



Politechnika
Śląska

ROZPRAWA DOKTORSKA

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych

„Badania nad zastosowaniem metod sorpcyjnych
w technologii odzysku i rozdziału metali szlachetnych”

Karolina GOC
Nr albumu: 4810

Dziedzina nauki: Dziedzina nauk inżynieryjno-technicznych
Dyscyplina naukowa: Inżynieria chemiczna
Szkoła Doktorów

Promotor
dr hab. inż. Joanna Kluczka, prof. PŚ

Opiekun pomocniczy
dr inż. Grzegorz Benke

GLIWICE 2024

Praca 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 Łuksiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych:

- sprawozdanie nr 8033/20, kod pracy 0334123000,
- sprawozdanie nr 8147/21, kod pracy 0334115001,
- sprawozdanie nr 8324/G/2022, kod pracy 0334115002,
- sprawozdanie nr 8440/G/2023, kod pracy 0334131003.

*I would like to express my deepest appreciation
to Dr. Grzegorz Benke and Prof. Joanna Kluczka
for their patience and help through the entire work.
Your insight and gentle understanding helped me to finish it.*

*I am also extremely grateful to my parents and sister
who accepted me for who I am, even during all the worst times.
You are my type of weird.*

*Of course, I am also indebted to all my friends
who were there when I whined non-stop.*

Tytuł pracy: Badania nad zastosowaniem metod sorpcyjnych w technologii odzysku i rozdziału metali szlachetnych

Streszczenie: Metale szlachetne, takie jak platyna, pallad, rod i złoto, są od wielu lat uznawane za materiały krytyczne w Unii Europejskiej i na całym świecie. W ostatnim czasie coraz większy nacisk kładzie się na odzysk tych metali z surowców wtórnych, co wynika z ograniczonych ilości w źródłach pierwotnych. Roztwory powstałe po przerobie odpadów bardzo często zawierają niskie stężenie złota i platynowców, co wymusza zastosowanie odpowiednich technik. Celem badań prowadzonych w ramach projektu doktorskiego było określenie możliwości zastosowania metod sorpcyjnych w technologii odzysku i rozdziału metali szlachetnych, takich jak platyna, pallad, rod i złoto. W eksperymentach wykorzystano trzy wyselekcjonowane, komercyjne żywice jonowymiennie (Puromet MTS9200, Puromet MTS9850 i Lewatit MonoPlus MP600), różniące się grupami funkcyjnymi. Roztworem bazowym w badaniach był chlorkowy roztwór technologiczny powstały poprzez ługowanie odpadów porafinacyjnych. Projekt składał się z następujących etapów: wstępnej selekcji żywic jonowymiennych, badań sorpcji w warunkach statycznych, badań sorpcji w warunkach dynamicznych, badań elucji oraz otrzymania metali szlachetnych i ich związków poprzez cementację, redukcję lub strącanie. Określono warunki procesu sorpcji w układzie statycznym (stosunek fazy stałej do fazy ciekłej, czas kontaktu faz, stężenie metali, obecność innych pierwiastków w roztworze, występowanie i rodzaj modyfikacji żywic, stężenie kwasu azotowego(V), odczyn pH roztworu, temperaturę oraz eluent możliwy do zastosowania) i dynamicznym (prędkość przepływu nadawy, geometria złoża, stężenie innych pierwiastków w roztworze, stężenie kwasu azotowego(V), odczyn pH roztworu, czas kontaktu eluentu ze złożem żywicy, a także pojemności robocze i całkowite żywicy względem wybranych metali szlachetnych). Opracowano również technologię rozdziału metali szlachetnych z eluatów tiomocznika w kwasie chlorowodorowym. W ramach pracy doktorskiej wyznaczono także wybrane właściwości fizykochemiczne badanych żywic jonowymiennych. Najważniejszym elementem projektu było określenie założeń nowej technologii odzysku metali szlachetnych do przyszłego wdrożenia. Wykonane eksperymenty potwierdziły możliwość zastosowania techniki wymiany jonowej do odzysku metali szlachetnych z ubogich roztworów porafinacyjnych za pomocą ogólnodostępnych, komercyjnych żywic jonowymiennych. Bazując na przeprowadzonych badaniach sformułowano następujące kluczowe wnioski: ze względu na wysoki uzysk sorpcji (Pt >99,9%, Pd >99,9%, Rh >97,0% i Au >99,9%), przy zastosowaniu odpowiednich parametrów, żywice: Puromet MTS9200, Puromet MTS9850 i Lewatit MonoPlus MP600 można wykorzystać do sorpcji metali szlachetnych z roztworów powstałych podczas przerobu odpadów porafinacyjnych; tiomocznik w kwasie chlorowodorowym jest najlepszym czynnikiem eluującym (Pt >99,8%, Pd >99,9%, Rh 99,5% i Au >99,5%); pył cynkowy pozwala na odzysk metali szlachetnych z eluatów z wysokim uzyskiem cementacji (Pt >99,9%, Pd >99,9%, Rh >97,7% i Au >98,8%); wodzian hydrazyny jest najlepszym czynnikiem redukującym (Pt >96,1%, Pd >99,7%, Rh >87,7% i Au >98,5%). Na podstawie uzyskanych wyników opracowano technologię obejmującą: sorpcję metali szlachetnych, elucję roztworami tiomocznika w kwasie chlorowodorowym oraz selektywne wydzielenie metali z eluatów. Wyznaczone parametry poszczególnych operacji stwarzają podstawy do rozpoczęcia procedury wdrożenia nowej technologii.

Słowa kluczowe: metale szlachetne, sorpcja, elucja, separacja metali szlachetnych

Thesis title: Research on the application of sorption methods in the technology of recovery and separation of precious metals

Summary: Precious metals, such as platinum, palladium, rhodium and gold, have been considered critical materials in the European Union and worldwide for many years. Recently, there has been an increasing emphasis on the recovery of these metals from secondary raw materials, which results from their limited quantities in primary sources. Solutions created after processing of waste very often contain low concentrations of gold and platinum group metals, which requires the use of appropriate techniques. The aim of the research conducted as part of the doctoral project was to determine the possibility of using sorption methods in the technology of recovery and separation of precious metals, such as platinum, palladium, rhodium and gold. Three selected commercial ion-exchange resins (Puromet MTS9200, Puromet MTS9850 and Lewatit MonoPlus MP600) with different functional groups were used in the experiments. The base solution for the tests was a chloride technological solution created by leaching the post-refining waste. The work consisted of the following steps: initial selection of ion-exchange resins, sorption tests in static conditions, sorption tests in dynamic conditions, elution tests, and precious metals and their compounds preparation tests by cementation, reduction or precipitation. The parameters of the sorption process in static conditions (ratio of the solid phase to the liquid phase, contact time, metal concentration, presence of other elements in the solution, occurrence and type of resin modification, nitric acid concentration, pH of the solution, temperature and eluent possible to use) and dynamic conditions (flow rate, bed geometry, concentration of other elements in the solution, nitric acid concentration, pH of the solution, contact time of the eluent with the resin bed, and the working and total capacities of the selected resins in relation to the precious metals) were determined. A technology for separating precious metals from the post-elution solutions of thiourea in hydrochloric acid has also been developed. As part of the doctoral thesis, selected physicochemical properties of the ion-exchange resins were also determined. The most important element of the work was the determination of the assumptions of the new technology for the recovery of precious metals for future implementation. The performed laboratory tests confirmed the possibility of using the ion exchange technique to recover precious metals from low-concentration post-refining solutions using generally available, commercial ion-exchange resins. Based on the conducted studies, the following key conclusions were formulated: due to the high sorption efficiency (Pt >99.9%, Pd >99.9%, Rh >97.0% and Au >99.9%), with the use of appropriate parameters, ion-exchange resins: Puromet MTS9200, Puromet MTS9850 and Lewatit MonoPlus MP600 can be used for the sorption of precious metals from solutions obtained during the processing of refining waste; thiourea in hydrochloric acid is the best eluting agent (Pt >99.8%, Pd >99.9%, Rh 99.5% and Au >99.5%); zinc dust allows for the recovery of precious metals from eluates with high cementation efficiency (Pt >99.9%, Pd >99.9%, Rh >97.7% and Au >98.8%); hydrazine hydrate is the best reducing agent (Pt >96.1%, Pd >99.7%, Rh >87.7% and Au >98.5%). Based on the obtained results, a technology was developed, including: sorption of precious metals, elution with thiourea solutions in hydrochloric acid, and selective separation of metals from eluates. The determined parameters of the individual operations provide a basis for starting the procedure of implementing the new technology.

Key words: precious metals, sorption, elution, separation of precious metals

Spis treści

1. WSTĘP TEORETYCZNY	10
1.1. Metale szlachetne	10
1.1.1. Właściwości i zastosowanie	10
1.1.2. Surowce do otrzymywania metali szlachetnych	12
1.1.2.1. Surowce naturalne	12
1.1.2.2. Surowce wtórne	14
1.1.3. Rafinacja metali szlachetnych	17
1.1.4. Chlorokompleksy metali szlachetnych	19
1.2. Wymiana jonowa	22
1.2.1. Żywice jonowymienne	22
1.2.2. Etapy i mechanizm procesu wymiany jonowej	23
1.2.3. Wady i zalety wymiany jonowej	29
1.2.4. Komercyjne żywice jonowymienne	30
1.2.5. Żywice jonowymienne przedstawione w artykułach naukowych	31
2. CEL, TEZA I ZAKRES PRACY	37
3. METODYKA PROWADZENIA BADAŃ I STOSOWANE MATERIAŁY	39
3.1. Odczynniki chemiczne	39
3.2. Aparatura chemiczna	40
3.3. Obliczenia	41
3.4. Przygotowanie roztworu technologicznego do badań sorpcji	42
3.5. Żywice jonowymienne wykorzystane w badaniach sorpcji	44
3.6. Kondycjonowanie żywic	45
4. DOBÓR SORBENTÓW DO BADAŃ ODZYSKU I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH	47
4.1. Metodyka prowadzenia badań	47
4.1.1. Wstępna selekcja żywic do dalszych badań	47
4.1.2. Określenie wymywalności metali szlachetnych wodą	47
4.1.3. Wyznaczenie izoterm sorpcji	48
4.1.4. Wyznaczenie kinetyki sorpcji	49
4.1.5. Określenie wpływu liczby stopni procesu na uzysk sorpcji rodu i platyny	49

4.1.6. Badania sorpcji w warunkach dynamicznych	50
4.1.7. Badania elucji w warunkach statycznych	50
4.1.8. Cementacja	51
4.2. Omówienie wyników badań.....	51
4.3. Podsumowanie	73
5. BADANIA SORPCJI I ELUCJI W WARUNKACH STATYCZNYCH.....	75
5.1. Metodyka prowadzenia badań.....	75
5.1.1. Badania wpływu stężeń metali szlachetnych na uzysk sorpcji	75
5.1.2. Badania wpływu stosunku objętościowego żywicy względem roztworu na przebieg procesu sorpcji	75
5.1.3. Badania wpływu modyfikacji żywic na sorpcję metali szlachetnych ...	76
5.1.4. Badania wpływu zwiększonego stężenia miedzi na przebieg procesu sorpcji	77
5.1.5. Badania wpływu zwiększonego stężenia cynku na przebieg procesu sorpcji	77
5.1.6. Badania wpływu zwiększonego stężenia miedzi i cynku na przebieg procesu sorpcji.....	77
5.1.7. Badania wpływu pH roztworu technologicznego na przebieg procesu sorpcji	78
5.1.8. Badania wpływu stężenia kwasu azotowego(V) na przebieg procesu sorpcji	78
5.1.9. Badania wpływu temperatury roztworu technologicznego na przebieg procesu sorpcji.....	78
5.1.10. Badania wpływu stężeń tiomocznika i kwasu chlorowodorowego na przebieg procesu elucji	79
5.1.11. Badania wpływu stosunku objętościowego żywicy do eluentu na przebieg procesu elucji.....	79
5.1.12. Badania wielokrotności cykli sorpcji-elucji.....	80
5.2. Omówienie wyników badań.....	80
5.3. Posumowanie	114
6. BADANIA SORPCJI W WARUNKACH DYNAMICZNYCH	116
6.1. Metodyka prowadzenia badań.....	116
6.1.1. Badania wpływu czasu kontaktu na przebieg procesu sorpcji	116
6.1.2. Badania wpływu wysokości złoża na przebieg procesu sorpcji.....	116
6.1.3. Badania wpływu stężenia kwasu azotowego(V) na przebieg procesu sorpcji	117
6.1.4. Badania wpływu stężenia miedzi na przebieg procesu sorpcji	117

6.1.5. Badania wpływu stężenia cynku na przebieg procesu sorpcji	117
6.1.6. Badania wpływu pH roztworu technologicznego na przebieg procesu sorpcji	118
6.1.7. Badania wpływu czasu kontaktu eluentu ze złożem na przebieg procesu elucji	118
6.1.8. Badania wielokrotności cykli sorpcji-elucji.....	119
6.1.9. Próby przeprowadzenia ciągłej sorpcji	119
6.2. Omówienie wyników badań.....	119
6.3. Podsumowanie	145
7. BADANIA WYDZIELANIA METALI SZLACHETNYCH Z ELUATÓW	147
7.1. Metodyka prowadzenia badań.....	147
7.1.1. Przygotowanie eluatu	147
7.1.2. Badania cementacji	147
7.1.3. Badania redukcji i strącania	148
7.1.4. Badania możliwości wydzielania metali szlachetnych metodami stosowanymi w Łukasiewicz-IMN i znanymi z literatury.....	149
7.1.5. Badania selektywnego strącania metali szlachetnych.....	151
7.2. Omówienie wyników badań.....	152
7.3. Podsumowanie	198
8. WŁAŚCIWOŚCI ŻYWIC JONOWYMIENNYCH.....	199
8.1. Metodyka prowadzenia badań.....	199
8.1.1. Metodyka przygotowania próbek żywic do badań.....	199
8.1.2. Metodyka wykonania analizy sitowej.....	200
8.1.3. Metodyka oznaczania wilgotności	200
8.1.4. Metodyka oznaczenia odporności na uderzenia osmotyczne.....	201
8.1.5. Metodyka oznaczania gęstości	201
8.1.6. Metodyka oznaczania gęstości nasypowej.....	202
8.2. Omówienie wyników	202
8.3. Podsumowanie	206

9. ZAŁOŻENIA DO WDROŻENIA.....	207
10. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	225
11. BIBLIOGRAFIA.....	230
12. DOROBEK NAUKOWY	245

1. Wstęp teoretyczny

1.1. Metale szlachetne

Metale szlachetne to grupa obejmująca sąsiednie pierwiastki bloku metali przejściowych z 5. i 6. okresu oraz z 8., 9., 10. i 11. grupy układu okresowego pierwiastków. Zalicza się zatem do nich platynowce: ruten, rod, osm, iryd, pallad i platynę (PGM, ang. *platinum group metals*), ale i również miedziowce: srebro i złoto. Metale te charakteryzują się dużą odpornością na działanie substancji ciekłych i gazowych oraz dobrą stabilnością w wysokich temperaturach, czyli w warunkach, w których inne materiały ulegają szybkiej korozji lub nawet zniszczeniu [1–3]. Unikatowe i wyjątkowe właściwości wpływają na to, że są to jedne z najdroższych i najbardziej pożądaných metali na rynku [4].

Przedmiotem zainteresowania rozprawy doktorskiej są platyna, pallad, rod i złoto, które wybrano ze względu na ich występowanie w krajowych surowcach. Srebro zostało wykluczone z badań ze względu na strącanie się AgCl w toku procesu technologicznego w roztworach chlorkowych, które to roztwory były wykorzystywane w badaniach. W części teoretycznej pracy opisano występowanie, zastosowanie oraz metody odzysku Pt, Pd, Rh i Au.

1.1.1. Właściwości i zastosowanie

Jak już wspomniano wcześniej, szlachetność platyny, palladu, rodu i złota odnosi się do ich niskiej podatności do roztwarzania w mediach, które działają praktycznie na wszystkie inne metale nieszlachetne. Niska reaktywność tych metali przekłada się na szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, które wymagają pracy w agresywnych warunkach. Oznacza to także wzrost zainteresowania alternatywnymi metodami odzysku metali szlachetnych stosowanymi w przemyśle [5].

Platyna jest metalem o srebrzystobiałej barwie, twardszym niż złoto, ale bardziej miękkim niż srebro. Najczęściej występującymi stopniami utlenienia są II i IV, ale może tworzyć związki również na innych (np. –III, –II, –I, 0, I, III, V, VI). Może być obrabiana na zimno w celu zwiększenia jej twardości. Jest odporna na substancje takie jak HCl (bez dodatku utleniaczy), H₂SO₄, H₂S₂O₈, FeCl₃, SO₂, Na₂CO₃ (w warunkach nieutleniających), roztwory siarczków z alkaliami oraz także stopione szkło. Platyna reaguje z wodą królewską, HCl (z dodatkiem utleniaczy), HBr (z dodatkiem Br₂), wolnymi halogenkami w podwyższonych temperaturach, cyjankami i niektórymi fosforanami. Może reagować z tlenem w temperaturach wyższych niż 750°C, a także jeśli jest w drobnej postaci wchłonać

dużą objętość wodoru, a następnie gwałtownie oddać gaz podczas ogrzewania. Platyna i jej stopy są dostępne w wielu postaciach, takich jak wlewki, druty, rurki, arkusze, wstążki, gąbki i proszki [6,7]. Jest ona szeroko stosowana w przemyśle: jubilerskim (pierścionki, obrączki), katalitycznym (np. utlenianie CO do CO₂ wytwarzanego w silnikach spalinowych samochodów), elektronicznym i elektrycznym (styki w urządzeniach wymagających wysokiej stabilności chemicznej, elementy elektrod, czujniki umożliwiające poprawne otwieranie się poduszek powietrznych, tygle do produkcji światłowodów, twarde dyski komputerowe, elementy termopar i inne). Na mniejszą skalę nanocząstki platyny wykorzystywane są do zastosowań katalitycznych, a także w terapii przeciwnowotworowej [8–10].

Pallad jest metalem o srebrzystej barwie, bardzo podobnym z wyglądu do platyny. Występuje również głównie na II i IV stopniu utlenienia. Pallad można łatwo obrabiać na zimno i na gorąco. Zanieczyszczenie palladu metalami o niskiej temperaturze topnienia powoduje jego kruchość, metalami nieszlachetnymi – utwardzanie i spadek odporności na korozję, a krzemem – utratę wytrzymałości na gorąco. Pallad absorbuje wodór w ilości przekraczającej ponad 800 razy jego objętość. Zaabsorbowany wodór po podgrzaniu ulega desorpcji. Pallad jest mniej odporny na korozję niż platyna, ale jest odporny na HF_{aq}, HClO₄, H₃PO₄ i na stopiony NaNO₃ oraz KNO₃. Metal ten matowieje pod wpływem SO₂ i jest powoli atakowany przez H₂SO₄, CH₃COOH, HCl i HBr. Pallad jest nieodporny na HNO₃, FeCl₃, HCl, wilgotne halogenki, Na₂O₂ i Na₂CO₃. Występuje w formach handlowych podobnych jak w przypadku platyny [7]. Pallad stosowany jest w przemyśle: jubilerskim („białe złoto”), katalitycznym (reakcja uwodornienia i odwodornienia), stomatologicznym (wypełnienia), elektronicznym i elektrycznym (kondensatory w laptopach i telefonach komórkowych). Bardzo podobnie do platyny, nanocząstki palladu mogą być stosowane jako środki przeciwdrobnoustrojowe [6,8,10].

Rod jest metalem o srebrzystej barwie, najczęściej występującym na III stopniu utlenienia. Ma najwyższą przewodność elektryczną, przewodność cieplną i współczynnik odbicia spośród wszystkich platynowców, ale jest trudny do wytworzenia w czystej formie i trudny do obrabiania. Metal ten jest odporny na korozję, ale jest atakowany przez wilgotny I₂, NaClO, gorący H₂SO₄ i HBr [7]. Jest stosowany w przemyśle: motoryzacyjnym (katalizator redukujący tlenki azotu w silnikach spalinowych) oraz elektrycznym i elektronicznym (styki elektryczne, elementy detektorów strumieni neutronów, elementy termopar i tygli). Rod można znaleźć w powłokach instrumentów optycznych. Wykorzystywany jest także w katalizie biologicznej i jubilerstwie do kąpieli rodowych [6,8,10].

Złoto charakteryzuje się przede wszystkim żółtym, metalicznym kolorem. Najczęściej występuje na I i III stopniu utlenienia. Złoto samo w sobie nie ma wystarczająco dobrych właściwości do wielu zastosowań (charakteryzuje go wysoka reaktywność w porównaniu z innymi metalami szlachetnymi, duża kowalność i ciągliwość), dlatego często musi być stapiane z innymi metalami. Jest odporne na działanie O_2 , S, Se i większości odczynników, nawet w obecności powietrza. Może reagować z halogenami w obecności wilgoci oraz z Te w temperaturze około $475^\circ C$. Korozję złota powoduje suchy Cl_2 w temperaturze powyżej $80^\circ C$, F_2 w temperaturze powyżej $310^\circ C$ i I_2 w temperaturze powyżej $480^\circ C$. Metal ten reaguje z wodą królewską, gorącym H_2SO_4 , cyjankami i alkaliami (w obecności środków utleniających), HCl , Cl_2 , H_3AsO_4 i H_3PO_4 . Złoto ma najwyższą masę atomową i potencjał jonizacji ze wszystkich metali szlachetnych i drugą najniższą temperaturę wrzenia. Ma jeden naturalnie występujący izotop, ^{197}Au i 26 niestabilnych, z których najczęściej stosowanym jest ^{198}Au , z okresem półtrwania wynoszącym 2,7 dnia. Złoto i jego stopy są również dostępne w wielu postaciach, takich jak rurki, wlewki, druty, arkusze, wstążki, gąbki i proszki [7]. Złoto stosowane jest najczęściej w przemyśle: jubilerskim (obrączki, pierścionki, bransoletki, naszyjniki, kolczyki), elektronicznym i elektrycznym (elementy mikroprocesorów, układy pamięci płyt głównych, systemy nawigacji) i kosmicznym (daszki hełmów astronautów, lustra teleskopów kosmicznych). Cienka warstwa złota w elementach elektronicznych chroni je przed promieniowaniem ultrafioletowym i rentgenowskim oraz utlenianiem. Biomedycyna wykorzystuje złoto w nanoskali w diagnostyce, obrazowaniu czy wykrywaniu zmian nowotworowych, ale zastosowanie nanocząstek złota jest możliwe również w katalizie i elektronice [8,10,11].

1.1.2. Surowce do otrzymywania metali szlachetnych

1.1.2.1. Surowce naturalne

Pierwotne złoża platynowców są bardzo rzadkie i występują w niewielu częściach świata. Dominującą pozycję na rynku produkcji PGM zajmuje Republika Południowej Afryki, która odpowiada za 58% światowej produkcji. Rosja zajmuje drugie miejsce, przyczyniając się do 26% światowej produkcji. Pozostała część produkcji tych metali pochodzi głównie z Zimbabwe, Kanady i Stanów Zjednoczonych. Największe znane złożo PGM to kompleks magmowy Bushveld w Afryce Południowej, który zawiera ponad dwie trzecie światowych rezerw platynowców. Drugim co do wielkości złożem jest Great Dyke w Zimbabwe. Inne

ważne pierwotne depozyty bogate w PGM to Stillwater w Stanach Zjednoczonych i Lac des Isles w Kanadzie. Ponadto, platynowce są otrzymywane w znacznych ilościach jako produkty uboczne ze złóż na obszarach Norilsk-Talnakh w Rosji i Sudbury w Kanadzie. Istnieją również inne mniejsze zasoby w Finlandii i Chinach. Większość złóż jest dość mała, o łącznej ilości rudy poniżej 100 milionów ton [12,13].

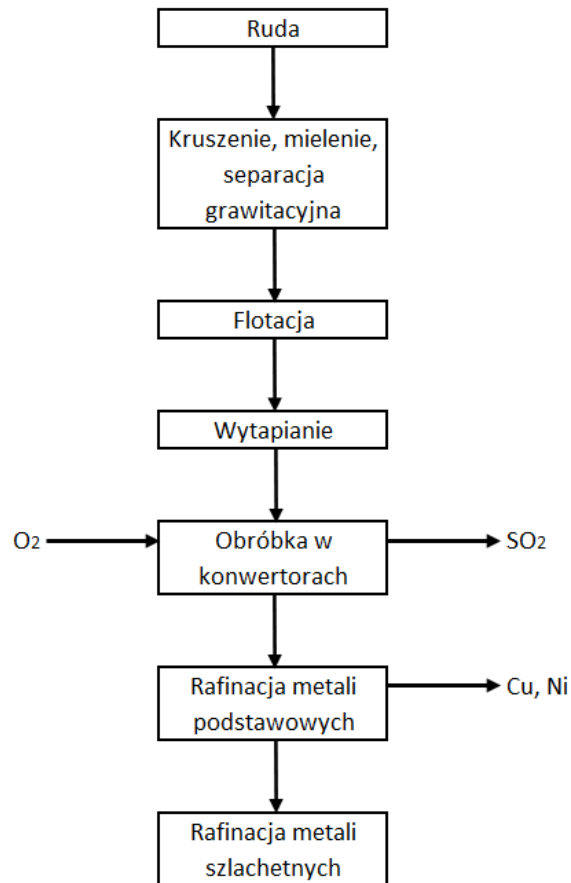
Nikiel i miedź to najczęściej spotykane metale nieszlachetne w rudach siarczkowych zawierających PGM. Metale szlachetne, ze względu na niską zawartość w złożach pierwotnych, są otrzymywane jako produkt uboczny procesów wytwarzania metali podstawowych (Cu, Ni). W złożach można również znaleźć znaczące ilości chromu, a także kobalt, srebro, selen i tellur, jako że tworzą one naturalne związki z platynowcami. PGM tworzą różnorodne minerały własne, w tym siarczki, tellurki, antymonki, arsenki oraz także występują jako stopy i metale rodzime [12,13].

Złoto jest często kojarzone ze złożami platynowców i jest traktowane, jako część rodziny razem z platyną, palladem i rodem. Produkcja złota jest rozpowszechniona w większości krajów na całym świecie, ale dominującą rolę odgrywają kopalnie zlokalizowane tylko w czterech krajach: Chinach, Australii, Stanach Zjednoczonych (głównie w Nevadzie) i Republice Południowej Afryki. Rosja, Peru, Indonezja i Kanada są kolejnymi krajami, które również odgrywają istotną rolę w produkcji złota [14].

Złoto występuje głównie w postaci metalu rodzimego, ale często spotyka się je również jako tzw. elektrum - naturalny stop złota i srebra (zawierający od 20% do 80% molowych srebra) z domieszkami miedzi i innych metali. Ponadto, złoto może tworzyć związki z tellurem, antymonem, ołowiem, selenem, bizmutem, miedzią, żelazem i arsenem. Złoto rodzime, jego stopy oraz związki mogą występować jako makro- i mikroinkluzyje w minerałach siarczkowych (takich jak piryt, chalkopiryt, arsenopiryt), siarczanowych (baryt, gips), krzemianowych (kwarc, chalcedon), węglanowych (wapień, dolomit) oraz także w materiałach węglowych [15,16].

W Polsce nie występują istotne do wydobycia złoża metali szlachetnych. Jedyna produkcja występuje na Dolnym Śląsku w okolicach Lubina i Głogowa. Metale szlachetne takie jak srebro, złoto, pallad i platyna są otrzymywane jako produkt uboczny podczas produkcji miedzi [17–19].

Rysunek 1 przedstawia schemat przerobu rud Ni-Cu. Jest to proces wykorzystywany w Anglo American Platinum (Amplats) [20,21].



Rysunek 1 - Schemat przerobu rud Ni-Cu [20,21]

Jak można zauważyć na **rysunku 1**, proces otrzymania koncentratu metali szlachetnych, który później może być poddany rafinacji, nie jest łatwym zadaniem i wymaga wielu etapów.

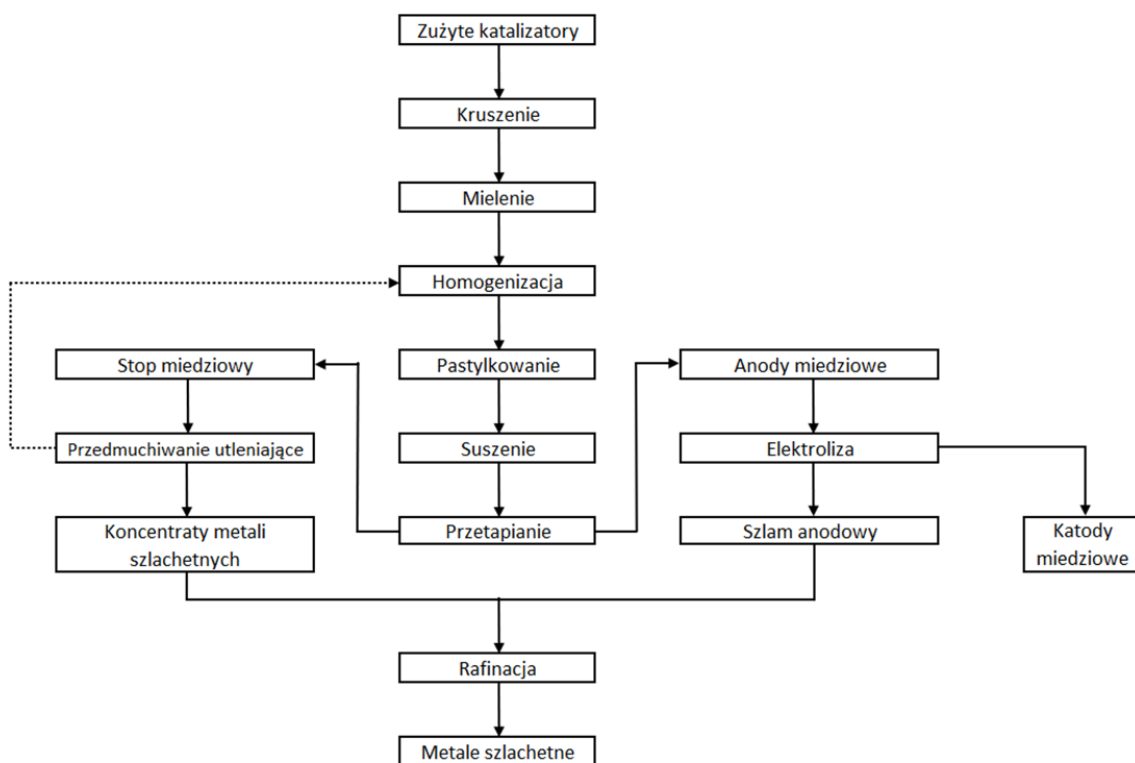
1.1.2.2. Surowce wtórne

Mimo wieloletniego wykorzystywania surowców wtórnych do produkcji cennych metali i ich związków, do dzisiaj brakuje powszechnie akceptowanej prawnie przez Unię Europejską definicji tych materiałów. Pragmatyczną definicję surowców wtórnych można wyprowadzić tylko z przepisów dotyczących przemysłu wydobywczego, opublikowanych w dyrektywie dotyczącej gospodarowania odpadami pochodzącymi z tej branży (2006/21/WE) [22], oraz z prawnych definicji odpadów i hierarchii gospodarowania odpadami, uregulowanych w dyrektywie ramowej w sprawie odpadów (2008/98/WE) [23]. Zgodnie z tymi przepisami, surowce wtórne (ang. *secondary raw materials*, SRM) to materiały i produkty, które mogą być wykorzystane jako surowce poprzez ponowne użycie, recykling i odzysk [24].

Z technicznego punktu widzenia, surowce wtórne są definiowane jako materiały, które mogą być poddane recyklingowi i ponownie wprowadzone do obiegu jako nowe surowce.

Najczęściej są one pozyskiwane z odpadów produkcyjnych lub z produktów po zakończeniu ich żywotności, które są wysyłane do zakładów zajmujących się recyklingiem. W kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym, surowce wtórne mogą być przedmiotem handlu i transportu, tak jak surowce pierwotne z tradycyjnych zasobów wydobywczych [24]. W ostatnich latach, produkcja platyny, palladu, rodu i złota, coraz bardziej skupia się na pozyskiwaniu tych metali z surowców wtórnych.

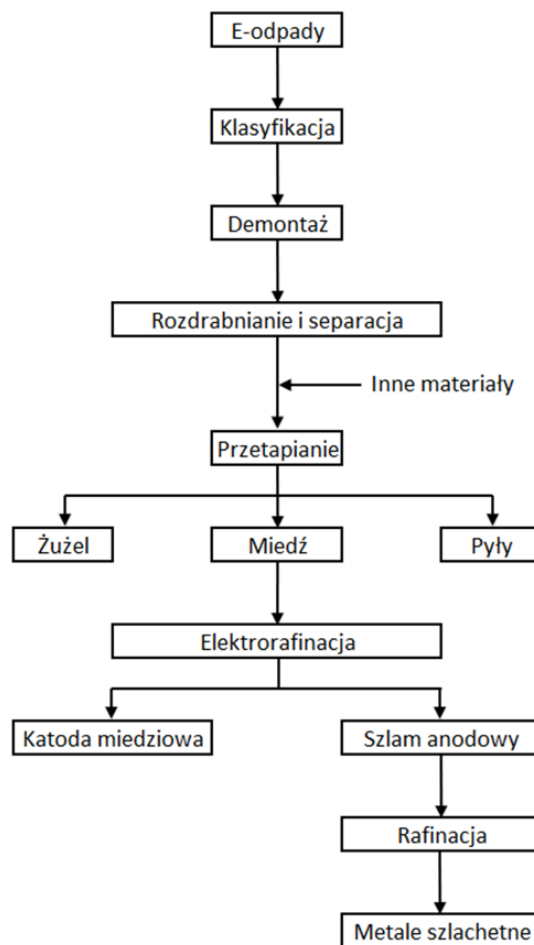
Jak już wcześniej wspomniano, metale szlachetne znajdują szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, takich jak przemysł samochodowy, elektroniczny, farbiarski, ceramiczny, jubilerski, medyczny i farmaceutyczny [25–32]. Na **rysunku 2** przedstawiony jest przykładowy schemat wykorzystujący zużyte katalizatory samochodowe jako surowce do procesu otrzymywania metali.



Rysunek 2 - Przykładowy schemat przeróbki odpadów zawierających metale szlachetne – zużyte katalizatory samochodowe [33]

Katalizatory samochodowe są jednym z głównych zastosowań metali szlachetnych. Firma Johnson Matthey poinformowała, że w 2023 roku zapotrzebowanie brutto na platynę, pallad i rod w przemyśle samochodowym wynosiło odpowiednio 95,3 t, 256,7 t i 29,5 t. Niestety, tylko 37,3 t Pt, 85,9 t Pd i 10,7 t Rh zostało poddanych recyklingowi z katalizatorów samochodowych [34]. Oznacza to, że ogromne ilości tych metali nadal krążą w obiegu. Prawdopodobnie są składowane na wysypiskach, co stanowi znaczący potencjał do odzysku.

Rysunek 3 przedstawia schemat recyklingu e-odpadów (zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego).



Rysunek 3 - Przykładowy schemat przeróbki odpadów zawierających metale szlachetne – e-odpady [25]

Analogicznie do otrzymywania metali szlachetnych z surowców pierwotnych, również technologia produkcji koncentratu metali szlachetnych z surowców wtórnych jest wieloetapowa.

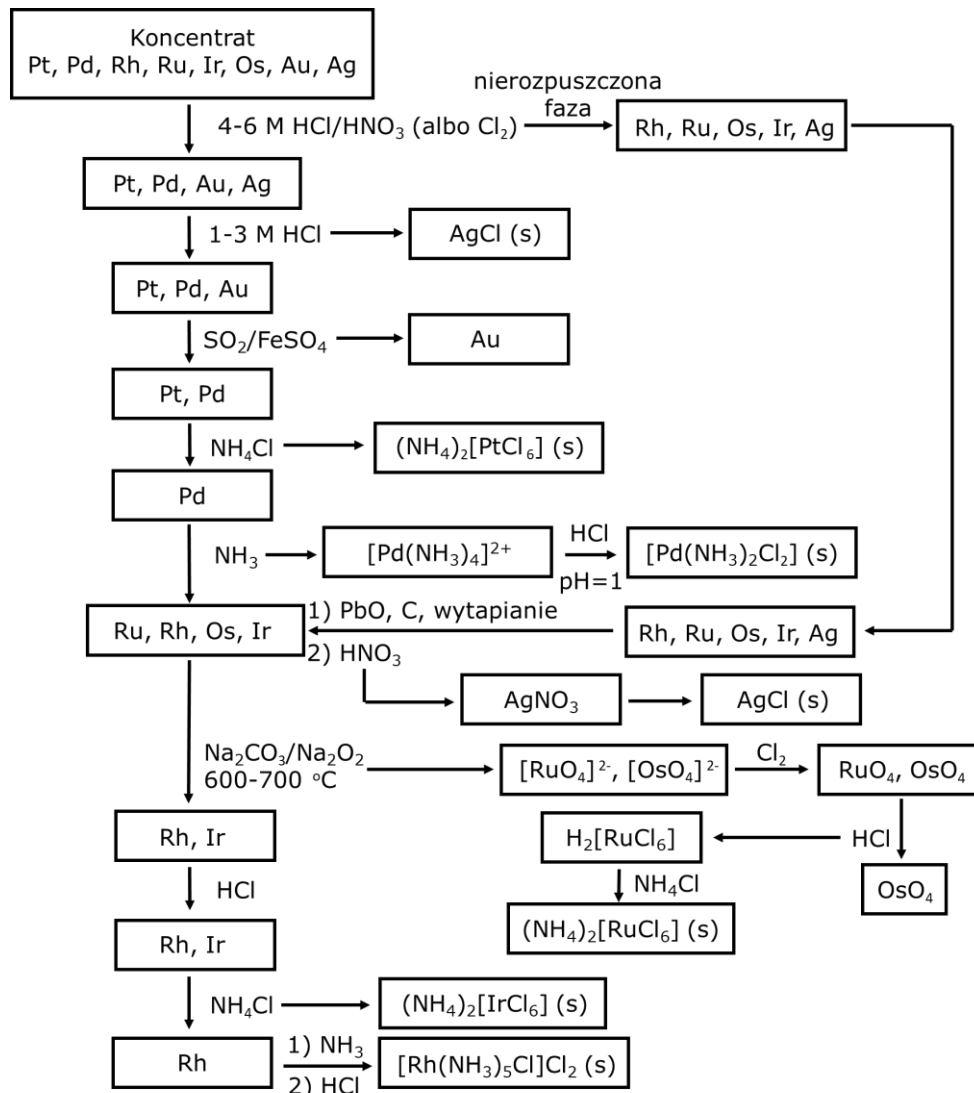
Metale szlachetne występują w różnych ilościach w wymienionych produktach. Przykładowo, masowo produkowane wyroby, takie jak katalizatory samochodowe, mogą zawierać nawet do 2000 g/t metali szlachetnych. Płyty główne komputerów mają około 200–250 g/t złota i około 80 g/t palladu, podczas gdy telefony komórkowe mogą zawierać nawet do 350 g/t złota i 130 g/t palladu. Te ilości są znacznie większe niż zawartość platynowców lub złota w naturalnych złożach rud, która wynosi średnio poniżej 10 g/t [29].

Warto zaznaczyć, że odzysk metali szlachetnych z materiałów odpadowych nie zawsze jest opłacalny. Jednak wysoka koncentracja cennych metali w tego typu materiałach (w porównaniu do naturalnych złóż) oraz duże ilości dostępnych odpadów sprawiają, że recykling stanowi obecnie jedno z głównych źródeł tych krytycznych metali [35].

1.1.3. Rafinacja metali szlachetnych

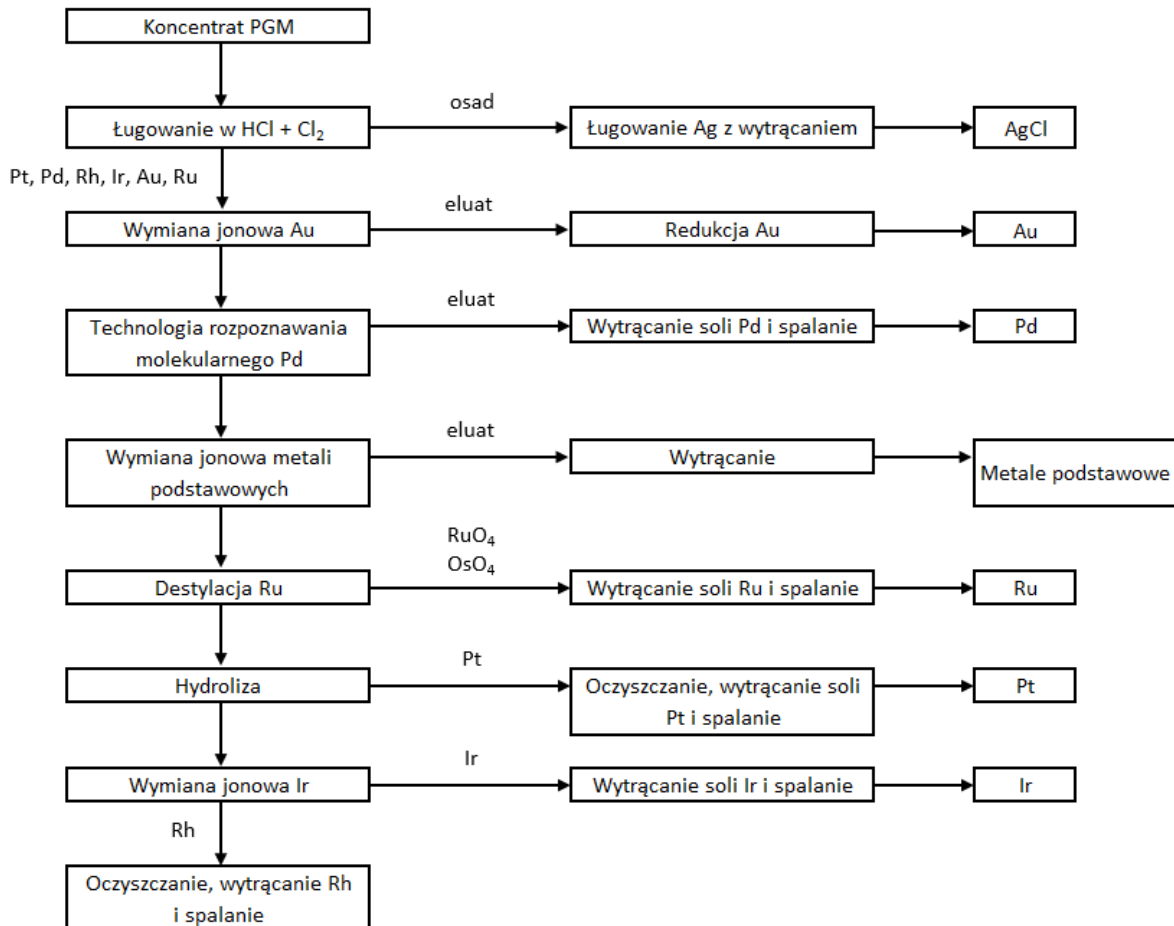
W wielu przypadkach, uzyskanie koncentratu metali szlachetnych stanowi jedynie część sukcesu. Kolejnym wyzwaniem jest przekształcenie go w formy handlowe platyny, palladu, rodu i złota.

Pierwotną metodą rozdzielania tych metali było ługowanie dostępnych surowców, a następnie ich selektywne wytrącanie przy użyciu różnych substancji. Niestety, ze względu na obecność znacznych zanieczyszczeń przechodzących do roztworu wraz z metalami szlachetnymi, konieczne było przeprowadzanie licznych etapów pośrednich, co znacznie komplikowało proces. Ponadto, osiągnięta selektywność i wydajność w kolejnych etapach strącania była stosunkowo niska, co wynikało zarówno z reakcji współstrącania, które utrudniały proces, jak i strat docelowego osadu podczas rozdziału. Liczne operacje jednostkowe wydłużały czas przerobu i sprawiały, że proces rafinacji był pracochłonny [36].



Rysunek 4 - Przykładowy schemat otrzymywania metali szlachetnych za pomocą klasycznej metody strącania [36]

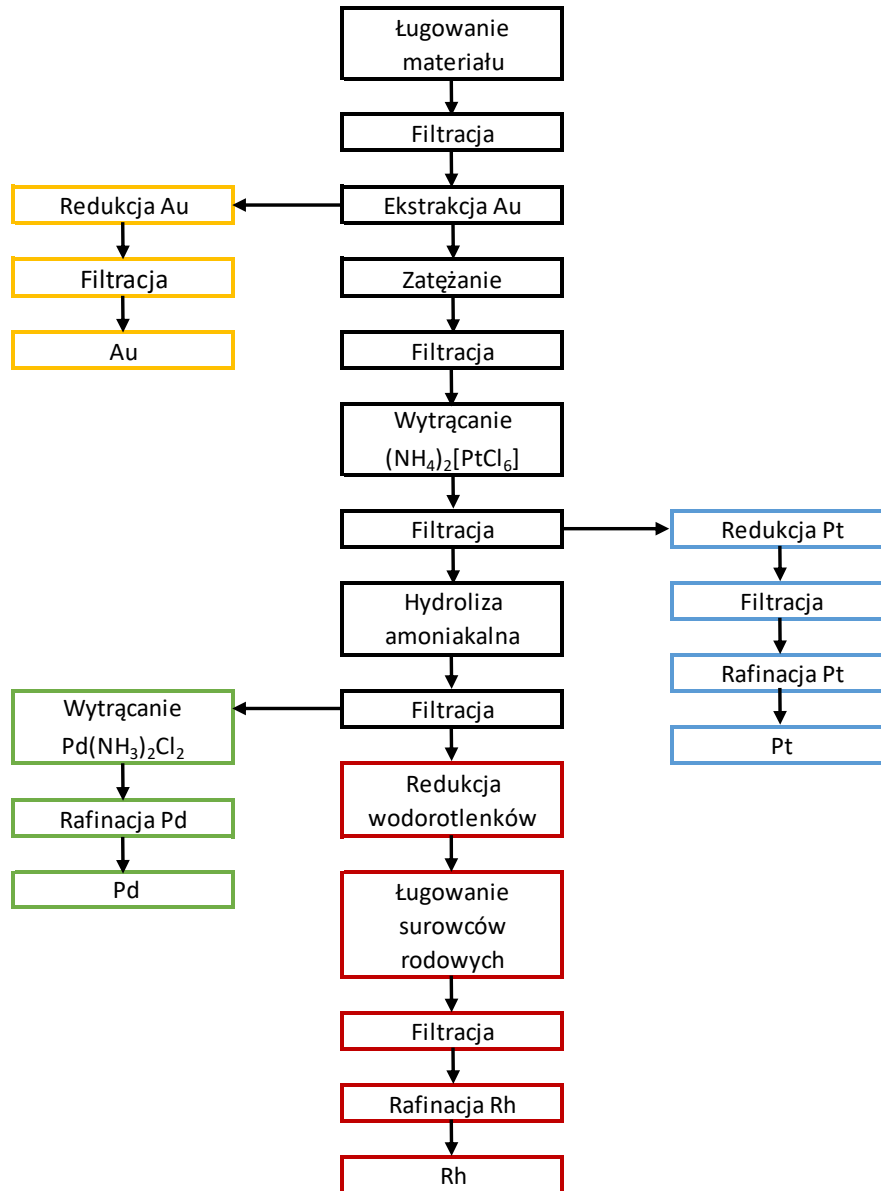
Nowoczesne procesy rafinacji metali szlachetnych wykorzystują kombinację technik hydrometalurgicznych: precypitację, redukcję, ekstrakcję rozpuszczalnikową, elektrowydzielanie, rozpoznanie molekularne i wymianę jonową [36–38]. Takie połączenie różnych metod pozwala na zwiększenie selektywności i wydajności całkowitej procesu. Na **rysunku 5** umieszczony jest przykładowy schemat rafinacji wykonywanej w Impala Platinum z wykorzystaniem różnych technik [39].



Rysunek 5 - Uproszczony schemat procesu rafinacji metali szlachetnych z Impala Platinum

Schemat przedstawiony na **rysunku 5** idealnie odzwierciedla jak różne techniki mogą być łączone aby efektywnie odzyskać metale szlachetne.

Rafinacja metali szlachetnych jest tematem od wielu lat badanym w Centrum Hydroelektrometalurgii (Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych). W ramach projektu celowego opracowana została technologia rafinacji metali szlachetnych z roztworów chlorkowych, której schemat umieszczono na **rysunku 6** (opracowany w ramach projektu celowego o nr. T08B-207 99 C/4639).



Rysunek 6 - Schemat rafinacji metali szlachetnych opracowany przez Centrum Hydroelektrometalurgii (Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych) opracowany w ramach projektu celowego o nr. T08B-207 99 C/4639

Badania dotyczące poprawy skuteczności przedstawionej metody i opracowania nowych rozwiązań są w Centrum Hydroelektrometalurgii dalej kontynuowane.

1.1.4. Chlorokompleksy metali szlachetnych

Zazwyczaj pierwszym etapem przetwarzania koncentratów metali szlachetnych, co można zobaczyć na **rysunkach 4-6**, jest proces ługowania [39]. Istnieje wiele różnych środków ługujących platynę, pallad, rod i złoto, takich jak roztwory cyjanków, tiomocznika, tiosiarczanu czy halogenków. Jednak najczęściej, zarówno w laboratorium, jak i w przemyśle, stosuje się

kwask chlorowodorowy z dodatkiem różnych utleniaczy, takich jak HNO₃, NaClO, Cl₂, NaClO₃, H₂O₂ [26,33,40–43]. Kwask chlorowodorowy jest praktycznie jedynym ekonomicznie opłacalnym czynnikiem ługującym, który umożliwia efektywne przeniesienie metali do roztworu. Metale szlachetne są odporne na działanie samego kwasu chlorowodorowego, dopiero w obecności utleniaczy przechodzą do roztworu w formie kompleksów chlorkowych. Różnice we właściwościach tych kompleksów wykorzystuje się do rozdziału metali [36,41,43,44].

Najczęściej spotykane formy chlorokompleksów zostały przedstawione w **tabeli 1**.

Tabela 1 – Formy kompleksowe metali szlachetnych występujące w wodnym roztworze chlorkowym [36,45–48]

Metal szlachetny	Stopień utlenienia	Forma, w jakiej może występować w wodnym roztworze chlorkowym
Platyna	II	[PtCl ₄] ²⁻
	IV	[PtCl ₆] ²⁻ [Pt(OH)Cl ₅] ²⁻ [Pt(OH) ₂ Cl ₄] ²⁻
Pallad	II	[PdCl ₄] ²⁻
	IV	[PdCl ₆] ²⁻ [Pd(H ₂ O)Cl ₃] ⁻
Rod	III	[RhCl ₆] ³⁻ [Rh(H ₂ O)Cl ₅] ²⁻ [Rh(H ₂ O) ₂ Cl ₄] ⁻
	IV	[RhCl ₆] ²⁻
Złoto	I	[AuCl ₂] ⁻
	III	[AuCl ₄] ⁻ [Au(OH)Cl ₃] ⁻ [Au(OH) ₂ Cl ₂] ⁻

Chlorokompleksy są związkami najczęściej wykorzystywanymi w technologiach rozdziału takich jak strącanie, ekstrakcja rozpuszczalnikowa i wymiana jonowa. To w jakiej formie występują w roztworze zależy od wielu czynników: pH, stężenia chlorków, stężenia wolnego kwasu, potencjału redoks, temperatury i czasu przechowywania [48,49]. Forma tych związków wpływa na wydajność późniejszych procesów rozdziału.

Kompleksy chlorkowe mają predyspozycję do tworzenia par jonowych z innymi grupami funkcyjnymi zgodnie z następującym szeregiem: [MCl₆]²⁻ > [MCl₄]²⁻ >> [MCl₆]³⁻ > akwakompleksy. Kompleksy o niskiej gęstości ładunku łatwiej się parują niż te o wyższej gęstości ładunku. Powód tkwi w rozmiarze otoczek hydratacyjnych, które otaczają jony. Grupy funkcyjne z gęstym naładowaniem mają większe otoczki hydratacyjne, co skutkuje mniejszym

oddziaływaniem kulombowskim z przeciwnonami w porównaniu do otoczek hydratacyjnych o mniejszym rozmiarze [49].

Stężenie jonów chlorkowych w bardzo dużej mierze wpływa na występowanie danych form chlorokompleksów. Dla przykładu, w roztworze o stężeniu kwasu chlorowodorowego większym niż 3 mol/dm³ dominuje kompleks heksachloroplatynianu(IV) – [PtCl₆]²⁻, natomiast w roztworze o stężeniu poniżej 0,1 mol/dm³ przeważa kompleks tetrachloropalladowy(II) [PdCl₄]²⁻. Podczas rozcieńczania roztworu (co prowadzi do spadku kwasowości), pojawiają się kompleksy Pt(II), które współistnieją w różnych proporcjach z kompleksami chlorkowymi Pt(IV) - prawdopodobnie w wyniku spontanicznej redukcji jonów Pt(IV). Zjawisko, w którym różne chlorokompleksy przekształcają się w akwakompleksy i akwachlorokompleksy o innej wartościowości jonu centralnego to uwodnienie i hydroliza. W rezultacie, rozcieńczanie kwasowego roztworu zawierającego metale szlachetne prowadzi do zwiększenia złożoności i różnorodności kompleksów akwachlorkowych. Jednak, jak już wcześniej wspomniano, związki zawierające akwajony gorzej ulegają procesowi sorpcji, dlatego należy unikać nadmiernego rozcieńczania roztworu [49–53].

Zaobserwować można również powstawanie różnych kompleksów chloro-, akwachloro- i akwa- w wyniku procesu zwanego „starzeniem się”. Jest to skutkiem zmiany stanu jonowego związków metali wraz z upływem czasu. Nowo powstałe kompleksy, często akwachlorkowe, są kinetycznie bardziej obojętne w procesie wymiany jonowej. W rezultacie, wydajność procesu odzysku metali szlachetnych z tych starzejących się roztworów jest znacznie niższa w porównaniu do świeżych roztworów [49]. Dlatego jest wskazane, aby przed przystąpieniem do rozdziału metali szlachetnych przedmuchiwać roztwór gazowym chlorem, co eliminuje akwakompleksy.

Kolejnym istotnym czynnikiem jest temperatura. Według literatury, podwyższenie temperatury wodnego roztworu chlorków prowadzi do zmniejszenia bezwładności kinetycznej kompleksów, co sprzyja na przykład bardziej efektywnemu wyłapywaniu metali szlachetnych przez grupy funkcyjne żywicy jonowymiennej. Ponadto, w niższej temperaturze tworzą się jony zawierające uwodnione kompleksy, a to skutkuje mniejszymi uzyskami sorpcji [49,54,55].

To jak czynniki wpływają na formę chlorkową i w jakich kombinacjach występują jest wykorzystywane następnie w planowaniu procesów rozdziału metali szlachetnych i dobieraniu parametrów poszczególnych operacji jednostkowych.

Podsumowując, otrzymany roztwór po procesie ługowania zawiera metale szlachetne w różnych formach chlorkowych, w stężeniach często poniżej 100 mg/dm³ oraz inne pierwiastki towarzyszące, takie jak miedź, cynk, żelazo, sód czy potas, w wysokich stężeniach.

Stanowi on materiał do przeprowadzenia dalszych etapów rozdzielczych, mających na celu uzyskanie metali szlachetnych w formach handlowych. Selektywny rozdział platyny, palladu, rodu i złota jest skomplikowanym procesem ze względu na podobieństwo fizycznych i chemicznych właściwości tych metali. Ponieważ wśród najczęściej stosowanych technik hydrometalurgicznych wymienia się precypitację, ekstrakcję rozpuszczalnikową oraz wymianę jonową, na tej ostatniej metodzie zostanie skoncentrowana uwaga w dalszej części rozprawy doktorskiej [36,37,56–64].

1.2. Wymiana jonowa

Wymiana jonowa to odwracalny proces wymiany jonów między wymiennicem jonów, a otaczającym go roztworem. Proces ten ilustrują poniższe równania:



gdzie: R – matryca żywicy; GF – grupa funkcyjna; A⁻, B⁻ – aniony; C⁺, D⁺ – kationy.

Wymiana jonowa odbywa się bez żadnych fizycznych zmian w fazie stałej [65,66]. Fazą stałą w procesie wymiany jonowej mogą być różne związki lub substancje, jednak najczęściej stosowane w przemyśle są żywice jonowymienne [67].

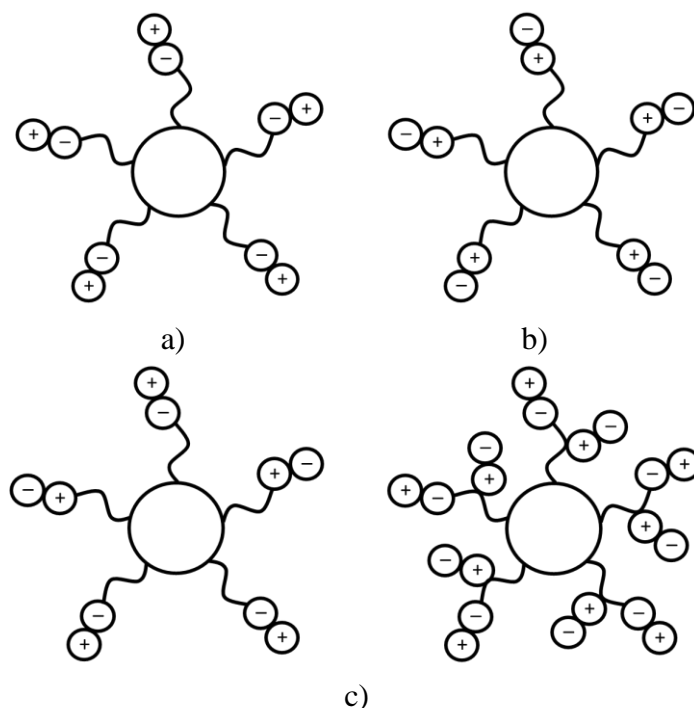
1.2.1. Żywice jonowymienne

Żywice jonowymienne, nazywane również jonitami lub wymiennicami jonowymi, są substancjami nierozpuszczalnymi, które zawierają grupy funkcyjne mające zdolność wymiany własnych jonów na jony znajdujące się w roztworze [65,68,69].

Handlowe żywice jonowymienne występują w postaci ziaren o średnicy 0,5–5 mm. Są one wykonane z usieciowanej matrycy polimerowej, takiej jak polistyren czy poliakrylan. Żywice jonowymienne posiadają aktywne grupy funkcyjne o ładunku elektrycznym, dodatnim lub ujemnym. Jony o przeciwnych ładunkach są przyciągane do aktywnych miejsc w polimerze i mogą zastąpić inne podobnie naładowane jony. Skuteczność żywic jonowymiennych zależy głównie od trzech czynników: faworyzacji danego jonu, czyli jego względnego powinowactwa do miejsc aktywnych, liczby dostępnych miejsc aktywnych do wymiany jonowej oraz stężenia jonu w roztworze. Ziarna jonitów są bardzo często porowate, co zwiększa powierzchnię, na której może zachodzić proces wymiany jonowej [70–72].

Jonity można podzielić na różne kategorie ze względu na: pochodzenie, materiał bazowy żywicy, agregację oraz rodzaj wymienianych jonów. Dla przykładu, w zależności od tego jakie jony ulegają wymianie jonowej, wyróżnić można [70]:

- anionity – posiadające dodatni ładunek, który przyciąga aniony:
 - zawierające grupy o charakterze słabej zasady – np. pierwszorzędowe, drugorzędowe, trzeciorzędowe grupy aminowe;
 - zawierające grupy o charakterze mocnej zasady – np. czwartorzędowe grupy amoniowe;
- kationity – posiadające ujemny ładunek, który przyciąga kationy:
 - zawierające grupy o charakterze słabego kwasu – np. grupa karboksylowa;
 - zawierające grupy o charakterze mocnego kwasu – np. grupa sulfonowa;
- jonity amfoteryczne – mogące przyciągać i kationy, i aniony.



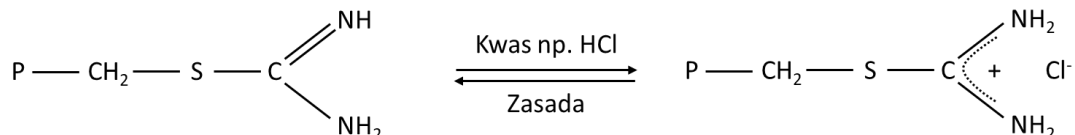
Rysunek 7 - Schemat budowy żywic jonowymiennych a) kationity, b) anionity, c) jonity amfoteryczne

Technologie i procesy odzysku metali szlachetnych wykorzystują żywice anionowymienne, jako że metale te najczęściej występują w formie ujemnie naładowanych chlorokompleksów.

1.2.2. Etapy i mechanizm procesu wymiany jonowej

Wymiana jonowa jest procesem składającym się z licznych następujących po sobie etapów.

Pierwszym etapem, najczęściej jednorazowym, jest kondycjonowanie żywicy jonowymiennej, które przygotowuje ją do dalszej pracy poprzez aktywację grup funkcyjnych. Proces ten polega na przyłączeniu do żywicy jonu, który może być później wymieniany na jony znajdujące się w roztworze. Oznacza to, że jon kondycjonujący ma mniejsze powinowactwo do miejsca aktywnego niż docelowy jon, który chcemy wymienić. W przypadku metali szlachetnych, najczęściej stosuje się do kondycjonowania kwas chlorowodorowy. Schemat procesu został przedstawiony na **rysunku 8** [73].

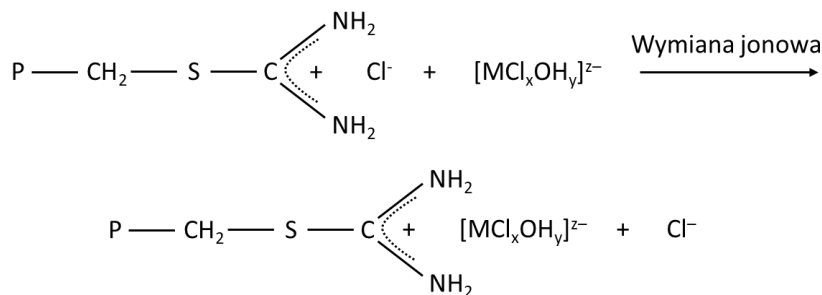


Rysunek 8 - Kondycjonowanie żywicy zawierającej grupę tiomocznikową jako grupę funkcyjną, gdzie P – podłoże polimerowe

Po etapie kondycjonowania następuje etap przemywania, mający na celu pozbycie się reszkowych ilości kwasu czy zasady z materiału polimerowego.

Kolejnym etapem jest właściwy proces wymiany jonowej, zwany również sorpcją. W tym kroku następuje kontakt między roztworem a żywicą jonowymienną. Roztwór może zawierać jony, które chcemy usunąć lub odzyskać (w przypadku metali szlachetnych jest to główny kierunek działania). Procesowi sorpcji ulegają chlorokompleksy platyny, palladu, rodu i złota. Etap ten można prowadzić wykorzystując [74]:

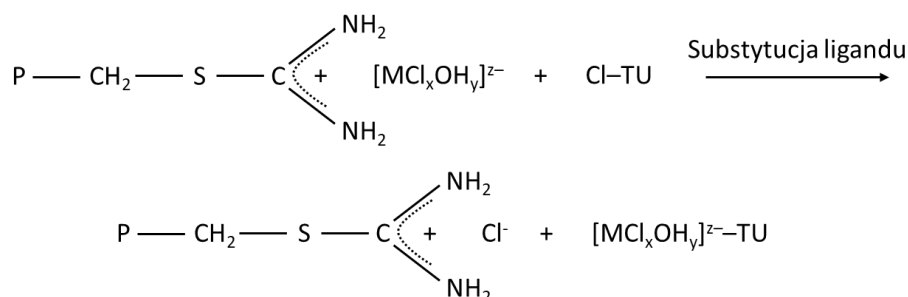
- metodę statyczną – która polega na mechanicznym mieszaniu żywicy jonowymiennej z roztworem w reaktorze okresowym, najczęściej do momentu osiągnięcia równowagi reakcji. Po zakończonym procesie, roztwór jest filtrowany. Metoda jest często stosowana w laboratoriach do określenia wstępnych parametrów pracy jonitu;
- metodę dynamiczną – która polega na przepuszczeniu roztworu przez nieruchome złożę żywicy, umieszczone najczęściej w kolumnie jonitowej. Technika ta stosowana jest głównie w przemyśle.



Rysunek 9 – Sorpcja na żywicy anionowymiennej, gdzie P – podłoże polimerowe [73]

Po tym etapie przeprowadza się przemywanie, mające na celu usunięcie ewentualnych resztek roztworu, które mogą znajdować się w porach żywicy.

Piątym etapem jest elucja, która polega na usuwaniu zasorbowanych jonów z żywicy jonowymiennej za pomocą roztworu zawierającego jony o większym powinowactwie do żywicy niż jony zatrzymane w trakcie sorpcji. Najlepszym scenariuszem jest, gdy elucja jednocześnie regeneruje żywicę, przygotowując ją do kolejnej sorpcji. Zatem jeżeli elucję prowadzi się przy użyciu roztworu zawierającego takie same jony jak w procesie kondycjonowania to elucja prowadzi do zregenerowania żywicy. W innym przypadku konieczne jest przeprowadzenie dodatkowej operacji regeneracji żywicy. Polega ona na działaniu na żywicę roztworem zawierającym jony identyczne jak użyte w operacji kondycjonowania [73].



Rysunek 10 - Elucja/regeneracja żywicy zawierającej grupę tiomocznikową za pomocą tiomocznika, gdzie P – podłoże polimerowe, TU - tiomocznik [73]

Po wszystkich etapach zasadniczych: kondycjonowaniu, sorpcji, elucji i regeneracji, złożę należy przemyć wodą w celu usunięcia resztek stosowanego uprzednio roztworu. Tak przygotowana żywica może zostać wykorzystana w kolejnym cyklu wymiany jonowej.

Często celem metody wymiany jonowej jest zagęszczenie metali szlachetnych w jonicie. Dzięki temu po elucji uzyskuje się roztwór o wysokim stężeniu metali szlachetnych, który można poddać rafinacji lub wytrącić selektywne koncentraty albo jeden kolektywny.

Proces wymiany jonowej zależy od różnych czynników, takich jak: względne powinowactwo różnych jonów, stężenie poszczególnych jonów, usieciowanie żywicy, wielkość jonów, pH, forma żywicy, wielkość wymienianych jonów, selektywność, czas kontaktu żywicy z roztworem itp. [65,70,75].

Pojemność jonitu (zwana również zdolnością jonowymienną) to liczba równoważników danego jonu metalu, które mogą przyłączyć się do grup znajdujących się na żywicy jonowymiennej, w przeliczeniu na objętości lub masę żywicy i przy założeniu osiągnięcia stanu równowagi. Najczęściej jeden równoważnik odpowiada liczbie moli wymienianego jonu prostego lub jonu złożonego, przeliczonej na ładunek jonowy jonu. Zdolność wymiany

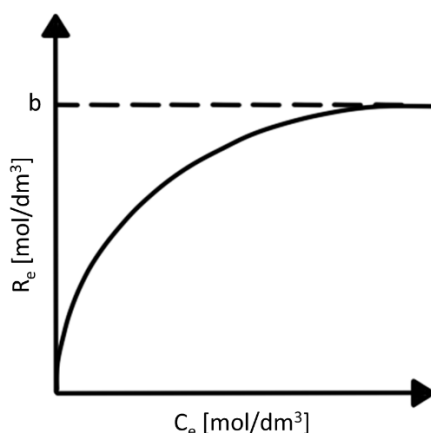
w przypadku żywic handlowych wynosi zwykle od 0,5 do 3,0 eq/kg suchej masy jonitu. Jednak praktycznie łatwiej jest zdefiniować pojemność w terminach ekwiwalentów na jednostkę objętości żywicy osiadłej na mokro (eq/V). Jest to spowodowane tym, że żywice często są przechowywane w stanie mokrym i sprzedawane w jednostkach objętości [65,70,76]. Teoretyczna maksymalna pojemność jonitu będzie zawsze większa niż ta, którą można osiągnąć w praktyce ze względu na konkurencję z innymi jonami i fakt, że rzadko w rzeczywistości można osiągnąć równowagę procesu, zwłaszcza w warunkach przemysłowych.

W związku z tym rzeczywistą maksymalną pojemność jonitu określa się doświadczalnie. W badaniach laboratoryjnych ustala się stan równowagi między stężeniem interesującego nas jonu w fazie stałej a stężeniem w fazie ciekłej. Uzyskuje się w ten sposób tzw. izotermę wymiany jonowej (sorpcji). Wyznaczenie izotermę pozwala na określenie stopnia selektywności jonitu względem określonego jonu metalu, a tym samym umożliwia przewidzenie stanu równowagi w układzie w celu optymalizacji procesu sorpcji. W przypadku wymiany jonowej najczęściej wykorzystuje się dwa modele izoterm – Langmuira i Freundlicha [65,70,77–80].

Głównym założeniem modelu izotermę Langmuira jest to, że powierzchnia sorbentu składa się ze skończonej liczby równocennych miejsc sorpcji oraz że w trakcie procesu powstaje monowarstwa. Dodatkowo, model zakłada brak przeszkód sterycznych oraz interakcji bocznych pomiędzy zasorbowanymi cząsteczkami, nawet w sąsiednich miejscach. Według tej teorii proces sorpcji jest jednorodny, a każda cząsteczka posiada stałą energię aktywacji sorpcji oraz stałą entalpię. W związku z tym, wszystkie miejsca aktywne powinny wykazywać równe powinowactwo do sorbatu. Ponadto, w tym modelu nie uwzględnia się możliwości migracji sorbatu w płaszczyźnie powierzchniowej [49,79–81]. Model przedstawia się wzorem:

$$R_e = \frac{K \cdot R_{\max} \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (3)$$

gdzie: R_e – stężenie pierwiastka na żywicy w stanie równowagi [mol/dm^3], R_{\max} – maksymalne stężenie pierwiastka na żywicy [mol/dm^3], C_e – stężenie pierwiastka w roztworze w stanie równowagi [mol/dm^3], K – stała parametryczna – stała równowagi sorpcji.



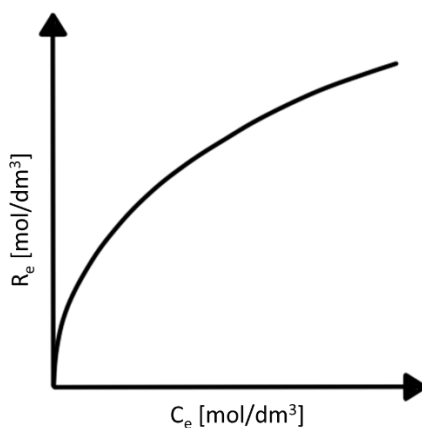
Rysunek 11 - Schemat izotermy Langmuira

Powinowactwo między tymi miejscami aktywnymi a jonami metalu jest odzwierciedlone ilościowo poprzez stałą równowagi sorpcji K . Innymi słowy, teoretycznie obliczona stała parametru K z modelu izotermy jest bezpośrednią miarą intensywności sorpcji. Oznacza to, że duża wartość K uzyskana dla konkretnego jonu metalu odzwierciedla również dużą selektywność żywicy względem tego pierwiastka. Ten model jest szczególnie użyteczny w przypadku przewidywania oczekiwanej kolejności osadzania metali na żywicy, gdy układ jest wieloskładnikowy (występuje wiele jonów metali) [49,79–81].

Model Freundlicha jest równaniem empirycznym stosowanym do interpretacji tworzenia się wielowarstwy na heterogenicznej powierzchni stałej sorbentu. Opisuje on odwracalny i nieidealny proces sorpcji. W tym modelu izotermicznym ciepło i powinowactwo sorpcji nie muszą być równomiernie rozłożone na niejednorodnej powierzchni. Model ten jest także definiowany przez wykładniczy rozkład miejsc aktywnych i ich energii [49,79–81].

$$R_e = a(C_e)^b \quad (4)$$

gdzie: R_e – stężenie pierwiastka na żywicy w stanie równowagi [mol/dm³], C_e – stężenie pierwiastka w roztworze w stanie równowagi [mol/dm³], a , b – stałe parametryczne.



Rysunek 12 - Schemat izotermy Freundlicha

Założenia w modelu Freundlicha są takie, że silniejsze sorpcyjnie miejsca są zajmowane, jako pierwsze i że siła wiązania zmniejsza się wraz z oddalaniem się od powierzchni. Stała parametryczna b , która zmienia się między wartością 0 a 1, reprezentuje efektywną intensywność sorpcji lub niejednorodność powierzchni. Innymi słowy, sorpcja jest bardziej korzystna, gdy wartość b jest bliższa zeru [49,79–81].

Równania izoterm równowagi w obu tych modelach są nieliniowe, ale mogą zostać zlinearyzowane, aby można je było parametrycznie dopasować do danych eksperymentalnych w celu ustalenia wartości R_{\max} , K , a i b [49,79–81].

W przypadku izoterm Langmuira liniowa funkcja krzywej $C_e/R_e = f(C_e)$ wygląda następująco [82]:

$$\frac{C_e}{R_e} = \frac{1}{K \cdot R_{\max}} + \frac{C_e}{R_{\max}} \quad (5)$$

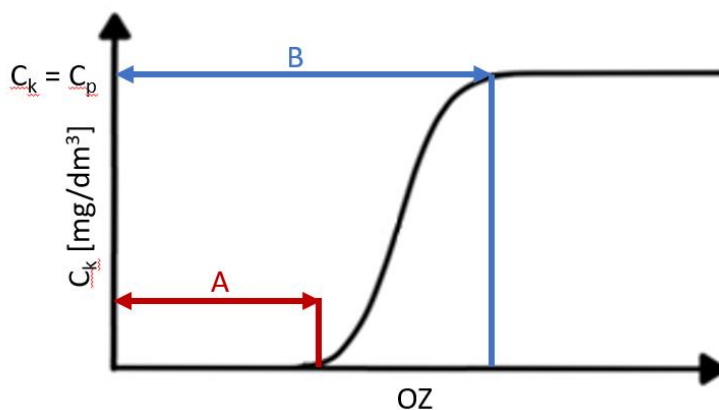
Na podstawie wzoru (3) można wyznaczyć również stałą równowagi sorpcji K .

Natomiast dla izoterm Freundlicha liniowa funkcja krzywej $\ln R_e = f(\ln C_e)$ przedstawia się wzorem [82]:

$$\ln R_e = b \cdot \ln C_e + \ln a \quad (6)$$

Rzeczywistą maksymalną pojemność jonitu można także wyznaczyć w warunkach dynamicznych. Na podstawie krzywych sorpcyjnych dla każdej żywicy można wyliczyć [83–85]:

- pojemność roboczą (robocza zdolność wymienna jonitu) – mierzona jako pierwszy punkt, w którym stężenie metalu w wycieku (roztworze po sorpcji) zaczyna gwałtownie wzrastać – oznaczona jako **A** na **rysunku 13**;
- pojemność całkowitą (całkowita zdolność wymienna jonitu) – mierzona jako punkt, w którym stężenie w wycieku zrównuje się ze stężeniem w nadawie (roztworze przeznaczonym do sorpcji) – oznaczona jako **B** na **rysunku 13**.



Rysunek 13 - Teoretyczna krzywa sorpcji z zaznaczonymi punktami A i B wykorzystywanymi do obliczeń roboczej i całkowitej zdolności wymiennej jonitu, gdzie C_k – końcowe stężenie pierwiastka w roztworze, OZ – objętość złożowa

Pojemność robocza określa najlepszy okres działania złoża żywicy jonowymiennej, w którym uzysk sorpcji jest maksymalny. W odniesieniu do warunków przemysłowych jest to główny czas pracy jonitu. W momencie, w którym stężenie danego metalu w wycieku zaczyna wzrastać, roztwór przestaje być dozowany na kolumnę ze złożem, a zaczyna być podawany na kolejną kolumnę w szeregu. Żywica jonowymienna która przekroczyła punkt pojemności roboczej jest poddawana etapom przemycania, elucji i regeneracji, a po zakończonym procesie ponownie podłączana do procesu, jako ostatnia kolumna w szeregu.

W przypadku pojemności całkowitej nie można jej mylić ze zdolnością jonowymienną. Pojemność całkowita jest wyliczana w odniesieniu do danego roztworu, natomiast zdolność jonowymienna określa maksymalną ilość jonów jaka może zostać zasorbowana na danej żywicy, nie zważając na typ roztworu wchodzącego do procesu. W warunkach przemysłowych pojemność całkowita jest parametrem mniej istotnym, ponieważ w niewielkiej liczbie przypadków złożo w kolumnie działa do momentu osiągnięcia tego punktu.

1.2.3. Wady i zalety wymiany jonowej

Jedną z największych zalet procesu wymiany jonowej jest niski koszt eksploatacji. Wynika to głównie z faktu, że żywica jonowymienna może być regenerowana i ponownie używana, co przekłada się na długą żywotność złoża i aparatury. Dodatkowo, wpływa na to również cena - choć żywice jonowymienne do odzysku metali szlachetnych nie są najtańsze, często jest to jednorazowy zakup na dłuższy okres czasu. Ta technika charakteryzuje się również niskim zużyciem energii. Proces wymiany jonowej umożliwia selektywne odzyskiwanie jonów metali z dużych objętości roztworów o niskim stężeniu, przy jednocześnie wysokiej wydajności. Kolejnym pozytywnym aspektem jest prostota aparatury stosowanej

w tym procesie - w porównaniu na przykład z elektrorafinacją czy ekstrakcją rozpuszczalnikową [48,86–88].

Jednakże, technika ta ma także swoje wady. Niektóre żywice jonowymienne są wrażliwe na specyficzne jony o podobnym charakterze lub rozmiarze, co może prowadzić do sorpcji konkurencyjnych jonów. Ponadto, wiele jonitów jest nieodpornych na czynniki utleniające, takie jak kwas azotowy(V). Koszt oraz ilość niektórych elementów, między innymi kwasów i zasad do regeneracji, a także zużycie wody do przemywania, stanowi również istotny negatywny aspekt. Często konieczne jest również wstępne oczyszczenie roztworu lub przygotowanie żywicy do procesu poprzez usunięcie minerałów lub materiałów stałych osadzających się na jej powierzchni. Jonity są również często wrażliwe na nagłe zmiany temperatury i pH roztworów z którymi się kontaktują. Wszystkie te wady mają negatywny wpływ na trwałość jonitów [48,86–88].

