



Kraków, 20.01.2024

Prof. dr hab. Jerzy W. Mietelski
Zakład Fizykochemii Jądrowej IFJ PAN
jerzy.mietelski@ifj.edu.pl
+48 126628392
+48 509913137

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Doroty Katarzyny Gajdy pt. "Odzysk uranu i wybranych metali ciężkich z rud i surowców odpadowych "

1. Wstęp

Uran, odkryty został w 1789 roku. Przez pierwsze prawie sto lat obecności już wiedzy o jego istnieniu nie budził większego zainteresowania za wyjątkiem tego, co może szczególnie interesujące, że tak jak już od kilkunastu wieków przed jego znajdował zastosowanie jako barwnik dla przemysłu szklarskiego. Sytuacja zmieniła się radykalnie wraz z odkryciem w roku 1896 zjawiska promieniotwórczości. Odkrycie to wzbudziło zainteresowanie uranem, a właściwie jego rudami, jako źródłem pozyskiwania radu ($Ra -226$). Dopiero odkrycie rozszczepienia uranu na przełomie 1938 i 1939 roku otworzyło szerokie zainteresowanie samym uranem jako kluczowym pierwiastkiem oraz U-235 jako najcenniejszym jego izotopem. Powodem tego była jego zasadnicza rola U-238 dla wytwarzaniu plutonu do produkcji broni jądrowej, wykorzystanie U-235 jako paliwa reaktorów jądrowych oraz bezpośrednia możliwość wykorzystania U-235 jako alternatywnego materiału bomby. Zainteresowanie to jeszcze znacząco wzrosło w latach powojennych wraz z rozwojem pokojowego wykorzystania energii jądrowej w reaktorach jądrowych, głównie energetycznych. Wykorzystane tam paliwo wytworzone jest na ogół z nisko wzbogaconego uranu. Zużywany w łańcuchowych reakcjach rozszczepienia zachodzących w reaktorach energetycznych typu BWR czy też PWR izotop to U-235. W rudach stanowi on masowo jedynie 0,7% naturalnego uranu. Jednak światowe zasoby uranu są bardzo duże. Obecnie eksploatowane źródła zapewniają podaż uranu na poziomie ok. 80 tys. ton U/rok, przy cenie ok. 160 \$/kg uranu. Pomimo ponad trzykrotnego wzrostu ceny uranu w ostatnich dziesięciu latach w dalszym ciągu atutem energetyki jądrowej jest niski koszt eksploatacji reaktorów jądrowych oraz duże światowe zasoby uranu. W ostatnich kilku latach w Polsce powrócono po raz kolejny już do planów rozwoju krajowej energetyki jądrowej. W obecnej chwili obserwuje się znaczące społeczne poparcie tych planów, co pozwala sądzić, że w końcu zostaną one zrealizowane. W Polsce zasoby uranu w złożach geologicznych o dostatecznie wysokich stężeniach tego pierwiastka, uzasadniających od strony ekonomicznej jego pozyskiwanie, są bardzo ograniczone. W tych warunkach naturalną rezerwą strategiczną dla uranu, jako surowca zapewniającego niezależność energetyczną, mogły by być wybrane odpady przemysłowe. W wielu rozwiniętych krajach takie rozpoznanie potencjału materiałów



odpadowych jako rezerwy strategicznej jest rutynową praktyką. Tematyce opracowania metod odzyskiwania uranu i wybranych innych cennych metali ciężkich z krajowych rud uranowych i materiałów odpadowych poświęcona jest praca doktorska mgr Doroty Katarzyny Gajdy. Praca powstała we wiodącej w kraju instytucji naukowej, mianowicie w Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej pod naukową opieką prof. dr hab. Grażyny Zakrzewskiej-Kołtunowicz jako promotorki pracy oraz dr Katarzyny Kiegiel jako promotorki pomocniczej.

2. Treść pracy

Rozprawa napisana jest w języku polskim. Narracja prowadzona jest klarownie i generalnie dobrze się ją czyta. Zgodnie z wymogami ustawowymi są w niej zawarte streszczenia w językach polskim i angielskim.

Zasadnicza praca podzielona jest na rozdziały nazwane „częściami”. Spis treści zawiera odnośniki do siedmiu części, kolejno są to:

- I. Część literaturowa
- II. Cel pracy
- III. Część doświadczalna
- IV. Dyskusja wyników
- V. Wnioski z pracy

Zaraz po części V następuje najwyraźniej błędnie ponumerowana część VII zatytułowana „Indywidualny wkład doktorantki w powstanie niniejszej pracy”. Całość kończy część VIII „Bibliografia” oraz spisy rysunków, tabel i załączników oraz same obszernie i treściwe załączniki.

