

prof. zw. dr hab. Bogdan Skwarzec
Wydział Chemii, Kierownik Katedry Chemii i
Radiochemii Środowiska

2.01.2024 r., Gdańsk

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Doroty Katarzyny Gajdy pt. „Odzysk uranu i wybranych metali ciężkich z rud i surowców odpadowych” z Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie

Praca doktorska Pani mgr Doroty Katarzyny Gajdy została wykonana w Pracowni Procesów Membranowych Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Grażyny Zakrzewskiej-Kołtunowicz oraz dr Katarzyny Kiegiel.

Przedstawiona do recenzji praca dotyczy opracowania nowych i modyfikacji znanych dotychczas sposobów separacji oraz pozyskiwania uranu oraz innych metali takich jak: tor, miedź, kobalt, lantan, wanad i iterb z rud i surowców odpadowych.

Temat podjętych badań jest niezwykle aktualny i dobrze wpisuje się w Program Polskiej Energetyki Jądrowej, którego jednym z zadań jest zabezpieczenie dostaw paliwa uranowego dla planowanych elektrowni jądrowych. Przyszłe reaktory jądrowe będą zaopatrywane w paliwo jądrowe w ramach długoterminowych kontraktów zawartych ze stałymi producentami, jednocześnie będą prowadzone badania nad pozyskiwaniem uranu z polskich zasobów. Obecnie na świecie prowadzone są prace badawcze mające na celu pozyskiwanie nowych materiałów uranonośnych, optymalizację i usprawnianie procesu separacji uranu lub wprowadzania zmian w istniejącej technologii. W ten nurt badań wpisuje się przedłożona do recenzji praca doktorska.

Rozprawa ma formę monografii i podzielona została na kilka części przedstawionych na 139 stronach jednolitego manuskryptu. Autorka opisała założenia i wyniki swoich badań w sposób typowy dla publikacji naukowych z zakresu chemii. Część wstępna pracy zawiera: wykaz źródeł finansowania badań wykonanych w ramach pracy doktorskiej, streszczenie, spis treści oraz bardzo potrzebny wykaz akronimów i objaśnień. Po niej zawarta jest część literaturową (19 stron), cel pracy (1 strona) oraz część doświadczalna (73 strony) zawierająca: spis materiałów, opis technik analitycznych wykorzystywanych w pracy, jak również badania procesu ługowania metali z rud, surowców odpadowych i miedzionośnych oraz opracowanie metody wytracania poliuranianów. Pod koniec części doświadczalnej zamieszczono dyskusję wyników oraz wnioski z wykonanych badań.

Pracę doktorską kończy bibliografia (5 stron, 102 pozycje), spis rysunków i tabel oraz lista 8 merytorycznych załączników wraz z wykazem osiągnięć naukowych doktorantki zawierających spis: publikacji i artykułów, rozdziałów w monografiach, raportów zewnętrznych, patentów, wystąpień konferencyjnych, udział w realizacji projektów badawczych oraz wykaz nagród i wyróżnień.

W części literaturowej Doktorantka omówiła właściwości uranu i jego związków, chemię procesu ługowanie analizowanych metali z rud i surowców mineralnych, oczyszczanie roztworu potrawiennego metodą chromatografii jonowymiennej, wytrącanie uranu w postaci poliuranianów oraz sposób otrzymywania produktu handlowego *yellowcake* składającego się z mieszaniny diuranianu sodu SDU ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$), diuranianu amonu ADU ($(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$) oraz uwodnionego nadtlenku uranu UOC ($\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Za cenne uważam podsumowanie tej części pracy, w którym Autorka zwróciła uwagę na potrzebę ulepszania technologii pozyskiwania uranu z rud o małej jego zawartości w oparciu o nowe zdobycze nauki, jak również konieczność optymalizacji parametrów procesu ekstrakcji uranu z rud i materiałów odpadowych. Ponadto, badania nad wytrącaniem *yellowcake* powinny być tak zaplanowane aby prowadziły do otrzymanie jak najczystszej produktu, który będzie użyteczny w procesie konwersji uranu do UF_6 . Autorka zwróciła również uwagę, że dla celów energetycznych, oprócz uranu, ważny jest również tor, którego duże zasoby znajdują się w piaskach monocytowych. Część teoretyczna jest bardzo dobrym wprowadzeniem do części doświadczalnej rozprawy doktorskiej.