Jak w każdym procesie technologicznym, konieczne jest dokonanie oceny z ekonomicznego i technologicznego punktu widzenia, aby odpowiedzieć na pytanie, czy korzyści przeważają nad wadami. W przypadku metali szlachetnych, często finalny zysk ze sprzedaży sprawia, że wady mają mniejsze znaczenie w ogólnym bilansie finansowym.

1.2.4. Komercyjne żywice jonowymienne

Ze względu na fakt, że żywice jonowymienne cieszą się dużą popularnością, rynek tych produktów dynamicznie się rozwija. W ramach wydanego rozdziału do monografii „Rozwiązania technologiczne XXI wieku – skutki i perspektywy rozwoju Tom 1” wykonany został przegląd rynku żywic jonowymiennych, które można zastosować do sorpcji metali szlachetnych [89]. Tabela ta przytoczona i zamieszczona została jako **tabela Z-1** [89–92] w **Załączniku 1**.

Analizując dane przedstawione w **tabeli Z-1**, można wyciągnąć kilka wniosków. Po pierwsze wspólnym elementem praktycznie każdej komercyjnej żywicy jonowymiennej jest usieciowana matryca – najczęściej zbudowana z polistyrenu i monomeru – diwinylobenzenu. Na liście jest tylko jeden jonit, Puromet MTS9850, który w swojej strukturze posiada poliakrylan – co przekłada się na jego żelową postać. Zdecydowana większość tych jonitów ma charakter słabej zasady i takie same lub bardzo podobne grupy funkcyjne. Są nimi najczęściej aminy lub ich pochodne o różnym stopniu rzędowości. Popularne jako grupy funkcyjne są także połączenia zawierające siarkę, jak na przykład grupa tiolowa czy tiomocznikowa.

Bardzo krótko podsumowując, komercyjnie produkowane żywice jonowymienne mają bardzo podobną budowę, ale mimo wszystko nie oznacza to, że mogą być stosowane w tych samych warunkach. Na ich przyszłe zastosowanie wpływa dodatkowo szereg innych czynników jak makroporowatość czy żelowość struktury, rozmiar cząsteczek, pęcznienie czy odporność na skład roztworów.

1.2.5. Żywice jonowymienne przedstawione w artykułach naukowych

Sposoby wydzielania metali szlachetnych, ze względu na wysoką cenę i zastosowania tych metali, są przedmiotem badań w wielu ośrodkach badawczych. Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat powstało i dalej powstaje wiele publikacji dotyczących odzysku metali szlachetnych – także za pomocą wymiany jonowej.

Tak jak w przypadku komercyjnych żywic jonowymiennych, przegląd literatury naukowej dotyczącej możliwości odzysku metali szlachetnych za pomocą wymiany jonowej został przeprowadzony w ramach wydanego rozdziału do monografii „Rozwiązania technologiczne XXI wieku – skutki i perspektywy rozwoju Tom 1” [89]. Spis żywic jonowymiennych stosowanych do sorpcji metali szlachetnych i porównanie uzysku sorpcji i elucji z ich wykorzystaniem zamieszczono w **tabeli Z-2** [89] w **Załączniku 1**. Tabela zawiera jedynie wyniki odzysku metali szlachetnych z roztworów chlorkowych, jednak istnieją także publikacje zajmujące się sorpcją metali szlachetnych z roztworów azotanowych [93–96].

O.N. Kononova i in. w 2011 i 2014 badali możliwości odzysku platyny i rodu ze świeżych chlorkowych roztworów syntetycznych i po 3 miesiącach przechowywania. Do eksperymentów wykorzystali żywice Purolite S985 (poliaminowa grupa funkcyjna), Purolite A500 (czwartorzędowa amoniowa typu I grupa funkcyjna), Purolite A530 (czwartorzędowa amoniowa typu I grupa funkcyjna), AV-17-8 (czwartorzędowa amoniowa typu I grupa funkcyjna), AN-82-10P (heksametylenoiminowa grupa funkcyjna), AM-2B (mieszane aminowe drugo-, trzecio- i czwartorzędowe grupy funkcyjne) i AN-251 (trzeciorzędowe aminowe grupy funkcyjne). Najkorzystniejsze uzyski sorpcji R otrzymali stosując: Purolite S985 ($R_{Pt} = 86-97\%$ i $R_{Rh} = 92-97\%$ w roztworze syntetycznym; $R_{Pt} = 90\%$ i $R_{Rh} = 80\%$ w roztworze po 3 miesiącach), Purolite A500 ($R_{Pt} = 85-99\%$ i $R_{Rh} = 54-82\%$ w roztworze syntetycznym; $R_{Pt} = 88\%$ i $R_{Rh} = 60\%$ w roztworze po 3 miesiącach) oraz AM-2B ($R_{Pt} = 87-99\%$ i $R_{Rh} = 51-79\%$ w roztworze syntetycznym; $R_{Pt} = 87\%$ i $R_{Rh} = 69\%$ w roztworze po 3 miesiącach). Proces elucji wykonywali wykorzystując $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$, 1 mol/dm^3 tiomocznik w $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, 1 mol/dm^3 tiomocznik w $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ KOH}$ i $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_4\text{SCN}$.

Najlepsze wyniki, w przypadku Purolite S985, uzyskano stosując 1 mol/dm³ tiomocznika w 2 mol/dm³ H₂SO₄ (R_{Pt} = 94,0% i R_{Rh} = 94,8%), w przypadku Purolite A500 stosując 2 mol/dm³ HCl (R_{Pt} = 98,5% i R_{Rh} = 98,8%), a dla AM-2B wykorzystując 2 mol/dm³ HCl (R_{Pt} = 97,7% i R_{Rh} = 88,9%). Oprócz tego autorzy określili szereg powinowactwa platyny do jonitów: AM-2B > Purolite A500 > Purolite S985 > AN-251 > AV-17-8 > Purolite A530 > AN-82-10P i rodu do jonitów: Purolite S985 > AM-2B > AN-251 > Purolite A500 > AV-17-8 > AN-82-10P > Purolite A530 [97,98].

P.P. Sun i in. w 2015 także opisali możliwość odzysku platyny i rodu z chlorkowych roztworów syntetycznych. W badaniach wykorzystali jonity Diaion SA10A, Diaion SA20A i Diaion PA308. Wszystkie zawierały czwartorzędową amoniową typu I grupę funkcyjną. Zastosowanie wymienionych żywic pozwoliło im odzyskać platynę i rod: R_{Pt} = 55-99% i R_{Rh} = 0-20% (Diaion SA10A); R_{Pt} = 25-99% i R_{Rh} = 0-20% (Diaion SA20A) i R_{Pt} = 25-99% i R_{Rh} = 0-20% (Diaion PA308). Analiza danych wskazała, że odzysk rodu jest niemożliwy z zastosowaniem trzech badanych jonitów. Autorzy publikacji wykonali również eksperymenty elucji z wykorzystaniem: 0,1 mol/dm³ tiomocznika, 0,1 mol/dm³ tiomocznika w 0,1 mol/dm³ HCl i 1 mol/dm³ NaOH, a w przypadku Diaion SA10A także 1 mol/dm³ NH₄Cl, 1 mol/dm³ NaCl, 1 mol/dm³ HNO₃ i 2 mol/dm³ Na₂CO₃. Najlepsze wyniki elucji uzyskali dla roztworu 0,1 mol/dm³ tiomocznika w 0,1 mol/dm³ HCl, niezależnie od zastosowanej żywicy (Diaion SA10A – R_{Pt} = 99,1% i R_{Rh} = 84,2%; Diaion SA20A – R_{Pt} = 99,2% i R_{Rh} = 61,4%; Diaion PA308 – R_{Pt} = 99,9% i R_{Rh} = 72,1%). Dodatkowo najwyższy współczynnik separacji Pt/Rh autorzy osiągnęli przy użyciu żywicy Diaion SA10A [99].

A. Wołowicz i Z. Hubicki w 2015 zbadali możliwości sorpcji palladu z roztworów chlorkowych i chlorkowo-azotanowych. W tym celu wykorzystali żywicę Amberlyst A-26 (czwartorzędowa amoniowa typu I grupa funkcyjna), za pomocą której udało im się zasorbować 9,30-9,99 mg palladu na 1 g żywicy [100].

A.N. Nikoloski i in. w 2015 zastosowali żywice: Purolite S985 (poliaminowa grupa funkcyjna), Lewatit M+ MP 600 (czwartorzędowa amoniowa typu I grupa funkcyjna) i XUS 43600.00 (tiouroniowa grupa funkcyjna) do sorpcji platyny, palladu i rodu z roztworów syntetycznych i roztworów po ługowaniu katalizatorów samochodowych. Metale szlachetne udało się zasorbować z dużą skutecznością z obu typów roztworów za pomocą Purolite S985: R_{Pt} = 99,9%, R_{Pd} = 99,9%, R_{Rh} = 86,4% (z roztworu syntetycznego), R_{Pt} = 99,7%, R_{Pd} = 99,6%, R_{Rh} = 75,3% (z roztworu poługowniczego), z wykorzystaniem Lewatit M+ MP 600: R_{Pt} = 97,3%, R_{Pd} = 84,1%, R_{Rh} = 37,0% (z roztworu syntetycznego), R_{Pt} = 97,2%, R_{Pd} = 91,8%, R_{Rh} = 8,2%, (z roztworu poługowniczego), stosując XUS 43600.00: R_{Pt} = 99,9%, R_{Pd} = 99,9%, R_{Rh}

= 86,4% (z roztworu syntetycznego), $R_{Pt} = 99,7\%$, $R_{Pd} = 99,6\%$, $R_{Rh} = 75,3\%$ (z roztworu poługowniczego). Autorzy przeprowadzili również eksperymenty elucji stosując następujące roztwory: 2 mol/dm³ HCl, 2 mol/dm³ NaSCN, 1 mol/dm³ tiomocznik w 2 mol/dm³ HCl i 1 mol/dm³ tiomocznik w 2 mol/dm³ NaOH. Również i w tym przypadku najlepsze wyniki z wykorzystaniem każdej żywicy osiągnęli dla roztworu 1 mol/dm³ tiomocznik w 2 mol/dm³ HCl (Purolite S985 – $R_{Pt} = 99,5\%$, $R_{Pd} = 91,1\%$, $R_{Rh} = 23,6\%$, Lewatit M+ MP 600 – $R_{Pt} = 99,5\%$, $R_{Pd} = 98,1\%$, $R_{Rh} = -\%$, $R_{Pt} = 97,9\%$, $R_{Pd} = 93,3\%$, $R_{Rh} = 12,3\%$) [56].

M. Pavel i D. Axente w 2003 wykorzystali żywicę IONAC SR3 (izotiouroniowa grupa funkcyjna) do sorpcji złota z roztworu syntetycznego, jednak wzbogaconego o zanieczyszczenia. Uzysk sorpcji mieścił się w zakresie 59-97%. Autorzy wykonali także badania elucji z wykorzystaniem różnych stężeń tiomocznika w HCl. Osiągnięte uzyski elucji mieściły się w przedziale 74-95% [101].

Z. Hubicki i in. w 2006 badali możliwość odzysku palladu z roztworów chlorkowych i chlorkowo-azotowych za pomocą Amberlite IRC-718 (iminodioctanowa grupa funkcyjna), Duolite C-467 (aminofosfonowa grupa funkcyjna) i Duolite ES-346 (amidooksymowa grupa funkcyjna). Z zastosowaniem każdej z badanych żywic odzyskali pallad w zakresie od 10 do 99%. Autorzy określili też szereg powinowactwa palladu do żywic: Duolite ES-346 > Amberlite IRC-718 > Duolite C-467 [102].

F.J. Alguacil i in. w 2005 wydali publikację na temat odzysku złota z chlorkowych roztworów syntetycznych poprzez sorpcję na Lewatit MP-64 (amoniowe trzecio- i czwartorzędowe grupy funkcyjne). Zastosowanie tej żywicy umożliwiło im odzyskanie złota na poziomie 85-95%. Autorzy wykonali także badania elucji za pomocą roztworu 10-50 g/dm³ tiomocznika w 0,01 mol/dm³ HCl, osiągając uzyski elucji w zakresie 75-95% [103].

A. Filcenco-Olteanu i in. w 2010 wykorzystali jonit Amberlite XAD-7 (ester akrylowy) w badaniach sorpcji złota z przemysłowego roztworu po ługowaniu odpadów. Autorzy odzyskali złoto z roztworu w 99,8% a następnie wyeluowali z żywicy za pomocą roztworu acetonu w HCl, osiągając wynik uzysku elucji 99,5% [104].

S. Shen i in. w 2011 wykorzystali żywicę Diaion WA21J (poliaminowa grupa funkcyjna) do sorpcji platynowców z roztworów przemysłowych po ługowaniu katalizatorów. Autorom udało się odzyskać platynę w 91,61%. Platyna nie była eluowana, a żywicę spopielono [105]. Uzyski sorpcji palladu i rodu wyniosły 90,21% i 89,89% [106,107].

P.P. Sun i in. w 2012 zbadali możliwość sorpcji platyny i rodu z roztworów syntetycznych wykorzystując żywice jonowymienne AG1-x8, AG1-x2 oraz AGMP-1. Wszystkie zawierały czwartorzędową amoniową typu I grupę funkcyjną. Zastosowanie wymienionych żywic

pozwoili im odzyskać platynę i rod: $R_{Pt} = 55-99\%$ i $R_{Rh} = 5-20\%$ (AG1-x8), $R_{Pt} = 15-99\%$ i $R_{Rh} = 0-5\%$ (AG1-x2) oraz $R_{Pt} = 32-99\%$ i $R_{Rh} = 0-10\%$ (AGMP-1). Analiza wyników wskazuje, że odzysk rodu był utrudniony z wykorzystaniem badanych jonitów. Autorzy przeprowadzili eksperymenty elucji stosując roztwory: $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$, $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ i $0,1 \text{ mol/dm}^3$ tiomocznika. Najlepsze wyniki uzyskali dla roztworu tiomocznika (AG1-x8 – $R_{Pt} = 98,89\%$ i $R_{Rh} = 82,46\%$, AG1-x2 – $R_{Pt} = 99,90\%$ i $R_{Rh} = 69,89\%$, AGMP-1 – $R_{Pt} = 99,90\%$ i $R_{Rh} = 88,06\%$) [108].

Z. Dyosi i in. w 2009 wykorzystali jonit Dowex-M43 (dimetyloaminometylowe grupy funkcyjne) do sorpcji platyny i palladu z syntetycznych roztworów. Zastosowanie przez autorów tej żywicy pozwoili odzyskać metale szlachetne w 90%. Do elucji wykorzystali roztwór $0,1 \text{ mol/dm}^3$ tiomocznika w HCl. Uzyski elucji wynosiły odpowiednio 45-95% dla platyny i 32-99% dla palladu [109].

M. Hidalgo i in. w 2006 i 2009 zbadali możliwość sorpcji platyny, palladu, rodu i złota. Do eksperymentów wykorzystali Isolute NH2 (aminopropylowa grupa funkcyjna), Isolute SAX (czwartorzędowa amoniowa typu I grupa funkcyjna) i Oasis Max (czwartorzędowa amoniowa typu I grupa funkcyjna), a badania prowadzili na roztworach syntetycznych i po ługowaniu katalizatorów samochodowych. W przypadku Isolute NH2 i Isolute SAX zastosowano je do sorpcji metali szlachetnych z syntetycznych roztworów chlorkowych. Autorzy publikacji odzyskali te metale na wysokim poziomie (Isolute NH2 – $R_{Pt} = 3-99\%$, $R_{Pd} = 0-99\%$ i $R_{Rh} = 0-70\%$; Isolute SAX – $R_{Pt} = 46-99\%$, $R_{Pd} = 34-99\%$ i $R_{Rh} = 25-99\%$). Do elucji wykorzystali następujące roztwory: $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$, $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$, $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaClO}_4$, $0,5 \text{ mol/dm}^3$ cytrynian sodu, $0,5 \text{ mol/dm}^3$ tiomocznik, 1 mol/dm^3 tiomocznik, $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaHSO}_3$, $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ i $0,2 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_3\text{PO}_4$. Najlepsze wyniki dla platyny i palladu uzyskali stosując roztwór 1 mol/dm^3 tiomocznika ($R_{Pt} = 99\%$ i $R_{Pd} = 99\%$ dla obydwu żywicy), a w przypadku rodu dla roztworu $0,2 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_3\text{PO}_4$, ale tylko z wykorzystaniem Isolute NH2 ($R_{Rh} = 99\%$). W przypadku Oasis Max autorzy badali sorpcję z roztworu syntetycznego i roztworu po ługowaniu katalizatorów samochodowych. Uzysk sorpcji metali szlachetnych mieścił się w zakresie: $R_{Pt} = 60-99\%$, $R_{Pd} = 20-99\%$, $R_{Rh} = 0-25\%$ i $R_{Au} = 0-99\%$. Do elucji platyny, palladu i złota wykorzystali $0,5 \text{ mol/dm}^3$ tiomocznika w $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ ($R_{Pt} = 0-99\%$, $R_{Pd} = 0-100\%$ i $R_{Au} = 0-99\%$), a do elucji rodu $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$, $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaClO}_4$, $0,5 \text{ mol/dm}^3$ cytrynian sodu, $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaHSO}_3$, $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$, $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ i $0,2 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_3\text{PO}_4$. Jednak elucja rodu przebiegała z bardzo niskim uzyskiem (0-17%). Dodatkowo po sorpcji metali szlachetnych z roztworów przemysłowych, autorzy

przeprowadzili badania elucji z wykorzystaniem $0,5 \text{ mol/dm}^3$ tiomocznika w 1 mol/dm^3 HCl, co pozwoliło osiągnąć uzysk elucji $R_{Pt} = 56-72\%$ i $R_{Pd} = 99\%$ [110,111].

O.N. Kononova i in. w 2010 zbadali możliwość sorpcji platyny ze świeżego roztworu syntetycznego i przechowywanego 3 miesiące. Do eksperymentów wykorzystali AV-17-8 (czwartorzędowa amoniowa typu I grupa funkcyjna), Lewatit MP 600 WS (czwartorzędowa amoniowa typu I grupa funkcyjna), Purolite A 100 (amoniowe trzeciorzędowe grupy funkcyjne), AM-2B (amoniowe trzecio- i czwartorzędowe grupy funkcyjne) oraz AN-251 (amoniowe trzeciorzędowe grupy funkcyjne). Autorzy odzyskali platynę na wysokim poziomie z zastosowaniem każdego z badanych jonitów (AV-17-8 – roztwór syntetyczny: $R_{Pt} = 93-99\%$, roztwór po 3 miesiącach: $R_{Pt} = 87\%$; Lewatit MP 600 WS – roztwór syntetyczny: $R_{Pt} = 98\%$, roztwór po 3 miesiącach: $R_{Pt} = 95\%$; Purolite A 100 – roztwór syntetyczny: $R_{Pt} = 91-99\%$, roztwór po 3 miesiącach: $R_{Pt} = 94\%$; AM-2B – roztwór syntetyczny: $R_{Pt} = 81-96\%$, roztwór po 3 miesiącach: $R_{Pt} = 90\%$; AN-251 – roztwór syntetyczny: $R_{Pt} = 90-99\%$, roztwór po 3 miesiącach: $R_{Pt} = 97\%$). Do badań elucji wykorzystali następujące roztwory: 1 mol/dm^3 HCl, 2 mol/dm^3 HCl, 80 g/dm^3 tiomocznik w 2 mol/dm^3 HCl, 80 g/dm^3 tiomocznik w 1 mol/dm^3 H_2SO_4 oraz 80 g/dm^3 tiomocznik w 2 mol/dm^3 NaOH. Jednak w przypadku badanych żywic uzyski elucji były niskie, z wykorzystaniem każdego eluentu, i mieściły się w zakresie 0-49% [112].

Dodatkowe szczegóły badań umieszczono w **Tabeli Z-2 w Załączniku 1**.

Podsumowując, dostępne publikacje zawierają najczęściej doniesienia dotyczące wąskiego zakresu badań prowadzonych w celu opracowywania nowych metod otrzymywania metali szlachetnych. Żywicami za pomocą których uzyskano najlepsze wyniki odzysku metali szlachetnych (>99% dla minimum jednego pierwiastka) to: Purolite A500, AM-2B, Diaion SA10A, Diaion SA20A, Diaion PA308, Purolite S985, XUS 43600.00, Amberlite IRC-718, Duolite C-467, Duolite ES-346, Amberlite XAD-7, AG1-x8, AG1-x2, AGMP-1, Isolute NH2, Isolute SAX, Oasis Max, AV-17-8, Purolite A 100 i AN-251. W przypadku elucji, roztwór tiomocznika (bez dodatku lub z dodatkiem H_2SO_4 , KOH lub HCl) pozwalał eluować metale szlachetne z największej liczby żywic jonowymiennych z wydajnością, w wielu przypadkach, sięgającą powyżej 98%. Autorzy prac jednak nie podają czy przedstawione przez nich wyniki badań zostały wykorzystane w praktyce, a jeśli tak to w jakim zakresie. Aby dogłębnie zbadać temat praktycznie potrzebne są lata eksperymentów, a wyniki i tak mogą być często zastosowane dla jednego typu roztworu lub żywicy, co nie jest praktyczne przy szybko rozwijającym się rynku. Wielu naukowców w swoich badaniach skupia się na procesie sorpcji w warunkach statycznych w roztworze syntetycznym. Jako pierwszy etap badań jest to

zdecydowanie odpowiednie działanie, pozwalające uzyskać podstawowe parametry procesu, ułatwiające późniejszą pracę. Ważniejszym jednak jest przetestowanie danej żywicy korzystając z roztworów przemysłowych, jako że zawierają one znaczne ilości metali towarzyszących, a ich wzajemne oddziaływanie może wpływać negatywnie na selektywność jonitu. Dodatkowo wskazane jest powtórzenie wybranych badań w warunkach dynamicznych, które imitują warunki przemysłowe i pozwalają dokładniej określić zachowanie się jonitu w kolumnach, między innymi możliwości pęcznienia, kruszenia, degradacji lub zatykania dna sitowego (dysz filtracyjnych). Oprócz tego wiele publikacji skupia się tylko na sorpcji, temat elucji jest poruszany częściowo albo pomijany, a etap odzysku metali szlachetnych z eluatu praktycznie w ogóle nie jest omawiany, a przecież jest to bardzo ważny etap technologii utylizacji metali.

2. Cel, teza i zakres pracy

Celem badań w ramach projektu doktorskiego było opracowanie technologii wydzielania i rozdziału metali szlachetnych, platyny, palladu, rodu i złota, z roztworów o ich niskim stężeniu, przy użyciu metod sorpcyjnych wykorzystujących komercyjne żywice jonowymienne.

Roztworem bazowym, z którego wydzielano metale szlachetne, był roztwór technologiczny powstały poprzez ługowanie odpadów porafinacyjnych. Materiały odpadowe i porafinacyjne zawierają często niskie stężenia metali szlachetnych, jednak ze względu na duże objętości otrzymywanych roztworów i osadów ich przeróbka jest trudnym zagadnieniem, dotychczas słabo rozpoznany. Określenie efektywnych i opłacalnych metod przerobu wymaga kompleksowych badań, które podjęto w niniejszej pracy.

Teza badawcza projektu doktorskiego zakładała, że metody sorpcyjne posiadają duży potencjał zastosowania w utylizacji nawet znacznej ilości roztworów przemysłowych o niskim stężeniu metali szlachetnych, a wykorzystanie komercyjnych żywic jonowymiennych może prowadzić do uzyskania lepszych wyników w porównaniu z metodami strąceniowymi, czy ekstrakcją rozpuszczalnikową. Rozdział metali szlachetnych może występować na etapie sorpcji, elucji oraz wydzielania z eluentów.

Projekt ma istotne znaczenie w kontekście globalnych wyzwań związanych z dostępnością surowców krytycznych. Metale szlachetne od lat znajdują się na liście materiałów krytycznych zarówno dla Unii Europejskiej, jak i innych regionów świata. Opracowanie efektywnych technologii odzysku tych cennych pierwiastków jest kluczowym elementem w dążeniu do stworzenia zrównoważonej gospodarki o obiegu zamkniętym.

Zakres badań, pozwalający na osiągnięcie wyżej postawionego celu, obejmował:

- dobór sorbentów do odzysku i rozdziału metali szlachetnych;
- eksperymenty wydzielania i rozdziału metali szlachetnych w warunkach statycznych;
- eksperymenty wydzielania i rozdziału metali szlachetnych w warunkach dynamicznych;
- próby wytrącania metali szlachetnych w postaci koncentratów, związków i/lub metali z eluatów.

Ważnym elementem pracy doktorskiej było podejście do postawionego celu z perspektywy uwarunkowań przemysłowych. Dlatego badania były nastawione na opracowanie fundamentów technologii odzysku metali szlachetnych z roztworów technologicznych przy użyciu sorbentów komercyjnych. W pracy wyznaczono parametry

procesów, opisano metodykę działania oraz dobrano niezbędną aparaturę do przeprowadzenia poszczególnych etapów nowej technologii.

3. Metodyka prowadzenia badań i stosowane materiały

3.1. Odczynniki chemiczne

W badaniach wykorzystano następujące reagenty (odczynniki i materiały):

- do ługowania: kwas chlorowodorowy (35–38%, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska), kwas azotowy(V) (65%, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska), wodny roztwór nadtlenu wodoru (30%, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- do kondycjonowania: kwas chlorowodorowy (35–38%, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- do elucji: tiomocznik (cz., Avantor, Gliwice, Polska), tiocyjanian amonu (98%, Avantor, Gliwice, Polska), kwas chlorowodorowy (35–38%, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- do modyfikacji żywic jonowymiennych: Aliquat 336 (>90%, Sigma-Aldrich, Saint Louis, USA), Cyphos IL101 (97,7%, CYTEC, Woodland Park, USA), trioktyloamina (98%, Sigma-Aldrich, Saint Louis, USA);
- do zwiększenia w badanym roztworze stężenia cynku i miedzi: tlenek cynku(II) (Avantor, Gliwice, Polska), chlorek miedzi(II) (Avantor, Gliwice, Polska);
- do zwiększenia w badanym roztworze stężenia kwasu azotowego: kwas azotowy(V) (65%, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- do ustalania pH roztworu: wodorotlenek sodu (cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- do cementacji: proszek metaliczny cynkowy (przemysłowy – dostarczony z ZGH „Bolesław”, Bukowno, Polska i handlowy – cz., Chempur, Piekary Śląskie, Polska), proszek metaliczny glinowy (cz., Avantor, Gliwice, Polska), proszek metaliczny magnezowy (99,9%; Avantor; Gliwice; Polska), proszek metaliczny kobaltowy (99%, Avantor, Gliwice, Polska), proszek metaliczny niklowy (99,4%; Avantor, Gliwice, Polska), proszek metaliczny miedziowy (cz., Avantor, Gliwice, Polska);
- do wydzielania metali szlachetnych z eluatów: wodzian hydrazyny (40%, cz., Chempur, Piekary Śląskie, Polska), kwas mrówkowy (80%, cz., Chempur, Piekary Śląskie, Polska), wodny roztwór amoniaku (25%, cz.d.a., Avantor, Gliwice, Polska), kwas askorbinowy (cz.d.a., Avantor, Gliwice, Polska), kwas szczawiowy (dihydrat, 98%, Avantor, Gliwice, Polska), wodny roztwór nadtlenu wodoru (30%, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- do rafinacji według metodyki Łukasiewicz–IMN:

- do ekstrakcji złota: karbitol (eter dibutyłowy glikolu dietylenowego, 99%, Dow, Midland, USA);
- do ekstrakcji palladu: siarczek di-n-oktylu (97%, Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA);
- do reekstrakcji palladu: wodny roztwór amoniaku (25%, cz.d.a., Avantor, Gliwice, Polska);
- do wytrącania palladu: kwas chlorowodorowy (35–38%, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- do wytrącania platyny: chlorek amonu (99,5%; Honeywell Fluka, Charlotte, USA), wodny roztwór amoniaku (25%, cz.d.a., Avantor, Gliwice, Polska);
- do rozcieńczania ekstrahentów: toluen (cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- do rafinacji według metodyki selektywnego strącania:
 - do wydzielania złota: siedmiowodny siarczan(VI) żelaza(II) (cz., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
 - do wytrącania platyny: chlorek amonu (99,5%; Honeywell Fluka, Charlotte, USA);
 - do wytrącania palladu: wodny roztwór amoniaku (25%, cz.d.a., Avantor, Gliwice, Polska);
 - do wytrącania rodu: alkohol etylowy (96%, Stanlab, Lublin, Polska);
- do oznaczenia obecności jonów metali szlachetnych: chlorek cyny(II) (cz., Chempur, Piekary Śląskie, Polska).

W doświadczeniach zastosowano wodę demineralizowaną o przewodności elektrolitycznej wynoszącej $<2 \mu\text{S}/\text{cm}$ z sieci Łukasiewicz-IMN.

3.2. Aparatura chemiczna

W próbach roztwarzania wykorzystano mieszadła magnetyczne z płytami grzewczymi serii RCT standard i C-MAG HS 7 (IKA, Staufen im Breisgau, Niemcy).

W badaniach prowadzonych w warunkach statycznych zastosowano wytrząsarke obrotową (330 obr./min; VWR International, Radnor, USA). Do doświadczeń wpływu temperatury na przebieg procesu sorpcji w warunkach statycznych użyto Incu-Shaker Mini typ H1001-M-E (Benchmark Scientific, Sayreville, USA).

Do badań dynamicznych wykorzystano szklane kolumny o średnicy wewnętrznej 1,5 cm i wysokości 25 cm, wyposażone w kielichy o średnicy wewnętrznej 2,5 cm i wysokości 10 cm oraz dna wykonanego ze spieku G1.

Stężenia platyny, palladu, rodu i złota w próbkach roztworów oznaczono metodą spektrometrii masowej z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS) z wykorzystaniem aparatu NexION 300D (PerkinElmer, Waltham, Massachusetts, USA) oraz metodą spektrometrii optycznej z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-OES) z zastosowaniem aparatu Varian 710-ES (Varian, Mulgrave, Victoria, Australia). Miedź, cynk, glin, magnez, nikiel i kobalt analizowano za pomocą płomieniowej spektroskopii absorpcji atomowej (FAAS) posługując się SOLAAR S4 (Thermo, Waltham, Massachusetts, USA). Do analiz składu osadów wykorzystano dyfraktometr MiniFlex 600 Diffractometer (Rigaku, Tokio, Japonia) wyposażony w lampę miedzianą $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) oraz ZSX Primus WDXRF (Rigaku, Tokio, Japonia).

Analizy wykonano w Centrum Chemii Analitycznej należącym do Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych (Gliwice, Polska) oraz w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (Gliwice, Polska).

Do analizy pH roztworów wykorzystano pH-metr CP-401 wyposażony w czujnik temperatury CT2B-121 z rezystorem Pt-1000 (Elmetron, Zabrze, Polska).

Do ważenia materiałów stałych wykorzystano wagę Analytical Balance ME204 (Mettler Toledo, Columbus, USA).

3.3. Obliczenia

Uzysk sorpcji metalu (S, %) obliczono za pomocą wzoru:

$$S = \frac{V_p \cdot C_p - V_k \cdot C_k}{V_p \cdot C_p} \cdot 100\% \quad (7)$$

gdzie: C_p – stężenie początkowe metalu w roztworze [mg/dm^3], C_k – stężenie końcowe metalu w roztworze [mg/dm^3], V_p – objętość początkowa roztworu [dm^3], V_k – objętość końcowa roztworu [dm^3].

Uzysk elucji metalu (E, %) wyznaczono za pomocą wzoru:

$$E = \frac{m_k}{m_p} \cdot 100\% \quad (8)$$

gdzie: m_p – początkowa ilość metalu w próbce żywicy [mg], m_k – końcowa ilość metalu w próbce roztworu [mg].

Uzysk cementacji, redukcji i rafinacji (U, %) wyliczono według wzoru:

$$U = \frac{V_e \cdot C_e - V_k \cdot C_k}{V_e \cdot C_e} \cdot 100\% \quad (9)$$

gdzie: C_e – stężenie początkowe metalu w eluacie [mg/dm^3], C_k – stężenie końcowe metalu w eluacie [mg/dm^3], V_e – objętość początkowa eluatu [dm^3], V_k – objętość końcowa eluatu [dm^3].

Stopień nasycenia jonitu danym metalem (SN_M , $\text{mg}_{\text{metal}}/\text{cm}^3_{\text{jonitu}}$) wyznaczono za pomocą wzoru:

$$SN_M = \frac{m_M}{V_r} \quad (10)$$

gdzie: m_M – masa metalu zasorbowanego na jonicie do momentu osiągnięcia pojemności roboczej lub całkowitej [mg], V_r – objętość żywicy użytej w procesie sorpcji [cm^3].

Błędy przedstawione na wykresach reprezentują standardowe błędy średnie, wynikające z niepewności pomiarowej analiz chemicznych oraz zróżnicowanej liczby przeprowadzonych badań. Zróżnicowana liczba badań oraz nierównomierne powtórzenia eksperymentalne wynikały z ograniczonej ilości dostępnego roztworu technologicznego, którego ponowna synteza o identycznym składzie chemicznym była niemożliwa ze względu na surowiec (odpady porafinacyjne) użyty w badaniach.

3.4. Przygotowanie roztworu technologicznego do badań sorpcji

Roztwory technologiczne będące źródłem metali szlachetnych przygotowano z materiałów odpadowych powstałych po rafinacji metali szlachetnych (filtry, osady, koncentraty), które dostarczane były na bieżąco przez Sieć Badawczą Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych. Wszystkie materiały odpadowe były porcjami roztwarzane w stężonym kwasie chlorowodorowym według następującego przepisu.

Do stężonego HCl wprowadzano porcję materiału w ilości 1 g na 6 cm^3 kwasu zapewniając ciągłe mieszanie. Następnie do mieszaniny dozowano stężony H_2O_2 . Po ustaniu burzliwej reakcji z H_2O_2 mieszaninę podgrzewano do 90°C i dodawano małymi porcjami stężony HNO_3 . Po roztworzeniu całości materiału lub po stwierdzeniu braku postępów reakcji, mieszaninę filtrowano. Przesącze połączono. Uzyskano w ten sposób roztwór o objętości 20 dm^3 i uśrednionym składzie (**rysunek 14**), który poddano analizie a następnie wykorzystano w dalszych badaniach.



Rysunek 14 - Zdjęcie roztworu technologicznego

Wyniki analizy ilościowej metodą ICP-MS zebrano w **tabeli 2**.

Tabela 2 - Wyniki analizy ilościowej roztworu technologicznego, gdzie na żółtych polach zaznaczono metale szlachetne będące przedmiotem badań

Skład roztworu technologicznego [mg/dm ³]						
Li	Be	B	Na	Mg	Al	P
<0,5	<0,5	2,0	20,0	0,4	<5,0	<25,0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
98,0	11,0	<0,5	<0,5	41,0	3,0	<0,5
Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
25,0	2,5	<2,5	69,0	36,0	3,0	0,1
As	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr
16,0	<5,0	<50,0	<0,5	<0,5	<0,05	<0,5
Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
<0,05	<0,5	0,2	77,0	182,0	3,1	3,9
In	Sn	Sb	Te	I	Cs	Ba
2,5	5,6	<0,05	0,1	<50,0	<0,5	<0,5
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Skład roztworu technologicznego [mg/dm ³]						
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
<0,05	<0,05	0,1	1,5	<0,5	<0,05	142,0
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	U
12,0	<0,5	<0,05	5,7	4,2	<0,05	<0,05

Na podstawie wyników analizy ilościowej wytypowano pierwiastki, które mogą mieć wpływ na przebieg procesów rozdziału metali szlachetnych i dodatkowo oznaczono ich stężenia. Wyniki tej analizy zebrano w **tabeli 3**.

Tabela 3 - Wyniki analizy ilościowej roztworu technologicznego

Stężenie metali w roztworze technologicznym [mg/dm ³]					
Pt	Pd	Rh	Au	As	Zn
674,0	601,0	215,0	44,0	33,0	159,0
Cu	K	Na	V	Ca	Fe
241,0	< 0,5	49,0	< 0,5	6,0	4,0

Analiza ilościowa pozwoliła określić skład roztworu technologicznego, który był bazą do przeprowadzenia dalszych badań. Oprócz metali szlachetnych jak platyna, pallad, rod i złoto, roztwór zawierał dodatkowo metale towarzyszące takie jak: miedź, cynk, sód, żelazo, wapń i arsen. Odczyn pH roztworu wynosił 0,24.

3.5. Żywyce jonowymienne wykorzystane w badaniach sorpcji

Na podstawie informacji zawartych w publikacjach naukowych oraz podanych na stronach internetowych producentów, do przeprowadzenia wstępnych badań sorpcji metali szlachetnych z roztworu technologicznego wybrano dziewięć żywic jonowymiennych firm Purolite (King of Prussia, USA), Lanxess Energizing Chemistry (Kolonia, Niemcy) i Mitsubishi Chemicals Corporation (Tokio, Japonia). Ich skróconą charakterystykę przedstawiono w **tabeli 4**, a pełne karty charakterystyki tych żywic jonowymiennych załączono do pracy jako **Załącznik 2**.

Tabela 4 – Żywice wybrane do badań sorpcji

Nazwa	Typ	Grupa funkcyjna	Matryca	Firma
Puomet MTS9200	Słaba zasada	Tiomocznikowa	PS-DVB	Purolite
Puomet MTS9850	Słaba zasada	Poliaminowa	PAC-DVB	Purolite
Puomet MTA5000	Mocna zasada	Czwartorzędowa grupa amoniowa	PS-DVB	Purolite
Puomet MTS9140PF	Słaba zasada	Tiomocznikowa	PS-DVB	Purolite
Puomet MTS9100	-	Amidoksym	PAC-DVB	Purolite
Lewatit MonoPlus MP600	Mocna zasada	Czwartorzędowa grupa amoniowa	PS-DVB	Lanxess
Lewatit MonoPlus TP214	Słaba zasada	Tiomocznikowa	PS	Lanxess
Lewatit K6362	Mocna zasada	Czwartorzędowa grupa amoniowa	PS-DVB	Lanxess
DIAION CR20	Słaba zasada	Poliaminowa	PS-DVB	Mitsubishi Chemical Corporation

W trakcie prowadzenia badań i opracowywania niniejszej pracy, producent żywicy jonowymiennej Puomet MTS9140 zmienił jej nazwę handlową na Puomet MTS9140PF. Dla zachowania spójności i klarowności prezentowanych wyników, w dalszej części pracy konsekwentnie używano pierwotnej nazwy Puomet MTS9140, pod którą materiał był znany w momencie rozpoczęcia badań.

3.6. Kondycjonowanie żywic

Prace rozpoczęto od przygotowania jonitów do badań poprzez ich kondycjonowanie w 10% roztworze HCl. W tym celu odmierzone objętości żywic mieszano w szklanych zlewkach przez 20 minut z wodą demineralizowaną, aby pozbyć się zanieczyszczeń z procesu produkcyjnego. Wodę zdekantowano a następnie dodano do jonitu roztwór HCl w stosunku

objętościowym $V_r:V_{HCl} = 1:1$ (V_r – objętość żywicy). Całość mieszano przez 1 h i ponownie zdekantowano. Żywice przemywano wodą demineralizowaną do momentu uzyskania pH roztworu około 4.

Do każdego eksperymentu sorpcji wykorzystywano próbkę kondycjonowanej żywicy.

4. Dobór sorbentów do badań odzysku i rozdziału metali szlachetnych

4.1. Metodyka prowadzenia badań

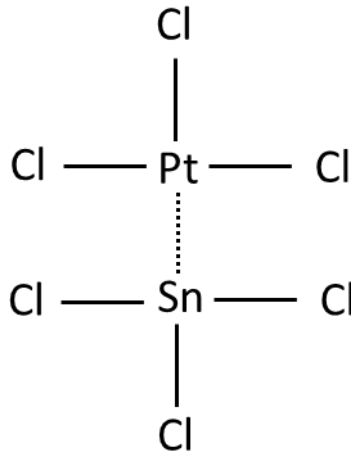
4.1.1. Wstępna selekcja żywic do dalszych badań

Pierwszym elementem badań był dobór żywic do przeprowadzenia dalszych, bardziej szczegółowych eksperymentów. W tym celu wybrano dziewięć żywic jonowymiennych, które na podstawie przeglądu literaturowego są polecane do sorpcji metali szlachetnych. Do 10 cm³ kondycjonowanej żywicy dodawano 50 cm³ roztworu technologicznego w stosunku objętościowym $V_r:V_s = 1:5$ (V_r – objętość żywicy, V_s – objętość roztworu). Całość mieszano przez 1 h. Po zadanim czasie roztwór filtrowano i następnie analizowano na zawartość platyny, palladu, rodu i złota, a także cynku i miedzi. Żywice przechowywano do dalszych badań w wodzie w szczelnych pojemnikach.

Selekcja żywic polegała na wybraniu jonitów charakteryzujących się wysokimi uzyskami sorpcji metali szlachetnych (Pt, Pd, Rh i Au) oraz niskimi uzyskami sorpcji metali towarzyszących (Cu i Zn, które są najczęstszymi zanieczyszczeniami występującymi w przemysłowych roztworach poddawanych procesowi wymiany jonowej). Dodatkowo w trakcie eksperymentu obserwowano zachowanie się żywic jonowymiennych. Szybkość wymywania roztworu kwaśnego ze struktury żywicy również była czynnikiem brany pod uwagę.

4.1.2. Określenie wymywalności metali szlachetnych wodą

Próbki jonitów, otrzymane podczas badań wstępnych, wykorzystano do określenia stopnia wymywalności metali szlachetnych w próbach jakościowych. Badania jakościowe wykonano z wykorzystaniem chlorku cyny(II), który w roztworach zawierających śladowe ilości metali szlachetnych tworzy kompleksy o żółtopomarańczowym (w przypadku Pt) lub czerwonym (w przypadku Au) zabarwieniu [113,114].



Rysunek 15 – Przykładowy kompleks platyny i cyny w chlorkowym środowisku [113]

W tym celu 2,5 g SnCl_2 rozpuszczono w 500 cm^3 1 mol/dm^3 HCl , otrzymując roztwór do badania wodnych odcieków. Próbki wody badano po procesie sorpcji po przemyciu żywicy do pH około 4 i po 2 tygodniach przechowywania jonitu w wodzie demineralizowanej. Do próbek przesączów dodano odmierzone porcje roztworu SnCl_2 i obserwowano, czy wystąpi zabarwienie.

4.1.3. Wyznaczenie izoterm sorpcji

W ramach kolejnych działań badawczych wykonano eksperymenty mające na celu wyznaczenie izoterm sorpcji oraz dobranie najkorzystniejszego stosunku objętości jonitu (V_r) do objętości roztworu (V_s) stosowanych następnie w badaniach wpływu innych parametrów na przebieg procesu sorpcji.

W tym celu, w temperaturze 25°C , odmierzoną określoną ilość żywicy mieszano za pomocą wytrząsarki z odpowiednią objętością roztworu technologicznego w stosunkach objętościowych:

- $V_r:V_s = 1:10$ ($V_r = 10 \text{ cm}^3$, $V_s = 100 \text{ cm}^3$),
- $V_r:V_s = 1:5$ ($V_r = 10 \text{ cm}^3$, $V_s = 50 \text{ cm}^3$),
- $V_r:V_s = 1:4$ ($V_r = 10 \text{ cm}^3$, $V_s = 40 \text{ cm}^3$),
- $V_r:V_s = 1:3$ ($V_r = 10 \text{ cm}^3$, $V_s = 30 \text{ cm}^3$),
- $V_r:V_s = 1:2$ ($V_r = 15 \text{ cm}^3$, $V_s = 30 \text{ cm}^3$),
- $V_r:V_s = 1:1$ ($V_r = 30 \text{ cm}^3$, $V_s = 30 \text{ cm}^3$, z wyjątkiem dla Diaion CR20, gdzie $V_r = 20 \text{ cm}^3$, $V_s = 20 \text{ cm}^3$),

- $V_r:V_s = 2:1$ ($V_r = 60 \text{ cm}^3$, $V_s = 30 \text{ cm}^3$, z wyjątkiem dla Diaion CR20, gdzie $V_r = 40 \text{ cm}^3$, $V_s = 20 \text{ cm}^3$).

Po zadanim czasie żywice filtrowano, mierzono objętości roztworu i żywicy, a w roztworze oznaczano stężenie platyny, palladu, rodu i złota. Żywice przechowywano do dalszych badań.

4.1.4. Wyznaczenie kinetyki sorpcji

Do przeprowadzenia badań kinetyki sorpcji wykorzystano jonity wytypowane podczas eksperymentów selekcji żywic w stosunku objętościowym względem roztworu $V_r:V_s = 1:2$. Stosunek ten został wybrany, ponieważ w badaniach z wykorzystaniem różnych stosunków objętościowych umożliwił on maksymalne usunięcie jonów metali szlachetnych w procesie sorpcji trwającym 1 h. Odmierzone ilości żywic ($V_r = 10 \text{ cm}^3$, a dla czasu 60 minut $V_r = 15 \text{ cm}^3$) mieszano z odpowiednimi objętościami roztworu technologicznego ($V_s = 20 \text{ cm}^3$, a dla czasu 60 minut $V_s = 30 \text{ cm}^3$) przez określony czas (od 5 do 60 min). Po zadanim czasie żywice filtrowano, mierzono objętości roztworu i żywicy, a w roztworze oznaczano stężenie platyny i rodu. W analizach nie uwzględniono palladu i złota, ponieważ ulegają one procesowi sorpcji przed platyną i rodem, zatem jako pierwsze zajmują miejsca aktywne. Oznacza to, że gdy sorpcja platyny osiąga poziom powyżej 99,9%, pallad i złoto również są sorbowane z uzyskiem sorpcji przekraczającym 99,9%. Metale te nie zostały także uwzględnione w tabelach i na wykresach.

4.1.5. Określenie wpływu liczby stopni procesu na uzysk sorpcji rodu i platyny

Jonity wybrane podczas eksperymentów selekcji żywic wykorzystano do określenia uzysku sorpcji rodu oraz platyny z zastosowaniem większej liczby stopni sorpcji niż jeden, co miało na celu doprecyzowanie parametrów procesu. Badania miały także na celu określenie granicy opłacalności usuwania metali z roztworów, bowiem proces przerobu roztworów zawierających poniżej 5 mg/dm^3 metali szlachetnych może być ekonomicznie nieopłacalny.

Próbki żywicy mieszano z roztworem technologicznym w stosunku $V_r:V_s = 1:10$ przez 30 minut. Po zakończonym procesie żywice filtrowano, część roztworu analizowano, a resztę mieszano ze świeżą porcją kondycjonowanej żywicy, zachowując stosunek objętości 1:10. Procedurę powtórzono sześć razy. W analizach nie uwzględniono palladu i złota, ponieważ ulegają one procesowi sorpcji przed platyną i rodem, zatem jako pierwsze zajmują miejsca

aktywne. Oznacza to, że gdy sorpcja platyny osiąga poziom powyżej 99,9%, pallad i złoto również są sorbowane z uzyskiem sorpcji przekraczającym 99,9%. Metale te nie zostały także uwzględnione w tabelach i na wykresach.

4.1.6. Badania sorpcji w warunkach dynamicznych

Do wstępnych badań dynamicznych, na podstawie przeprowadzonych eksperymentów wpływu stosunku objętościowego żywicy do roztworu technologicznego i czasu kontaktu, wybrano stosunek objętościowy $V_r:V_s = 1:10$ oraz prędkość przepływu wynoszącą $0,67 \text{ cm}^3/\text{min}$, odpowiadającą czasowi kontaktu roztworu technologicznego ze złożem wynoszącym 30 minut. Czas został dobrany ze względu na fakt, że przy użyciu każdej badanej żywicy w tym momencie osiągnięto uzysk sorpcji rodzaju powyżej 80%. Należy jednak zauważyć, że czas ten nie jest odpowiedni do zastosowania w warunkach przemysłowych, jednak w próbach laboratoryjnych zapewniał osiągnięcie stanu równowagi jonitu z roztworem dla wszystkich sorbowanych metali. W warunkach przemysłowych w ciągu doby produkuje się ogromne ilości roztworów odpadowych, dlatego niezbędne jest, aby proces sorpcji był odpowiednio skoordynowany w celu zachowania ciągłości produkcji i skutecznej utylizacji roztworów. Zatem w instalacjach przemysłowych dąży się do jak najkrótszych czasów kontaktu roztworu ze złożem jonitu.

Badania dynamiczne żywicy jonowymiennych przeprowadzono przy stosunku objętościowym $V_r:V_s = 1:10$ ($V_r = 20 \text{ cm}^3$, $V_s = 200 \text{ cm}^3$). Roztwór przepuszczano przez kolumnę z taką prędkością, aby kontaktował się ze złożem przez 30 minut. Próbkę pobierano w odstępach 1 OZ (objętości złożowej) i analizowano na zawartość platyny, palladu, rodu i złota. Próbkę zaczęto pobierać w momencie, gdy wyciek z kolumny miał $\text{pH} < 1$. Po zakończonym procesie sorpcji żywicy przemywano wodą do $\text{pH} \sim 4$.

4.1.7. Badania elucji w warunkach statycznych

Jonity zgromadzone w trakcie prób prowadzonych w warunkach statycznych, po uśrednieniu, wykorzystano w kolejnym etapie badań, którego celem było znalezienie najskuteczniejszych eluentów do wymycia zasorbowanych na jonitach metali szlachetnych. Na podstawie przeglądu literaturowego (**tabela Z-2**) oraz danych udostępnionych przez producentów żywicy do badań wybrano:

- 10% kwas chlorowodorowy,

- 2 mol/dm³ tiocyjanian amonu,
- 2 mol/dm³ tiocyjanian amonu w 10% kwasie chlorowodorowym,
- 1 mol/dm³ tiomocznik (TU) w 2 mol/dm³ kwasie chlorowodorowym.

Przed procesem próbki żywicy jonowymiennych przemyto wodą do pH wycieku ~4. Żywicę połączono z danym eluentem w stosunku objętościowym $V_r:V_e = 1:5$ (V_e – objętość eluentu) i mieszano przez 1 h. Po tym czasie żywice odfiltrowano od roztworu, mierzono objętości żywicy i roztworu, który analizowano na zawartość Pt, Pd, Rh i Au.

4.1.8. Cementacja

Zmieszane eluaty tiomocznika w kwasie chlorowodorowym, po badaniach elucji, wykorzystano do badań nad cementacją metali szlachetnych za pomocą pyłu cynkowego.

W tym celu do próbek eluatu ($V_e = 20 \text{ cm}^3$) dodano odważoną ilość pyłu cynkowego, a następnie całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 h. Po zadany czasie osad filtrowano, mierzono objętość roztworu i oznaczano w nim stężenie platyny, palladu, rodu i złota. Osad suszono i ważono.

4.2. Omówienie wyników badań

Pierwszym zadaniem pracy badawczej było wytypowanie żywicy mających potencjał do zastosowania w technologii odzysku i rozdziału metali szlachetnych. Wyniki wstępnych badań sorpcji dziewięciu żywicy jonowymiennych, które wybrano na podstawie przeglądu literaturowego, zebrano w **tabeli 5**.

Tabela 5 - Uzyski sorpcji poszczególnych pierwiastków po przeprowadzeniu wstępnych badań sorpcji

Żywica	Metal	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie końcowe [mg/dm ³]	Uzysk sorpcji [%]	Żywica	Metal	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie końcowe [mg/dm ³]	Uzysk sorpcji [%]	
		Żywica	Roztwór					Żywica	Roztwór			
Puromet MTS9200	Pt	49,0	10,0	6,2	99,08	Lewatit MonoPlus MP600	Pt	46,0	10,0	0,7	99,90	
	Pd			0,1	99,98		Pd			3,2	99,47	
	Rh			42,6	80,19		Rh			56,4	73,77	
	Au			3,2	92,73		Au			0,1	99,77	
	Cu			220,0	8,71		Cu			216,0	10,37	
	Zn			126,0	20,75		Zn			23,5	85,22	
Puromet MTS9850	Pt	48,0	10,0	6,5	99,04	Lewatit MonoPlus TP214	Pt	48,0	10,0	0,9	99,86	
	Pd			0,1	99,98		Pd			0,2	99,97	
	Rh			42,4	80,28		Rh			54,6	74,60	
	Au			3,6	91,82		Au			0,1	99,77	
	Cu			221,0	8,30		Cu			2,0	99,17	
	Zn			128,0	19,50		Zn			48,8	69,31	
Puromet MTA5000	Pt	48,0	10,0	3,2	99,53	Lewatit K6362	Pt	48,0	10,0	3,0	99,55	
	Pd			0,6	99,90		Pd			1,2	99,80	
	Rh			65,0	69,77		Rh			62,8	70,79	
	Au			0,1	99,77		Au			0,1	99,77	
	Cu			212,0	12,03		Cu			222,5	7,68	
	Zn			17,5	88,99		Zn			30,0	81,13	
Puromet MTS9140	Pt	47,0	10,5	1,0	99,85	Diaion CR20	Pt	49,0	11,5	5,8	99,14	
	Pd			0,3	99,95		Pd			0,4	99,93	
	Rh			45,8	78,70		Rh			54,2	74,79	
	Au			0,1	99,77		Au			0,1	99,77	
	Cu			3,3	98,65		Cu			207,5	13,90	
	Zn			43,8	72,45		Zn			78,8	50,44	
Puromet MTS9100	Pt	45,0	11,0	174	74,18							
	Pd			12,3	97,95							
	Rh			122,0	43,26							
	Au			1,6	96,36							
	Cu			173,8	27,88							
	Zn			121,8	23,40							

Z rezultatów przedstawionych w **tabeli 5** wynika, że metale szlachetne można wydzielić z badanego roztworu technologicznego z wysokim uzyskiem sorpcji, sięgającym nawet 99% za pomocą wybranych żywic jonowymiennych. Z danych literaturowych wiadomo, że platyna, pallad i złoto łatwo ulegają wymianie jonowej, natomiast rod jest trudniejszy do sorpcji na żywicach [99]. Analiza wyników w **tabeli 5** to potwierdza; uzysk sorpcji platyny, palladu i złota przekraczał w wielu przypadkach 99% (Puromet MTA5000, Puromet MTS9140, Lewatit MonoPlus MP600, Lewatit MonoPlus TP214, Lewatit K6362, Diaion CR20), podczas gdy

największy uzysk sorpcji rodu jaki udało się uzyskać w tych warunkach to 80,28% (dla Puromet MTS9850). Z zastosowaniem pozostałych żywic jonowymiennych uzysk sorpcji rodu był znacznie mniejszy.

Jak wspomniano, głównym kryterium selekcji, który zastosowano do wyeliminowania żywic z dalszych badań była wysoka sorpcja miedzi i cynku w porównaniu do pozostałych metali szlachetnych (powyżej 86% przynajmniej jednego z metali lub powyżej 50% obydwu metali). W przypadku docelowych zastosowań przemysłowych, żywice powinny być selektywne, ponieważ skład roztworu wprowadzanego do procesu często jest złożony, a stężenia niektórych metali mogą się dość istotnie zmieniać. Na podstawie tej zasady, Lewatit MonoPlus TP 214 został natychmiast wykluczony z dalszych badań (Zn 69,31%, Cu 99,17%), tak samo jak i Puromet MTA5000 (Zn – 88,99%) oraz Puromet MTS9140 (Zn 72,45%, Cu 98,65%). Ponadto, Puromet MTS9100 został odrzucony ze względu na niższy uzysk sorpcji platyny (74,18%) i rodu (43,26%) w porównaniu do innych żywic jonowymiennych.

W ten sposób do dalszych, bardziej szczegółowych eksperymentów zostały zakwalifikowane następujące żywice: **Puromet MTS9200, Puromet MTS9850, Lewatit MonoPlus MP600, Lewatit K 6362 i Diaion CR20.**

Porcje przepracowanych żywic wykorzystano następnie do prób wymywalności metali, w których jako wskaźnik jakościowy zastosowano roztwór SnCl_2 . W przypadku wszystkich testowanych żywic, nie zaobserwowano zabarwienia roztworu, co pozwoliło stwierdzić, że woda nie wymywała jonów metali szlachetnych zasorbowanych na żywicach. Oznacza to, że woda demineralizowana nie może być wykorzystana jako eluent, ale może być zastosowana do przemywania i przechowywania badanych żywic, zanim przeprowadzone będą dalsze etapy badań.

Wyniki analiz roztworów posorpcyjnych po badaniach wpływu stosunku objętości faz na uzyski sorpcji poszczególnych metali pięciu wyselekcjonowanych żywic: Puromet MTS9200, Puromet MTS9850, Lewatit MonoPlus MP600, Lewatit K 6362 i Diaion CR20 zebrano w **tabeli 6**, natomiast na **rysunku 16** przedstawiono je graficznie.

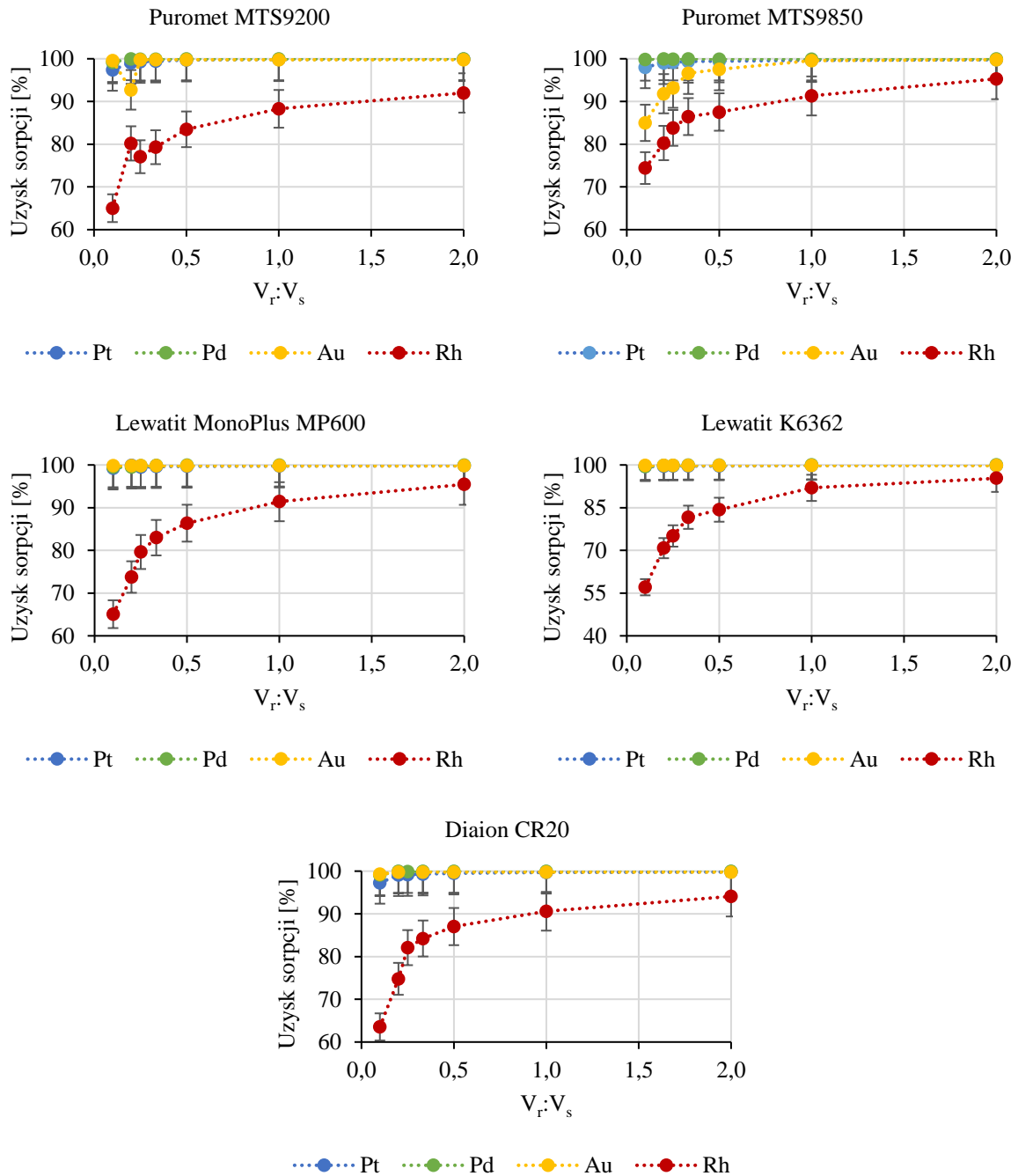
Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACZETNYCH*

Tabela 6 - Wyniki badań wpływu stosunku objętościowego żywicy do roztworu technologicznego na uzysk sorpcji metali szlachetnych

	V _r :V _s	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]				Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]				Uzysk sorpcji [%]			
		Roztwór	Żywica	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Puromet MTS9200	1:10	97	11,5	674	601	215	44	17,6	4,8	75,2	0,2	97,39	99,20	65,02	99,55
	1:5	49	10,0					6,2	0,1	42,6	3,2	99,08	99,98	80,19	92,73
	1:4	37	10,5					4,5	0,5	49,3	0,1	99,33	99,92	77,07	99,77
	1:3	29	9,5					3,9	0,5	44,5	0,1	99,42	99,92	79,30	99,77
	1:2	28	16,0					2,1	0,3	35,5	0,1	99,69	99,95	83,49	99,77
	1:1	28	31,0					1,3	0,2	25,2	0,1	99,81	99,97	88,28	99,77
	2:1	27	62,0					0,6	0,1	17,2	0,1	99,91	99,98	92,00	99,77
Puromet MTS9850	1:10	98	11,0	674	601	215	44	13,4	0,8	55	6,6	98,01	99,87	74,42	85,00
	1:5	48	10,0					6,5	0,1	42,4	3,6	99,04	99,98	80,28	91,82
	1:4	37	11,0					5,6	0,4	34,8	3	99,17	99,93	83,81	93,18
	1:3	28	11,0					4,3	0,3	29,1	1,5	99,36	99,95	86,47	96,59
	1:2	27	15,0					3,7	0,4	26,8	1,1	99,45	99,93	87,53	97,50
	1:1	26	32,0					2,5	0,4	18,7	0,2	99,63	99,93	91,30	99,55
	2:1	26	63,0					1,5	0,2	10,1	0,1	99,78	99,97	95,30	99,77
Lewatit MonoPlus MP600	1:10	97	10,0	674	601	215	44	5,2	3	75,1	0,1	99,23	99,50	65,07	99,77
	1:5	46	10,0					0,7	3,2	56,4	0,1	99,90	99,47	73,77	99,77
	1:4	37	10,0					3,4	1	43,8	0,1	99,50	99,83	79,63	99,77
	1:3	26	10,0					2,8	0,6	36,6	0,1	99,58	99,90	82,98	99,77
	1:2	28	15,5					2,2	0,3	29,3	0,1	99,67	99,95	86,37	99,77
	1:1	26	31,0					1,6	0,2	18,5	0,1	99,76	99,97	91,40	99,77
	2:1	25	63,5					1,5	0,2	9,8	0,1	99,78	99,97	95,44	99,77
Lewatit K6362	1:10	99	10,0	674	601	215	44	4,3	3,6	92,3	0,1	99,36	99,40	57,07	99,77
	1:5	48	10,0					3	1,2	62,8	0,1	99,55	99,80	70,79	99,77
	1:4	38	10,5					2,8	1,1	53,6	0,1	99,58	99,82	75,07	99,77
	1:3	29	10,5					2,5	0,7	39,5	0,1	99,63	99,88	81,63	99,77
	1:2	28	15,5					2,4	0,8	33,8	0,1	99,64	99,87	84,28	99,77
	1:1	31	34,0					1,4	0,2	17,3	0,1	99,79	99,97	91,95	99,77
	2:1	28	60,0					1	0,1	10,1	0,1	99,85	99,98	95,30	99,77

Goc K.: BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Diaion CR20	1:10	97	11,0	674	601	215	44	18,6	5,3	78,4	0,3	97,24	99,12	63,53	99,32
	1:5	49	11,5					5,8	0,4	54,2	0,1	99,14	99,93	74,79	99,77
	1:4	38	10,5					5,6	0,6	38,5	33,9	99,17	99,90	82,09	22,95
	1:3	27	11,0					4,8	0,2	33,9	0,1	99,29	99,97	84,23	99,77
	1:2	17	11,0					3,2	0,3	27,9	0,1	99,53	99,95	87,02	99,77
	1:1	16	21,0					1,8	0,1	20,2	0,1	99,73	99,98	90,60	99,77
	2:1	17	41,0					1,3	0,1	12,7	0,1	99,81	99,98	94,09	99,77

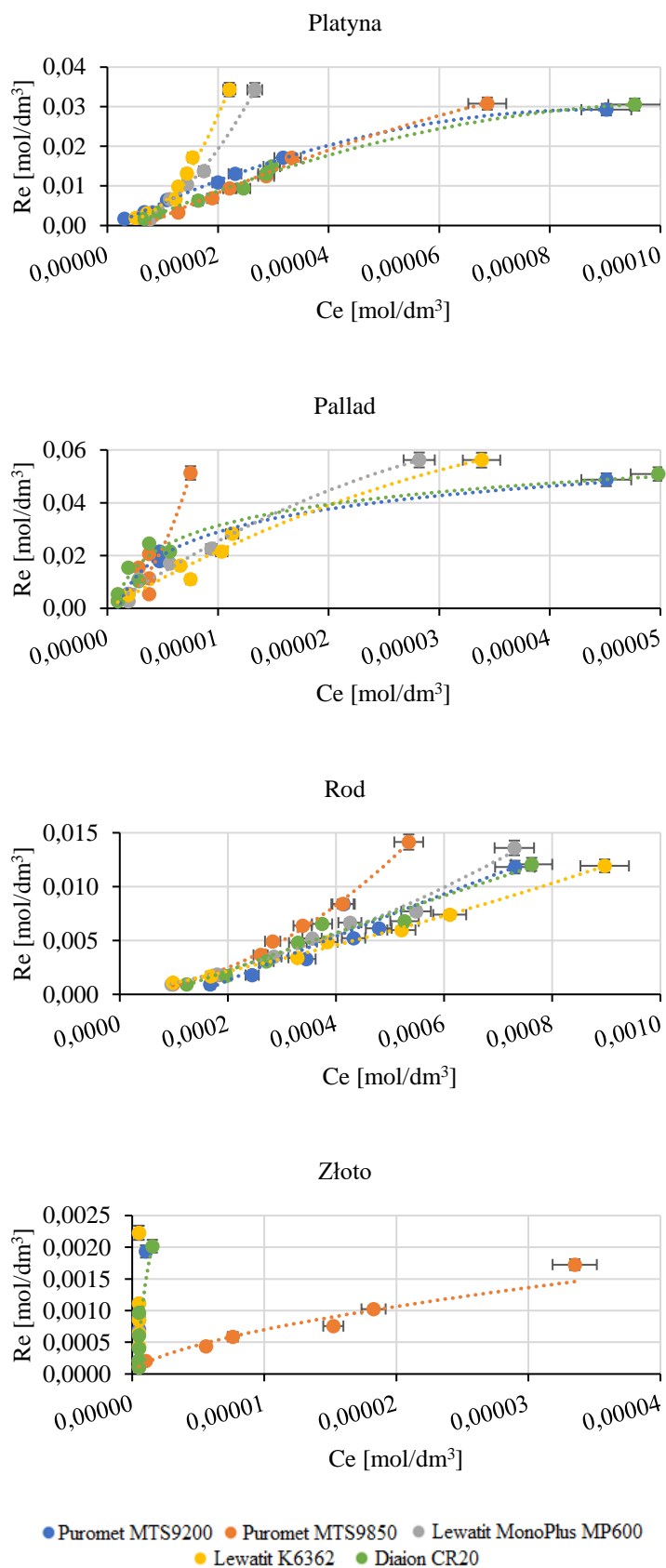


Rysunek 16 - Wykres zależności uzysku sorpcji metali od stosunku objętościowego $V_r:V_s$

Na **rysunku 16** widoczna jest zależność, że ze wzrostem objętości żywicy dodawanej do stałej ilości roztworu uzysk sorpcji metali szlachetnych wzrasta. Można również zauważyć, że platynę, pallad i złoto można odzyskać z uzyskiem sorpcji przekraczającym 99% stosując praktycznie każdą wybraną żywicę. Wyjątkiem jest zachowanie złota podczas sorpcji z użyciem Puromet MTS9850. W tym przypadku zaobserwowano zmniejszanie się sorpcji Au przy stosunkach $V_r:V_s = 1:10$ i $1:5$ (odpowiednio 85,00% i 91,82%) oraz systematyczny wzrost, osiągający maksymalny uzysk sorpcji przy stosunku 1:1 (99,55%). Aby osiągnąć uzysk sorpcji

powyżej 90%, konieczne jest zastosowanie wyższych stosunków objętościowych. ($V_r:V_s = 1:1$ lub $2:1$), jednak jest to stosunek objętościowy trudny do zastosowania w przemyśle. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że proces wymaga dalszego udoskonalenia, a rozwiązaniem może być dodanie kolejnego stopnia odzyskiwania rodu.

Izotermny sorpcji zostały wyznaczone i przedstawione na **rysunku 17**.



Rysunek 17 - Izotermi sorpcji w temperaturze 25°C, gdzie: Re – stężenie równowagowe jonu w jonicie po procesie sorpcji, Ce – stężenie równowagowe jonu w roztworze po procesie sorpcji

Jak już zostało opisane w **rozdziale 1.2.2** w przypadku sorpcji metali dwa modele są najczęściej wykorzystywane do opisu procesu – są to izotermy Langmuira i Freundlicha. W ramach wykonywanych badań wyznaczono krzywe sorpcji, mając na celu określenie mechanizmu procesu. Jednak w żadnym przypadku nie otrzymano wykresów o oczekiwanym kształcie.

W ramach przeprowadzonych badań zlinearyzowano izotermy sorpcji i wyznaczono parametry krzywych sorpcji. Wyniki umieszczono w **Załączniku 1 (Tabela Z-3)**.

Analiza danych oraz obliczone parametry zaprezentowane w **tabeli Z-3** pokazują istotne rozbieżności między uzyskanymi wynikami a teoretycznymi przewidywaniami w znaczącej liczbie układów żywica-metal. Ta dysproporcja wskazuje na możliwość istnienia nieuwzględnionych dotychczas czynników, które mogą mieć wpływ na badane zjawisko. Obserwowana niezgodność może sugerować, że:

- zastosowany model teoretyczny nie uwzględnia wszystkich istotnych zmiennych wynikających z kompleksowego składu badanego roztworu technologicznego,
- występują nieznane interakcje między czynnikami, które nie zostały dotąd zidentyfikowane,
- badane zjawisko przebiega według dodatkowych, dotychczas nierozpoznanych mechanizmów.

Krzywe sorpcji złota w największym stopniu odbiegały od klasycznego kształtu izoterm. Powodem może być szybkość reakcji wymiany jonowej złota, przez co nawet przy niższych stosunkach objętościowych ($V_r:V_s = 1:10$) jego stężenie w żywicy jest zbyt duże (a w roztworze praktycznie nieoznaczalne), aby odpowiednio wykreślić izotermę sorpcji. Jedynym wyjątkiem jest korelacja danych doświadczalnych z modelem Freundlicha w przypadku zastosowania żywicy Puromet MTS9850. Wyniki badań umieszczone na **rysunku 17** potwierdziły teorię, że jony złota jako pierwsze ulegają procesowi wymiany jonowej. Stosując każdą z badanych żywic, odzyskano złoto z dużym uzyskiem sorpcji (>99%), pozostawiając w roztworze jedynie śladowe ilości ($\sim 0,1 \text{ mg/dm}^3$), trudne do oznaczenia, bez znaczenia technologicznego.

Izotermy sorpcji platyny i palladu mają podobny do siebie kształt, co wynika z podobieństwa w ich właściwościach i jednocześnie przekłada się na podobne zachowanie w trakcie procesu sorpcji. Z zastosowaniem każdej badanej żywicy udało się odzyskać pallad z dużym uzyskiem, pozostawiając w roztworze jedynie śladowe ilości tego metalu ($< 0,5 \text{ mg/dm}^3$). W przypadku sorpcji platyny proces zaczyna się komplikować, ze względu na zmniejszającą się ilość wolnych grup funkcyjnych. Powoduje to mniejszy uzysk sorpcji platyny. Przy zastosowaniu stosunków objętościowych $V_r:V_s = 1:10, 1:5$ i $1:4$, platyna

utrzymywała się w roztworze w stężeniach przekraczających 5 mg/dm^3 , co implikuje konieczność wdrożenia dodatkowych etapów przetwarzania i odzysku.

Jedynie w przypadku sorpcji rodu w znacznej ilości przypadków uzyskano krzywe izoterm sorpcji wskazujące na korelację z modelami Langmuira i Freundlicha. Rod jest metalem, który najtrudniej ulega procesowi sorpcji i zajmuje ostatnie miejsce w szeregu powinowactwa jonów metali szlachetnych do grup funkcyjnych jonitów. Podobnie jak w przypadku platyny, proces ten był utrudniony przez zmniejszającą się ilość wolnych grup funkcyjnych (zajętych wcześniej przez Pt, Pd i Au). Wpływa na to także chemicznie obojętny charakter pierwiastka, jako że rod nie reaguje z wieloma odczynnikami [115,116].

Biorąc pod uwagę znaczące rozbieżności między wynikami empirycznymi a przewidywaniami teoretycznymi podjęto decyzję o wstrzymaniu dalszej analizy tych konkretnych danych. Uznano, że kontynuowanie interpretacji mogłoby prowadzić do nieuzasadnionych wniosków.

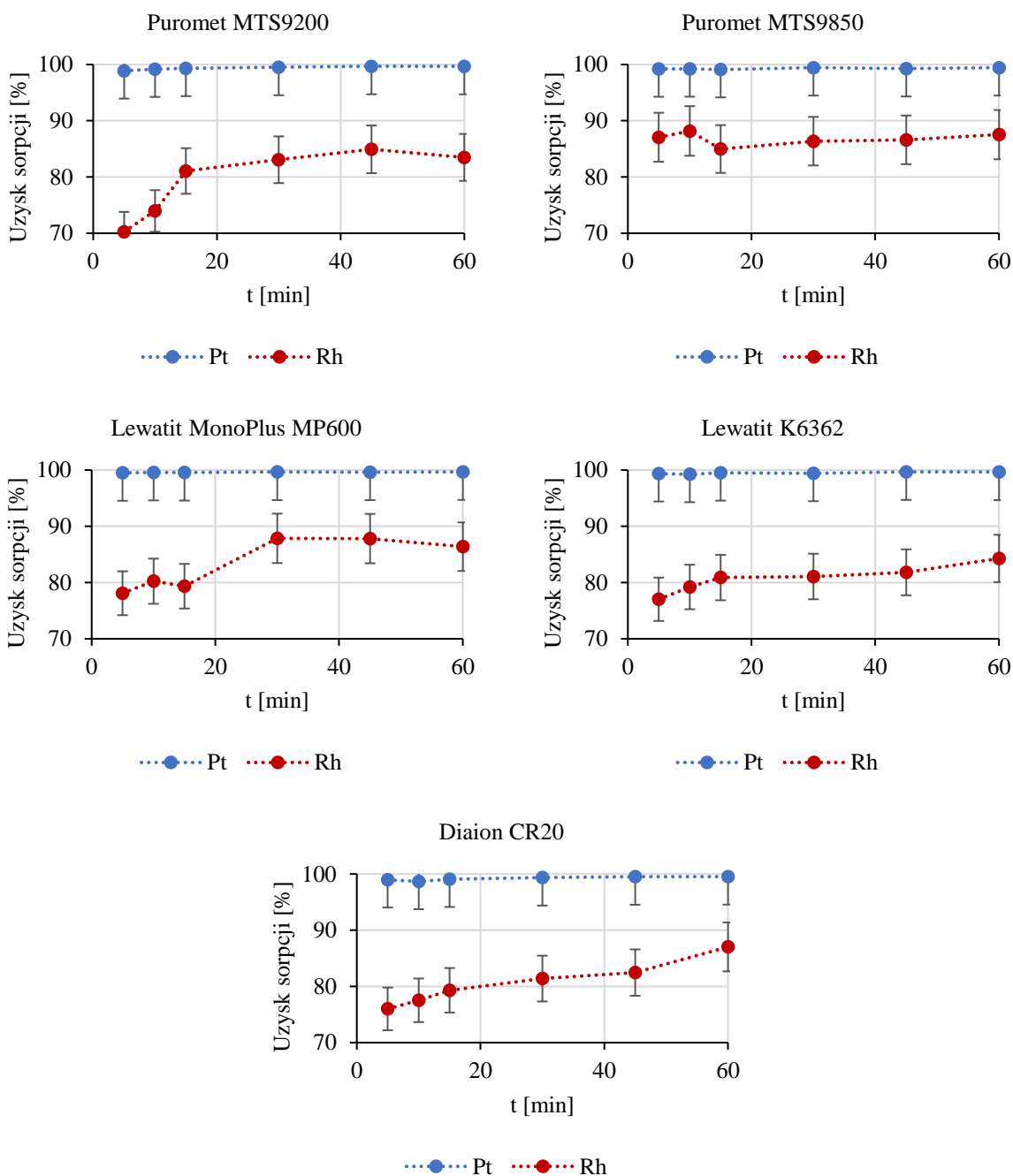
Ponieważ w większości przypadków zadowalające wyniki uzyskano już przy zastosowaniu stosunku objętościowego $V_r:V_s = 1:10$ (uzyski sorpcji Pt, Pd i Au powyżej 97% przy wykorzystaniu każdej z badanych żywic), wybrano go jako podstawowy parametr do przeprowadzenia bardziej szczegółowych badań w warunkach statycznych, które omówione zostały w **rozdziale 5**.

Kolejnym zadaniem badawczym było wyznaczenie odpowiedniego czasu kontaktu jonitu z roztworem technologicznym. Tak jak w badaniach izoterm, przetestowano pięć wyselekcjonowanych żywic: Puromet MTS9200, Puromet MTS9850, Lewatit MonoPlus MP600, Lewatit K 6362 i Diaion CR20. Wyniki badań kinetyki sorpcji umieszczono w **tabeli 7** i na **rysunku 18**.

