UMCS
UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE
Instytut Nauk Chemicznych Wydział Chemii
Katedra Chemii Nieorganicznej

RECENZJA
ROZPRAWY DOKTORSKIEJ MGR INŻ. KAROLINY GOC PT.„ BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH".

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej i Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych w ramach szkoły Doktorów Politechniki Śląskiej pod kierunkiem Pani dr hab. Joanny Kluczki, prof. PŚ specjalisty z metod sorpcji oraz separacji jonów metali i niemetali na jonitach i sorbentach różnego typu. Promotorem pomocniczym pracy był Pan dr inż. Grzegorz Benke specjalista z fizykochemii procesów hydrometalurgicznych cennych dla gospodarki metali.

Rozprawa doktorska wykonana została w ramach IV edycji programu „Doktorat Wdrożeniowy" finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Praca została zrealizowana w ramach środków subwencyjnych Sieci Badawczej Łukasiewicz- IMN.

Celem recenzowanej pracy było opracowanie technologii wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych takich jak: platyna, pallad, rod i złoto, z roztworów o ich niskim stężeniu, przy użyciu metod sorpcyjnych wykorzystujących komercyjne jonity.

Roztworem bazowym, z którego wydzielano jony metali szlachetnych, był roztwór technologiczny powstały poprzez ługowanie odpadów porafinacyjnych.

Zakres badań obejmował:

- dobór jonitów i impregnatów do odzysku i rozdzielania jonów metali szlachetnych,
- eksperymenty wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych w warunkach statycznych,
- eksperymenty wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych w warunkach dynamicznych,

- próba wytrącania jonów metali szlachetnych w postaci koncentratów, związków i /lub metali z eluatów.

Złoto i platynowce występują w polimetalicznych rudach LGOM w postaci form rodzimych, podstawień diadochowych w minerałach srebra lub miedzi oraz w postaci kompleksów metaloorganicznych. Ponadto surowcami wtórnymi metali szlachetnych są zużyte katalizatory, odpady z przemysłu elektrycznego, elektronicznego i jubilerskiego. Szlamy anodowe tworzące się w procesie elektrorafinacji miedzi i niklu są jednym z podstawowych surowców do otrzymywania platynowców i złota. Zarówno surowce mineralne jak i wtórne przerabiane są metodami hydrometalurgicznymi gwarantującymi wydobycie tych pierwiastków z mieszanin polimetalicznych. Skuteczność ich uwarunkowania jest możliwością roztwarzania odzyskiwanych metali szlachetnych w roztworze ługującym oraz możliwości ich koncentrowania i wydzielania.

Znana jest cała gama jonitów selektywnych dla jonów złota i platynowców. Jonit z grupami cysteinowych charakteryzuje się wysokim powinowactwem jonowymiennym względem jonów Au(III) i Pt(II). Pojemności sorpcyjne tego jonitu są następujące Au(III)-1.22M/kg i Pt(II) – 0.39 M/kg. Jonit chelatujący z grupami hydroksymowymi charakteryzuje się wysoką pojemnością sorpcyjną względem jonów Au(III) wynoszącą aż 4.0 M Au(III)/kg (pH=1). Sorbent ten poleca się do selektywnego oddzielania jonów Au(III) od Cu(II), Fe(III), a także do wydzielania Au(III) z wody morskiej oraz roztworu cyjanku potasu. Jonit o grupach funkcyjnych azoimidazolowych rekomenduje się do sorpcji jonów metali szlachetnych z roztworów soli Cu(II), Ni (II), Co(II), Fe(III), Al(III) itp. Charakteryzuje się on dużą pojemnością sorpcyjną dla jonów złota(III) -3.4 M Au(III)/kg i znajduje zastosowanie do wydzielania jonów metali szlachetnych z roztworów pochodzących z hydrometalurgii miedzi i niklu. Dostępny w handlu jonit selektywny na jony metali szlachetnych o grupach funkcyjnych izotiomocznikowych znany pod nazwą Srafion NMRR wykazuje zróżnicowaną pojemność sorpcyjną w stosunku do jonów złota i platyny. Jego pojemność sorpcyjna w roztworze chlorkowym o pH= 0.5 w stosunku do jonów metali szlachetnych przedstawia się następująco: Au(III)-0,76 M/dm^3, Pt(IV) – 0.33 M/dm^3, Pd(II) - 0.54 M/dm^3, Ir(III) -0.13M/dm^3 oraz dla Rh(III) -0.24 M/dm^3. Jonit ten stosuje się do grupowego wydzielania jonów metali szlachetnych z rud, meteorytów, piasku księżycowego,

stali, materiałów biologicznych itp. Jonit o grupach funkcyjnych formazonowych charakteryzuje się dużą selektywnością w stosunku do jonów złota, srebra, platynowców i rtęci. Pojemność sorpcyjna tego jonitu w 0.01 M roztworze HCl jest następująca: Au(III) - 0.9M/kg, Pd(II)-0.75 M/kg, Pt(II, IV) -0.54 M/kg, Ir(IV) – 0.43 M/kg, Rh(III) – 0.1 M/kg oraz dla Ru(III) - 0.03 M/kg. Jonit ten poleca się do selektywnego wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych. Bardzo interesujące są wyniki badań nad syntezą i właściwościami fizykochemicznymi jonitów o grupach funkcyjnych ditizonowych. Jonit ten odznacza się szczególnie wysokim powinowactwem sorpcyjnym w stosunku do jonów Pd(II), Pt(II) i Au(III). Wartości współczynników podziału dla Pd(II), Pt(II) i Au(III) w roztworach 0.01 - 6M HCl są bardzo wysokie i wynoszą 10^4 – 10^6. Z jonitów selektywnych na jony metali szlachetnych na skalę przemysłową produkowane są jonity o grupach funkcyjnych izotiomocznikowych, tiomocznikowych oraz tiolowych. Mechanizm sorpcji kompleksów metali szlachetnych na w/w omówionych jonitach jest uzależniony zarówno od liganda jak i rodzaju stosowanego wymieniacza selektywnego i może być jonowymienny, koordynacyjny, redox względnie mieszany. Powstałe w Polsce prace dotyczące selektywnego wydzielania kompleksów metali szlachetnych a zwłaszcza złota z roztworów cyjankowych lub chlorkowych na nowych typach jonitów chelatujących pochodzą z Politechniki Wrocławskiej (prof. B. Kolarz, prof. A. Trochimczuk i współpracownicy). Dotyczą one syntezy, selektywności i możliwości zastosowań jonitów zawierających grupy funkcyjne guanidynowe, aminoguanidynowe, kalikspirolowe, N,N′ - podstawione diamidki kwasu malonowego, które jako grupy końcowe posiadają dwa typy amin – guanidynową i imidazolową, karboksyetylofosfonowymi w formie estrowej oraz w formie kwasowej, dipropyloaminowymi, N-metylobutyloaminowymi, trioktyloaminowymi, cykloheksyloaminowymi, 1-metylopiperazynowymi, 2-merkapto-1-metyloimidazolowymi, 1-metyloimidazolowymi, 1,2-dimetyloimidazolowymi, 5-tert-butylopirydynowymi, trans-1,4-cykloheksylodiaminowymi, pirolidynowymi, 1-(3-aminopropylo)-2 pirolidynowymi, 1-(3-aminopropylo)-2-pikolinowymi, 4-(3-aminopropylo)morfolinowymi oraz guanidynotiomocznikowymi o strukturze ekspondowanego żelu, mikroporowatej lub makroporowatej do wydzielania jonów metali szlachetnych. Ponadto do wydzielania jonów metali szlachetnych z roztworów pochodzących z przerobu szlamów anodowych, ścieków

galwanizerskich, zużytych katalizatorów, złomu elektrycznego i elektronicznego stosuje się w przemyśle anionity różniące się zasadowością grup funkcyjnych oraz budową i porowatością szkieletu.