Głównym celem badań pracy doktorskiej Pani mgr Doroty Katarzyny Gajdy było opracowanie wydajnych metod pozyskiwania uranu z wybranych krajowych surowców mineralnych. W badaniach skupiła się na 3 następujących po sobie etapach: ługowanie uranu z surowców mineralnych, oczyszczanie roztworów potrawiennych oraz wytrącenie produktu końcowego w postaci tzw. *crude yellowcake*.

W kolejnych rozdziałach części doświadczalnej Doktoranta umieściła informacje na temat materiałów i stosowanych metod instrumentalnych oraz warunków prowadzenia badań chemicznych. Analizowane próbki zawierały: triasowe piaskowce synekliza perybałtyckiej przekazane przez Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy w Warszawie, ordowickie łupki dycyonemowe obniżenia podlaskiego, przekazane przez PIG-PIB, odpadowe rudy z hałdy „Radoniów” oraz próbki pochodzące z przemysłu miedzianego (przekazane przez KGHM), takie jak: ruda miedzi, odpady poflotacyjne, odpady ze zbiornika retencyjnego Gilów.

Badania zostały zaplanowane i opisane z dużą starannością ze szczególnym zwróceniem uwagi na procesy optymalizacji warunków ekstrakcji rozdzielania uranu i innych cennych metali, takich jak: tor, miedź, kobalt, lantan, wanad i iterb. Całkowitą zawartość analizowanych metali w badanych próbkach Doktorantka określała stosując głównie spektrometrię mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS), a w kilku przypadkach stosowała również neutronową analizę aktywacyjną (NAA) (roztwory po ługowaniu rudy uranowej BRB) i spektrometrię alfa (analiza uranu rudy miedzionośnej RM). Ponadto w badaniach wykorzystwała również chromatografię jonową, spektrometrię UV-VIS (zawartość uranu z Arsenazo III w eluentach chromatografii jonowymiennej) oraz mikroskopię optyczną (zdjęcia wytrąconego diuranianu amonu). Materiał do badań był poddany analizie sitowej i do ługowania metali z piaskowców syneklizy perybałtyckiej, łupków dictyonemowych oraz odpadów z przemysłu miedzianego wybrała frakcję ziarnową 0-0,2 mm. Za bardzo cenne i pomocne w ocenie udziału Doktorantki w realizacji prac eksperymentalnych zawartych w rozprawie doktorskiej należy uznać zamieszczenie rozdziału VI (mylnie przypisano mu numerację VII) zatytułowanego „Indywidualny wkład doktorantki w powstanie niniejszej pracy”. Autorka wykonała samodzielnie wszystkie eksperymenty ługowania metali z badanych matryc, natomiast analiza chemiczna próbek metodą ICP-MS, NAA, chromatografii jonowymiennej oraz metodą spektrofotometryczną zostały wykonane w Laboratorium Jądrowych Technik Analitycznych IChiTJ. Wszystkie prace dotyczące rozdzielania metali na żywicach jonowymiennych Doktorantka wykonała z pomocą dr Bożeny Denko z LJTA IChiTJ. Prace dotyczące wytrącania *yellowcake* z roztworów modelowych były wykonane przez zespół Pracowni Procesów Membranowych w Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej IChiTJ, natomiast eksperymenty dotyczące otrzymywania *yellowcake* z roztworów rzeczywistych Doktorantka wykonała osobiście. Proponowany schemat zagospodarowania strumieni ciekłych po bioługowaniu rudy z hałdy „Radoniów” (załącznik nr 5) jest autorstwem Doktorantki, również ona wykonała wszystkie prace obliczeniowe, rysunki oraz zdjęcia. Natomiast badania zawartości głównych składników piaskowców syneklizy perybałtyckiej metodą fluorescencji rentgenowskiej XRF zostały wykonane w Państwowym Instytucie Geologicznym-Państwowym Instytucie Badawczym.

Prace i metody analityczne stosowane przez mgr Dorotę Katarzynę Gajdę są poprawne i nie budzą zastrzeżeń. Jedynie nie do końca mogę zgodzić się z Autorką, że wyniki analiz uranu (^{238}U) metodą ICP-MS oraz spektrometrii alfa (tabela 10) pokazują zbliżone wartości (20 ppm i 27 ppm). W

tym miejscu mam do Doktorantki pytanie: proszę wyjaśnić w jaki sposób określono niepewność pomiarowa na 5% w przypadku ICP-MS i 10% w przypadku spektrometrii alfa?

