartości REE.

12. **Str. 37. Uwaga ogólna - należy uściślić pojęcia: stopień ługowania, skuteczność ługowania, efektywność ługowania**

Odpowiedź:

Stopień ługowania, skuteczność ługowania, efektywność ługowania oraz wydajność ługowania używano zamiennie jako synonimy skuteczności ługowania. Ujednolicono zapis w pracy.

13. **Str. 37:11: w.o.g. Skuteczność ługowania aluminium?**

Odpowiedź:

Informacje na temat skuteczności ługowania glinu dodano z uwagi na jego wpływ na proces ługowania. Tekst przerecikowano aby poprawić czytelność akapitu (str. 39-41 rozprawy).

14. **Str. 38: 1,2: w.o.g.....wzrost efektywności ługowania ze wzrostem czasu ługowania oraz wzrost szybkości ługowania**

Odpowiedź:

Uszczegółowiono informacje zawarte w tekście (str. 40-41 rozprawy).

15. Na czym polegał główny cel naukowy pracy

Odpowiedź:

Celem naukowym, a tym samym głównym celem pracy jest ocena odpadów wydobywczych jako źródła metali ziem rzadkich.

Biorąc pod uwagę obecny stan wiedzy, wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej wzbogacają istniejącą na ten temat wiedzę. Podjęcie tego tematu można uznać za w pełni uzasadnione w aspekcie poznawczym. Na szczególną uwagę zasługuje ocena wpływu głębokości pobierania próbek na zawartość REE w odpadach oraz ocena wpływu miejsca pobierania próbek na zawartość REE w odpadach. Ocena ta ma szczególne znaczenie z punktu przydatności odpadów dla celów technologicznych, a tym samym oceny opłacalności ich odzysku. Oryginalnym osiągnięciem jest przeprowadzenie wnikliwej analizy wyników analizy chemicznej odpadów wydobywczych i określenie rozkładu REE w całej bryle zwałowiska odpadów.

16. Str.54: 11 w.o.d. Niezbyt poprawne sformułowaniezawartość pierwiastków ziem rzadkich, pierwiastków siadowych oraz składu chemicznego.

Odpowiedź:

Zapis poprawiono (str. 62 rozprawy).

17. Str.55: 9 w.o.g.....w szerokim zakresie pomiarowym od stężeń na poziomie ppm do praktycznie 100 % wagi?

Odpowiedź:

Przereklamowano opis metodyki (str. 61-64 rozprawy).

18. Str.58: 1 w.o.g. Dominującym składnikiem odpadów był krzem (Si) - powinno być np. ...są związki krzemu np. przeliczone na krzem elementarny. Dotyczy to i innych składników np. Al, Fe, Ca, Mg (tab. 10/11. W tabeli 10/11 analizowane odpady scharakteryzowano za pomocą stosunku Al_2O_3/SiO_2 – czy jest to stosunek wagowy, czy molowy.

Odpowiedź:

Dane w tabeli poprawiono na formę tlenkową, przereklamowano także opis pod tabelą. Stosunku Al_2O_3/SiO_2 jest to stosunek wagowy (str. 64-65 rozprawy).

19. Str. 60: Autor używa formy bezosobowej, jednakże czasami formy osobowej np. zaliczamy. Na tej samej stronie 9 w.o.d. Uzyskane wyniki analizy zawartości pierwiastków śladowych badanym materiale przecież metale śladowe są substancją prostą, zatem nie można ich analizować.

Odpowiedź:

Ujednolicono formę w całej pracy. Poprawiono akapit strona 67 rozprawy.

20. Str. 90. 7:w.o.g. Koszty zastosowania procesu odzysku....proponowałbym zmienić.

Odpowiedź:

Zapis poprawiono na „Wstępna analiza ekonomiczna procesu odzysku” (str. 105 rozprawy).