Wśród anionitów słabo zasadowych na uwagę zasługuje makroporowaty polistyrenodiwinylobenzenowy anionit o dimetyloaminowych grupach funkcyjnych Amberlit IRA -93 zastosowany w procesie odzysku jonów Pd(II), Pt(II) i Rh(III) ze zużytych katalizatorów samochodowych. Rh(III) desorbowano z w/w anionitu jako pierwszy za pomocą 6M roztworu HCl, następnie Pd(II) stosując 1% roztwór amoniaku w temperaturze pokojowej a 5% roztworem amoniaku (w podwyższonej temperaturze) eluowano Pt(II). Rozdzielenie Pd(II) od Pt(IV) z roztworu eluenta można uzyskać na drodze redukcji do postaci metalicznej lub strącając $(NH_4)_2PdCl_4$ i $(NH_4)_2PtCl_6$ za pomocą HCl. Opisana metoda selektywnego rozdzielania jonów platynowców na Amberlicie IRA-93 może być rozpatrywana jako efektywna technika separacji tych jonów zarówno w skali laboratoryjnej jak i przemysłowej. Kolejnym sposobem odzysku platynowców ze zużytych dopalaczy spalin samochodowych jest metoda wykorzystująca aminowo-boranowy sorbent typu Amborane 345. Zużyte katalizatory przetwarzane są metodą mokrą za pomocą selektywnego ługowania. W metodzie tej możliwe są dwa warianty: wyługowanie matrycy kwasem siarkowym i pozostawienie platynowców w osadzie lub wyługowanie platynowców HCl z dodatkiem HNO_3. Zmniejszenie roztwarzania Al_2O_3 uzyskano poprzez częściowe zastąpienie HCl chlorkiem glinu. Ługowanie można przeprowadzić w kolumnie wypełnionej zużytym katalizatorem, przez którą przepływa w sposób ciągły roztwór ługujący w temperaturze 95°C. Z nasyconego roztworu poprzez chłodzenie wykrystalizowuje $PbCl_2$, a następnie roztwór ten jest częściowo zawracany do procesu ługowania. Pozostałą część neutralizuje się NaOH do ok. pH 3.5 i wytrąca zanieczyszczenia w postaci wodorotlenków. Po oddzieleniu wodorotlenków jony platynowców można odzyskać przez sorpcję i redukcję na Amboranie 345.

Interesujące są również literaturowe dane dotyczące ekstrakcyjnego wydzielania jonów metali szlachetnych z różnych układów. Jako ekstrahenty w hydrometalurgii jonów metali szlachetnych stosuje się TBP, tlenki trialkilofosfin kwasy dialkiloditiofosfinowe, kwasy dialkilotiofosfinowe, sulfid triizobutylofosfinowy, dibutylokarbitol, keton

metylowoizobutylowy, pochodne guanidyny, pochodne tiomocznika oraz ciekłe anionity. Stąd też uważam, że temat rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Goc jest aktualny interesujący i ważny zarówno z poznawczego jak i przede wszystkim aplikacyjnego punktu widzenia.

Praca doktorska zawiera 273 stron maszynopisu, karty charakterystyki fizykochemicznej stosowanych w pracy jonitów, 5 Polskich Norm dotyczących jonitów, 76 tabel, 66 rysunków, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz 162 dobrze dobranych odnośników literaturowych, z których 89 opublikowane jest w ciągu ostatnich dziesięciu lat. Cytowana literatura i jej właściwy dobór świadczy o tym, ze Doktorantka bardzo dobrze orientuje się w aktualnym stanie wiedzy dotyczącej wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych. Jest Ona bowiem współautorką piętnastu wartościowych artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej (Applied Science -1, Batteries -1, Crystals -2, ERZMETALL -1, Industrial & Engineering Chemistry Research -1, Materials -1, Minerals -2, Recycling-1, Scientific Reports-2, Separations -2, Solvent Extraction Separations -1) o sumarycznej punktacji MNiSW=1080 i sumarycznym IF=31,01 i o sumarycznej liczbie cytowań = 33, 4 rozdziały w monografiach międzynarodowych konferencji, 1 artykuł w materiałach krajowej konferencji, 2 wykłady, 1 komunikat i 5 posterów na krajowych konferencjach oraz 1 patent i 7 zgłoszeń patentowych. Praca doktorska jest oparta na wynikach zawartych w 4 artykułach (Industrial & Engineering Chemistry Research -1 punktacja MNiSW =140, IF=3,8, l. cyt.= 7, Minerals -1, punktacja MNiSW = 100, IF=2.818, l. cyt. =14, Scientific Reports -1, punktacja MNiSW=140, IF=3.8, l.cyt.=0, Minerals -1, punktacja MNiSW=100, IF=2.2, l. cyt.=0, o sumarycznej punktacji MNiSW = 480, sumarycznym IF=12.618 i sumarycznej liczbie cytowań =21), 1 rozdziałem w krajowej monografii, 1 artykule w materiałach międzynarodowej konferencji, 1 artykułem w materiałach w krajowej konferencji 1 wykładem na międzynarodowej konferencji, 2 wykładach, 1 komunikatem i 5 posterach na krajowych konferencjach oraz 1 zgłoszeniu patentowym. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka jest pierwszym autorem czterech publikacji. Dorobek naukowy Doktorantki jest godny uznania. Jest Ona członkiem społeczności naukowej rejestrowanym i rozpoznawanym przez światowe bazy danych (www.scopus.com.). Praca została zredagowana starannie pod względem edytorskim.

Poszczególne rozdziały logicznie następują po sobie, z czego widać, że pod względem konstrukcyjnym praca była głęboko przemyślana. Wyniki badań zaprezentowano w sposób komunikatywny, a omówienie ich jest wyczerpujące i dobrze udokumentowane.

Recenzowana praca ma charakter zarówno badań podstawowych jak i przede wszystkim aplikacyjnych i uzyskane przez Doktorantkę wyniki mogą być zastosowane w hydrometalurgicznych metodach przerobu surowców wtórnych zawierających metale szlachetne.

Rozprawa doktorska składa się, ze wstępu, części literaturowej, części eksperymentalnej oraz podsumowania wyników i wniosków.

Część literaturowa składa się z jednego rozdziału podzielonego na dwa podrozdziały. Podrozdział pierwszy poświęcony jest właściwościom fizykochemicznym i zastosowaniu metali szlachetnych, surowcom naturalnym, surowcom wtórnym, rafinacji metali szlachetnych oraz chlorokompleksom metali szlachetnych. W kraju najwięcej złota znajduje się w Złotym Stoku w rudach arsenopirytowych o zawartości nawet 2g złota na tonę rudy miedzi. Ponadto rudy miedzi ze złóż LGOM zawierają także m.in. złoto i platynowce na poziomie kilku ppm. W Polsce metale szlachetne takie jak srebro, złoto, pallad i platyna są otrzymywane jako produkt uboczny produkcji miedzi.