Goc K.: BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH

Tabela 7 - Wyniki badań wpływu czasu na uzysk sorpcji metali szlachetnych

	Czas [min]	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]				Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]		Uzysk sorpcji [%]	
		Roztwór	Żywica	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Rh	Pt	Rh
Puromet MTS9200	5	18	10,5	674	601	215	44	7,5	63,9	98,89	70,28
	10	18	10,5					5,4	56,0	99,20	73,95
	15	18	10,5					4,4	40,7	99,35	81,07
	30	18	10,0					3,3	36,4	99,51	83,07
	45	18	10,5					2,1	32,4	99,69	84,93
	60	28	16,0					2,1	35,5	99,69	83,49
Puromet MTS9850	5	18	10,5	674	601	215	44	5,2	27,8	99,23	87,07
	10	18	10,5					5,1	25,4	99,24	88,19
	15	18	10,5					6,0	32,3	99,11	84,98
	30	18	10,5					3,7	29,3	99,45	86,37
	45	18	10,5					4,8	28,8	99,29	86,60
	60	27	15,0					3,7	26,8	99,45	87,53
Lewatit MonoPlus MP600	5	18	10,5	674	601	215	44	3,3	47,1	99,51	78,09
	10	18	10,5					2,8	42,5	99,58	80,23
	15	18	10,5					3,0	44,4	99,55	79,35
	30	18	10,5					2,4	26,1	99,64	87,86
	45	18	11,0					2,5	26,2	99,63	87,81
	60	28	15,5					2,2	29,3	99,67	86,37
Lewatit K6362	5	18	10,0	674	601	215	44	4,2	49,4	99,38	77,02
	10	18	10,0					5,1	44,7	99,24	79,21
	15	18	10,5					3,1	41,1	99,54	80,88
	30	19	10,0					3,8	40,7	99,44	81,07
	45	18	10,0					2,2	39,1	99,67	81,81
	60	28	15,5					2,4	33,8	99,64	84,28
Diaion CR20	5	18	10,0	674	601	215	44	6,9	51,6	98,98	76,00
	10	18	10,0					9,0	48,3	98,66	77,53
	15	18	10,5					6,2	44,5	99,08	79,30
	30	18	10,0					4,4	40,0	99,35	81,40
	45	16	9,5					3,4	37,7	99,50	82,47
	60	17	11,0					3,2	27,9	99,53	87,02



Rysunek 18 - Wykresy zależności uzysku sorpcji od czasu procesu dla platyny i rodu

Analiza danych na **rysunku 18** wskazuje, że równowaga procesu sorpcji platyny ustala się bardzo szybko. Już po 5 minutach kontaktu żywicy z jonitem, odpowiadające tej równowadze uzyski sorpcji Pt przekraczają 98%. Wydłużony czas kontaktu żywicy z roztworem nie ma już wpływu na uzyski sorpcji Pt. W przypadku rodu sytuacja wygląda inaczej. Równowaga ustala się dopiero po 15 minutach, przy czym uzyski sorpcji są wyraźnie niższe i oscylują około 80%. Dane wskazują, że jeśli przeprowadzono by proces wystarczająco długo (>60 minut), udałoby się osiągnąć wyniki uzysku sorpcji powyżej 90%, o ile dostępność

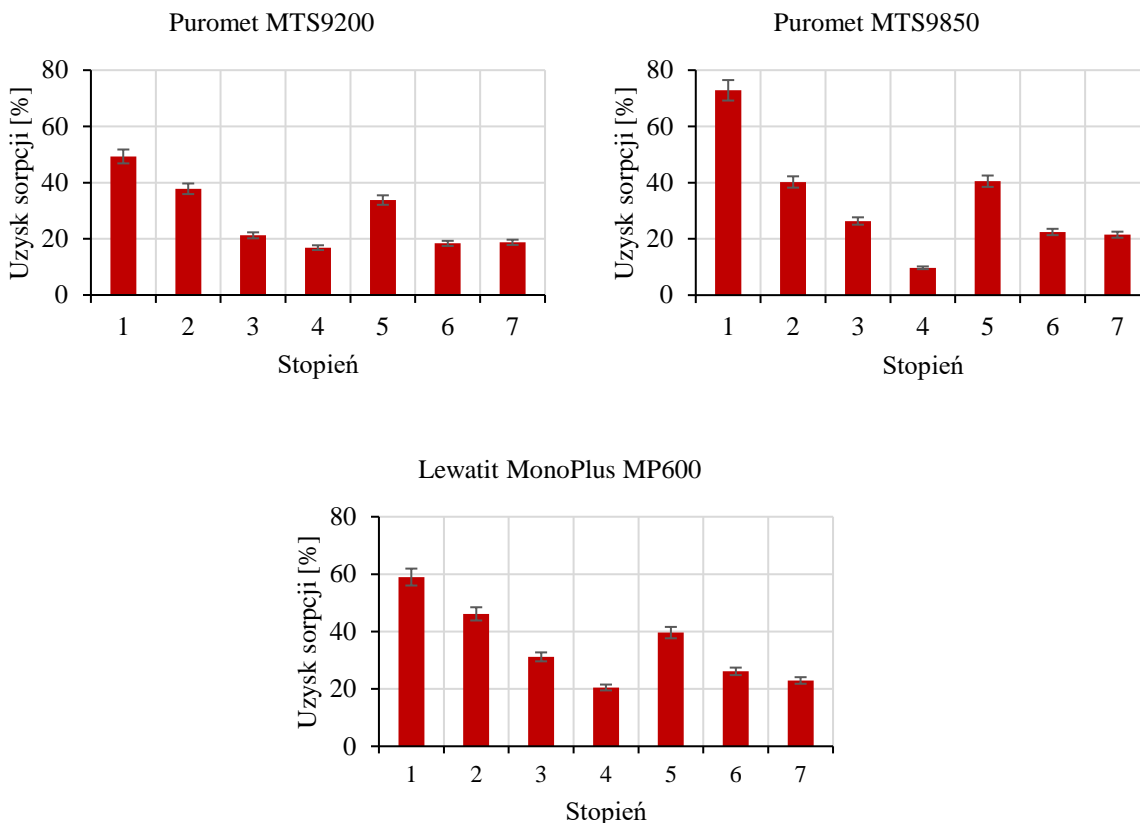
wolnych miejsc wymiany jonowej na żywicy by na to pozwoliła. Na wykresach i w tabelach nie umieszczono punktów dla palladu i złota, ponieważ zajmują one jako pierwsze miejsca aktywne żywicy jonowymiennych. Oznacza to, że ich uzyski sorpcji są wyższe niż uzyski sorpcji platyny, co skutkowałoby nałożeniem się ich punktów.

Wyniki prób całkowitej sorpcji rodu i platyny umieszczono w **tabeli 8**. Kryterium całkowitego wydzielenia platyny i rodu było otrzymanie roztworu posorpcyjnego o stężeniu Pt i Rh osobno <5 mg/dm³.

Tabela 8 - Wyniki prób całkowitej sorpcji rodu i platyny z roztworu, gdzie „-” oznacza, że nie wykonywano analizy danego pierwiastka

Żywica	Metal	Stężenie w roztworze po dodaniu porcji świeżego jonitu [mg/dm ³]						
		Stopień						
		1	2	3	4	5	6	7
Puromet MTS9200	Rh	109,0	67,8	53,4	44,4	29,4	24,0	19,5
	Pt	36,5	2,2	-	-	-	-	-
Puromet MTS9800	Rh	58,4	34,9	25,7	23,2	13,8	10,7	8,4
	Pt	14,1	4,0	-	-	-	-	-
Lewatit MonoPlus MP600	Rh	88,2	47,5	32,7	26,0	15,7	11,6	8,9
	Pt	6,9	2,7	-	-	-	-	-
Lewatit K6362	Rh	91,5	53,5	35,2	25,8	-	-	9,2
	Pt	4,9	2,4	-	-	-	-	-
Diaion CR20	Rh	88,9	55,1	39,6	32,6	-	-	15,3
	Pt	24,3	3,4	-	-	-	-	-

Analiza danych w **tabeli 8** wskazuje, że możliwe jest zmniejszenie stężenia platyny w roztworze technologicznym poniżej 5 mg/dm³ już po dodaniu drugiej porcji świeżego kondycjonowanego jonitu. W przypadku rodu nawet po dodaniu siedmiu porcji świeżego jonitu nie udało się osiągnąć stężenia Rh w roztworze poniżej 5 mg/dm³.



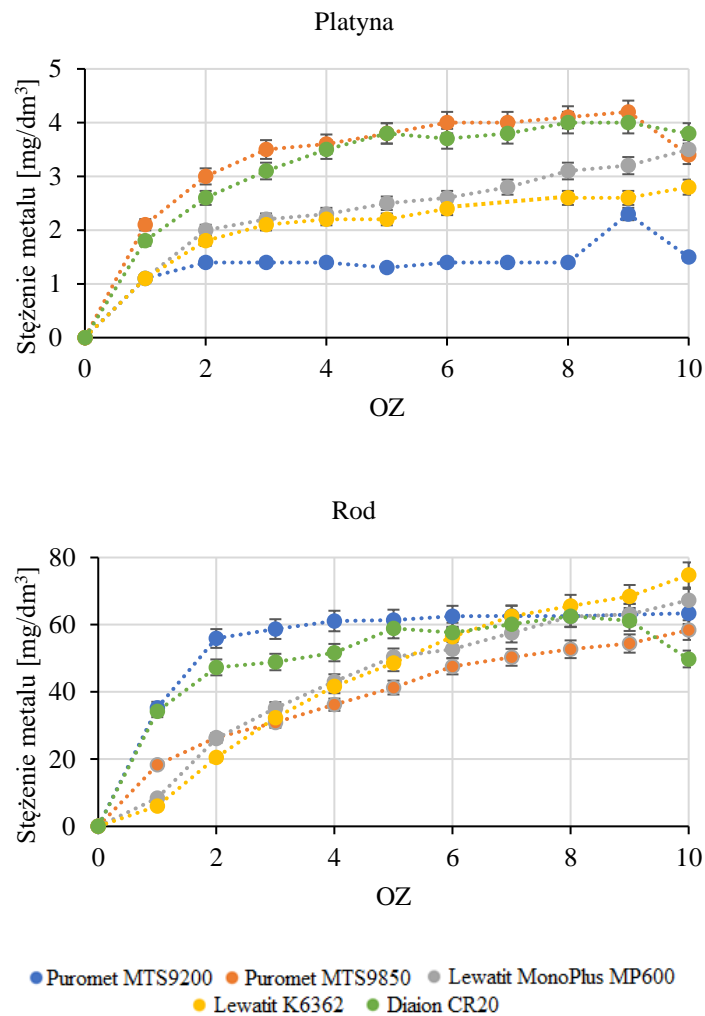
Rysunek 19 - Wykresy zależności uzysku sorpcji rodu od stopnia sorpcji dla wybranych żywic

Na **rysunku 19** przedstawiono uzyski sorpcji rodu osiągnięte w kolejnych stopniach sorpcji. Jak widać najwyższe uzyski sorpcji rodu otrzymano w pierwszym stopniu, w kolejnych był znacznie niższy i stabilizował się na poziomie ~20%. Na wykresach widoczne jest, że z kolejnymi stopniami uzysk sorpcji rodu spada; po dodaniu 4 porcji jonitu uzysk stabilizuje się na mniej więcej podobnym poziomie. W przypadku każdej żywicy zaobserwowano znaczące zwiększenie uzysku sorpcji rodu w stopniu 5. Może to być spowodowane faktem, iż stopnie od 5 do 7 przeprowadzane były w późniejszym terminie niż stopnie od 1 do 4. Oznaczałoby to, że pomiędzy 4 a 5 stopniem w roztworze obecne były stabilne związki kompleksowe rodu, których wcześniej nie było, a które do pełnego przereagowania i powstania, wymagały więcej czasu, i to one ulegały procesowi wymiany jonowej dając większy uzysk sorpcji w piątym stopniu.

Wszystkie eksperymenty wykazały, że rod był najtrudniejszym pierwiastkiem do wydzielania ze względu na jego kinetycznie obojętny charakter [117]. Jak już wspomniano, w roztworach kwasowych, zwłaszcza w wodnych roztworach chlorków, rod tworzy wiele kompleksów, takich jak $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{-}$ lub $[\text{RhCl}_6]^{2-}$ [36,118]. Chociaż rod może występować na IV stopniu utlenienia, częściej pojawia się w roztworach

chlorkowych na III stopniu utlenienia, na którym ulega solwatacji. Oznacza to, że tworzą się związki z ligandem H₂O lub OH. Kompleksy metali szlachetnych mają określoną, już wcześniej przytoczoną, tendencję do tworzenia par jonowych z grupami funkcyjnymi jonitów, zgodnie z następującym szeregiem: $[MCl_6]^{2-} > [MCl_4]^{2-} \gg [MCl_6]^{3-} >$ akwa(chloro)kompleksy. Wynika z niego że rod w formie akwa(chloro)kompleksów na III stopniu utlenienia jako ostatni jest poddawany procesowi wymiany jonowej, co wyjaśnia jego niski uzysk sorpcji obserwowany podczas przeprowadzanych doświadczeń [47,49,118,119].

Wyniki wstępnych badań w warunkach dynamicznych umieszczono na **rysunku 20**.



Rysunek 20 - Krzywe sorpcji dla platyny i rodu

W przypadku każdej badanej żywicy jonowymiennej niemożliwe było wyznaczenie roboczej i całkowitej zdolności wymiennej jonitu na podstawie wykresów przedstawionych na **rysunku 20**, jako że nie osiągnięto stanu równowagi procesu. Dodatkowo stężenia w roztworze opuszczającym kolumnę nawet w końcowym etapie procesu są bardzo niskie, co oznacza, że jonit ma jeszcze zdolność sorpcji kolejnych jonów. Punkty przedstawione na krzywych na

rysunku 20 najprawdopodobniej znajdują się jeszcze w zakresie obejmowanym przez linię A (**rysunek 13**). Aby wyznaczyć roboczą i całkowitą zdolność wymienną jonitu proces powinien być prowadzony dalej. Nie wykreślono krzywych dla palladu oraz złota, ponieważ w każdej próbce roztworu, po przejściu przez kolumnę, ich stężenie wynosiło poniżej $0,1 \text{ mg/dm}^3$. Przeprowadzone wstępne badania dynamiczne potwierdziły, że żywice jonowymienne mogą być użyte do bardziej szczegółowych testów dynamicznych w skali laboratoryjnej oraz ewentualnych prób przemysłowych, gdyż nie zaobserwowano żadnych problemów podczas przeprowadzania eksperymentów.

Przeprowadzone zostały próby elucji z zastosowaniem wybranych czynników eluujących. Wyniki badań elucji umieszczono w **tabeli 9**.

Goc K.: BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH

Tabela 9 - Wyniki badań elucji

	Eluent	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]				Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]				Uzysk elucji [%]			
		Roztwór	Żywica	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Puromet MTS9200	10% HCl	47	10,0	325,8	290,8	95,7	21,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,15	0,17	1,04	2,35
	2 mol/dm ³ NH ₄ SCN	48	10,5					0,1	0,2	0,1	0,1	0,15	0,34	0,52	2,35
	2 mol/dm ³ NH ₄ SCN w 10% HCl	44	10,0					0,6	0,2	0,4	0,1	1,84	0,69	4,18	4,71
	1 mol/dm ³ CH ₄ N ₂ S w 2 mol/dm ³ HCl	46	10,0					26,9	36,7	1,4	2,0	41,28	63,11	7,31	47,08
Puromet MTS9850	10% HCl	48	10,0	320,2	286,1	97,6	20,9	0,1	3,4	0,1	0,1	0,16	5,94	0,51	2,39
	2 mol/dm ³ NH ₄ SCN	49	9,0					0,3	0,8	0,1	0,1	0,47	1,40	0,51	2,39
	2 mol/dm ³ NH ₄ SCN w 10% HCl	45	9,5					1,4	1,0	0,1	0,1	2,91	2,33	0,68	3,19
	1 mol/dm ³ CH ₄ N ₂ S w 2 mol/dm ³ HCl	48	10,0					39,2	46,8	0,1	3,1	61,20	81,79	0,51	74,15
Lewatit MonoPlus MP600	10% HCl	48	11,0	317,7	283,8	96,9	20,7	0,3	0,6	2,8	0,1	0,47	1,06	14,44	2,41
	2 mol/dm ³ NH ₄ SCN	48	10,0					0,1	2,5	5,2	0,1	0,16	4,40	26,82	2,41
	2 mol/dm ³ NH ₄ SCN w 10% HCl	43	10,0					0,6	0,1	2,1	0,1	1,93	0,36	22,17	4,93
	1 mol/dm ³ CH ₄ N ₂ S w 2 mol/dm ³ HCl	47	10,0					40,5	38,3	2,5	1,7	63,74	67,47	12,89	40,98
Lewatit K6362	10% HCl	48	10,0	370,2	330,5	113,2	24,1	0,4	1,6	4,5	0,1	0,54	2,42	19,88	2,07
	2 mol/dm ³ NH ₄ SCN	50	8,0					3,6	0,1	5,0	0,1	4,86	0,15	22,08	2,07
	2 mol/dm ³ NH ₄ SCN w 10% HCl	48	7,0					0,6	0,1	1,1	0,1	1,69	0,32	10,12	4,31
	1 mol/dm ³ CH ₄ N ₂ S w 2 mol/dm ³ HCl	48	10,0					26,4	25,1	2,7	1,0	35,66	37,97	11,93	20,70

Goc K.: BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH

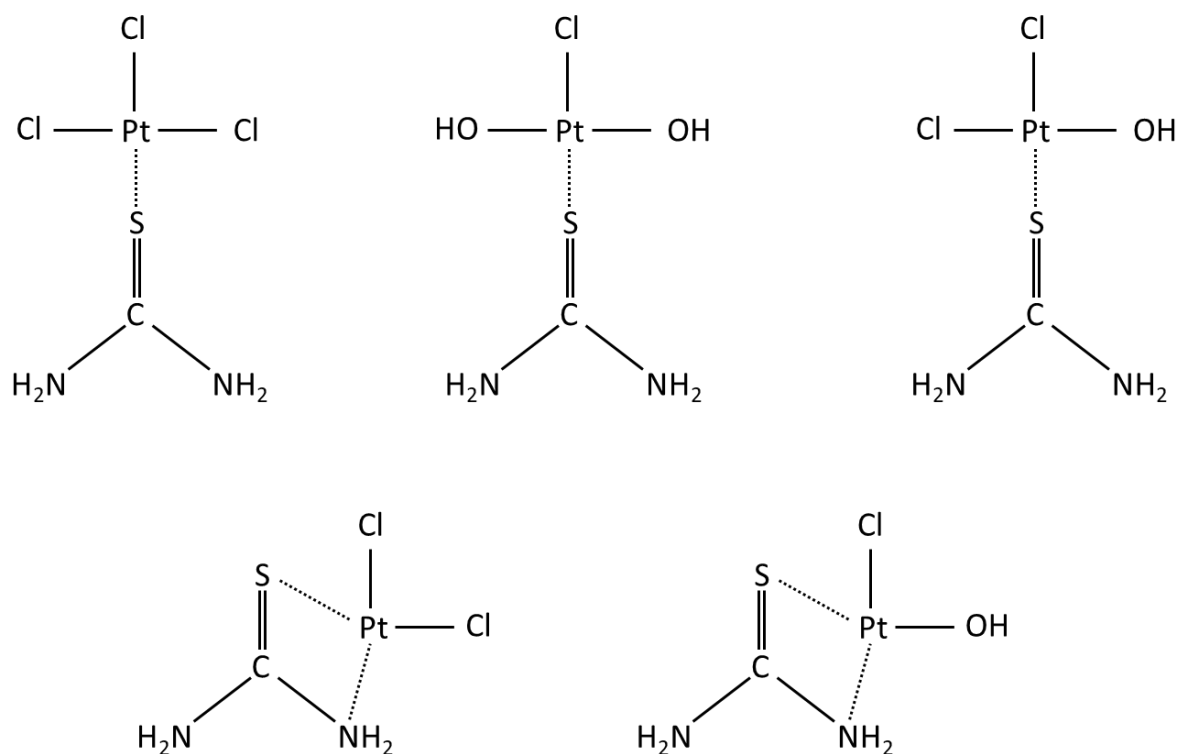
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Diaion CR20	10% HCl	47	10,5	327,8	293,1	95,6	21,4	0,1	0,1	0,4	0,1	0,15	0,17	2,09	2,34
	2 mol/dm ³ NH ₄ SCN	48	10,5					0,1	1,1	0,1	0,1	0,15	1,88	0,52	2,34
	2 mol/dm ³ NH ₄ SCN w 10% HCl	44	11,0					0,1	0,2	0,1	0,1	0,53	1,18	1,81	8,08
	1 mol/dm ³ CH ₄ N ₂ S w 2 mol/dm ³ HCl	47	9,5					11	39,5	0,1	1,8	16,78	67,38	0,52	42,08

Elucja metali szlachetnych z żywic po sorpcji nie jest zadaniem łatwym, co wyraźnie widoczne jest w **tabeli 9** [98]. Dopiero użycie roztworu 1 mol/dm³ tiomocznika w 2 mol/dm³ HCl pozwoliło uzyskać obiecujące wyniki w procesie elucji. Przykładowo, wykorzystanie żywicy Puromet MTS9850 umożliwiło osiągnięcie następujących uzysków elucji metali szlachetnych: Pt 63,74%, Pd 81,79%, Rh 0,51% i Au 74,15%.

Co ciekawe, przy zastosowaniu innych eluentów (10% HCl, 2 mol/dm³ NH₄SCN, 2 mol/dm³ NH₄SCN w 10% HCl), otrzymano lepsze wyniki uzysku elucji rodu (>25%) w porównaniu z pozostałymi metalami szlachetnymi. Było to prawdopodobnie spowodowane niskim uzyskiem sorpcji, a co za tym idzie małym początkowym stężeniem tego metalu w każdej badanej żywicy.

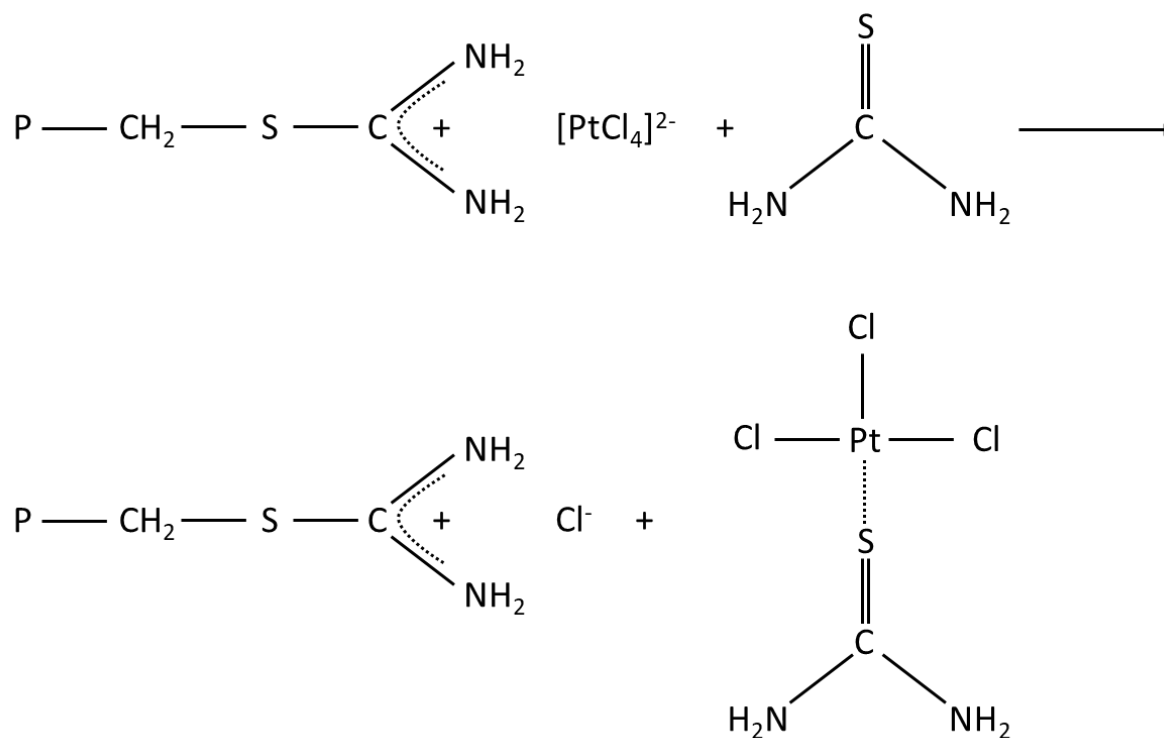
Małe uzyski elucji metali szlachetnych, przy zastosowaniu większości z badanych eluentów, mogą być wynikiem prowadzenia eksperymentów w warunkach statycznych, podczas gdy badania dynamiczne często umożliwiają osiągnięcie większych uzysków elucji. Innym powodem może być charakter eluentu. W przypadku tiomocznika, zgodnie z teorią twardych i miękkich kwasów i zasad, metale uwalniane są, gdy ujemnie naładowane chlorki w anionowych kompleksach metali szlachetnych zostaną całkowicie zastąpione przez obojętny tiomocznik [120]. Proces trwa do momentu, aż kompleksy zostaną naładowane dodatnio lub ich ładunek zostanie zobojętniony. Jest całkowicie prawdopodobne, że stan ten nie został osiągnięty w omawianych badaniach [73]. Innym powodem może być charakter grup funkcyjnych żywic. Zarówno Puromet MTS9200, jak i Puromet MTS9850 są żywicami słabo zasadowymi, zawierającymi odpowiednio izotiouroniowe i poliaminowe grupy funkcyjne. Dla porównania Lewatit K6362 jest żywicą silnie zasadową, zawierającą czwartorzędową sól amoniową jako grupę funkcyjną. W przypadku wymienniczy jonowych słabo zasadowych proces sorpcji można odwrócić poprzez zmianę stężenia kwasu, jako że słabo zasadowe grupy funkcyjne łatwiej ulegają procesowi wymiany jonowej niż silnie zasadowe grupy funkcyjne (stąd zastosowanie mniej kwaśnego tiomocznika). Deprotonowanie nie zachodzi tak łatwo w żywicach silnie zasadowych, z których metale można eluować przy użyciu dużych objętości eluentu zawierającego konkurencyjne jony [36]. Wydaje się więc, że uzysk elucji metali z Lewatit K6362 można zwiększyć poprzez zwiększenie ilości eluentu, choć nie jest to metoda, która może zostać zastosowana w przemyśle, ze względu na niebezpieczny charakter tiomocznika. W przypadku Puromet MTS9200 i Puromet MTS9850 uzysk elucji można zwiększyć poprzez obniżenie stężenia kwasu chlorowodorowego.

Platyna, pallad, rod i złoto mogą tworzyć trwałe kompleksy z tiomocznikiem [121]. Na **rysunku 21**, przedstawiono przykładowe możliwe kompleksy platyny.



Rysunek 21 - Przykładowe kompleksy platyny z tiomocznikiem

Chemia kompleksów tiomocznika z platyną, palladem i rodem nie jest w pełni jeszcze zbadana, więc niemożliwe jest określenie w jakiej głównej formie te kompleksy występują, szczególnie w roztworach chlorkowych [120,122–124]. Większość artykułów skupia się jedynie na odzysku złota z różnych materiałów (surowców pierwotnych i wtórnych), ale w tym przypadku tiomocznik jest stosowany jako czynnik ługujący [125–127]. Przykładowy schemat reakcji elucji platyny przedstawiono na **rysunku 22**.



Rysunek 22 – Przykładowy schemat reakcji dla elucji Pt(II) z wykorzystaniem tiomocznika, gdzie P – matryca polimerowa

Do dalszych badań elucji w warunkach statycznych jako eluent wybrano roztwór tiomocznika w kwasie chlorowodorowym o różnych stężeniach.

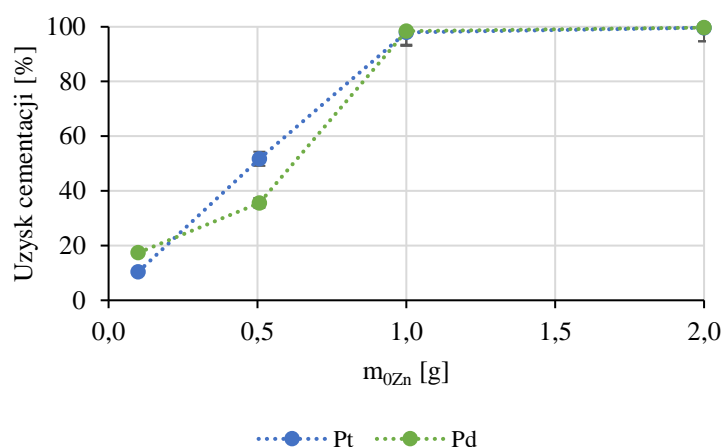
Wyniki badań cementacji umieszczono w **tabeli 10**.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 10 - Wyniki badań wpływu ilości dodanego pyłu cynkowego na przebieg procesu cementacji, gdzie „-” oznacza brak wyniku analizy danego pierwiastka

Masa dodanego czynnika cementującego [g]	Stężenie początkowe w eluacie [mg/dm ³]				Masa końcowa osadu [g] sucha	pH końcowe	Objętość końcowa eluatu [cm ³]	Stężenie końcowe w eluacie [mg/dm ³]				Uzysk cementacji [%]			
	Pt	Pd	Rh	Au				Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
0,1	28,80	37,28	1,36	1,92	0,0135	0,00	17,0	25,8	30,8	-	-	10,42	17,38	-	-
0,5					0,0302	0,12	16,5	13,9	24	-	-	51,74	35,62	-	-
1,0					0,1538	5,82	17	0,6	0,6	-	-	97,92	98,39	-	-
2,0					0,8865	6,00	16	0,1	0,1	0,1	0,4	99,65	99,73	92,65	79,17

Metoda cementacji za pomocą pyłu cynkowego jest dobrze znana jako skuteczna technika wydzielania metali szlachetnych z kwaśnych roztworów [128–132]. Dodanie większej ilości cynku do tej samej ilości eluatu powoduje zwiększenie pH, jako że Zn reaguje z wolnym kwasem chlorowodorowym co prowadzi do neutralizacji roztworu. Po osiągnięciu pewnego punktu, pH roztworu stabilizuje się, co wskazuje, że niezbędna ilość cynku do przeprowadzenia cementacji została dodana i osiągnięto równowagę rozpuszczalności. Jest to stan, w którym nie ma potrzeby dodawania większej ilości pyłu cynkowego.



Rysunek 23 – Wykres zależności uzysku cementacji metali szlachetnych [%] od początkowej masy dodanego cynku [g]

Analiza danych na **rysunku 23** potwierdza teorię, że uzysk cementacji wzrasta wraz ze zwiększaniem ilości czynnika cementującego; uzysk cementacji Pt i Pd stabilizuje się po dodaniu 1 g Zn na wartości ponad 99%, co odpowiada osiągnięciu pH roztworu $>5,8$ (**tabela 10**). Wstępne badania cementacji potwierdziły możliwość zastosowania cynku jako czynnika cementującego metale szlachetne z roztworu poelucyjnego.

4.3. Podsumowanie

Przeprowadzenie opisanych powyżej wstępnych eksperymentów pozwoliło na wybranie trzech jonitów do dalszych, właściwych badań sorpcji w warunkach statycznych i dynamicznych. Parametrem selekcji był wysoki uzysk sorpcji metali szlachetnych, przy jednoczesnym niskim uzysku sorpcji metali podstawowych oraz pozytywne wyniki pozostałych wstępnych badań (krótki czas kondycjonowania żywicy, korzystna kinetyka procesu sorpcji, możliwość przeprowadzenia elucji i cementacji). Do dalszych, bardziej szczegółowych badań sorpcji, wybrano trzy żywice: **Puromet MTS9200**, **Puromet MTS9850**

oraz **Lewatit MonoPlus MP600**. Wszystkie te żywice charakteryzują się wysokim uzyskiem sorpcji metali szlachetnych (>90% dla Pt, Pd, Au i >60% dla Rh), korzystnym czasem kondycjonowania i przemywania, krótkim czasem kontaktu żywicy z roztworem technologicznym (<30 minut) w którym uzysk sorpcji Pt jest powyżej 99%, a Rh powyżej 80% oraz największym uzyskiem elucji (Pt 41-64%, Pd 63-81%, Au 40-74%, Rh 0-12%).

5. Badania sorpcji i elucji w warunkach statycznych

Kolejnym etapem projektu doktorskiego było przeprowadzenie rozszerzonych eksperymentów badania sorpcji metali szlachetnych w warunkach statycznych, które umożliwiły otrzymanie bazy parametrów do zaplanowania testów w warunkach dynamicznych.

5.1. Metodyka prowadzenia badań

5.1.1. Badania wpływu stężeń metali szlachetnych na uzysk sorpcji

Wykonano eksperymenty mające na celu określenie wpływu stężenia metali szlachetnych w roztworze technologicznym na przebieg procesu sorpcji.

W tym celu bazowy roztwór technologiczny rozcieńczono 2, 3, 4, 5, 10 i 20-krotnie, uzyskując odpowiednie stężenie metali szlachetnych i towarzyszących. Następnie odmierzoną ilość żywicy ($V_r = 10 \text{ cm}^3$ w przypadku braku rozcieńczenia i $V_r = 5 \text{ cm}^3$ w pozostałych przypadkach) mieszano z odmierzoną ilością roztworu ($V_s = 50 \text{ cm}^3$ w przypadku braku rozcieńczenia i $V_s = 25 \text{ cm}^3$ w pozostałych przypadkach) przy stosunku $V_r:V_s = 1:5$ przez jedną godzinę. Po zadnym czasie żywice filtrowano, mierzono objętości roztworu i żywicy, a w roztworze oznaczano stężenie platyny, palladu, rodu i złota, a także miedzi i cynku w wybranych próbkach.

5.1.2. Badania wpływu stosunku objętościowego żywicy względem roztworu na przebieg procesu sorpcji

W ramach działań badawczych wykonano również eksperymenty mające na celu wyznaczenie izoterm sorpcji w roztworze o niższym stężeniu metali oraz dobranie odpowiedniego stosunku objętościowego żywicy względem roztworu.

W tym celu odmierzoną ilość żywicy mieszano z odpowiednią objętością roztworu technologicznego, w temperaturze 25°C , uzyskując stosunki objętościowe:

- $V_r:V_s = 1:40$ ($V_r = 5 \text{ cm}^3$, $V_s = 200 \text{ cm}^3$),
- $V_r:V_s = 1:30$ ($V_r = 5 \text{ cm}^3$, $V_s = 150 \text{ cm}^3$),
- $V_r:V_s = 1:20$ ($V_r = 5 \text{ cm}^3$, $V_s = 100 \text{ cm}^3$),
- $V_r:V_s = 1:10$ ($V_r = 5 \text{ cm}^3$, $V_s = 50 \text{ cm}^3$),
- $V_r:V_s = 1:5$ ($V_r = 5 \text{ cm}^3$, $V_s = 25 \text{ cm}^3$),
- $V_r:V_s = 1:3$ ($V_r = 7 \text{ cm}^3$, $V_s = 21 \text{ cm}^3$),

- $V_r:V_s = 1:2$ ($V_r = 10 \text{ cm}^3$, $V_s = 20 \text{ cm}^3$).

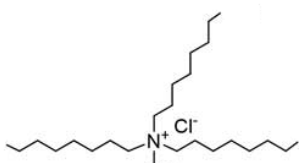
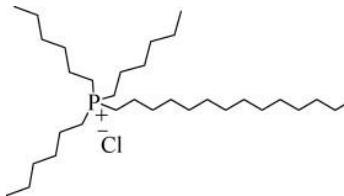
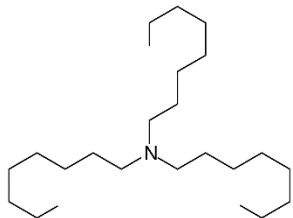
Po godzinie próbki filtrowano, mierzono objętości żywicy i roztworu, który analizowano na zawartość Pt, Pd, Rh oraz Au. Żywice przechowywano do dalszych badań.

5.1.3. Badania wpływu modyfikacji żywic na sorpcję metali szlachetnych

Żywice impregnowane rozpuszczalnikiem (ang. *solvent-impregnated resins*, SIR) to żywice jonowymiennie impregnowane rozpuszczalnikiem lub ekstrahentem. Mogą być alternatywnymi materiałami sorpcyjnymi, ponieważ są podobnie zdolne do selektywnej wymiany jonowej [133–137]. Celem wstępnych testów modyfikacji badanych żywic jonowymiennych było sprawdzenie możliwości zwiększenia uzysku sorpcji rodu i/lub obniżenia uzysku sorpcji innych metali (np. miedzi i cynku). Do doświadczeń wybrano trzy ekstrahenty, często stosowane w ekstrakcji rozpuszczalnikowej metali szlachetnych: Aliquat 336 [138], Cyphos IL101 [139] oraz trioktyloaminę (TOA) [140].

Modyfikację żywic jonowymiennych wykonano za pomocą techniki mokrej, w której żywice jonowymiennie impregnowano w roztworze modyfikatora. Roztwór modyfikatora przygotowano przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości ekstrahenta w 150 cm^3 acetonu, uzyskując docelowe stężenie $0,5 \text{ g}$ modyfikatora na 1 cm^3 żywicy.

Tabela 11 - Właściwości i ilości związków chemicznych użytych jako modyfikatory żywic

Modyfikator	Aliquat 336	Cyphos IL101	Trioktyloamina
Wzór chemiczny	$\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClN}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{ClP}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{N}$
Struktura			
Masa molowa	404,16	519,31	353,68
Gęstość [g/cm^3]	0,884	0,882	0,809
Masa modyfikatora rozpuszczona w 150 cm^3 acetonu [g]	7,514	7,497	7,524

Następnie 5 cm^3 każdej żywicy mieszano z 50 cm^3 roztworu modyfikatora w acetonie przez 6 godzin, pozwalając rozpuszczalnikowi odparować. Po zadany czasie żywice przefiltrowano, przepłukano trzy razy wodą destylowaną i przechowywano do momentu rozpoczęcia właściwego procesu.

Impregnowane żywice mieszano z roztworem technologicznym przy stosunku $V_r:V_s = 1:5$ ($V_r = 5 \text{ cm}^3$, $V_s = 25 \text{ cm}^3$) przez 1 godzinę. Zastosowano mniejszą objętość roztworu technologicznego, a co za tym idzie inny stosunek objętościowy, ze względu na konieczność ograniczenia zużycia roztworu. Po tym czasie żywice filtrowano, mierzono objętości żywicy i roztworu, który analizowano na zawartość Pt, Pd, Rh, Au, Cu oraz Zn.

5.1.4. Badania wpływu zwiększonego stężenia miedzi na przebieg procesu sorpcji

Miedź jest jednym z najczęściej występujących metali towarzyszących, obecnych w roztworach razem z metalami szlachetnymi. Dlatego podjęto decyzję o zbadaniu, jaki wpływ ma jej stężenie w roztworze technologicznym na przebieg procesu sorpcji.

Wyliczoną teoretyczną ilość chlorku miedzi(II) rozpuszczono w roztworze technologicznym aby uzyskać odpowiednie stężenie miedzi. Skład wzbogaconego miedzią roztworu zamieszczono w **tabeli 16**. Żywice mieszano z wcześniej przygotowanym roztworem technologicznym o zwiększonym stężeniu miedzi, przy stosunku $V_r:V_s = 1:10$ ($V_r = 5 \text{ cm}^3$, $V_s = 50 \text{ cm}^3$) przez 1 godzinę, w temperaturze pokojowej. Po zadany czasie próbki filtrowano, mierzono objętości żywicy i roztworu, który analizowano na zawartość Pt, Pd, Rh, Au oraz Cu.

5.1.5. Badania wpływu zwiększonego stężenia cynku na przebieg procesu sorpcji

Cynk, podobnie jak miedź, bardzo często występuje w roztworach przemysłowych razem z metalami szlachetnymi. Dlatego także i w tym przypadku zdecydowano się zbadać jaki wpływ ma jego stężenie w roztworze technologicznym na przebieg procesu sorpcji.

Wyliczoną teoretyczną ilość tlenku cynku(II) rozpuszczono w roztworze technologicznym aby uzyskać odpowiednie stężenie cynku. Skład wzbogaconego cynkiem roztworu zamieszczono w **tabeli 17**. Żywice mieszano z roztworem technologicznym o zwiększonym stężeniu cynku, przy stosunku $V_r:V_s = 1:10$ ($V_r = 5 \text{ cm}^3$, $V_s = 50 \text{ cm}^3$) przez 1 godzinę, w temperaturze pokojowej. Po zadany czasie próbki filtrowano, mierzono objętości żywicy i roztworu, który analizowano na zawartość Pt, Pd, Rh, Au oraz Zn.

5.1.6. Badania wpływu zwiększonego stężenia miedzi i cynku na przebieg procesu sorpcji

Zbadano także równoczesny wpływ zwiększonego stężenia miedzi i cynku w roztworze technologicznym na przebieg procesu sorpcji.

Wyliczoną teoretyczną ilość chlorku miedzi(II) i tlenku cynku(II) rozpuszczono w roztworze technologicznym aby uzyskać odpowiednie stężenie miedzi i cynku. Następnie żywice mieszano z przygotowanym roztworem technologicznym o zwiększonym stężeniu cynku i miedzi, w stosunku $V_r:V_s = 1:10$ ($V_r = 5 \text{ cm}^3$, $V_s = 50 \text{ cm}^3$) przez 1 godzinę, w temperaturze pokojowej. Po zadnym czasie próbki filtrowano, mierzono objętości żywicy i roztworu, który analizowano na zawartość Pt, Pd, Rh, Au, Cu oraz Zn.

5.1.7. Badania wpływu pH roztworu technologicznego na przebieg procesu sorpcji

Wykonano również eksperymenty mające na celu określenie jak wpływa pH roztworu technologicznego na przebieg procesu sorpcji.

Aby osiągnąć założone pH, do roztworu technologicznego dodawano stały NaOH do momentu aż pH-metr wskazał odpowiednią wartość. Żywice mieszano z tak przygotowanym roztworem technologicznym o zadnym pH, przy stosunku $V_r:V_s = 1:10$ ($V_r = 5 \text{ cm}^3$, $V_s = 50 \text{ cm}^3$) przez 1 godzinę, w temperaturze pokojowej. Po zadnym czasie próbki filtrowano, mierzono objętości żywicy i roztworu, który analizowano na zawartość Pt, Pd, Rh oraz Au.

5.1.8. Badania wpływu stężenia kwasu azotowego(V) na przebieg procesu sorpcji

Wykonano także eksperymenty mające na celu określenie wpływu stężenia kwasu azotowego(V) w roztworze technologicznym na przebieg procesu sorpcji metali. Początkowe stężenie kwasu azotowego(V) wynosiło $0,52 \text{ g/dm}^3$.

Odmierzoną teoretyczną ilość stężonego kwasu azotowego(V) zmieszano z roztworem technologicznym, uzyskując roztwór zawierający odpowiednie stężenie HNO_3 .

Żywice mieszano z przygotowanym roztworem technologicznym o zadnym stężeniu kwasu azotowego(V), przy stosunku $V_r:V_s = 1:10$ ($V_r = 5 \text{ cm}^3$, $V_s = 50 \text{ cm}^3$) przez godzinę, w temperaturze pokojowej. Po zadnym czasie próbki filtrowano, mierzono objętości żywicy i roztworu, który analizowano na zawartość Pt, Pd, Rh oraz Au.

5.1.9. Badania wpływu temperatury roztworu technologicznego na przebieg procesu sorpcji

Wykonano również eksperymenty mające na celu określenie jak wpływa zwiększenie temperatury roztworu technologicznego na przebieg procesu sorpcji.

Roztwór technologiczny przed procesem sorpcji podgrzewano w wytrząsarce wyposażonej w inkubator do osiągnięcia zadanej temperatury. Następnie żywice mieszano z wcześniej przygotowanym roztworem technologicznym, przy stosunku $V_r:V_s = 1:10$ ($V_r = 5 \text{ cm}^3$, $V_s = 50 \text{ cm}^3$) przez 1 godzinę, utrzymując dalej określoną temperaturę. Po zadnym czasie próbki filtrowano, mierzono objętości żywicy i roztworu, który analizowano na zawartość Pt, Pd, Rh oraz Au.

5.1.10. Badania wpływu stężeń tiomocznika i kwasu chlorowodorowego na przebieg procesu elucji

W ramach badań w warunkach statycznych zbadano wpływ różnych stężeń tiomocznika i kwasu chlorowodorowego jako eluentów na przebieg procesu elucji metali z żywic.

W tym celu odważoną ilość tiomocznika rozpuszczono w odmierzonej ilości kwasu chlorowodorowego, a następnie uzupełniono wodą do ustalonej objętości uzyskując roztwory o zadanych stężeniach. Żywice, po badaniach wpływu różnych stosunków objętościowych na uzysk sorpcji, mieszano z przygotowanymi eluentami (V_e) przy stosunku $V_r:V_e = 1:10$ ($V_r = 5 \text{ cm}^3$, $V_e = 50 \text{ cm}^3$) przez 1 godzinę, w temperaturze pokojowej. Po zadnym czasie próbki filtrowano, mierzono objętości żywicy i roztworu, który analizowano na zawartość Pt, Pd, Rh oraz Au.

5.1.11. Badania wpływu stosunku objętościowego żywicy do eluentu na przebieg procesu elucji

Określono wpływ zastosowania różnych stosunków objętościowych żywicy (V_r) do eluentu (V_e) wykorzystując jako eluent roztwór 2 mol/dm^3 tiomocznika w 1 mol/dm^3 HCl.

Żywice po badaniach z zastosowaniem różnych stosunków objętościowych mieszano z wcześniej przygotowanym eluentem, uzyskując stosunki objętościowe: $V_r:V_e = 1:5$ ($V_r = 4 \text{ cm}^3$, $V_e = 20 \text{ cm}^3$), $1:10$ ($V_r = 5 \text{ cm}^3$, $V_e = 50 \text{ cm}^3$) i $1:20$ ($V_r = 4 \text{ cm}^3$, $V_e = 80 \text{ cm}^3$). Po 1 godzinie próbki filtrowano, mierzono objętości żywicy i roztworu, który analizowano na zawartość Pt, Pd, Rh oraz Au.

5.1.12. Badania wielokrotności cykli sorpcji-elucji

Wykonano także eksperymenty mające na celu określenie wpływu liczby cykli sorpcji-elucji na wydajność tych procesów, a także na stabilność wybranych żywic w warunkach statycznych.

Wykonano naprzemiennie pięć cykli sorpcji w ustalonych warunkach ($V_r:V_s = 1:10$, $V_r = 5 \text{ cm}^3$, $V_s = 50 \text{ cm}^3$, $t = 1\text{h}$) i elucji w ustalonych warunkach ($V_r:V_e = 1:10$, $V_e = 50 \text{ cm}^3$, 2 mol/dm^3 tiomocznika w 1 mol/dm^3 kwasie chlorowodorowym, $t = 1\text{h}$). Pomiędzy procesami sorpcji i elucji złoże przemywano wodą destylowaną do osiągnięcia pH wycieku około 4. Pomiędzy cyklami mierzono objętość żywicy, a w roztworze oznaczano stężenie platyny, palladu, rodu i złota.

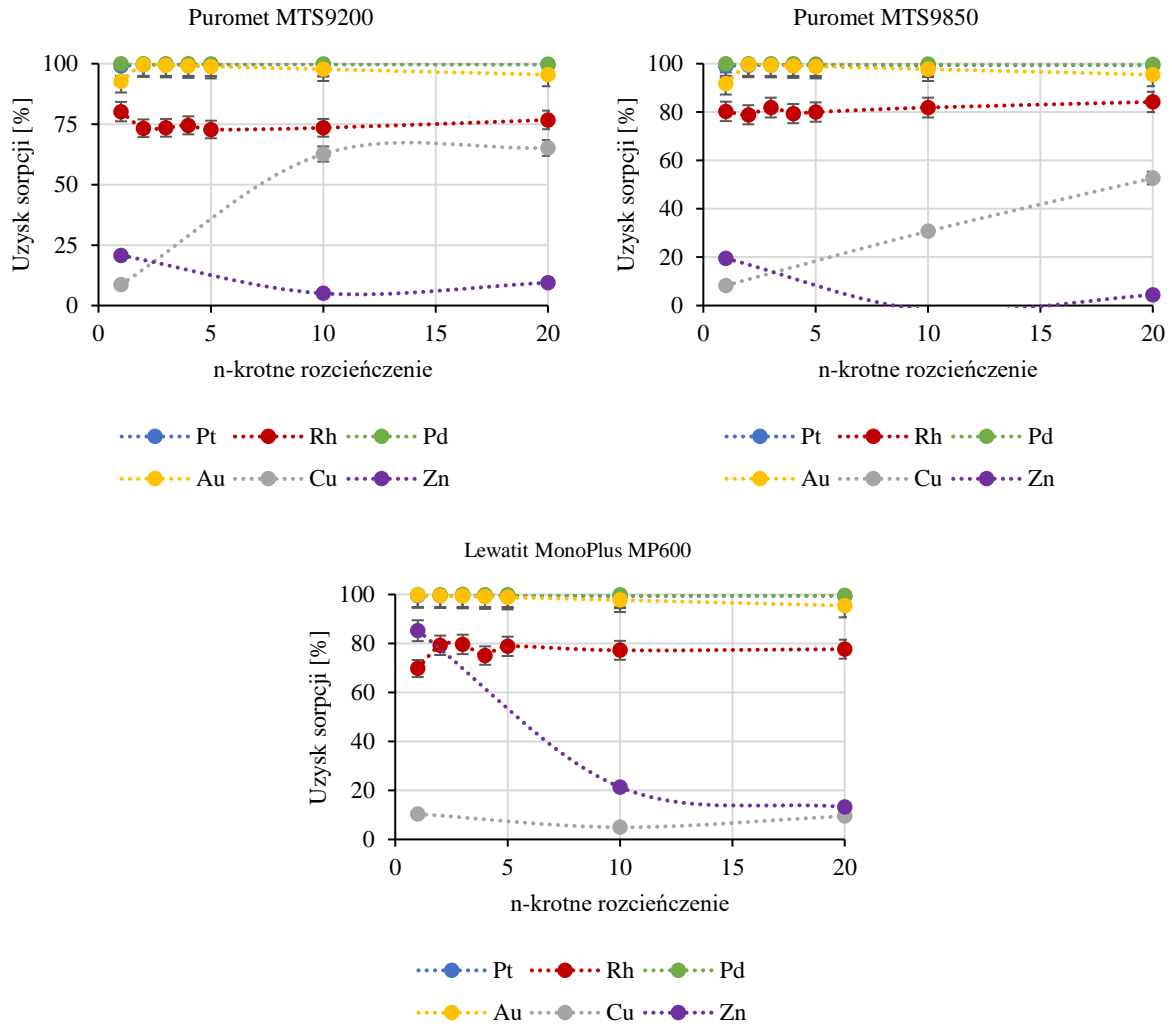
5.2. Omówienie wyników badań

W **tabeli 12** i na **rysunku 24** przedstawiono wyniki badań wpływu stężenia metali szlachetnych w roztworze technologicznym na przebieg procesu sorpcji.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 12 - Wyniki badań wpływu stężenia metali na przebieg procesu sorpcji, gdzie „-” oznacza brak wyniku analizy stężenia danego metalu

	n-krotność rozcieńczenia	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]						Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]						Uzysk sorpcji [%]					
		Żywica	Roztwór	Pt	Pd	Rh	Au	Cu	Zn	Pt	Pd	Rh	Au	Cu	Zn	Pt	Pd	Rh	Au	Cu	Zn
Puromet MTS9200	1	10,0	49,0	674,0	601,0	215,0	44,0	241,0	159,0	6,2	0,1	42,6	3,2	220,0	126,0	99,1	99,9	80,2	92,7	8,7	20,8
	2	5,0	22,5	337,0	300,5	107,5	22,0	-	-	1,6	0,1	28,7	0,1	-	-	99,5	99,9	73,3	99,5	-	-
	3	5,1	23,0	224,7	200,3	71,7	14,7	-	-	0,8	0,1	19,0	0,1	-	-	99,6	99,9	73,5	99,3	-	-
	4	5,1	23,0	168,5	150,3	53,8	53,8	-	-	0,6	0,1	13,7	0,1	-	-	99,6	99,9	74,5	99,1	-	-
	5	5,1	23,0	134,8	120,2	43,0	8,8	-	-	0,4	0,1	11,7	0,1	-	-	99,7	99,9	72,8	98,9	-	-
	10	5,1	23,0	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	15,9	0,2	0,1	5,7	0,1	9,0	15,1	99,7	99,8	73,5	97,7	62,7	5,0
	20	5,1	23,0	33,7	30,1	10,8	2,2	12,1	8,0	0,1	0,1	2,5	0,1	4,2	7,2	99,7	99,7	76,7	95,5	65,1	9,4
Puromet MTS9850	1	10,0	48,0	674,0	601,0	215,0	44,0	241,0	159,0	6,5	0,1	42,4	3,6	221,0	128,0	99,0	99,9	80,3	91,8	8,3	19,5
	2	5,1	22,5	337,0	300,5	107,5	22,0	-	-	2,1	0,1	22,7	0,1	-	-	99,4	99,9	78,9	99,5	-	-
	3	5,1	23,0	224,7	200,3	71,7	14,7	-	-	1,3	0,1	13,0	0,1	-	-	99,4	99,9	81,9	99,3	-	-
	4	5,2	23,0	168,5	150,3	53,8	53,8	-	-	1,1	0,1	11,1	0,1	-	-	99,3	99,9	79,3	99,1	-	-
	5	5,1	23,0	134,8	120,2	43,0	8,8	-	-	0,9	0,1	8,6	0,1	-	-	99,3	99,9	80,0	98,9	-	-
	6	5,1	23,0	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	15,9	0,4	0,1	3,9	0,1	16,7	16,2	99,4	99,8	81,9	97,7	30,7	0,0
	7	5,1	22,5	33,7	30,1	10,8	2,2	12,1	8,0	0,2	0,1	1,7	0,1	5,7	7,6	99,4	99,7	84,2	95,5	52,7	4,4
Lewatit MonoPlus MP600	1	10,0	46,0	674,0	601,0	215,0	44,0	241,0	159,0	3,2	0,6	65,0	0,1	216,0	23,5	99,5	99,9	69,8	99,8	10,4	85,2
	2	5,1	22,5	337,0	300,5	107,5	22,0	-	-	1,8	0,3	22,3	0,1	-	-	99,5	99,9	79,3	99,5	-	-
	3	5,1	22,5	224,7	200,3	71,7	14,7	-	-	1,1	0,1	14,6	0,1	-	-	99,5	99,9	79,6	99,3	-	-
	4	5,0	23,0	168,5	150,3	53,8	53,8	-	-	0,9	0,1	13,4	0,1	-	-	99,5	99,9	75,1	99,1	-	-
	5	5,0	23,0	134,8	120,2	43,0	8,8	-	-	0,7	0,1	9,1	0,1	-	-	99,5	99,9	78,8	98,9	-	-
	6	5,0	23,0	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	15,9	0,4	0,1	4,9	0,1	22,9	12,5	99,4	99,8	77,2	97,7	5,0	21,4
	7	5,0	23,0	33,7	30,1	10,8	2,2	12,1	8,0	0,2	0,1	2,4	0,1	10,9	6,9	99,4	99,7	77,7	95,5	9,5	13,2



Rysunek 24 – Wykresy zależności uzysku sorpcji metali od rozcieńczenia roztworu technologicznego

Analiza danych z **tabeli 12** oraz **rysunku 24** wskazuje, że uzysk sorpcji platynowców i złota niewiele się zmienia ze wzrostem rozcieńczenia roztworu technologicznego. W przypadku żywicy Puromet MTS9200 wraz z rozcieńczeniem maleje uzysk sorpcji rodu, ale utrzymuje się on na poziomie powyżej 70%, co w przypadku tego metalu jest dalej korzystnym wynikiem. Dodatkowo w przypadku tej żywicy zauważalne jest znaczące zwiększenie uzysku sorpcji miedzi (z 8,7% do 65%), której jony są jednym z najczęstszych zanieczyszczeń roztworów zawierających metale szlachetne. Spowodowane może to być niewystarczającą selektywnością tiomocznikowej grupy funkcyjnej jonitu względem metali szlachetnych w obecności miedzi. W przypadku żywicy Puromet MTS9850 uzysk sorpcji rodu utrzymuje się na podobnym poziomie (~80%), ale widoczna jest nieznaczna tendencja spadkowa uzysku sorpcji złota ze spadkiem jego stężenia w roztworze (z 99% na 95%). Również i w tym przypadku ze wzrostem rozcieńczenia zwiększył się uzysk sorpcji miedzi, osiągając wynik 52,7%. W przypadku żywicy Lewatit MonoPlus MP600 uzysk sorpcji złota maleje (z 99,7%

do 95,5%), a uzysk sorpcji pozostałych metali szlachetnych utrzymuje się na tym samym poziomie. W odróżnieniu od pozostałych żywic uzysk sorpcji cynku zmniejsza się z 85,2% do 13,2%, a uzysk sorpcji miedzi pozostaje bez zmian. Wpływ stężenia miedzi i cynku na przebieg procesu sorpcji zbadano w kolejnych eksperymentach.

Po tym etapie badań do dalszych eksperymentów wykorzystano roztwór technologiczny dziesięciokrotnie rozcieńczony który dodatkowo analizowano na zawartość K, Na, V, Ca, As oraz Fe. Skład roztworu, którego odczyn pH wynosił 1,53 przedstawiono w **tabeli 13**.

Tabela 13 - Skład bazowego roztworu technologicznego wykorzystanego w kolejnych badaniach

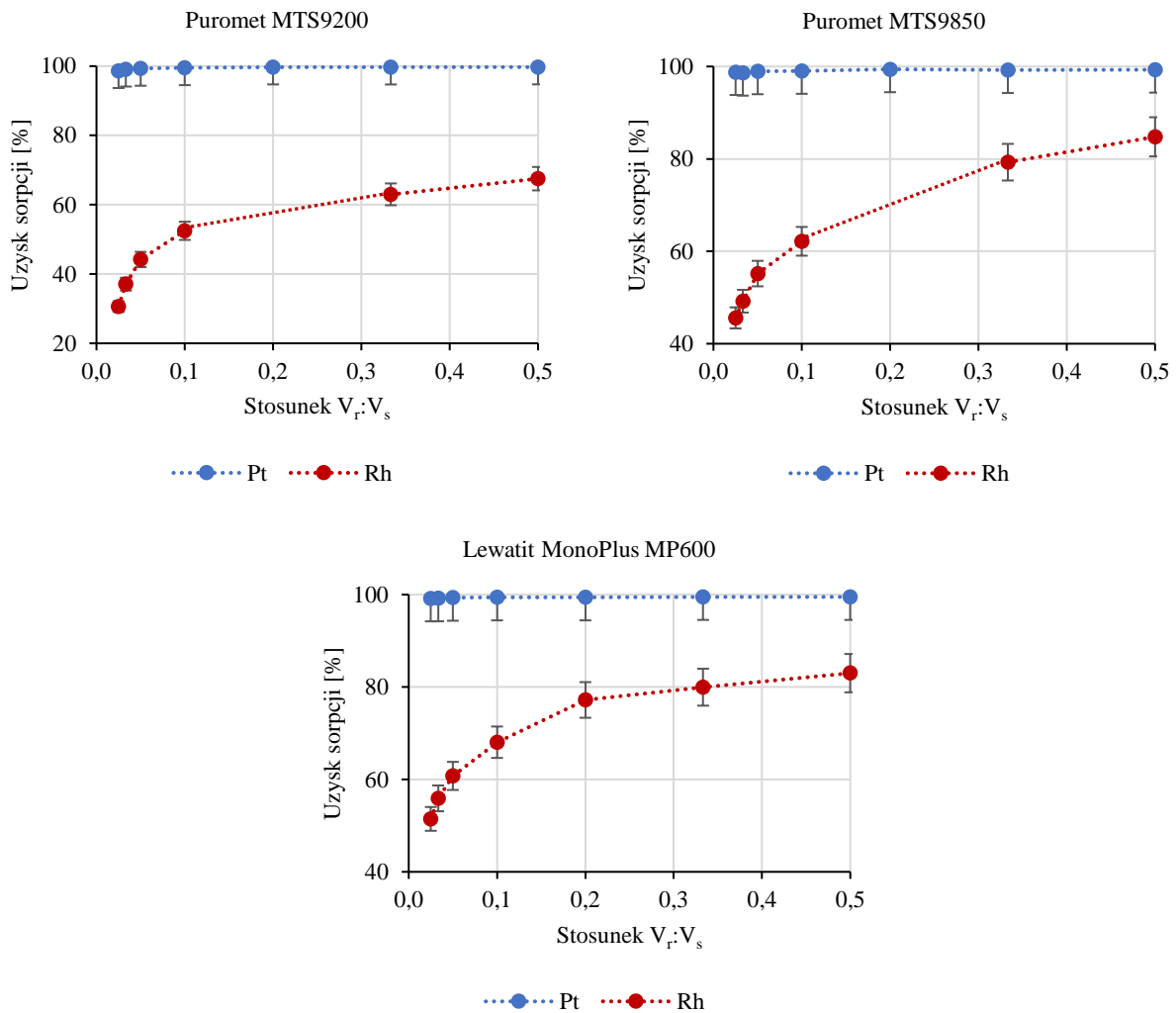
Roztwór technologiczny [mg/dm ³]					
Pt	Pd	Rh	Au	As	Zn
67,40	60,10	21,50	4,40	3,30	15,90
Cu	K	Na	V	Ca	Fe
24,10	<0,05	4,90	<0,05	0,60	0,40

Następnie sprawdzono czy wcześniej dobrany stosunek objętościowy (wybrany dla roztworu o większym stężeniu) może być zastosowany w dalszych badaniach. W **tabeli 14** umieszczono wyniki badań, a na **rysunku 25** przedstawiono wykresy zależności uzysku sorpcji platyny i rodu od stosunku $V_f:V_s$. Na wykresach nie uwzględniono palladu oraz złota, ponieważ punkty pokrywały się z punktami dla platyny.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 14 - Wyniki badań wpływu stosunku objętościowego żywicy względem rozcieńzonego roztworu technologicznego na uzysk sorpcji metali szlachetnych

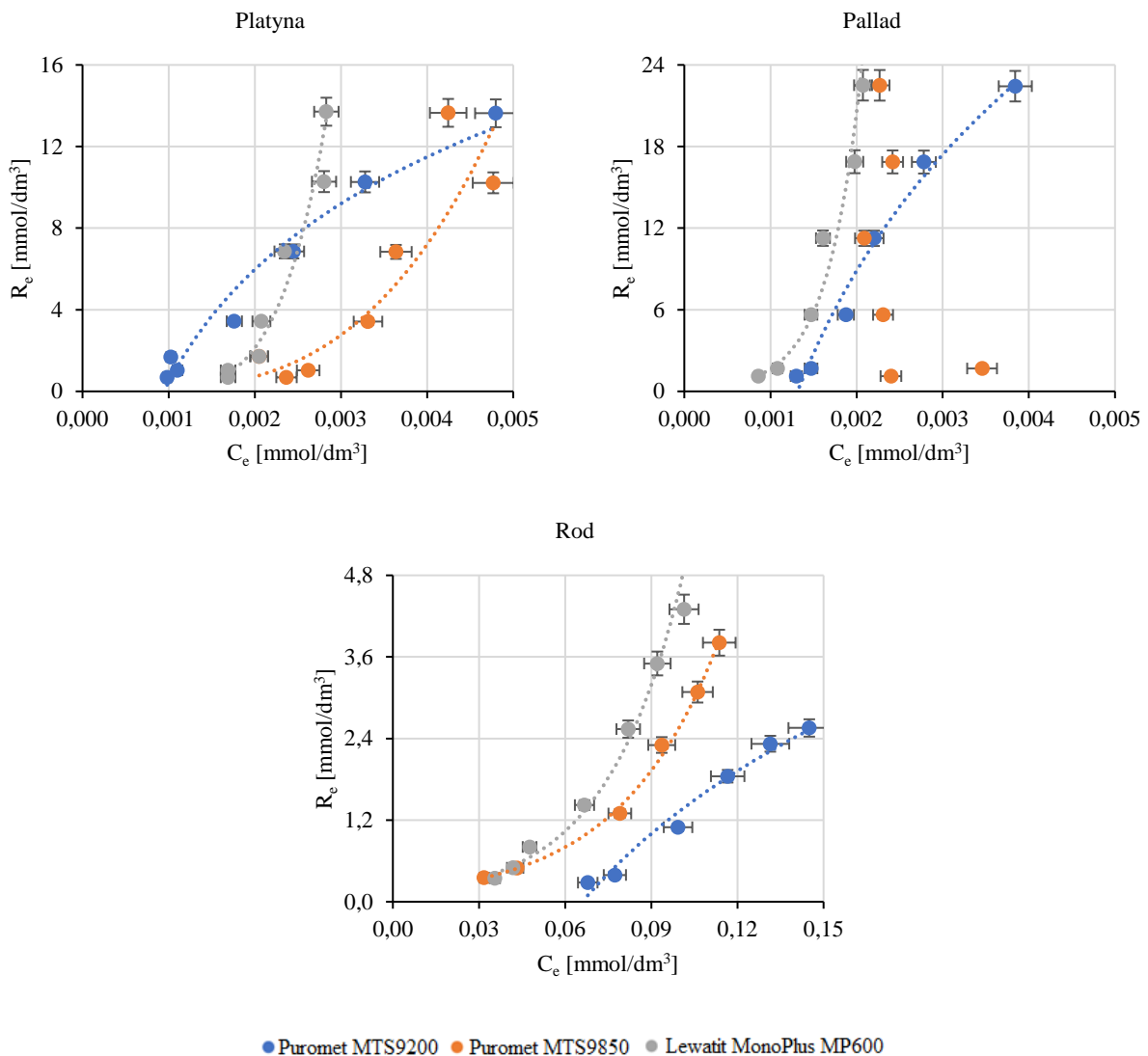
	V _r :V _s	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]				Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]				Uzysk sorpcji [%]			
		Żywicy	Roztworu	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
Puromet MTS9200	1:40	5,0	198,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,9	0,4	14,9	0,1	98,6	99,3	30,6	97,7
	1:30	4,8	148,0					0,6	0,3	13,5	0,1	99,1	99,5	37,1	97,7
	1:20	5,0	97,0					0,5	0,2	12,0	0,1	99,3	99,6	44,2	97,7
	1:10	4,8	48,0					0,3	0,2	10,2	0,1	99,5	99,7	52,5	97,7
	1:5	5,1	23,0					0,2	0,1	5,7	0,1	99,7	99,8	73,5	97,7
	1:3	6,9	18,5					0,2	0,2	8,0	0,1	99,7	99,7	63,0	97,7
	1:2	20,3	18,0					0,2	0,1	7,0	0,1	99,7	99,8	67,5	97,7
Puromet MTS9850	1:40	5,3	198,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,8	0,2	11,7	0,1	98,8	99,6	45,6	97,7
	1:30	5,0	147,0					0,9	0,3	10,9	0,1	98,6	99,6	49,2	97,7
	1:20	5,3	97,0					0,7	0,2	9,6	0,1	98,9	99,6	55,2	97,7
	1:10	5,0	49,0					0,6	0,2	8,1	0,1	99,0	99,6	62,2	97,7
	1:5	5,1	23,0					0,4	0,1	3,9	0,1	99,4	99,8	81,9	97,7
	1:3	7,3	18,5					0,5	0,4	4,5	0,1	99,2	99,4	79,3	97,7
	1:2	10,0	18,0					0,5	0,3	3,3	0,1	99,3	99,6	84,8	97,7
Lewatit MonoPlus MP600	1:40	5,2	199,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,6	0,2	10,4	0,1	99,2	99,6	51,5	97,7
	1:30	5,3	149,0					0,5	0,2	9,5	0,1	99,2	99,6	55,9	97,7
	1:20	5,2	98,0					0,5	0,2	8,4	0,1	99,3	99,7	60,8	97,7
	1:10	5,2	48,0					0,4	0,2	6,9	0,1	99,4	99,7	68,1	97,7
	1:5	5,0	23,0					0,4	0,1	4,9	0,1	99,4	99,8	77,2	97,7
	1:3	7,2	19,0					0,3	0,1	4,3	0,1	99,5	99,8	80,0	97,7
	1:2	10,0	18,0					0,3	0,1	3,7	0,1	99,5	99,8	83,0	97,7



Rysunek 25 – Wykres zależności uzysku sorpcji metali od stosunku objętościowego żywicy względem roztworu $V_r:V_s$

Jak widoczne jest na **rysunku 25** uzysk sorpcji platyny nie zależy od stosunku objętościowego faz. Natomiast uzysk sorpcji rośnie wraz ze zwiększaniem ilości żywicy dodawanej do takiej samej objętości roztworu. Ze względu na zadowalające wyniki uzysku sorpcji wszystkich badanych metali szlachetnych (Pt >99 %, Pd >99 %, Rh >50 %, Au >97 %) z wykorzystaniem każdej badanej żywicy, do przeprowadzenia dalszych badań wybrano stosunek objętościowy $V_r:V_s = 1:10$. Osiągnięcie większych uzysków sorpcji rodu jest możliwe przy zastosowaniu wyższych stosunków objętościowych ($V_r:V_s = 1:5-1:2$).

Wykonano również próby wykreślenia krzywych izoterm z wykorzystaniem rozcieńczonego roztworu technologicznego (**rysunek 26**).



Rysunek 26 – Izotermi sorpcji, gdzie C_e – stężenie równowagowe metalu w roztworze [mmol/dm³], R_e – stężenie równowagowe metalu w żywicy [mmol/dm³]

Na **rysunku 26** widoczne jest, że krzywe nie przybierają kształtów zgodnych z klasycznymi izotermami sorpcji Langmuira i Freundlicha. Przypuszczalnie jest to spowodowane złożonym składem roztworu technologicznego, w którym wzajemne oddziaływania jonów są trudne do ustalenia.

W ramach przeprowadzonych badań zlinearyzowano również i w tym przypadku izotermi sorpcji i wyznaczono odpowiednie parametry krzywych. Wyniki umieszczono w **Załączniku 1 (Tabela Z-4)**. Rozcieńczenie roztworu nie spowodowało zmniejszenia rozbieżności między wynikami empirycznymi a przewidywaniami teoretycznymi, a uzyskane parametry nie wskazują na korelację danych empirycznych z modelowymi. W tej sytuacji ponownie podjęto decyzję o wstrzymaniu dalszej analizy i interpretacji tych konkretnych danych.

Zbadano także możliwości modyfikacji żywic komercyjnych i ich wpływ na przebieg procesu sorpcji. W **tabeli 15** przedstawiono wyniki badań wpływu modyfikacji żywicy na uzysk sorpcji.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 15 - Wyniki badań wpływu modyfikacji żywicy na przebieg sorpcji metali

Modyfikacja	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]						Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]						Uzysk sorpcji [%]						
	Żywica	Roztwór	Pt	Pd	Rh	Au	Cu	Zn	Pt	Pd	Rh	Au	Cu	Zn	Pt	Pd	Rh	Au	Cu	Zn	
Puromet MTS9200	Brak	5,1	23,0	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	15,9	0,2	0,1	5,7	0,1	9,0	15,1	99,7	99,8	73,5	97,7	62,7	5,0
	Aliquat 336	5,1	23,0							0,7	0,1	6,2	0,1	15,1	13,2	99,0	99,8	71,2	97,7	37,3	17,0
	Cyphos IL101	5,1	23,0							0,3	0,1	7,9	0,1	14,6	16,2	99,6	99,8	63,3	97,7	39,4	0,0
	TOA	5,1	23,0							0,5	0,1	7,5	0,1	1,8	11,2	99,3	99,8	65,1	97,7	92,5	29,6
Puromet MTS9850	Brak	5,1	23,0	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	15,9	0,4	0,1	3,9	0,1	16,7	16,2	99,4	99,8	81,9	97,7	30,7	0,0
	Aliquat 336	5,1	23,0							0,5	0,1	4,3	0,1	16,9	16,9	99,3	99,8	80,0	97,7	29,9	0,0
	Cyphos IL101	5,1	23,0							0,6	0,1	5,8	0,1	20,0	17,8	99,1	99,8	73,0	97,7	17,0	0,0
	TOA	5,1	23,0							1,8	0,1	2,7	0,2	3,1	17,8	97,3	99,8	87,4	95,5	87,1	0,0
Lewatit MonoPlus MP600	Brak	5,0	23,0	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	15,9	0,4	0,1	4,9	0,1	22,9	12,5	99,4	99,8	77,2	97,7	5,0	21,4
	Aliquat 336	5,0	23,0							1,0	0,1	5,2	0,1	23,9	9,1	98,5	99,8	75,8	97,7	0,8	42,8
	Cyphos IL101	5,0	23,0							0,7	0,1	6,0	0,1	26,4	5,6	99,0	99,8	72,1	97,7	0,0	64,8
	TOA	5,0	23,0							0,6	0,1	5,8	0,1	26,0	8,0	99,1	99,8	73,0	97,7	0,0	49,7

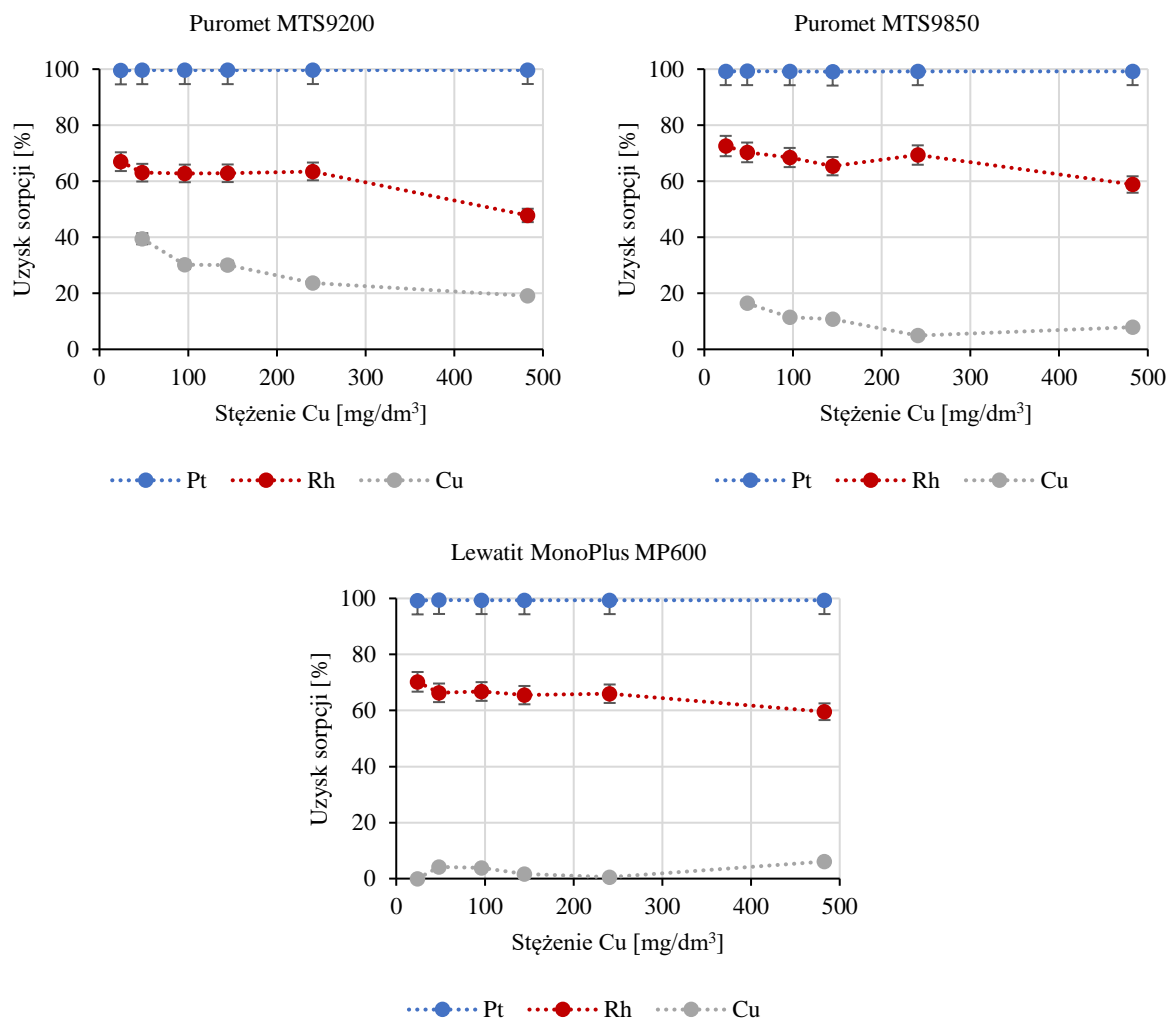
Z danych umieszczonych w **tabeli 15** można wnioskować, że modyfikacja mogłaby być zastosowana tylko w przypadku impregnacji Puromet MTS9200 za pomocą Aliquat 336, ponieważ zastosowanie tej modyfikacji zmniejsza uzysk sorpcji miedzi (z 63 % do 37 %) przy niezmiennym uzysku sorpcji metali szlachetnych. Podobna sytuacja występuje w przypadku modyfikacji żywicy Puromet MTS9200 oraz Puromet MTS9850 modyfikatorem Cyphos IL101 (uzysk sorpcji miedzi spada odpowiednio z 63% na 39 % oraz z 31 % na 17 %). Jednak w przypadku zastosowania Cyphos IL101 zmniejsza się również uzysk sorpcji rodu (dla Puromet MTS9200 z 73 % na 63 %, a dla Puromet MTS9850 z 82 % na 73%), co oznacza, że taka modyfikacja mogłaby być zastosowana tylko do roztworów o wysokim stężeniu miedzi, ale nie zawierających rodu. W pozostałych układach badawczych żywicy i modyfikatora, zastosowana modyfikacja nie wpłynęła korzystnie na uzysk sorpcji metali lub wręcz wpłynęła negatywnie

W **tabeli 16** przedstawiono wyniki badań, a na **rysunku 27** wykresy zależności uzysku sorpcji metali od stężenia miedzi w roztworze technologicznym. Na wykresach nie uwzględniono palladu oraz złota, ponieważ punkty eksperymentalne pokrywały się z punktami otrzymanymi dla platyny.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 16 - Wyniki badań wpływu zwiększonego stężenia miedzi w roztworze technologicznym na przebieg sorpcji metali

	Objętość końcowa [cm ³]		Masa dodanego CuCl ₂ [mg]	Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]					Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]					Uzysk sorpcji [%]				
	Żywica	Roztwór		Pt	Pd	Rh	Au	Cu	Pt	Pd	Rh	Au	Cu	Pt	Pd	Rh	Au	Cu
Puromet MTS9200	5,1	48,0	0,0	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	0,3	0,1	7,1	0,1	17,7	99,6	99,8	67,0	97,7	26,6
	5,1	48,0	17,9					48,2	0,3	0,2	7,9	0,1	29,2	99,6	99,7	63,1	97,7	39,5
	5,0	49,0	24,9					96,2	0,2	0,2	8,0	0,1	67,2	99,7	99,7	62,8	97,7	30,2
	5,0	48,0	39,3					144,6	0,2	0,2	8,0	0,1	101,0	99,6	99,7	62,8	97,7	30,1
	5,0	48,0	74,3					240,6	0,2	0,7	7,8	0,1	183,6	99,7	98,9	63,5	97,7	23,7
	5,2	48,0	147,7					482,9	0,2	0,3	11,2	0,1	390,7	99,7	99,6	47,8	97,7	19,1
Puromet MTS9850	5,2	49,0	0,0	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	0,5	0,1	5,9	0,1	27,9	99,3	99,8	72,6	97,7	0,0
	5,2	49,0	17,9					48,2	0,5	0,2	6,4	0,1	40,3	99,3	99,7	70,3	97,7	16,4
	5,2	48,0	24,9					96,2	0,5	0,2	6,8	0,1	85,2	99,2	99,6	68,5	97,7	11,5
	5,2	48,0	39,3					144,6	0,6	0,2	7,4	0,1	129,0	99,1	99,6	65,4	97,7	10,8
	5,3	48,0	74,3					240,6	0,5	1,1	6,6	0,1	228,8	99,2	98,2	69,3	97,7	4,9
	5,2	48,0	147,7					482,9	0,5	0,3	8,9	0,1	444,8	99,3	99,5	58,8	97,7	7,9
Lewafit MonoPlus MP600	5,0	48,0	0,0	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	0,5	0,1	6,4	0,1	28,7	99,3	99,8	70,2	97,7	0,0
	5,0	48,0	17,9					48,2	0,4	0,3	7,2	0,1	46,2	99,4	99,5	66,3	97,7	4,2
	5,0	48,0	24,9					96,2	0,4	0,2	7,1	0,1	92,5	99,4	99,7	66,8	97,7	3,9
	5,0	49,0	39,3					144,6	0,5	0,2	7,4	0,1	142,2	99,3	99,6	65,5	97,7	1,6
	5,0	47,0	74,3					240,6	0,4	1,1	7,3	0,1	239,4	99,4	98,3	66,0	97,7	0,5
	5,2	49,0	147,7					482,9	0,4	0,3	8,7	0,1	453,4	99,4	99,6	59,6	97,7	6,1

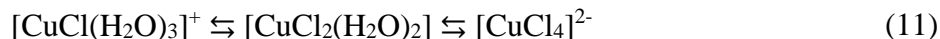


Rysunek 27 – Zależność uzysku sorpcji metali od stężenia miedzi w roztworze technologicznym

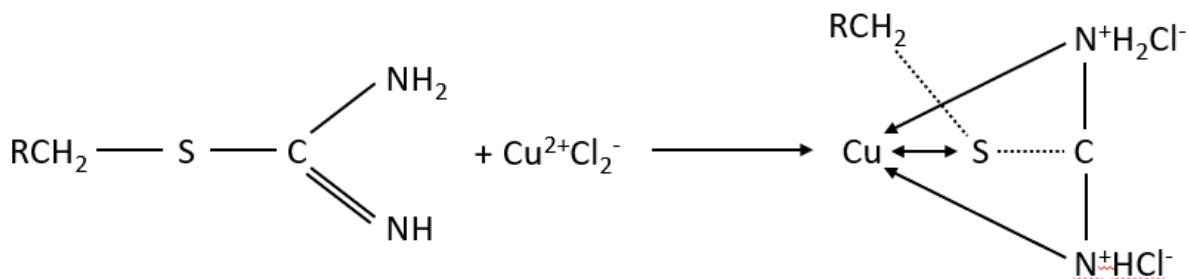
Analiza danych na **rysunku 27** wskazuje, że w przypadku każdej badanej żywicy wraz ze wzrostem stężenia miedzi w roztworze nie zmienia się uzysk sorpcji Pt, Pd oraz Au, ale zmniejsza się uzysk sorpcji Rh. Największą zmianę zaobserwowano w przypadku jonitu Puromet MTS9200, gdzie uzysk sorpcji rodu obniża się do 47,8%. Dodatkowo, ze wzrostem stężenia miedzi w roztworze obniża się uzysk sorpcji tego metalu, jednak dalej jest większy niż 19%.