Jak łatwo zauważyć, części pracy mają bardzo różne objętości, od jednostronicowych części II i VII poprzez prawie 20-stronicową część I do 53-stronicowej części III.

W części I, stanowiącej, zgodnie z tytułem, przegląd literaturowy, omówiono w sposób w mojej ocenie wystarczająco wyczerpujący takie zagadnienia jak podstawowe własności uranu i jego związków, ze szczególnym uwzględnieniem tlenków oraz występowanie uranu w przyrodzie. Omówiono metody ługowania uranu ze złóż z rozróżnieniem kilku wariantów tych procesów. Przystawiono też stosowane metody oczyszczania produktów ługowania prowadzące do wytworzenia produktu handlowego, tzw. „yellow cake”.

W części II przedstawiono cele pracy. Jako główny cel pracy wskazano „opracowanie wydajnych metod pozyskiwania uranu z wybranych krajowych surowców mineralnych”. Zdefiniowano trzy etapy następujących po sobie prac. W pierwszym z nich skupiono się na ługowaniu uranu i towarzyszących mu metali z wymienionych wybranych surowców zawierających uran oraz z odpadów z przemysłu miedziowego i z pozostałości eksploatacji rud uranu w przeszłości. W drugim etapie skoncentrowano się na oczyszczaniu roztworów metodami chromatografii jonowymiennej. W trzecim etapie zajmowano się selektywnym wytrącaniem „yellow cake”.

Najobszerniejsza, trzecia część pracy, zawiera zasadniczy opis prowadzonej pracy i otrzymanych wyników. Podzielona jest ona na pięć rozdziałów, każdy z nich dzieli się na



kolejnych kilka podrozdziałów. Przedstawione są kolejno materiały, stosowana aparatura i technik analityczne. Omówione są wyniki dla kolejno analizowanych materiałów takich jak: piaskowce syneklizy perybałtyckiej i łupki dietyonemowe obniżenia podlaskiego, surowce miedzionośne, odpady poflotacyjne i odpady z hałdy Radoniów. Przedstawione są wyniki badań procesów wydzielania metali z roztworów potrawiennych metodami chromatografii jonowymiennej. Odnosi się to zarówno do uranu jak i innych badanych metali. W kolejnym rozdziale przedstawiono opracowaną metodę precypitacji poliuranianów w kilku zbadanych warunkach.

W części IV przedstawiono w sposób bardzo zwięzły dyskusję uzyskanych wyników.

Autorka zrealizowała główny cel pracy jakim było „opracowanie wydajnych metod pozyskiwania uranu z wybranych krajowych surowców mineralnych”. Stanowi to istotny wkład w realizację Polskiego Programu Energetyki Jądrowej i co naturalne, stanowiło element większej całości uzyskanej w ramach pracy dużego zespołu badaczy. Udział Doktorantki w pracach jest jasno określony na stronie 96 i nie budzi zastrzeżeń. Interesującym osiągnięciem jest zastosowana metoda ługowania uranu oraz szeregu stowarzyszonych rzadkich metali kwasem solnym oraz mieszaniną NaOH i Na₂CO₃ z piaskowców syneklizy perybałtyckiej. Uzyskano wysoką wydajność procesu. Interesujące wyniki uzyskano też stosując metodę podwójnego ługowania w przypadku odpadów po procesach przemysłowych. Negatywnie oceniono możliwość uzyskiwania uranu z hałdy małej Radoniów, ze względu na za małą całkowitą zawartość w niej uranu. Interesujące są również wnioski co do zastosowania metod chromatograficznych w skali większej niż tylko laboratoryjna.

3. Uwagi krytyczne

Przechodząc do uwag krytycznych, co jest też obowiązkiem recenzenta, zacznę o wyrażenia zdziwienia wobec faktu, że na str. 13 wśród wymienianych akronimów znalazły się symbole chemiczne dziesięciu pierwiastków. Można przecież zakładać, że każdy czytelnik przystępujący do lektury doktoratu z chemii zna symbole chemiczne pierwiastków.

W części literaturowej główne moje odczucie niedosytu powstawało w odniesieniu do za rzadkiego w moim odczuciu przytaczania źródła podawanej informacji. Mam wrażenie, że część informacji pozbawiona jest całkowicie odnośników literaturowych, bo być może te odnośniki znajdują się w zbyt dużej odległości od informacji, przez co nie jest jasne, że do niej się odnoszą. Przykładowo, dotyczy to podanej na str. 14 informacji o występowaniu U na Ziemi. Podobnie, na stronie 19 podano bez czytelnej referencji, że w opisach S. Staszica są wzmianki o uranie, oraz że w latach dwudziestych XX wieku w Kowarach eksploatowano złożo uranu. Pominięto tu informację, że w tym czasie tereny te nie należały do Polski jak również, że najbardziej intensywna eksploatacja rud uranu w Kowarach prowadzona była raczej w latach 1950-58 a nie przed wojną. Podobnie brak mi odnośnika do poszukiwań uranu na terenie Polski, o czym jest wzmianka na stronie 20. Podobnie, na stronie 24 podano (również bez czytelnego wskazania referencji), że w środowisku kwaśnym jedynym utleniaczem uranu jest jon Fe³⁺. Czy rzeczywiście taki wielki kwantyfikator („jedynym”) ma