Na skutek deficytu cennych dla gospodarki narodowej pierwiastków rzadkich i szlachetnych ich odzysk z różnego typu odpadów(zużyte katalizatory, sprzęt elektryczny i elektroniczny itp.) jest konieczny. Aktualnie w kraju pojawia się coraz więcej firm, które zajmują się zbiórką złomu elektrycznego i elektronicznego jako cennego surowca metali rzadkich i szlachetnych. Firmy te zajmują się przede wszystkim segregowaniem i demontażem sprzętu elektrycznego i elektronicznego, po czym poszczególne frakcje są sprzedawane do europejskich koncernów.

Jak wynika z danych literaturowych katalizatory spalin samochodowych są jednym z głównych zastosowań platynowców. Według informacji podanej przez firmę Johnson Mathey w roku 2023 zapotrzebowanie na platynę, pallad i rod w przemyśle samochodowym wynosiło odpowiednio 95.3, 256.7 oraz 29.5t. Niestety tylko 37.3 Pt, 85.9 Pd, oraz 10.7t Rh zostało odzyskane z zużytych dopalaczy spalin samochodowych. Oznacza to, że duże ilości platynowców nadal krążą w obiegu. Prawdopodobnie są składowane na wysypiskach

stanowiąc potencjalny surowiec do ich odzysku. Przykładowo katalizatory samochodowe mogą zawierać do 2000g/t metali szlachetnych. Płyty głównie komputerów zawierają ok. 200-250g/t platyny i ok. 80g/t palladu, a telefony komórkowe do 350g/t złota i 130g/t palladu. Te ilości są znacznie większe niż zawartość platynowców lub złota w rudach, która wynosi średnio poniżej 10g/t.

Nowoczesne sposoby rafinacji metali szlachetnych wykorzystują kombinacje technik hydrometalurgicznych takich jak strącanie, redukcja, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, elektrowydzielanie, rozpoznanie molekularne oraz sorpcję na węglach aktywnych lub jonitach różnego typu. Wykazano, że odpowiednie połączenie różnych metod pozwala na zwiększenie selektywności i wydajności procesu.

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że w ramach realizacji projektu celowego w Centrum Hydroelektrometalurgii Sieć Badawcza Łukasiewicz –IMN została opracowana technologia rafinacji metali szlachetnych z roztworów chlorkowych. W IMN badania nad poprawą skuteczności w/w technologii i opracowaniem nowych rozwiązań są kontynuowane.

Podrozdział ten kończą informację na temat chlorokompleksów metali szlachetnych. Najczęściej do ługowania metali szlachetnych z surowców wtórnych stosuje się HCl z dodatkiem różnych utleniaczy takich jak HNO_3, NaClO, Cl_2, $NaClO_3$ oraz H_2O_2. HCl jest ekonomicznie opłacalnym reagentem ługującym, który umożliwia efektywne przeniesienie metali szlachetnych do roztworu. Jak wynika z danych literaturowych rozcieńczenie kwasowego roztworu chlorkowego zawierającego jony metali szlachetnych prowadzi do zwiększenia złożoności i różnorodności kompleksów akwachlorkowych, które gorzej ulegają procesowi sorpcji na anionitach i jonitach chelatujących.

W podrozdziale drugim przedstawiono proces wymiany jonowej, klasyfikację jonitów, etapy i mechanizmy procesu, modele izoterm sorpcji (wymiany jonowej) Langmuira i Freundlicha, wady i zalety wymiany jonowej oraz wykorzystanie jonitów różnego typu do wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych. W podrozdziale tym i w tabeli 2 załącznika 1 przeanalizowano rezultaty badań (przedstawionych w 43 artykułach) sorpcji jonów metali szlachetnych z roztworów zarówno syntetycznych jak i rzeczywistych na anionitach mocno zasadowych o grupach funkcyjnych amoniowych typ 1 o matrycy PS + DVB (Amberlyst A-26, AV-17-8, Bio-Rad AG 1x2, Bio-Rad AG 1x8, Bio-Rad AGMP -1,

Diaion SA 10A, Diaion PA308, Insolute SAX (o matrycy krzemionkowej), Oasis Max (o matrycy winylopirolidynowej), Purolite A500 i Purolite A-530), typ 2 (Diaion SA 20A Lewatit MP-600), średnio zasadowych o grupach funkcyjnych aminowych i amoniowych o matrycy PS + DVB (AM-2B, Lewatit MP-64, Purolite 100) i słabo zasadowych o grupach funkcyjnych aminowych o matrycy PS +DVB(AN-82-10P, AN-251 o matrycy winylopirydyna + DVB, Diaion WA-21J, Dowex M43, Isolute – NH_2 o matrycy krzemionkowej i Purolite S-985 o matrycy PAc), jonitach chelatujących o matrycy PS + DVB (Amberlite IRC – 718- iminodioctowa, Dowex XUS 43600 – tiomocznikowa, Duolite C-467 –aminofosfonowa , Duolite ES-346 – amidooksymowa o matrycy PAc + DVB, Ionac SR -3 – izotiomocznikowa i Purolite S-985 – poliaminowa o matrycy PAc + DVB) oraz polimerowy sorbent na bazie estru akrylowego. Z tej grupy sorbentów do wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych na skalę przemysłową należy wykluczyć anionity o wysokim stopniu czystości matrycy polecane do celów analitycznych (AG 1x2, AG 1x8, AG MP-1) oraz na bazie krzemionki ze względu na ich wysoka cenę. Do desorpcji jonów metali szlachetnych z w/w sorbentów stosowano następujące eluenty: 1-2 M HCl, 1M HNO_3, 1M NaOH, 1M NaCl, 2M NaSCN, 1M $NaClO_4$, 0.5 – 2 M Na_2CO_3, 0.5M $NaHSO_3$, 0.5 M cytrynian sodu, 0.2M Na_3PO_4, 0.5 – 1 M tiomocznik, 0.5 – 1 M tiomocznik w 0.5 –2M HCl, 1M tiomocznik w 2M H_2SO_4 oraz 1M tiomocznik w 2M KOH. Wykazano, że w przypadku desorpcji roztwór tiomocznika (bez dodatku lub z dodatkiem HCl, H_2SO_4 lub KOH) pozwalał eluować jony metali szlachetnych z największej liczby jonitów z wydajnością w wielu przypadkach powyżej 98%. Autorzy tych prac nie podają czy uzyskane przez nich rezultaty badań sorpcji i/lub desorpcji jonów metali szlachetnych zostały wykorzystane w praktyce.

Obszerna część eksperymentalna (licząca aż 182 strony) składa się z ośmiu rozdziałów.