W roztworach o niskim stężeniu miedzi niezakłócone jest działanie jonitu, ale w przypadku zastosowania roztworu o wyższym stężeniu miedzi selektywność sorpcji względem metali szlachetnych może zostać zaburzona. Jako że miedź występuje i w rudach naturalnych i w odpadach, łąguje się razem z metalami szlachetnymi. Oznacza to, że roztwory przemysłowe bardzo często zawierają miedź, która, jak widoczne jest na podstawie danych w **tabeli 16**, może stawać się jonem konkurencyjnym i zajmować wolne grupy funkcyjne żywic jonowymiennych.

Według autorów pracy [141] miedź należy do metali, które występują w postaci równoważących się form kationowych, obojętnych i anionowych:



Oznacza to że różne formy kompleksów miedzi występują w równowadze chemicznej, zatem ich działanie jest trudne do przewidzenia [141,142]. Być może po dodaniu do roztworu Cu(II), powstaje więcej kompleksów chlorkowych Cu(II), które konkurują z jonami metali szlachetnych np. z jonami Pd(II) [143]. Dodatkowo, ponieważ stałe trwałości kompleksów Cu-Cl są mniejsze niż chlorokompleksów metali szlachetnych, a Puomet MTS9200 jest jedyną z badanych żywic zawierających izotiouroniowe grupy funkcyjne, istnieje możliwość, że w roztworach o większym stężeniu zarówno miedzi, jak i jonu chlorkowego, który został dodany wraz z miedzią, Cu zaczyna zyskiwać większe powinowactwo do żywicy w porównaniu do pozostałych metali szlachetnych [144]. Miedź ma także duże powinowactwo do siarki, ważnego czynnika w tworzeniu kompleksu izotiouroniowego z Cu. Na **rysunku 28** przedstawiono prawdopodobny schemat reakcji tworzenia kompleksu Cu [145]:



Rysunek 28 – Schemat tworzenia kompleksu Cu z grupą izotiouroniową żywicy Puomet MTS9200

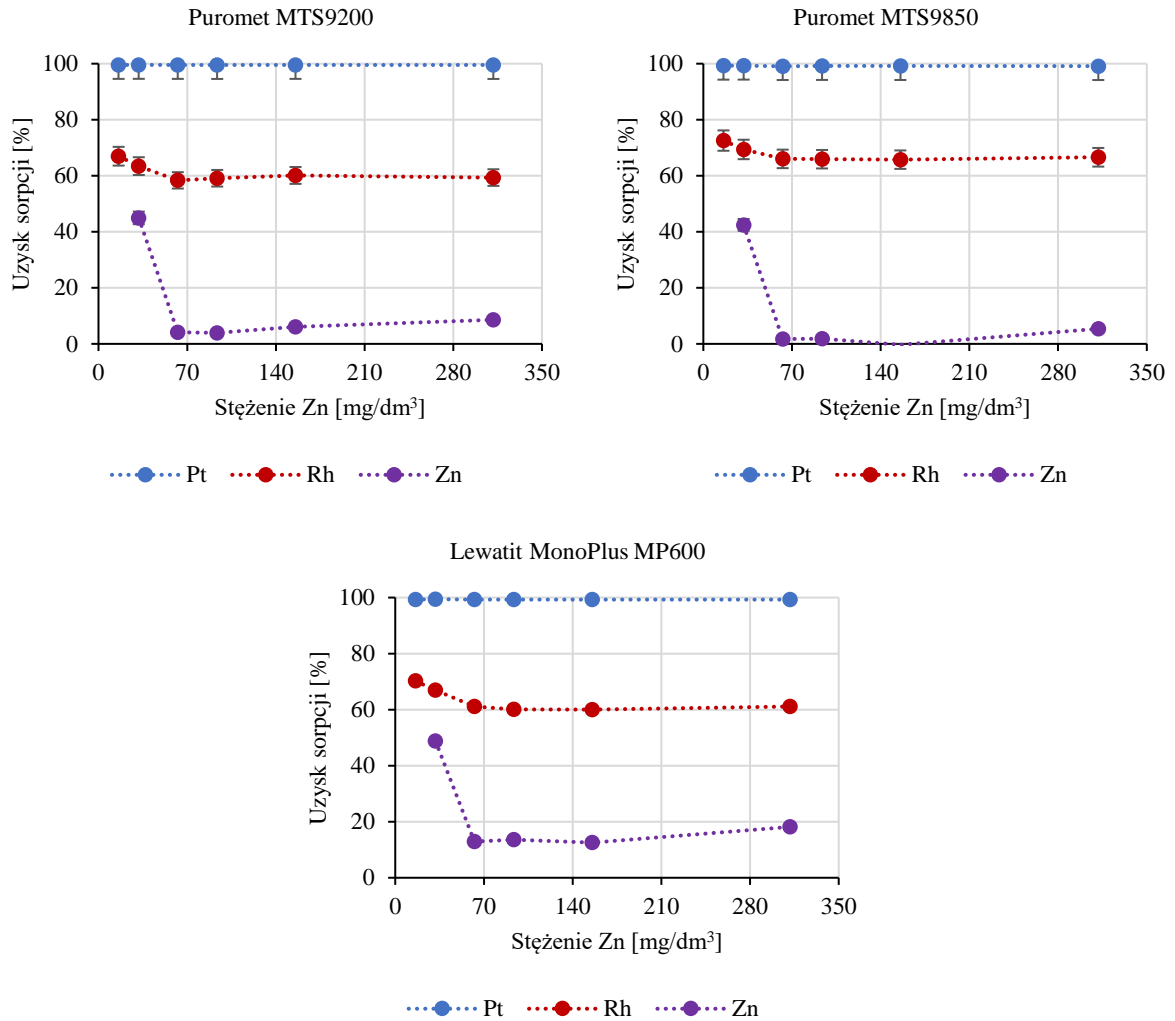
Analiza danych doświadczalnych wskazuje więc, że żywica Puomet MTS9200 nie powinna być stosowana do roztworów o wysokim stężeniu miedzi.

W **tabeli 17** przedstawiono wyniki badań, a na **rysunku 29** wykresy zależności uzysku sorpcji metali od stężenia cynku w roztworze technologicznym. Na wykresach nie uwzględniono palladu oraz złota, ponieważ punkty pokrywały się z punktami eksperymentalnymi dla platyny.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 17 - Wyniki badań wpływu zwiększonego stężenia cynku w roztworze technologicznym na przebieg sorpcji metali

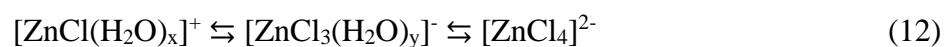
	Objętość końcowa [cm ³]		Masa dodanego ZnO [mg]	Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]					Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]					Uzysk sorpcji [%]				
	Żywica	Roztwór		Pt	Pd	Rh	Au	Zn	Pt	Pd	Rh	Au	Zn	Pt	Pd	Rh	Au	Zn
Puromet MTS9200	4,8	48,0	0,0	67,4	60,1	21,5	4,4	15,9	0,3	0,1	7,1	0,1	18,1	99,6	99,8	67,0	97,7	0,0
	5,0	48,0	5,0					31,8	0,3	0,2	7,9	0,1	17,5	99,6	99,7	63,4	97,7	45,0
	5,0	48,0	10,4					62,6	0,3	0,2	9,0	0,1	60,0	99,5	99,7	58,4	97,7	4,2
	5,1	47,0	15,4					93,7	0,3	0,2	8,8	0,1	90,0	99,5	99,7	59,1	97,7	3,9
	5,0	49,0	27,1					155,5	0,3	0,2	8,6	0,1	146,0	99,6	99,7	60,1	97,7	6,1
	5,1	47,0	57,8					311,7	0,3	0,2	8,7	0,1	285,0	99,5	99,7	59,4	97,7	8,6
Puromet MTS9850	5,0	49,0	0,0	67,4	60,1	21,5	4,4	15,9	0,5	0,1	5,9	0,1	19,6	99,3	99,8	72,6	97,7	0,0
	5,2	48,0	5,0					31,8	0,5	0,1	6,6	0,1	18,3	99,3	99,8	69,4	97,7	42,5
	5,2	48,0	10,4					62,6	0,6	0,2	7,3	0,1	61,5	99,1	99,7	66,0	97,7	1,8
	5,2	48,0	15,4					93,7	0,6	0,2	7,3	0,1	92,0	99,2	99,7	65,9	97,7	1,8
	5,1	48,0	27,1					155,5	0,6	0,2	7,4	0,1	156,0	99,1	99,6	65,7	97,7	0,0
	5,2	48,0	57,8					311,7	0,6	0,2	7,2	0,1	295,0	99,1	99,7	66,6	97,7	5,4
Lewatit MonoPlus MP600	5,2	48,0	0,0	67,4	60,1	21,5	4,4	15,9	0,5	0,1	6,4	0,1	15,8	99,3	99,8	70,2	97,7	0,6
	5,0	47,0	5,0					31,8	0,4	0,2	7,1	0,1	16,3	99,4	99,7	67,0	97,7	48,7
	5,0	48,0	10,4					62,6	0,5	0,2	8,4	0,1	54,5	99,3	99,7	61,1	97,7	12,9
	5,0	49,0	15,4					93,7	0,5	0,2	8,6	0,1	81,0	99,3	99,7	60,1	97,7	13,6
	5,0	47,0	27,1					155,5	0,5	0,2	8,6	0,1	136,0	99,3	99,7	60,0	97,7	12,5
	5,2	49,0	57,8					311,7	0,5	0,2	8,4	0,1	255,0	99,3	99,7	61,1	97,7	18,2



Rysunek 29 – Zależność uzysku sorpcji metali od stężenia cynku w roztworze technologicznym

Zmiany uzysku sorpcji metali szlachetnych w przypadku zwiększenia stężenia cynku są bardzo podobne jak w przypadku zwiększenia w roztworze stężenia miedzi. Ze wzrostem stężenia cynku w roztworze, w przypadku zastosowania każdej badanej żywicy jonowymiennej, obniża się uzysk sorpcji rodu (jednak jest to zmiana do 10%) oraz uzysk sorpcji cynku (w przypadku Puromet MTS9200 nawet z 45% do 4%). Tylko dla jonitu Lewatit MonoPlus MP600, uzysk sorpcji cynku utrzymuje się powyżej 15%, dla każdego zwiększonego stężenia Zn.

Analogiczne jak w przypadku kompleksów Cu, różne formy Zn są ze sobą w równowadze [141]:



gdzie: x, y – liczby naturalne.

To sugeruje, że analogiczne rozumowanie stosowane w przypadku miedzi można również zastosować do cynku – zatem kompleksy chlorkowe Zn obecne w roztworze

technologicznym konkurują z jonami metali szlachetnych. Podobne konkluzje wynikają z badań sorpcji platyny z roztworów zawierających Zn, Al, Fe, Cu i Ni przeprowadzonych przez Z. Hubickiego i G. Wójcika [146]. Zgodnie z tym artykułem, w trakcie zwiększania stężenia jonu Zn(II) w roztworze, zaobserwowano spadek uzysku sorpcji platyny, co oznacza, że $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ jest jonem konkurencyjnym w stosunku do $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ w układzie mikrokomponent Pt(IV)–makroskładnik Zn(II).

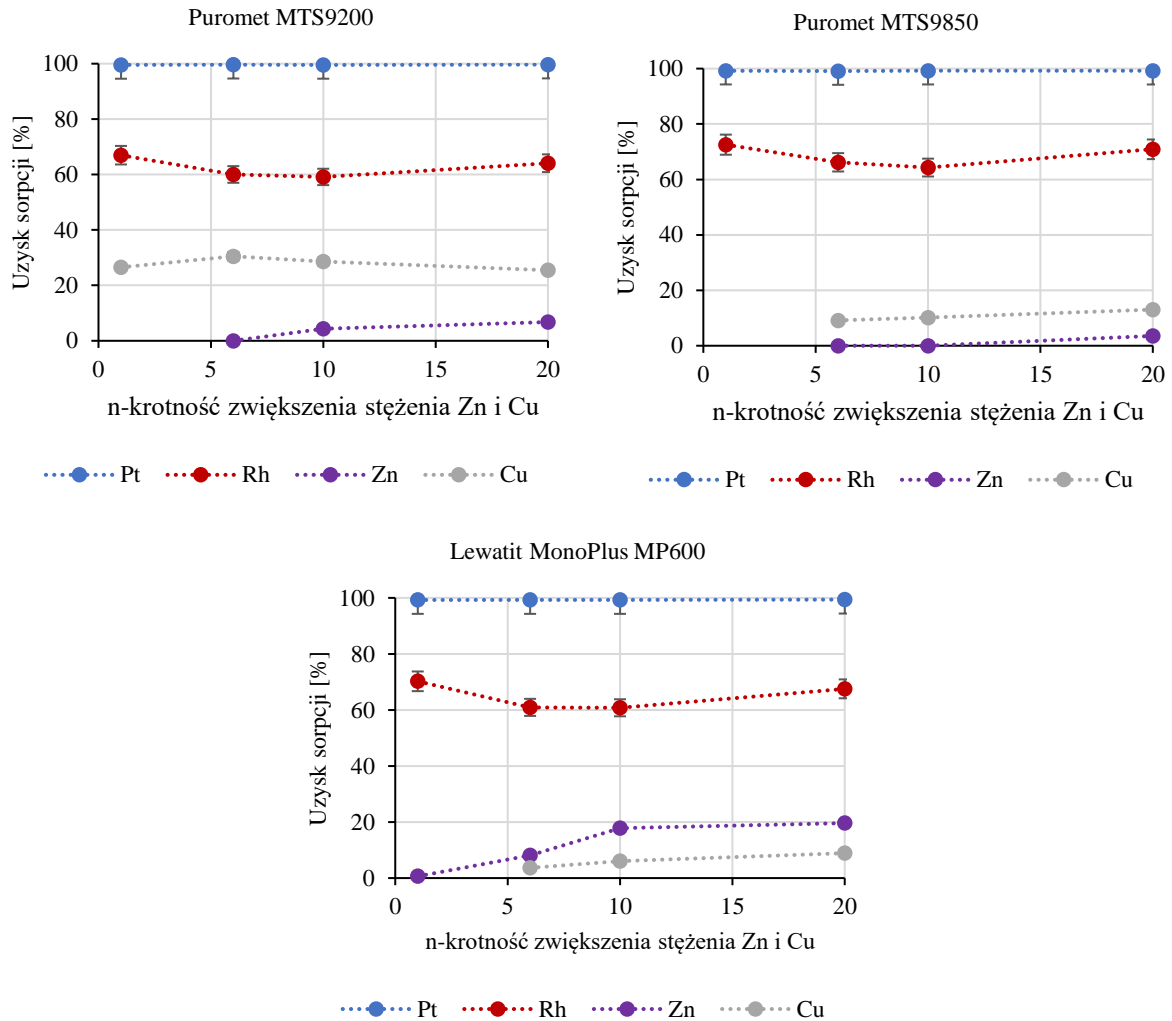
Zatem analogiczne do roztworów o dużym stężeniu miedzi, Lewatit MonoPlus MP600 nie powinien być stosowany do roztworów zawierających wysokie stężenie cynku, ponieważ obecność jonów kompleksowych Zn w roztworze może zaburzać sorpcję metali szlachetnych na żywicy jonowymiennej.

W **tabeli 18** przedstawiono wyniki badań, a na **rysunku 30** wykresy zależności uzysku sorpcji metali od zwiększonego stężenia miedzi i cynku w roztworze technologicznym. Na wykresach nie uwzględniono palladu oraz złota, ponieważ punkty pokrywały się z punktami eksperymentalnymi dla platyny.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 18 - Wyniki badań wpływu zwiększonego stężenia miedzi i cynku w roztworze technologicznym na przebieg sorpcji metali

	Objętość końcowa [cm ³]		Masa dodanego [mg]		Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]					Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]						Uzysk sorpcji [%]						
	Żywica	Roztwór	CuCl ₂	ZnO	Pt	Pd	Rh	Au	Cu	Zn	Pt	Pd	Rh	Au	Cu	Zn	Pt	Pd	Rh	Au	Cu	Zn
Puromet MTS9200	4,8	48,0	0,0	0,0	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	15,9	0,3	0,1	7,1	0,1	17,7	18,1	99,6	99,8	67,0	97,7	26,6	0,0
	5,0	48,0	38,5	14,5					145,3	93,6	0,3	0,2	8,6	0,1	101,0	93,6	99,6	99,7	60,0	97,7	30,5	0,0
	5,0	48,0	71,5	26,1					249,2	155,7	0,3	0,2	8,8	0,1	178,0	149,0	99,6	99,6	59,1	97,7	28,6	4,3
	5,0	48,0	145,8	55,1					483,0	311,0	0,2	0,2	7,7	0,1	360,0	290,0	99,7	99,7	64,1	97,7	25,5	6,8
Puromet MTS9850	5,0	49,0	0,0	0,0	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	15,9	0,5	0,1	5,9	0,1	0,5	19,6	99,3	99,8	72,6	97,7	99,3	0,0
	5,2	48,0	38,5	14,5					145,3	93,6	0,6	0,2	7,3	0,1	132,0	93,6	99,1	99,6	66,2	97,7	9,2	0,0
	5,3	48,0	71,5	26,1					249,2	155,7	0,7	0,2	7,7	0,1	224,0	156,0	99,0	99,6	64,3	97,7	10,1	0,0
	5,2	48,0	145,8	55,1					483,0	311,0	0,5	0,2	6,3	0,1	420,0	300,0	99,2	99,6	70,9	97,7	13,0	3,5
Lewaitit MonoPlus MP600	5,2	48,0	0,0	0,0	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	15,9	0,5	0,1	6,4	0,1	28,7	15,8	99,3	99,8	70,2	97,7	0,0	0,6
	5,0	48,0	38,5	14,5					145,3	93,6	0,5	0,2	8,4	0,1	140,0	86,0	99,3	99,7	60,9	97,7	3,6	8,1
	5,1	49,0	71,5	26,1					249,2	155,7	0,5	0,2	8,4	0,1	234,0	128,0	99,3	99,6	60,8	97,7	6,1	17,8
	5,0	47,0	145,8	55,1					483,0	311,0	0,4	0,2	7,0	0,1	440,0	250,0	99,4	99,7	67,5	97,7	8,9	19,6



Rysunek 30 – Zależność uzysku sorpcji metali od stężenia cynku i miedzi w roztworze technologicznym

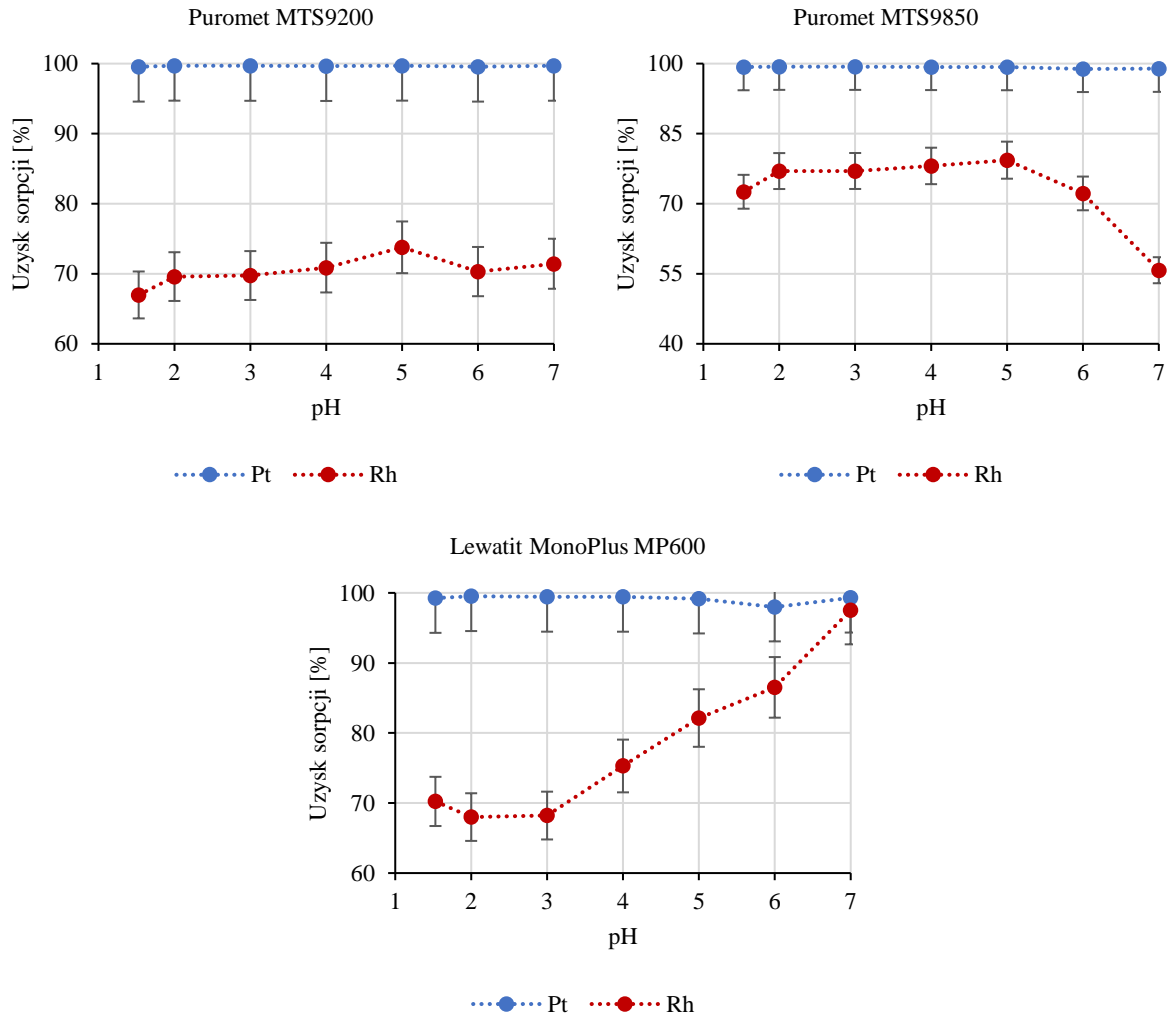
Gdy jednocześnie zwiększa się stężenie miedzi i cynku, analiza wyników przedstawionych na **rysunku 30** przebiega podobnie jak w przypadku wyników z **rysunków 27** i **29**, gdzie zwiększono stężenie tylko jednego metalu. Ze wzrostem stężenia tych dwóch metali, lekko spada uzysk sorpcji rodu, jednak nie zmienia się uzysk sorpcji platyny, palladu i złota. W przypadku żywicy Puromet MTS9200 uzysk sorpcji miedzi wynosi powyżej 20%, zatem jonit ten nie powinien być stosowany do roztworów o wysokim stężeniu miedzi. Dla żywicy Lewatit MonoPlus MP600, uzysk sorpcji Zn rośnie ze wzrostem jego stężenia w roztworze wejściowym, zatem ten jonit nie powinien być stosowany do roztworów o wysokim stężeniu cynku. Najlepszym wyborem dla roztworów zawierających jednocześnie wysokie stężenie miedzi i cynku jest zatem żywica Puromet MTS9850.

Wyniki badań wpływu pH roztworu technologicznego na przebieg procesu sorpcji umieszczono w **tabeli 19** i na **rysunku 31**. Na wykresach nie uwzględniono palladu oraz złota, ponieważ punkty pokrywały się z punktami dla platyny.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 19 - Wyniki badań wpływu pH roztworu technologicznego na przebieg procesu sorpcji metali

	pH	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]				Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]				Uzysk sorpcji [%]			
		Żywicy	Roztworu	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
Puromet MTS9200	1,53	4,8	48,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,3	0,1	7,1	0,1	99,6	99,8	67,0	97,7
	2,00	5,0	49,0					0,2	0,1	6,5	0,1	99,7	99,8	69,6	97,7
	3,00	5,0	48,0					0,2	0,1	6,5	0,1	99,7	99,8	69,7	97,7
	4,00	5,0	49,0					0,2	0,1	6,3	0,1	99,7	99,8	70,9	97,7
	5,00	5,2	48,0					0,2	0,1	5,6	0,1	99,7	99,8	73,8	97,7
	6,00	5,0	48,0					0,3	0,2	6,4	0,1	99,6	99,7	70,3	97,7
	7,00	5,0	49,0					0,2	0,2	6,1	0,1	99,7	99,7	71,4	97,7
Puromet MTS9850	1,53	5,0	49,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,5	0,1	5,9	0,1	99,3	99,8	72,6	97,7
	2,00	5,1	49,0					0,4	0,2	4,9	0,1	99,3	99,7	77,0	97,7
	3,00	5,1	48,0					0,4	0,2	4,9	0,1	99,3	99,7	77,0	97,7
	4,00	5,2	48,0					0,5	0,2	4,7	0,1	99,3	99,7	78,1	97,7
	5,00	5,2	49,0					0,5	0,1	4,4	0,1	99,3	99,8	79,3	97,7
	6,00	5,4	48,0					0,8	0,3	6,0	0,1	98,9	99,6	72,2	97,7
	7,00	5,4	48,0					0,7	0,3	9,5	0,1	98,9	99,5	55,8	97,7
Lewatit MonoPlus MP600	1,53	5,2	48,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,5	0,1	6,4	0,1	99,3	99,8	70,2	97,7
	2,00	5,0	48,0					0,3	0,1	6,9	0,1	99,5	99,8	68,0	97,7
	3,00	5,0	48,0					0,4	0,2	6,8	0,1	99,4	99,7	68,2	97,7
	4,00	5,1	47,0					0,4	0,1	5,3	0,1	99,4	99,8	75,3	97,7
	5,00	4,8	47,0					0,6	0,2	3,8	0,1	99,2	99,7	82,1	97,7
	6,00	5,2	49,0					1,4	0,2	2,9	0,1	98,0	99,6	86,5	97,7
	7,00	5,2	48,0					0,5	0,5	0,5	0,1	99,3	99,1	97,5	97,7

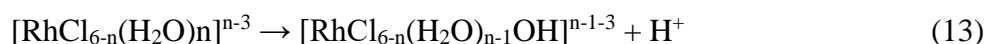


Rysunek 31 – Zależność uzysku sorpcji metali od pH roztworu technologicznego

Na wykresach umieszczonych na **rysunku 31** widoczne jest, że uzysk sorpcji platyny (a zatem także palladu i złota, których punkty pokrywały się z punktami dla platyny) nie zmienia się ze zwiększeniem pH roztworu. W przypadku żywicy Puromet MTS9200, uzysk sorpcji rodu zmienia się nieznacznie w kierunku wyższych wyników. Dla żywicy Puromet MTS9850 uzysk sorpcji rodu utrzymuje się na stałym poziomie podczas zwiększania pH do 5, a od pH powyżej 5 gwałtownie spada. Taka negatywna zmiana może być skutkiem destrukcyjnego wpływu wyższego pH na usieciowaną strukturę żywicy jonowymiennej, która może ulegać powolnej degradacji w takich warunkach. W przypadku Lewatit MonoPlus MP600 widoczna jest tendencja zwiększania się uzysku sorpcji rodu z 68% do 97%, przy wzroście pH roztworu.

Dlaczego jednak taka sytuacja ma miejsce tylko przy zastosowaniu jednej żywicy? Pierwszym wyjaśnieniem może być zachowanie rodu w roztworze o podwyższonym pH.

Według pracy E. Benguerel'a i in. [147] rod w roztworach o pH powyżej 2,9 ulega hydrolizie według reakcji:



Nowo powstały kompleks może wykazywać większe powinowactwo do grup funkcyjnych żywicy Lewatit MonoPlus MP600. Choć nie wyjaśnia to w pełni, dlaczego takie zjawisko obserwuje się tylko w przypadku jednego jonitu, można go tłumaczyć tym, że spośród trzech badanych żywic tylko Lewatit MonoPlus MP600 posiada silnie zasadowe grupy funkcyjne. Według informacji z pracy [49] można stwierdzić, że dystrybucja Rh(III) znacząco spada wraz ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych. Dlatego po dodaniu NaOH, jon Na^+ tworzy nowy stabilny układ z jonem Cl^- . Stężenie wolnych jonów chlorkowych w roztworze spada, a współczynnik dystrybucji dla Rh(III) wzrasta. Natomiast w żywicach słabo zasadowych (Puomet MTS9200 i Puomet MTS9850) stężenie wolnych jonów chlorkowych nie ma wpływu na współczynnik dystrybucji rodu.

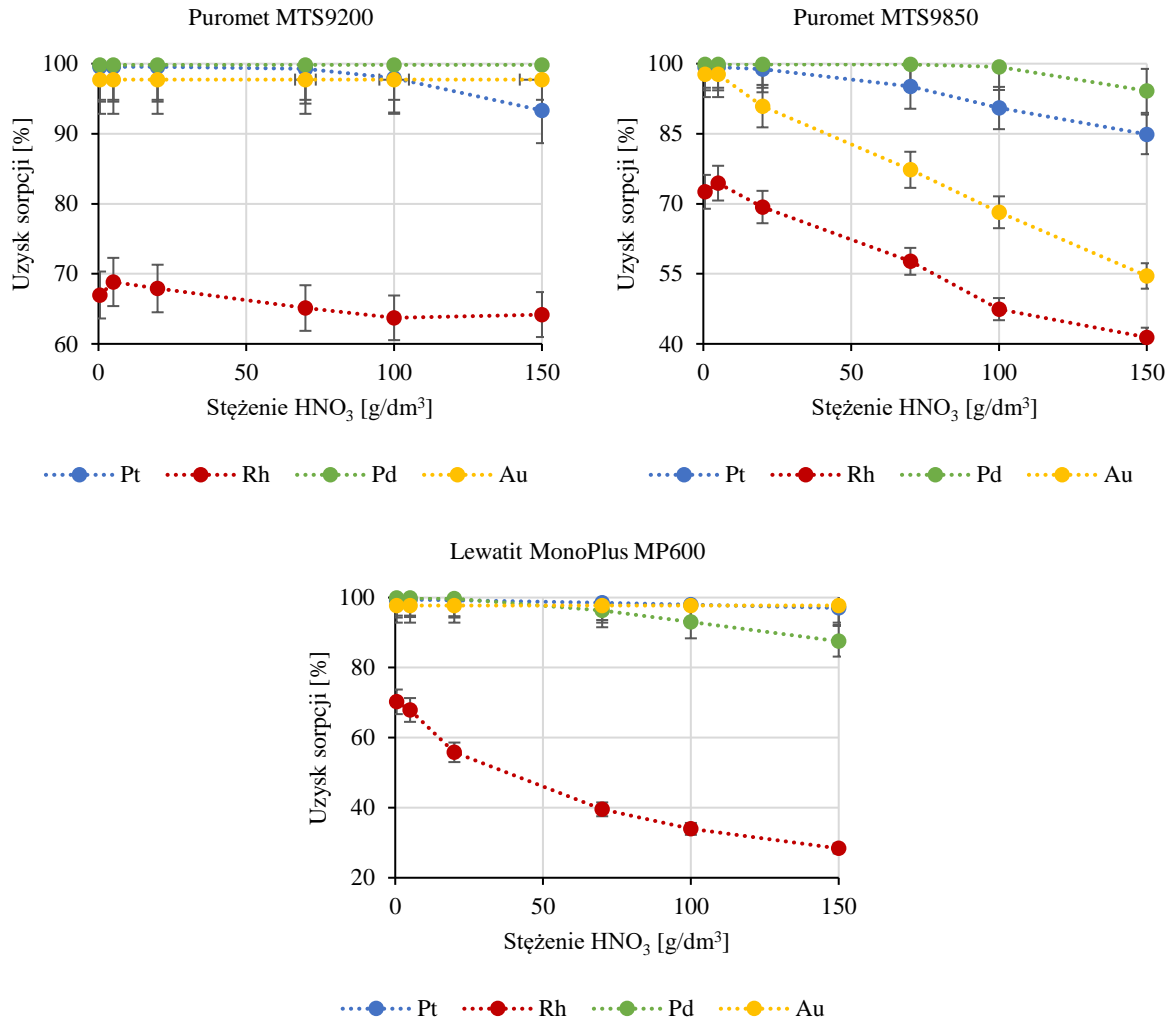
Wnioskować można, że dla roztworów metali szlachetnych o wysokim pH pierwszym wyborem powinna być żywica Lewatit MonoPlus MP600, a nie zaleca się stosowania Puomet MTS9850.

Wyniki badań wpływu stężenia kwasu azotowego(V) na przebieg procesu sorpcji umieszczono w **tabeli 20** i na **rysunku 32**.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 20 - Wyniki badań wpływu zwiększonego stężenia kwasu azotowego(V) w roztworze technologicznym na przebieg sorpcji metali

	Stężenie HNO ₃ [g/dm ³]	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]				Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]				Uzysk sorpcji [%]			
		Żywicy	Roztworu	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
Puromet MTS9200	0,52	4,8	48,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,3	0,1	7,1	0,1	99,6	99,8	67,0	97,7
	5,00	5,1	48,0					0,3	0,1	6,7	0,1	99,6	99,8	68,8	97,7
	20,00	5,0	49,0					0,3	0,1	6,9	0,1	99,6	99,8	67,9	97,7
	70,00	5,0	48,0					0,5	0,1	7,5	0,1	99,3	99,8	65,1	97,7
	100,00	5,0	48,0					1,4	0,1	7,8	0,1	97,9	99,8	63,7	97,7
	150,00	5,2	48,0					4,5	0,1	7,7	0,1	93,3	99,8	64,2	97,7
Puromet MTS9850	0,52	5,0	49,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,5	0,1	5,9	0,1	99,3	99,8	72,6	97,7
	5,00	5,2	49,0					0,5	0,1	5,5	0,1	99,3	99,8	74,4	97,7
	20,00	5,2	48,0					0,8	0,1	6,6	0,4	98,8	99,8	69,3	90,9
	70,00	5,2	48,0					3,3	0,1	9,1	1,0	95,1	99,8	57,7	77,3
	100,00	5,3	48,0					6,4	0,4	11,3	1,4	90,5	99,3	47,4	68,2
	150,00	5,2	48,0					10,2	3,5	12,6	2,0	84,9	94,2	41,4	54,5
Lewatit MonoPlus MP600	0,52	5,2	48,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,5	0,1	6,4	0,1	99,3	99,8	70,2	97,7
	5,00	5,0	48,0					0,4	0,1	6,9	0,1	99,4	99,8	67,9	97,7
	20,00	5,0	48,0					0,5	0,2	9,5	0,1	99,3	99,7	55,8	97,7
	70,00	5,0	49,0					1,0	2,2	13,0	0,1	98,5	96,3	39,5	97,7
	100,00	5,0	47,0					1,4	4,2	14,2	0,1	97,9	93,0	34,0	97,7
	150,00	5,2	49,0					2,0	7,5	15,4	0,1	97,0	87,5	28,4	97,7



Rysunek 32 – Zależność uzysku sorpcji metali od stężenia kwasu azotowego(V) w roztworze technologicznym

W przypadku zastosowania Puromet MTS9200, zwiększenie stężenia kwasu azotowego(V) nie wpływa znacząco na uzysk sorpcji Pd i Au, ale przy wyższych stężeniach HNO₃ widać lekką tendencję spadkową uzysku sorpcji platyny (z 99% na 93%). Wykorzystując Lewatit MonoPlus MP600 następuje znaczny spadek uzysku sorpcji rodu (z 70% do 28%) oraz mniejszy palladu (z 99% na 87%). Najbardziej widoczna zmiana obserwowana jest w przypadku Puromet MTS9850. Uzysk sorpcji rodu i złota z zastosowaniem tej żywicy maleje gwałtownie przy wyższym stężeniu kwasu azotowego(V): dla Au z 97% na 54%, a dla Rh z 74% na 41%; natomiast uzysk sorpcji platyny i palladu zmniejsza się nieznacznie: dla Pt z 99% na 84%, a dla Pd z 99% na 94%. Może być to spowodowane żelową formą żywicy Puromet MTS9850. Jonity tego typu, narażone na działanie stężonego kwasu azotowego(V), szybciej ulegają degradacji. Niska sorpcja może być spowodowana także powstawaniem kompleksów azotanowych, które nie są sorbowane przez żywicę. Kompleksy i jony azotanowe innych metali mogą być także w wybranych przypadkach jonami konkurencyjnymi [102,148].

Dodatkowo, bardzo kwaśne środowisko utleniające nie jest odpowiednie dla wielu żywic ze względu na możliwość utlenienia grup funkcyjnych.

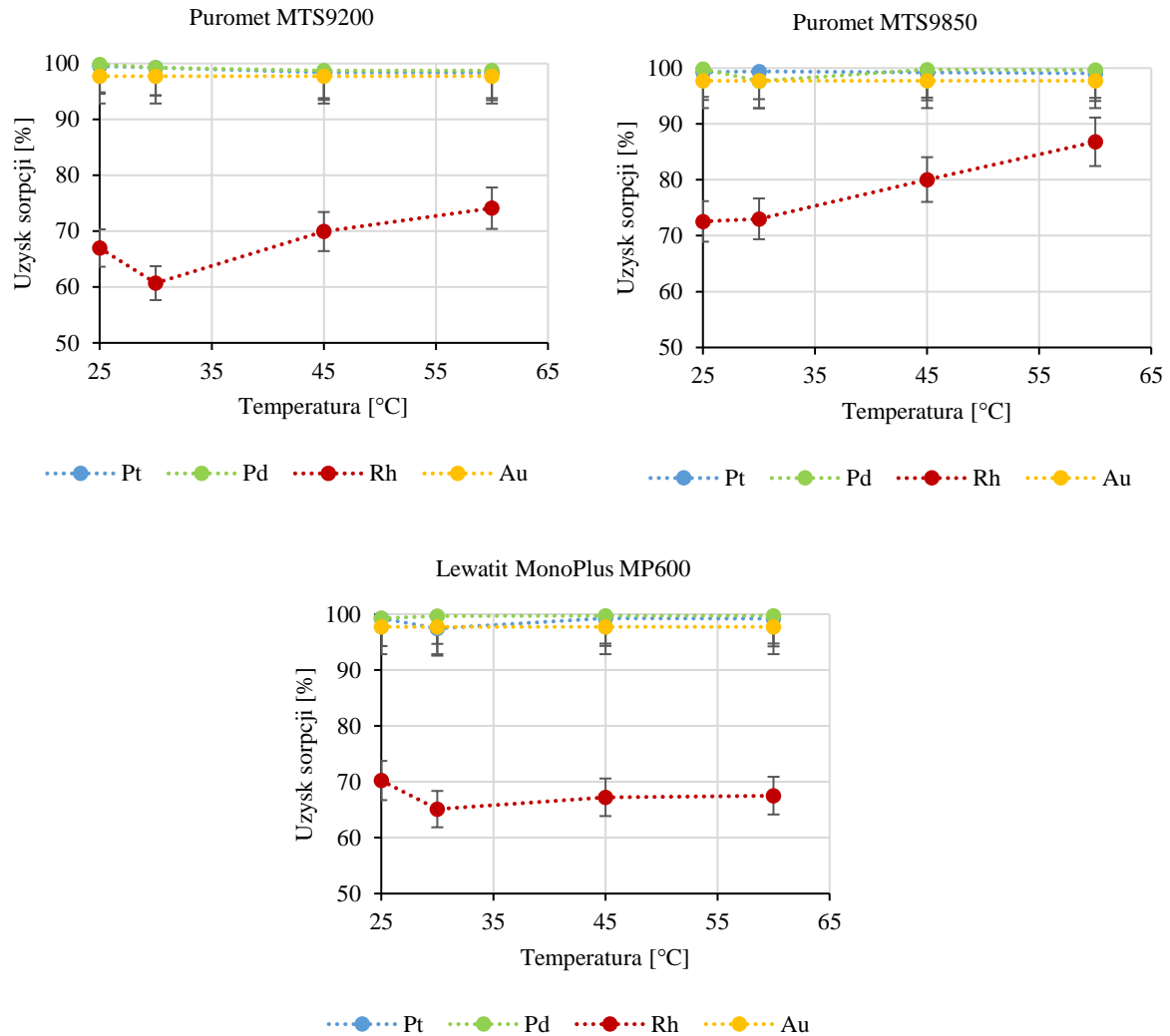
Z wykresów umieszczonych na **rysunku 32** można wnioskować, że jedyna żywica, która może być zastosowana do roztworów zawierających wysokie stężenie kwasu azotowego(V) to Puromet MTS9200.

Wyniki badań wpływu temperatury roztworu technologicznego na przebieg procesu sorpcji umieszczono w **tabeli 21** i na **rysunku 33**.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 21 - Wyniki badań wpływu temperatury roztworu technologicznego na przebieg sorpcji metali

	Temperatura [°C]	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]				Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]				Uzysk sorpcji [%]			
		Roztwór	Żywica	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
Puromet MTS9200	25	48	5,1	67,4	60,1	21,5	4,4	0,3	0,1	7,1	0,1	99,6	99,8	67,0	97,7
	30	46	5,1					0,5	0,4	8,5	0,1	99,3	99,3	60,7	97,7
	45	47	5,1					1,1	0,8	6,5	0,1	98,4	98,7	69,9	97,7
	60	47	5,2					1,1	0,8	5,6	0,1	98,3	98,7	74,1	97,7
Puromet MTS9850	25	4,9	5,2	67,4	60,1	21,5	4,4	0,5	0,1	5,9	0,1	99,3	99,8	72,6	97,7
	30	49	4,4					0,4	1,4	5,8	0,1	99,4	97,7	73,0	97,7
	45	46	5,2					0,5	0,2	4,3	0,1	99,2	99,7	80,1	97,7
	60	46	5,3					0,6	0,2	2,8	0,1	99,1	99,7	86,8	97,7
Lewatit MonoPlus MP600	25	48	5,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,5	0,1	6,4	0,1	99,3	99,8	70,2	97,7
	30	47	5,0					1,7	0,2	7,5	0,1	97,4	99,7	65,1	97,7
	45	47	5,2					0,5	0,2	7,0	0,1	99,3	99,7	67,2	97,7
	60	47	5,2					0,5	0,2	7,0	0,1	99,2	99,7	67,5	97,7



Rysunek 33 – Zależność uzysku sorpcji metali od temperatury roztworu technologicznego

Na podstawie analizy danych umieszczonych na wykresach na **rysunku 33** widoczne jest, że uzysk sorpcji platyny, palladu i złota niewiele się zmienia ze wzrostem temperatury roztworu technologicznego, niezależnie jaki jonit był wykorzystany w badaniach. W przypadku żywicy Puromet MTS9200 i Puromet MTS9850 uzysk sorpcji rodu 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 rodu, jednak trzeba zwrócić uwagę, iż żywice jonowymienne łatwiej i szybciej się kruszą i ulegają zniszczeniu w podwyższonych temperaturach. Warto zwrócić uwagę, że wzrost temperatury osłabia stabilność kompleksów chlorkowych metali szlachetnych, zwiększając ryzyko ich hydrolizy [149]. W takich warunkach rod jest bardziej odporny na zmiany temperatury, jako że w roztworach chlorkowych często zamiast jego chlorokompleksów można zaobserwować różne formy akwachlorokompleksów, które nie mogą ulec dalszemu uwodnieniu [147,150,151]. Dlatego, wraz ze wzrostem temperatury, stabilne chlorokompleksy Pt, Pd i Au

mogą ulec hydrolizie, co jednocześnie zmniejsza ich powinowactwo do żywic. W tym momencie akwachlorokompleksy rodu mogą być sorbowane z większym uzyskiem sorpcji.

Wyniki badań wpływu różnych stężeń tiomocznika i kwasu chlorowodorowego na przebieg procesu elucji umieszczono w **tabeli 22**.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 22 - Wyniki badań wpływu stężenia eluentów na przebieg procesu elucji metali, gdzie: TU – tiomocznik

	Stężenie [mol/dm ³]		Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w żywicy [mg/dm ³]				Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]				Uzysk elucji [%]			
	TU	HCl	Żywica	Roztwór	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
Puromet MTS9200	1,0	0,0	5,1	48,0	982,5	880,2	125,2	63,3	16,9	31,5	0,1	5,5	17,2	35,8	0,8	86,9
	2,0	2,0	5,0	47,0					71,0	80,7	3,0	5,7	72,3	91,7	24,0	90,0
	1,0	1,0	5,1	48,0					63,2	78,9	1,9	5,3	64,3	89,6	15,2	83,7
	2,0	1,0	5,0	48,0					68,7	81,5	2,2	6,3	69,9	92,6	17,6	99,5
	0,5	1,0	5,0	48,0					58,0	74,9	1,4	4,8	59,0	85,1	11,2	75,8
	0,5	0,5	5,2	48,0					50,4	67,3	0,8	5,0	51,3	76,5	6,4	79,0
Puromet MTS9850	1,0	0,0	5,0	48,0	950,8	854,4	161,6	61,4	37,2	85,4	0,1	6,1	39,1	99,9	0,6	99,4
	2,0	2,0	4,8	48,0					32,1	81,4	0,1	5,2	33,8	95,3	0,6	84,7
	1,0	1,0	4,9	49,0					33,2	81,9	0,1	5,5	34,9	95,9	0,6	89,6
	2,0	1,0	5,0	48,0					37,0	85,4	0,1	5,9	38,9	99,9	0,6	96,1
	0,5	1,0	5,0	48,0					32,8	85,4	0,1	5,7	34,5	99,9	0,6	92,9
	0,5	0,5	5,0	49,0					32,6	83,6	0,1	5,6	34,3	97,9	0,6	91,2
Lewatit MonoPlus MP600	1,0	0,0	5,0	48,0	949,9	850,6	177,7	61,1	82,3	75,5	1,2	5,6	86,6	88,8	6,8	91,7
	2,0	2,0	5,1	48,0					79,4	72,6	4,2	4,6	83,6	85,3	23,6	75,3
	1,0	1,0	5,1	48,0					67,9	71,7	2,7	3,7	71,5	84,3	15,2	60,6
	2,0	1,0	5,2	48,0					80,9	73,5	3,5	5,0	85,2	86,4	19,7	81,9
	0,5	1,0	5,0	48,0					75,2	67,4	2,0	3,5	79,2	79,2	11,3	57,3
	0,5	0,5	5,1	49,0					78,4	71,7	1,9	4,1	82,5	84,3	10,7	67,1

Na podstawie danych umieszczonych w **tabeli 22**, można wnioskować, że elucja rodu z badanych żywic jonowymiennych z zastosowaniem tiomocznika w kwasie chlorowodorowym nie jest praktycznie możliwa, gdyż najwyższy uzysk elucji rodu jaki otrzymano to 24,0%. Wyniki wskazują, że utrudniona jest również elucja platyny z żywicy Puromet MTS9850, bowiem maksymalny uzysk elucji wynosi 39,1%. Żywica ta może więc być zastosowana do rozdzielania palladu i złota od platyny i rodu poprzez selektywną elucję. Analizując wyniki elucji metali z żywic za pomocą eluentów o różnych stężeniach tiomocznika i kwasu chlorowodorowego, można wnioskować, że najbardziej wydajnym eluentem jest roztwór 2 mol/dm³ tiomocznika w 1 mol/dm³ HCl, jako że za pomocą tego roztworu uzyskano najwyższe uzyski elucji każdego badanego metalu szlachetnego z każdej testowanej żywicy..

W **tabeli 23** przedstawione są wyniki elucji z wykorzystaniem różnych objętości eluentu (roztworu 2 mol/dm³ tiomocznika w 1 mol/dm³ HCl).

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 23 - Wyniki badań wpływu różnych stosunków objętościowych żywicy do eluentu na przebieg procesu elucji metali

	V _r :V _s	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w żywicy [mg/dm ³]				Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]				Uzysk elucji [%]			
		Żywicy	Roztworu	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
Puromet MTS9200	1:5	4,0	19,0	982,5	880,2	125,2	63,3	134,0	161,0	3,4	11,2	68,2	91,5	13,6	88,5
	1:10	5,0	48,0					68,7	81,5	2,2	6,3	69,9	92,6	17,6	99,5
	1:20	4,0	78,0					37,5	45,0	1,1	3,5	76,3	99,9	17,6	99,9
Puromet MTS9850	1:5	4,0	19,0	950,8	854,4	161,6	61,4	59,3	167	0,1	8,2	31,2	97,7	0,3	66,8
	1:10	5,0	48,0					37,0	85,4	0,1	5,9	38,9	99,9	0,6	96,1
	1:20	4,0	78,0					18,9	43,4	0,1	3,0	39,8	99,9	1,2	97,8
Lewatit MonoPlus MP600	1:5	4,2	18,0	949,9	850,6	177,7	61,1	144,0	136,0	4,7	7,9	75,8	79,9	13,2	64,7
	1:10	5,0	48,0					80,9	73,5	3,5	5,0	85,2	86,4	19,7	81,9
	1:20	4,0	77,0					43,1	39,6	2,0	2,8	90,7	93,1	22,5	91,7

Analiza wyników z **tabeli 23** wskazuje, że wraz ze zwiększeniem objętości roztworu eluentu wzrasta uzysk elucji metali szlachetnych. Największą zmianę zaobserwowano w przypadku złota, gdzie uzysk elucji wzrasta z 88,5% do 99,9% dla Puromet MTS9200, z 66,8% do 97,8% dla Puromet MTS9850 oraz z 64,7% do 91,7% dla Lewatit MonoPlus MP600. Do badań w warunkach dynamicznych wybrano stosunek objętościowy $V_r:V_e = 1:10$, jako że uzyski elucji były niewiele mniejsze niż w przypadku zastosowania $V_r:V_e = 1:20$, a z punktu widzenia kosztów procesu stosowanie mniejszej objętości eluentu jest bardziej korzystne. Ponadto, otrzymuje się eluat o większym stężeniu metali szlachetnych, który jest lepszym materiałem do dalszego przerobu.

W **tabeli 24** i na **rysunku 34** przedstawiono wyniki badań pięciu cykli sorpcji i elucji.

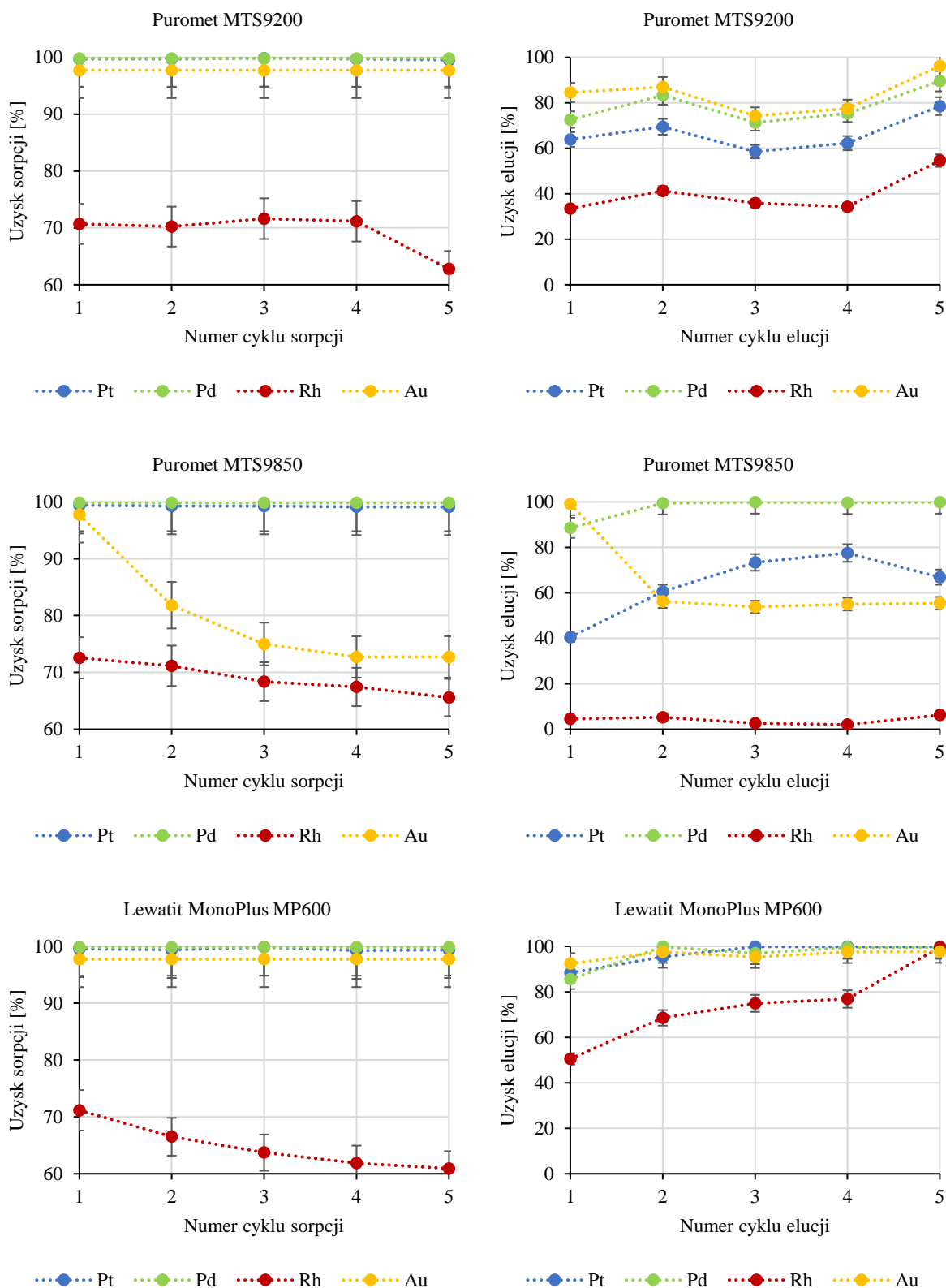
Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 24 - Wyniki badań pięciu cykli sorpcji–elucji w warunkach statycznych, gdzie S to sorpcja, E to elucja

1	2	3	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w roztworze/żywicy [mg/dm ³]				Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]				Uzysk [%]			
			Żywicy	Roztworu	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
Puromet MTS9200	I	S	47,5	5,2	67,4	60,1	21,5	4,4	0,2	0,1	6,3	0,1	99,7	99,8	70,7	97,7
		E	46,0	5,2	646,3	577,0	149,2	41,4	41,3	41,9	5,0	3,5	63,9	72,6	33,5	84,6
	II	S	48,0	5,2	67,4	60,1	21,5	4,4	0,2	0,1	6,4	0,1	99,7	99,8	70,2	97,7
		E	47,0	5,1	646,2	577,0	147,7	41,4	44,9	48,1	6,1	3,6	69,5	83,4	41,3	87,0
	III	S	46,0	5,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,1	0,1	6,1	0,1	99,9	99,8	71,6	97,7
		E	46,0	4,9	673,1	600,1	158,9	43,1	39,4	42,8	5,7	3,2	58,5	71,3	35,9	74,3
	IV	S	47,0	4,8	67,4	60,1	21,5	4,4	0,2	0,1	6,2	0,1	99,7	99,8	71,2	97,7
		E	45,0	4,8	700,1	625,1	163,3	44,9	43,6	47,1	5,6	3,7	62,3	75,4	34,3	82,5
	V	S	48,0	4,6	67,4	60,1	21,5	4,4	0,3	0,1	8,0	0,1	99,6	99,8	62,8	97,7
		E	46,0	4,5	729,5	652,2	150,2	46,8	57,3	58,4	8,2	4,5	78,5	89,5	54,6	96,2

Goc K.: BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Puromet MTS9850	I	S	48,0	5,2	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	5,9	0,1	99,4	99,8	72,6	97,7
		E	48,0	5,2	644,4	577,0	152,3	41,4	26,1	51,1	0,7	4,1	40,5	88,6	4,6	99,1
	II	S	48,0	5,1	67,4	60,1	21,5	4,4	0,5	0,1	6,2	0,8	99,3	99,8	71,2	81,8
		E	47,0	5,2	656,1	588,3	152,4	35,6	39,7	58,5	0,8	2,0	60,5	99,4	5,2	56,2
	III	S	48,0	5,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,5	0,1	6,8	1,1	99,3	99,8	68,4	75,0
		E	47,0	5,1	669,2	600,0	149,7	33,4	49,1	59,9	0,4	1,8	73,4	99,8	2,7	53,8
	IV	S	47,0	5,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,6	0,1	7,0	1,2	99,1	99,8	67,4	72,7
		E	47,0	5,1	668,4	600,1	149,2	32,7	51,8	59,8	0,3	1,8	77,5	99,7	2,0	55,0
	V	S	48,0	5,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,6	0,1	7,4	1,2	99,1	99,8	65,6	72,7
		E	47,0	5,0	668,2	600,0	144,0	32,5	44,7	59,9	0,9	1,8	66,9	99,8	6,3	55,4
Lewatit MonoPlus MP600	I	S	48,0	5,1	67,4	60,1	21,5	4,4	0,3	0,1	6,2	0,1	99,6	99,8	71,2	97,7
		E	46,0	5,2	658,0	588,3	152,4	42,2	58,1	50,3	7,7	3,9	88,3	85,5	50,5	92,4
	II	S	48,0	5,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	7,2	0,1	99,4	99,8	66,5	97,7
		E	47,0	5,2	670,2	600,0	145,9	43,0	63,9	59,9	10,0	4,2	95,4	99,8	68,5	97,6
	III	S	48,0	5,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	7,8	0,1	99,4	99,8	63,7	97,7
		E	48,0	5,1	670,2	600,0	140,1	43,0	66,9	58,2	10,5	4,1	99,8	97,0	74,9	95,3
	IV	S	47,0	5,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,5	0,1	8,2	0,1	99,3	99,8	61,9	97,7
		E	47,0	5,2	669,3	600,1	137,9	43,1	66,8	59,7	10,6	4,2	99,8	99,5	76,9	97,5
	V	S	49,0	5,0	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	8,4	0,1	99,4	99,8	60,9	97,7
		E	47,0	5,2	670,1	600,0	132,7	43,0	66,9	59,8	13,2	4,2	99,8	99,7	99,5	97,6



Rysunek 34 – Zależność uzysku sorpcji metali od liczby cykli sorpcji i elucji w warunkach statycznych

Jak widoczne jest na wykresach umieszczonych na **rysunku 34** uzyski i sorpcji i elucji zmieniają się z numerem cyklu. W przypadku Puromet MTS9200 uzysk sorpcji Pt, Pd i Au utrzymuje się na tym samym poziomie, a uzysk sorpcji Rh spada dopiero po czwartym cyklu

(z 71% na 63%). Uzyski elucji z zastosowaniem tej żywicy przez pierwsze cztery cykle również są na tym samym poziomie i zaczynają dopiero rosnać po czwartym cyklu, w każdym przypadku o około 10%. Dla Puromet MTS9850 najbardziej widoczny jest spadek uzysku sorpcji złota po pierwszym cyklu z 97,7% do 72,7%. Uzysk sorpcji rodu również maleje z 72,6% do 65,6%. Natomiast uzysk elucji platyny z zastosowaniem tej żywicy rośnie z każdym kolejnym przepracowanym cyklem (z 40,5% do 77,5%). Możliwe, że żywica wymaga wstępnego przepracowania, aby zwiększyć uzysk elucji Pt i Pd. Gwałtownie spada natomiast uzysk elucji złota z 99,1% do 56,2%. Uzyski sorpcji Pt, Pd i Au nie zmieniają się z kolejnymi cyklami w przypadku zastosowania Lewatit MonoPlus MP600. Widoczny jest tylko spadek uzysku sorpcji rodu z 71,2% do 60,9%. Odwrotnie jest w przypadku elucji, gdzie uzyski elucji każdego metalu szlachetnego rosną z każdym kolejnym cyklem stosując tę żywicę jonowymienną i osiągają wynik ponad 97% po piątym cyklu. Może to oznaczać, że proces elucji żywicy jonowymiennej Lewatit MonoPlus MP600 stabilizuje się po przeprowadzeniu pięciu cykli sorpcji-elucji.

W trakcie pięciu cykli sorpcji-elucji nie zaobserwowano żadnych widocznych zmian w kształcie i strukturze badanych żywic jonowymiennych.

5.3. Posumowanie

Powyższe badania umożliwiły wyznaczenie parametrów procesu w warunkach statycznych z wykorzystaniem żywic wybranych po badaniach wstępnych. Dzięki badaniom statycznym określono i wybrano następujące parametry sorpcji:

- **stosunek fazy stałej do fazy ciekłej** – 1:10 (osiągnięte uzyski sorpcji wynoszą dla: Puromet MTS9200 – Pt 99,5%, Pd 99,7%, Rh 52,5%, Au 97,7%, Puromet MTS9850 – Pt 99,0%, Pd 99,6%, Rh 62,2%, Au 97,7%, Lewatit MonoPlus MP600 – Pt 99,4%, Pd 99,7%, Rh 68,1%, Au 97,7%);
- **stężenie metali szlachetnych** – w badanym zakresie nie wpływa nie przebieg procesu sorpcji;
- **obecność innych pierwiastków w roztworze** – zwiększenie stężenia miedzi w roztworze technologicznym powoduje, że sorpcja miedzi staje się konkurencyjnym procesem w stosunku do sorpcji metali szlachetnych w przypadku zastosowania Puromet MTS9200 (przy stężeniu miedzi 482,9 mg/dm³, osiągnięte uzyski sorpcji wynoszą odpowiednio: Pt 99,7%, Pd 99,6%, Rh 47,8%, Au 97,7%, Cu 19,1%); zwiększenie stężenia cynku w roztworze technologicznym powoduje, że sorpcja cynku staje się konkurencyjnym

procesem w stosunku do sorpcji metali szlachetnych w przypadku zastosowania Lewatit MonoPlus MP600 (przy stężeniu cynku $311,7 \text{ mg/dm}^3$, osiągnięte uzyski sorpcji wynoszą odpowiednio: Pt 99,3%, Pd 99,7%, Rh 61,1%, Au 97,7%, Zn 18,2%);

- **występowanie i rodzaj modyfikacji żywic** – żywicę Puromet MTS9200 stosowaną w warunkach statycznych można impregnować Aliquatem 336 i w ten sposób zmniejszyć uzysk sorpcji miedzi (z 62,7% na 37,7%, utrzymując uzyski sorpcji metali szlachetnych na poziomie: Pt 99,0%, Pd 99,8%, Rh 71,2%, Au 97,7%);
- **stężenie kwasu azotowego(V)** – żywica Puromet MTS9850 nie jest zalecana do sorpcji w roztworach o wysokim stężeniu kwasu azotowego(V) (przy stężeniu HNO_3 150 g/dm^3 , osiągnięte uzyski sorpcji wynoszą: Pt 84,9%, Pd 94,2%, Rh 41,4%, Au 54,5%);
- **odczyn pH roztworu** – żywica Puromet MTS9850 nie jest zalecana do sorpcji w roztworach o $\text{pH} > 5$ (przy $\text{pH} 6$, osiągnięte uzyski sorpcji wynoszą odpowiednio: Pt 98,9%, Pd 99,6%, Rh 72,2%, Au 97,7%), aby zwiększyć uzysk sorpcji rodu powinna być stosowana żywica Lewatit MonoPlus MP600 (przy $\text{pH} 7$, osiągnięte uzyski sorpcji wynoszą: Pt 99,3%, Pd 99,1%, Rh 97,5%, Au 97,7%);
- **temperatura** – w badanym zakresie nie wpływa na przebieg procesu sorpcji;
- **eluent możliwy do zastosowania – roztwór 2 mol/dm^3 tiomocznika w 1 mol/dm^3 kwasie chlorowodorowym** w stosunku objętościowym żywicy do roztworu eluentu **1:10** (osiągnięte uzyski elucji wynoszą dla: Puromet MTS9200 – Pt 69,9%, Pd 92,6%, Rh 17,6%, Au 99,5%, Puromet MTS9850 – Pt 38,9%, Pd 99,9%, Rh 0,6%, Au 96,1%, Lewatit MonoPlus MP600 – Pt 85,2%, Pd 86,4%, Rh 19,7%, Au 81,9%).

Wyniki umieszczono w **Rozdziale 9 (Tabele 67 i 69)**.

6. Badania sorpcji w warunkach dynamicznych

Następnym elementem badań w ramach projektu doktorskiego było przeprowadzenie rozszerzonych eksperymentów w warunkach dynamicznych, które umożliwiły potwierdzenie rezultatów uzyskanych w warunkach statycznych oraz wyznaczenie parametrów procesu w warunkach dynamicznych.

6.1. Metodyka prowadzenia badań

6.1.1. Badania wpływu czasu kontaktu na przebieg procesu sorpcji

Wykonano eksperymenty, mające na celu określenie wpływu czasu kontaktu roztworu technologicznego ze złożem na przebieg procesu sorpcji.

W tym celu bazowy roztwór technologiczny ($V_s = 50 \text{ cm}^3$) przepuszczano przez złożo kondycjonowanego jonitu umieszczone w kolumnie ($V_r = 5 \text{ cm}^3$), przy stosunku faz $V_r:V_s = 1:10$, zachowując określone czasy kontaktu ($t_{\text{kontaktu}} = 5, 10, 15, 30$ i 60 min, które odpowiadają prędkościom przepływu równym $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $3,33 \text{ cm}^3/\text{min}$, $1,67 \text{ cm}^3/\text{min}$ i $0,83 \text{ cm}^3/\text{min}$). Po zadany czasie żywicy wyjmowano z kolumny, mierzono objętości roztworu i żywicy, a w roztworze oznaczano stężenie platyny, palladu, rodu i złota, a także miedzi i cynku w wybranych próbkach.

6.1.2. Badania wpływu wysokości złoża na przebieg procesu sorpcji

Wykonano eksperymenty mające na celu określenie wpływu geometrii złoża (stosunku wysokości złoża – h – do średnicy wewnętrznej kolumny – d) na przebieg procesu sorpcji.

Bazowy roztwór technologiczny przepuszczano przez złożo kondycjonowanego jonitu, umieszczone w kolumnie przy stosunku $V_r:V_s = 1:10$, zachowując czas kontaktu równy 5 min (co odpowiada objętościowej prędkości przepływu $10 \text{ cm}^3/\text{min}$). Wysokość złoża zmieniano przez wprowadzanie do kolumny różnych objętości żywicy ($V_r = 5; 7,5; 10; 15$ i 20 cm^3). Proporcjonalnie do wzrastających objętości złoża zwiększano ilości roztworu, przepuszczanego przez kolumnę ($V_s = 50, 75, 100, 150$ i 200 cm^3). Po zadany czasie żywicy wyjmowano z kolumny, mierzono objętości roztworu i żywicy, a w roztworze oznaczano stężenie platyny, palladu, rodu i złota.

6.1.3. Badania wpływu stężenia kwasu azotowego(V) na przebieg procesu sorpcji

Wykonano eksperymenty mające na celu określenie wpływu stężenia kwasu azotowego(V) w nadawie na przebieg procesu sorpcji w warunkach dynamicznych.

Początkowe stężenie HNO_3 w roztworze technologicznym wynosiło $0,52 \text{ g/dm}^3$. Odmierzoną objętość stężonego kwasu azotowego(V) zmieszano z nierozcieńczonym roztworem technologicznym, a następnie uzupełniono wodą do odpowiedniej objętości, uzyskując roztwór zawierający zadaną ilość metali szlachetnych i kwasu azotowego(V). Badany zakres stężeń HNO_3 umieszczono w **tabeli 27**. Następnie roztwór technologiczny ($V_s = 50 \text{ cm}^3$), przepuszczano przez złożę kondycjonowanego jonitu umieszczone w kolumnie ($V_r = 5 \text{ cm}^3$), przy stosunku $V_r:V_s = 1:10$, zachowując czas kontaktu równy 5 min (prędkość przepływu = $10 \text{ cm}^3/\text{min}$). Po zadanym czasie żywicę wyjmowano z kolumny, mierzono objętości roztworu i żywicy, a w roztworze oznaczano stężenie platyny, palladu, rodu i złota.

6.1.4. Badania wpływu stężenia miedzi na przebieg procesu sorpcji

Wykonano eksperymenty mające na celu określenie wpływu stężenia miedzi w nadawie na przebieg procesu sorpcji w warunkach dynamicznych.

Odważoną (obliczoną teoretycznie) masę chlorku miedzi(II) rozpuszczono w roztworze technologicznym, uzyskując docelowy roztwór zawierający odpowiednie stężenie metali szlachetnych i miedzi. Badany zakres stężeń Cu(II) umieszczono w **tabeli 28**. Następnie roztwór technologiczny ($V_s = 50 \text{ cm}^3$) przepuszczano przez złożę kondycjonowanego jonitu umieszczone w kolumnie ($V_r = 5 \text{ cm}^3$), przy stosunku $V_r:V_s = 1:10$, zachowując czas kontaktu równy 5 min (prędkość przepływu = $10 \text{ cm}^3/\text{min}$). Po zadanym czasie żywicę wyjmowano z kolumny, mierzono objętości roztworu i żywicy, a w roztworze oznaczano stężenie platyny, palladu, rodu i złota, a także miedzi.

6.1.5. Badania wpływu stężenia cynku na przebieg procesu sorpcji

Wykonano eksperymenty mające na celu określenie wpływu stężenia cynku w nadawie na przebieg procesu sorpcji w warunkach dynamicznych.

Wyliczoną teoretyczną masę tlenku cynku(II) rozpuszczono w roztworze technologicznym, uzyskując docelowy roztwór zawierający zadane stężenie metali szlachetnych i cynku. Badany zakres stężeń Zn(II) umieszczono w **tabeli 29**. Następnie roztwór

technologiczny ($V_s = 50 \text{ cm}^3$) przepuszczano przez złożę kondycjonowanego jonitu, umieszczone w kolumnie ($V_r = 5 \text{ cm}^3$), przy stosunku $V_r:V_s = 1:10$, zachowując czas kontaktu równy 5 min (prędkość przepływu = $10 \text{ cm}^3/\text{min}$). Po zadany czasie żywice wyjmowano z kolumny, mierzono objętości roztworu i żywicy, a w roztworze oznaczano stężenie platyny, palladu, rodu i złota, a także cynku.

6.1.6. Badania wpływu pH roztworu technologicznego na przebieg procesu sorpcji

Wykonano eksperymenty mające na celu określenie wpływu odczynu pH nadawy na przebieg procesu sorpcji w warunkach dynamicznych.

Aby osiągnąć odpowiednie pH, do roztworu technologicznego dodawano stały NaOH, do momentu aż pH-metr wskazał odpowiednią wartość. Badany zakres odczynu pH nadawy umieszczono w **tabeli 30**. Następnie tak przygotowany roztwór technologiczny ($V_s = 50 \text{ cm}^3$) przepuszczano przez złożę kondycjonowanego jonitu umieszczone w kolumnie ($V_r = 5 \text{ cm}^3$), przy stosunku $V_r:V_s = 1:10$, zachowując czas kontaktu równy 5 min (prędkość przepływu = $10 \text{ cm}^3/\text{min}$). Po zadany czasie żywice wyjmowano z kolumny, mierzono objętości roztworu i żywicy, a w roztworze oznaczano stężenie platyny, palladu, rodu i złota.

6.1.7. Badania wpływu czasu kontaktu eluentu ze złożem na przebieg procesu elucji

Wykonano eksperymenty mające na celu określenie wpływu czasu kontaktu roztworu eluentu ze złożem (prędkości przepływu roztworu eluentu przez złożę) na przebieg procesu elucji w warunkach dynamicznych.

W tym celu wybrany we wcześniejszych badaniach roztwór $2 \text{ mol}/\text{dm}^3$ tiomocznika w $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ kwasie chlorowodorowym ($V_s = 50 \text{ cm}^3$) przepuszczano przez złożę jonitu (po procesie sorpcji) o objętości $V_r = 5 \text{ cm}^3$ umieszczone w kolumnie i przy stosunku faz $V_r:V_s = 1:10$, zachowując określone czasy kontaktu ($t_{\text{kontaktu}} = 5, 10, 15, 30$ i 60 min, odpowiadające prędkościom przepływu równym $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, $5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $3,33 \text{ cm}^3/\text{min}$, $1,67 \text{ cm}^3/\text{min}$ i $0,83 \text{ cm}^3/\text{min}$). Po zadany czasie żywice wyjmowano z kolumny, mierzono objętości roztworu i żywicy, a w roztworze oznaczano stężenie platyny, palladu, rodu i złota.

6.1.8. Badania wielokrotności cykli sorpcji-elucji

Wykonano także eksperymenty mające na celu określenie wpływu liczby cykli na przebieg procesu sorpcji i elucji oraz stabilność wybranych żywic.

Wykonano po sobie na przemian pięć cykli sorpcji ($V_r = 5 \text{ cm}^3$, $V_s = 50 \text{ cm}^3$, $t_{\text{kontakt}} = 5 \text{ min}$ – prędkość przepływu = $10 \text{ cm}^3/\text{min}$) i elucji ($V_s = 50 \text{ cm}^3$ 2 mol/dm³ tiomocznika w 1 mol/dm³ kwasie chlorowodorowym, $t_{\text{kontakt}} = 5 \text{ min}$ – prędkość przepływu = $10 \text{ cm}^3/\text{min}$). Pomiędzy procesami sorpcji i elucji złożę w kolumnie przemywano wodą demineralizowaną do osiągnięcia pH wycieku około 4. Po ostatnim cyklu żywicę wyjmowano z kolumny i mierzono jej objętość. W roztworach oznaczano stężenie platyny, palladu, rodu i złota.

6.1.9. Próby przeprowadzenia ciągłej sorpcji

Wykonano eksperymenty mające na celu wyznaczenie pojemności roboczej i pojemności całkowitej żywic jonowymiennych.

W tym celu przez 5 cm^3 kondycjonowanego złoża umieszczonego w kolumnie przepuszczano roztwór technologiczny tak, aby czas kontaktu roztworu ze złożem wynosił 5 min (prędkość przepływu = $10 \text{ cm}^3/\text{min}$). Próby te wykonywano przez cały dzień, następnie na noc pozostawiano złożę w wodzie po uprzednim jego przemyciu do pH wycieku około 4 i w kolejnym dniu kontynuowano proces sorpcji. Próbkę roztworu posorpcyjnego pobierano co 20 objętości złożowych (OZ) i analizowano na zawartość platyny, palladu, rodu i złota.