tu zastosowanie? Czy np. sam stężony kwas azotowy nie jest wystarczającym utleniaczem? A kwas nadchlorowy? Brak referencji odczuwam też na str. 86, gdzie Autorka pisze „Na skalę przemysłową najczęściej stosuje się wytrącanie trudno rozpuszczalnych soli...” Co stoi tu za słowem „najczęściej”?

Drugim powodem ogólnym odczuwania pewnego niedosytu jest poświęcenie według mnie za małej uwagi kwestiom natury pomiarowej. W szczególności ten niedosyt odnosi się do oceny niepewności pomiarowych i granicom oznaczalności.

Mam też szereg drobnych uwag lub wątpliwości, mianowicie:

- Na stronie 15 podano, że w obecnej chwili, w pozostałościach naturalnego reaktora w Oklo stwierdza się obecność U-236. Jest to nieporozumienie, bo naturalny reaktor wygasł blisko 2 miliardy lat temu a czas połowicznego zaniku U-236 wynosi 23,5 miliony lat. W rzeczywistości zaobserwowano tam jedynie pośrednie dowody wcześniejszego istnienia U-236, tak samo jak i izotopów plutonu, wytworzonych w czasie funkcjonowania reaktora.
- Na stronie 20 w ogólnym opisie metody ługowania mowa jest o rozpuszczalności w wodzie, podczas gdy w rzeczywistości powinna być mowa o rozpuszczalności w roztworach wodnych kwasów lub zasad, o bardzo różnych pH, co jasno wynika z dalszych fragmentów opisujących warianty metody.
- Na stronie 36 podano „rpm” – czemu nie „obrotów na minutę” i czemu ten skrót nie jest ujęty w spisie akronimów?
- Na tej samej stronie w spisie stosowanych metod nie wymieniono XRF, wskazanego jako stosowana metoda na stronie 39.
- Na stronie 40 podaje się niepewność pomiaru w technice ICP MS na poziomie 5%. Nie ma żadnego uzasadnienia dla tej oceny, co w przypadku doktoratu byłoby całkiem na miejscu. Równie dyskusyjne jest stwierdzenie, że wyniki uzyskane techniką ICP MS i spektrometrią alfa są zbliżone, podczas gdy ich rozbieżności sięgają 30% (Tabela 10), zwłaszcza jeżeli niepewności są na poziomie 5%. Prawdopodobnie wykonany pomiar na poziomie 20 – 27 ppm nie powinien napotykać na trudności pomiarowe przy każdej z tych metod.
- Str. 53 . Pojawia się stwierdzenie, że „nie udało się odzyskać *żadnych* ilości Ln”. Czy raczej nie powinno się powiedzieć, że nie udało się *stwierdzić* odzysku Ln? Proszę zauważyć, że w tych samych warunkach odzysk Th wynosił 4%. Jaki był wobec tego próg detekcji wydajności odzysku dla Ln? Można spodziewać się, że odzysk Ln powinien być zbliżony do odzysku Th (z racji podobieństw chemicznych) czy jeśli by też wynosił 4-5% byłby wykrywalny?
- Str. 69, rys. 33. Czy w opisach na rysunku nie powinno być „0.5 M HCl” a nie „0.5 M eluent”?
- Str. 70 pojawiający się gaz – czemu nie jest zidentyfikowany jako CO₂? Na stronie 71 pojawia się *explicite* nazwa CO₂, brakuje powiązania pomiędzy tymi dwoma informacjami.



- Str. 75-77. Na rysunkach 38-40 trudno prześledzić zachowania poszczególnych metali, po prostu te rysunki są za małe i przez to nieczytelne.

4. Konkluzja recenzji

Powyższe uwagi krytyczne nie zmieniają mojej ogólnej wysokiej oceny pracy doktorskiej pani mgr Doroty Katarzyny Gajdy. Jednoznacznie stwierdzam, że oceniana tu praca doktorska mgr. Doroty Katarzyny Gajdy pt. "Odzysk uranu i wybranych metali ciężkich z rud i surowców odpadowych" spełnia wszelkie ustawowe wymogi stawiane obecnie rozprawie doktorskiej, określone w stosownej Ustawie o nauce, i stąd wnoszę o dopuszczenie jej Autorki, Pani mgr. Doroty Katarzyny Gajdy, do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

J. K.