Metodyka badań przedstawiona w części eksperymentalnej jest dokładnie opisana i pod względem merytorycznym nie budzi najmniejszych zastrzeżeń. Doktorantka w oparciu o dane literaturowe i informacje podane przez producentów do przeprowadzenia wstępnych badań sorpcji jonów metali szlachetnych z roztworu technologicznego o pH= 0.24 zawierającego jony metali i arsenu (o stężeniu mg/dm^3: Pt-674, Pd-601, Rh -215, Au-44, As-33, Zn-159, Cu-241, K< 0.5, Na -49, V< 0.5, Ca -6, 0 i Fe -4,0) wybrała dziewięć jonitów:

CR-20 – słabo zasadowy anionit o grupach funkcyjnych poliaminowych, K 6362 – mocno zasadowy anionit o grupach funkcyjnych amoniowych typ 1, MP 600 – mocno zasadowy anionit o grupach funkcyjnych amoniowych typ 2, TP-214 – chelatujący o grupach funkcyjnych tiomocznikowych, MTA 5000 – mocno zasadowy o grupach funkcyjnych amoniowych typ1, MTS 9100- chelatujący o grupach funkcyjnych amidooksymowych, MTS 9140 PF-chelatujący o grupach funkcyjnych tiomocznikowych, MTS9200- chelatujący o grupach funkcyjnych izotiomocznikowych i MTS 9850 anionit -słabo zasadowy o grupach funkcyjnych poliaminowych. Jonity do badań przygotowano przez ich kondycjonowanie w 10% roztworze HCl, a następnie przemywano wodą demineralizowaną do momentu uzyskania pH roztworu ok. 4. Następnie do 10 cm^3 kondycjonowanego odpowiedniego jonitu dodawano 50cm^3roztworu technologicznego w stosunku objętościowym $V_r : V_s = 1:5$. Całość mieszano przez 1 godzinę. Po określonym czasie roztwór filtrowano następnie stężenia platyny, palladu, rodu i złota w próbkach roztworów oznaczano metodą spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP – MS) oraz metodą spektrometrii optycznej z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-OES). Miedź, cynk, glin, magnez, nikiel i kobalt oznaczano za pomocą płomieniowej spektrometrii absorpcji atomowej (FAAS). Wstępna selekcja wymieniaczy jonowych polegała na wybraniu jonitów charakteryzujących się wysokimi uzyskami sorpcji jonów metali szlachetnych oraz niskimi uzyskami jonów metali towarzyszących takich jak Cu(II) i Zn(II), które są najczęstszymi zanieczyszczeniami występującymi w przemysłowych roztworach. Ponadto w trakcie eksperymentu obserwowano zachowanie się jonitów. Szybkość wymywania roztworu kwaśnego ze szkieletu jonitu również była czynnikiem branym pod uwagę. Z rezultatów badań przedstawionych w tabeli 5 wynika, że jony metali szlachetnych można wydzielić ze stosowanego roztworu technologicznego z uzyskiem sorpcji powyżej 99% za pomocą wybranych jonitów. Jak wynika z danych literaturowych kompleksy chlorkowe Pt (II i IV), Pd(II), i Au (III) łatwo ulegają wymianie jonowej, natomiast Rh(III) tworzy kompleksy o zróżnicowanym powinowactwie do w/w jonitów. Analiza wyników przedstawionych w tabeli 5 potwierdza że uzysk sorpcji jonów platyny, palladu i złota przekraczał w wielu przypadkach 99% (MTA 5000, MTS 9140, MP600, TP214, K6362, CR-20), natomiast największy uzysk sorpcji jonów rodu w tych warunkach to 80, 28% (dla MTS 9850).

Głównym kryterium selekcji, który zastosowano do wyeliminowania niektórych jonitów z dalszych badań była stosunkowo wysoka sorpcja jonów Cu(II) i Zn(II) w porównaniu do jonów metali szlachetnych (powyżej 86% w przypadku jednego z jonów metali lub powyżej 50% obydwu jonów metali). W przypadku zastosowań przemysłowych, jonity powinny być selektywne, ponieważ skład roztworu oczyszczanego jest złożony a stężenia niektórych jonów metali mogą się istotnie zmieniać. Z tego powodu TP-214 został wykluczony z dalszych badań (Zn-69.31%, Cu-99.17%), tak samo jak i MTA 5000 (Zn-88.99%) oraz MTS 9140(Zn-72.45%, Cu-98.65%). Ponadto, MTS 9100 został odrzucony ze względu na niższy uzysk sorpcji jonów platyny (74.18%) i rodu (43.26%) w porównaniu z innymi jonitami. Z tego powodu do dalszych badań zostały zakwalifikowane następujące jonity: MTS 9200, MTS 9850, MP600, K6362 i CR 20.

Moim zdaniem z aplikacyjnego punktu widzenia korzystna byłaby selekcja jonitów w oparciu o wyniki sorpcji w warunkach dynamicznych w/w jonów metali. Obsadzone jonami metali zakwalifikowane jonity przemywano wodą demineralizowaną. Wykazano, że dodając do eluatów $SnCl_2$ nie zaobserwowano zabarwienia roztworu, co pozwoliło stwierdzić, że woda nie wymywa jonów metali szlachetnych z jonitów. **Interesujące również byłoby wykazanie czy woda eluuje chlorkowe kompleksy Zn(II) i Cu(II) z testowanych anionitów.**

Następnie określono wpływ stosunku objętościowego jonitu V_r do roztworu technologicznego (1:10, 1:5, 1:4, 1:3, 1:2, 1:1, 2:1) na uzysk sorpcji jonów metali szlachetnych. Wykazano, że jony platyny, palladu i złota można odzyskać z uzyskiem sorpcji wynoszącym powyżej 99% na większości testowanych jonitów. Wyjątkiem jest sorpcja jonów złota na MTS 9850. W tym przypadku zaobserwowano zmniejszenie się sorpcji Au(III) przy stosunku $V_r : V_s$ = 1:10 i 1:5 (odpowiednio 85.00% i 91.88%) oraz systematyczny wzrost osiągający maksymalny uzysk sorpcji przy stosunkach 1:1 (99.55%) i 2:1 (99.77%). Na szczególne podkreślenie zasługuje wysoki uzysk sorpcji jonów Rh(III) przy stosunku 1:1 i 2:1 wynoszący na jonitach: MTS 9200 (91.30%, 95.30%), MP 600 (91.40%, 95.44%), K 6362 (91.95%, 95.3%) oraz CR 20 (90.60%, 94.09%). Następnie przeprowadzono badania kinetyki sorpcji jonów metali szlachetnych na w/w jonitach. Wykazano, że po 5 minutach kontaktu jonitu z roztworem uzyski sorpcji jonów platyny przekraczają 98%.

Wydłużony czas kontaktu jonitu z roztworem ma niewielki wpływ na uzyski sorpcji jonów platyny. W przypadku jonów Rh(III) równowaga ustala się dopiero po 15 minutach, przy czym uzyski sorpcji są niższe i wynoszą około 80%. Rezultaty badań wykazują, że gdyby prowadzono proces w czasie > 60 min udałoby się osiągnąć uzyski jonów rodu powyżej 90%. Stwierdzono, że uzyski sorpcji jonów złota i palladu są wyższe niż platyny. Zbadano również proces wielostopniowego wydzielania jonów platyny i rodu z roztworu technologicznego na w/w jonitach. Określono stężenie jonów platyny po dodaniu porcji świeżego jonitu. Kryterium całkowitego wydzielania jonów platyny i rodu było otrzymanie roztworu posorpcyjnego o stężeniu Pt i Rh osobno < 5mg. Wykazano, że możliwe jest zmniejszenie stężenia jonów platyny w roztworze technologicznym poniżej 5mg/dm^3 już po dodaniu pierwszej porcji K 6362 a w przypadku pozostałych jonitów po dodaniu drugiej porcji. Stwierdzono, że w przypadku jonów rodu(III) nawet po dodaniu siedmiu porcji świeżego jonitu nie udało się osiągnąć stężenia Rh(III) w oczyszczanym roztworze poniżej 5mg/dm^3. Ten sposób można wykorzystać przy zastosowaniu optymalnego stosunku jonit – roztwór i czasu kontaktu do oczyszczania Rh(III) od jonów platyny, palladu i złota. Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że Rh(III) był najtrudniejszy do wydzielania z badanych jonów metali szlachetnych ze względu na tworzenie w wodnych roztworach chlorkowych różnych kompleksów.