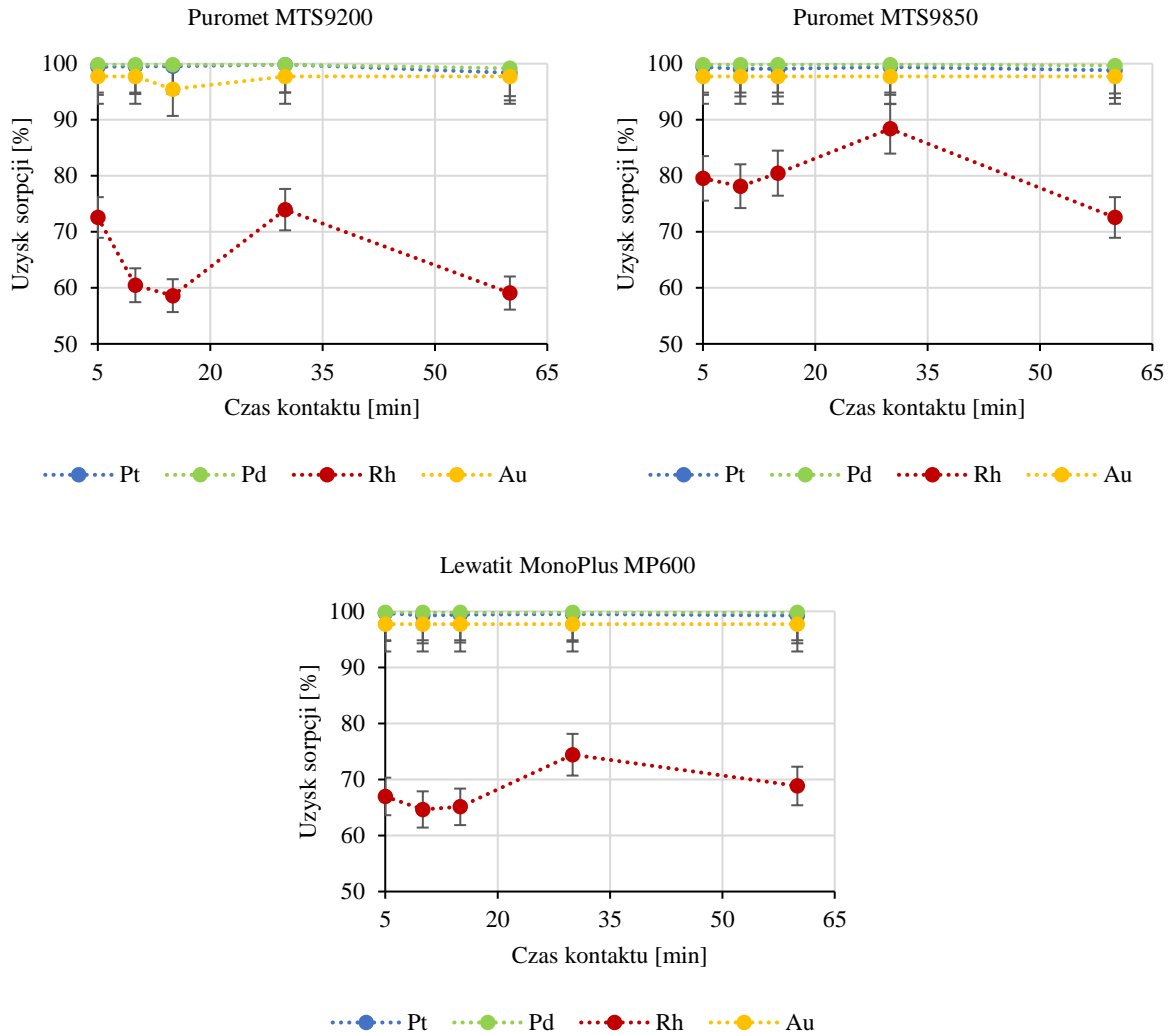
6.2. Omówienie wyników badań

W tabeli 25 i na rysunku 35 przedstawiono wyniki badań wpływu czasu kontaktu roztworu technologicznego ze złożem (prędkości przepływu nadawy przez złożę) na przebieg procesu sorpcji.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 25 - Wyniki badań wpływu czasu kontaktu roztworu technologicznego ze złożem na przebieg procesu sorpcji metali, gdzie „-” oznacza brak wyniku analizy

	Czas kontaktu [min]	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]						Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]						Uzysk sorpcji [%]					
		Żywicy	Roztworu	Pt	Pd	Rh	Au	Cu	Zn	Pt	Pd	Rh	Au	Cu	Zn	Pt	Pd	Rh	Au	Cu	Zn
Puromet MTS9200	5	5,2	50	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	15,9	0,4	0,1	5,9	0,1	22,8	14,0	99,4	99,8	72,6	97,7	5,4	11,9
	10	5,2	50							0,3	0,1	8,5	0,1	-	-	99,6	99,8	60,5	97,7	-	-
	15	5,2	53							0,3	0,1	8,9	0,2	-	-	99,6	99,8	58,6	95,5	-	-
	30	5,0	48							0,1	0,1	5,6	0,1	-	-	99,9	99,8	74,0	97,7	-	-
	60	4,9	52							1,1	0,5	8,8	0,1	8,8	19,3	98,4	99,2	59,1	97,7	63,5	0,0
Puromet MTS9850	5	5,3	51	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	15,9	0,4	0,1	4,4	0,1	22,7	15,4	99,4	99,8	79,5	97,7	5,8	3,1
	10	5,4	54							0,6	0,1	4,7	0,1	-	-	99,1	99,8	78,1	97,7	-	-
	15	5,2	51							0,6	0,1	4,2	0,1	-	-	99,1	99,8	80,5	97,7	-	-
	30	5,4	52							0,4	0,1	2,5	0,1	-	-	99,4	99,8	88,4	97,7	-	-
	60	5,1	53							0,8	0,2	5,9	0,1	30,2	19,8	98,8	99,7	72,6	97,7	0,0	0,0
Lewatit Mono Plus MP600	5	5,0	54	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	15,9	0,2	0,1	7,1	0,1	13,5	14,2	99,7	99,8	67,0	97,7	44,0	10,7
	10	5,1	52							0,5	0,1	7,6	0,1	-	-	99,3	99,8	64,7	97,7	-	-
	15	5,2	56							0,4	0,1	7,5	0,1	-	-	99,4	99,8	65,1	97,7	-	-
	30	5,1	50							0,3	0,1	5,5	0,1	-	-	99,6	99,8	74,4	97,7	-	-
	60	5	52							0,5	0,1	6,7	0,1	29,5	16,8	99,3	99,8	68,8	97,7	0,0	0,0



Rysunek 35 – Wykres zależności uzysku sorpcji metali od czasu kontaktu roztworu technologicznego ze złożem

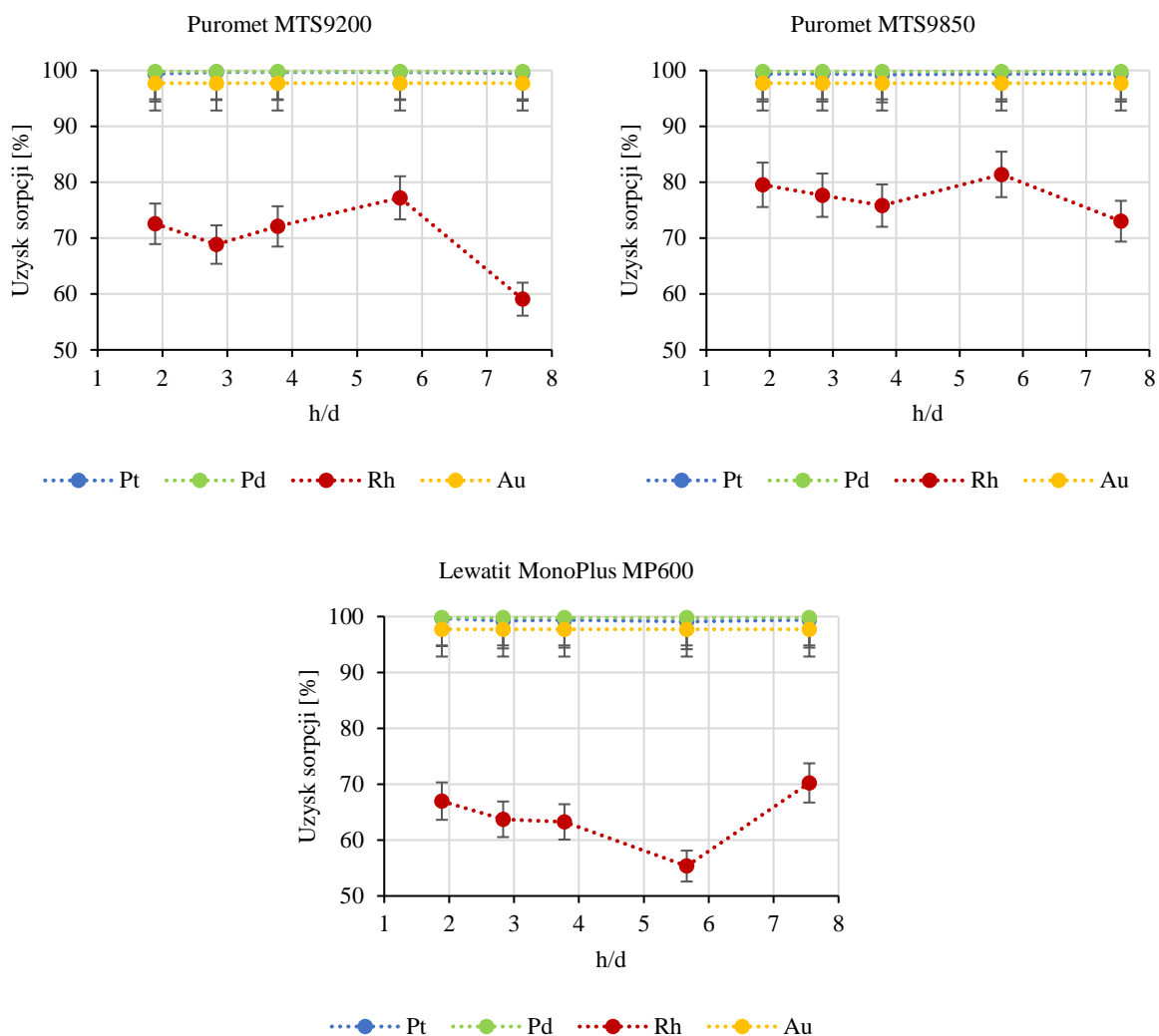
Analiza wyników umieszczonych w **tabeli 25** i na **rysunku 35** pokazuje, że uzysk platyny, palladu i złota nie zmienia się ze zwiększeniem czasu kontaktu roztworu technologicznego ze złożem. Natomiast uzyski sorpcji rodu dla wszystkich testowanych żywic były wyraźnie mniejsze w miarę zwiększania czasu kontaktu roztworu technologicznego ze złożem. W przypadku jonitu Puromet MTS9200 uzyski sorpcji rodu zawierały się w przedziale 58,6-74,0%, w przypadku jonitu Puromet MTS9850 zmieniały się od 72,6 do 88,4%, a dla jonitu Lewatit MonoPlus MP600 osiągnęły wartości pomiędzy 64,7 i 74,4%. Stwierdzone różnice w uzyskach sorpcji rodu wynikają w rzeczywistości z niepewności pomiarowych (niskie stężenie wpływa na małą dokładność oznaczeń) niż różnych stosowanych czasów kontaktu roztworu ze złożem. Ponieważ dla większości metali (Pt, Pd, Au) niezależnie od zastosowanej żywicy, już przy pięciominutowym czasie kontaktu otrzymywano uzyski >97%, zdecydowano, że właśnie taki czas kontaktu będzie stosowany w dalszych badaniach w warunkach dynamicznych.

W **tabeli 26** i na **rysunku 36** przedstawiono wyniki badań wpływu stosunku h/d (stosunku wysokości złoża – h – do średnicy wewnętrznej kolumny – d) na przebieg procesu sorpcji.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 26 - Wyniki badań wpływu geometrii złoża na przebieg procesu sorpcji metali

	h/d	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]				Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]				Uzysk sorpcji [%]			
		Żywicy	Roztworu	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
Puromet MTS9200	1,89	5,2	50	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	5,9	0,1	99,4	99,8	72,6	97,7
	2,83	7,4	81,5					0,2	0,1	6,7	0,1	99,7	99,8	68,8	97,7
	3,77	11,0	102					0,2	0,1	6,0	0,1	99,7	99,8	72,1	97,7
	5,66	16,0	155					0,2	0,1	4,9	0,1	99,7	99,8	77,2	97,7
	7,55	20,0	206					0,3	0,1	8,8	0,1	99,6	99,8	59,1	97,7
Puromet MTS9850	1,89	5,3	51	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	4,4	0,1	99,4	99,8	79,5	97,7
	2,83	7,8	77					0,4	0,1	4,8	0,1	99,4	99,8	77,7	97,7
	3,77	10,5	103					0,5	0,1	5,2	0,1	99,3	99,8	75,8	97,7
	5,66	16,0	153					0,4	0,1	4,0	0,1	99,4	99,8	81,4	97,7
	7,55	20,0	203					0,4	0,1	5,8	0,1	99,4	99,8	73,0	97,7
Lewatit MonoPlus MP600	1,89	5,0	54	67,4	60,1	21,5	4,4	0,2	0,1	7,1	0,1	99,7	99,8	67,0	97,7
	2,83	7,7	82					0,5	0,1	7,8	0,1	99,3	99,8	63,7	97,7
	3,77	10,5	102					0,4	0,1	7,9	0,1	99,4	99,8	63,3	97,7
	5,66	15,5	151					0,6	0,1	9,6	0,1	99,1	99,8	55,3	97,7
	7,55	20,5	200					0,4	0,1	6,4	0,1	99,4	99,8	70,2	97,7



Rysunek 36 – Wykres zależności uzysku sorpcji metali od stosunku h/d złoża

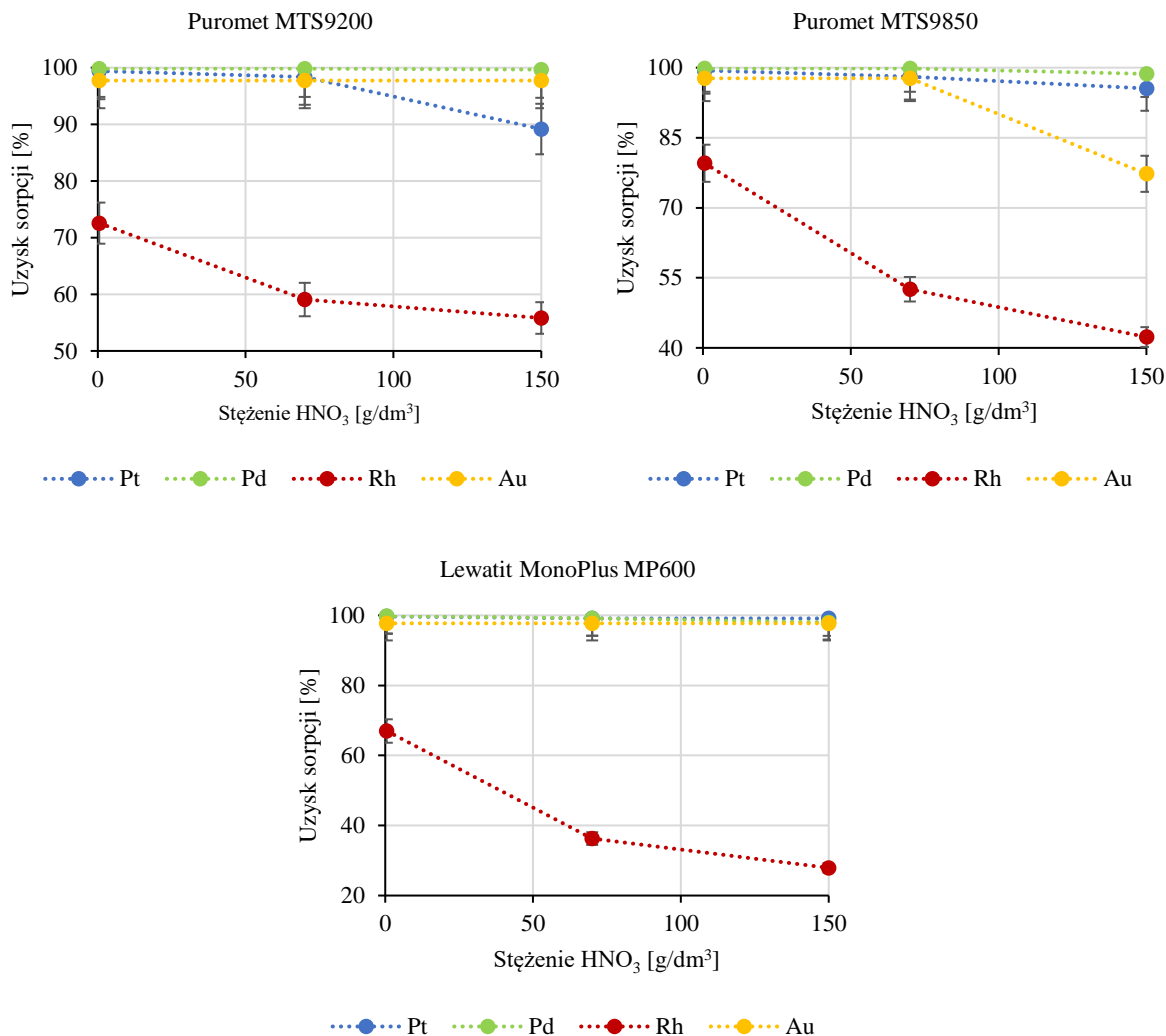
Na podstawie analizy wyników umieszczonych w **tabeli 26** i na **rysunku 36** można wnioskować, że uzysk platyny, palladu i złota nie zmienia się ze wzrostem stosunku h/d. W przypadku rodu uzyski są znacznie niższe, a zaobserwowana fluktuacja uzysków sorpcji tego metalu prawdopodobnie spowodowana jest niepewnością pomiarową, a nie zastosowanymi warunkami procesu. Analiza wyników wskazuje, że geometria złoża nie wpływa na uzysk sorpcji metali szlachetnych w znaczącym stopniu, dlatego w trakcie wykonywania kolejnych eksperymentów stosowano h/d wypadkowe, wynikające z zastosowanych objętości żywic.

W **tabeli 27** i na **rysunku 37** przedstawiono wyniki badań wpływu stężenia kwasu azotowego(V) w nadawie na przebieg procesu sorpcji.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 27 - Wyniki badań wpływu zwiększonego stężenia kwasu azotowego(V) w nadawie na przebieg procesu sorpcji metali

	Stężenie HNO ₃ [g/dm ³]	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]				Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]				Uzysk sorpcji [%]			
		Żywicy	Roztworu	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
Puromet MTS9200	0,52	5,2	50	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	5,9	0,1	99,4	99,8	72,6	97,7
	70,00	5,0	53					1,1	0,1	8,8	0,1	98,4	99,8	59,1	97,7
	150,00	4,9	55					7,3	0,2	9,5	0,1	89,2	99,7	55,8	97,7
Puromet MTS9850	0,52	5,3	51	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	4,4	0,1	99,4	99,8	79,5	97,7
	70,00	4,7	54					1,3	0,1	10,2	0,1	98,1	99,8	52,6	97,7
	150,00	4,7	55					3,0	0,8	12,4	1,0	95,5	98,7	42,3	77,3
Lewatit MonoPlus MP600	0,52	5,0	54	67,4	60,1	21,5	4,4	0,2	0,1	7,1	0,1	99,7	99,8	67,0	97,7
	70,00	5,0	53					0,6	0,5	13,7	0,1	99,1	99,2	36,3	97,7
	150,00	5,0	56					0,6	1,2	15,5	0,1	99,1	98,0	27,9	97,7



Rysunek 37 – Wykres zależności uzysku sorpcji metali od stężenia kwasu azotowego(V) w nadawie

Analiza danych umieszczonych na **rysunku 37** wskazuje, że ze wzrostem stężenia kwasu azotowego(V) w nadawie spada uzysk sorpcji rodu do poziomu około 55% w przypadku zastosowania żywicy Puromet MTS9200, do poziomu około 40% w przypadku Puromet MTS9850, a do poziomu około 30% w przypadku Lewatit MonoPlus MP600. Ze wzrostem stężenia kwasu azotowego(V) dla żywicy Puromet MTS9200 maleje uzysk sorpcji platyny (z 98,4% do 89,2%), a dla żywicy Puromet MTS9850 maleje uzysk sorpcji złota (z 97,7% do 77,3%) oraz także w niewielkim stopniu platyny i palladu (o 1-3%). Jak już wspomniano spadek uzysków sorpcji metali szlachetnych w przypadku jonitu Puromet MTS9850 prawdopodobnie spowodowany jest żelowym charakterem tej żywicy, która może ulegać degradacji pod wpływem utleniającego charakteru kwasu azotowego(V).

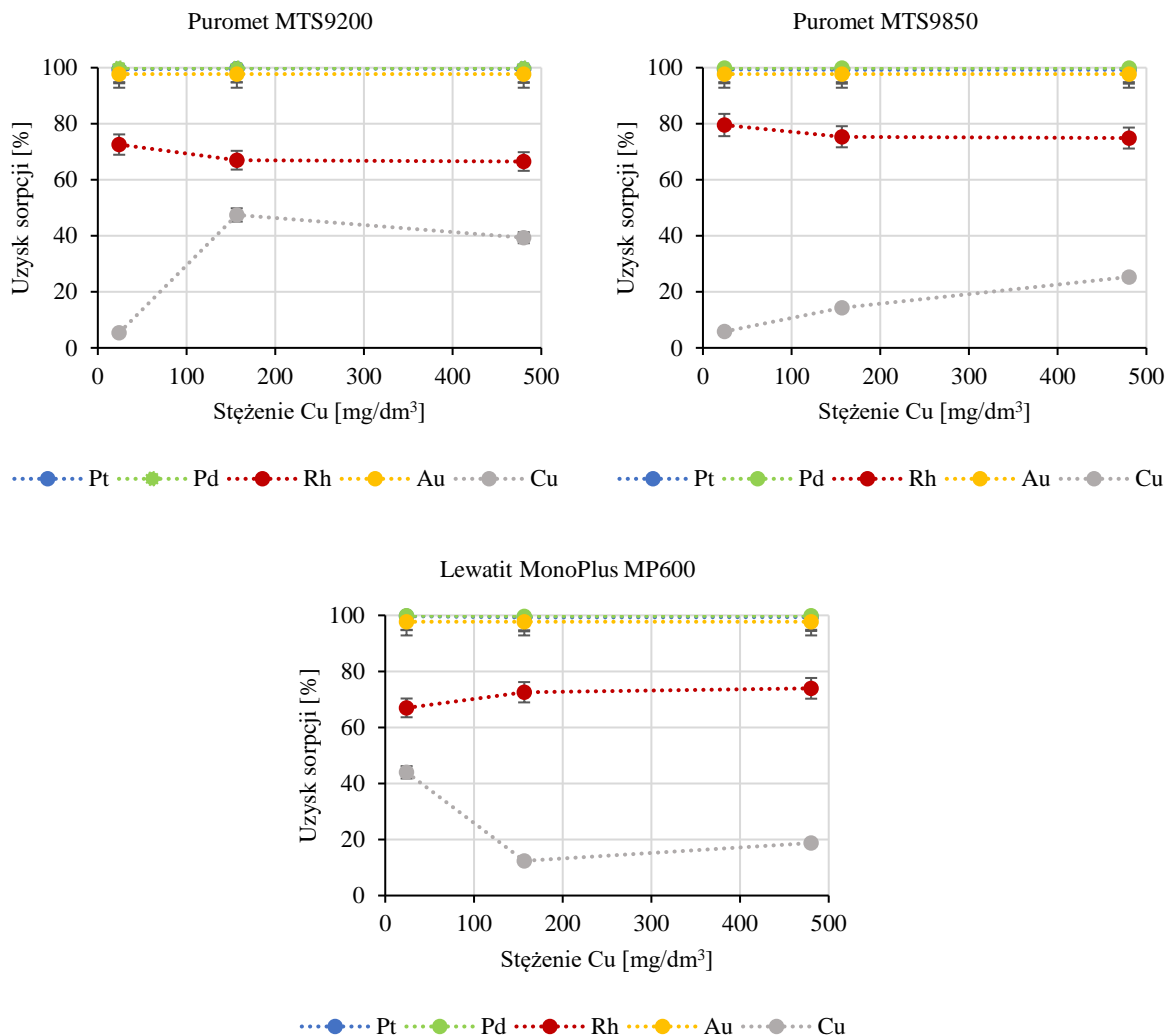
Na podstawie omówionych wyników można stwierdzić, że rezultaty uzyskane w warunkach dynamicznych są tożsame z analizą wyników otrzymanych w warunkach statycznych.

W **tabeli 28** i na **rysunku 38** przedstawiono wyniki badań wpływu stężenia miedzi w nadawie na przebieg procesu sorpcji.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 28 - Wyniki badań wpływu zwiększonego stężenia miedzi w nadawie na przebieg procesu sorpcji metali

	Objętość końcowa [cm ³]		Masa CuCl ₂ [mg]	Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]					Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]					Uzysk sorpcji [%]				
	Żywy	Roztworu		Pt	Pd	Rh	Au	Cu	Pt	Pd	Rh	Au	Cu	Pt	Pd	Rh	Au	Cu
Puromet MTS9200	5,2	50	0,0	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	0,4	0,1	5,9	0,1	22,8	99,4	99,8	72,6	97,7	5,4
	5,0	50	41,9					156,6	0,2	0,1	7,1	0,1	82,3	99,7	99,8	67,0	97,7	47,4
	5,1	53	144,7					480,2	0,3	0,1	7,2	0,1	291,4	99,6	99,8	66,5	97,7	39,3
Puromet MTS9850	5,3	51	0,0	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	0,4	0,1	4,4	0,1	22,7	99,4	99,8	79,5	97,7	5,8
	5,2	51	41,9					156,6	0,5	0,1	5,3	0,1	134,2	99,3	99,8	75,3	97,7	14,3
	5,2	56	144,7					480,2	0,5	0,1	5,4	0,1	358,6	99,3	99,8	74,9	97,7	25,3
Lewatit MonoPlus MP600	5,0	54	0,0	67,4	60,1	21,5	4,4	24,1	0,2	0,1	7,1	0,1	13,5	99,7	99,8	67,0	97,7	44,0
	5,2	52	41,9					156,6	0,5	0,2	5,9	0,1	137,2	99,3	99,7	72,6	97,7	12,4
	5,1	56	144,7					480,2	0,4	0,1	5,6	0,1	390,4	99,4	99,8	74,0	97,7	18,7



Rysunek 38 – Wykres zależności uzysku sorpcji metali od stężenia miedzi w nadawie

Analiza wyników zamieszczonych na **rysunku 38** pokazuje, że uzyski sorpcji platyny, palladu i złota nie zmieniają się ze wzrostem stężenia miedzi w badanym zakresie stężeń. W przypadku zastosowania żywic Puromet MTS9200 i Puromet MTS9850 ze wzrostem stężenia miedzi, rośnie jej uzysk (dla Puromet MTS9200 z 5,4% do 47,4%, a dla Puromet MTS9850 z 5,8% do 25,3%) i jednocześnie spada uzysk rodu (o około 5% dla obu żywic). Całkowicie odwrotna sytuacja ma miejsce w przypadku zastosowania żywicy Lewatit MonoPlus MP600. W tym przypadku spada uzysk sorpcji miedzi (z 44,0% na 12,4%) i rośnie rodu (z 67,0% na 74,0%). Oznacza to, że do roztworów zawierających wysokie stężenie miedzi nie powinno się stosować żywicy Puromet MTS9200, ponieważ jon miedzi może się stawać jonem konkurencyjnym w stosunku do jonów metali szlachetnych.

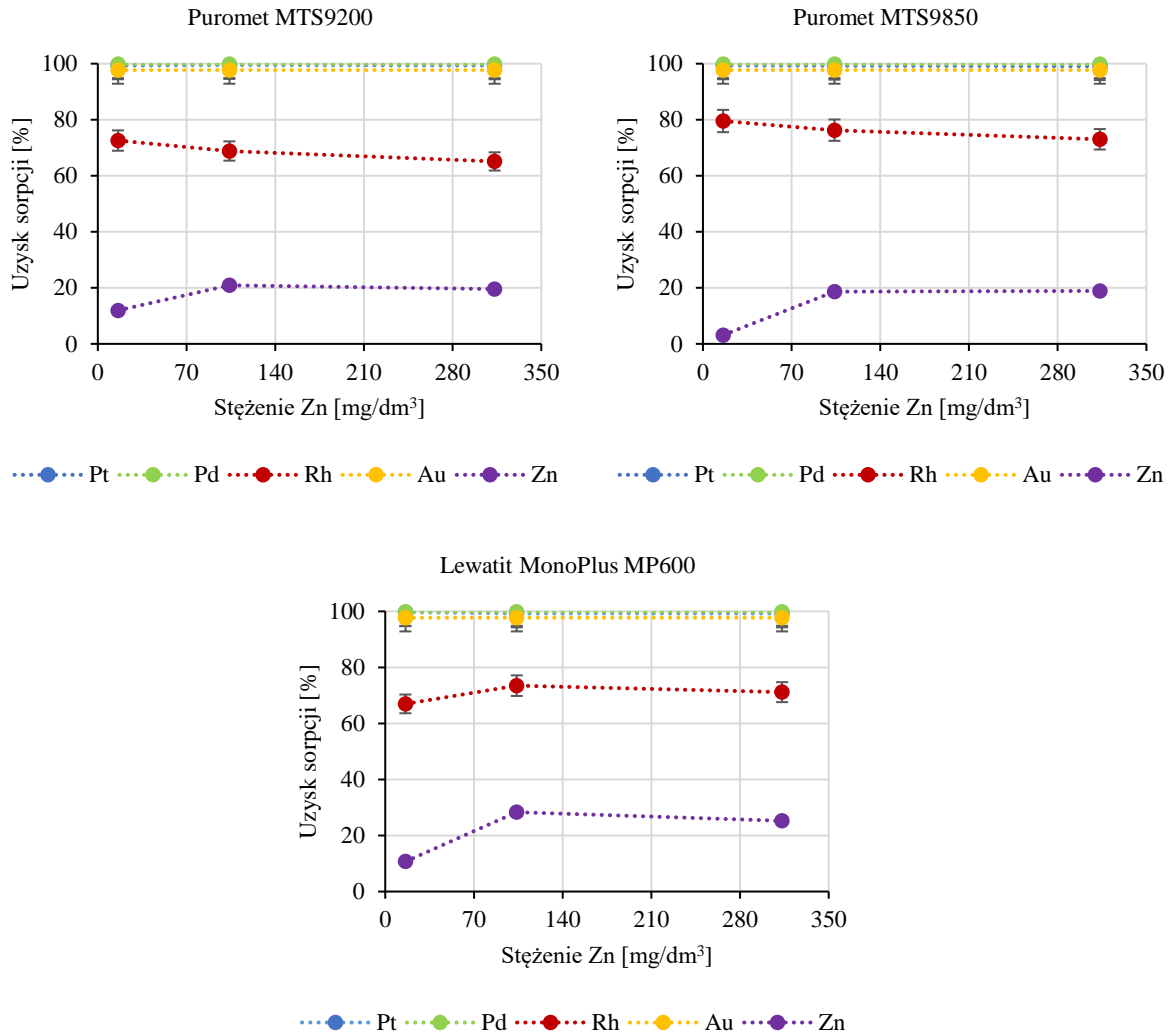
Analiza wyników uzyskanych w warunkach dynamicznych jest tożsama z analizą wyników otrzymanych w warunkach statycznych.

W **tabeli 29** i na **rysunku 39** przedstawiono wyniki badań wpływu stężenia cynku w nadawie na przebieg procesu sorpcji.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 29 - Wyniki badań wpływu zwiększonego stężenia cynku w nadawie na przebieg procesu sorpcji metali

	Objętość końcowa [cm ³]		Masa ZnO [mg]	Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]					Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]					Uzysk sorpcji [%]				
	Żywy	Roztworu		Pt	Pd	Rh	Au	Zn	Pt	Pd	Rh	Au	Zn	Pt	Pd	Rh	Au	Zn
Puromet MTS9200	5,2	50	0,0	67,4	60,1	21,5	4,4	15,9	0,4	0,1	5,9	0,1	14,0	99,4	99,8	72,6	97,7	11,9
	5,2	52	16,4					103,8	0,3	0,1	6,7	0,1	82,1	99,6	99,8	68,8	97,7	20,9
	5,2	52	55,5					313,2	0,4	0,1	7,5	0,1	252,0	99,4	99,8	65,1	97,7	19,5
Puromet MTS9850	5,3	51	0,0	67,4	60,1	21,5	4,4	15,9	0,4	0,1	4,4	0,1	15,4	99,4	99,8	79,5	97,7	3,1
	5,2	52	16,4					103,8	0,5	0,1	5,1	0,1	84,5	99,3	99,8	76,3	97,7	18,6
	5,2	54	55,5					313,2	0,6	0,1	5,8	0,1	254,0	99,1	99,8	73,0	97,7	18,9
Lewatit MonoPlus MP600	5,0	54	0,0	67,4	60,1	21,5	4,4	15,9	0,2	0,1	7,1	0,1	14,2	99,7	99,8	67,0	97,7	10,7
	5,2	53	16,4					103,8	0,5	0,1	5,7	0,1	74,4	99,3	99,8	73,5	97,7	28,3
	5,2	53	55,5					313,2	0,5	0,1	6,2	0,1	234,0	99,3	99,8	71,2	97,7	25,3



Rysunek 39 – Wykres zależności uzysku sorpcji metali od stężenia cynku w nadawie

Analiza wyników przedstawionych na **rysunku 39**, pokazuje, że wzrost stężenia cynku w roztworze kierowanym do sorpcji nie ma wpływu na uzyski sorpcji platyny, palladu i złota. Uzysk sorpcji rodu, w przypadku wykorzystania żywicy Puromet MTS9200 i Puromet MTS9850, maleje w małym stopniu (o około 6%), a stosując żywicę Lewatit MonoPlus MP600 nie zmienia się. Uzysk sorpcji cynku nieznacznie wzrasta w przypadku wszystkich trzech jonitów w miarę wzrostu jego stężenia; dla żywicy Puromet MTS9200 i Puromet MTS9850 uzysk sorpcji wzrasta do ~20%, a dla Lewatit MonoPlus wzrost jest nieznacznie wyższy, jednak i tak nie przekracza 30%. Z uzyskanych wyników można wnioskować, że żywicy Lewatit MonoPlus MP600 nie zaleca się stosować do roztworów zawierających wysokie stężenie cynku, ponieważ może stawać się on jonem konkurencyjnym do jonów metali szlachetnych.

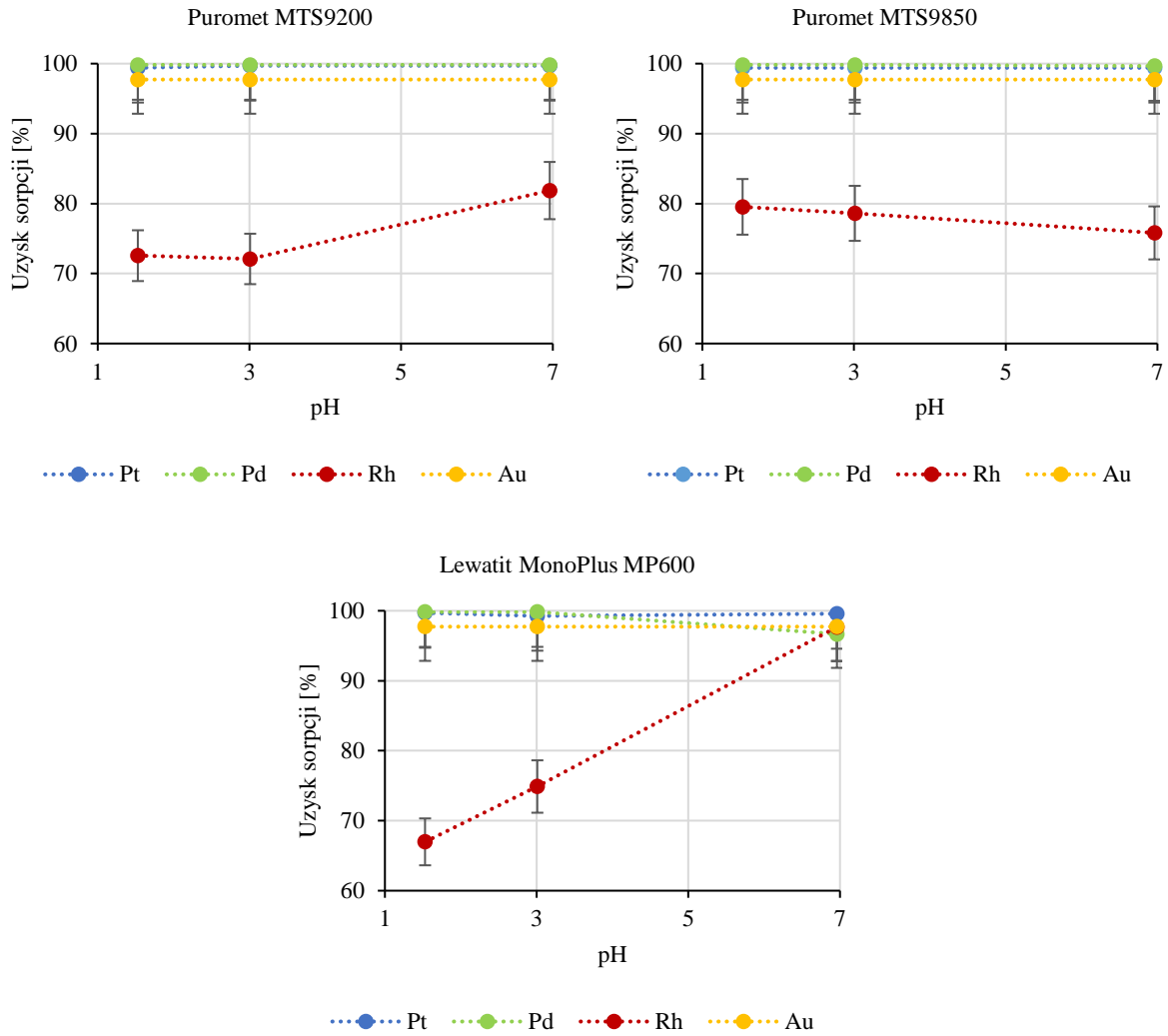
Należy podkreślić, że analiza wyników uzyskanych w warunkach dynamicznych jest tożsama z analizą wyników otrzymanych w warunkach statycznych.

W **tabeli 30** i na **rysunku 40** przedstawiono wyniki badań wpływu odczynu pH roztworu technologicznego na przebieg procesu sorpcji dynamicznej.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 30 - Wyniki badań wpływu odczynu pH nadawy na przebieg procesu sorpcji metali

	pH	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]				Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]				Uzysk sorpcji [%]			
		Żywicy	Roztworu	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
Puromet MTS9200	1,53	5,2	50	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	5,9	0,1	99,4	99,8	72,6	97,7
	3,01	5,3	50					0,2	0,1	6,0	0,1	99,7	99,8	72,1	97,7
	6,96	5,2	50					0,2	0,1	3,9	0,1	99,7	99,8	81,9	97,7
Puromet MTS9850	1,53	5,3	51	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	4,4	0,1	99,4	99,8	79,5	97,7
	3,01	5,4	51					0,4	0,1	4,6	0,1	99,4	99,8	78,6	97,7
	6,96	5,5	53					0,4	0,2	5,2	0,1	99,4	99,7	75,8	97,7
Lewatit MonoPlus MP600	1,53	5,0	54	67,4	60,1	21,5	4,4	0,2	0,1	7,1	0,1	99,7	99,8	67,0	97,7
	3,01	5,3	51					0,5	0,1	5,4	0,1	99,3	99,8	74,9	97,7
	6,96	5,3	50					0,3	2,0	0,5	0,1	99,6	96,7	97,7	97,7



Rysunek 40 – Wykres zależności uzysku sorpcji metali od pH nadawy

Analiza wyników umieszczonych na **rysunku 40** wskazuje, że w przypadku żywic Puromet MTS9200 i Puromet MTS9850 uzysk sorpcji platyny, palladu i złota praktycznie nie zmienia się przy zwiększaniu pH nadawy. Uzysk sorpcji rodu w przypadku stosowania jonitów Puromet MTS9200 i Puromet MTS9850 zmienia się w niewielkim zakresie, natomiast przy zastosowaniu żywicy Lewatit MonoPlus MP600 znacząco wzrasta, osiągając wartość powyżej 97% przy pH 7. Oznacza to, że aby odzyskać rod z roztworów odpadowych można zastosować żywicę jonowymienną Lewatit MonoPlus MP600, po wcześniejszej korekcie pH roztworu.

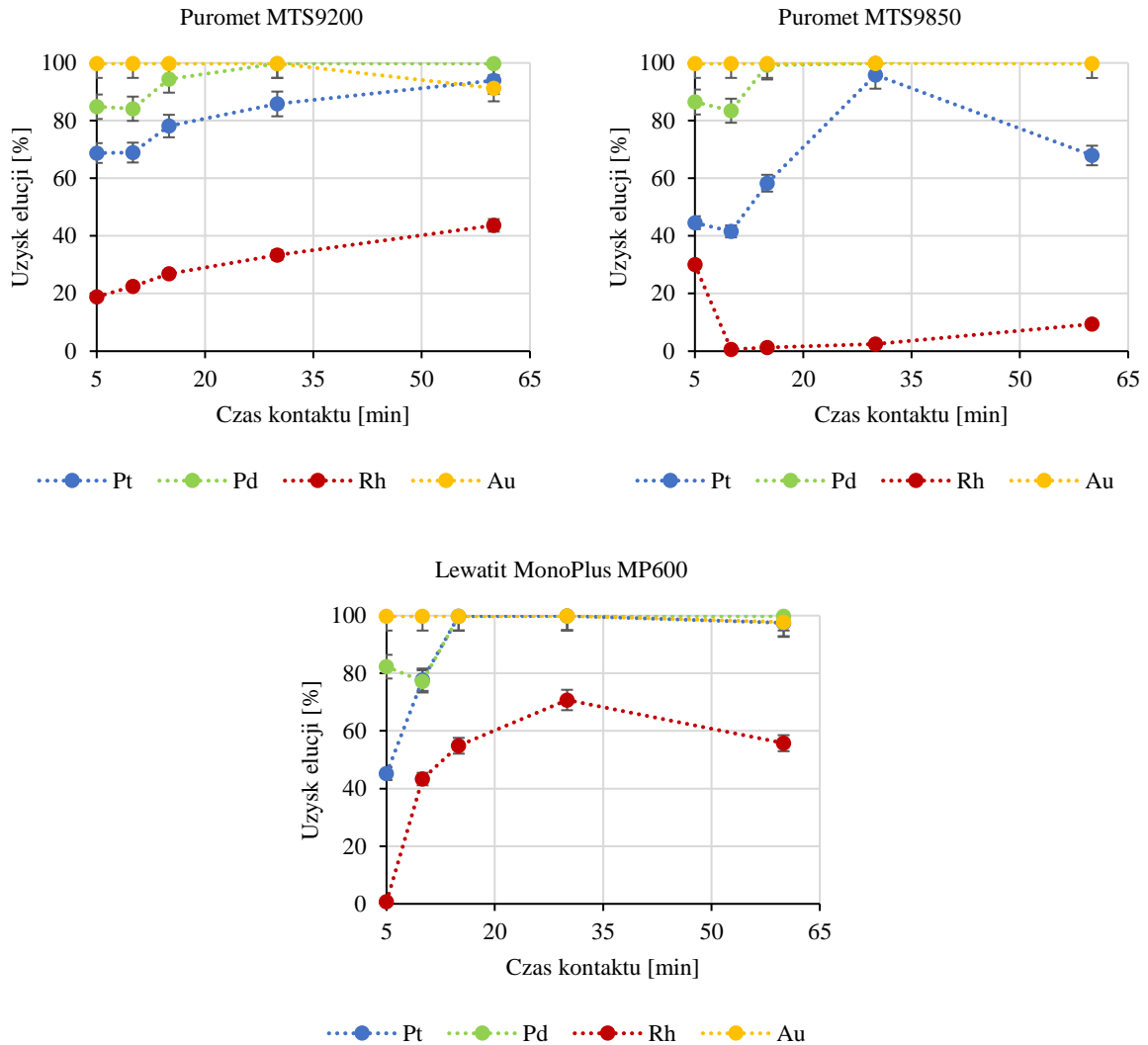
Również w tym przypadku, wyniki uzyskane metodą dynamiczną są tożsame do rezultatów otrzymanych w warunkach statycznych.

W **tabeli 31** i na **rysunku 41** przedstawiono wyniki badań wpływu czasu kontaktu eluenta ze złożem (prędkości objętościowej przepływu nadawy przez złożę) na przebieg procesu elucji.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 31 - Wyniki badań wpływu czasu kontaktu złoża z nadawą na przebieg procesu elucji metali

	Czas kontaktu [min]	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w żywicy [mg/dm ³]				Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]				Uzysk elucji [%]			
		Żywicy	Roztworu	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
Puromet MTS9200	5	5,0	52	651,7	582,5	137,8	41,5	44,8	49,4	2,6	4,6	68,7	84,8	18,9	99,9
	10	5,2	53					44,9	49,0	3,1	4,2	68,9	84,1	22,5	99,9
	15	5,2	53					50,9	55,0	3,7	5,7	78,1	94,4	26,8	99,9
	30	5,0	55					55,9	58,5	4,6	5,1	85,8	99,9	33,4	99,9
	60	5,2	54	676,1	608,0	126,0	43,8	63,5	65,2	5,5	4,0	93,9	99,9	43,7	91,2
Puromet MTS9850	5	5,2	53	628,0	563,3	163,3	40,3	28,0	48,7	4,9	4,3	44,6	86,4	30,0	99,9
	10	5,0	52					26,1	47,0	0,1	4,4	41,6	83,4	0,6	99,9
	15	5,0	50					36,6	55,9	0,2	4,9	58,3	99,2	1,2	99,9
	30	5,2	55					60,2	90,6	0,4	5,3	95,9	99,9	2,4	99,9
	60	4,8	54	652,5	587,1	149,5	42,1	44,3	62,5	1,4	4,2	67,9	99,9	9,4	99,8
Lewatit MonoPlus MP600	5	4,8	54	657,1	588,2	138,5	42,1	29,7	48,4	0,1	4,8	45,2	82,3	0,7	99,9
	10	5,0	53					51,1	45,4	6,0	4,5	77,8	77,2	43,3	99,9
	15	5,0	53					75,1	64,2	7,6	6,0	99,9	99,9	54,9	99,9
	30	5,1	53					90,9	70,9	9,8	6,6	99,9	99,9	70,7	99,9
	60	5,0	59	668,8	600,0	145,3	43,0	90,3	90,0	94,4	90,2	97,5	99,8	55,7	97,8



Rysunek 41 – Wykres zależności uzysku elucji metali od czasu kontaktu żywicy z nadawą

Analiza wyników umieszczonych na **rysunku 41** jednoznacznie pokazuje, że złoto eluuje się z wysokim uzyskiem, przekraczającym 90%, niezależnie od zastosowanego czasu kontaktu faz. W przypadku Pt i Pd wydłużenie czasu kontaktu eluenta ze złożem wpływa na podniesienie uzysku elucji. Zmiany wyglądają następująco dla poszczególnych żywic jonowymiennych:

- Puromet MTS9200 – dla Pt z 68,7% do 93,9% i dla Pd z 84,1% do 99,9%;
- Puromet MTS9850 – dla Pt z 41,6% do 95,9% i dla Pd z 83,4% do 99,8%;
- Lewatit MonoPlus MP600 – dla Pt z 45,2% do 99,9% i dla Pd z 82,3% do 99,9%).

Należy podkreślić, że maksymalny uzysk elucji Pt i Pd, przekraczający 80% osiąga się już przy 10-minutowym czasie kontaktu faz. Natomiast wydłużenie czasu kontaktu powoduje tylko niewielki wzrost uzysków elucji rodu, które są stosunkowo niewielkie, bo <44,0% dla Puromet MTS9200, <71,0% dla Lewatit MonoPlus MP600 i praktycznie równe zero dla Puromet MTS9850.

Korzystne wyniki uzysku elucji każdego metalu szlachetnego otrzymano przy czasie kontaktu mieszczącym się w zakresie od 10 do 30 minut (co odpowiada zakresowi prędkości objętościowej przepływu nadawy przez złożę od 5 cm³/min do 1,67 cm³/min).

W **tabeli 32** i na **rysunku 42** przedstawiono wyniki badań pięciu cykli sorpcji i elucji.

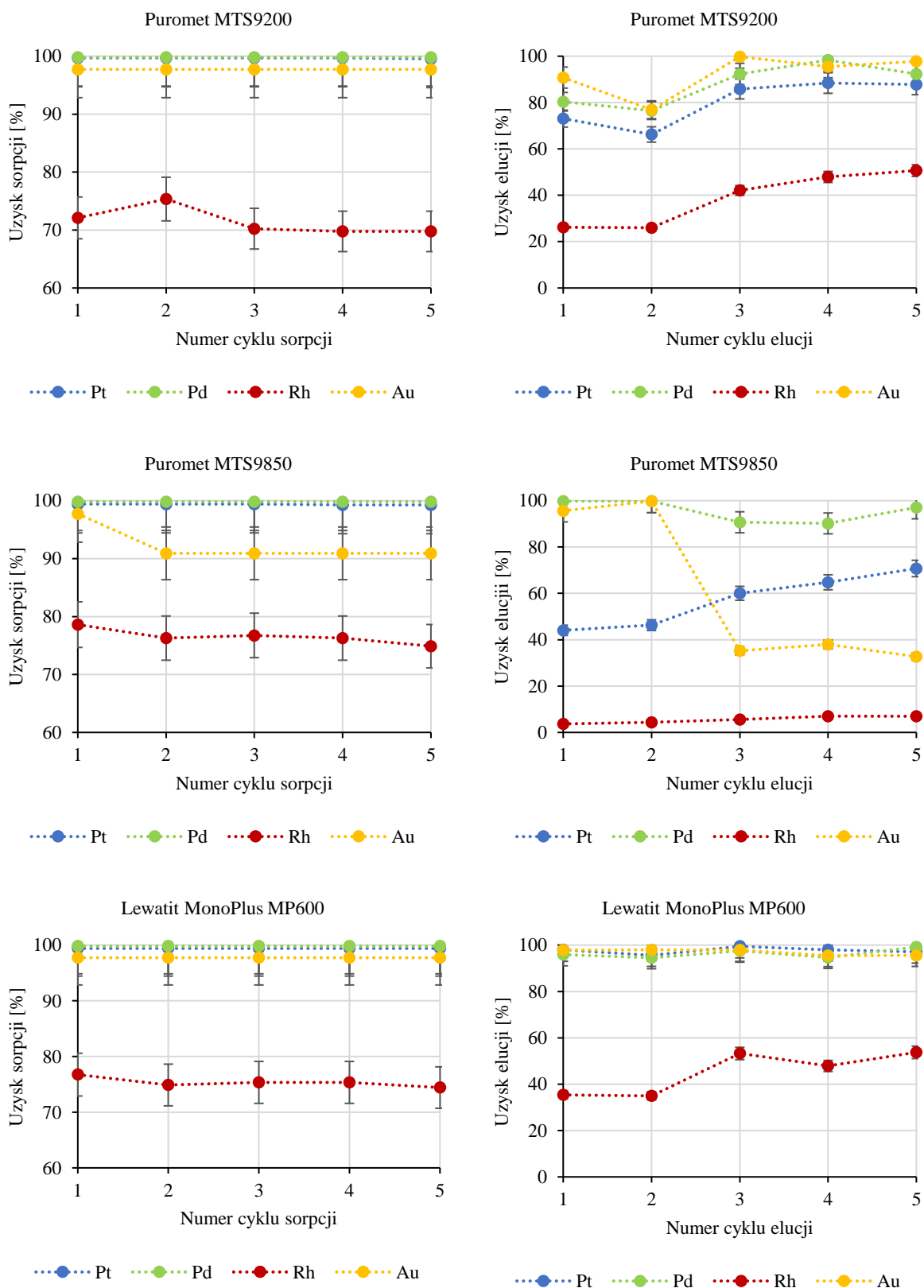
Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 32 - Wyniki badań pięciu cykli sorpcji–elucji metali

1	Numer cyklu	Typ procesu	Objętość końcowa [cm ³]		Stężenie początkowe w żywicy [mg/dm ³]				Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]				Uzysk elucji [%]			
			Żywicy	Roztworu	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
Puromet MTS9200	I	S	5,0	52	67,4	60,1	21,5	4,4	0,2	0,1	6,0	0,1	99,7	99,8	72,1	97,7
		E	-	54	671,9	600,0	152,6	43,0	49,1	48,2	4,0	3,9	73,1	80,3	26,2	90,8
	II	S	-	54	67,4	60,1	21,5	4,4	0,2	0,1	5,3	0,1	99,7	99,8	75,3	97,7
		E	-	57	671,8	599,9	157,8	42,9	44,5	45,9	4,1	3,3	66,2	76,5	26,0	76,9
	III	S	-	51	67,4	60,1	21,5	4,4	0,2	0,1	6,4	0,1	99,7	99,8	70,2	97,7
		E	-	51	672,0	600,0	149,7	43,0	57,7	55,4	6,3	4,3	85,9	92,3	42,1	99,9
	IV	S	-	53	67,4	60,1	21,5	4,4	0,2	0,1	6,5	0,1	99,7	99,8	69,8	97,7
		E	-	54	671,9	599,9	146,1	42,9	59,4	59,0	7,0	4,1	88,4	98,3	47,9	95,5
	V	S	-	53	67,4	60,1	21,5	4,4	0,3	0,1	6,5	0,1	99,6	99,8	69,8	97,7
		E	5,2	52	670,8	599,9	146,1	42,9	58,9	55,4	7,4	4,2	87,8	92,3	50,7	97,8

Goc K.: BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Puromet MTS9850	I	S	5,0	56	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	4,6	0,1	99,4	99,8	78,6	97,7
		E	-	52	669,5	599,9	163,5	42,9	29,5	60,0	0,6	4,1	44,1	99,9	3,7	95,6
	II	S	-	54	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	5,1	0,4	99,4	99,8	76,3	90,9
		E	-	59	669,7	599,9	159,9	39,7	31,0	63,0	0,7	4,4	46,3	99,9	4,4	99,9
	III	S	-	53	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	5,0	0,4	99,4	99,8	76,7	90,9
		E	-	53	669,8	599,9	162,0	39,8	40,2	54,4	0,9	1,4	60,0	90,7	5,6	35,2
	IV	S	-	56	67,4	60,1	21,5	4,4	0,5	0,1	5,1	0,4	99,3	99,8	76,3	90,9
		E	-	55	668,4	599,9	157,9	39,5	43,3	54,1	1,1	1,5	64,8	90,2	7,0	38,0
	V	S	-	53	67,4	60,1	21,5	4,4	0,5	0,1	5,4	0,4	99,3	99,8	74,9	90,9
		E	5,3	54	668,7	599,9	157,8	39,8	47,3	58,2	1,1	1,3	70,7	97,0	7,0	32,7
Lewatit MonoPlus MP600	I	S	5,0	54	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	5,0	0,1	99,4	99,8	76,7	97,7
		E	-	53	669,7	599,9	161,0	42,9	65,6	57,5	5,7	4,2	98,0	95,8	35,4	97,9
	II	S	-	56	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	5,4	0,1	99,4	99,8	74,9	97,7
		E	-	54	669,5	599,9	154,5	42,9	64,0	56,7	5,4	4,2	95,6	94,5	34,9	97,9
	III	S	-	54	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	5,3	0,1	99,4	99,8	75,3	97,7
		E	-	53	669,7	599,9	157,8	42,9	66,6	58,5	8,4	4,2	99,5	97,5	53,2	97,9
	IV	S	-	53	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	5,3	0,1	99,4	99,8	75,3	97,7
		E	-	53	669,8	599,9	158,8	42,9	65,6	56,8	7,6	4,1	97,9	94,7	47,9	95,5
	V	S	-	55	67,4	60,1	21,5	4,4	0,4	0,1	5,5	0,1	99,4	99,8	74,4	97,7
		E	5,3	54	669,6	599,9	154,5	42,9	65,0	59,5	8,3	4,1	97,1	99,2	53,7	95,6

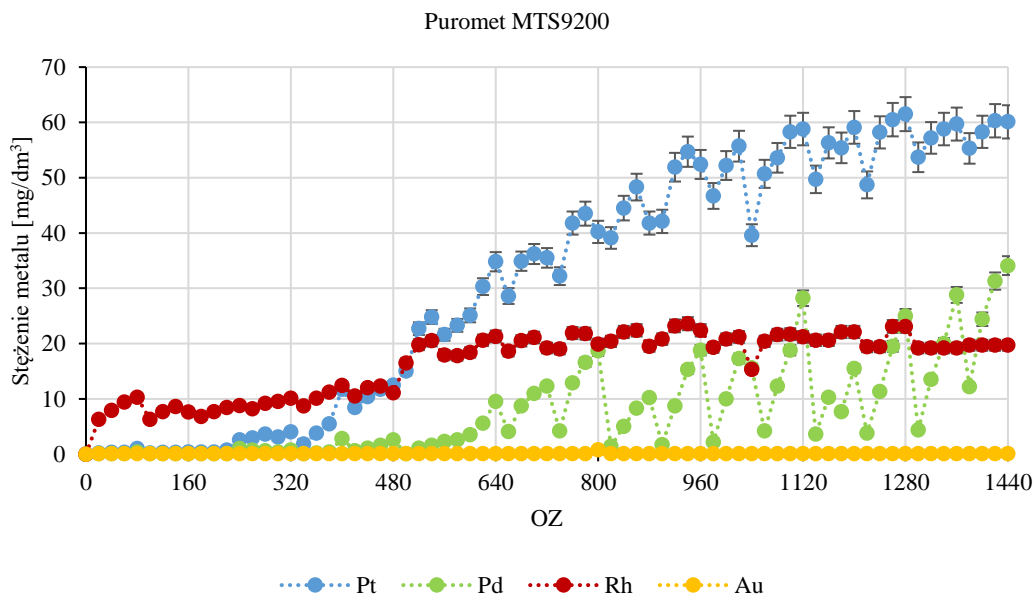


Rysunek 42 – Wykres zależności uzysku sorpcji i elucji od numeru cyklu

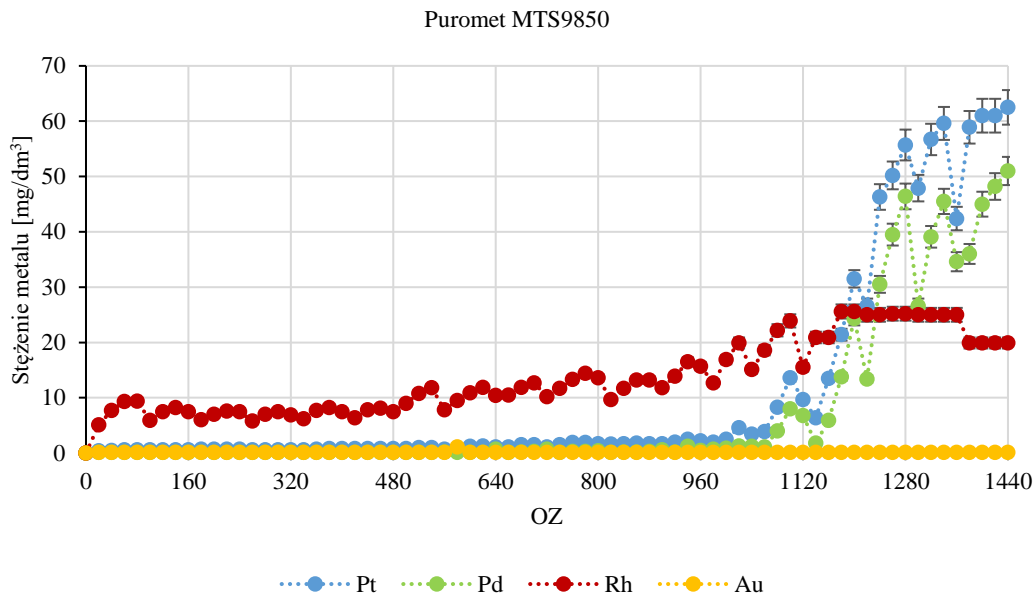
Na podstawie analizy wyników umieszczonych w **tabeli 32** i na **rysunku 42** należy stwierdzić, że w przypadku sorpcji z zastosowaniem Puromet MTS9200 uzysk sorpcji

wszystkich metali szlachetnych utrzymuje się na stałym poziomie, bardzo wysokim dla Pt, Pd i Au (>97,7%) i niższym dla Rh (69,8%). Z wykorzystaniem tej samej żywicy uzyski elucji metali szlachetnych rosną z każdym kolejnym cyklem elucji. W przypadku sorpcji przy użyciu żywicy Puromet MTS98500 widoczna jest tendencja spadkowa uzysku sorpcji złota (z 97,7% do 90,9% już przy drugim cyklu) oraz nieznaczny spadek uzysków sorpcji rodu i platyny (o 1–5%). W procesie elucji z zastosowaniem tej żywicy widoczna jest także tendencja spadkowa uzysku elucji złota (z 95,6% do 32,7%) i wzrostowa platyny (z 44,1% do 70,7%). Możliwym jest, że trzeba zastosować większą objętość roztworu eluenta, aby zwiększyć uzysk elucji złota. W przypadku jonitu Lewatit MonoPlus MP600 uzyski metali szlachetnych w procesie sorpcji utrzymują się na podobnym poziomie niezależnie od liczby cykli. W procesie elucji występuje również niewielka zmiana uzysków elucji platyny, palladu i złota, z wyjątkiem rodu, dla którego obserwowany jest wzrost uzysku elucji (z 35,4% do 53,7%).

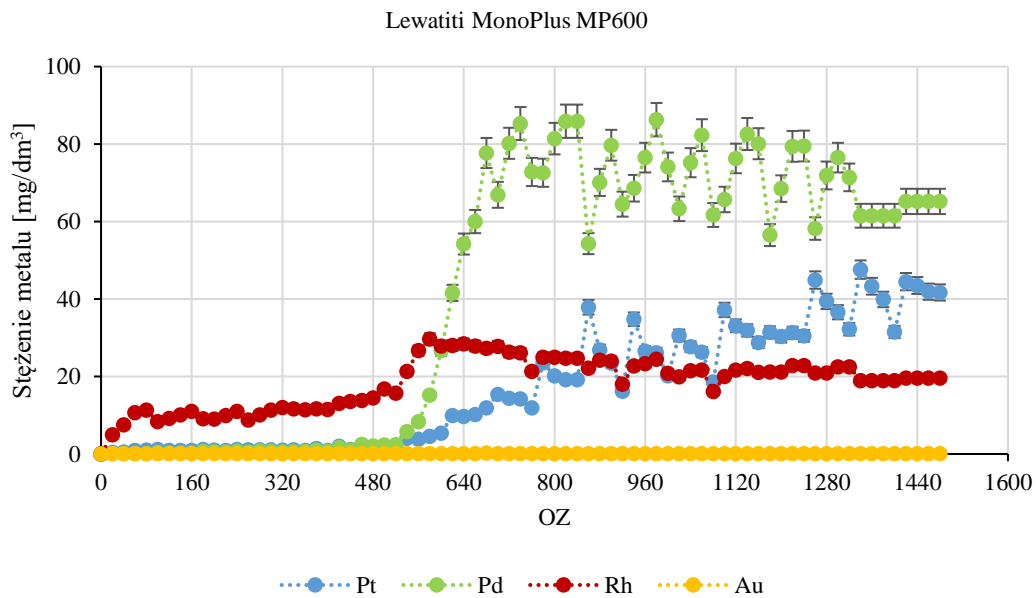
Tabele zawierające wyniki ciągłej próby sorpcji metali umieszczono w **Załączniku 1 (Tabele Z-5, Z-6 i Z-7)**. Wyniki zobrazowano na **rysunkach 43-45**.



Rysunek 43 – Krzywe sorpcji metali z zastosowaniem żywicy Puromet MTS9200



Rysunek 44 – Krzywe sorpcji metali z zastosowaniem żywicy Puromet MTS9850



Rysunek 45 – Krzywe sorpcji metali z zastosowaniem żywicy Lewatiti MonoPlus MP600

Analizując wyniki przedstawione na wykresach, można stwierdzić, że założony czas trwania eksperymentów był zbyt krótki i dlatego nie udało się osiągnąć całkowitego nasycenia jonitów metalami. Ponadto, przyjęta metodyka prowadzenia prób (przerwy w przepływie roztworu przez złożę) była przyczyną wahań stężeń platyny i palladu. Mimo to udało się na podstawie uśrednionych analiz wyznaczyć dla platyny, palladu i rodu pojemności robocze i całkowite. Uzyskane wyniki umieszczono w **tabeli 33**.

Tabela 33 - Wyniki badań sorpcji ciągłej metali, gdzie: „-” nie został osiągnięty punkt oznaczający pojemność całkowitą

Żywica jonowymienna	Metal	Pojemność robocza [OZ]	Stopień nasycenia jonitu przy osiągnięciu pojemności roboczej [$\text{mg}_{\text{metal}}/\text{cm}^3_{\text{jonit}}$]	Pojemność całkowita [OZ]	Stopień nasycenia jonitu przy osiągnięciu pojemności całkowitej [$\text{mg}_{\text{metal}}/\text{cm}^3_{\text{jonit}}$]
Puromet MTS9200	Pt	340	22,77	1260	51,14
	Pd	600	36,36	–	–
	Rh	480	6,02	520	6,16
Puromet MTS9850	Pt	1060	74,18	1400	85,32
	Pd	1060	67,12	–	–
	Rh	980	12,20	1060	12,54
Lewatit MonoPlus MP600	Pt	560	36,32	–	–
	Pd	540	31,26	660	34,53
	Rh	520	5,28	540	5,28

Pojemność robocza i pojemność całkowita są bardzo ważnymi parametrami umożliwiającymi późniejsze przeskalowanie procesu. Jak opisano już w **Rozdziale 1.2.2**, pojemność robocza to zakres, w którym kolumna pracuje z największą wydajnością. W warunkach przemysłowych po przekroczeniu tego punktu roztwór jest dozowany do kolejnej kolumny, a złoża w kolumnie wyłączony z obiegu przechodzi etap elucji i/lub regeneracji. Analiza danych w **tabeli 33** wskazuje, że największą pojemność roboczą uzyskano dla żywicy Puromet MTS9850: 1060 OZ względem Pt i Pd oraz 980 OZ względem Rh (gdzie OZ oznacza objętość złoża). Oznacza to, że w warunkach przemysłowych żywica ta byłaby w stanie pracować dłużej w jednym cyklu niż pozostałe dwie testowane żywice. Pojemność robocza dla różnych metali przy zastosowaniu zarówno jonitu Puromet MTS9850 jak i Lewatit MonoPlus MP600 jest podobna, co ułatwia sterowanie procesem. Inaczej sytuacja wygląda w przypadku stosowania Puromet MTS9200 – niemal niemożliwe jest wyznaczenie jednego, konkretnego punktu, w którym należy zatrzymać sorpcję na tym złożu. W tym miejscu należy zaznaczyć, że w roztworach wieloskładnikowych, szczególnie przy próbie sorpcji więcej niż jednego metalu, sytuacja, w której większość jonów metali ma podobne pojemności robocze jest rekomendowana.

Pojemność całkowita to punkt, w którym żywica nie może zasorbować większej ilości jonów określonego metalu. Bardzo ważne jest, aby pamiętać, że pojemność całkowita i zdolność jonowymienna to nie to samo. Pojemność całkowita wyznaczana jest dla

konkretnego roztworu, natomiast zdolność jonowymienna to maksymalna ilość jonów, jaka może być zasorbowana przez żywicę.

Dla żadnego jonitu nie udało się wyznaczyć pojemności roboczej względem złota, co jest potwierdzeniem dużego powinowactwa Au do testowanych żywic jonowymiennych.

6.3. Podsumowanie

W ramach przeprowadzonych eksperymentów wyznaczono parametry procesu sorpcji w warunkach dynamicznych z wykorzystaniem żywic Puromet MTS9200, Puromet MTS9850 i Lewatit MonoPlus MP600. Dzięki badaniom dynamicznym określono i wybrano następujące parametry sorpcji:

- **czas kontaktu** – 5 min, co odpowiada prędkości przepływu $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ (osiągnięte uzyski sorpcji wynoszą dla: Puromet MTS9200 – Pt 99,4%, Pd 99,8%, Rh 72,6%, Au 97,7%, Puromet MTS9850 – Pt 99,4%, Pd 99,8%, Rh 79,5%, Au 97,7%, Lewatit MonoPlus MP600 – Pt 99,7%, Pd 99,8%, Rh 67,0%, Au 97,7%);
- **geometria złoża** – stosunek wysokości złoża do jego średnicy (h/d) powinno wynosić około 5,6 (osiągnięte uzyski sorpcji wynoszą dla: Puromet MTS9200 – Pt 99,7%, Pd 99,8%, Rh 77,2%, Au 97,7%, Puromet MTS9850 – Pt 99,4%, Pd 99,8%, Rh 81,4%, Au 97,7%, Lewatit MonoPlus MP600 – Pt 99,1%, Pd 99,8%, Rh 55,3%, Au 97,7%);
- **stężenie innych pierwiastków w roztworze** – jonit Puromet MTS9200 nie powinien być stosowany do przerobu roztworów o podwyższonej zawartości miedzi z uwagi na niską selektywność sorpcji metali szlachetnych względem Cu (przy stężeniu miedzi $480,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$, uzyski sorpcji wynoszą odpowiednio: Pt 99,6%, Pd 99,8%, Rh 66,5%, Au 97,7%, Cu 39,3%); jonit Lewatit MonoPlus MP600 nie powinien być stosowany do przerobu roztworów o podwyższonej zawartości cynku z uwagi na niską selektywność sorpcji metali szlachetnych względem Zn (przy stężeniu cynku $313,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$, uzyski sorpcji wynoszą odpowiednio: Pt 99,3%, Pd 99,8%, Rh 71,2%, Au 97,7%, Zn 25,3%);
- **stężenie kwasu azotowego(V)** – żywic Puromet MTS9850 i Lewatit MonoPlus MP600 nie można stosować do przerobu roztworów o podwyższonym stężeniu kwasu azotowego(V) (przy stężeniu HNO_3 $150 \text{ g}/\text{dm}^3$, osiągnięte uzyski sorpcji wynoszą odpowiednio dla Puromet MTS9850: Pt 95,5%, Pd 98,7%, Rh 42,3%, Au 77,3%, Lewatit MonoPlus MP600: Pt 99,1%, Pd 98,0%, Rh 27,9%, Au 97,7%);

- **odczyn pH roztworu** – jonit Lewatit MonoPlus MP600 może być stosowany do sorpcji rodu z roztworów o pH podwyższonym do około 7 (osiągnięte uzyski sorpcji wynoszą odpowiednio: Pt 99,6%, Pd 96,7%, Rh 97,7%, Au 97,7%),
- **pojemność robocza i całkowita** wybranych metali szlachetnych:
 - dla żywicy Puromet MTS9200 i technologicznego roztworu badawczego pojemność robocza względem platyny wynosi 340 OZ (22,77 mg_{Pt}/cm³_{jonitu}), względem palladu 600 OZ (36,36 mg_{Pd}/cm³_{jonitu}), a względem rodu 480 OZ (6,02 mg_{Rh}/cm³_{jonitu});
 - dla żywicy Puromet MTS9850 i technologicznego roztworu badawczego pojemność robocza względem platyny wynosi 1060 OZ (dla Pt 74,18 mg_{Pt}/cm³_{jonitu}), względem palladu 67,12 mg_{Pd}/cm³_{jonitu}), a względem rodu 980 OZ (12,20 mg_{Rh}/cm³_{jonitu});
 - dla żywicy Lewatit MonoPlus MP600 i technologicznego roztworu badawczego pojemność robocza względem platyny wynosi 560 OZ (36,32 mg_{Pt}/cm³_{jonitu}), względem palladu 540 OZ (31,26 mg_{Pd}/cm³_{jonitu}), a względem rodu 520 OZ (5,28 mg_{Rh}/cm³_{jonitu});
 - dla żywicy Puromet MTS9200 i technologicznego roztworu badawczego pojemność całkowita względem platyny wynosi 1260 OZ (51,14 mg_{Pt}/cm³_{jonitu}), a względem rodu 520 OZ (6,16 mg_{Rh}/cm³_{jonitu});
 - dla żywicy Puromet MTS9850 i technologicznego roztworu badawczego pojemność całkowita względem platyny wynosi 1400 OZ (85,32 mg_{Pt}/cm³_{jonitu}), a względem rodu 1060 OZ (12,54 mg_{Rh}/cm³_{jonitu});
 - dla żywicy Lewatit MonoPlus MP600 i technologicznego roztworu badawczego pojemność całkowita względem palladu wynosi 660 OZ (34,53 mg_{Pd}/cm³_{jonitu}), a względem rodu 540 OZ (5,28 mg_{Rh}/cm³_{jonitu}).

Dodatkowo wybrano eluent do przeprowadzenia elucji w warunkach dynamicznych. Jest to roztwór **2 mol/dm³ tiomocznika** w **1 mol/dm³ kwasie chlorowodorowym** w stosunku objętościowym żywicy do eluentu **1:10** i w czasie kontaktu z żywicą **od 10 do 30 minut**, co przekłada się na prędkości przepływu **od 1,67 do 5,00 cm³/min** (dla czasu kontaktu 10 minut osiągnięte uzyski elucji wynoszą dla: Puromet MTS9200 – Pt 68,9%, Pd 84,1%, Rh 22,5%, Au 99,9%, Puromet MTS9850 – Pt 41,6%, Pd 83,4%, Rh 0,6%, Au 99,9%, Lewatit MonoPlus MP600 – Pt 77,8%, Pd 77,2%, Rh 43,3%, Au 99,9%).

Szczegółowe wyniki umieszczone są w **Rozdziale 9 (Tabele 68 i 69)**.

7. Badania wydzielania metali szlachetnych z eluatów

Kolejnym etapem badań było przeprowadzenie eksperymentów wydzielania metali szlachetnych z eluatów. W tym celu sprawdzono możliwość zastosowania różnych czynników cementujących, redukujących i strącających, a także przeprowadzono dwie próby rafinacji metali szlachetnych, jedną bazując na przeglądzie literaturowym, a drugą na podstawie technologii opracowanej przez Łukasiewicz-IMN.

7.1. Metodyka prowadzenia badań

7.1.1. Przygotowanie eluatu

Na podstawie wcześniej wykonanych badań do procesu elucji zastosowano mieszaninę 2 mol/dm³ tiomocznika w 1 mol/dm³ HCl. Aby uzyskać roztwór o znaczącym stężeniu metali szlachetnych wykorzystano uśrednione próbki każdej z trzech żywic (Puromet MTS9200, Puromet MTS9850, Lewatit MonoPlus MP600), stosowane wcześniej w badaniach sorpcji, zawierające Pt, Pd, Rh i Au. Roztwór eluenta mieszano z żywicą w stosunku $V_r:V_e = 1:10$ (V_r – objętość żywicy, V_e – objętość eluentu), przez 1 godzinę, w temperaturze pokojowej, a następnie mieszaninę filtrowano. Proces ten powtórzono dla trzech żywic jonowymiennych, a otrzymane roztwory połączono. Sumarycznie uzyskano 13 dm³ roztworu o składzie umieszczonym w **tabeli 34**.

Tabela 34 – Skład eluatu

Stężenie [mg/dm ³]			
Pt	Pd	Rh	Au
105,0	115,0	4,4	8,0

Taki roztwór stosowano następnie w próbach cementacji, redukcji i rafinacji. Odczyn pH wyżej wymienionego roztworu wynosił 0,16.

7.1.2. Badania cementacji

Pierwszym etapem pracy było wykonanie badań określających możliwości cementacji metali szlachetnych z eluatów za pomocą różnych czynników cementujących – proszków metalicznych. Do badań wybrano proszki: cynkowy (przemysłowy i handlowy), magnezowy,

glinowy, miedziowy, nikłowy i kobaltowy. Potencjały standardowe wybranych czynników cementujących i metali szlachetnych umieszczone są w **tabeli 35** [152,153].

Tabela 35 – Potencjały standardowe metali

Metal	Potencjał standardowy [V]
Zn Zn ²⁺	-0,762
Mg Mg ²⁺	-2,356
Al Al ³⁺	-1,676
Ni Ni ²⁺	-0,257
Co Co ²⁺	-0,277
Cu Cu ²⁺	0,342
Pt Pt ²⁺	1,180
Pd Pd ²⁺	0,915
Au Au ³⁺	1,520
Rh Rh ³⁺	0,760

Odmierzoną objętość eluatu (25 cm³) mieszano z odważoną masą czynnika cementującego (0,10 g; 0,25 g; 0,50 g; 0,75 g; 1,00 g; 1,50 g) przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Po zadnym czasie próbki filtrowano, mierzono pH roztworów, a potem analizowano w nich zawartość Pt, Pd, Rh i Au. Osady ważono na mokro oraz po wysuszeniu. Nazwy „proszek metaliczny” i „pył” stosowano zamiennie.

7.1.3. Badania redukcji i strącania

W pracy zbadano możliwość redukcji metali szlachetnych w eluacie za pomocą różnych czynników redukujących i/lub strącających.

W badaniach wstępnych określono, czy wybrany czynnik może być stosowany do redukcji i/lub strącania metali szlachetnych. W tym celu do wcześniej odmierzonej ilości roztworu eluatu dodawano czynnik redukujący do momentu zauważenia widocznej zmiany (wytrącenia osadu, zmiany koloru lub znaczącej zmiany odczynu pH). Roztwór po procesie filtrowano i analizowano na zawartość Pt, Pd, Rh i Au.

Wykorzystując wybrane czynniki redukujące i/lub strącające wykonano szereg kolejnych eksperymentów według jednakowego schematu. Odmierzoną ilość eluatu (25 cm³) mieszano z odmierzoną ilością czynnika redukującego (w przypadku roztworów – 2,5 cm³; 3,5 cm³;

5,0 cm³; 7,5 cm³; 10,0 cm³; 15,0 cm³; a w przypadku materiałów stałych – 0,5 g; 1,5 g; 3,5 g; 5,0 g; 7,5 g; 10,0 g) przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Po zadnym czasie próbki filtrowano, mierzono objętość, mierzono pH roztworów, a potem analizowano je na zawartość Pt, Pd, Rh i Au. Osady ważono na mokro oraz po wysuszeniu.

7.1.4. Badania możliwości wydzielania metali szlachetnych metodami stosowanymi w Łukasiewicz-IMN i znanymi z literatury

Wykorzystując otrzymany eluat wykonano próby rafinacji metali szlachetnych stosując metodykę opracowaną przez Łukasiewicz-IMN. Proces składał się z następujących etapów:

– zateżenia roztworu

W pierwszym kroku, w celu sprawdzenia czy proces rafinacji może być zastosowany, roztwór eluatu zateżono dziesięciokrotnie, aby zwiększyć stężenia metali szlachetnych. W drugim kroku, ze 1000 cm³ otrzymanego roztworu, pobrano próbkę o objętości 20 cm³, którą następnie zanalizowano na zawartość Pt, Pd, Rh i Au.