W kolejnych rozdziałach części doświadczalnej Doktorantka zaprezentowała wyniki badań (w formie opisowej oraz tabel i rysunków) dotyczących procesu ługowania metali z rud i surowców odpadowych oraz procesu wydzielenie oznaczanych metali potrawiennych metodą chromatografii jonowymiennej, a następnie wytrącenia poliuranianów z roztworów: kwaśnych, alkalicznych, zawierających jony wanadowe oraz z roztworów rzeczywistych w postaci diuranianu amonu, diuranianu sodu i nadtlenku uranu. Szerokie zakres badań zawartych w pracy doktorskiej pozwoliły Doktorantce na opracowanie podstaw technologii pozyskiwania uranu w postaci *crude yellowcake* z materiału skalnego do produktu handlowego. Podstawą opracowanej technologii jest zastosowanie kwasu solnego jako ekstrahenta oraz nadtlenku wodoru jako utleniacza w procesie ługowania metali, w tym także uranu z piaskowców syneklizy prebałtyckiej. Natomiast w przypadku materiału uranonośnego zastosowanie mieszaniny 8 % NaOH/18 % Na₂CO₃ jako ekstrahenta oraz nadtlenku wodoru jako utleniacza dało największy odzysk uranu i wanadu. Z kolei podwójne ługowanie metali z rudy miedzianej pozwoliło na znacznie większy ich odzysk niż dotychczas stosowane ługowanie jednoetapowe. Natomiast zastosowanie żywic anionowych z grupy Dowex: 1x8 i 1x10 (uziarnienie 200-400 mesh, 20-70 μm) pozwoliło na najbardziej wydajne rozdzielanie uranu od pozostałych metali. Ponadto Doktorantka udowodniła, że z bardzo rozcieńczonych roztworów można wytrącić kompleksy uranu z dużą, ponad 90 % wydajnością. Natomiast zanieczyszczone żelazem roztwory potrawienne były oczyszczane w procesie podwójnego wytrącenie, dzięki czemu otrzymano kryształy diuranianu amonu o małej zawartości żelaza (poniżej 0,11%). Tę część rozprawy zamyka dyskusja otrzymanych wyników oraz wnioski z niej wynikające, która oceniam bardzo wysoko.

Po wykazie bibliografii Autorka umieściła spis rysunków i tabel, a następnie wykaz załączników zawierających: mineralogie uranu, polskie zasoby uranonośne, kinetykę procesu ługowania rudy uranowej, zawartość metali w poszczególnych frakcjach materiału uranonośnego oraz wnioski do programu polskiej energetyki jądrowej. W tym miejscu chciałbym zapytać Doktorantkę, dlaczego część z wymienionych załączników (głównie załączniki 1, 2 i 3) nie została włączona do części literaturowej rozprawy, a załączniki 4, 5 i 6 do części eksperymentalnej?

Wyniki badań zawarte w rozprawie doktorskiej mgr Doroty Katarzyny Gajdy są rzetelne i miarodajne analitycznie. Doktorantka dokonała optymalizację procesu ługowania oraz separacji

uranu dla każdego badanego materiału mineralnego. Autorka zwraca przy tym uwagę, że obecnie są eksploatowane bogate złoża uranu, natomiast wraz z ich wyczerpywaniem się będą musiały być przetwarzane zasoby o małej zawartości tego pierwiastka.

Praca doktorska mgr Doroty Katarzyny Gajdy jest znacząca i nowatorska pod względem naukowym i dobrze udokumentowana, a część jej wyników została już opublikowana w renomowanych czasopismach analitycznych. Nowatorskim rozwiązaniem było zastosowanie kwasu solnego oraz mieszaniny 8 % NaOH/18 % Na₂CO₃ do ługowania metali z piaskowców syneklizy perybałtyckiej. Uzyskano w tym przypadku największą wydajność odzysku nie tylko uranu ale także innym badanych metali takich jak: tor, miedź, żelazo, iterb, kobalt, lantan oraz wanad.