Rozdział czwarty kończą informacje dotyczące wykorzystania eluentów takich jak 10% HCl, 2M NH_4SCN, 2M NH_4SCN w 10% HCl, oraz 1M tiomocznik w 2M HCl do desorpcji jonów metali szlachetnych z jonitów MTS 9200, MTS 9850, MP 600, K 6362 i CR-20. Stwierdzono, że najkorzystniejszym eluentem jonów platyny, palladu i złota jest 1M roztwór tiomocznika w 2 M HCL a jonitem MTS 9850. Wykorzystanie tego układu pozwoliło na osiągnięcie następujących uzysków jonów metali szlachetnych: Pt-63.74, Pd-81.79%, Rh-0.51% i Au-74.15%. Otrzymane wyniki wskazują na możliwości oddzielania rodu(III) od jonów platyny, palladu i złota.

Ponadto wykazano, że stosując 2M roztwór NH_4SCN do desorpcji jonów metali szlachetnych ze złoża MP 600 otrzymano najlepsze rezultaty uzysku rodu(III) -26.82% w porównaniu z jonami platyny -0.16%, palladu -4.4% i złota -2.41%.

Zbadano również wydzielanie jonów platyny i palladu z roztworów kwaśnych metodą cementacji za pomocą pyłu cynkowego. Stwierdzono, że uzysk cementacji wzrasta wraz ze zwiększeniem się masy cynku osiągając maksimum tj. wydzielenie 99% Pt i Pd po dodaniu 1g Zn co odpowiada osiągnięciu pH roztworu > 5.8. Wstępnie badania cementacji potwierdziły możliwość wykorzystania pyłu cynkowego jako czynnika cementującego jony metali szlachetnych z roztworu poelucyjnego.

Przeprowadzone wstępne badania pozwoliły na wytypowanie trzech jonitów do dalszych badań sorpcji jonów metali szlachetnych zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych. Parametrem selekcji był wysoki uzysk jonów metali szlachetnych, przy jednocześnie niskim uzysku sorpcji jonów metali podstawowych oraz krótki czas kondycjonowania jonitu, korzystna kinetyka sorpcji oraz możliwość przeprowadzenia desorpcji i cementacji. Do dalszych badań wytypowano trzy jonity: MTS 9200, MTS 9850 i MP600. Wszystkie te jonity charakteryzują się wysokim uzyskiem sorpcji jonów metali szlachetnych (>90% dla Pt(II,IV), Pd(II) i Au(III) i >60% Rh(III))oraz krótkim czasem kontaktu jonitu z roztworem technologicznym w przypadku którego uzysk sorpcji Pt(II,IV) jest 99% a Rh(III) > 80% oraz największym uzyskiem elucji (Pt(II,IV) 41-64%, Pd(II) 63-81%, Au 40-74% i Rh(III) 0-12%).

W rozdziale 5 omówiono badania wpływu: stężenia jonów metali szlachetnych, stosunku objętościowego jonitu do roztworu , modyfikacji jonitów, zwiększonego stężenia Cu(II), zwiększonego stężenia Zn(II), zwiększonego stężenia Cu(II) i Zn(II), wartości pH roztworu technologicznego, stężenia HNO_3, temperatury roztworu technologicznego, stężenie tiomocznika i HCl, stosunku objętościowego jonitu do eluenta na przebieg procesu sorpcji oraz wielokrotności cykli sorpcji – desorpcji.

Wykazano, że uzysk sorpcji jonów metali szlachetnych niewiele się zmienia ze wzrostem krotności roztworu technologicznego. W przypadku jonitu MTS 9200 wraz z rozcieńczeniem maleje uzysk sorpcji Rh(III), ale utrzymuje się on na poziomie powyżej 70%. Jest to przypuszczalnie spowodowane tworzeniem się akwa(chloro)kompleksów rodu(III). Dla tego jonitu stwierdzono zwiększenie sorpcji Cu(II) (z 8.7 do 65%), która jest jednym z najczęstszych zanieczyszczeń roztworów technologicznych zawierających jony metali szlachetnych. Dla jonitu MTS 9850 uzysk sorpcji Rh(III) utrzymuje się na podobnym

poziomie (ok. 80%), ale widoczna jest tendencja spadkowa uzysku sorpcji Au(III) ze zmniejszaniem się jego stężenia w roztworze (z 99.7 do 95.5%), a uzysk sorpcji jonów platynowców utrzymuje się na tym samym poziomie. W tym przypadku także ze wzrostem rozcieńczenia zwiększył się uzysk sorpcji Cu(II), osiągając wynik 52.7%. Wykazano, że w przypadku anionitu MP600 uzysk sorpcji Au(III) maleje (z 99.7 do 95.5%), a jonów platynowców pozostaje na tym samym poziomie. Dla tego anionitu w odróżnieniu od pozostałych jonitów uzysk sorpcji Zn(II) zmniejsza się z 85.2 do 13.2%, a uzysk sorpcji Cu(II) nie zmienia się. Stwierdzono, że uzysk sorpcji jonów platyny nie zależy od stosunku objętościowego faz. Podczas gdy uzysk sorpcji Rh(III) rośnie wraz ze zwiększeniem się ilości jonitu dodawanego do tej samej objętości roztworu. Ze względu na korzystne rezultaty uzysku sorpcji jonów metali szlachetnych (Pt>99%, Pd>99%, Rh>50%, Au>97%) na badanych jonitach do przeprowadzania dalszych badań wybrano stosunek objętościowy V_r : V_s = 1: 10.

Wyznaczono izotermy sorpcji jonów metali szlachetnych na stosowanych jonitach. Wykazano, że otrzymane krzywe nie przybierają kształtów zgodnych z izotermami sorpcji Langmuira i Freundlicha. Przypuszczalnie jest to spowodowane złożonym składem roztworu technologicznego, w którym wzajemne oddziaływania jonów są trudne do określenia.