– ekstrakcji Au

980 cm³ roztworu mieszano z 500 cm³ 50% obj. roztworu karbitolu w toluenie w temperaturze około 70°C (aby zapobiec strącaniu się osadu tiomocznika) przez 1 godzinę, a po procesie ekstrakcji fazy rozdzielono. Zmierzono objętości fazy organicznej (485 cm³) i wodnej (970 cm³), z której następnie pobrano próbkę o objętości 20 cm³ i zanalizowano w niej stężenie Pt, Pd, Rh i Au.

– ekstrakcji Pd

Fazę wodną z poprzedniego etapu (950 cm³) mieszano następnie z 500 cm³ 50% obj. roztworu siarczku di-n-oktylu w toluenie w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę, a po procesie ekstrakcji Pd fazy rozdzielono. Zmierzono objętości fazy organicznej (500 cm³) i wodnej (945 cm³), z której pobrano próbkę o objętości 25 cm³ i zanalizowano w niej stężenie Pt, Pd, Rh i Au.

– reekstrakcji Pd

Fazę organiczną z ekstrakcji Pd (500 cm³) zmieszano z 25% wodnym roztworem amoniaku w stosunku objętościowym fazy organicznej do fazy wodnej równym 1:1 w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę, a następnie fazy rozdzielono. Zmierzono objętości fazy organicznej (485 cm³) i wodnej (485 cm³), z której pobrano próbkę o objętości 25 cm³ i zanalizowano w niej stężenie Pt, Pd, Rh i Au.

– wytrącania Pd

Do fazy wodnej z reekstrakcji Pd dodawano porcjami stężony kwas chlorowodorowy (150 cm^3) do momentu powstania lekko brązowego osadu. Mieszaninę na drugi dzień przefiltrowano, zmierzono objętość roztworu (495 cm^3) i pobrano próbkę o objętości 25 cm^3 , którą następnie zanalizowano na zawartość Pt, Pd, Rh i Au, a osad zważono na mokro ($0,4618 \text{ g}$) i na sucho ($0,0820 \text{ g}$).

– wytrącania Pt

Do fazy wodnej po ekstrakcji Pd dodawano porcjami nasycony wodny roztwór chlorku amonu (200 cm^3 o stężeniu 300 g/dm^3) do powstania znacznych ilości żółtego osadu. W celu sprawniejszej filtracji, mieszaninę rozcieńczono wodą destylowaną i podgrzano, a filtrację przeprowadzono na ciepło.

Ponadto, zdecydowano się wykonać dwa następujące badania:

– wytrącanie Pt za pomocą wodnego roztworu NH_3 – w tym celu do 100 cm^3 lekko podgrzanego roztworu dodano 50 cm^3 25% wodnego roztworu amoniaku. Na drugi dzień, powstały brązowy osad odfiltrowano, zmierzono objętość roztworu (160 cm^3), pobrano z niego próbkę o objętości 20 cm^3 i zanalizowano w niej stężenie Pt, Pd, Rh i Au. Osad zważono na mokro ($0,7038 \text{ g}$) i na sucho ($0,0948 \text{ g}$).

– wytrącanie Pt za pomocą nasyconego roztworu NH_4Cl – w tym celu do 100 cm^3 lekko podgrzanego roztworu dodano 100 cm^3 nasyconego wodnego roztworu chlorku amonu. Pobrano próbkę (około 20 cm^3), którą zanalizowano na zawartość Pt, Pd, Rh i Au. Do pozostałego roztworu dodano jeszcze 100 cm^3 nasyconego wodnego roztworu chlorku amonu. Roztwór na drugi dzień przefiltrowano, zmierzono jego objętość (280 cm^3), pobrano próbkę o objętości 20 cm^3 i zanalizowano w niej stężenie Pt, Pd, Rh, Au. Osad zważono na mokro ($0,5039 \text{ g}$) i na sucho ($0,1048 \text{ g}$).

W ramach kolejnych badań wykonano także próby rafinacji metali szlachetnych stosując metodę rafinacji opisaną w literaturze. Proces składał się z następujących etapów [154]:

– zateżania roztworu

Na początku roztwór eluatu zateżono dziesięciokrotnie. Miało to na celu zwiększenie stężenia metali szlachetnych, aby sprawdzić, czy proces rafinacji może być zastosowany. Finalnie otrzymano 800 cm^3 roztworu. Pobrano próbkę o objętości 20 cm^3 , którą następnie zanalizowano na zawartość Pt, Pd, Rh i Au.

– wydzielania Au

Do 780 cm^3 ciepłego roztworu, mieszanego za pomocą mieszadła mechanicznego, dodawano porcjami zawiesinę $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (200 cm^3). Roztwór na drugi dzień przefiltrowano

na ciepło, zmierzono jego objętość (800 cm^3) i pobrano próbkę o objętości 20 cm^3 , w której zanalizowano stężenie Pt, Pd, Rh i Au. Osad zważono na mokro ($20,8855 \text{ g}$) i na sucho ($8,2837 \text{ g}$).

– **wydziałania Pt**

Do ciepłego 780 cm^3 roztworu, mieszanego za pomocą mieszadła mechanicznego, dodawano porcjami roztwór $300 \text{ g/dm}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$ (300 cm^3). Roztwór przefiltrowano na ciepło, zmierzono jego objętość (1050 cm^3) i pobrano próbkę o objętości 20 cm^3 , w której zanalizowano stężenie Pt, Pd, Rh i Au. Osad zważono na mokro ($13,3687 \text{ g}$) i na sucho ($6,1957 \text{ g}$).

– **wydziałania Pd**

Do 1030 cm^3 ciepłego roztworu, mieszanego za pomocą mieszadła mechanicznego, dodawano porcjami roztwór $25\% \text{ NH}_3$ (200 cm^3). Ze względu na trudności z filtracją podjęto dwie próby: – po dodaniu pierwszej porcji 100 cm^3 roztworu NH_3 – roztwór przefiltrowano na ciepło, zmierzono jego objętość (1000 cm^3), pobrano próbkę o objętości 20 cm^3 i zanalizowano w niej stężenie Pt, Pd, Rh i Au. Osad zważono na mokro ($72,0181 \text{ g}$) i na sucho ($41,7831 \text{ g}$). Na drugi dzień w roztworze dalej powstawał osad, zatem zdecydowano się dodać kolejną porcję roztworu NH_3 ;

– po dodaniu drugiej porcji 100 cm^3 roztworu NH_3 – roztwór przefiltrowano na ciepło, zmierzono jego objętość (880 cm^3), pobrano próbkę o objętości 20 cm^3 i zanalizowano w niej stężenie Pt, Pd, Rh i Au. Osad zważono na mokro ($173,0 \text{ g}$) i na sucho ($157,5 \text{ g}$).

– **wydziałania Rh**

Do 860 cm^3 ciepłego roztworu, mieszanego za pomocą mieszadła mechanicznego, dodawano porcjami alkohol etylowy (50 cm^3). Roztwór przefiltrowano na ciepło, zmierzono jego objętość (680 cm^3), pobrano próbkę o objętości 20 cm^3 i zanalizowano w niej stężenie Pt, Pd, Rh i Au. Osad zważono na mokro ($102,7 \text{ g}$) i na sucho ($99,0 \text{ g}$).

7.1.5. Badania selektywnego strącania metali szlachetnych

Na podstawie wyników uzyskanych w badaniach cementacji, redukcji i strącania przeprowadzono próby selektywnego strącania metali szlachetnych z eluatów. Proces składał się z następujących etapów:

– **wydziałania Au**

Do 100 cm^3 roztworu eluatu (otrzymanego po zastosowaniu 2 mol/dm^3 tiomocznika w 1 mol/dm^3 kwasie chlorowodorowym jako eluentu) i o składzie przedstawionym w **tabeli 34** wprowadzono proszek metaliczny niklowy w ilości $6,3015 \text{ g}$. Proces prowadzono przez

1 godzinę w temperaturze pokojowej z zastosowaniem mieszadła mechanicznego. Po procesie roztwór odfiltrowano od koncentratu, zmierzono jego objętość, pobrano próbkę i zanalizowano w niej stężenie Pt, Pd, Rh i Au. Osad zważono na mokro i na sucho. Na podstawie uzyskanych wyników liczone odpowiednie uzyski cementacji.

– wydzielania Pd

Następnie do pozbawionego złota roztworu (80 cm³) dodano proszek metaliczny miedziowy w ilości 5,0401 g. Proces prowadzono przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej z zastosowaniem mieszania mechanicznego. Po procesie roztwór odfiltrowano od koncentratu, zmierzono jego objętość, pobrano próbkę i zanalizowano w niej stężenie Pt, Pd, Rh i Au. Osad zważono na mokro i na sucho. Na podstawie uzyskanych wyników liczone odpowiednie uzyski cementacji.

– wydzielania Pt

Do roztworu (50 cm³) pozbawionego złota i palladu dodano 30% roztwór nadtlenku wodoru w ilości 45 cm³. Proces prowadzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej z zastosowaniem mieszania przez pierwszą godzinę. Po procesie roztwór odfiltrowano od koncentratu, zmierzono jego objętość, pobrano próbkę i zanalizowano w niej stężenie Pt, Pd, Rh i Au. Osad zważono na mokro i na sucho. Na podstawie uzyskanych wyników liczone odpowiednie uzyski strącania.

– wydzielania Rh

Następnie do pozbawionego złota, palladu i platyny roztworu (77 cm³) dodano proszek metaliczny cynkowy w ilości 2,4216 g. Proces prowadzono przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej z zastosowaniem mieszania. Po procesie roztwór odfiltrowano od koncentratu, zmierzono jego objętość, pobrano próbkę i zanalizowano w niej stężenie Pt, Pd, Rh i Au. Osad zważono na mokro i na sucho. Na podstawie uzyskanych wyników liczone odpowiednie uzyski cementacji.

Po każdym procesie filtracji mierzono pH roztworu.

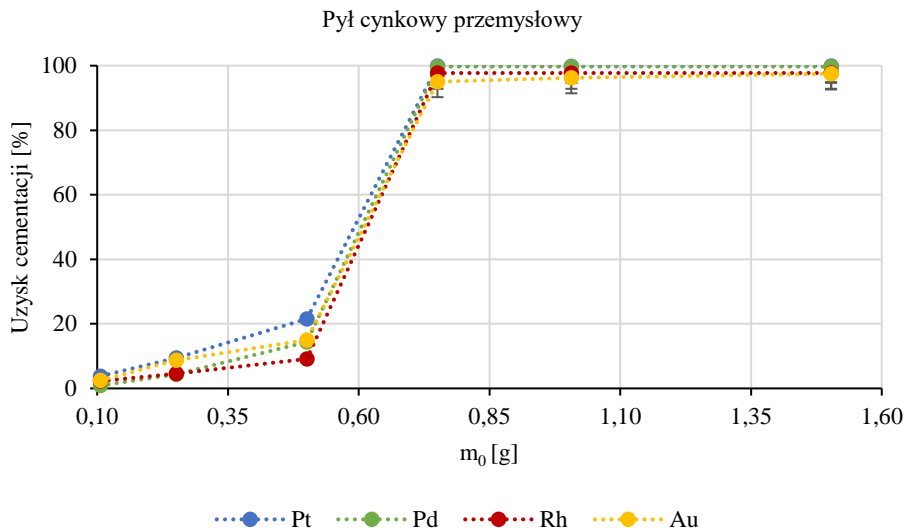
7.2. Omówienie wyników badań

W **tabeli 36** przedstawiono i na **rysunku 46** zobrazowano wyniki badań wpływu ilości dodanego przemysłowego pyłu cynkowego na przebieg procesu cementacji. Nadmiar czynnika cementującego liczony był względem sumarycznej teoretycznej zawartości masowej jonów Pt²⁺, Pd²⁺, Rh³⁺ i Au³⁺ w roztworze.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

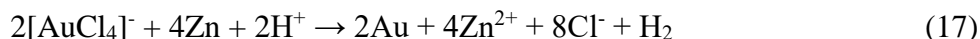
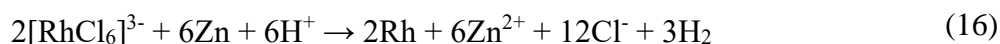
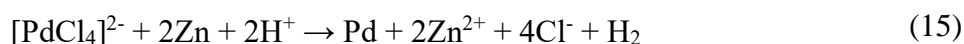
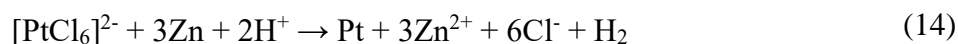
Tabela 36 - Wyniki badań wpływu masy dodanego pyłu cynkowego przemysłowego na przebieg procesu cementacji

Masa dodanego czynnika cementującego [g]	n-krotność masowego nadmiaru czynnika cementującego	Stężenie początkowe w eluacie [mg/dm ³]				Masa końcowa osadu [g]		pH końcowe	Objętość końcowa eluatu [cm ³]	Stężenie końcowe w eluacie [mg/dm ³]				Uzysk cementacji [%]			
		Pt	Pd	Rh	Au	mokra	sucha			Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
0,10	33,6	105,0	115,0	4,4	8,0	1,9032	0,3002	0,24	24,0	101,0	114,0	4,3	7,8	3,8	0,9	2,3	2,5
0,25	85,5					1,9189	0,3139	0,31	24,0	95,1	110,0	4,2	7,3	9,4	4,3	4,5	8,8
0,50	171,9					1,9448	0,3578	0,53	23,0	82,4	98,4	4,0	6,8	21,5	14,4	9,1	15,0
0,75	258,4					2,1503	0,2863	5,33	22,5	0,1	0,4	0,1	0,4	99,9	99,7	97,7	95,0
1,00	344,9					2,2143	0,4822	5,54	23,5	0,2	0,3	0,1	0,3	99,8	99,7	97,7	96,3
1,50	517,8					2,9403	0,9789	5,65	23,0	0,1	0,4	0,1	0,2	99,9	99,7	97,7	97,5



Rysunek 46 – Wykres zależności uzysku cementacji od ilości dodanego przemysłowego pyłu cynkowego (m₀)

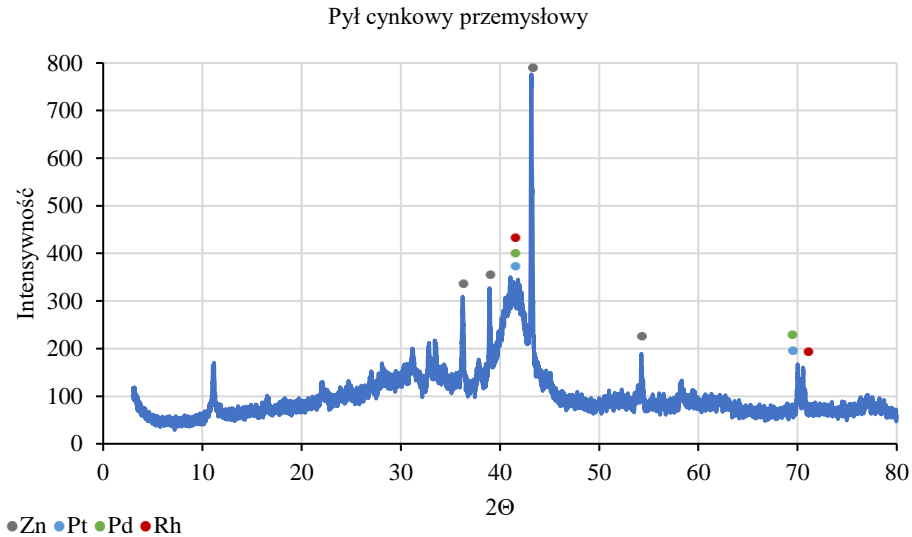
Analiza danych umieszczonych na **rysunku 46** wskazuje, że pył cynkowy może być zastosowany do cementacji platyny, palladu, rodu i złota z eluatów, jako że uzysk cementacji tych metali wyniósł >99% przy dodaniu 0,75 g Zn. Ważne jest, aby zwrócić uwagę na fakt, że w przypadku cementacji, pył metaliczny w pierwszym momencie reaguje z wolnym kwasem, a dopiero potem z metalami szlachetnymi. Proces jeszcze bardziej się komplikuje, gdy uwzględnimy formy, w których metale szlachetne występują w roztworze. Biorąc pod uwagę tylko dominujące kompleksy w roztworze chlorkowym, proces cementacji można przedstawić korzystając z następujących równań:



W praktyce, oprócz form dominujących, w roztworze mogą znajdować się także inne kompleksy: $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_6]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$, $[\text{RhCl}_6]^{2-}$, $[\text{AuCl}_2]^-$, $[\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}_3]^-$, czy $[\text{Au}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]^-$. Dodatkowo trzeba uwzględnić fakt, że metale szlachetne mogą też reagować z tiomocznikiem, tworząc kolejne związki kompleksowe, nie tylko chlorkowe, ale także akwachlorkowe, co już było wspomniane w **rozdziale 4.2**.

Oznacza to, że utrudnione jest wyliczenie nadmiaru pyłu cynkowego jaki zastosowano w danym eksperymencie. Jednak dobrym wskaźnikiem, czy cementacja zachodzi z pełną wydajnością, jest mierzenie na bieżąco pH roztworu. Na początku procesu utrzymuje się ono w zakresie 0,16-0,53; lecz potem gwałtownie rośnie do pH ~5,3 (przy dodaniu

0,75 g Zn), co wskazywałoby na pełne przereagowanie wolnego kwasu. Ta wartość może być punktem granicznym prowadzenia procesu cementacji za pomocą przemysłowego pyłu cynkowego, gdyż dalsze zwiększenie dawki Zn nie jest potrzebne. Wykonana została także analiza XRD wybranego osadu po cementacji za pomocą Zn (z dawką 0,75 g).



Rysunek 47 – Dyfraktogram XRD próbki po cementacji z dodatkiem 0,75 g pyłu Zn

Dane na dyfraktogramie na **rysunku 47** wskazują, że w próbce po cementacji znajdują się metale szlachetne: Pt, Pd i Rh w niezwiązanej formie. Oprócz tego widoczne są sygnały dla Zn. W przypadku Au, prawdopodobnie jego ilość jest za niska aby sygnał intensywności był rozpoznany na dyfraktogramie. Kształt dyfraktogramu wskazuje na niejednorodność próbki i prawdopodobnie dużą zawartość fazy amorficznej.

Analiza półilościowa wybranego osadu powstałego po cementacji za pomocą pyłu cynkowego przemysłowego umieszczona jest w **tabeli 37**.

Tabela 37 – Analiza pólnościowa osadu powstałego po cementacji za pomocą pyłu cynkowego przemysłowego

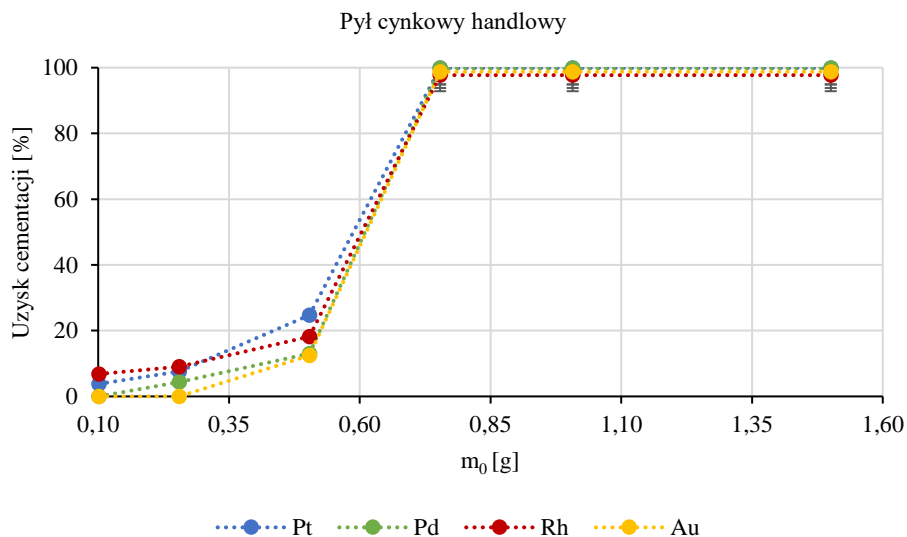
Analiza pólnościowa osadu po cementacji 0,75 g pyłu cynkowego przemysłowego	
Pierwiastek	Zawartość [%]
S	30,50
Cl	30,10
Zn	25,50
Pb	9,11
Pt	2,75
Pd	1,52
Cu	0,35
Fe	0,10
Ni	0,05

W tabeli 38 i na rysunku 48 przedstawiono wyniki badań wpływu ilości dodanego handlowego pyłu cynkowego na przebieg procesu cementacji. Nadmiar czynnika cementującego liczony był na sumaryczną teoretyczną zawartość masową jonów Pt^{2+} , Pd^{2+} , Rh^{3+} i Au^{3+} w roztworze.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 38 - Wyniki badań wpływu masy dodanego handlowego pyłu cynkowego handlowego na przebieg procesu cementacji

Masa dodanego czynnika cementującego [g]	n-krotność masowego nadmiaru czynnika cementującego	Stężenie początkowe w eluacie [mg/dm ³]				Masa końcowa osadu [g]		pH końcowe	Objętość końcowa eluatu [cm ³]	Stężenie końcowe w eluacie [mg/dm ³]				Uzysk cementacji [%]			
		Pt	Pd	Rh	Au	mokra	sucha			Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
0,10	33,6	105,0	115,0	4,4	8,0	1,6627	0,1542	0,29	22,0	101,0	115,0	4,1	8,0	3,8	0,0	6,8	0,0
0,25	85,5					1,7483	0,1201	0,38	22,0	97,0	110,0	4,0	8,0	7,6	4,3	9,1	0,0
0,50	171,9					1,5040	0,2016	0,64	22,0	79,0	100,0	3,6	7,0	24,8	13,0	18,2	12,5
0,75	258,4					2,1197	0,1836	5,45	22,0	0,1	0,1	0,1	0,1	99,9	99,9	97,7	98,8
1,00	344,9					2,7020	0,4424	5,54	22,0	0,1	0,1	0,1	0,1	99,9	99,9	97,7	98,8
1,50	517,8					3,2429	0,9447	5,51	22,0	0,1	0,1	0,1	0,1	99,9	99,9	97,7	98,8



Rysunek 48 – Wykres zależności uzysku cementacji od ilości dodanego handlowego pyłu cynkowego (m_0)

Na **rysunku 48** przedstawiona jest zależność uzysku cementacji poszczególnych metali od masy dodanego handlowego pyłu cynkowego. Wygląda ona bardzo podobnie do wykresu na **rysunku 46**. Także w tym przypadku zaobserwowano charakterystyczny punkt przegięcia, ponownie przy odczynie pH około 5,45. Oznacza to, że do procesu cementacji można stosować zarówno pył cynkowy handlowy jak i przemysłowy (pochodzenie pyłu cynkowego nie ma znaczenia), a ważna jest jego ilość i pH eluatu w punkcie końcowym operacji.

Analiza półilościowa wybranego osadu powstałego po cementacji za pomocą pyłu cynkowego handlowego umieszczona jest w **tabeli 39**.

Tabela 39 – Analiza półilościowa osadu powstałego po cementacji za pomocą pyłu cynkowego handlowego

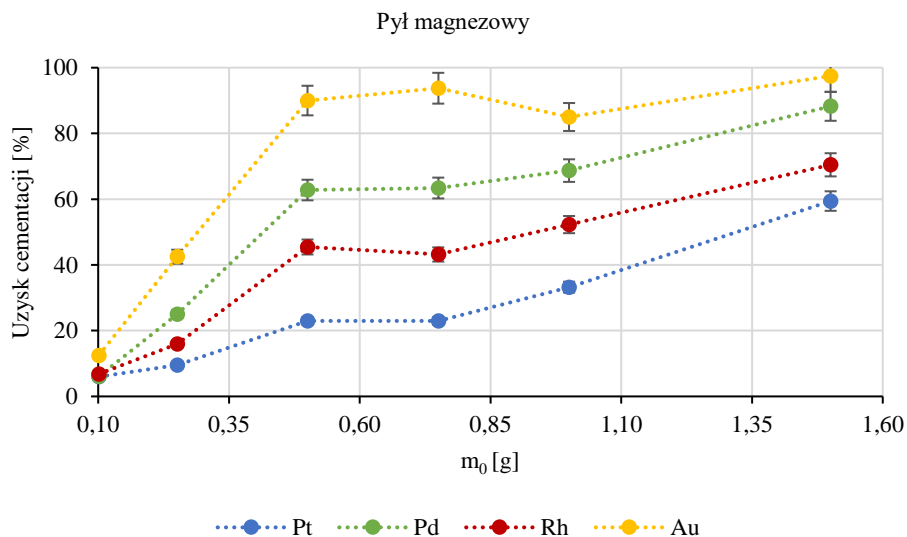
Analiza półilościowa osadu po cementacji 0,75 g pyłu cynkowego komercyjnego	
Pierwiastek	Zawartość [%]
Zn	49,70
Pb	24,50
Pt	13,90
Pd	10,10
Au	0,82
Cu	0,47
Rh	0,37
S	0,22

W **tabeli 40** i na **rysunku 49** przedstawiono wyniki badań wpływu ilości dodanego pyłu magnezowego na przebieg procesu cementacji. Nadmiar czynnika cementującego liczony był na sumaryczną teoretyczną zawartość masową jonów Pt^{2+} , Pd^{2+} , Rh^{3+} i Au^{3+} w roztworze.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 40 - Wyniki badań wpływu ilości dodanego pyłu magnezowego na przebieg procesu cementacji

Masa dodanego czynnika cementującego [g]	n-krotność masowego nadmiaru czynnika cementującego	Stężenie początkowe w eluacie [mg/dm ³]				Masa końcowa osadu [g]		pH końcowe	Objętość końcowa eluatu [cm ³]	Stężenie końcowe w eluacie [mg/dm ³]				Uzysk cementacji [%]			
		Pt	Pd	Rh	Au	mokra	sucha			Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
0,10	84,7	105,0	115,0	4,4	8,0	1,9622	0,2210	0,46	22,0	98,7	108,0	4,1	7,0	6,0	6,1	6,8	12,5
0,25	213,3					1,9519	0,2978	1,01	21,0	95,0	86,2	3,7	4,6	9,5	25,0	15,9	42,5
0,50	427,7					3,2159	0,9205	9,50	21,0	80,9	42,8	2,4	0,8	23,0	62,8	45,5	90,0
0,75	642,0					4,1450	1,5106	9,36	21,0	80,9	42,1	2,5	0,5	23,0	63,4	43,2	93,8
1,00	856,4					5,4689	2,2172	9,33	18,5	70,1	36,0	2,1	1,2	33,2	68,7	52,3	85,0
1,50	1285,1					7,9101	3,5238	9,35	17,5	42,6	13,5	1,3	0,2	59,4	88,3	70,5	97,5



Rysunek 49 – Wykres zależności uzysku cementacji od ilości dodanego pyłu magnezowego (m_0)

Rysunek 49 przedstawia zależność uzysku cementacji metali szlachetnych od ilości dodanego pyłu magnezowego. Widoczna jest tendencja zwiększania się uzysku cementacji w przypadku każdego badanego metalu. Wyciągnąć można jednak wniosek, że złoto cementuje się najlepiej a platyna najgorzej. Podobnie jak w przypadku dodawania pyłu cynkowego, odczyn pH roztworu także zmieniał się w trakcie procesu. Skok wartości pH do około 9,50 zaobserwowano po dodaniu 0,5 g Mg, co odpowiada wzrostowi uzysku cementacji złota i palladu. Mimo że magnez ma niższy potencjał standardowy ($Mg|Mg^{2+}$ -2,37 V) w porównaniu z cynkiem ($Zn|Zn^{2+}$ -0,76 V), jest on mniej skuteczny w redukcji metali szlachetnych z kwaśnego roztworu tiomocznika. Wynika to z podwyższonego pH roztworu w końcowej fazie procesu, które prowadzi do wytrącania magnezu w postaci różnych kompleksów, a te ograniczają jego zdolność do cementowania metali szlachetnych. Obserwowane zwiększenie ilości osadu metali nieszlachetnych przy pH powyżej 9,0 wskazuje na obecność dodatkowych kompleksów. Analiza półilościowa osadu powstałego po cementacji za pomocą pyłu magnezowego umieszczona w **tabeli 41** ujawnia znaczne ilości tlenu w osadzie, co sugeruje tworzenie się wodorotlenków lub tlenków, prawdopodobnie połączonych z magnezem.

Tabela 41 – Analiza pólnościowa osadu powstałego po cementacji za pomocą pyłu magnezowego

Analiza pólnościowa osadu po cementacji 1,5 g pyłu magnezowego	
Pierwiastek	Zawartość [%]
O	53,90
Mg	40,60
C	1,95
Cl	1,90
S	1,43
Al	0,04
Pt	0,04
Pd	0,03
Si	0,02
Fe	0,02

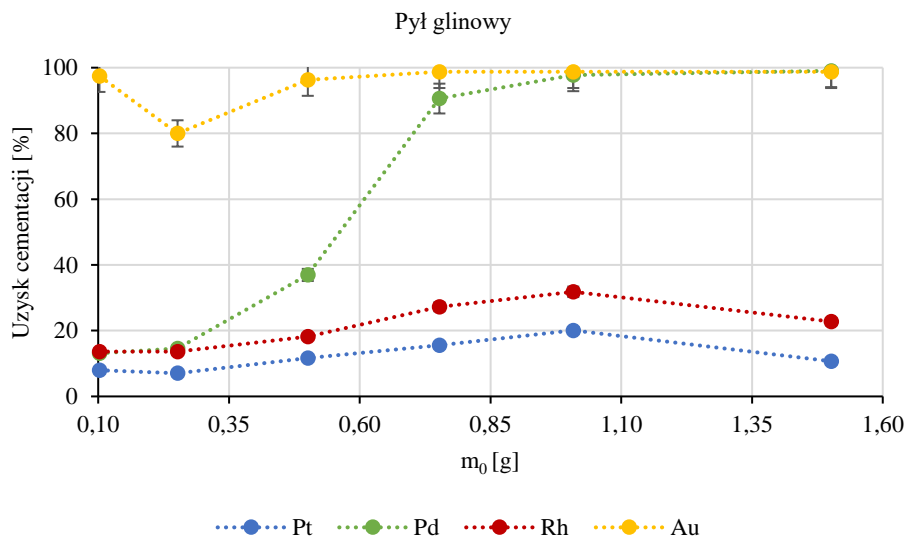
Uzyskany osad zawiera znaczne ilości magnezu użytego w nadmiarze. W praktyce oznacza to, że osad po cementacji należy wykwaszać w celu usunięcia nadmiaru czynnika cementującego, czego w warunkach eksperymentów nie robiono. Podobna sytuacja wystąpiła w przypadku zastosowania cynku jako czynnika cementującego.

Pył glinowy jest drugim czynnikiem bardzo często wykorzystywanym przy cementacji metali szlachetnych [128,155]. W **tabeli 42** i na **rysunku 50** przedstawiono wyniki badań wpływu ilości dodanego pyłu glinowego na przebieg procesu cementacji. Nadmiar czynnika cementującego liczony był na sumaryczną teoretyczną zawartość masową jonów Pt^{2+} , Pd^{2+} , Rh^{3+} i Au^{3+} w roztworze.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 42 - Wyniki badań wpływu ilości dodanego pyłu glinowego na przebieg procesu cementacji

Masa dodanego czynnika cementującego [g]	n-krotność masowego nadmiaru czynnika cementującego	Stężenie początkowe w eluacie [mg/dm ³]				Masa końcowa osadu [g]		pH końcowe	Objętość końcowa eluatu [cm ³]	Stężenie końcowe w eluacie [mg/dm ³]				Uzysk cementacji [%]			
		Pt	Pd	Rh	Au	mokra	sucha			Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
0,10	43,4	105,0	115,0	4,4	8,0	2,2803	0,2205	0,42	23,0	96,6	99,9	3,8	0,2	8,0	13,1	13,6	97,5
0,25	110,0					2,7741	0,2903	0,49	22,0	97,6	98,2	3,8	1,6	7,0	14,6	13,6	80,0
0,50	221,1					3,2110	0,4327	0,88	21,0	92,7	72,5	3,6	0,3	11,7	37,0	18,2	96,3
0,75	332,1					4,4653	0,5936	3,31	18,0	88,7	10,8	3,2	0,1	15,5	90,6	27,3	98,8
1,00	443,2					5,0249	0,9938	3,35	16,0	83,9	2,6	3,0	0,1	20,1	97,7	31,8	98,8
1,50	665,3					7,3790	1,3342	3,42	16,0	93,8	1,1	3,4	0,1	10,7	99,0	22,7	98,8



Rysunek 50 – Wykres zależności uzysku cementacji od ilości dodanego pyłu glinowego (m_0)

W przypadku zastosowania pyłu glinowego jako czynnika cementującego, widoczna jest tendencja do selektywnego wydzielania złota oraz palladu w formie koncentratu. Również i w tym przypadku zaobserwowano skok pH do wartości około 3,31 (przy dodaniu 0,75 g Al). Jest to punkt, w którym uzysk cementacji złota oraz palladu jest praktycznie najwyższy i dodatek większej ilości pyłu glinowego nie jest potrzebny. Niższe uzyski cementacji pozostałych metali spowodowane mogły być niską reaktywnością glinu, który ma tendencję do pasywacji, na co wskazują wysokie ilości Al w osadzie końcowym. Ta niska reaktywność powoduje również to, że cementują się głównie Au i Pd. Na tej podstawie, można sugerować, że Al dałoby się zastosować do selektywnego rozdziału Au i Pd, w formie koncentratu, od Pt i Rh przez pozostawienie ich w roztworze. Podobnie jak w przypadku stosowania magnezu, przy $\text{pH} > 3$ zaobserwowano wytrącenie dodatkowych ilości osadu. Jednakże nie wydaje się, aby miało to negatywny wpływ na proces cementowania palladu i złota. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska jest niższe pH roztworu i możliwość zajścia procesu pasywacji. Obecność niezobojętnionych jonów H^+ w roztworze najprawdopodobniej odgrywa kluczową rolę w reakcji cementowania różnych kompleksów metali szlachetnych, co uwidaczniają równania reakcji cementacji z cynkiem.

Analiza pólnościowa osadu powstałego po cementacji za pomocą pyłu glinowego umieszczona jest w **tabeli 43**.

Tabela 43 – Analiza ilościowa osadu powstałego po cementacji za pomocą pyłu glinowego

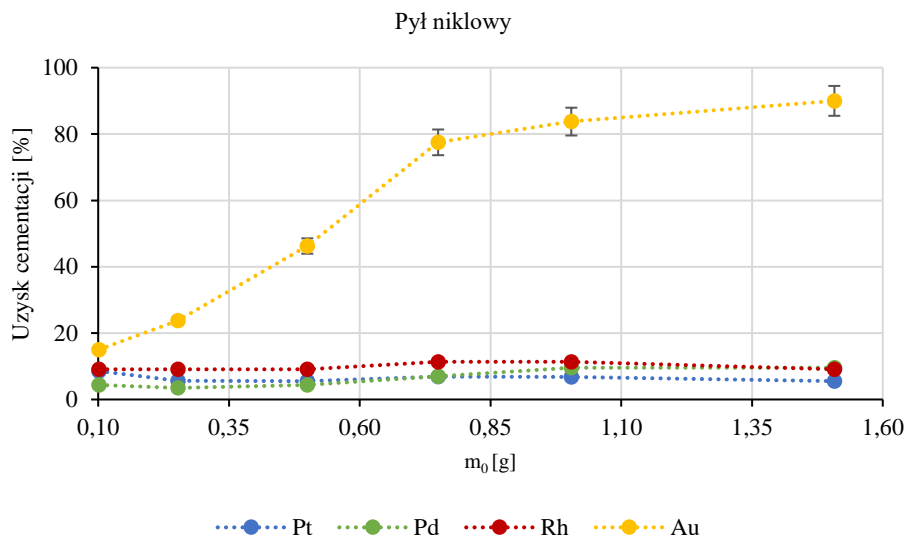
Analiza ilościowa osadu po cementacji 1,0 g pyłu glinowego	
Pierwiastek	Zawartość [%]
Al	88,10
O	7,47
C	1,61
Cl	1,17
S	0,92
Fe	0,26
Si	0,18
Pd	0,09
Zn	0,03
Pt	0,02
Au	0,02
Cu	0,02
Ga	0,01
Ca	0,01

W tabeli 44 i na rysunku 51 przedstawiono wyniki badań wpływu ilości dodanego pyłu niklowego na przebieg procesu cementacji. Nadmiar czynnika cementującego liczony był na sumaryczną teoretyczną zawartość masową jonów Pt^{2+} , Pd^{2+} , Rh^{3+} i Au^{3+} w roztworze.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 44 - Wyniki badań wpływu ilości dodanego pyłu niklowego na przebieg procesu cementacji

Masa dodanego czynnika cementującego [g]	n-krotność masowego nadmiaru czynnika cementującego	Stężenie początkowe w eluacie [mg/dm ³]				Masa końcowa osadu [g]		pH końcowe	Objętość końcowa eluatu [cm ³]	Stężenie końcowe w eluacie [mg/dm ³]				Uzysk cementacji [%]			
		Pt	Pd	Rh	Au	mokra	sucha			Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
0,10	34,5	105,0	115,0	4,4	8,0	2,3738	0,2691	0,39	23,0	96,0	110,0	4,0	6,8	8,6	4,3	9,1	15,0
0,25	87,8					2,4048	0,4057	0,39	23,0	99,1	111,0	4,0	6,1	5,6	3,5	9,1	23,8
0,50	176,6					2,5790	0,6359	0,33	23,0	99,2	110,0	4,0	4,3	5,5	4,3	9,1	46,3
0,75	265,4					3,1557	0,8771	0,34	22,5	97,8	107,0	3,9	1,8	6,9	7,0	11,4	77,5
1,00	354,1					3,3097	1,0823	0,28	23,5	97,9	104,0	3,9	1,3	6,8	9,6	11,4	83,8
1,50	531,7					3,8497	1,6121	0,31	23,0	99,2	104,0	4,0	0,8	5,5	9,6	9,1	90,0



Rysunek 51 – Wykres zależności uzysku cementacji od ilości dodanego pyłu niklowego (m_0)

Analizując dane umieszczone na **rysunku 51** można stwierdzić, że pył niklowy nie cementuje platyny, palladu i rodu. Jednak metal ten może być wykorzystany do selektywnej cementacji złota z eluatów zawierających jony platyny, palladu i rodu. Dodatkowo ważnym aspektem procesu jest magnetyczność pyłu niklowego oraz późniejsze wydzielanie koncentratu. Materiały te można łatwo rozdzielić od roztworu poprzez wykorzystanie magnesu – pozwala to na pominięcie etapu filtracji z zastosowaniem tradycyjnych urządzeń.

Analiza pólnościowa osadu powstałego po cementacji za pomocą pyłu niklowego umieszczona jest w **tabeli 45**.

Tabela 45 – Analiza pólnościowa osadu powstałego po cementacji za pomocą pyłu niklowego

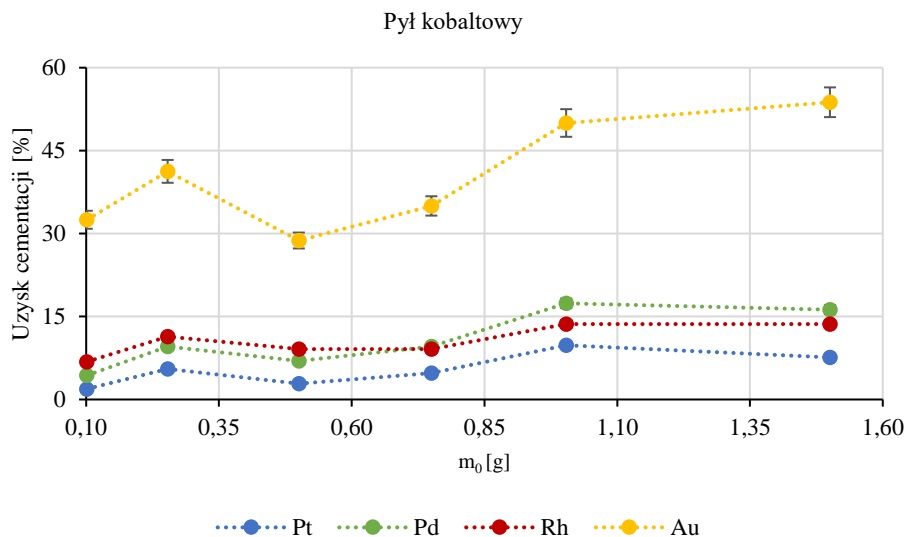
Analiza pólnościowa osadu po cementacji 1,5 g pyłu niklowego	
Pierwiastek	Zawartość [%]
Ni	83,30
O	11,20
C	3,25
Cl	1,30
S	0,88
Fe	0,06
Co	0,06

W **tabeli 46** i na **rysunku 52** przedstawiono wyniki badań wpływu ilości dodanego pyłu kobaltowego na przebieg procesu cementacji. Nadmiar czynnika cementującego liczony był na sumaryczną teoretyczną zawartość masową jonów Pt^{2+} , Pd^{2+} , Rh^{3+} i Au^{3+} w roztworze.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 46 – Wyniki badań wpływu ilości dodanego pyłu kobaltowego na przebieg procesu cementacji

Masa dodanego czynnika cementującego [g]	n-krotność masowego nadmiaru czynnika cementującego	Stężenie początkowe w eluacie [mg/dm ³]				Masa końcowa osadu [g]		pH końcowe	Objętość końcowa eluatu [cm ³]	Stężenie końcowe w eluacie [mg/dm ³]				Uzysk cementacji [%]			
		Pt	Pd	Rh	Au	mokra	sucha			Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
0,10	34,4	105,0	115,0	4,4	8,0	2,2294	0,2560	0,29	23,0	103,0	110,0	4,1	5,4	1,9	4,3	6,8	32,5
0,25	87,4					2,6720	0,4006	0,31	22,5	99,2	104,0	3,9	4,7	5,5	9,6	11,4	41,3
0,50	175,8					3,1806	0,6100	0,29	22,0	102,0	107,0	4,0	5,7	2,9	7,0	9,1	28,8
0,75	264,3					3,6182	0,8726	0,29	22,5	100,0	104,0	4,0	5,2	4,8	9,6	9,1	35,0
1,00	352,7					4,0892	1,1347	0,37	22,0	94,7	95,0	3,8	4,0	9,8	17,4	13,6	50,0
1,50	529,5					4,9818	1,6192	0,40	21,5	97,0	96,3	3,8	3,7	7,6	16,3	13,6	53,8



Rysunek 52 – Wykres zależności uzysku cementacji od ilości dodanego pyłu kobaltowego (m_0)

Wykres zależności uzysku cementacji metali szlachetnych od dawki kobaltu umieszczony na **rysunku 52** wygląda podobnie, jak wykres dla pyłu niklowego (**rysunek 51**). Oznacza to, że pył kobaltowy także może być zastosowany do selektywnej cementacji złota i tym samym do oddzielenia go od reszty metali szlachetnych, jednak z mniejszym uzyskiem cementacji.

Kobalt i nikiel charakteryzują się wyższymi potencjałami standardowymi ($\text{Ni}|\text{Ni}^{2+}$ -0,257 V i $\text{Co}|\text{Co}^{2+}$ -0,28 V) w porównaniu do innych metali stosowanych jako czynniki cementujące, co skutkuje najniższą wydajnością cementowania platyny, palladu i rodu. Pomimo tego, że pH roztworu pozostawało praktycznie niezmiennie ($\text{pH} < 0,4$ zarówno dla niklu, jak i kobaltu), co wskazuje na brak pełnej neutralizacji wolnego kwasu, można przypuszczać, że te metale mogłyby wytrącać metale szlachetne przy wyższych poziomach pH. Jednakże ilość czynnika cementującego wymagana do osiągnięcia takiego pH byłaby nieopłacalna w kontekście procesów przemysłowych.

Analiza pólnościowa wybranego osadu powstałego po cementacji za pomocą pyłu kobaltowego umieszczona jest w **tabeli 47**.

Tabela 47 – Analiza ilościowa osadu powstałego po cementacji za pomocą pyłu kobaltowego

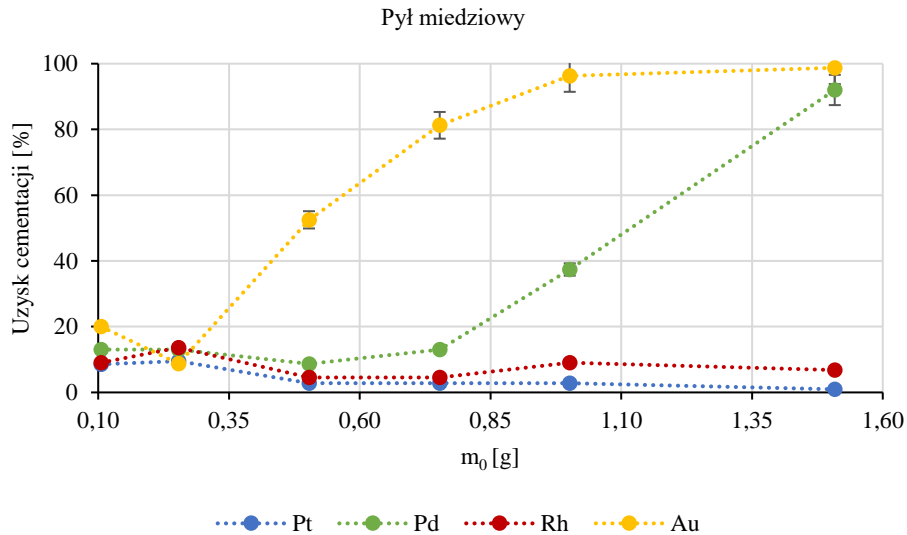
Analiza ilościowa osadu po cementacji 1,5 g pyłu kobaltowego	
Pierwiastek	Zawartość [%]
Co	75,10
O	17,8
F	3,37
C	1,77
S	0,96
Cl	0,44
Ni	0,37
Al	0,06
Pd	0,03
W	0,03
Cu	0,03
Fe	0,02
Zn	0,01

W tabeli 48 i na rysunku 53 przedstawiono wyniki badań wpływu ilości dodanego pyłu miedziowego na przebieg procesu cementacji. Nadmiar czynnika cementującego liczony był na sumaryczną teoretyczną zawartość masową jonów Pt^{2+} , Pd^{2+} , Rh^{3+} i Au^{3+} w roztworze.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 48 - Wyniki badań wpływu ilości dodanego pyłu miedziowego na przebieg procesu cementacji

Masa dodanego czynnika cementującego [g]	n-krotność masowego nadmiaru czynnika cementującego	Stężenie początkowe w eluacie [mg/dm ³]				Masa końcowa osadu [g]		pH końcowe	Objętość końcowa eluatu [cm ³]	Stężenie końcowe w eluacie [mg/dm ³]				Uzysk cementacji [%]			
		Pt	Pd	Rh	Au	mokra	sucha			Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
0,10	31,8	105,0	115,0	4,4	8,0	1,8092	0,2866	0,30	23,5	96,0	100,0	4,0	6,4	8,6	13,0	9,1	20,0
0,25	81,0					1,8039	0,2937	0,33	24,0	95,0	100,0	3,8	7,3	9,5	13,0	13,6	8,8
0,50	163,0					3,3004	1,0594	0,37	20,5	102,0	105,0	4,2	3,8	2,9	8,7	4,5	52,5
0,75	245,0					5,0787	2,2757	0,47	20,0	102,0	100,0	4,2	1,5	2,9	13,0	4,5	81,3
1,00	327,0					6,3091	3,2792	0,62	20,0	102,0	72,0	4,0	0,3	2,9	37,4	9,1	96,3
1,50	491,0					7,2591	3,4911	0,70	16,0	104,0	9,2	4,1	0,1	1,0	92,0	6,8	98,8



Rysunek 53 – Wykres zależności uzysku cementacji od ilości dodanego pyłu miedziowego (m_0)

Wyniki pokazane na **rysunku 53** wskazują, że dodatek 1,5 g pyłu Cu może być zastosowany do selektywnego rozdziału Au i Pd od Pt i Rh, poprzez wydzielenie pierwszych dwóch metali w formie koncentratu. W przypadku stosowania pyłu miedzi zaobserwowano powstawanie nadmiarowego osadu. Miedź ma silne powinowactwo do siarki występującej w tiomoczniku, powodując jej wytrącanie się z roztworu w postaci kompleksów z tiomocznikiem. Kompleksy te nie redukują skutecznie metali szlachetnych, czego efektem jest niski uzysk cementacji. Prawdopodobnie przy wyższych stężeniach miedzi, niezwiązana jej forma, zaczyna wytrącać metale szlachetne, co prowadzi do stopniowej zmiany pH z 0,3 do 0,7.

Analiza pólnościowa wybranego osadu powstałego po cementacji za pomocą pyłu miedziowego umieszczona jest w **tabeli 49**.

Tabela 49 – Analiza pólnościowa osadu powstałego po cementacji za pomocą pyłu miedziowego

Analiza pólnościowa osadu po cementacji 1,5 g pyłu miedziowego	
Pierwiastek	Zawartość [%]
Cu	45,70
S	32,40
Cl	13,10
C	6,80
O	1,80
Pd	0,11
P	0,03
Al	0,03
Co	0,02
Rh	0,01
Ni	0,01
Fe	0,01
Cr	0,01

Inne metody powszechnie stosowane do przetwarzania roztworów po elucji to metody redukcji (w przypadku metali szlachetnych często stosuje się wodzian hydrazyny, borowoderek sodu, kwas askorbinowy, kwas szczawiowy i kwas mrówkowy [156–158]) i wytrącania (za pomocą NaOH, $\text{NH}_3(\text{aq})$, NH_4Cl [159,160]). W ramach pracy zbadano możliwości wydzielania metali szlachetnych z eluatu przy użyciu różnych czynników redukujących i strącających. Badania wstępne pozwoliły określić, czy wybrany czynnik może być stosowany do wydzielania metali szlachetnych. Wyniki umieszczono w **tabeli 50**. Do tego eksperymentu wybrano: wodzian hydrazyny, kwas szczawiowy, roztwór amoniaku, kwas mrówkowy (z dodatkiem i bez dodatku NaOH), kwas askorbinowy i nadtlenek wodoru.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 50 – Wyniki wstępnych badań redukcji i strącania metali szlachetnych

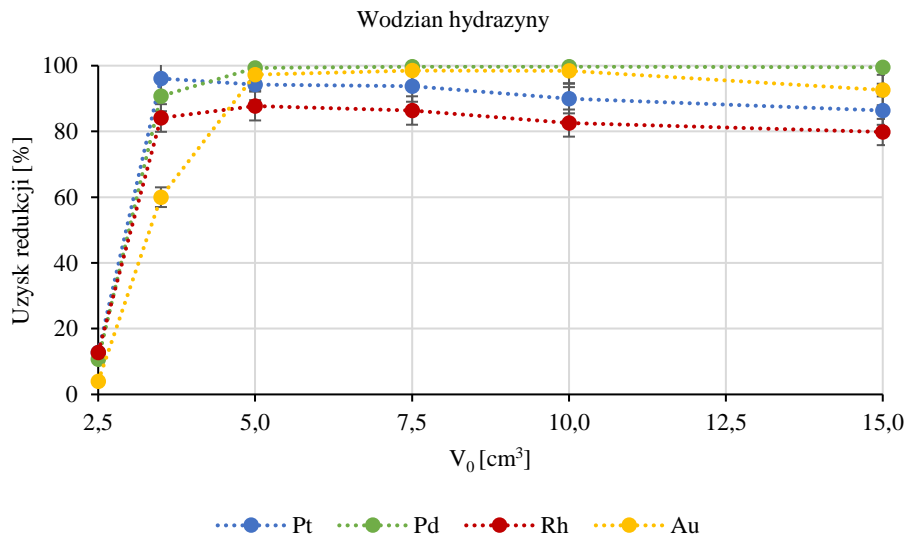
Czynnik redukujący	Objętość lub masa czynnika redukującego [cm ³ , g*]	Objętość początkowa eluatu [cm ³]	Stężenie początkowe w eluacie [mg/dm ³]				Masa końcowa osadu [g]		pH końcowe	Objętość końcowa eluatu [cm ³]	Stężenie końcowe w eluacie [mg/dm ³]				Uzysk redukcji [%]			
			Pt	Pd	Rh	Au	mokra	sucha			Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
Wodzian hydrazyny	20	50	105,0	115,0	4,4	8,0	1,7402	0,1296	8,69	65	8,0	1,0	0,8	0,2	90,1	98,9	76,4	96,8
Kwas szczawiowy	9,7542*	50					9,7526	7,8649	3,63	50	17,5	9,9	0,4	4,4	83,3	91,4	90,9	45,0
Amoniak	30	50					1,7650	0,0957	10,09	70	39,7	0,2	0,6	0,1	47,1	99,8	80,9	98,3
Kwas mrówkowy bez NaOH	15	30					4,7878	1,6870	3,86	42	63,0	83,0	2,5	5,2	16,0	0,0	20,5	9,0
Kwas mrówkowy z NaOH	15	30					12,3305	5,5523	12,59	25	1,0	0,1	0,1	0,5	99,2	99,9	98,1	94,8
Kwas askorbinowy	3,8256*	30					2,4921	0,4375	8,90	28	81,0	92,0	3,2	5,8	28,0	25,3	32,1	32,3
Nadtlenek wodoru	30	30					5,0230	1,6179	0,78	36	7,7	10,7	3,3	5,2	91,2	88,8	9,2	21,9

Dane umieszczone w **tabeli 50** umożliwiły wybranie czynników redukujących i strącających, innych niż pyły metaliczne, do przeprowadzenia dalszych eksperymentów. Zakwalifikowane zostały następujące związki: wodzian hydrazyny, kwas szczawiowy, roztwór amoniaku, kwas mrówkowy z dodatkiem NaOH oraz nadtlenek wodoru. Kwas mrówkowy bez dodatku NaOH został zdyskwalifikowany ze względu na niskie uzyski redukcji platyny, palladu, rodu i złota (poniżej 21%). Z tego samego powodu kwas askorbinowy także nie został wybrany do dalszych badań (w tym przypadku uzysk redukcji nie przekraczał 33%). Pozostałe czynniki redukujące pozwoliły otrzymać zadowalające wyniki - uzysk redukcji lub strącania często wynosił >90%.

W **tabeli 51** i na **rysunku 54** przedstawiono wyniki badań wpływu ilości dodanego wodnego roztworu wodzianu hydrazyny na przebieg procesu redukcji metali szlachetnych.

Tabela 51 - Wyniki badań wpływu ilości dodanego wodzianu hydrazyny na przebieg procesu redukcji metali

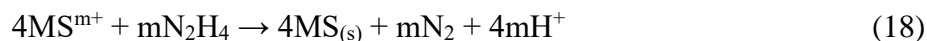
Objętość dodanego czynnika redukcjącego [cm ³]	Stężenie początkowe w eluacie [mg/dm ³]				Masa końcowa osadu [g]		pH końcowe	Objętość końcowa eluatu [cm ³]	Stężenie końcowe w eluacie [mg/dm ³]				Uzysk redukcji [%]			
	Pt	Pd	Rh	Au	mokra	sucha			Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
2,5	105,0	115,0	4,4	8,0	1,8478	0,3931	0,99	24	95,4	107,0	4,0	8,0	12,8	10,7	12,7	4,0
3,5					2,1046	0,5745	7,00	25	4,1	10,7	0,7	3,2	96,1	90,7	84,1	60,0
5,0					2,2642	0,6226	8,05	27	5,6	0,7	0,5	0,2	94,2	99,3	87,7	97,3
7,5					2,0990	0,2689	8,67	30	5,5	0,3	0,5	0,1	93,7	99,7	86,4	98,5
10,0					2,1470	0,2155	8,57	32	8,2	0,3	0,6	0,1	90,0	99,7	82,5	98,4
15,0					2,0778	0,1958	8,95	37	9,7	0,4	0,6	0,4	86,3	99,5	79,8	92,6



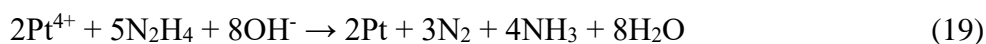
Rysunek 54 – Wykres zależności uzysku redukcji metali szlachetnych od ilości dodanego wodnego roztworu wodzianu hydrazyny (V_0)

Na podstawie wyników umieszczonych na **rysunku 54** można wnioskować, że wodzian hydrazyny może być wykorzystany do redukcji metali szlachetnych z badanych eluatów.

Wodzian hydrazyny redukuje metale szlachetne (MS) zgodnie z równaniem [161]:

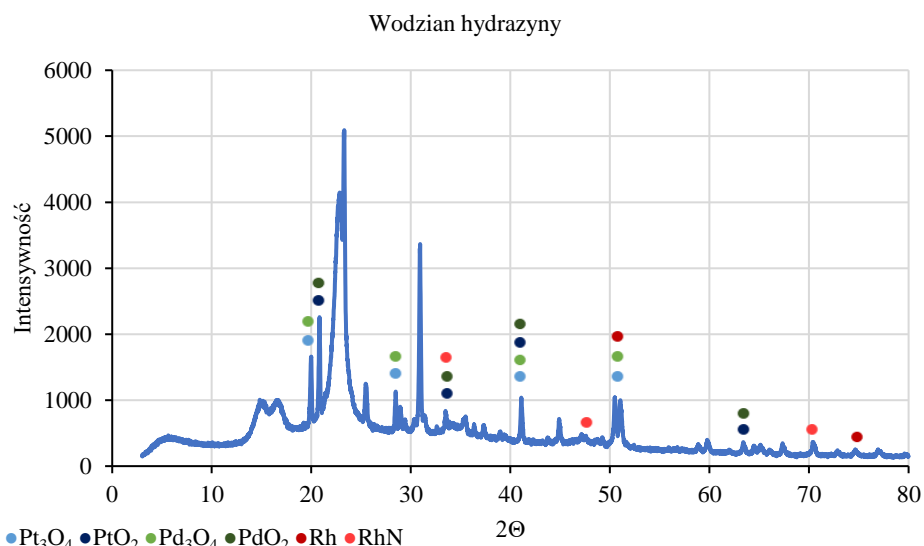


Analizując dane umieszczone na **rysunku 54**, można stwierdzić, że dodanie 3,5 cm³ na 25 cm³ eluatu daje wysokie wyniki uzysków redukcji (>90% dla Pt, >99% dla Pd oraz >80% dla Rh). W tym punkcie dodatkowo widoczny jest znaczący skok wartości pH (od około 0,99 do 7,00). Oznacza to, że odczyn pH mógłby być wskaźnikiem pozwalającym ocenić, w którym momencie proces redukcji zachodzi z największą wydajnością i powyżej którego dodawanie nadmiaru wodnego roztworu wodzianu hydrazyny nie jest wskazane. Byłoby to zgodne z właściwościami redukującymi wodzianu hydrazyny w warunkach zasadowych. Dla platyny równanie mogłoby wyglądać następująco [161]:



Zgodnie z równaniem reakcji, hydrat hydrazyny może redukować metale szlachetne w obecności jonów OH⁻, co przekłada się na lepszą wydajność procesu przy wyższym pH roztworu. W przypadku tego badania, takie właśnie warunki mogły panować w trakcie redukcji.

Wykonana została także analiza XRD osadu po dodaniu 5 cm³ wodnego roztworu wodzianu hydrazyny (**rysunek 55**).



Rysunek 55 – Dyfraktogram XRD próbki osadu po redukcji za pomocą 5 cm³ wodzianu hydrazyny

Analiza produktu reakcji z zastosowaniem wodzianu hydrazyny wskazuje, że w procesie poza redukcją metali szlachetnych następuje również hydroliza związków metali szlachetnych na pośrednich stopniach utlenienia. W próbce po redukcji z wykorzystaniem wodzianu hydrazyny powstają związki Pt i Pd, głównie tlenki jak Pt₃O₄, Pd₃O₄, PtO₂ i PdO₂. Oprócz tego, w osadzie widoczny jest rod, niezwiązany i związany z azotem pochodzącym od wodzianu hydrazyny, w postaci RhN. W przypadku Au, prawdopodobnie jego ilość była za niska by sygnały były widoczne na dyfraktogramie. Pewne rozbieżności pomiędzy wynikami w **tabeli 52** i na **rysunku 55** wynikają ze specyfiki stosowanych technik analitycznych.

Analiza półilościowa wybranego osadu powstałego po redukcji za pomocą wodzianu hydrazyny umieszczona jest w **tabeli 52**.

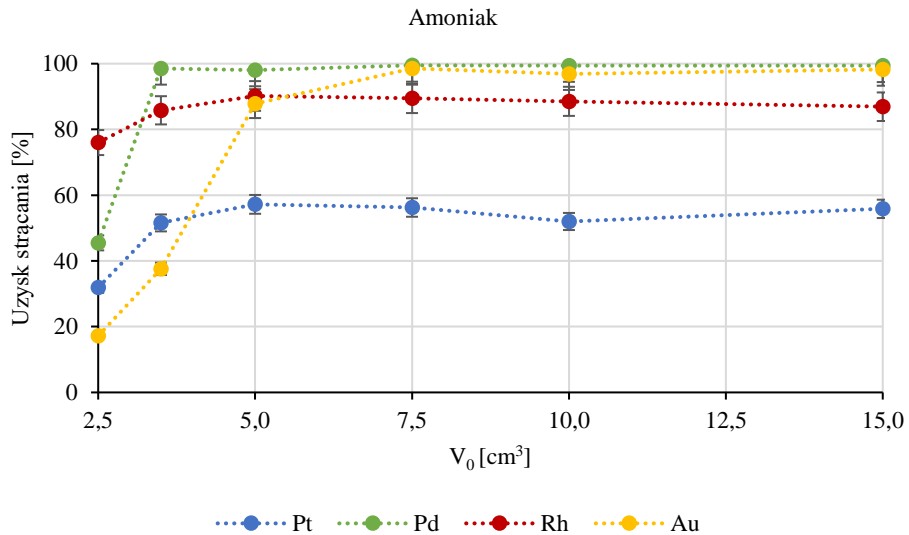
Tabela 52 – Analiza ilościowa osadu powstałego po redukcji za pomocą wodzianu hydrazyny

Analiza ilościowa osadu po redukcji za pomocą dodatku 5 cm³ wodnego roztworu wodzianu hydrazyny	
Pierwiastek	Zawartość [%]
S	57,60
Cl	38,60
Pt	2,96
Pd	0,49
Au	0,21
Pb	0,06
Cu	0,02
Zn	0,02

W tabeli 53 i na rysunku 56 przedstawiono wyniki badań wpływu ilości dodanego wodnego roztworu amoniaku na przebieg procesu strącania metali szlachetnych.

Tabela 53 - Wyniki badań wpływu ilości dodanego wodnego roztworu amoniaku na przebieg procesu strącania metali

Objętość dodanego czynnika strącającego [cm ³]	Stężenie początkowe w eluacie [mg/dm ³]				Masa końcowa osadu [g]		pH końcowe	Objętość końcowa eluatu [cm ³]	Stężenie końcowe w eluacie [mg/dm ³]				Uzysk strącania [%]			
	Pt	Pd	Rh	Au	mokra	sucha			Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
2,5	105,0	115,0	4,4	8,0	2,1341	0,4759	8,56	24,0	74,5	65,3	1,1	6,9	31,9	45,5	76,0	17,2
3,5					2,0681	0,3633	9,08	26,0	48,9	1,6	0,6	4,8	51,6	98,6	85,8	37,6
5,0					2,2240	0,3018	9,35	27,0	41,6	2,1	0,4	0,9	57,2	98,0	90,2	87,9
7,5					2,1142	0,3532	9,65	29,0	39,6	0,5	0,4	0,1	56,3	99,5	89,5	98,6
10,0					2,0710	0,3805	9,74	31,5	40,0	0,5	0,4	0,2	52,0	99,5	88,5	96,9
15,0					2,1483	0,3071	9,98	36,0	32,2	0,5	0,4	0,1	55,8	99,4	86,9	98,2



Rysunek 56 – Wykres zależności uzysku strącania metali szlachetnych od ilości dodanego wodnego roztworu amoniaku (V_0)

Na podstawie analizy danych umieszczonych na **rysunku 56** można wnioskować o selektywnym strącaniu złota, palladu i rodu w stosunku do platyny z wykorzystaniem wodnego roztworu amoniaku. Praktycznie już niewielki dodatek roztworu amoniaku powoduje wysoki skok wartości pH (>8), ale dopiero osiągnięcie pH powyżej 9 pozwala wytrącić metale szlachetne na wysokim poziomie (>98% dla Pd, >87 dla Au i >86% dla Rh). Uzysk strącania platyny utrzymuje się praktycznie na niezmiennym poziomie podczas trwania procesu (50-60%).

Analiza ilościowa wybranego osadu powstałego po strącaniu za pomocą amoniaku umieszczona jest w **tabeli 54**.

Tabela 54 – Analiza ilościowa osadu powstałego po strącaniu za pomocą amoniaku

Analiza ilościowa osadu po strącaniu za pomocą dodatku 7,5 cm³ wodnego roztworu amoniaku	
Pierwiastek	Zawartość [%]
S	68,60
Cl	25,30
Pt	2,91
Pd	1,48
Au	0,58
Fe	0,48
Cu	0,13
Zn	0,12
Cr	0,10
Mn	0,09
Si	0,06
Pb	0,05
Ni	0,05
Rh	0,05

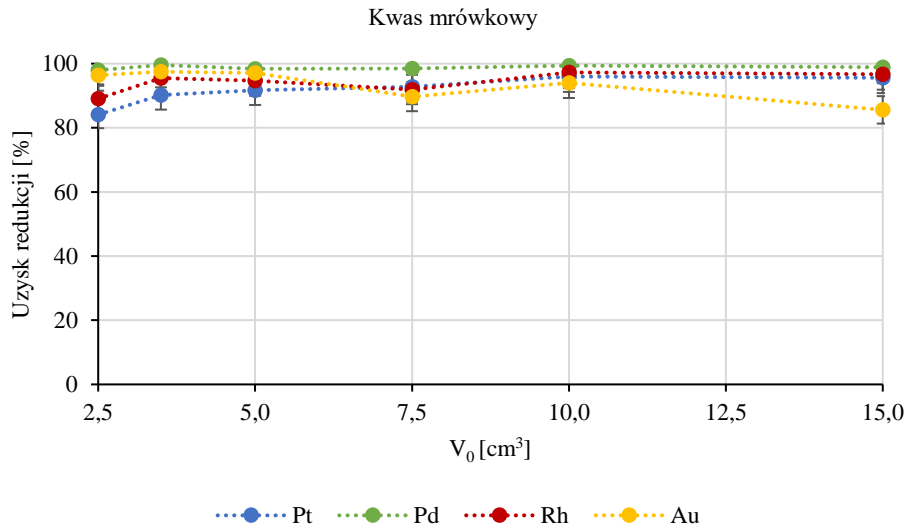
Roztwór amoniaku bardzo często dodaje się do procesu rafinacji metali szlachetnych, szczególnie w obecności jonów chlorkowych, gdyż może on wytrącić metale szlachetne w postaci: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, albo $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ [162]. Wyniki analizy ilościowej wykazały, że oprócz wymienionych kompleksów, ze względu na silne powinowactwo azotu do siarki, wytrąciły się także związki zawierające siarkę. Jest prawdopodobne, że podczas strącania utworzyła się mieszanina kompleksów aminachlorotiomocznika.

W tabeli 55 i na rysunku 57 przedstawiono wyniki badań wpływu ilości dodanego kwasu mrówkowego na przebieg procesu redukcji metali szlachetnych. Roztwór neutralizowano przez dodatek stałego NaOH, do widocznej zmiany koloru roztworu z żółto–pomarańczowego na beżowo–brązowy lub do gwałtownego wzrostu wartości pH.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 55 - Wyniki badań wpływu ilości dodanego kwasu mrówkowego na przebieg procesu redukcji metali

Objętość dodanego czynnika redukcjącego [cm ³]	Stężenie początkowe w eluacie [mg/dm ³]				Masa końcowa osadu [g]		pH końcowe	Objętość końcowa eluatu [cm ³]	Stężenie końcowe w eluacie [mg/dm ³]				Uzysk redukcji [%]			
	Pt	Pd	Rh	Au	mokra	sucha			Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
2,5	105,0	115,0	4,4	8,0	2,2678	0,4397	11,73	24,0	17,4	2,4	0,5	0,3	84,1	98,0	89,1	96,4
3,5					1,7669	0,3149	11,27	25,0	10,3	0,5	0,2	0,2	90,2	99,6	95,5	97,5
5,0					1,6819	0,4201	11,89	29,0	7,5	1,6	0,2	0,2	91,7	98,4	94,7	97,1
7,5					5,4388	2,9569	11,96	29,5	6,4	1,5	0,3	0,7	92,8	98,5	92,0	89,7
10,0					7,5992	4,2114	11,77	30,0	3,5	0,6	0,1	0,4	96,0	99,4	97,3	94,0
15,0					14,5464	10,2673	11,90	36,0	3,2	0,9	0,1	0,8	95,6	98,9	96,7	85,6



Rysunek 57 – Wykres zależności uzysku redukcji metali szlachetnych od ilości dodanego kwasu mrówkowego (V_0)

Analiza danych na **rysunku 57** wskazuje, że zastosowanie kwasu mrówkowego pozwala wydzielić wszystkie metale szlachetne z dużą wydajnością (>80%), praktycznie już przy dodaniu niewielkiej ilości kwasu. Jednak w trakcie eksperymentów widoczne jest powstawanie nadmiarowego osadu po przekroczeniu pewnego progu stężenia kwasu mrówkowego i wodorotlenku sodu. Prawdopodobnie jest to mieszanina związków kompleksowych wodorotlenku, kwasu mrówkowego oraz tiomocznika. Na znaczący udział tiomocznika i jego związków w osadzie wskazuje także wysoka zawartość siarki (**tabela 56**). Dodatkowo możliwe jest, że wytrącona postać metali szlachetnych mogła potencjalnie utleniać kwas mrówkowy, prowadząc do wytworzenia większej liczby związków i znacznego wzrostu ilości wytrąconego osadu. Oznacza to że wprowadzenie kwasu mrówkowego jest skutecznym reduktorem metali szlachetnych, to jednak sterowanie procesem jest utrudnione. Zwykła kontrola pH jest niewystarczająca w tym przypadku.

Analiza półilościowa wybranego osadu powstałego po redukcji za pomocą kwasu mrówkowego umieszczona jest w **tabeli 56**

Tabela 56 – Analiza ilościowa osadu powstałego po redukcji za pomocą kwasu mrówkowego

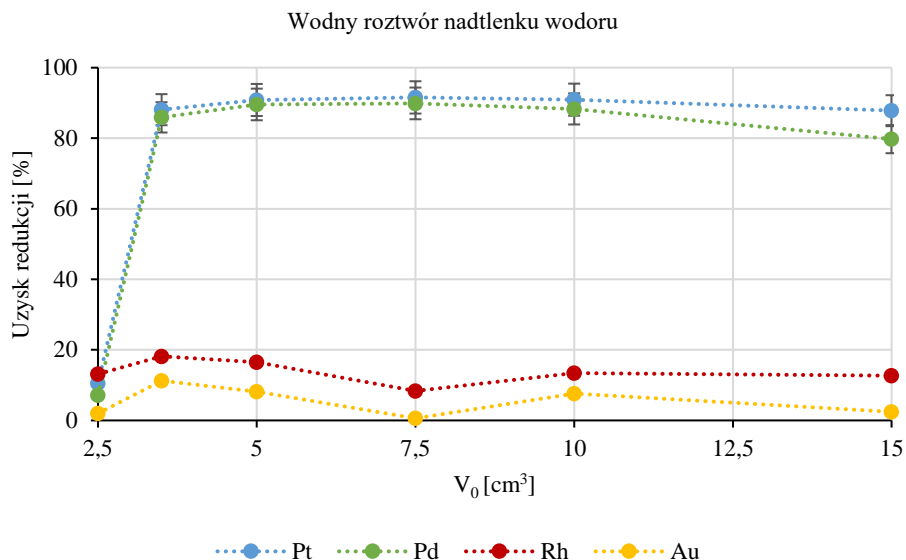
Analiza ilościowa osadu po redukcji za pomocą dodatku 2,5 cm³ wodnego roztworu kwasu mrówkowego	
Pierwiastek	Zawartość [%]
S	77,60
Cl	13,20
Pt	5,28
Pd	1,60
Na	0,77
Au	0,56
Cu	0,56
Fe	0,21
Zn	0,14
Rh	0,07

W tabeli 57 i na rysunku 58 przedstawiono wyniki badań wpływu ilości dodanego wodnego roztworu nadtlenu wodoru na przebieg procesu strącania metali szlachetnych

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 57 - Wyniki badań wpływu ilości dodanego wodnego roztworu nadtlenu wodoru na przebieg procesu strącania metali

Objętość dodanego czynnika redukującego [cm ³]	Stężenie początkowe w eluacie [mg/dm ³]				Masa końcowa osadu [g]		pH końcowe	Objętość końcowa eluatu [cm ³]	Stężenie końcowe w eluacie [mg/dm ³]				Uzysk strącania [%]			
	Pt	Pd	Rh	Au	mokra	sucha			Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
2,5	105,0	115,0	4,4	8,0	2,0913	0,6429	0,60	24,5	95,9	109,0	3,9	8,0	10,5	7,1	13,1	2,0
3,5					1,8771	0,6699	0,57	25,0	12,5	16,2	3,6	7,1	88,1	85,9	18,2	11,3
5,0					2,3900	0,9439	0,64	27,0	8,9	11,1	3,4	6,8	90,8	89,6	16,5	8,2
7,5					3,0994	1,1964	0,71	28,0	7,9	10,4	3,6	7,1	91,6	89,9	8,4	0,6
10,0					2,9022	1,1962	0,54	28,0	8,5	12,0	3,4	6,6	90,9	88,3	13,5	7,6
15,0					2,9403	1,0526	0,48	32,0	10,0	18,2	3,0	6,1	87,8	79,7	12,7	2,4



Rysunek 58 – Wykres zależności uzysku strącania metali szlachetnych od ilości dodanego wodnego roztworu nadtlenu wodoru (V_0)

Analiza danych wskazuje, że wykorzystanie wodnego roztworu nadtlenu wodoru jako czynnika strącającego pozwala odzyskać platynę i pallad na wysokim poziomie (>90% dla Pt oraz >89% dla Pd), selektywnie oddzielając je od złota i rodu. Zmiana pH nie jest duża w tym przypadku, gdyż utrzymuje się na poziomie <1 przez cały czas trwania procesu. Pomimo tego, już dodatek około 3,5 cm³ wodnego roztworu nadtlenu wodoru pozwala zredukować znaczące ilości Pt i Pd.

Analiza półilościowa wybranego osadu powstałego po redukcji za pomocą nadtlenu wodoru umieszczona jest w **tabeli 58**.

Tabela 58 – Analiza półilościowa osadu powstałego po redukcji za pomocą nadtlenu wodoru

Analiza półilościowa osadu po redukcji za pomocą dodatku 3,5 cm³ wodnego roztworu nadtlenu wodoru	
Pierwiastek	Zawartość [%]
S	99,90
Al	0,13
Ca	0,02
Pt	0,05
Pd	0,03

W tym przypadku w osadzie znajdowała się znaczna ilość siarki, która prawdopodobnie tworzyła związki z metalami szlachetnymi. Zamiast czystych metali szlachetnych w trakcie procesu tworzyły się różne siarczki, co wskazuje na całkowity rozkład tiomocznika.

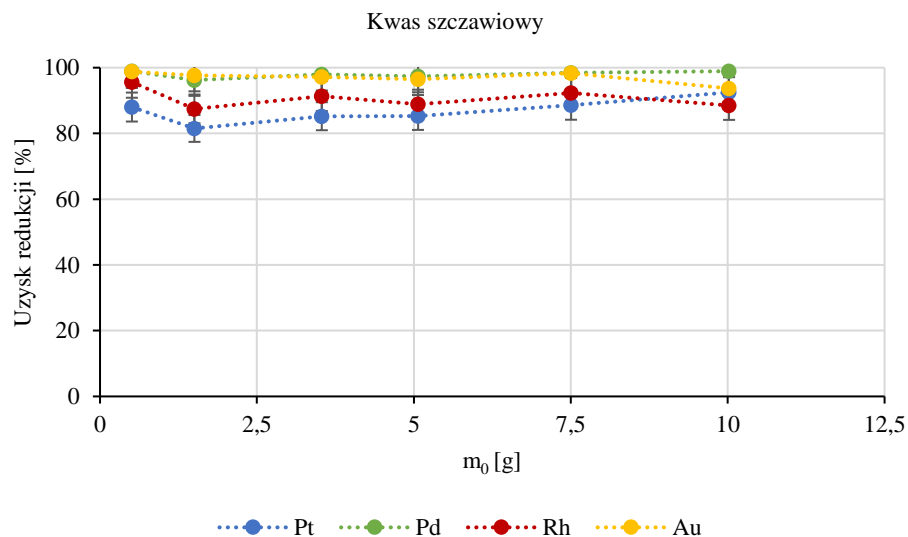
W **tabeli 59** i na **rysunku 59** przedstawiono wyniki badań wpływu ilości dodanego kwasu

szczawowego na przebieg procesu redukcji. Roztwór neutralizowano przez dodatek stałego NaOH, do widocznej zmiany koloru roztworu z żółto–pomarańczowego na beżowo–brązowy lub do gwałtownego wzrostu wartości pH.

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 59 - Wyniki badań wpływu ilości dodanego kwasu szczawiowego na przebieg procesu redukcji metali

Ilość dodanego czynnika redukcjącego [g]	Stężenie początkowe w eluacie [mg/dm ³]				Masa końcowa osadu [g]		pH końcowe	Objętość końcowa eluatu [cm ³]	Stężenie końcowe w eluacie [mg/dm ³]				Uzysk redukcji [%]			
	Pt	Pd	Rh	Au	mokra	sucha			Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
0,5075	105,0	115,0	4,4	8,0	1,6645	0,1794	11,20	24,0	13,1	1,3	0,2	0,1	88,0	98,9	95,6	98,8
1,5050					3,7638	1,2657	11,78	23,0	21,1	4,7	0,6	0,2	81,5	96,2	87,5	97,7
3,5344					8,1747	3,6805	11,68	19,0	20,4	3,1	0,5	0,3	85,2	98,0	91,4	97,2
5,0659					13,4003	5,8148	12,11	17,5	22,0	4,3	0,7	0,4	85,3	97,4	88,9	96,5
7,5042					17,6464	8,5139	11,71	17,0	17,6	2,7	0,5	0,2	88,6	98,4	92,3	98,3
10,0226					23,5409	12,0732	12,22	14,0	14,1	2,2	0,9	0,9	92,5	98,9	88,5	93,7



Rysunek 59 – Wykres zależności uzysku redukcji metali szlachetnych od ilości dodanego kwasu szczawiowego (m_0)

Analiza danych umieszczonych na **rysunku 59** wskazuje, że z wykorzystaniem kwasu szczawiowego można wydzielić metale szlachetne z dużym uzyskiem redukcji (powyżej 80% w przypadku każdego metalu). Trzeba zwrócić uwagę, że w tym przypadku powstaje duża ilość dodatkowego osadu, niebędącego związkami metali szlachetnych. Prawdopodobnie wytrąca się mieszanina związków kompleksowych wodorotlenków metali, kwasu szczawiowego i tiomocznika oraz produktów reakcji między nimi. Na obecność tiomocznika wskazywałaby wysoka zawartość siarki w finalnym osadzie (**tabela 60**). Także w tym przypadku, zmiany w wartościach pH, nie mogą być wskaźnikiem określającym maksymalny uzysk redukcji Pt, Pd, Rh i Au, bo pH wzrasta maksymalnie o około jednostkę.