Praca pod względem edytorskim została zredagowana dobrze i starannie. Do tekstu rozprawy zakradła się pewna, niewielka, liczba błędów językowych i literowych, których nie będę wymieniać. W tym miejscu mam do Doktorantki dyskusyjną uwagę, z prośbą o odniesienie się do niej podczas publicznej obrany. Otóż zabrakło mi w pracy podsumowanie o łącznych, szacowanych i potencjalnych zasobach uranu w Polsce, obejmujących rudy uranowe, ale także odpady przemysłowe (hałdy pohnutnicze, fosfogipsy). Chciałbym również zapytać Autorkę, jaka jest jej opinia na temat opłacalności ekonomicznej takiego pozyskiwania uranu?

Pani mgr Dorota Katarzyna Gajda ma bardzo dobry dorobek publikacyjny, obejmujący współautorstwo 12 artykułów naukowych, z których 9 zostało opublikowanych w czasopismach naukowych o międzynarodowym zasięgu, takich jak: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *Journal of Nuclear Research and Development*, *Separation Sciences Technology* i *Nukleonika* oraz jednej książki „Polska Atomistyka Polish Nuclear Science” i 5 rozdziałów w monografii, jak również 10 artykułów w Annual Report INCT. Ponadto praktyczne i technologiczne aspekty swoich badań opublikowała w czasopiśmie *Przemysł chemiczny* oraz i 5 raportach zewnętrznych. Jest współautorką patentu pt „Sposób wytwarzania oktatlenku triuranu z roztworów o niskiej zawartości uranu”. Wyniki swoich badań prezentowała na 26 konferencjach naukowych, w tym na 16 o zasięgu międzynarodowym. Na podkreślenie zasługuje również efektywność Doktorantki w pozyskiwaniu funduszy na badania naukowe (4 projekty, w tym 3 granty badawcze NCBiR, oraz uczestnictwo w realizacji 11 projektów badawczych). Jej aktywność naukowa została doceniona i nagrodzona 7-krotnie wyróżnieniami.

Reasumując, chciałbym podkreślić, że moje uwagi, nie wpływają na ogólnie bardzo pozytywną ocenę całości pracy doktorskiej. Mgr Dorota Katarzyna Gajda wykazała się dużą samodzielnością w

realizacji zaplanowanych badań naukowych oraz w wykonaniu trudnych, z punktu widzenia chemicznego ługownia, separacji i oznaczania uranu oraz innych metali ciężkich w analizowanych matrycach. Doktorantka zrealizowała wszystkie stawiane w rozprawie cele badań oraz uzyskała szereg wartościowych rezultatów naukowych. Otrzymana przez mgr Dorotę Katarzynę Gajdę wyniki mogą stanowić dobrą podstawę do wdrożenia technologii pozyskiwania uranu z krajowych zasobów, charakteryzujących się małą zawartością uranu.

Podsumowanie

Stwierdzam, że mgr Dorota Katarzyna Gajda prawidłowo ustaliła plan i metodykę zaprezentowanych badań. Jest to bardzo solidna praca wymagająca sprawności oraz ogromnej cierpliwości i staranności eksperymentatorskiej. Doktorantka wykazała się znajomością różnorodnych technik analitycznych, na podstawie których potrafiła opracować wyniki. Wnikliwe analizy chemiczne i radiochemiczne doprowadziły do wyciągnięcia bardziej szczegółowych wniosków związanych z możliwościami ich zastosowania w pozyskiwaniu uranu z minerałów i odpadów przemysłowych z małą zawartością tego pierwiastka. Interpretacja wyników nie budzi zastrzeżeń merytorycznych. Praca doktorska Pani mgr Doroty Katarzyny Gajdy zawiera wymagane w rozprawach doktorskich elementy nowości naukowej.

Wniosek końcowy

Wyniki uzyskane przez Pani mgr Dorotę Katarzynę Gajdę są oryginalne, a rozprawa wnosi istotny wkład w rozwój chemii. Zamieszczone uwagi mają charakter edytorski oraz wynikają z zainteresowania wynikami pracy. Nie mają one wpływu na bardzo dobrą ocenę merytoryczną badań przedstawionych w pracy. Rozprawę cechuje wysoki poziom naukowy i poznawczy. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca Pani mgr Doroty Katarzyny Gajdy p.t. „Odzysk uranu i wybranych metali ciężkich z rud i surowców odpadowych” spełnia wszystkie wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j.: Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) i zwracam się do wysokiej Rady Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie o dopuszczenia Pani mgr Doroty Katarzyny Gajdy do dalszych etapów przewodu doktorskiego

B. Jurek