Zbadano także modyfikacje w/w jonitów za pomocą roztworów ekstrahentów (ciekłych jonitów) takich jak Aliquat 336, Cyphos IL -101 oraz trioktyloamina w acetonie. Wykazano, że modyfikacja mogłaby być zastosowana tylko w przypadku impregnacji jonitu chelatującego MTS 9200 za pomocą Aliquatu 336, ponieważ zastosowanie tego sorbenta zmniejsza uzysk Cu(II) (z 63 do 37%) przy niezmniennym uzysku sorpcji jonów metali szlachetnych. **Moim zdaniem korzystniejsze wyniki można uzyskać stosując do tego celu impregnaty na bazie sorbentów polimerowych np. Amberlity typu XAD.**

Następnie określono wpływ stężenia Cu(II) lub Cu(II) i Zn(II) na efektywność sorpcji jonów metali szlachetnych na stosowanych w pracy jonitach. Stwierdzono, że w przypadku każdego z badanych jonitów wraz ze wzrostem stężenia Cu(II) w roztworze nie zmienia się uzysk sorpcji jonów platyny, palladu oraz złota ale zmniejsza się uzysk sorpcji Rh(III). Największą zmianę zaobserwowano dla jonitu MTS 9200 gdzie uzysk sorpcji Rh(III) obniża się do 47.8%. Wykazano, że zmiany uzysku sorpcji jonów metali szlachetnych na w/w

jonitach w przypadku zwiększenia stężenia Zn(II) są podobne jak w przypadku zwiększenia w roztworze stężenia Cu(II). Określono również wpływ jednoczesnego zwiększania się stężenia jonów Cu(II) i Zn(II) na efektywność sorpcji jonów metali szlachetnych na badanych jonitach. Stwierdzono, że ze wzrostem stężenia Cu(II) i Zn(II) nieznacznie spada uzysk sorpcji jonów platyny, palladu i złota. Najkorzystniejszym jonitem do wydzielania jonów metali szlachetnych z roztworów zawierających stosunkowo wysokie stężenie Cu(II) i Zn(II) jest anionit MTS 9850.

Następnie określono wpływ wartości pH=1.53-7.0 roztworu technologicznego na sorpcję jonów platyny, palladu, rodu i złota na jonitach MTS 9200, MTS 9850 i MP 600. Stwierdzono, że uzysk jonów platyny, palladu i złota na w/w jonitach nie zmienia się wraz ze zwiększeniem się pH roztworu. Wykazano, że w przypadku anionitu MTS 9850 uzysk sorpcji Rh(III) utrzymuje się na stałym poziomie podczas zwiększania wartości pH do 5, a od pH > 5 gwałtownie spada. **Ta zmiana może być skutkiem tworzenia się kompleksu Rh(III) o mniejszym powinowactwie do tego jonitu a nie jego degradacją.** W przypadku mocno zasadowego anionitu MP 600 widoczna jest tendencja do uzysku sorpcji rodu(III) z 68% do 97% przy wzroście pH roztworu, co może być spowodowane tworzeniem się hydroksokompleksu Rh(III) **charakteryzującego się wysokim powinowactwem do grup amoniowych tego anionitu lub wytrącaniem się tego kompleksu w fazie anionitu.**

Zbadano także wpływ stężenia HNO_3 (0.52-150g/dm^3) w roztworze technologicznym na efektywność sorpcji jonów metali szlachetnych na w/w jonitach. Wykazano, że w przypadku jonitu MTS 9200 zwiększenie stężenia HNO_3 nie wpływa istotnie na uzysk sorpcji jonów Pd(II) i Au(III), ale przy wyższych stężeniach HNO_3 następuje lekka tendencja spadkowa uzysku jonów platyny (z 99 do 93%). Stwierdzono, że w przypadku stosowania anionitu MP 600 następuje znaczny spadek sorpcji Rh(III) (z 70 do 28%) oraz mniejszy Pd(II) (z 99 do 87%). Najbardziej widoczna zmiana jest w przypadku anionitu MTS 9850. Uzysk sorpcji Rh(III) i Au(III) z zastosowaniem tego anionitu maleje gwałtownie przy wyższych stężeniach HNO_3: dla Au(III) z 97 na 54%, a dla Rh(III) z 74 na 41% natomiast uzysk sorpcji zmniejsza się w mniejszym stopniu dla Pt(IV) z 99 na 84% i dla Pd(II) z 99 na 94%. Według prof. Roberta Kunina „ Bezpieczeństwo pracy w technologii wymiany jonowej" Rohm and Haas Company USA, wprawdzie HNO_3 jest stosowany w technice

jądrowej do produkcji plutonu i innych radioaktywnych pierwiastków nie zaleca się go stosować w jakikolwiek stężeniu zarówno do regeneracji, jak i do wydzielania jonów metali z jego roztworów na anionitach, lub jonitach chelatujących zawierających w swoich grupach funkcyjnych donorowe atomy siarki.

Określono także wpływ temperatury (25-60°C) roztworu technologicznego na efektywność sorpcji jonów metali szlachetnych na testowanych jonitach. Wykazano, że uzysk sorpcji jonów platyny, palladu i złota zmienia się nieznacznie ze wzrostem temperatury roztworu technologicznego niezależnie od stosowanego jonitu. W przypadku jonitów MTS 9200 i MTS 9850 uzysk Rh(III) rośnie ze wzrostem temperatury (odpowiednio z 60 na 74% i z 73 na 87%. Oznacza to, że proces można prowadzić w podwyższonej temperaturze, aby zwiększyć uzysk sorpcji Rh(III), należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że anionity oraz chelatujący jonit tiomocznikowy ulegają powolnemu zniszczeniu w podwyższonej temperaturze. Ponadto wzrost temperatury osłabia trwałość kompleksów chlorkowych metali szlachetnych zwiększając ryzyko ich hydrolizy co może powodować obniżenie ich powinowactwa do badanych jonitów. W takich warunkach Rh(III) jest bardziej odporny na zmiany temperatury, ze względu na fakt, że w roztworach chlorkowych mogą występować różne jego akwachlorokompleksy, które nie mogą ulec dalszej hydratacji.

Określono również optymalny stosunek stężenia tiomocznika do HCl na efektywność desorpcji jonów metali szlachetnych z badanych jonitów. Stwierdzono, że najbardziej wydajnym eluentem jonów metali szlachetnych z każdego testowanego jonitu jest 2M tiomocznik w 1M roztworze HCl.

Zbadano również wpływ różnych stosunków objętości jonitu do eluenta na przebieg procesu desorpcji jonów metali szlachetnych. Analiza rezultatów badań wskazuje, że wraz ze wzrostem objętości eluenta wzrasta efektywność desorpcji jonów metali szlachetnych. Największą zmianę zaobserwowano w przypadku Au(III), gdzie uzysk elucji wzrasta z 88.5% do 99.9% dla MTS 9200, z 66.8 do 97.8% dla MTS 9850 oraz 64.7 do 91.7% dla MP 600. Do badań w warunkach dynamicznych wybrano stosunek $V_r : V_e = 1 : 10$

Rozdział piąty kończą informacje dotyczące krotności cykli sorpcji – elucji przeprowadzone w warunkach statycznych na w/w jonitach. Wykazano, że w przypadku jonitu MTS 9200 uzysk sorpcji jonów platyny, palladu i złota utrzymuje się na stałym

poziomie, a dla Rh(III) spada dopiero po czwartym cyklu (z 71 na 63%). Uzyski elucji jonów metali szlachetnych z tego jonitu przez pierwsze cztery cykle są na tym samym poziomie i zaczynają rosnąć dopiero po czwartym cyklu w każdym przypadku o ok. 10%. Dla anionitu MTS 9850 widoczny jest spadek uzysku sorpcji Au(III) z 97.7 do 72.7% oraz Rh(III) z 72.6 do 65.6%. Podczas gdy uzysk elucji jonów platyny z tego jonitu rośnie z każdym kolejnym cyklem (z 40.5 do 77.5%), a Au(III) gwałtownie maleje z 99.1 do 56.2%. Uzyski sorpcji jonów Pt, Pd i Au nie zmieniają się z kolejnymi cyklami a Rh(III) zmniejsza się z 71.2 do 60.9% w przypadku użycia anionitu MP600. Odwrotnie jest w przypadku desorpcji, gdzie uzyski elucji każdego jonu metalu szlachetnego rosną z kolejnym cyklem dla tego anionitu osiągając wynik ponad 97% po piątym cyklu. W trakcie pięciu cykli sorpcji – desorpcji nie zaobserwowano żadnych widocznych zmian zarówno w kształcie jak i strukturze stosowanych jonów.