Analiza pólnościowa wybranego osadu powstałego po redukcji za pomocą kwasu szczawiowego umieszczona jest w **tabeli 60**.

Tabela 60 – Analiza pólnościowa osadu powstałego po redukcji za pomocą kwasu szczawiowego

Analiza pólnościowa osadu po redukcji za pomocą dodatku 0,5 g kwasu szczawiowego	
Pierwiastek	Zawartość [%]
S	81,60
Pt	7,90
Cl	3,98
Pd	2,51
Na	2,18
Au	0,79
Cu	0,50
Si	0,18
Zn	0,12
Rh	0,11
Ag	0,10

Sumaryczne wyniki badań cementacji, redukcji i strącania zebrano w **tabeli 61**.

Tabela 61 – Podsumowanie wyników badań cementacji, redukcji i strącania, gdzie „+” oznacza możliwość wydzielania, „-” oznacza brak możliwości wydzielania, „+/-” oznacza możliwość wydzielania, ale zalecane jest zastosowanie innych czynników

Czynnik cementujący/ redukujący/strącający	Pt	Pd	Rh	Au
Pył cynkowy przemysłowy	+	+	+	+
Pył cynkowy handlowy	+	+	+	+
Pył glinowy	-	+	-	+
Pył magnezowy	+/-	+	+/-	+
Pył niklowy	-	-	-	+
Pył kobaltowy	-	-	-	+
Pył miedziowy	-	+	-	+
Wodzian hydrazyny	+	+	+	+
Amoniak	+/-	+	+	+
Kwas szczawiowy	+	+	+	+
Kwas mrówkowy	+	+	+	+
Nadtlenek wodoru	+	+	-	-

Na podstawie przeprowadzonych badań możliwe było zaproponowanie wstępnej koncepcji rozdziału metali szlachetnych, której etapy mogą wyglądać następująco:

- wydzielenie koncentratu Ni-Au za pomocą proszku metalicznego niklu, pozostawienie w roztworze Pd, Pt i Rh;
- wydzielenie koncentratu Cu-Pd za pomocą proszku metalicznej miedzi, pozostawienie w roztworze Pt i Rh;
- wydzielenie związku Pt za pomocą 30% roztworu nadtlenu wodoru, pozostawienie w roztworze Rh;
- wydzielenie koncentratu Zn-Rh za pomocą proszku metalicznego cynku.

Eksperymenty selektywnego wydzielenia metali szlachetnych opisane są w dalszej części rozdziału.

Wyniki badań możliwości wydzielenia metali szlachetnych metodami stosowanymi w Łukasiewicz-IMN umieszczono w **tabeli 62**.

Tabela 62 - Wyniki badań wydzielenia metali szlachetnych według technologii opracowanej przez Łukasiewicz-IMN

Metal	Stężenie początkowe w roztworze [mg/dm ³]			
Pt	562,0			
Pd	585,0			
Rh	18,9			
Au	39,4			
Ekstrakcja Au za pomocą karbitolu w toluenie				
Metal	Objętość początkowa [cm ³]	Objętość końcowa [cm ³]	Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]	Uzysk wydzielenia metalu [%]
Pt	980	970	442,0	22,2
Pd			451,0	23,7
Rh			14,8	22,5
Au			28,6	28,2
Ekstrakcja Pd za pomocą siarczku di-n-oktylu w toluenie				
Metal	Objętość początkowa [cm ³]	Objętość końcowa [cm ³]	Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]	Uzysk wydzielenia metalu [%]
Pt	950	945	403,0	9,3
Pd			445,0	1,8
Rh			12,7	14,6
Au			26,5	7,8

Reekstrakcja Pd za pomocą NH ₃ (aq)				
Metal	Objętość początkowa [cm ³]	Objętość końcowa [cm ³]	Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]	Uzysk wydzielania metalu [%]
Pt	500	485	0,3	0,4
Pd			0,3	1,8
Rh			0,1	2,4
Au			0,1	2,3
Wytrącanie Pd za pomocą stęż. HCl				
Metal	Objętość początkowa [cm ³]	Objętość końcowa [cm ³]	Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]	Uzysk wydzielania metalu [%]
Pt	485	495	0,3	0,0
Pd			0,2	32,0
Rh			0,1	0,0
Au			0,1	0,0
Wytrącanie Pt za pomocą NH ₄ Cl				
Metal	Objętość początkowa [cm ³]	Objętość końcowa [cm ³]	Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]	Uzysk wydzielania metalu [%]
Pt	100	280	84,8	12,7
Pd			94,8	11,6
Rh			3,3	0,0
Au			6,9	0,0
Wytrącanie Pt za pomocą NH ₃				
Metal	Objętość początkowa [cm ³]	Objętość końcowa [cm ³]	Stężenie końcowe w roztworze [mg/dm ³]	Uzysk wydzielania metalu [%]
Pt	100	160	88,9	47,7
Pd			44,3	76,4
Rh			1,9	64,5
Au			4,8	57,1

Wyniki w **tabeli 62** wskazują, że nie jest możliwe przeprowadzenie procesu rafinacji metali szlachetnych metodą opracowaną przez Łukasiewicz-IMN i otrzymanie czystych związków metali szlachetnych. Powodem niskich uzysków ekstrakcji i wydzielania jest prawdopodobnie większe powinowactwo metali szlachetnych do tiomocznika niż do ekstrahentów. Oznacza to, że zastosowanie technik ekstrakcji rozpuszczalnikowej jest niemożliwe w tym przypadku i trzeba będzie wykorzystać selektywne techniki precypitacji.

Wyniki badań możliwości wydzielania metali szlachetnych metodami znanymi z literatury umieszczono w **tabeli 63** [154].

Tabela 63 - Wyniki badań wydzielania metali szlachetnych metodami znanymi z literatury

Metal	Stężenie początkowe w roztworze [mg/kg]		
Pt	514,00		
Pd	585,00		
Rh	20,40		
Au	36,00		
Wydzielanie Au za pomocą zawiesiny FeSO₄·7H₂O			
Metal	Objętość początkowa [cm³]	Objętość końcowa [cm³]	Stężenie końcowe w roztworze [mg/kg]
Pt	800	800	381,0
Pd			440,0
Rh			16,0
Au			25,1
Wydzielanie Pt za pomocą r-ru NH₄Cl			
Metal	Objętość początkowa [cm³]	Objętość końcowa [cm³]	Stężenie końcowe w roztworze [mg/kg]
Pt	780	1050	290,0
Pd			330,0
Rh			12,8
Au			22,4
Wydzielanie Pd – po dodaniu pierwszej porcji NH₃			
Metal	Objętość początkowa [cm³]	Objętość końcowa [cm³]	Stężenie końcowe w roztworze [mg/kg]
Pt	1030	1000	139,0
Pd			12,0
Rh			0,7
Au			14,2
Wydzielanie Pd – po dodaniu drugiej porcji NH₃			
Metal	Objętość początkowa [cm³]	Objętość końcowa [cm³]	Stężenie końcowe w roztworze [mg/kg]
Pt	980	880	97,2
Pd			10,0
Rh			0,3
Au			0,4
Wydzielanie Rh za pomocą C₂H₅OH			
Metal	Objętość początkowa [cm³]	Objętość końcowa [cm³]	Stężenie końcowe w roztworze [mg/kg]
Pt	860	680	91,6
Pd			10,0
Rh			0,3
Au			0,4

Ze względu na problemy z powstawaniem znaczącej ilości osadów, stężenia metali

szlachetnych przedstawiono w odniesieniu do masy stałej. Znaczne ilości osadu formowały się w temperaturze pokojowej, co uniemożliwiało dokładne obliczenie uzysków wydzielania metali szlachetnych. Pominięto zatem te obliczenia i nie uwzględniono wyników, ponieważ nie dysponowano danymi o gęstości poszczególnych roztworów i osadów. Analiza uzyskanych danych wskazuje, że tradycyjna metodyka wydzielania metali szlachetnych jest niewykonalna w przypadku eluatów tiomocznika w kwasie chlorowodorowym. Wynika to z trudności w kontrolowaniu procesu strącania oraz nieprzewidywalności zachowania kompleksów w roztworze. Aby rozwiązać te problemy, konieczne może być opracowanie alternatywnych metod rafinacji lub modyfikacja istniejących procesów.

Jak już zostało wspomniane w tym rozdziale, wykonano próby selektywnej cementacji i precypitacji metali szlachetnych. Wyniki umieszczono w **tabeli 64**.

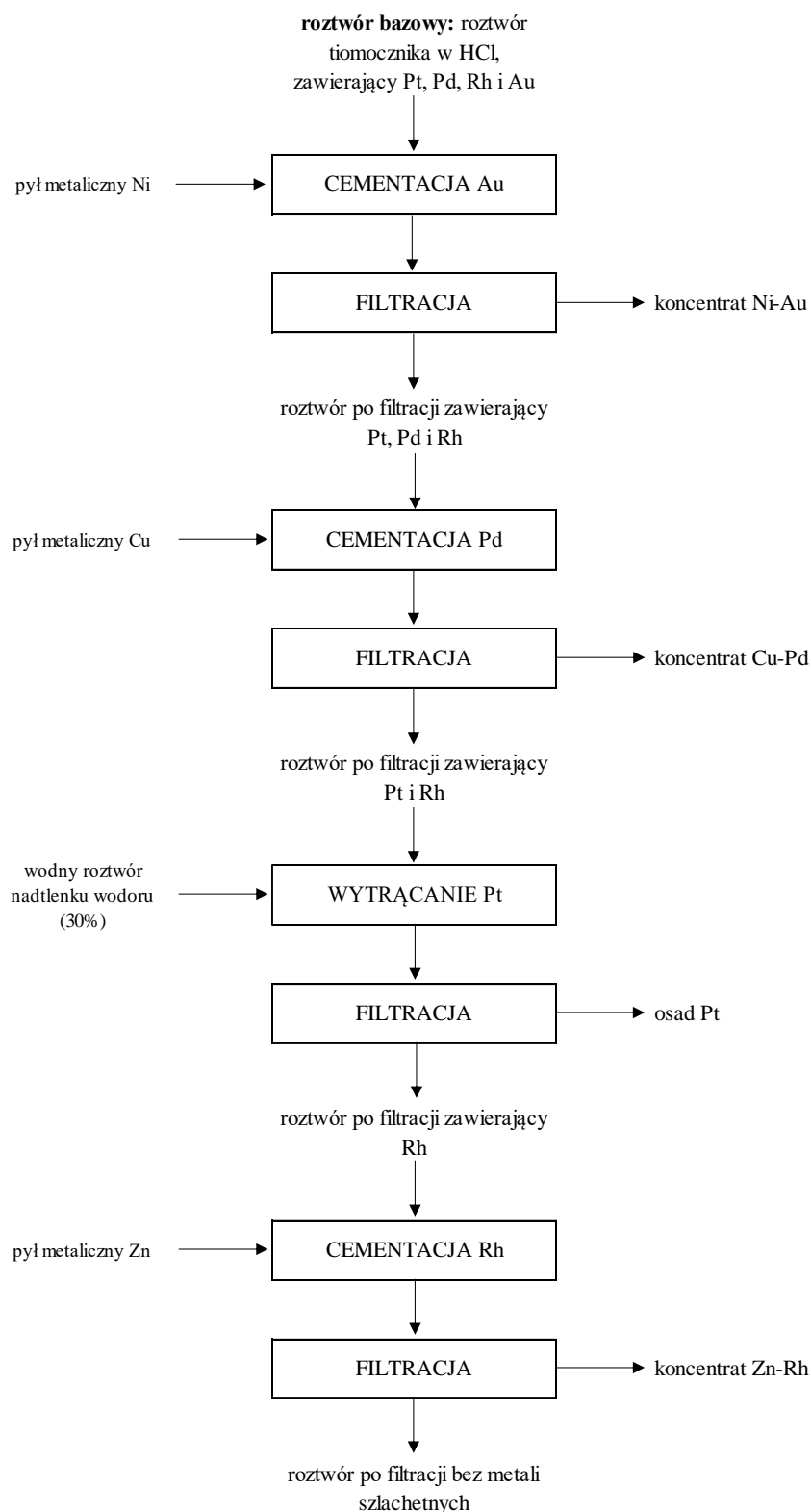
Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

Tabela 64 - Wyniki badań selektywnego strącania metali szlachetnych

Czynnik cementujący/ precypitujący	Ilość dodanego czynnika cementującego /strącającego [g, *cm ³]	Stężenie początkowe w eluacie [mg/dm ³]				Masa końcowa osadu [g]		pH końcowe	Objętość początkowa eluatu [cm ³]	Objętość końcowa eluatu [cm ³]	Stężenie końcowe w eluacie [mg/dm ³]				Uzysk redukcji [%]			
		Pt	Pd	Rh	Au	mokra	sucha				Pt	Pd	Rh	Au	Pt	Pd	Rh	Au
Pył niklowy	6,3015	105,0	115,0	4,4	8,0	8,4121	6,1076	0,22	100	97	104,0	112,0	3,9	1,2	3,9	5,5	14,0	85,5
Pył miedziowy	5,0401	104,0	112,0	3,9	1,2	20,6533	13,1942	0,57	80	65	105,0	13,1	3,9	0,1	18,0	90,5	18,8	93,2
30% H ₂ O ₂	45*	105,0	13,1	3,9	0,1	1,5967	0,0047	0,49	50	92	11,0	4,1	1,9	0,1	80,7	42,4	10,4	0,0
Pył cynkowy	2,4216	11,0	4,1	1,9	0,1	4,0343	1,6714	5,94	77	74	0,1	0,1	0,1	0,1	99,1	97,7	94,9	3,9

Analiza danych zawartych w **tabeli 64** wskazuje, że możliwy jest selektywny rozdział metali szlachetnych z eluatów tiomocznika w kwasie chlorowodorowym. Pierwszym krokiem było strącenie koncentratu Ni-Au za pomocą pyłu niklowego, co umożliwiło osiągnięcie uzysku cementacji złota na poziomie 85,5%, jednocześnie zmniejszając jego stężenie w roztworze z 8,0 mg do 1,2 mg. Następnie, do selektywnej cementacji Pd zastosowano pył miedziowy. Umożliwiło to zmniejszenie stężenia Pd w roztworze z 112,0 mg do 13,1 mg (otrzymując uzysk cementacji 90,5%). Do roztworu pozbawionego Au i Pd, dodano 30% wodny roztwór H_2O_2 , co spowodowało strącenie platyny z uzyskiem 80,7%, zmniejszając jej stężenie z 105,0 mg do 11,0 mg. Ostatnim etapem była cementacja rodu i strącenie pozostałości wszystkich metali szlachetnych za pomocą pyłu cynkowego, co pozwoliło otrzymać roztwór zawierający poniżej 0,1 mg każdego z metali szlachetnych (jednocześnie osiągając uzysk cementacji rodu 94,9%). Niskie wyniki uzysków cementacji lub strącania wynikają z małej skali procesu. Kluczowym elementem procesu jest odpowiednia kolejność dodawania czynników cementujących/strącających ponieważ zmiana etapów może zakłócić selektywność procesu.

Proponowany schemat technologii selektywnego rozdziału metali szlachetnych z eluatów tiomocznika w kwasie chlorowodorowym umieszczono na **rysunku 56**.



Rysunek 60 – Schemat selektywnego strącania metali szlachetnych z eluatów tiomocznika w kwasie chlorowodorowym

Badania zostały następnie rozszerzone a wyniki tych badań są elementem zgłoszenia patentowego o numerze P.448742 pt. „Sposób rozdziału metali szlachetnych z roztworów tiomocznika z kwasem chlorowodorowym”.

7.3. Podsumowanie

W ramach przeprowadzonych eksperymentów określono możliwości wydzielania metali szlachetnych znajdujących się w eluatach tiomocznika w kwasie chlorowodorowym. Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski (w nawiasach podano maksymalny uzysk strącania):

- platynę można strącać: pyłem cynkowym (przemysłowym – 99,9% i handlowym – 99,9%), pyłem magnezowym (59,4%), wodzianem hydrazyny (96,1%), amoniakiem (57,2%), kwasem szczawiowym (92,5%), kwasem mrówkowym (96,0%) i nadtlakiem wodoru (91,6%);
- pallad można strącać: pyłem cynkowym (przemysłowym – 99,7% i handlowym – 99,9%), pyłem glinowym (99,0%), pyłem magnezowym (88,3%), pyłem miedziowym (92,0%), wodzianem hydrazyny (99,7%), amoniakiem (99,5%), kwasem szczawiowym (98,9%), kwasem mrówkowym (99,6%) i nadtlakiem wodoru (89,9%);
- rod można strącać: pyłem cynkowym (przemysłowym – 97,7% i handlowym – 97,7%), pyłem magnezowym (70,5%), wodzianem hydrazyny (87,7%), amoniakiem (90,2%), kwasem szczawiowym (92,3%) i kwasem mrówkowym (97,3%);
- złoto można strącać: pyłem cynkowym (przemysłowym – 97,5% i handlowym – 98,8%), pyłem glinowym (98,8%), pyłem magnezowym (97,5%), pyłem kobaltowym (53,8%), pyłem niklowym (90,0%) pyłem miedziowym (98,8%), wodzianem hydrazyny (98,5%), amoniakiem (98,6%), kwasem szczawiowym (98,8%) i kwasem mrówkowym (97,5%).

Efektym wykonywanych badań jest opracowanie podstaw technologii selektywnego rozdziału metali szlachetnych, polegającej na dodawaniu do roztworu w odpowiedniej kolejności: pyłu metalicznego niklu, pyłu metalicznej miedzi, 30% roztworu H_2O_2 oraz pyłu metalicznego cynku. Schemat technologii zaprezentowano na **rysunku 60**. Kompletne wyniki umieszczono w **Rozdziale 9 (tabela 69)**.

8. Właściwości żywic jonowymiennych

Jako element projektu doktorskiego zdecydowano się także na wykonanie pomiarów wybranych właściwości fizykochemicznych testowanych jonitów, takich jak: rozkład ziarnowy świeżych jonitów, odporność na szoki osmotyczne, gęstość, wilgotność, gęstość nasypowa i inne. Ponieważ nie ma jednolitych zasad wyznaczania tych wielkości, w pracy wykorzystano wytyczne zawarte w normach dotyczących oceny jakości jonitów i metod badania jonitów. Wykaz tych norm zamieszczono w **Załączniku 3**.

8.1. Metodyka prowadzenia badań

8.1.1. Metodyka przygotowania próbek żywic do badań

Próbki jonitów do badań przygotowywano korzystając z wytycznych zawartych w normie PN-90 C-04860/03.

Najpierw porcję żywicy ($100 \div 120 \text{ cm}^3$) oczyszczano od zanieczyszczeń mechanicznych przez mieszanie w wodzie i wyflukiwanie nadziarna. Następnie żywicę umieszczano w kolumnie o średnicy 24 mm. Po ustabilizowaniu się złoża, przez 1 godzinę, przepuszczano przez kolumnę roztwór zawierający 100 g/dm^3 NaCl. Objętość tego roztworu odpowiadała 8 OZ. Następnie, przez 10 minut, z takim samym natężeniem przepływu płukano złożo wodą demineralizowaną. Po obniżeniu się poziomu wody do wysokości 2-3 cm nad poziom jonitu przepuszczano przez złożo przez 1 godzinę, roztwór NaOH o stężeniu 1 mol/dm^3 , w ilości odpowiadającej 8 OZ. Po przepuszczeniu roztworu i obniżeniu poziomu cieczy do poziomu 2-3 cm nad poziom jonitu, przepuszczano wodę demineralizowaną w ilości równej 4 OZ przez 1 godzinę. Po tym etapie, przez 1 godzinę, przepuszczono przez złożo roztwór kwasu chlorowodorowego ($1/4$ tzn. o stężeniu 1 objętość HCl na 4 objętości wody), w ilości odpowiadającej 8 OZ. Złożo płukano wodą do osiągnięcia kwasowości mineralnej wycieku nie większej niż $0,05 \text{ mmol/dm}^3$. Wszystkie roztwory przepuszczane były w kierunku z góry do dołu.

Kwasowość mineralną wyznaczano poprzez miareczkowanie próbki za pomocą roztworu mianowanego NaOH, wykorzystując zieleń bromokrezolową i oranż metylowy jako wskaźniki. Za koniec miareczkowania uważano zmianę barwy z czerwonej na zieloną. Kwasowość mineralną (K_{\min}) wyliczano ze wzoru:

$$K_{min} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot 1000}{V_{próbkki}} \left[\frac{mmol[H^+]}{dm^3} \right] \quad (20)$$

gdzie: C_{NaOH} – miano roztworu NaOH [mol/dm³], V_{NaOH} – objętość zużytego NaOH [dm³], $V_{próbkki}$ – objętość próbki [dm³].

Tak przygotowaną próbkę jonitu wykorzystywano w próbach oznaczania wybranych właściwości fizykochemicznych.

8.1.2. Metodyka wykonania analizy sitowej

Przy ustalaniu procedury wykonania analizy sitowej korzystano z wytycznych zawartych w normie PN-91 C-04860/05.

Do cylindra miarowego wprowadzano za pomocą wody 100 cm³ jonitu. Sita o prześwicie oczek kolejno: 0,25; 0,385, 0,5; 0,75; 1,02 i 1,6 mm, ustawiano w kolumnę. Odmierzoną ilość jonitu przenoszono ilościowo za pomocą wody na górne sito zestawu i następnie całość przesiewano stosując łagodny przepływ strumienia wody. Każdą z frakcji spłukiwano strumieniem wody do oddzielnych zlewek i następnie mierzono ich objętość.

Udział objętościowy (U) poszczególnych frakcji jonitu w procentach objętościowych obliczono ze wzoru:

$$U = \frac{V_{frakcji}}{V} \cdot 100 [\%] \quad (21)$$

gdzie: $V_{frakcji}$ – objętość frakcji o danym rozmiarze ziarna [cm³], V – początkowa objętość próbki jonitu [cm³].

8.1.3. Metodyka oznaczania wilgotności

Wilgotność jonitów oznaczano według zmodyfikowanych wytycznych zawartych w normie PN-93 C-04860/06.

Do cylindra miarowego przenoszono z wodą 20 cm³ jonitu, następnie jonit filtrowano na lejku Büchnera przy ciśnieniu 5 kPa. Z odfiltrowanego jonitu odważano 5 g i suszono przy pomocy wagosuszarki HG63 Halogen (Mettler Toledo, Columbus, Stany Zjednoczone) w temperaturze 70°C. Wilgotność jonitu (Z_w) liczono ze wzoru:

$$Z_w = \frac{m_a - m_b}{m_a} \cdot 100 [\%] \quad (22)$$

gdzie: m_a – masa jonitu nawilżonego [g], m_b – masa jonitu wysuszonego [g].

8.1.4. Metodyka oznaczenia odporności na uderzenia osmotyczne

Odporność na uderzenia osmotyczne oznaczano stosując zmodyfikowane wytyczne zawarte w normie PN-93 C-04860/09.

Próbkę 10 cm³ jonitu (frakcji o rozmiarze ziarna >0,5 mm) umieszczano w kolumnie o średnicy 16 mm, posiadającej spiek G1 i zawór do regulacji przepływu. Po obniżeniu poziomu wody do wysokości 2 cm powyżej złoża jonitu żywicę poddawano działaniu kolejno:

- roztworu 100 g/dm³ kwasu chlorowodorowego w ilości 75 cm³;
- wody demineralizowanej w ilości 50 cm³;
- roztworu 40 g/dm³ wodorotlenku sodu w ilości 200 cm³;
- wody demineralizowanej w ilości 50 cm³.

Dla wszystkich mediów stosowano takie samo natężenie przepływu wynoszące 10 cm³/min. Powyższą sekwencję przepuszczania roztworów powtórzono 20 razy, a na koniec przepłukano złożę 300 cm³ wody destylowanej.

Odporność na uderzenia osmotyczne (UO) wyznaczono ze wzoru:

$$UO = \frac{V_k}{V_p} \cdot 100 [\%] \quad (23)$$

gdzie: V_k – końcowa objętość frakcji o ziarnie powyżej 0,5 mm po przeprowadzonych badaniach [cm³], V_p – początkowa objętość frakcji o ziarnie powyżej 0,5 mm przed przeprowadzonymi badaniami [cm³].

8.1.5. Metodyka oznaczania gęstości

Gęstość jonitów oznaczano stosując metodykę opracowaną na podstawie wytycznych zawartych w normie PN-93 C-04860/15.

W celu oznaczenia gęstości jonitu, odmierzano 20 cm³ mokrego jonitu w cylindrze miarowym. Próbkę jonitu sączono przez lejek Büchnera i odsączano wodę przy ciśnieniu 5 kPa. Następnie próbkę umieszczano w suszarce WSP 210S (RADWAG, Radom, Polska) na 16 godzin w 70°C. Z tak przygotowanej próbki odmierzano 10 g suchego jonitu do uprzednio zważonego suchego piknometru o pojemności 28 cm³. Następnie ważono piknometr z jonitem i z nałożonym korkiem. Piknometr napełniano wodą, po czym usuwano powstałe pęcherzyki powietrza. Piknometr odstawiono na 45 min w temperaturze pokojowej. Po zadany czasie, usuwano wyciekającą z kapilary korka wodę, za pomocą bibuły filtracyjnej, uzupełniono wodą powstałe ubytki i ważono piknometr. Następnie opróżniano piknometr z jonitu, uzupełniano wodą i ważono go z wodą i z nałożonym korkiem. Gęstość jonitu obliczano zgodnie ze wzorem:

$$d = \frac{W_1 - W_0}{(W_1 - W_0) - (W_2 - W_3)} \cdot \rho \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad (24)$$

gdzie: W_0 – masa pustego i suchego piknomietru z nałożonym korkiem [g], W_1 – masa piknomietru z jonitem i z nałożonym korkiem [g], W_2 – masa piknomietru z jonitem, wodą i z nałożonym korkiem [g], W_3 – masa piknomietru z wodą i z nałożonym korkiem [g], ρ – gęstość wody w temperaturze pokojowej [g/cm³].

8.1.6. Metodyka oznaczania gęstości nasypowej

Gęstość nasypową jonitów oznaczano zgodnie z ogólnie przyjętą procedurą. Ważono pusty cylinder miarowy o pojemności 100 cm³. Następnie odmierzono 100 cm³ jonitu i ważono masę cylindra ze 100 cm³ jonitu suchego. Gęstość nasypową (d_{nasyp}) obliczono według wzoru:

$$d_{nasyp} = \frac{m - m_c}{V} \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad (25)$$

Gdzie: m – masa cylindra z próbką suchego jonitu [g], m_c – masa pustego suchego cylindra [g], V – objętość jonitu [cm³].

8.2. Omówienie wyników

Postępując zgodnie z przedstawionymi procedurami dokonano oznaczeń wybranych właściwości fizycznych testowanych jonitów. W **tabeli 65** przedstawiono zestawienie tych wartości.

Tabela 65 – Właściwości jonitów

Parametr	Puromet MTS9200		Puromet MTS9850		Lewatit MonoPlus MP600	
Wilgotność [%]	37,29		58,60		60,83	
Odporność na uderzenia osmotyczne [%]	93		78		120	
Gęstość [g/cm ³]	0,9640		1,0223		0,9775	
Gęstość nasypowa [g/cm ³]	0,3806		0,6173		0,4121	
Analiza sitowa [%]	>1,6 mm	0,0	>1,6 mm	0,0	>1,6 mm	0,0
	1,02–1,6 mm	0,8	1,02–1,6 mm	0,0	1,02–1,6 mm	0,0
	0,75–1,02 mm	25,0	0,75–1,02 mm	25,8	0,75–1,02 mm	2,4
	0,5–0,75 mm	65,4	0,5–0,75 mm	59,6	0,5–0,75 mm	97,3
	0,385–0,5 mm	0,2	0,385–0,5 mm	14,3	0,385–0,5 mm	0,2
	0,385–0,25 mm	8,7	0,385–0,25 mm	0,2	0,385–0,25 mm	0,1
	<0,25 mm	0,0	<0,25 mm	0,0	<0,25 mm	0,0

Analiza danych w **tabeli 65** wskazuje, że żywicą, która ma największą wilgotność jest Lewatit MonoPlus MP600 (60,83%), co oznacza, że posiada ona także szeroki zakres pęcznienia. Gęstości trzech badanych żywic są bardzo zbliżone do siebie, jednak różnica widoczna jest w przypadku gęstości nasypowej. Puromet MTS9850 ma większą gęstość nasypową (0,6173 g/cm³) niż pozostałe żywice jonowymienne (0,3806 g/cm³ dla Puromet MTS9200 i 0,4121 g/cm³ dla Lewatit MonoPlus MP600). W przypadku odporności osmotycznej najniższy wynik uzyskano dla jonitu Puromet MTS98500. Taka wartość prawdopodobnie jest skutkiem żelowej struktury żywicy. W przypadku jonitu Lewatit MonoPlus MP600 wynik przekracza 100%. Spowodowane to jest zwiększeniem objętości żywicy jonowymiennej w trakcie badań odporności na uderzenia osmotyczne, co koreluje z wynikiem wilgotności. Taka wartość odporności na uderzenia osmotyczne również nie jest wskazana, ze względu na możliwe zaburzenia pracy wynikające z pęcznienia jonitu. Zatem najlepszy wynik uzyskano dla żywicy Puromet MTS9200.

W tabeli 66 umieszczona jest analiza ilościowa świeżych jonitów przed procesem kondycjonowania i po eksperymentach ciągłej sorpcji.

Tabela 66 – Analiza ilościowa jonitów przed procesem kondycjonowania i po procesie sorpcji

Skład	Puromet MTS9200		Puromet MTS9850		Lewatit MonoPlus MP600	
	Zawartość składnika [%]					
	Przed kondycjonowaniem	Po próbach ciągłej sorpcji	Przed kondycjonowaniem	Po próbach ciągłej sorpcji	Przed kondycjonowaniem	Po próbach ciągłej sorpcji
C	54,4	45,20	48,6	30,90	52,2	42,70
Cl	22,2	9,02	0,18	5,70	36,3	27,40
O	3,47	5,08	50,4	30,20	11,4	3,99
Fe	0,04	0,06	0,16	0,04	0,04	0,01
Si	0,02	0,04	0,14	0,02	0,02	0,02
Ca	0,01	0,02	0,23	0,02	0,01	0,02
S	19,8	10,00	0,07	0,07	–	0,09
Al	0,01	–	0,11	–	–	–
Cr	–	–	0,03	–	–	–
Mn	–	–	0,02	–	–	–
Zn	–	–	0,01	–	–	–
Pt	–	11,30	–	14,10	–	19,5
Pd	–	15,70	–	13,40	–	4,96
Rh	–	1,46	–	2,53	–	0,48
Au	–	1,39	–	1,53	–	0,70

Rozważanie wyników analizy ilościowej żywic jonowymiennych potwierdza ich budowę. W przypadku Puromet MTS9850 i Lewatit MonoPlus MP600 matrycą jest polistyren usieciowany diwinylobenzenem, zatem głównym pierwiastkiem jest węgiel. W przypadku tych jonitów można także stwierdzić wbudowywanie się chloru w strukturę, co sugeruje, że do układu podczas polimeryzacji może być dodawany chlorek winylu lub rodnik chlorkowy. W przypadku Puromet MTS98500, analiza ilościowa wykazała dużą zawartość węgla

i tlenu, co pasuje do matrycy tego jonitu, którą stanowi poliakrylan usieciowany diwinylobenzenem.

Wykonane zostały także zdjęcia mikroskopowe żywic jonowymiennych przed kondycjonowaniem i po eksperymentach ciągłej sorpcji. Zdjęcia umieszczono na **rysunku 61**.



a) Puromet MTS9200



b) Puromet MTS9850



c) Lewatit MonoPlus MP600

Rysunek 61 – Zdjęcia mikroskopowe żywic jonowymiennych przy 100-krotnym powiększeniu (po lewej – przed kondycjonowaniem, po prawej – po eksperymentach ciągłej sorpcji)

Analiza zdjęć mikroskopowych umieszczonych na **rysunku 61** potwierdza wyniki wykonanej analizy sitowej. Puromet MTS9200 zawiera ziarna o najbardziej zróżnicowanym rozmiarze, natomiast ziarna Lewatit MonoPlus MP600 posiadają bardzo podobne wymiary. Widoczna jest także zmiana zabarwienia jonitów po procesie sorpcji, co prawdopodobnie wynika z pochłaniania kompleksów metali szlachetnych barwiących strukturę żywicy jonowymiennej. W żadnym przypadku nie zaobserwowano istotnych skaz takich jak ukruszenia, pęknięcia czy złamania.

8.3. Podsumowanie

Żywice Puromet MTS9200, Puromet MTS9850 i Lewatit MonoPlus MP600 charakteryzują się odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi. W ramach zapreliminowanych badań określono następujące parametry:

- wilgotność,
- odporność na uderzenia osmotyczne,
- gęstość,
- gęstość nasypowa,
- analiza sitowa
- wygląd i kształt
- skład chemiczny.

Na podstawie przeprowadzonych badań określono, że żywica Puromet MTS9200 ma najmniejszą wilgotność (37,29%) oraz jest najbardziej odporna na uderzenia osmotyczne (93%), żywica Puromet MTS9850 ma największą gęstość (1,0223 g/cm³) i gęstość nasypową (0,6173 g/cm³), a żywica Lewatit MonoPlusMP600 ma największą wilgotność (60,83%), ale też posiada największą frakcję ziarna o takim samym rozmiarze (97,3% o średnicy 0,5–0,75 mm).

Analiza właściwości fizykochemicznych nie daje jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, jakiej żywicy jonowymiennej powinno się używać w procesie sorpcji metali szlachetnych. Pozwala ona jednak zobrazować możliwe zachowania jonitów w trakcie prowadzenia procesu i wybrać żywicę odpowiednią do wymagań aparaturowych czy procesowych.

9. Założenia do wdrożenia

Wykonane badania umożliwiły określenie wstępnych parametrów do potencjalnego zastosowania w warunkach przemysłowych. Dane dotyczące procesu w warunkach statycznych przedstawiono w **tabeli 67**.

Tabela 67 – Zestawienie uzyskanych informacji i parametrów procesu sorpcji w warunkach statycznych

Parametr	Puromet MTS9200	Puromet MTS9850	Lewatit MonoPlus MP600
1	2	3	4
Docelowe stężenie metali szlachetnych w roztworze (Pt, Pd, Rh, Au)	<100 mg/dm ³		
Kondycjonowanie	Roztwór 10% HCl w stosunku objętościowym żywicy do roztworu 1:1 przez 1 h, następnie przemywanie do wartości pH około 4 w wycieku		
Fluktuacje stężenia metali szlachetnych w roztworze początkowym	Zmiany stężenia nie wpływają znacząco na uzysk sorpcji metali szlachetnych		
Stosunek objętościowy żywicy do roztworu technologicznego	1:10		
Czas procesu [min]	5-60		
Modyfikacja żywicy	Modyfikator Aliquat 336 powoduje zmniejszenie uzysku sorpcji miedzi	Nie wymagana	
Fluktuacja stężenia miedzi w roztworze początkowym	Nie powinna być stosowana do roztworów zawierających jony Cu o stężeniu >483,0 mg/dm ³	Może być stosowana w zakresie stężenia Cu 24,1- 483,0 mg/dm ³	
Fluktuacja stężenia cynku w roztworze początkowym	Może być stosowana w zakresie stężenia Zn 15,9- 311,7 mg/dm ³		Nie powinna być stosowana do roztworów zawierających Zn o stężeniu >311,7 mg/dm ³
Fluktuacja stężenia kwasu azotowego(V) w roztworze początkowym	Może być stosowana w zakresie stężenia HNO ₃ 0-150 g/dm ³		Może być stosowana w zakresie stężenia HNO ₃ 0-150 g/dm ³ dla roztworów początkowych nie zawierających Rh
Odczyn pH roztworu	Może być stosowana w zakresie pH 1,53- 7,00	Może być stosowana w zakresie pH 1,53- 5,00	Może być stosowana w zakresie pH 1,53- 7,00, ale im pH bliższe 7 tym lepszy uzysk sorpcji Rh

1	2	3	4
Temperatura roztworu	Temperatura pokojowa		
Eluent	Roztwór 2 mol/dm ³ tiomocznika w 1 mol/dm ³ kwasie chlorowodorowym w stosunku objętościowym żywicy do roztworu eluentu 1:10 przez 1h		
Aparatura	Czysty sprzęt szklany o odpowiedniej pojemności. Proces w warunkach statycznych najlepiej wykonywać w zamkniętych szklanych pojemnikach, żeby uniknąć reakcji kwaśnego roztworu z ewentualnym otoczeniem, z wykorzystaniem wytrząsarki obrotowej, co powoduje zmniejszenie możliwości kruszenia się żywicy jonowymiennej w trakcie procesu.		
Dodatkowe uwagi	Wymagane korzystanie z rękawiczek, okularów ochronnych oraz odpowiedniej odzieży. Jeśli proces wykonywany jest w zamkniętych pojemnikach może być wykonywany poza dygestorium. W przeciwnym wypadku prace muszą być wykonywane w pobliżu działającego wyciągu. Przed przystąpieniem do przeprowadzenia procesu trzeba zapoznać się z kartami charakterystyki każdego z używanych odczynników.		

Dane dotyczące procesu w warunkach dynamicznych przedstawiono w **tabeli 68**.

Tabela 68 – Zestawienie uzyskanych informacji i parametrów procesu sorpcji w warunkach dynamicznych

Parametr	Puromet MTS9200	Puromet MTS9850	Lewatit MonoPlus MP600
1	2	3	4
Docelowe stężenie metali szlachetnych w roztworze (Pt, Pd, Rh, Au)	<100 mg/dm ³		
Kondycjonowanie	Roztwór 10% HCl w stosunku objętościowym żywicy do roztworu 1:1 przez 1 h, następnie przemywanie do odczynu pH w wycieku około 4		
Fluktuacje stężenia metali szlachetnych w roztworze początkowym	Zmiany stężenia nie wpływają znacząco na uzysk sorpcji metali szlachetnych		
Geometria złoża (stosunek wysokości złoża – h – do średnicy wewnętrznej kolumny – d)	1,89-7,55		
Czas kontaktu [min]	5-15 (10,00–3,33 cm ³ /min)		
Fluktuacja stężenia miedzi w roztworze początkowym	Nie powinna być stosowana do roztworów zawierających Cu o stężeniu >483,0 mg/dm ³	Może być stosowana w zakresie stężenia Cu 24,1- 483,0 mg/dm ³	

1	2	3	4			
Fluktuacja stężenia cynku w roztworze początkowym	Może być stosowana w zakresie stężenia Zn 15,9-311,7 mg/dm ³		Nie powinna być stosowana do roztworów zawierających Zn o stężeniu >311,7 mg/dm ³			
Fluktuacja stężenia kwasu azotowego(V) w roztworze początkowym	Może być stosowana w zakresie stężenia HNO ₃ 0-150 g/dm ³		Może być stosowana w zakresie stężenia HNO ₃ 0-150 g/dm ³ dla roztworów nie zawierających Rh			
Odczyn pH roztworu	Może być stosowana w zakresie pH 1,53-7,00	Może być stosowana w zakresie pH 1,53-5,00	Może być stosowana w zakresie pH 1,53-7,00, ale im pH bliższe 7 tym lepszy uzysk sorpcji Rh			
Temperatura roztworu	Temperatura pokojowa					
Pojemność robocza i odpowiadający stopień nasycenia	Pt	340 OZ	Pt	1060 OZ	Pt	560 OZ
		22,77 mgPt/cm ³ jonitu		74,18 mgPt/cm ³ jonitu		36,32 mgPt/cm ³ jonitu
	Pd	600 OZ	Pd	1060 OZ	Pd	540 OZ
		36,36 mgPd/cm ³ jonitu		67,12 mgPd/cm ³ jonitu		31,26 mgPd/cm ³ jonitu
	Rh	480 OZ	Rh	980 OZ	Rh	520 OZ
		6,02 mgRh/cm ³ jonitu		12,20 mgRh/cm ³ jonitu		5,28 mgRh/cm ³ jonitu
Pojemność całkowita i odpowiadający stopień nasycenia	Pt	1260 OZ	Pt	1400 OZ	Pt	660 OZ
		51,14 mgPt/cm ³ jonitu		85,32 mgPt/cm ³ jonitu		34,53 mgPd/cm ³ jonitu
	Rh	520 OZ	Rh	1060 OZ	Rh	540 OZ
		6,16 mgRh/cm ³ jonitu		12,54 mgRh/cm ³ jonitu		5,28 mgRh/cm ³ jonitu
Eluent	Roztwór 2 mol/dm ³ tiomocznika w 1 mol/dm ³ kwasie chlorowodorowym w stosunku objętościowym żywicy do roztworu eluentu 1:10 przy czasie kontaktu eluentu ze złożem 10-30 min (5,00–1,67 cm ³ /min)					
Aparatura	Czysty sprzęt szklany o odpowiedniej pojemności. Proces w warunkach dynamicznych najlepiej wykonywać w szklanych kolumnach, które pozwolą zachować odpowiednie h/d i posiadają odpowiednie zawory/spieki/siatki, uniemożliwiające przedostanie się żywicy poza kolumnę. Zamontowanie pompy perystaltycznej umożliwi dozowanie roztworu z odpowiednią prędkością przepływu.					
Dodatkowe uwagi	Wymagane korzystanie z rękawiczek, okularów ochronnych oraz odpowiedniej odzieży. Zalecana praca w pobliżu działającego wyciągu. Przed przystąpieniem do przeprowadzenia procesu trzeba zapoznać się z kartami charakterystyki każdego z używanych odczynników.					

Dane dotyczące procesu elucji i wydzielania metali szlachetnych przedstawiono w **tabeli**

69.

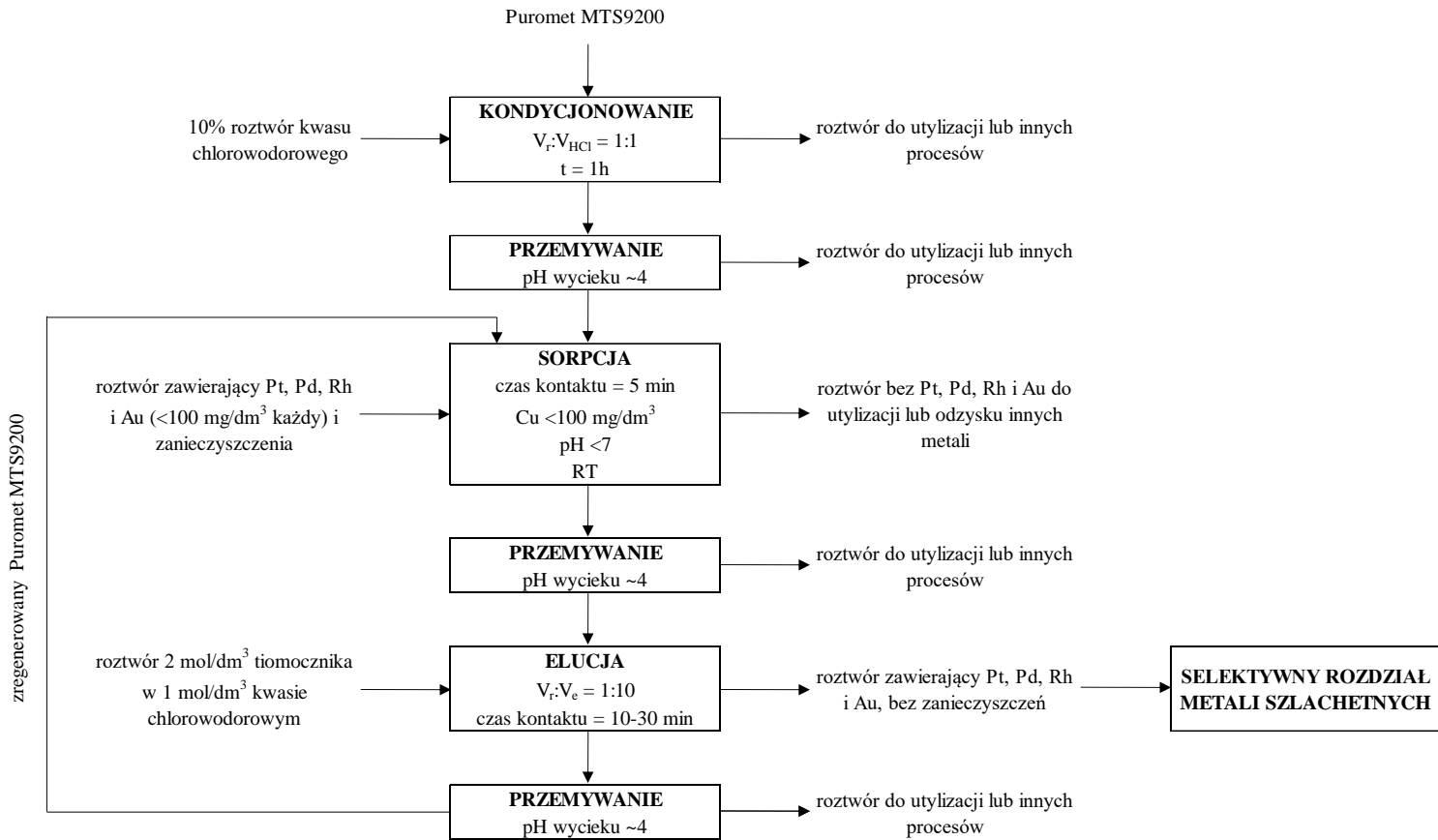
Tabela 69 – Zestawienie uzyskanych informacji i parametrów procesu elucji i wydzielania metali szlachetnych

Parametr	Założenia	
1	2	
Żywice jonowymienne	Puromet MTS9200, Puromet MTS9850, Lewatit MonoPlus MP600	
Elucja w warunkach statycznych	Roztwór 2 mol/dm ³ tiomocznika w 1 mol/dm ³ kwasie chlorowodorowym w stosunku objętościowym żywicy do roztworu eluentu 1:10 przez 1 h	
Elucja w warunkach dynamicznych	Roztwór 2 mol/dm ³ tiomocznika w 1 mol/dm ³ kwasie chlorowodorowym w stosunku objętościowym żywicy do roztworu eluentu 1:10 przy czasie kontaktu eluentu ze złożem 10-30 min (5,00–1,67 cm ³ /min)	
Temperatura roztworu	Temperatura pokojowa	
Czynniki cementujące możliwe do zastosowania	Pt	Zn
	Pd	Zn, Al, Mg, Cu
	Rh	Zn
	Au	Zn, Al, Mg, Cu, Ni, Co
Czynniki redukujące/strącające możliwe do zastosowania	Pt	wodzian hydrazyny (r-r 40%), kwas szczawiowy, kwas mrówkowy (r-r 80%), nadtlenek wodoru (r-r 30%)
	Pd	wodzian hydrazyny (r-r 40%), amoniak (r-r 25%), kwas szczawiowy, kwas mrówkowy (r-r 80%), nadtlenek wodoru (r-r 30%)
	Rh	wodzian hydrazyny (r-r 40%), amoniak (r-r 25%), kwas szczawiowy, kwas mrówkowy (r-r 80%)
	Au	wodzian hydrazyny (r-r 40%), amoniak (r-r 25%), kwas szczawiowy, kwas mrówkowy (r-r 80%)
Zalecana metodyka	<p>Do eluatu tiomocznika w kwasie chlorowodorowym, zawierającego złoto, pallad, platynę i rod wprowadzić czynnik cementujący niklowy w ilości od 30 do 60 g na 1 dm³ roztworu bazowego. Całość mieszać w temperaturze otoczenia przez 60 do 90 minut, po czym odfiltrować.</p> <p>Otrzymuje się koncentrat Ni-Au.</p> <p>Następnie do otrzymanego roztworu po filtracji wprowadzić czynnik cementujący miedziowy w ilości od 30 do 60 g na 1 dm³ roztworu odfiltrowanego. Całość mieszać w temperaturze otoczenia przez 60 do 90 minut, po czym odfiltrować. Otrzymuje się koncentrat Cu-Pd.</p> <p>Następnie do otrzymanego roztworu po filtracji, wprowadzić czynnik strącający w postaci 30% roztworu nadtlenku wodoru (H₂O₂) w ilości 14-60 cm³ na 1 dm³ roztworu odfiltrowanego. Całość mieszać w temperaturze otoczenia przez 60 do 90 minut, po czym odfiltrować.</p> <p>Otrzymuje się osad Pt.</p> <p>Następnie do otrzymanego roztworu po filtracji osadu dodać czynnik cementujący cynkowy w ilości od 30 do 60 g na 1 dm³ roztworu odfiltrowanego, całość mieszać w temperaturze otoczenia przez 60 do 90 minut, po czym odfiltrować. Otrzymuje się koncentrat Zn-Rh.</p>	

1	2
Aparatura	<p>Czysty sprzęt szklany o odpowiedniej pojemności.</p> <p>Proces elucji w warunkach statycznych najlepiej wykonywać w zamkniętych szklanych pojemnikach, żeby uniknąć reakcji kwaśnego roztworu z ewentualnym otoczeniem, z wykorzystaniem wytrząsarki obrotowej, co zmniejsza możliwości kruszenia się żywicy jonowymiennej w trakcie procesu.</p> <p>Proces elucji w warunkach dynamicznych najlepiej wykonywać w szklanych kolumnach, które pozwolą zachować odpowiednie h/d i posiadają odpowiednie zawory/spieki/siatki, uniemożliwiające przedostanie się żywicy poza kolumnę. Zamontowanie pompy perystaltycznej umożliwi dozowanie roztworu z odpowiednią prędkością przepływu.</p> <p>Proces wydzielania metali szlachetnych najlepiej wykonywać w szklanych reaktorach o odpowiedniej pojemności, zważając na możliwości gwałtownej reakcji roztworu z czynnikiem cementującym/strącającym.</p>
Dodatkowe uwagi	<p>Wymagane korzystanie z rękawiczek, okularów ochronnych oraz odpowiedniej odzieży. Zalecana praca w pobliżu działającego wyciągu. Przed przystąpieniem do przeprowadzenia procesu trzeba zapoznać się z kartami charakterystyki każdego z używanych odczynników.</p>

Dla każdej żywicy jonowymiennej przygotowano schemat technologiczny procesu sorpcji i elucji metali szlachetnych w warunkach dynamicznych, imitujących warunki przemysłowe. Zamieszczone zostały także szczegółowe informacje ważne z punktu widzenia potencjalnego wdrożenia przemysłowego proponowanej technologii odzysku i rozdziału Pt, Pd, Rh i Au.

Schemat dla żywicy Puromet MTS9200 umieszczono na **rysunku 62**.



Rysunek 62 – Schemat procesu sorpcji i elucji metali szlachetnych dla żywicy Puromet MTS9200

1. Kondycjonowanie

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- $V_r:V_{HCl} = 1:1$
- $t = 1 \text{ h}$
- 10% HCl – odczynnik cz. lub cz.d.a.

Metodyka – kondycjonowanie można prowadzić w warunkach statycznych jak i dynamicznych. Zalecane jest stosowanie warunków statycznych ze względu na możliwość filtracji ewentualnych zanieczyszczeń poprocesowych.

W warunkach statycznych: Roztwór HCl połączyć z żywicą i mieszać za pomocą odpowiedniego urządzenia, z prędkością która nie powoduje kruszenie ziaren żywicy jonowymiennej (zalecana prędkość mieszania $<330 \text{ rpm}$). Po zadanym procesie roztwór nad żywicą jonowymiennej zdekantować.

W warunkach dynamicznych: Roztwór przepuszczać przez złożę żywicy jonowymiennej tak długo, aby jej czas kontaktu z 10% roztworem HCl wynosił 1 h (co odpowiada prędkości przepływu $V_{HCl} = 60 \text{ cm}^3/\text{min}$, gdzie $V_{HCl} = V_r$).

2. Przemycanie

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- woda demineralizowana.

Metodyka – żywice w kolumnie przemywać wodą demineralizowaną do momentu, gdy pH wycieku z kolumny będzie wynosiło ~4. Prędkość przepływu powinna być dostosowana do innych towarzyszących procesów.

3. Sorpcja

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- czas kontaktu = 5 min (prędkość przepływu = 10 cm³/min)
- t = 1 h
- roztwór przemysłowy – jeżeli zawiera więcej niż 100 mg/dm³ miedzi, wymagany jest etap oczyszczania od jonów Cu.

Metodyka – roztwór przemysłowy dozować do kolumny tak, aby czas kontaktu roztworu z żywicą jonowymienną wynosił 5 min (10 cm³/min). Właściwy proces rozpoczyna się w momencie, w którym wyciek z kolumny ma pH roztworu przemysłowego wprowadzonego do kolumny. W próbkach sprawdzać stężenie odpowiednich jonów, aby móc określić osiągnięcie pojemności roboczej wybranych metali.

4. Przemycanie

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- woda demineralizowana.

Metodyka – żywice w kolumnie przemywać wodą demineralizowaną do momentu, gdy pH wycieku z kolumny będzie wynosić ~4. Prędkość przepływu powinna być dostosowana do innych towarzyszących procesów.

5. Elucja

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- $V_r:V_e = 1:10$
- czas kontaktu = 10-30 min (5,00–1,67 cm³/min)
- 1 mol/dm³ tiomocznik w 2 mol/dm³ HCl - odczynnik cz. lub cz.d.a.

Metodyka – roztwór eluentu dozować do kolumny tak długo, aby czas kontaktu roztworu z żywicą jonowymienną wynosił 10-30 min (5,00–1,67 cm³/min). Właściwy proces rozpoczyna

się w momencie, w którym wyciek z kolumny ma pH eluentu wprowadzonego do kolumny lub widoczne jest zabarwienie (możliwe kolory: żółty/pomarańczowy).

6. Przemywanie

Parametry procesu:

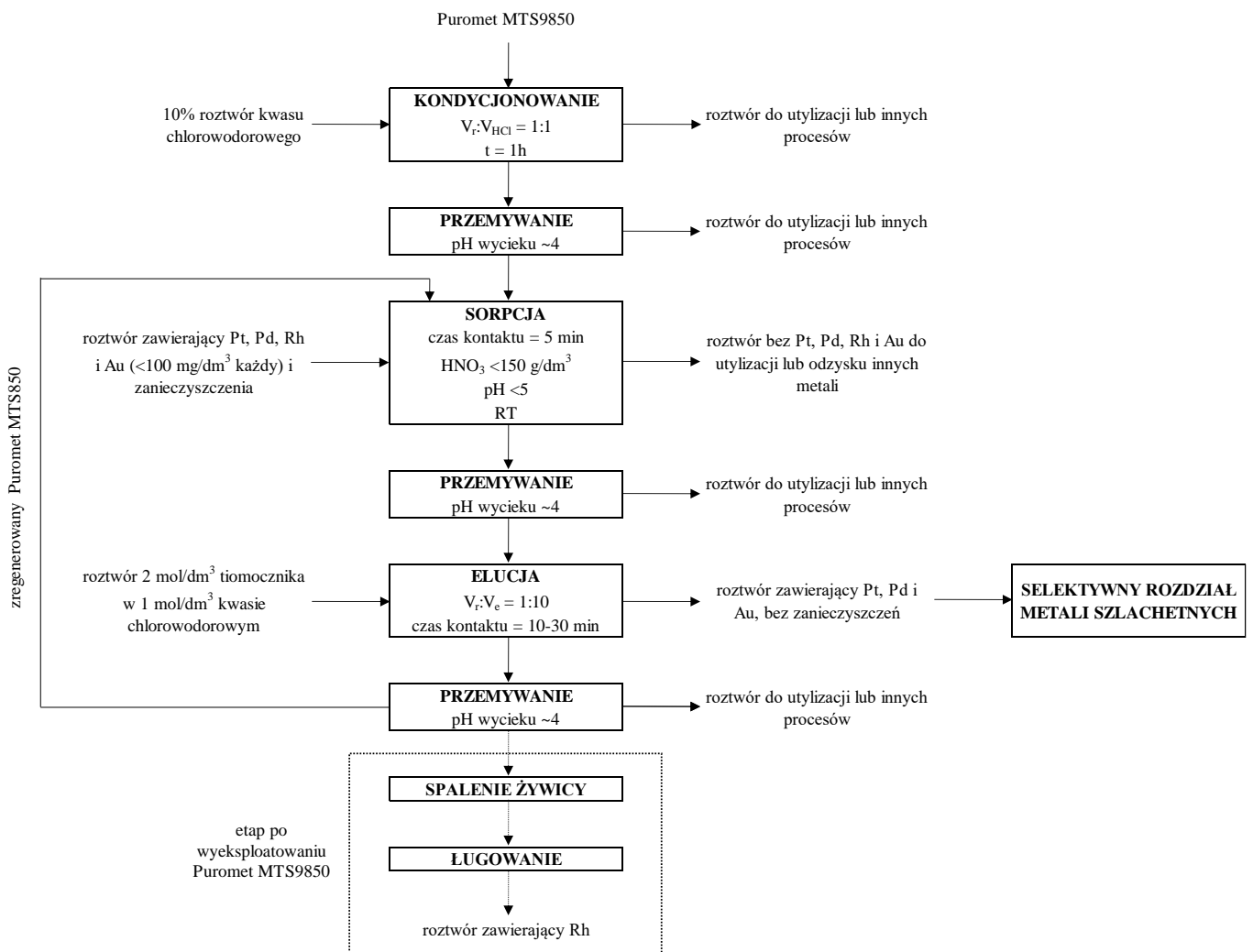
- temperatura pokojowa
- woda demineralizowana.

Metodyka – żywice w kolumnie przemywać wodą demineralizowaną do momentu, gdy pH wycieku z kolumny będzie wynosiło ~4. Prędkość przepływu powinna być dostosowana do innych towarzyszących procesów.

7. Selektywny rozdział metali szlachetnych

Przedstawiony schematycznie na **rysunku 62** i opisany szczegółowo pod **rysunkiem 65**.

Schemat procesu sorpcji i elucji metali szlachetnych dla żywicy Puromet MTS9850 umieszczono na **rysunku 63**.



Rysunek 63 – Schemat procesu sorpcji i elucji metali szlachetnych dla żywicy Puromet MTS9850

1. Kondycjonowanie

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- $V_r:V_{HCl} = 1:1$
- $t = 1 \text{ h}$
- 10% HCl – odczynnik cz. lub cz.d.a.

Metodyka – kondycjonowanie można prowadzić w warunkach statycznych jak i dynamicznych. Zalecane jest stosowanie warunków statycznych ze względu na możliwość filtracji ewentualnych zanieczyszczeń poprocesowych.

W warunkach statycznych: Roztwór HCl połączyć z żywicą i mieszać za pomocą odpowiedniego urządzenia, z prędkością która nie powoduje kruszenie ziaren żywicy jonowymiennej (zalecana prędkość mieszania $< 330 \text{ rpm}$). Po zadanym procesie roztwór nad żywicy jonowymiennej zdekantować.

W warunkach dynamicznych: Roztwór przepuszczać przez złożę żywicy jonowymiennej tak długo, aby jej czas kontaktu z 10% roztworem HCl wynosił 1 h (co odpowiada prędkości przepływu $V_{HCl} = 60 \text{ cm}^3/\text{min}$, gdzie $V_{HCl} = V_r$).

2. Przemywanie

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- woda demineralizowana

Metodyka – żywice w kolumnie przemycać wodą demineralizowaną do momentu, gdy pH wycieku z kolumny będzie wynosiło ~ 4 . Prędkość przepływu powinna być dostosowana do innych towarzyszących procesów.

3. Sorpcja

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- czas kontaktu = 5 min (prędkość przepływu = $10 \text{ cm}^3/\text{min}$)
- $t = 1 \text{ h}$
- roztwór przemysłowy – jeżeli zawiera więcej niż $150 \text{ g}/\text{dm}^3 \text{ HNO}_3$, wymagany jest etap odpędzania tlenków azotu; jeżeli $\text{pH} > 5$, wymagany jest etap zakwaszania

Metodyka – roztwór przemysłowy dozować do kolumny tak, aby czas kontaktu roztworu z żywicą jonowymienną wynosił 5 min ($10 \text{ cm}^3/\text{min}$). Właściwy proces rozpoczyna się w momencie, w którym wyciek z kolumny ma pH roztworu przemysłowego wprowadzonego

do kolumny. W próbkach sprawdzać stężenie odpowiednich jonów, aby móc określić osiągnięcie pojemności roboczej wybranych metali.

4. Przemywanie

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- woda demineralizowana

Metodyka – żywice w kolumnie przemycić wodą demineralizowaną do momentu, gdy pH wycieku z kolumny będzie wynosić ~4. Prędkość przepływu powinna być dostosowana do innych towarzyszących procesów.

5. Elucja

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- $V_r:V_e = 1:10$
- czas kontaktu = 10-30 min (5,00–1,67 cm³/min)
- 1 mol/dm³ tiomocznik w 2 mol/dm³ HCl - odczynnik cz. lub cz.d.a.

Metodyka – roztwór eluentu dozować do kolumny tak długo, aby czas kontaktu roztworu z żywicą jonowymienną wynosił 10-30 min (5,00–1,67 cm³/min). Właściwy proces rozpoczyna się w momencie, w którym wyciek z kolumny ma pH eluentu wprowadzonego do kolumny lub widoczne jest zabarwienie (możliwe kolory: żółty/pomarańczowy).

6. Przemywanie

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- woda demineralizowana

Metodyka – żywice w kolumnie przemycić wodą demineralizowaną do momentu, gdy pH wycieku z kolumny będzie wynosiło ~4. Prędkość przepływu powinna być dostosowana do innych towarzyszących procesów.

7. Spalenie żywicy

Ze względu na niskie uzyski elucji rodu, zalecane jest po pełnym przepracowaniu żywicy spalić ją w odpowiednich piecach mogących osiągnąć wystarczającą temperaturę, aby otrzymać koncentrat bogaty w rod.

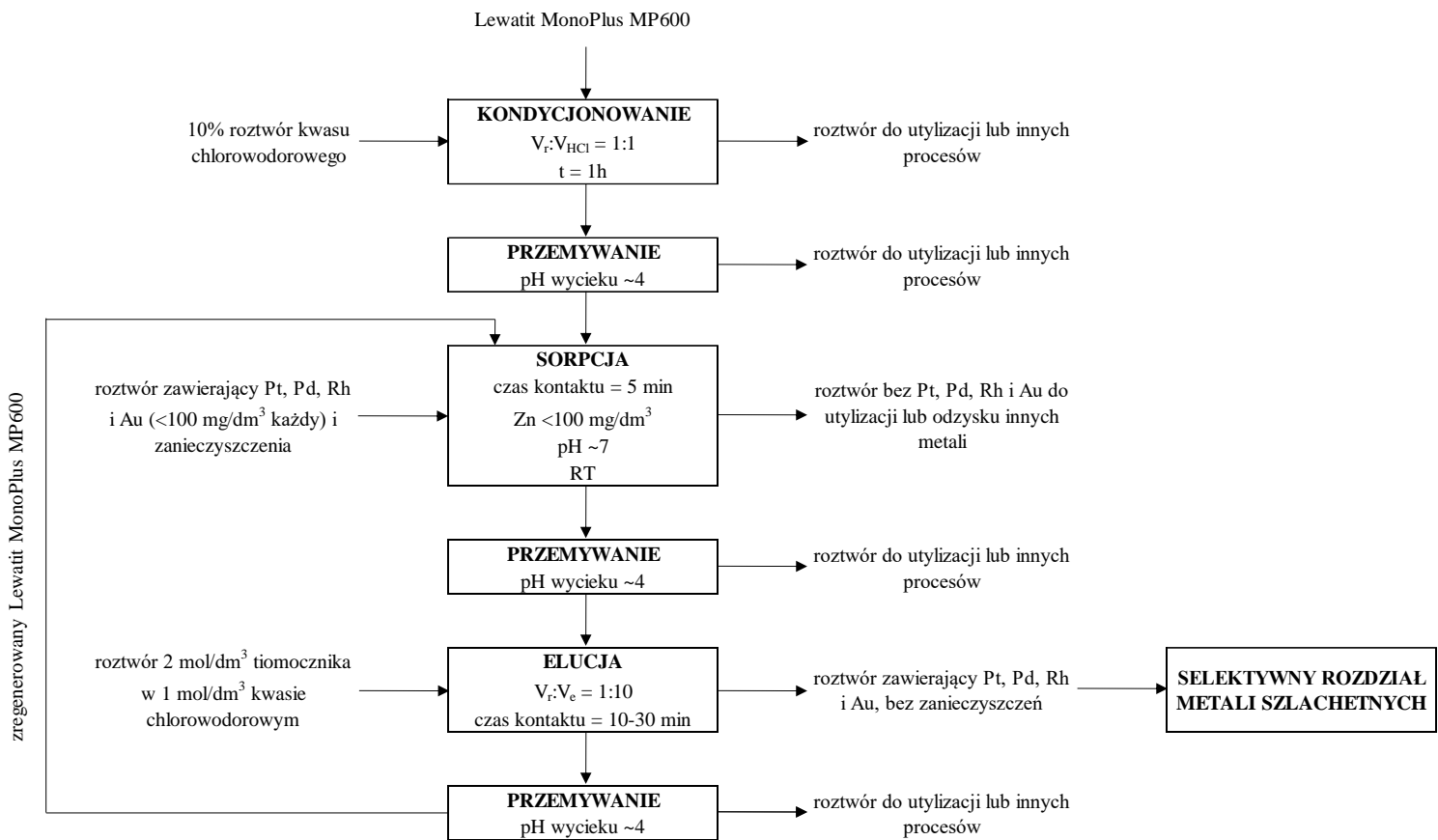
8. Ługowanie

Koncentrat bogaty w rod poddać ługowaniu w odpowiednim odczynniku ługującym, co pozwoli przeprowadzić metal do roztworu, a następnie otrzymać z niego produkt handlowy.

9. Selektywny rozdział metali szlachetnych

Opisany przy rysunku 65.

Schemat procesu sorpcji i elucji metali szlachetnych dla żywicy Lewatit MonoPlus MP600 umieszczono na rysunku 64.



Rysunek 64 – Schemat procesu sorpcji i elucji metali szlachetnych dla żywicy Lewatit MonoPlus MP600

1. Kondycjonowanie

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- $V_r:V_{HCl} = 1:1$
- $t = 1 \text{ h}$
- 10% HCl – odczynnik cz. lub cz.d.a.

Metodyka – kondycjonowanie można prowadzić w warunkach statycznych jak i dynamicznych. Zalecane jest stosowanie warunków statycznych ze względu na możliwość filtracji ewentualnych zanieczyszczeń poprocesowych.

W warunkach statycznych: Roztwór HCl połączyć z żywicą i mieszać za pomocą odpowiedniego urządzenia, z prędkością która nie powoduje kruszenie ziaren żywicy

jonowymiennej (zalecana prędkość mieszania <330 rpm). Po zadanym procesie roztwór znad żywicy jonowymiennej zdekantować.

Dla warunków dynamicznych: Roztwór przepuszczać przez złożę żywicy jonowymiennej tak długo, aby jej czas kontaktu z 10% roztworem HCl wynosił 1 h (co odpowiada prędkości przepływu $V_{\text{HCl}} = 60 \text{ cm}^3/\text{min}$, gdzie $V_{\text{HCl}} = V_r$).

2. Przemycanie

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- woda demineralizowana

Metodyka – żywice w kolumnie przemywać wodą demineralizowaną do momentu, gdy pH wycieku z kolumny będzie wynosiło ~4. Prędkość przepływu powinna być dostosowana do innych towarzyszących procesów.

3. Sorpcja

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- czas kontaktu = 5 min (prędkość przepływu = $10 \text{ cm}^3/\text{min}$)
- $t = 1 \text{ h}$
- roztwór przemysłowy – jeżeli zawiera więcej niż $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ cynku, wymagany jest etap oczyszczania od jonów Zn; jeżeli w roztworze występuje rod, zalecane jest zneutralizowanie roztworu do pH ~7

Metodyka – roztwór przemysłowy dozować do kolumny tak, aby czas kontaktu roztworu z żywicą jonowymienną wynosił 5 min ($10 \text{ cm}^3/\text{min}$). Właściwy proces rozpoczyna się w momencie, w którym wyciek z kolumny ma pH roztworu przemysłowego wprowadzonego do kolumny. W próbkach sprawdzać stężenie odpowiednich jonów, aby móc określić osiągnięcie pojemności roboczej wybranych metali.

4. Przemycanie

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- woda demineralizowana

Metodyka – żywice w kolumnie przemywać wodą demineralizowaną do momentu, gdy pH wycieku z kolumny będzie wynosić ~4. Prędkość przepływu powinna być dostosowana do innych towarzyszących procesów.

5. Elucja

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- $V_r:V_e = 1:10$
- czas kontaktu = 10-30 min (5,00–1,67 cm³/min)
- 1 mol/dm³ tiomocznik w 2 mol/dm³ HCl - odczynnik cz. lub cz.d.a.

Metodyka – roztwór eluentu dozować do kolumny tak długo, aby czas kontaktu roztworu z żywicą jonowymienną wynosił 10-30 min (5,00–1,67 cm³/min). Właściwy proces rozpoczyna się w momencie, w którym wyciek z kolumny ma pH eluentu wprowadzonego do kolumny lub widoczne jest zabarwienie (możliwe kolory: żółty/pomarańczowy).

6. Przemycanie

Parametry procesu:

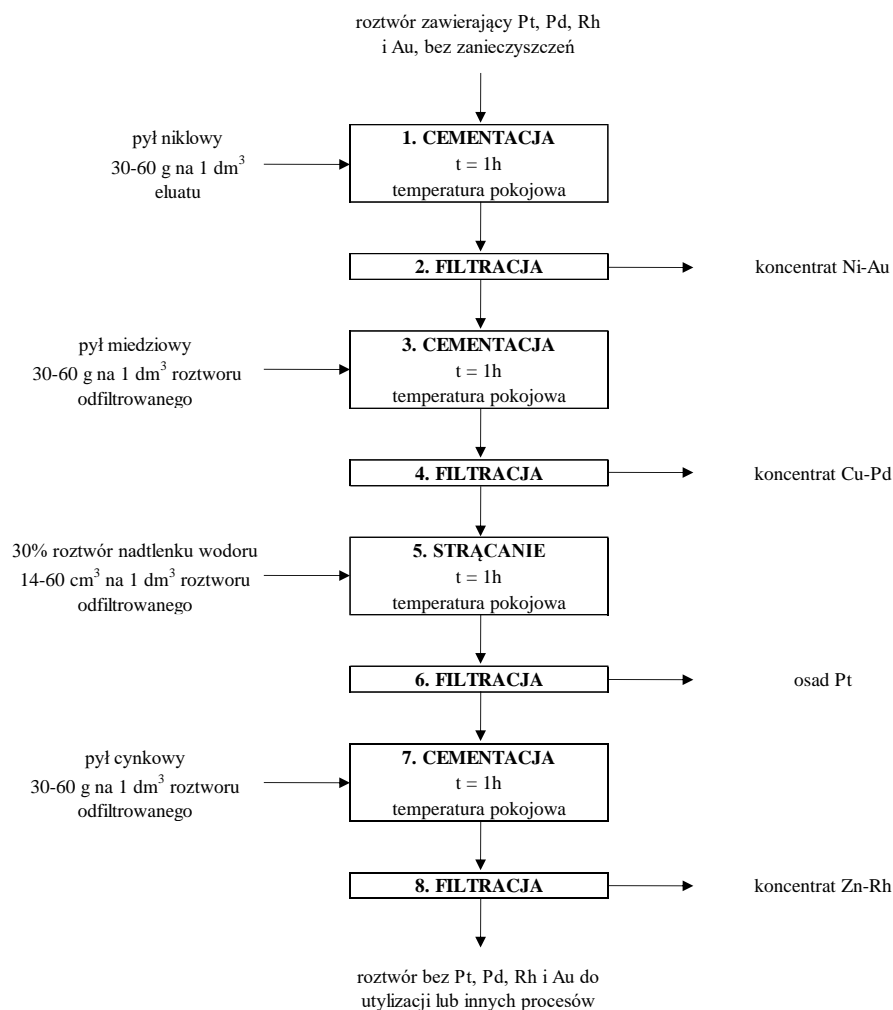
- temperatura pokojowa
- woda demineralizowana

Metodyka – żywice w kolumnie przemywać wodą demineralizowaną do momenty momentu, gdy pH wycieku z kolumny będzie wynosiło ~4. Prędkość przepływu powinna być dostosowana do innych towarzyszących procesów.

7. Selektywny rozdział metali szlachetnych

Opisany przy **rysunku 65**.

Schemat selektywnego rozdziału metali szlachetnych wygląda tak samo, niezależnie od zastosowanej żywicy. Przedstawiono go na **rysunku 65**.



Rysunek 65 – Schemat selektywnego rozdziału metali szlachetnych

1. Cementacja Au

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- od 30 do 60 g czynnika cementującego na 1 dm³ roztworu
- t = 1 h
- pył niklowy – odczynnik cz. lub cz.d.a.

Metodyka – ze względu na możliwość wystąpienia burzliwej reakcji, pył niklowy wprowadzać porcjami do eluatu poddanego mieszaniu. Po zakończeniu dodawania czynnika cementującego, całość mieszać jeszcze przez 1 h.

2. Filtracja

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa

Metodyka – osad odfiltrować na stosownym urządzeniu, z zastosowaniem odpowiednich filtrów lub sączków. Osad przemyć niewielką ilością wody demineralizowanej. Przesącze połączyć i wykorzystać w kolejnej cementacji.

3. Cementacja Pd

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- 30 do 60 g czynnika cementującego na 1 dm³ roztworu
- t = 1 h
- pył miedziowy – odczynnik cz. lub cz.d.a.

Metodyka – pył miedziowy wprowadzać porcjami do mieszanego roztworu, ze względu na możliwość wystąpienia burzliwej reakcji. Po zakończeniu dodawania czynnika cementującego, całość mieszać jeszcze przez 1 h.

4. Filtracja

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa

Metodyka – osad odfiltrować na przeznaczonym do tego urządzeniu, z zastosowaniem odpowiednich filtrów lub sączków. Osad przemyć niewielką ilością wody demineralizowanej. Przesącze połączyć i wykorzystać w kolejnym strącaniu.

5. Strącanie Pt

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- 14 do 60 cm³ czynnika strącającego na 1 dm³ roztworu
- t = 1 h
- 30% H₂O₂ – odczynnik cz. lub cz.d.a.

Metodyka – nadtlenek wodoru wprowadzać porcjami do mieszanego roztworu, ze względu na możliwość wystąpienia burzliwej reakcji. Po zakończeniu dodawania czynnika strącającego, całość mieszać jeszcze przez 1 h, jednak zalecane jest zostawienie roztworu na 24 h, aby nastąpiło całkowite strącenie platyny.

6. Filtracja

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa.

Metodyka – osad odfiltrować na przeznaczonym do tego urządzeniu, z zastosowaniem odpowiednich filtrów lub sączków. Osad przemyć niewielką ilością wody demineralizowanej. Przesącze połączyć i wykorzystać w kolejnej cementacji.

7. Cementacja Rh

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- 30 do 60 g czynnika cementującego na 1 dm³ roztworu
- t = 1 h
- pył cynkowy – odczynnik cz., cz.d.a. lub przemysłowy

Metodyka – pył cynkowy wprowadzać porcjami do mieszanego roztworu, ze względu na możliwość wystąpienia burzliwej reakcji. Po zakończeniu dodawania czynnika cementującego, całość mieszać jeszcze przez 1 h.

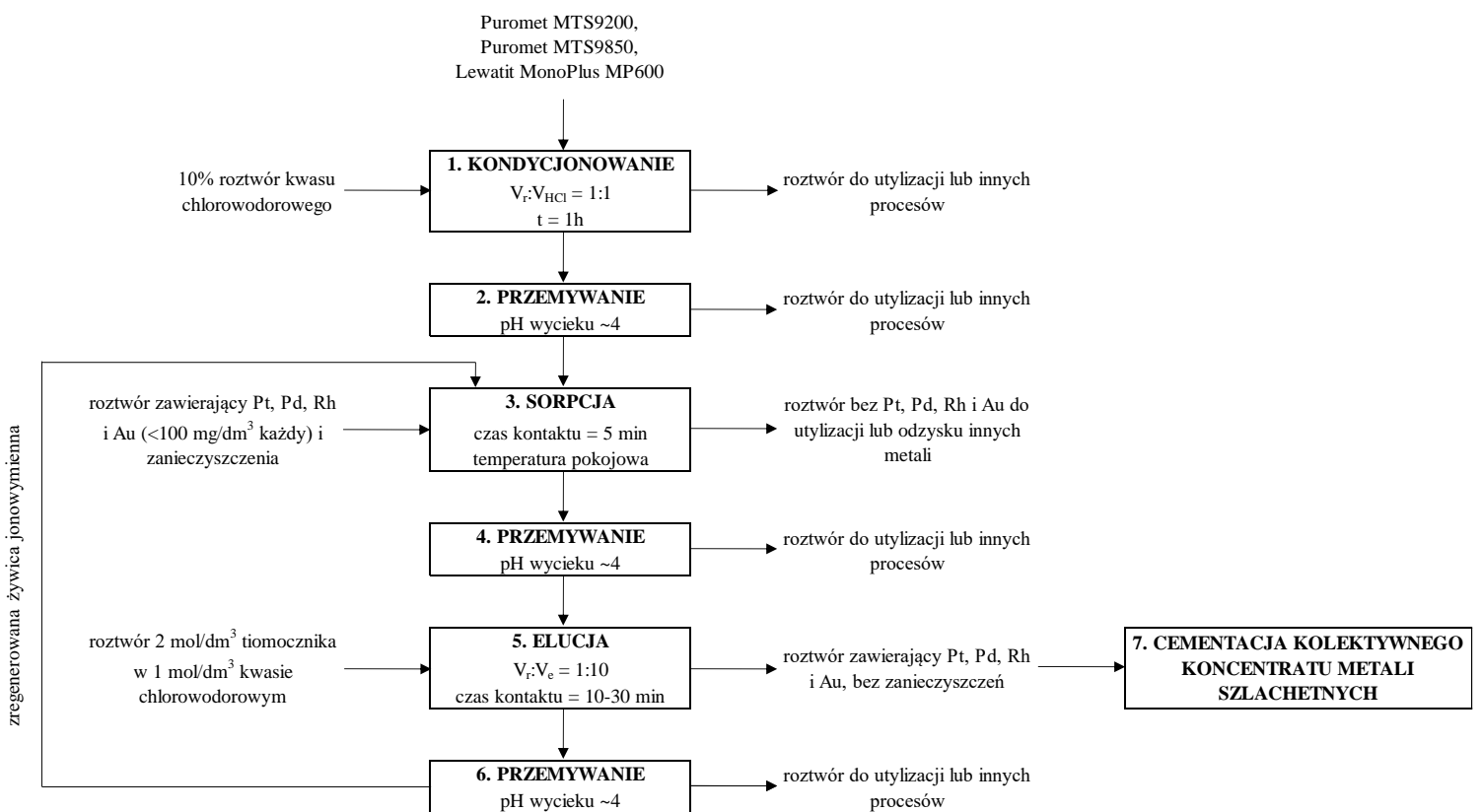
8. Filtracja

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa.