W rozdziale szóstym badano wpływ wysokości złoża jonitu, stężenia kwasu azotowego, stężenia Cu(II), stężenia Zn(II), pH –roztworu technologicznego, czasu kontaktu eluenta ze złożem jonitu, wielokrotności cykli sorpcji – desorpcji na przebieg sorpcji jonów metali szlachetnych. Wykazano, że uzysk jonów platyny, palladu i złota nie zmienia się ze zwiększeniem czasu kontaktu (5-60 min) roztworu technologicznego z jonitem. Dlatego zdecydowano, że pięciominutowy czas kontaktu odpowiadający prędkości przepływu 10cm^3/min będzie stosowny w warunkach dynamicznych. Stwierdzono, że optymalny stosunek wysokości złota do jego średnicy (h/d) powinien wynosić około 5,6. Wykazano, że jonit o grupach funkcyjnych tiomocznikowych nie powinien być stosowany do przerobu roztworów technologicznych o podwyższonej zawartości Cu(II) z powodu niskiej selektywności jonów metali szlachetnych względem Cu(II). Podobnie anionit MP600 nie powinien być stosowany do przerobu roztworów technologicznych o podwyższonej zawartości cynku z powodu niskiej selektywności sorpcji jonów metali szlachetnych w stosunku do chlorkowych kompleksów cynku. **Moim zdaniem anionity i jonity chelatujące zawierające donorowe atomy siarki nie powinno się stosować do usuwania jonów metali szlachetnych z roztworów o podwyższonym stężeniu kwasu azotowego ze względu na rozkład w/w jonitów, a także na ewentualne możliwości wybuchów.**

Godne szczególnego podkreślenia są wyznaczone stosunkowo duże wartości pojemności roboczych i całkowitych: jonitów MTS 9200, MTS 9850 MP600 dla wybranych jonów metali szlachetnych. Np. dla jonitu MTS 9200 i technologicznego roztworu pojemność robocza względem jonów platyny wynosi: 340 OZ (22.77mg Pt/cm^3 jonitu), Pd(II) -600 OZ (36.36mg Pd/cm^3 jonitu) i Rh(III) -480 OZ (6.02mg Rh/cm^3 jonitu), dla anionitu MTS 9850 i technologicznego roztworu pojemność robocza względem jonów platyny wynosi: 1060 OZ (74.18 mg Pt/cm^3 jonitu, Pd -1060 OZ (67.12mg Pd/cm^3 jonitu) i Rh(III) -980 OZ (12.2mg Rh/cm^3 jonitu) oraz dla anionitu MP600 i technologicznego roztworu względem jonów platyny wynosi: 560 OZ (36.32mg Pt/cm^3), Pd(II) -540 OZ (31.26mg Pd/cm^3 jonitu) oraz Rh(III) -520 OZ (5.28mg Rh/cm^3 jonitu).

Ponadto zastosowano jako eluent 2M tiomocznik w 1M roztworze HCl w stosunku objętościowym jonitu do eluenta 1: 10 i w czasie kontaktu z jonitem od 10 do 30 minut, co odpowiada prędkości przepływu od 1.67 do 5.00cm^3/min (dla czasu kontaktu 10 minut), osiągnięte uzyski elucji wynoszą dla jonitów : MTS 9200- Pt-68.9%, Pd – 84.1%, Rh – 22.5%, Au – 99.9%, MTS 9850 - Pt – 41.6%, Pd – 83.4%, Rh – 0.6%, Au – 99.9% oraz MP600 – Pt – 77.8%, Pd-77.2%, Rh – 43.3% i Au – 99.9%.)

W rozdziale 7 do wydzielania jonów metali szlachetnych z eluatów wykorzystano zarówno procedury opracowane w IMN jak i znane z literatury. Doktorantka szczegółowo omówiła metody ekstrakcyjne, strąceniowe, redukcyjne i cementacyjne wydzielania z eluatów metali szlachetnych. Na szczególne podkreślenie zasługuje wykonanie badań określających możliwość cementacyjnego wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych z eluatów za pomocą proszków metali. Do badań zastosowano proszki cynkowy (przemysłowy i handlowy), magnezowy, glinowy, miedziowy, niklowy i kobaltowy. Określono optymalne warunki cementacji jonów metali szlachetnych z roztworu technologicznego za pomocą pyłu cynkowego przemysłowego. Wykazano, że dobrym wskaźnikiem procesu cementacji jest mierzenie na bieżąco wartości pH roztworu. Stwierdzono, że pH na początku procesu utrzymuje się w zakresie 0.16 – 0.53, ale potem gwałtownie rośnie do ok. 5.3 (przy dodaniu 0.75g Zn, co wskazywało na całkowite przereagowanie wolnego kwasu. Wykonano analizę XRD osadu po cementacji cynkiem. Dane na dyfraktogramie wskazują, że w analizowanej próbce znajdują się platynowce w niezwiązanej formie. W przypadku złota, prawdopodobnie

jego ilość jest za niska aby sygnał intensywności był widoczny na dyfraktogramie. Wykazano, że proces cementacji jonów metali szlachetnych za pomocą zarówno pyłu cynkowego przemysłowego jak i handlowego jest podobny. Stwierdzono, że w przypadku stosowania pyłu magnezowego Au(III) cementuje się najlepiej a Pt(II,IV) najgorzej. Wykazano, że w wyniku zastosowania pyłu glinowego jako czynnika cementującego otrzymuje się koncentrat złotowopalladowy oraz roztwór zawierający m.in. jony platyny i rodu. Stwierdzono, że pył niklowy lub kobaltowy można wykorzystać do selektywnej cementacji jonów złota z eluatów tiomocznikowych zawierających jony platynowców. Podczas gdy pył miedziowy może być stosowany do selektywnego rozdzielania jonów złota i palladu (wytrącają się w formie koncentratu) od platyny i rodu. Ponadto do wydzielania jonów metali szlachetnych z eluentów zakwalifikowano następujące reduktory: wodzian hydrazyny, kwas szczawiowy roztwór amoniaku (czynnik strącający), kwas mrówkowy z dodatkiem NaOH i nadtlenek wodoru. W oparciu o uzyskane wyniki badań zaproponowano koncepcję wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych z eluatów, której etapy są następujące:

- Wydzielanie koncentratu Ni-Au za pomocą proszku niklowego, pozostawienie w roztworze jonów platynowców.
- Wydzielanie koncentratu Cu-Pd za pomocą proszku miedziowego, pozostawienie w roztworze jonów platyny i rodu.
- Wydzielenie związków platyny za pomocą 30% roztworu H_2O_2, pozostawienie w roztworze rodu(III).
- Wydzielanie koncentratu Zn-Rh za pomocą pyłu cynkowego.

Rezultaty tych badań są elementem zgłoszenia patentowego Nr. P.448742.

W rozdziale 8 określono dokładnie metodę: przygotowania próbek jonitów do badań, wykonania analizy sitowej, oznaczania wilgotności, odporności na uderzenia osmotyczne, oznaczania gęstości oraz oznaczania gęstości nasyconej.

Pracę doktorską kończą opracowane szczegółowe założenia potrzebne do wdrożenia opracowanej technologii przedstawione w rozdziale 9.

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że podczas dyskusji rezultatów badań własnych Doktorantka konfrontuje je z dostępnymi danymi literaturowymi, co sprawia, że interpretacja ich jest przekonująca i dogłębna.

Z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na szereg usterek lub dyskusyjnych sformułowań, niektóre z nich przykładowo przytaczam

I tak:

str.19 wartościowość – powinno być stopień utlenienia

str. 24 Rys. 9 korzystniejszym przykładem jest sorpcja jonów na typowym anionicie niż na jonicie chelatującym o grupach funkcyjnych tiomocznikowych

str. 32 i inne Diaion SA 20A amoniowy typ 1 – powinno być Diaion SA 20A amoniowy typ 2

str. 32 Lewatit MP 600 amoniowy typ 1 – powinno być amoniowy typ 2

str. 33 i inne Lewatit MP 64 amoniowe trzeciorzędowe i czwartorzędowe grupy funkcyjne – powinno być aminowe trzeciorzędowe i amoniowe grupy funkcyjne str. 62 kontaktu żywicy z jonitem – powinno być kontaktu jonitu z roztworem

str. 149 i inne siarczek di-n oktylu – powinno być sulfid di-n-oktylu

str. 4 załącznik 1 DuPont jonit zawierający grupy tiolowe – powinno być podana nazwa jonitu

str. 10 załącznik 1 chlorkowo-nitrowe roztwory - – powinno być chlorkowo-azotanowe roztwory.

W recenzowanej pracy Doktorantka oparła się na bardzo dużym materiale eksperymentalnym **(który mógłby być przedmiotem dwóch rozpraw doktorskich)**, a otrzymane wyniki przeanalizowała systematycznie i wnikliwie z dużą znajomością przedmiotu wyciągając istotne wnioski dotyczące sorpcji i rozdzielania jonów metali szlachetnych na jonitach różnego typu, impregnatach, strącania, redukcji oraz cementacji. Pracę mgr inż. Karoliny Goc należy ocenić pod kątem zawartych w niej wyników jako źródło dobrze opracowanych danych, które wraz z przedstawioną interpretacją oraz szeroko widzianą perspektywą dalszych badań przyczynią się do opracowania nowych technologii wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych. Doktorantka w pełni opanowała szereg technik instrumentalnych, przeprowadziła szeroko zakrojone badania i uzyskała nowe wyniki.

UMCS

Uważam, że praca doktorska pani mgr inż. Karoliny Gac jest rozprawą bardzo wartościową i stanowi cenny wkład do technologii wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych z różnych roztworów technologicznych.

Reasumując przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane przez art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018r. (dotyczące m.in. Dziedziny nauki inżynieryjno-technicznych, Dyscypliny naukowej: Inżynieria chemiczna), przepisy wprowadzające ustawę-prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018r. z dnia 30 sierpnia 2018r. art. 219).

Biorąc powyższe pod uwagę stawiam wniosek Radzie Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna PŚ o dopuszczenie Pani mgr inż. Karoliny Goc do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie w przekonaniu o bardzo wysokiej wartości opracowanej technologii jonowymiennej i/lub cementacyjnej wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych z roztworów technologicznych popartej czterema artykułami w czasopismach z listy filadelfijskiej o sumarycznym IF=12.618 oraz 1 zgłoszeniu patentowym wnioskuje o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Podpisano odręcznie przez autora

Lublin, 25.X.2024

Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki

UMCS

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE
Instytut Nauk Chemicznych Wydział Chemii

Katedra Chemii Nieorganicznej

WNIOSEK O WYRÓŻNIENIE PRACY DOKTORSKIEJ MGR INŻ. KAROLINY GOC PT.„BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH" NAGRODĄ

Przedstawiona do recenzji praca doktorska jest pracą wartościową wnoszącą wiele elementów nowości naukowej i stanowi istotny wkład zarówno do fizykochemii procesów jonowymiennych, strąceniowych, redukcyjnych i cementacyjnych jak i do technologii wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych z roztworów technologicznych. Doktorantka w oparciu o dane literaturowe do przeprowadzenia wstępnych badań sorpcji jonów metali szlachetnych z roztworu technologicznego wybrała 9 jonitów: Diaion CR20- słabo zasadowy anionit o grupach funkcyjnych poliaminowych, Lewatit K6362 – mocno zasadowy anionit o grupach funkcyjnych amoniowych typ 1, Lewatit MonoPlus MP600 – mocno zasadowy anionit o grupach funkcyjnych amoniowych typ 2, Lewatit MonoPlus TP-214 – chelatujący o grupach funkcyjnych tiomocznikowych, Puromet MTA 5000 –mocno zasadowy o grupach funkcyjnych amoniowych typ 1, Puromet MTS 9100 – chelatujący o grupach funkcyjnych amidooksymowych, Puromet MTS 9140 PF- chelatujący o grupach funkcyjnych tiomocznikowych, Puromet MTS 9200 – chelatujący o grupach funkcyjnych izotiomocznikowych i Purometr MTS 9850 – anionit słabo zasadowy o grupach funkcyjnych poliaminowych. Przeprowadzone wstępne badania pozwoliły na wytypowanie trzech jonitów do dalszych badań sorpcji

jonów metali szlachetnych zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych. Parametrem selekcji był duży uzysk jonów metali szlachetnych, przy jednocześnie niskim uzysku sorpcji jonów metali podstawowych oraz krótki czas kondycjonowania jonitu, korzystna kinetyka sorpcji oraz możliwość przeprowadzenia desorpcji. Do dalszych badań wytypowano 3 jonity: Puromet MTS 9200, Puromet MTS 9850 i Lewatit MonoPlus MP600 charakteryzujące się wysokim uzyskiem jonów metali szlachetnych. Doktorantka określiła optymalne warunki zarówno procesu sorpcji jak i desorpcji jonów metali szlachetnych. Na szczególne podkreślenie zasługuje opracowana metoda cementacyjna wydzielania jonów metali szlachetnych z eluentów tiomocznikowych.

W przekonaniu o wysokiej wartości recenzowanej rozprawy doktorskiej zawierającej bardzo duży eksperymentalny materiał (opracowaną technologię przygotowaną do wdrożenia w IMN) dobrze udokumentowany i poparty 4 artykułami w czasopismach z listy filadelfijskiej, 1 zgłoszeniem patentowym, 1 rozdziałem w krajowej monografii, 1 artykułem w materiałach międzynarodowej konferencji, 2 wykładach, 1 komunikacie i 5 posterach prezentowanych na krajowych konferencjach wnioskuję o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Podpisano odręcznie przez autora

Lublin 25.X. 2024

prof. dr hab. Zbigniew Hubicki