Metodyka – osad odfiltrować na przeznaczonym do tego urządzeniu, z zastosowaniem odpowiednich filtrów lub sączków. Osad przemyć niewielką ilością wody demineralizowanej.

Rozwiązaniem skróconym lub tzw. planem B, do natychmiastowego wdrożenia jest technologia przedstawiona na **rysunku 66**.



Rysunek 66 – Schemat skrócony procesu sorpcji i elucji metali szlachetnych dla żywic Puromet MTS9200, Puromet MTS9850 i Lewatit MonoPlus MP600

1. Kondycjonowanie

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- $V_r:V_{HCl} = 1:1$
- $t = 1 \text{ h}$
- 10% HCl – odczynnik cz. lub cz.d.a.

Metodyka – kondycjonowanie można prowadzić w warunkach statycznych jak i dynamicznych. Zalecane jest stosowanie warunków statycznych ze względu na możliwość filtracji ewentualnych zanieczyszczeń po procesowych.

Dla warunków statycznych: Roztwór wprowadzić do żywicy i mieszać za pomocą odpowiedniego urządzenia, z prędkością która nie powoduje kruszenie ziaren żywicy jonowymiennej (<330 rpm). Po zadanym procesie roztwór z nad żywicy jonowymiennej zdekantować.

Dla warunków dynamicznych: Roztwór przepuszczać przez złożę żywicy jonowymiennej tak aby jej czas kontaktu z 10% roztworem HCl wynosił 1 h (co odpowiada prędkości przepływu $V_{HCl} = 60 \text{ cm}^3/\text{min}$, gdzie $V_{HCl} = V_r$)

2. Przemycanie

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- woda demineralizowana

Metodyka – żywice w kolumnie przemycać wodą demineralizowaną do momentu, gdy pH wycieku z kolumny będzie ~4. Prędkość przepływu dostosowana do innych towarzyszących procesów.

3. Sorpcja

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- czas kontaktu = 5 min (prędkość przepływu = $10 \text{ cm}^3/\text{min}$)
- $t = 1 \text{ h}$
- roztwór przemysłowy

Metodyka – roztwór przemysłowy dozować do kolumny tak aby czas kontaktu roztworu z żywicą jonowymienną wynosił 5 min ($10 \text{ cm}^3/\text{min}$). Proces rozpoczyna się w momencie, w którym wyciek z kolumny ma pH roztworu przemysłowego wprowadzonego do kolumny. W próbkach sprawdzać stężenie odpowiednich jonów, aby móc określić osiągnięcie pojemności roboczej wybranych metali.

4. Przemycanie

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- woda demineralizowana

Metodyka – żywice w kolumnie przemywać wodą demineralizowaną do momentu, gdy pH wycieku z kolumny będzie ~4. Prędkość przepływu dostosowana do innych towarzyszących procesów.

5. Elucja

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- $V_r:V_e = 1:10$
- czas kontaktu = 10-30 min (5,00–1,67 cm³/min)
- 1 mol/dm³ tiomocznik w 2 mol/dm³ HCl - odczynnik cz. lub cz.d.a.

Metodyka – roztwór eluentu dozować do kolumny tak aby czas kontaktu roztworu z żywicą jonowymienną wynosił 10-30 min (5,00–1,67 cm³/min). Proces rozpoczyna się w momencie, w którym wyciek z kolumny ma pH eluentu wprowadzonego do kolumny lub widoczne jest zabarwienie (kolor: żółty/pomarańczowy).

6. Przemycanie

Parametry procesu:

- temperatura pokojowa
- woda demineralizowana

Metodyka – żywice w kolumnie przemywać wodą demineralizowaną do momentu, gdy pH wycieku z kolumny będzie ~4. Prędkość przepływu dostosowana do innych towarzyszących procesów.

7. Cementacja kolektywnego koncentratu metali szlachetnych

Parametry procesu:

- $t = 1 \text{ h}$
- pył cynkowy – odczynnik cz., cz.d.a. lub przemysłowy

Metodyka – pył cynkowy wprowadzać porcjami do mieszanego roztworu, ze względu na możliwość wystąpienia burzliwej reakcji. Postęp reakcji kontrolować za pomocą pH-metru – za koniec procesu uznaje się osiągnięcie pH >5. Po zakończeniu dodawania czynnika cementującego, całość mieszać przez 1 h. Osad odfiltrować na odpowiednim urządzeniu, z zastosowaniem odpowiednich filtrów lub sączków. Osad przemyć niewielką ilością wody demineralizowanej.

10. Podsumowanie i wnioski

Celem badań wykonanych w ramach projektu doktorskiego było opracowanie technologii wydzielania i rozdziału metali szlachetnych przy użyciu metod sorpcyjnych. Badanymi sorbentami były komercyjne żywice jonowymienne, co w przyszłości umożliwi szybkie wdrożenie proponowanej technologii w przemyśle. Roztwór technologiczny został uzyskany w wyniku ługowania odpadów porafinacyjnych i pozwolił na symulację w laboratorium warunków przemysłowych, co jest wartością dodaną niniejszej pracy.

Aby osiągnąć założony cel pracy wykonano szereg eksperymentów. Pierwszym etapem było dobranie sorbentów do wydzielenia i rozdziału metali szlachetnych, w którym z puli dziewięciu żywic jonowymiennych do dalszych badań wybrano trzy. Następnie wykonano testy w warunkach statycznych, dzięki którym określono jak parametry, takie jak: stosunek fazy stałej do fazy ciekłej, czas kontaktu faz, stężenie metali szlachetnych, obecność innych pierwiastków w roztworze, występowanie i rodzaj modyfikacji żywic, stężenie kwasu azotowego(V), odczyn pH roztworu i temperatura, wpływają na sorpcję metali szlachetnych. Kolejnym krokiem badawczym było wykonanie eksperymentów wydzielenia i rozdziału metali szlachetnych w warunkach dynamicznych, co pozwoliło potwierdzić słuszność określonych wcześniej parametrów sorpcji, uzyskanych w warunkach statycznych, oraz ocenić wpływ nowych czynników wpływających na przebieg procesu sorpcji, takich jak: geometria złoża czy prędkość przepływu nadawy przez złożę sorbentu, a także wyznaczyć pojemność roboczą i całkowitą jonitów względem wybranych metali szlachetnych. Następnie określono parametry procesu elucji i wyselekcjonowano najkorzystniejszy eluent do odzysku metali szlachetnych. Wykorzystując otrzymany eluat opracowano: metodykę selektywnego rozdziału metali szlachetnych oraz rozwiązanie alternatywne polegające na wydzieleniu kolektywnego koncentratu.

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące najważniejsze wnioski:

- wyselekcjonowane, spośród badanych dziewięciu komercyjnych żywic jonowymiennych, jonity: Puromet MTS9200, Puromet MTS9850, Lewatit MonoPlus MP600 są skutecznymi sorbentami metali szlachetnymi;
- w warunkach statycznych, w przypadku wszystkich trzech żywic jonowymiennych, stosunek objętościowy żywicy do roztworu technologicznego powinien wynosić 1:10 a czas kontaktu faz minimum 30 min;

- proces sorpcji w warunkach statycznych może być prowadzony w temperaturze pokojowej przy rzeczywistym pH roztworu technologicznego;
- rozcieńczenie roztworu technologicznego (zmniejszenie stężenia metali w roztworze) nie wpływa negatywnie na uzyski sorpcji metali szlachetnych;
- żywicę Puromet MTS9200 stosowaną w warunkach statycznych można impregnować Aliquatem 336, aby zmniejszyć uzysk sorpcji miedzi i równocześnie osiągnąć niezmienny uzysk sorpcji metali szlachetnych;
- zwiększenie stężenia miedzi w roztworze technologicznym powoduje, że sorpcja miedzi staje się konkurencyjnym procesem w stosunku do sorpcji metali szlachetnych, jeśli jako sorbent stosuje się żywicę Puromet MTS9200 w warunkach statycznych, zatem tego jonitu nie zaleca się do sorbowania Au, Pt, Pd i Rh w roztworach zawierających wysokie stężenie miedzi ($>483,0 \text{ mg/dm}^3$);
- w przypadku żywicy Lewatit MonoPlus MP600 stosowanej w warunkach statycznych, przy zwiększeniu stężenia cynku w roztworze technologicznym, jego sorpcja staje się konkurencyjnym procesem w stosunku do sorpcji metali szlachetnych, zatem jonit nie powinien być wykorzystywany do przerobu roztworów zawierających wysokie stężenie cynku ($>311,7 \text{ mg/dm}^3$);
- żywica Puromet MTS9850 stosowana w warunkach statycznych nie jest zalecana do sorpcji w roztworach o $\text{pH} > 5$ oraz w roztworach o wysokim stężeniu kwasu azotowego(V);
- najlepszym eluentem metali szlachetnych w warunkach statycznych jest roztwór 2 mol/dm^3 tiomocznika w 1 mol/dm^3 kwasie chlorowodorowym;
- w przypadku stosowania żywic Puromet MTS9200, Puromet MTS9850 i Lewatit MonoPlus MP600 w warunkach dynamicznych, czas kontaktu roztworu ze złożem powinien wynosić minimum 5 minut (co odpowiada natężeniu przepływu $10 \text{ cm}^3/\text{min}$);
- jeśli jako złożę stosuje się żywicę Puromet MTS9200, Puromet MTS9850 i Lewatit MonoPlus MP600 w sorpcji dynamicznej, należy tak dobrać kolumnę jonowymienną, aby stosunek wysokości złoża do jego średnicy (h/d) wynosił około 5,6;
- żywicę Puromet MTS9850 i Lewatit MonoPlus MP600 w procesie sorpcji realizowanym w warunkach dynamicznych nie można stosować do przerobu roztworów o podwyższonym stężeniu kwasu azotowego(V) ($>150 \text{ g/dm}^3$);
- jonit Puromet MTS9200 w procesie sorpcji realizowanym w warunkach dynamicznych nie powinien być stosowany do przerobu roztworów o podwyższonej zawartości miedzi ($>480,2 \text{ mg/dm}^3$) z uwagi na niską selektywność sorpcji metali szlachetnych względem Cu;

- jonit Lewatit MonoPlus MP600 w procesie sorpcji realizowanym w warunkach dynamicznych nie powinien być stosowany do przerobu roztworów o podwyższonej zawartości cynku ($>313,2 \text{ mg/dm}^3$) z uwagi na niską selektywność sorpcji metali szlachetnych względem Zn;
- jonit Lewatit MonoPlus MP600 w procesie sorpcji realizowanym w warunkach dynamicznych może być stosowany do sorpcji rodu z roztworów o pH podwyższonym do około 7;
- w przypadku żywicy Puromet MTS9200, Puromet MTS9850 i Lewatit MonoPlus MP600 stosowanych w warunkach dynamicznych czas kontaktu eluentu ze złożem powinien wynosić minimum 10 minut (co odpowiada natężeniu przepływu $5 \text{ cm}^3/\text{min}$);
- dla żywicy Puromet MTS9200 i technologicznego roztworu badawczego pojemność robocza względem platyny wynosi 340 OZ ($22,77 \text{ mgPt/cm}^3_{\text{jonitu}}$), względem palladu 600 OZ ($36,36 \text{ mgPd/cm}^3_{\text{jonitu}}$), a względem rodu 480 OZ ($6,02 \text{ mgRh/cm}^3_{\text{jonitu}}$);
- dla żywicy Puromet MTS9850 i technologicznego roztworu badawczego pojemność robocza względem platyny wynosi 1060 OZ (dla Pt $74,18 \text{ mgPt/cm}^3_{\text{jonitu}}$, względem palladu $67,12 \text{ mgPd/cm}^3_{\text{jonitu}}$), a względem rodu 980 OZ ($12,20 \text{ mgRh/cm}^3_{\text{jonitu}}$);
- dla żywicy Lewatit MonoPlus MP600 i technologicznego roztworu badawczego pojemność robocza względem platyny wynosi 560 OZ ($36,32 \text{ mgPt/cm}^3_{\text{jonitu}}$), względem palladu 540 OZ ($31,26 \text{ mgPd/cm}^3_{\text{jonitu}}$), a względem rodu 520 OZ ($5,28 \text{ mgRh/cm}^3_{\text{jonitu}}$);
- dla żywicy Puromet MTS9200 i technologicznego roztworu badawczego pojemność całkowita względem platyny wynosi 1260 OZ ($51,14 \text{ mgPt/cm}^3_{\text{jonitu}}$), a względem rodu 520 OZ ($6,16 \text{ mgRh/cm}^3_{\text{jonitu}}$);
- dla żywicy Puromet MTS9850 i technologicznego roztworu badawczego pojemność całkowita względem platyny wynosi 1400 OZ ($85,32 \text{ mgPt/cm}^3_{\text{jonitu}}$), a względem rodu 1060 OZ ($12,54 \text{ mgRh/cm}^3_{\text{jonitu}}$);
- dla żywicy Lewatit MonoPlus MP600 i technologicznego roztworu badawczego pojemność całkowita względem palladu wynosi 660 OZ ($34,53 \text{ mgPd/cm}^3_{\text{jonitu}}$), a względem rodu 540 OZ ($5,28 \text{ mgRh/cm}^3_{\text{jonitu}}$);
- najlepszym czynnikiem cementującym platynę, pallad, rod i złoto jest pył cynkowy;
- w procesie cementacji Pt, Pd, Rh i Au handlowy pył cynkowy można zastąpić przemysłowym;
- pyły glinowy i miedziowy mogą być zastosowane do selektywnej cementacji złota i palladu, oddzielając je od platyny i rodu;

- pyły niklowy i kobaltowy nie powinny być stosowane do cementacji Pt, Pd i Rh ze względu na bardzo mały uzysk cementacji (<20%);
- złoto można cementować pyłem cynkowym, magnezowym, glinowym, miedziowym, niklowym i kobaltowym;
- najlepszym czynnikiem redukującym platynę, pallad, rod i złoto jest wodzian hydrazyny;
- wodny roztwór nadtlenu wodoru może być stosowany do selektywnej redukcji Pt i Pd, oddzielając je od Au i Rh;
- nie zaleca się stosowania ekstrakcji rozpuszczalnikowej do rafinacji metali szlachetnych z roztworów tiomocznika w kwasie chlorowodorowym (uzyski ekstrakcji <28,2% dla Au z wykorzystaniem karbitolu i <1,8% dla Pd z wykorzystaniem siarczku di-n-oktylu);
- wyznaczone parametry sorpcji, elucji oraz wydzielania metali szlachetnych dają podstawy technologiczne do rozpoczęcia procedury wdrożenia.

Praca doktorska oprócz atrybutów czysto wdrożeniowych, zawiera również elementy naukowe, wnoszące nową wiedzę do dyscypliny inżynieria chemiczna w obszarze procesów sorpcyjnych metali szlachetnych. Rezultaty przeprowadzonych badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Puromet MTS9200 jest jedną z najlepszych żywic jonowymiennych do sorpcji metali szlachetnych, co przypuszczalnie jest związane z obecnością w jej strukturze grupy tiomocznikowej, która zawiera siarkę o wysokim powinowactwie do platyny, palladu, rodu i złota, umożliwiającą tworzenie stabilnych związków kompleksowych;
- Puromet MTS9850 może być wykorzystany do sorpcji metali szlachetnych, szczególnie z roztworów o podwyższonym stężeniu miedzi i cynku, dzięki obecności grupy poliaminowej o wysokim powinowactwie do metali szlachetnych;
- Lewatit MonoPlus MP600 jest efektywną żywicą jonowymiennych możliwą do zastosowania w sorpcji metali szlachetnych ze względu na skuteczność sorpcji rodu z wysokim uzyskiem sorpcji przy pH ~7,0, co jest prawdopodobnie wynikiem silnie zasadowego charakteru żywicy zawierającej grupę czwartorzędową amoniową typu I;
- tiomocznik w kwasie chlorowodorowym jest najbardziej efektywnym czynnikiem eluującym metale zasorbowane na żywicach z powodu synergicznego działania tych dwóch składników: tiomocznika, umożliwiającego tworzenie stabilnych, chelatowych związków kompleksowych pomiędzy metalem szlachetnym a tiomocznikiem oraz HCl zwiększającego kwasowość eluentu i zmniejszającego w ten sposób trwałość wiązań metali szlachetnych z grupami funkcyjnymi słabo zasadowych żywic (Puromet MTS9200 i Puromet MTS9850);

- pył cynkowy jest najlepszym czynnikiem cementującym ponieważ ma niski potencjał standardowy i optymalną reaktywność w rozdrobnionej formie, co pozwala wydzielić z eluatów metale szlachetne w formie metalicznej;
- wodzian hydrazyny jest najlepszym czynnikiem redukującym ponieważ w trakcie procesu rozkłada się i uwalnia dwie cząsteczki H₂, które efektywnie redukują metale szlachetne.

11. Bibliografia

- [1] I. Chakraborty, T. Pradeep, Atomically Precise Clusters of Noble Metals: Emerging Link between Atoms and Nanoparticles, *Chem. Rev.* 117 (2017) 8208–8271. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00769>.
- [2] S.B. Lyon, Corrosion of noble metals, *Shreir's Corros.* 1 (2010) 2205–2223. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00109-8>.
- [3] Y. Nakahiro, Recycling of precious metals, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* 18 (1994) 167–170. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4832-8381-4.50044-5>.
- [4] [<https://www.kitco.com>] (data dostępu: 05.07.2024).
- [5] M. Ciopec, O. Grad, A. Negrea, N. Duteanu, P. Negrea, C. Paul, C. Ianăși, G. Mosoarca, C. Vancea, A new perspective on adsorbent materials based impregnated MgSiO₃ with crown ethers for palladium recovery, *Int. J. Mol. Sci.* 22(19) (2021) 10718. <https://doi.org/10.3390/ijms221910718>.
- [6] R. Gilchristi, The Platinum Metals, *Chem. Rev.* 32 (3) (1943) 277–372. <https://doi.org/10.1021/cr60103a002>.
- [7] H. Schmidbaur, J.L. Cihonski, Noble Metals (Chemistry), *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (2003) 463–492. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00481-6>.
- [8] [<https://www.epmf.be/precious-metal-all-around-you/>] (data dostępu 05.07.2024).
- [9] M. Yamada, M. Foote, T.W. Prow, Therapeutic gold, silver, and platinum nanoparticles, *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology.* 7 (2015) 428–445. <https://doi.org/10.1002/wnan.1322>.
- [10] M. S. Seehra, A. D. Bristow, Introductory Chapter: Overview of the Properties and Applications of Noble and Precious Metals, *Noble and Precious Metals - Properties, Nanoscale Effects and Applications* (2018). <https://doi.org/10.5772/intechopen.75503>.
- [11] J. Li, S.K. Cushing, F. Meng, T.R. Senty, A.D. Bristow, N. Wu, Plasmon-induced resonance energy transfer for solar energy conversion, *Nat. Photonics.* 9 (2015) 601–607. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.142>.
- [12] P. Sinisalo, M. Lundström, Refining approaches in the platinum group metal processing value chain - A review, *Metals (Basel).* 8 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.3390/met8040203>.
- [13] C.N. Mpinga, J.J. Eksteen, C. Aldrich, L. Dyer, Direct leach approaches to Platinum Group Metal (PGM) ores and concentrates: A review, *Miner. Eng.* 78 (2015) 93–113. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.015>.

- [14] R. Sillitoe, J. Hedenquist, Gold exploration: Deposits and methodology, *Min. J.* 37 (2010) 1-5. <https://doi.org/10.1021/cr60103a002>.
- [15] J.A. Saunders, A.H. Hofstra, R.J. Goldfarb, M.H. Reed, Geochemistry of Hydrothermal Gold Deposits, *Treatise on Geochemistry: Second Edition* 13 (2013) 383-424. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01117-7>.
- [16] P.G. Spry, S. Chryssoulis, C.G. Ryan, Process mineralogy of gold: Gold from telluride-bearing ores, *Jom.* 56 (2004) 60–62. <https://doi.org/10.1007/s11837-004-0185-4>.
- [17] E. Bilkiewicz, J. Pieczonka, A. Piestrzyński, Organic and inorganic geochemical study of the Lower Permian Walchia shale of the Intrasudetic Basin (SW Poland), *Geological Quarterly* 62(3) (2018) 631–643. <https://doi.org/10.7306/gq.1427>.
- [18] J. Pieczonka, D. Więclaw, A. Piestrzyński, M.J. Kotarba, R. Rozek, R. Jedlecki, W. Szarowski, M. Włodarczyk, Zależność między występowaniem minerałów kruszcowych a charakterystyka geochemiczna materii organicznej w łupku miedzionośnym obszaru złozowego KGHM Polska Miedź S.A., *Biul. - Państw. Inst. Geol.* 468 (2017) 9–28. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0010.0101>.
- [19] J. Pieczonka, A. Piestrzyński, J. Mucha, M. Kotarba, D. Więclaw, The Red-Bed-Type Precious Metal Deposit In The Sierszowice-Polkowice Copper Mining District, SW Poland, *Annales Societatis Geologorum Poloniae* 78(3) (2008) 151-280.
- [20] B.M. Thethwayo, Extraction of Platinum Group Metals, *Noble Precious Met. - Prop. Nanoscale Eff. Appl. Chapter 18* (2018) 393-403. <https://doi.org/10.5772/intechopen.73214>.
- [21] L. a Cramer, What is your PGM concentrate worth ?, *Third Int. Platin. Conf. 'Platinum Transform.* (2008) 387–394.
- [22] [<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/HTML/?uri=CELEX:52011DC0025&from=EN>] (data dostępu: 05.07.2024).
- [23] [<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/HTML/?uri=CELEX:52020DC0474&from=EN>] (data dostępu: 05.07.2024).
- [24] [<https://rmis.jrc.ec.europa.eu/?page=policies-and-definitions-2d5b5e>] (data dostępu: 10.05.2021).
- [25] Y. Ding, S. Zhang, B. Liu, H. Zheng, C. chi Chang, C. Ekberg, Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review, *Resour. Conserv. Recycl.* 141 (2019) 284–298. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.041>.
- [26] Y. Zhang, S. Liu, H. Xie, X. Zeng, J. Li, Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards, *Procedia Environ. Sci.* 16 (2012) 560–568. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.077>.

- [27] Y. Hong, D. Thirion, S. Subramanian, M. Yoo, H. Choi, H.Y. Kim, J. Fraser Stoddart, C.T. Yavuz, Precious metal recovery from electronic waste by a porous porphyrin polymer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 117 (2020) 16174–16180. <https://doi.org/10.1073/pnas.2000606117>.
- [28] M. Rzelewska, M. Regel-Rosocka, Wastes generated by automotive industry - Spent automotive catalysts, *Phys. Sci. Rev.* 3 (2019) 1–27. <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0021>.
- [29] C. Hagelüken, Recycling the Platinum Group Metals, *Platin. Met. Rev.* 56(1) (2012) 29–35. <https://doi.org/10.1595/147106712X611733>.
- [30] O. Grad, M. Ciopec, A. Negrea, N. Duțeanu, G. Vlase, P. Negrea, C. Dumitrescu, T. Vlase, R. Vodă, Precious metals recovery from aqueous solutions using a new adsorbent material, *Sci. Rep.* 11 (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81680-z>.
- [31] J. Cao, Z. Xu, Y. Chen, S. Li, Y. Jiang, L. Bai, H. Yu, H. Li, Z. Bian, Tailoring the Asymmetric Structure of NH₂-UiO-66 Metal-Organic Frameworks for Light-promoted Selective and Efficient Gold Extraction and Separation, *Angew. Chemie.* 62(18) (2023). <https://doi.org/10.1002/ange.202302202>.
- [32] Y. Chen, S. Guan, H. Ge, X. Chen, Z. Xu, Y. Yue, H. Yamashita, H. Yu, H. Li, Z. Bian, Photocatalytic Dissolution of Precious Metals by TiO₂ through Photogenerated Free Radicals, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 61(50) (2022). <https://doi.org/10.1002/anie.202213640>.
- [33] H. Dong, J. Zhao, J. Chen, Y. Wu, B. Li, Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review, *Int. J. Miner. Process.* 145 (2015) 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.06.009>.
- [34] Johnson Matthey, PGM market report (2020) 1–48 [<https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-markets/pgm-market-reports>] (data dostępu: 05.07.2024).
- [35] Y. Chen, M. Xu, J. Wen, Y. Wan, Q. Zhao, X. Cao, Y. Ding, Z.L. Wang, H. Li, Z. Bian, Selective recovery of precious metals through photocatalysis, *Nat. Sustain.* 4 (2021) 618–626. <https://doi.org/10.1038/s41893-021-00697-4>.
- [36] F.L. Bernardis, R.A. Grant, D.C. Sherrington, A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes, *React. Funct. Polym.* 65 (2005) 205–217. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.011>.
- [37] H. Narita, T. Suzuki, R. Motokawa, Recent Research in Solvent Extraction of Platinum Group Metals, *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials* 81(4) (2017) 157–167. <https://doi.org/10.2320/jinstmet.JE201604>.
- [38] M. Ciopec, O. Grad, N. Adina, N. Duteanu, P. Negrea, R. Voda, C. Ianasi, Highly Efficient Recovery of Ruthenium from Aqueous Solutions by Adsorption Using Dibenzo-30-

- Crown-10 Doped Chitosan, *Polymers* (Basel). 14(8) (2022) 1551.
<https://doi.org/10.3390/polym14081551>.
- [39] K.C. Sole, M.B. Mooiman, E. Hardwick, Ion Exchange in Hydrometallurgical Processing: An Overview and Selected Applications, *Sep. Purif. Rev.* 47 (2018) 159–178.
<https://doi.org/10.1080/15422119.2017.1354304>.
- [40] M.S. Safarzadeh, M. Horton, A.D. Van Rythoven, Review of Recovery of Platinum Group Metals from Copper Leach Residues and Other Resources, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 39 (2018) 1–17. <https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1323745>.
- [41] A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E.Y. Yazici, H. Deveci, Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, *Miner. Eng.* 25 (2012) 28–37.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019>.
- [42] L.H. Yamane, V.T. de Moraes, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenório, Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers, *Waste Manag.* 31 (2011) 2553–2558. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.07.006>.
- [43] P. Quinet, J. Proost, A. Van Lierde, Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes, *Mining, Metall. Explor.* 22 (2005) 17–22.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF03403191>.
- [44] M.A. Barakat, M.H.H. Mahmoud, Y.S. Mahrous, Recovery and separation of palladium from spent catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 301 (2006) 182–186.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.028>.
- [45] S. Jafari, B.P. Wilson, M. Hakalahti, T. Tammelin, E. Kontturi, M. Lundström, M. Sillanpää, Recovery of gold from chloride solution by TEMPO-oxidized cellulose nanofiber adsorbent, *Sustain.* 11(5) (2019) 1406. <https://doi.org/10.3390/su11051406>.
- [46] L. Bulgariu, D. Bulgariu, Extraction of gold(III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol-based two-phase system, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 620–625.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.018>.
- [47] T. Suzuki, T. Ogata, M. Tanaka, T. Kobayashi, H. Shiwaku, T. Yaita, H. Narita, Unique anion-exchange properties of 3,3'-diaminobenzidine resulting in high selectivity for rhodium(III) over palladium(II) and platinum(IV) in a concentrated hydrochloric acid solution, *Anal. Sci.* 35 (2019) 1353–1360. <https://doi.org/10.2116/analsci.19P204>.
- [48] V. Yahorava, M. Kotze, Ion exchange technology for the efficient recovery of precious metals from waste and low-grade streams, *J. South. African Inst. Min. Metall.* 114 (2014) 173–181.

- [49] A.N. Nikoloski, K.L. Ang, Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 35 (2014) 369–389. <https://doi.org/10.1080/08827508.2013.764875>.
- [50] M.S. Lee, J.Y. Lee, J.R. Kumar, J.S. Kim, J.S. Sohn, Solvent extraction of PtCl₄ from hydrochloric acid solution with Alamine336, *Mater. Trans.* 49 (2008) 2823–2828. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2008305>.
- [51] C. Colombo, C.J. Oates, A.J. Monhemius, J.A. Plant, Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment, *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 8 (2008) 91–101. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/07-151>.
- [52] S. Ilyas, R.R. Srivastava, H. Kim, H.A. Cheema, Hydrometallurgical recycling of palladium and platinum from exhausted diesel oxidation catalysts, *Sep. Purif. Technol.* 248 (2020) 117029. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117029>.
- [53] A.P. Paiva, Recent Advances in Platinum and Palladium Solvent Extraction from Real Leaching Solutions of Spent Catalysts, *Catalysts.* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/catal13071146>.
- [54] C. Mack, B. Wilhelmi, J.R. Duncan, J.E. Burgess, Biosorption of precious metals, *Biotechnol. Adv.* 25 (2007) 264–271. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.01.003>.
- [55] A. Taghvaie Nakhjiri, H. Sanaeepur, A. Ebadi Amooghin, M.M.A. Shirazi, Recovery of precious metals from industrial wastewater towards resource recovery and environmental sustainability: A critical review, *Desalination.* 527 (2022) 115510. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115510>.
- [56] A.N. Nikoloski, K.L. Ang, D. Li, Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins, *Hydrometallurgy.* 152 (2015) 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.006>.
- [57] J. Chun Lee, Kurniawan, H.J. Hong, K.W. Chung, S. Kim, Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: A review, *Sep. Purif. Technol.* 246 (2020) 116896. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116896>.
- [58] Z. Li, L.A. Diaz, Z. Yang, H. Jin, T.E. Lister, E. Vahidi, F. Zhao, Comparative life cycle analysis for value recovery of precious metals and rare earth elements from electronic waste, *Resour. Conserv. Recycl.* 149 (2019) 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.05.025>.
- [59] A. Behnamfard, M.M. Salarirad, F. Veglio, Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation, *Waste Manag.* 33 (2013) 2354–2363. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.017>.

- [60] E. Tanısalı, M. Özer, F. Burat, Precious Metals Recovery from Waste Printed Circuit Boards by Gravity Separation and Leaching, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 42 (2020) 24–37. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1795849>.
- [61] A. Van den Bossche, N. Rodriguez Rodriguez, S. Riaño, W. Dehaen, K. Binnemans, Dissolution behavior of precious metals and selective palladium leaching from spent automotive catalysts by trihalide ionic liquids, *RSC Adv.* 11 (2021) 10110–10120. <https://doi.org/10.1039/d1ra00695a>.
- [62] M.K. Jha, J.C. Lee, M.S. Kim, J. Jeong, B.S. Kim, V. Kumar, Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review, *Hydrometallurgy.* 133 (2013) 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.012>.
- [63] A.G. Chmielewski, T.S. Urbański, W. Migdał, Separation technologies for metals recovery from industrial wastes, *Hydrometallurgy.* 45 (1997) 333–344. [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(96\)00090-4](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(96)00090-4).
- [64] K. Pianowska, J. Kluczka, G. Benke, K. Goc, J. Malarz, M. Ochmański, K. Leszczyńska-Sejda, Solvent Extraction as a Method of Recovery and Separation of Platinum Group Metals. *Materials.* 16(13) (2023) 4681. <https://doi.org/10.3390/ma16134681>.
- [65] J. Patel, Ion exchange resins, *XIII-Water-D-Ion Exch. Resins-2.* 9 (2016) 171–174.
- [66] W.H. Waitz, Ion Exchange for Recovery of Precious Metals., *Plat. Surf. Finish.* 69 (1982) 56–59.
- [67] Inamuddin, T.A. Rangreez, A.M. Asiri, Applications of ion exchange materials in chemical and food industries, Springer, 2019, ISBN 978-3-030-06085-5. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-06085-5>.
- [68] S.D. Alexandratos, Ion-Exchange resins: A retrospective from industrial and engineering chemistry research, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 388–398. <https://doi.org/10.1021/ie801242v>.
- [69] F. Dixit, R. Dutta, B. Barbeau, P. Berube, M. Mohseni, PFAS removal by ion exchange resins: A review, *Chemosphere.* 272 (2021) 129777. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129777>.
- [70] P. Sahu, Ion Exchange Resins: An approach for the Development of Advanced Materials with Industrial, Pharmaceutical and Clinical Applications, *Int. J. Adv. Res. Ideas Innov. Technol.* 4 (2018) 465–481.
- [71] H. Vasylyeva, I. Mironyuk, M. Strilchuk, I. Maliuk, K. Savka, O. Vasyliiev, Adsorption and possibility of separation of heavy metal cations by strong cation exchange resin, *Chem. Phys. Impact.* 3 (2021) 100056. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2021.100056>.

- [72] R.A. Silva, Y. Zhang, K. Hawboldt, L.A. James, Study on Iron-nickel Separation Using Ion Exchange Resins with Different Functional Groups for Potential Iron Sub-production, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 42 (2021) 75–89. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1678155>.
- [73] A. Warshawsky, Integrated ion exchange and liquid-liquid extraction process for the separation of platinum group metals (PGM), *Sep. Purif. Rev.* 11 (1982) 95–130. <https://doi.org/10.1080/03602548208068391>.
- [74] Mohammed, JS, A brief review on Ion Exchange Chromatography, *PharmaTutor.* 5(2) (2017) 30–38.
- [75] S. Kumar, S. Jain, History, introduction, and kinetics of ion exchange materials, *J. Chem.* 2013 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/957647>.
- [76] L. Wang, S. Rojas-Carbonell, K. Hu, B.P. Setzler, A.R. Motz, M.E. Ueckermann, Y. Yan, Standard Operating Protocol for Ion-Exchange Capacity of Anion Exchange Membranes, *Front. Energy Res.* 10 (2022) 1–7. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.887893>.
- [77] R. H. L. Vidal, L. S. Galiotto, C. G. Pereira, Study of adsorption isotherms and equilibrium for removal of tannins from cashew apple juice with ion exchange resin, *J. Chem. Eng. Catal.* 1 (2021) 1–16.
- [78] J.P. Bezzina, T. Robshaw, R. Dawson, M.D. Ogden, Single metal isotherm study of the ion exchange removal of Cu(II), Fe(II), Pb(II) and Zn(II) from synthetic acetic acid leachate, *Chem. Eng. J.* 394 (2020) 124862. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124862>.
- [79] J. Wang, X. Guo, Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere.* 258 (2020) 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.
- [80] M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *J. Hazard. Mater.* 393 (2020) 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- [81] S. Goldberg, L.J. Criscenti, D.R. Turner, J.A. Davis, K.J. Cantrell, Adsorption-Desorption Processes in Subsurface Reactive Transport Modeling, *Vadose Zo. J.* 6 (2007) 407–435. <https://doi.org/10.2136/vzj2006.0085>.
- [82] N. Priyantha, L. Lim, M.K. Dahri, L.B.L. Lim, Dragon Fruit Skin as a Potential Low-Cost Biosorbent for the Removal of Manganese(II) Ions, *J. Appl. Sci. Environ. Sanit.* 8 (2013) 179–188.
- [83] [<https://wcponline.com/2017/03/20/capacity-ion-exchange-resin/>] (data dostępu: 15.08.2024).

- [84] S. Guida, C. Potter, B. Jefferson, A. Soares, Preparation and evaluation of zeolites for ammonium removal from municipal wastewater through ion exchange process, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69348-6>.
- [85] N. Ramzan, N. Feroze, M. Kazmi, M. Ashraf, S. Hasan, Performance analysis of cation and anion exchangers in water treatment plant: An industrial case study, *Polish J. Chem. Technol.* 14 (2012) 35–41. <https://doi.org/10.2478/v10026-012-0068-3>.
- [86] G.L. Dotto, G. McKay, Current scenario and challenges in adsorption for water treatment, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103988. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>.
- [87] [<https://www.zuiveringstechnieken.nl/ion-exchangers>] (data dostępu: 05.07.2024).
- [88] Y.A.R. Lebron, V.R. Moreira, M.C.S. Amaral, Metallic ions recovery from membrane separation processes concentrate: A special look onto ion exchange resins, *Chem. Eng. J.* 425 (2021) 131812. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131812>.
- [89] K. Goc, J. Kluczka, G. Benke, J. Malarz, K. Pianowska, K. Leszczyńska-Sejda, Metody sorpcyjne w technologii odzysku metali szlachetnych, *Rozwiązania technologiczne XXI wieku - skutki i perspektywy rozwoju. T. 1*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL Sp. z o. o. (2022) 25-56, ISBN: 978-83-67104-63-0. <https://bc.wydawnictwo-tygiel.pl/publikacja/95EAA37F-3A08-64E9-8774-2C680D344A1D>.
- [90] [<https://www.purolite.com/index>] (data dostępu: 05.07.2024).
- [91] [<https://lanxess.com/>] (data dostępu: 05.07.2024).
- [92] [<https://www.dupont.com/>] (data dostępu: 05.07.2024).
- [93] S.H. Lee, H. Chung, Ion exchange characteristics of palladium and ruthenium from a simulated radioactive liquid waste, *Sep. Sci. Technol.* 38 (2003) 3459–3472. <https://doi.org/10.1081/SS-120023411>.
- [94] S.H. Lee, H. Chung, Ion Exchange Characteristics of Palladium and Rhodium from a Simulated Radioactive Liquid Waste, *J. Nucl. Sci. Technol.* 37 (2000) 281–287. <https://doi.org/10.1080/18811248.2000.9714895>.
- [95] S.H. Lee, J.H. Yoo, J.H. Kim, Ion exchange characteristics of rhodium and ruthenium from a simulated radioactive liquid waste, *Korean J. Chem. Eng.* 21 (2004) 1038–1043. <https://doi.org/10.1007/BF02705590>.
- [96] S.H. Lee, K.R. Kim, C.H. Jung, H. Chung, Ion Exchange Characteristics of Palladium from Nitric Acid Solution by Anion Exchangers, *Korean J. Chem. Eng.* 16 (1999) 571–575. <https://doi.org/10.1007/BF02708133>.

- [97] O.N. Kononova, A.M. Melnikov, T. V. Borisova, A.S. Krylov, Simultaneous ion exchange recovery of platinum and rhodium from chloride solutions, *Hydrometallurgy*. 105 (2011) 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.009>.
- [98] O.N. Kononova, A.M. Melnikov, E. V Duba, Sorption and Separation of Platinum and Rhodium in Presence of Transition Metals, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2. 7 (2014) 170–184.
- [99] P.P. Sun, T.Y. Kim, B.J. Min, S.Y. Cho, Separation of platinum (IV) and rhodium (III) from hydrochloric acid solutions using diaion resins, *Mater. Trans.* 56 (2015) 1863–1867. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2015254>.
- [100] Z.H. A. Wolowicz, Ion Exchange Removal Of Palladium(II) From Multicomponent Chloride Solutions Using Amberlyst A-26 - Kinetic Studies, (2015) 256–261.
- [101] M. Pavel, D. Axente, The gold recovery from chloride solutions by a high selective ion exchange resin IONAC-SR3, *Revista de Chimie* 54(1) (2003) 65-70.
- [102] Z. Hubicki, M. Leszczyńska, B. Łodyga, A. Łodyga, Palladium(II) removal from chloride and chloride-nitrate solutions by chelating ion-exchangers containing N-donor atoms, *Miner. Eng.* 19 (2006) 1341–1347. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.01.004>.
- [103] F.J. Alguacil, P. Adeva, M. Alonso, Processing of residual gold (III) solutions via ion exchange, *Gold Bull.* 38 (2005) 9–13. <https://doi.org/10.1007/BF03215222>.
- [104] A. Filcenco-Olteanu, T. Dobre, R. Rădulescu, E. Panțuru, R. Panțuru, Selective recovery of gold from hydrochloric solutions with amberlite XAD-7 ion-exchange resin, *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.* 72 (2010) 233–242.
- [105] S. Shen, L. Guishen, T. Pan, J.Z. He, Z. Guo, Selective adsorption of Pt ions from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion exchange resin Diaion WA21J, *J. Colloid Interface Sci.* 364 (2011) 482–489. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.043>.
- [106] S. Shen, T. Pan, X. Liu, L. Yuan, J. Wang, Y. Zhang, Z. Guo, Adsorption of Rh(III) complexes from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion-exchange resin Diaion WA21J, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.064>.
- [107] S. Shen, T. Pan, X. Liu, L. Yuan, Y. Zhang, J. Wang, Z. Guo, Adsorption of Pd(II) complexes from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion exchange resin Diaion WA21J, *J. Colloid Interface Sci.* 345 (2010) 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.049>.

- [108] P.P. Sun, J.Y. Lee, M.S. Lee, Separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solution by ion exchange with anion resins, *Hydrometallurgy*. 113–114 (2012) 200–204. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.009>.
- [109] Z. Dyosi, R.I. McCrindle, T. Wondimu, B.M. Botha, P.P. Ndibewu, The use of Dowex-M43 ion-exchange resin in the determination of Pt and Pd in converter matte by ICP-OES, *South African J. Chem.* 62 (2009) 5–8.
- [110] C. Fontàs, M. Hidalgo, V. Salvadó, Adsorption and preconcentration of Pd(II), Pt(IV), and Rh(III) using anion-exchange solid-phase extraction cartridges (SPE), *Solvent Extr. Ion Exch.* 27 (2009) 83–96. <https://doi.org/10.1080/07366290802544635>.
- [111] M. Hidalgo, A. Uheida, V. Salvadó, C. Fontàs, Study of the sorption and separation abilities of commercial solid-phase extraction (SPE) cartridge Oasis MAX towards Au(III), Pd(II), Pt(IV), and Rh(III), *Solvent Extr. Ion Exch.* 24 (2006) 931–942. <https://doi.org/10.1080/07366290600952733>.
- [112] O.N. Kononova, T.A. Leyman, A.M. Melnikov, D.M. Kashirin, M.M. Tselukovskaya, Ion exchange recovery of platinum from chloride solutions, *Hydrometallurgy*. 100 (2010) 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.11.011>.
- [113] P.S. Pregosin, S.N. Sze, The Reaction of SnCl₂ with the Complexes cis-PtCl₂(phosphorus ligand)₂ as studied by ³¹P and ¹⁹⁵Pt NMR, *Helv. Chim. Acta.* 61 (1978) 1848–1855. <https://doi.org/10.1002/hlca.19780610530>.
- [114] K.F.G. Brackenbury, L. Jones, I. Nel, K.R. Koch, J.M. Wyrley-Birch, Tin(II) chloride in the analytical chemistry of the platinum metals: From the “purple of cassius” to polyurethane foams, *Polyhedron*. 6 (1987) 71–78. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)81240-1](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)81240-1).
- [115] Y. Kayanuma, T.H. Okabe, Y. Mitsuda, M. Maeda, New recovery process for rhodium using metal vapor, *J. Alloys Compd.* 365 (2004) 211–220. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00666-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00666-2).
- [116] M. Jia, G. Jiang, H. Chen, Y. Pang, F. Yuan, Z. Zhang, N. Miao, C. Zheng, J. Song, Y. Li, H. Wang, Recent Developments on Processes for Recovery of Rhodium Metal from Spent Catalysts, *Catalysts*. 12(11) (2022) 1415. <https://doi.org/10.3390/catal12111415>.
- [117] T. Hanada, M.L. Firmansyah, W. Yoshida, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, M. Goto, Transport of Rhodium(III) from Chloride Media across a Polymer Inclusion Membrane Containing an Ionic Liquid Metal Ion Carrier, *ACS Omega*. 5 (2020) 12989–12995. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00867>.

- [118] K. Matsumoto, S. Ohno, Y. Hata, Y. Sezaki, M. Jikei, Rhodium(III) recovery from HCl solutions using 4-alkylaniline-impregnated resins, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.* 24 (2020) 13–17. <https://doi.org/10.5188/ijmsr.24.13>.
- [119] K. Matsumoto, Y. Sezaki, S. Yamakawa, Y. Hata, M. Jikei, Selective and Mutual Separation of Palladium (II), Platinum (IV), and Rhodium (III) Using Aliphatic Primary Amines, *Metals* 10 (2020) 324. <https://doi.org/10.3390/met10030324>.
- [120] T.L. Lin, H.L. Lien, Effective and selective recovery of precious metals by thiourea modified magnetic nanoparticles, *Int. J. Mol. Sci.* 14 (2013) 9834–9847. <https://doi.org/10.3390/ijms14059834>.
- [121] A. Ammi Said, M. Amara, H. Kerdjoudj, The effect of thiourea as a complexing agent on the separation of metallic ions through cation exchange membranes by Donnan dialysis, *Ionics (Kiel)*. 19 (2013) 177–183. <https://doi.org/10.1007/s11581-012-0724-x>.
- [122] S.Y. Lo, W. Dianbudyanto, S.H. Liu, Selective recovery of platinum from spent autocatalyst solution by thiourea modified magnetic biocarbons, *Sci. Rep.* 11 (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-98118-1>.
- [123] W. Schiessl, R. Puchta, Ž.D. Bugarčić, F.W. Heinemann, R. Van Eldik, Systematic counterion tuning of the solid-state structure of [Pt(thiourea)₄]²⁺, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 1390–1404. <https://doi.org/10.1002/ejic.200601028>.
- [124] L. Fuks, N. Sadlej-Sosnowska, K. Samochocka, W. Starosta, Experimental and quantum chemical studies of structure and vibrational spectra of platinum(II) and palladium(II) thiourea chlorides, *J. Mol. Struct.* 740 (2005) 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.01.008>.
- [125] D.A. Ray, M. Baniyadi, J.E. Graves, A. Greenwood, S. Farnaud, Thiourea Leaching: An Update on a Sustainable Approach for Gold Recovery from E-waste, *J. Sustain. Metall.* 8 (2022) 597–612. <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00499-8>.
- [126] N.M. Ippolito, I. Birloaga, F. Ferella, M. Centofanti, F. Vegliò, Preliminary study on gold recovery from high grade e-waste by thiourea leaching and electrowinning, *Minerals*. 11 (2021) 1–16. <https://doi.org/10.3390/min11030235>.
- [127] J. Son, Y. Hong, C.T. Yavuz, J. Han, Thiourea-Based Extraction and Deposition of Gold for Electroless Nickel Immersion Gold Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 8086–8092. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00493>.
- [128] H.Y. Lee, S.G. Kim, J.K. Oh, Cementation behavior of gold and silver onto Zn, Al, and Fe powders from acid thiourea solutions, *Can. Metall. Q.* 36 (1997) 149–155. <https://doi.org/10.1179/cm.1997.36.3.149>.

- [129] K. Huang, J. Chen, Y.R. Chen, J.C. Zhao, Q.W. Li, Q.X. Yang, Y. Zhang, Enrichment of Platinum Group Metals (PGMs) by two-stage selective pressure leaching cementation from low-grade Pt-Pd sulfide concentrates, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 37 (2006) 697–701. <https://doi.org/10.1007/s11663-006-0053-4>.
- [130] J.P.H. Perez, K. Folens, K. Leus, F. Vanhaecke, P. Van Der Voort, G. Du Laing, Progress in hydrometallurgical technologies to recover critical raw materials and precious metals from low-concentrated streams, *Resour. Conserv. Recycl.* 142 (2019) 177–188. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.11.029>.
- [131] J. Chen, K. Huang, A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation, *Hydrometallurgy*. 82 (2006) 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.041>.
- [132] J. Cui, L. Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 228–256. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>.
- [133] N. Kabay, J.L. Cortina, A. Trochimczuk, M. Streat, Solvent-impregnated resins (SIRs) - Methods of preparation and their applications, *React. Funct. Polym.* 70 (2010) 484–496. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005>.
- [134] S. Batra, A. Awasthi, M. Iqbal, D. Datta, Solvent impregnated resins for the treatment of aqueous solutions containing different compounds: A review, *Rev. Chem. Eng.* 38 (2022) 209–242. <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0025>.
- [135] M. Hermassi, M. Granados, C. Valderrama, C. Ayora, J.L. Cortina, Recovery of Rare Earth Elements from acidic mine waters by integration of a selective chelating ion-exchanger and a solvent impregnated resin, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105906. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105906>.
- [136] M. Yamada, S. Kimura, M. Rajiv Gandhi, A. Shibayama, Environmentally friendly Pd(II) recovery from spent automotive catalysts using resins impregnated with a pincer-type extractant, *Sci. Rep.* 11 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-79614-2>.
- [137] Z. Hubicki, K. Zinkowska, G. Wójcik, A New Impregnated Adsorbent for Noble Metal Ion Sorption, *Molecules*. 28(16) (2023) 6040. <https://doi.org/10.3390/molecules28166040>.
- [138] N. Kabay, M. Arda, B. Saha, M. Streat, Removal of Cr(VI) by solvent impregnated resins (SIR) containing Aliquat 336, *React. Funct. Polym.* 54 (2003) 103–115. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(02\)00186-4](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(02)00186-4).
- [139] R. Navarro, M.A. Lira, I. Saucedo, A. Alatorre, E. Guibal, Amberlite XAD-1180 impregnation with Cyphos IL101 for the selective recovery of precious metals from HCl solutions, *Gold Bull.* 50 (2017) 7–23. <https://doi.org/10.1007/s13404-016-0190-8>.

- [140] T. Saitoh, F. Nakane, M. Hiraide, Preparation of trioctylamine-impregnated polystyrene-divinylbenzene porous resins for the collection of precious metals from water, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.12.001>.
- [141] M.M.B. Fieberg, P. Mihalik, T.G. Murphy, Y.B. Ras, The separation of platinum group metals (PGM) in chloride media by isothiuronium resins, *Sep. Purif. Rev.* 9 (1980) 209–265. <https://doi.org/10.1080/03602548008066001>.
- [142] G. Lacarbonara, L. Faggiano, S. Porcu, P.C. Ricci, S. Rapino, D.P. Casey, J.F. Rohan, C. Arbizzani, Copper chloro-complexes concentrated solutions: An electrochemical study, *Batteries.* 7 (2021) 1–16. <https://doi.org/10.3390/batteries7040083>.
- [143] S. Muthaiah, A. Bhatia, M. Kannan, Stability of Metal Complexes, *Stab. Appl. Coord. Compd.* (2020) 1–18. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90894>.
- [144] P. Czupryński, M. Płotka, P. Glamowski, W. Żukowski, T. Bajda, An assessment of an ion exchange resin system for the removal and recovery of Ni, Hg, and Cr from wet flue gas desulphurization wastewater—a pilot study, *RSC Adv.* 12 (2022) 5145–5156. <https://doi.org/10.1039/d1ra09426b>.
- [145] J. Kluczka, Reactive polymers in mercury removal from electrolytic brine, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 3698–3716. <https://doi.org/10.1080/01496390903182255>.
- [146] Z. Hubicki, G. Wójcik, Studies of removal of platinum(IV) ion microquantities from the model solutions of aluminium, copper, iron, nickel and zinc chloride macroquantities on the anion exchanger Duolite S 37, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 770–775. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.007>.
- [147] E. Benguerel, G.P. Demopoulos, G.B. Harris, Speciation and separation of rhodium (III) from chloride solutions: A critical review, *Hydrometallurgy.* 40 (1996) 135–152. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)00086-I](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)00086-I).
- [148] V.N. Losev, O. V. Buyko, E. V. Borodina, A.S. Samoilo, A.M. Zhyzhaev, B.A. Velichko, Biosorbents based on pine sawdust and malt sprouts for preconcentration and ICP-OES determination of nonferrous, heavy, and precious metals in the environmental samples, *Sep. Sci. Technol.* 53 (2018) 1654–1665. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1435692>.
- [149] H. Yan, X. Ding, X. Tu, I-M. Chou, W. Sun, Thermodynamic Stability of Platinum Chloride Complex Controls Platinum Transport and Enrichment from the Lithosphere to the Ocean, Elsevier BV (2023). <https://doi.org/10.2139/ssrn.4587410>.
- [150] D.A. Palmer, G.M. Harris, Kinetics, Mechanism, and Stereochemistry of the Aquation and Chloride Anation Reactions of fac- and mer-Trichlorotriaquorhodium(III) Complexes in

Acidic Aqueous Solution. A complete Reaction Scheme for Complex Ions of the General Formula $[\text{RhCl}_n(\text{OH})_{6-n}]^{3-n}$, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1316–1321. <https://doi.org/10.1021/ic50148a023>.

[151] D.C. Sassani, E.L. Shock, Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: Summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000°C and 5 kbar, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 62 (1998) 2643–2671. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00049-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00049-0).

[152] [https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Electrochemistry_Tables/P1%3A_Standard_Reduction_Potentials_by_Element] (data dostępu: 03.07.2024).

[153] S. G. Bratsch, Standard electrode Potential and Temperature coefficients in Water at 298.15 K, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18 (1989) 1–21. <https://doi.org/10.1063/1.555839>.

[154] G. J. Bernfeld, A. J. Bird, R. I. Edwards, H. Köpf, P. Köpf-Maier, C.J. Raub, W. A. M. Riele, F. Simon, W. Westwood, *Pt Platinum, Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry - 8th edition, Supplement Volume A 1 Technology of Platinum-Group Metals*, Springer (1985), ISBN 978-3540935285.

[155] R. Rumpold, J. Antrekowitsch, Recycling of PGMs from automotive catalysts by an acidic leaching process, *Miner. Eng.* 31 (2012) 695–714.

[156] Y. Wang, Y.F. Shi, Y.B. Chen, L.M. Wu, Hydrazine reduction of metal ions to porous submicro-structures of Ag, Pd, Cu, Ni, and Bi, *J. Solid State Chem.* 191 (2012) 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.02.059>.

[157] M. Rzelewska-Piekut, Z. Wiecka, M. Regel-Rosocka, Studies on the Formation of Catalytically Active PGM Nanoparticles from Model Solutions as a Basis for the Recycling of Spent Catalysts, *Molecules.* 27(2) (2022) 390. <https://doi.org/10.3390/molecules27020390>.

[158] K. Song, H. Cha, J. Lee, J.S. Choi, Y.I. Lee, K.S. Choi, Extraction of palladium metal from aqueous solution of palladium chloride by laser-induced photochemistry, *Microchem. J.* 68 (2001) 121–126. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00138-7](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00138-7).

[159] C. Masuda, K. Yonezu, K. Watanabe, T. Yokoyama, Recovery of Platinum from Spent Reforming Catalyst by Acid Leaching and Coprecipitation, *Procedia Earth Planet. Sci.* 6 (2013) 435–440. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.01.057>.

[160] V.N.H. Nguyen, S.J. Song, M.S. Lee, Selective Precipitation of Ammonium Hexachloropalladate, *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 58(2) (2022) 311-319. <https://doi.org/10.2298/JMMB220208013N>.

[161] J.P. Chen, L.L. Lim, Key factors in chemical reduction by hydrazine for recovery of precious metals, *Chemosphere*. 49 (2002) 363–370. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00305-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00305-3).

[162] [<https://www.colonialmetals.com/products/>] (data dostępu: 09.08.2024).

12. Dorobek naukowy

Publikacje w czasopismach naukowych ujętych w rejestrze JCR związane z tematem projektu doktorskiego:

- 1) K. Goc, J. Kluczka, G. Benke, J. Malarz, K. Pianowska, K. Leszczyńska-Sejda; Application of Ion Exchange for Recovery of Noble Metals; *Minerals*; 2021; 11; 1188; punktacja MNiSW: 100; IF: 2,818 (2021);
- 2) K. Goc, G. Benke, J. Kluczka, K. Pianowska, J. Malarz, M. Babiński, K. Leszczyńska-Sejda; Influence of Static Sorption Parameters on the Recovery of Precious Metals from Wastes of the Refining Processes; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 2023; 62(21); 8163–8173; punktacja MNiSW: 140; IF: 3,8 (2023);
- 3) K. Goc, G. Benke, J. Kluczka, K. Pianowska, J. Malarz, K. Leszczyńska-Sejda; Application of ion-exchange dynamic conditions in the recovery of precious metals from refining waste; *Scientific Reports*; 2024; 14; 15026; punktacja MNiSW: 140 ; IF: 3,8 (2023);
- 4) K. Goc, J. Kluczka, G. Benke, J. Malarz, K. Pianowska, K. Leszczyńska-Sejda; Precipitation of precious metals concentrates from post-elution solutions of ion-exchange processes; *Minerals*; 2024; 14(6); 625; punktacja MNiSW: 100; IF: 2,2 (2023).

Publikacje nie związane z tematem projektu doktorskiego:

- 1) K. Pianowska, J. Kluczka, G. Benke, K. Goc, J. Malarz, M. Ochmański, K. Leszczyńska-Sejda; Solvent Extraction as a Method of Recovery and Separation of Platinum Group Metals; *Materials*, 2023, 16(13), 4681; punktacja MNiSW: 140; IF: 3,1 (2023);
- 2) K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, D. Kopyto, J. Malarz, M. Ciszewski, K. Goc; A New Method of Obtaining High Purity Nickel(II) Perrhenate from Waste; *Crystals*; 2023; 13(10); 1465; punktacja MNiSW: 70; IF: 2,4 (2023);
- 3) K. Leszczyńska-Sejda, A. Chmielarz, D. Kopyto, M. Ochmański, G. Benke, A. Palmowski, A. Sobianowska-Turek, P. Łoś, A. Fornalczyk, M. Zygmunt, K. Goc; An Innovative Method of Leaching of Battery Masses Produced in the Processing of Li-Ion Battery Scrap; *Applied Sciences*; 2024; 14; 397; punktacja MNiSW: 40; IF: 2,5 (2023);
- 4) K. Leszczyńska-Sejda, M. Ochmański, A. Palmowski, G. Benke, A. Grzybek, S. Orda, K. Goc, J. Malarz, D. Kopyto; Hydrometallurgical Method of Producing Lithium Perrhenate from Solutions Obtained during the Processing of Li-Ion Battery Scrap; *Batteries*; 2024; 10(5); 151; punktacja MNiSW: 40; IF: 4,6 (2023);

- 5) K. Leszczyńska-Sejda, A. Palmowski, M. Ochmański, G. Benke, A. Grzybek, S. Orda, K. Goc, J. Malarz, D. Kopyto; Recycling of Rhenium from Superalloys and Manganese from Spent Batteries to Produce Manganese(II) Perrhenate Dihydrate; *Recycling*; 2024; 9(3); 36; punktacja MNiSW: 20; IF: 4,6 (2023);
- 6) J. Malarz, G. Benke, K. Goc, K. Pianowska, K. Leszczyńska-Sejda; Leaching of Cobalt from Cu-Fe-Pb-Co Alloy; *World of Metallurgy – ERZMETALL*; 2022; 75(5); 2022; 258-265; punktacja MNiSW: 20; IF: 0,11 (2022);
- 7) D. Kopyto, M. Ciszewski, S. Orda, K. Leszczyńska-Sejda, J. Malarz, P. Kowalik, K. Pianowska, K. Goc, G. Benke, A. Grzybek, D. Babilas, P. Dydo; A Comparison of Production Methods of High-Purity Perrhenic Acid from Secondary Resources; *Separations*; 2024; 11(8); 225; punktacja MNiSW: 20; IF: 2,5 (2023);
- 8) K. Pianowska, G. Benke, K. Goc, J. Malarz, P. Kowalik, K. Leszczyńska-Sejda, D. Kopyto; Production of Perrhenic Acid by Solvent Extraction; *Separations*; 2024; 11(8), 224; punktacja MNiSW: 20; IF: 2,5 (2023);
- 9) K. Pianowska, J. Kluczka, G. Benke, K. Goc, J. Malarz, K. Leszczyńska-Sejda; Separation of Pd from Pt and Rh by solvent extraction method from waste solution; *Scientific Reports*; 14; 2024; 17806; punktacja MNiSW: 140 ; IF: 3,8 (2023);
- 10) K. Leszczyńska-Sejda, J. Malarz, D. Kopyto, K. Goc, A. Grzybek, M. Ciszewski, A. Palmowski, G. Benke, K. Pianowska; Recovery of Zinc and Rhenium for the Production of Zinc Perrhenates; *Crystals*; 2024; 14(8); 725; punktacja MNiSW: 70; IF: 2,4 (2023).
- 11) P. Kowalik, D. Kopyto, G. Benke, M. Ciszewski, A. Grzybek, J. Malarz, K. Pianowska, K. Goc, S. Orda, D. Babilas, P. Dydo, K. Leszczyńska-Sejda; Application of Electrodialysis to Production of High-Purity Perrhenic Acid; *Separations*; 2024; 11(9); 253; punktacja MNiSW: 20; IF: 2,5 (2023).

Rozdziały w monografiach naukowych związane z tematem projektu doktorskiego:

- 1) K. Goc, J. Kluczka, G. Benke, J. Malarz, K. Pianowska, K. Leszczyńska-Sejda; Metody sorpcyjne w technologii odzysku metali szlachetnych; Red.: K. Maciąg, J. Kozłowska; *Rozwiązania technologiczne XXI wieku - skutki i perspektywy rozwoju. T. 1*; Wydawnictwo Naukowe TYGIEL Sp. z o. o.; 2022; 25-56; ISBN: 978-83-67104-63-0; punktacja MNiSW: 20.

Rozdziały w monografiach naukowych nie związane z tematem projektu doktorskiego:

- 1) J. Malarz, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, K. Goc, K. Pianowska, J. Sztandera, M. Ochmański; Red.: A. Danielewska, K. Maciąg; *Heterogeniczne katalizatory renowe. Rozwiązania technologiczne XXI wieku – skutki i perspektywy rozwoju.*

T. 3; Wydawnictwo Naukowe TYGIEL Sp. z o. o.; 2023; 35-51; ISBN: 978-83-67104-75-3; punktacja MNiSW: 20.

- 2) K. Pianowska, J. Kluczka, G. Benke, K. Goc, J. Malarz, M. Ochmański, K. Leszczyńska-Sejda; Red.: I. Mołdoch-Mendoń, K. Kalbarczyk; Zastosowanie ekstrakcji cieczowej w technologii odzysku i rozdziału metali z grupy platynowców; Innowacje w naukach inżynierijno-technicznych – wybrane aspekty; Wydawnictwo Naukowe TYGIEL Sp. z o. o.; 2023; 184-200; ISBN: 978-83-67104-79-1; punktacja MNiSW: 20.
- 3) K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, D. Kopyto, J. Malarz, P. Kowalik, K. Goc, K. Pianowska, M. Ochmański., J. Sztandera, A. Palmowski; Red.: Redakcja: P. Szymczyk, M. Maciąg; Sposoby otrzymywania renianów(VII) metali; Najnowsze doniesienia z inżynierii materiałowej; Wydawnictwo Naukowe TYGIEL Sp. z o. o.; 2022; 290-304; ISBN: 978-83-67104-58-6; punktacja MNiSW: 20.

Publikacje w materiałach z międzynarodowych konferencji naukowych związane z tematem projektu doktorskiego:

- 1) K. Goc, J. Kluczka, G. Benke; Wpływ wybranych parametrów na wydajność sorpcji metali szlachetnych z roztworu technologicznego z wykorzystaniem Lewatit MonoPlus MP600; Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie; Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej; Lublin; 2023; 230-233; ISBN: 978-83-227-9701-3;
- 2) K. Goc, G. Benke, J. Kluczka; Research on the recovery of noble metals using commercial ion exchange resins; Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions (3rd Edition)/ Proceedings of 3rd Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-3); Springer; online; 2024; 385-387; ISBN: 978-3-031-43921-6.

Publikacje w materiałach z międzynarodowych konferencji naukowych nie związane z tematem projektu doktorskiego:

- 1) K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, D. Kopyto, A. Chmielarz, A. Wrona, J. Malarz, Drzazga, M. Ciszewski, P. Kowalik, K. Goc, K. Bugła; Development of Rhenium Technologies in Poland; EMC 2021 European Metallurgical Conference: Proceedings; GDMB Gesellschaft der Metallurgen und Bergleute; online; 2021; 201-216; ISBN: 978-3-940276-96-4;
- 2) J. Malarz; G. Benke, A. Chmielarz, Ł. Kortyka, K. Goc, K. Bugła, K. Leszczyńska-Sejda; Leaching of Cobalt from Cu-Fe-Pb-Co Alloy; EMC 2021 European Metallurgical Conference: Proceedings; GDMB Gesellschaft der Metallurgen und Bergleute; online; 2021; 917-932; ISBN: 978-3-940276-96-4;

- 3) K. Leszczyńska-Sejda, K. Goc, D. Kopyto, J. Malarz, K. Pianowska, M. Babiński, P. Kowalik, M. Ciszewski, M. Ochmański, A. Palmowski, G. Benke; Hydrometallurgical methods of producing perrhenates of selected metals from waste; EMC 2023 European Metallurgical Conference: Proceedings Vol. 2; GDMB Gesellschaft der Metallurgen und Bergleute; Dusseldorf; 2023; ISBN: 978-3-935797-36-8.

Wystąpienia na konferencjach związane z tematem projektu doktorskiego:

- 1) Poster, Badania nad odzyskiem metali szlachetnych z zastosowaniem komercyjnych żywic jonowymiennych, XIII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, 25-28 marca 2021, online;
- 2) Poster, Research on the recovery of PGMs using commercial ion exchange resins, Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Zrozumieć Naukę” V edycja, 25 września 2021, online;
- 3) Poster, Badania w warunkach statycznych odzysku metali szlachetnych metodą wymiany jonowej, XIV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, 24–27 marca 2022, online
- 4) Prezentacja, Odzysk metali szlachetnych z roztworów powstałych po ługowaniu odpadów porafinacyjnych z zastosowaniem wymiany jonowej, X Kongres Technologii Chemicznej, 11-14 maja 2022, Wrocław;
- 5) Poster, Badania odzysku metali szlachetnych metodą wymiany jonowej w warunkach statycznych z wykorzystaniem komercyjnej żywicy jonowymiennej, XV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, 23-26 marca 2023, Lublin;
- 6) Poster, Wpływ wybranych parametrów na wydajność sorpcji metali szlachetnych z roztworu technologicznego z wykorzystaniem Lewatit MonoPlus MP600, XI Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie”, 26 czerwca 2023, Lublin;
- 7) Komunikat, Odzysk metali szlachetnych z roztworów powstałych po ługowaniu odpadów porafinacyjnych z wykorzystaniem wymiany jonowej, 65. Zjazd Naukowy PTChem, 18–22 września 2023, Toruń;
- 8) Prezentacja, Badania odzysku metali szlachetnych metodą wymiany jonowej w warunkach statycznych i dynamicznych, XVI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2024 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, 21-24 marca 2024, Lublin/online;
- 9) Prezentacja, Precipitation of concentrates of precious metals from post-elution solutions, 2nd World Congress on Materials Science and Engineering, 20-21 maj 2024, Londyn.

Osiągnięcia w zakresie praw własności przemysłowej związane z tematem projektu doktorskiego:

- 1) „Sposób rozdziału metali szlachetnych z roztworów tiomocznika z kwasem chlorowodorowym” – zgłoszenie patentowe - numer: P. 448742.

Osiągnięcia w zakresie praw własności przemysłowej nie związane z tematem projektu doktorskiego:

- 1) „Sposób oczyszczania roztworu polimeru od cieczy jonowej” – patent – Pat.242326.
- 2) „Sposób otrzymywania dwuwodnego renianu(VII) manganu(II) z roztworów pochodzących z ługowania masy czarnej baterii Li-ion” – zgłoszenie patentowe - numer: P. 448145.
- 3) „Sposób otrzymywania renianów(VII) cynku z odpadowych, kwaśnych roztworów cynkowych powstających przy produkcji Zn metodą elektrolityczną” – zgłoszenie patentowe - numer: P. 448232.
- 4) „Sposób otrzymywania renianu(VII) niklu(II) z wykorzystaniem materiałów odpadowych” – zgłoszenie patentowe - numer: P. 448858.
- 5) „Sposób otrzymywania renianu(VII) kobaltu(II) z wykorzystaniem materiałów odpadowych” – zgłoszenie patentowe - numer: P. 448854.
- 6) „Sposób otrzymywania renianu(VII) ołowiu(II) z wykorzystaniem materiałów odpadowych” – zgłoszenie patentowe - numer: P. 449057.
- 7) „Sposób otrzymywania renianu(VII) srebra z wykorzystaniem materiałów odpadowych” – zgłoszenie patentowe - numer: P. 449054.



**Politechnika
Śląska**

ROZPRAWA DOKTORSKA

„Badania nad zastosowaniem metod sorpcyjnych
w technologii odzysku i rozdziału metali szlachetnych”

ZAŁĄCZNIK 1

Tabela Z-1 - Komercyjne żywice jonowymienne, gdzie: M – mocna zasada, S – słaba zasada, PS – polistyren, DVB – diwinylobenzen, PAc – poliakrylan

Nazwa	Typ	Grupa funkcyjna	Matryca	Zastosowanie	Firma
1	2	3	4	5	6
Puromet™ MTS9100	–	amidoksymowa	PAc-DVB	odzysk metali szlachetnych, oczyszczanie kąpieli chromowych	Purolite
Puromet™ MTS9140	S	tiomocznika	PS-DVB	usuwanie rtęci, odzysk metali szlachetnych,	
Puromet™ MTS9200	S	izotiouroniowa	PS-DVB	odzysk złota	
Puromet™ MTS9240	S	tiolowa	PS-DVB	usuwanie metali ciężkich	
Puromet™ MTS9850	S	poliaminowa	PAc-DVB	odzysk metali szlachetnych z matryc alkalicznych, usuwanie żelaza z kwaśnych roztworów, uzdatnianie i odzysk wody, płuczkowa retardacja kwasu	
Puromet™ MTA5000	M	czwartorzędowa -amoniowa typu I	PS-DVB	odzysk złota z roztworów i szlamów z ługowania cyjankami	Purolite
Purogold™ MTA9920	S	aminy mieszane	PS-DVB	odzysk złota z roztworów i pulp powstałych z ługowania tiosiarczanem	
Purogold™ MTA1940	–	mieszane aminy trzecio i czwartorzędowe	PS-DVB		
Purogold™ MTA1930	–	mieszane aminy trzecio i czwartorzędowe	PS-DVB		
Purogold™ MTA5011, MTA5011SO ₄ , MTA5013SO ₄ , MTA5015SO ₄	M	czwartorzędowa amoniowa typu I	PS-DVB		

1	2	3	4	5	6
LEWATIT® MonoPlus TP 214	S	tiomocznikowa	PS	usuwanie rtęci w procesach oczyszczania gazów spalinowych z wód gruntowych, separacja i odzysk metali w hydrometalurgii, m.in. złota, srebra i platynowców (Pt, Pd, Ru, Rh), odzysk metali z grupy platynowców z wody płuczkowej i przepracowanych roztworów procesowych, odzysk katalizatorów palladowych z organicznych strumieni procesowych	Lanxess
LEWATIT® K 6362	M	czwartorzędowa amoniowa typu I	PS	odzysk cyjano i chlorokompleksów metali szlachetnych ze ścieków lub strumieni procesowych, usuwanie anionowych kompleksów metali ciężkich z kwasu chlorowodorowego, odzysk uranu z roztworów ługujących węglanu i kwasu siarkowego	

1	2	3	4	5	6
LEWATIT® MP 62 WS	S	trzeciorzędowa amina	PS	odkazywanie wód gruntowych i powierzchniowych poprzez usuwanie m.in. jony chromianowe, cyjanków metali ciężkich, odzysk metali szlachetnych m.in. złota i srebra z roztworów cyjankowych, odkwaszanie organicznych strumieni procesowych, m.in. estry, etery i węglowodory aromatyczne, usuwanie Bisfenolu-A ze strumieni ścieków organicznych	Lanxess
AMBERSEP™ 43600	S	tiouroniowa	PS-DVB	odzysk hydrometalurgiczny metali z grupy platynowców, odzyskiwanie katalizatorów galwanizacja	DuPont
Du Pont	S	tiolowa	PS-DVB	oczyszczanie ścieków, galwanizacja, hydrometalurgia	
AMBERSEP™ 21K XLT, 21K 16–20	M	czwartorzędowa amina	PS-DVB	przetwórstwo minerałów (Zn, Mn itp.), odzysk metali szlachetnych (Au, Ag, Pt, Pd, Rh), odzysk uranu	
AMBERSEP™ 91419	M	t-butylaminowa	PS-DVB	odzysk złota z roztworów cyjankowych, rozdzielanie złota od strumieni PGM	

Tabela Z-2 - Żywice jonowymienne będące przedmiotem badań naukowców, gdzie: M – mocna zasada, S – słaba zasada, Ms – mieszana zasada, PS – polistyren, DVB – diwinylobenzen, Pac – poliakrylan, M – mol/dm³, TU – tiomocznik, C – stężenie w roztworze, R – uzysk sorpcji lub elucji

Nazwa	Parametry żywicy	Roztwór i dodatkowe informacje	Sorpcja	Elucja	Publikacja
1	2	3	4	5	6
Purolite S985	Typ: S Grupa funkcyjna: poliaminowa Matryca: PAC-DVB Firma: Purolite	chlorkowy roztwór syntetyczny $C_{Pt} = 0,25-1,0$ mmol/dm ³ $C_{Rh} = 0,25-2,5$ mmol/dm ³ badania wykonywano na świeżo przygotowanym roztworze i roztworze pozostawionym na 3 miesiące	roztwór syntetyczny $R_{Pt} = 86-97\%$; $R_{Rh} = 92-97\%$ roztwór po 3 miesiącach $R_{Pt} = 90\%$; $R_{Rh} = 80\%$	2M HCl: $R_{Pt} = 96,0\%$; $R_{Rh} = -$ 1M TU w 2M H ₂ SO ₄ : $R_{Pt} = 94,0\%$; $R_{Rh} = 94,8\%$ 1M TU w 2M KOH: $R_{Pt} = 63,1\%$; $R_{Rh} = 97,4\%$ 2M NH ₄ SCN: $R_{Pt} = 94,5\%$; $R_{Rh} = -$	[97] [98]
Purolite A500	Typ: M Grupa funkcyjna: czwartorzędowa amoniowa typu I Matryca: PS-DVB Firma: Purolite	wykorzystano metodę statyczną i dynamiczną badano: wpływ stosunku fazy stałej do fazy ciekłej, czasu kontaktu i stężenia jonów chlorkowych na przebieg sorpcji szereg powinowactwa platyny do jonitów = AM-2B >	roztwór syntetyczny $R_{Pt} = 85-99\%$; $R_{Rh} = 54-82\%$ roztwór po 3 miesiącach $R_{Pt} = 88\%$; $R_{Rh} = 60\%$	2M HCl: $R_{Pt} = 98,5\%$; $R_{Rh} = 98,8\%$ 1M TU w 2M H ₂ SO ₄ : $R_{Pt} = 61,9\%$; $R_{Rh} = 99,9\%$ 1M TU w 2M KOH: $R_{Pt} = 96,3\%$; $R_{Rh} = 64,2\%$ 2M NH ₄ SCN: $R_{Pt} = 98,2\%$; $R_{Rh} = -$	
Purolite A530	Typ: M Grupa funkcyjna: czwartorzędowa amoniowa typu I Matryca: PS-DVB Firma: Purolite	Purolite A500 > Purolite S985 > AN-251 > AV-17-8 > Purolite A530 > AN-82-10P szereg powinowactwa rodu do jonitów = Purolite S985 > AM-2B > AN-251 > Purolite A500 > AV-17-8 > AN-82-10P > Purolite A530	roztwór syntetyczny $R_{Pt} = 81-96\%$; $R_{Rh} = 49-59\%$	-	

1	2	3	4	5	6
AV-17-8	Typ: M Grupa funkcyjna: czwartorzędowa amoniowa typu I Matryca: PS-DVB Firma: Kemerovo	chlorkowy roztwór syntetyczny $C_{Pt} = 0,25-1,0$ mmol/dm^3 $C_{Rh} = 0,25-2,5$ mmol/dm^3	roztwór syntetyczny $R_{Pt} = 85-96\%$; R_{Rh} $= 54-67\%$	–	[97] [98]
AN-82-10P	Typ: S Grupa funkcyjna: heksametylenoiminowa Matryca: PS-DVB Firma: Kemerovo	badania wykonywano na świeżo	roztwór syntetyczny $R_{Pt} = 83-94\%$; R_{Rh} $= 44-67\%$	–	
AM-2B	Typ: M Grupa funkcyjna: mieszane grupy aminowe drugo-, trzecio- i czwartorzędowe Matryca: PS-DVB Firma: Kemerovo	przygotowanym roztworze i roztworze pozostawionym na 3 miesiące wykorzystano metodę statyczną i dynamiczną badano: wpływ stosunku fazy stałej do fazy ciekłej, czasu kontaktu i stężenia jonów	roztwór syntetyczny $R_{Pt} = 87-99\%$; R_{Rh} $= 51-79\%$ roztwór po 3 miesiącach $R_{Pt} = 87\%$; $R_{Rh} =$ 69%	2M HCl: $R_{Pt} =$ 97,7%; $R_{Rh} =$ 88,9% 1M TU w 2M H ₂ SO ₄ : $R_{Pt} =$ 62,7%; $R_{Rh} = -$ 1M TU w 2M KOH: $R_{Pt} =$ 93,9%; $R_{Rh} =$ 71,9% 2M NH ₄ SCN: R_{Pt} $= 99,4\%$; $R_{Rh} = -$	
AN-251	Typ: S Grupa funkcyjna: trzeciorzędowe grupy aminowe Matryca: Winylopirydyna-DVB Firma: Cherkassy	chlorkowych na przebieg sorpcji szereg powinowactwa platyny do jonitów = AM-2B > Purolite A500 > Purolite S985 > AN-251 > AV- 17-8 > Purolite A530 > AN-82- 10P szereg powinowactwa rodu do jonitów = Purolite S985 > AM-2B > AN- 251 > Purolite A500 > AV-17-8 > AN-82-10P > Purolite A530	$R_{Pt} = 88-98\%$; R_{Rh} $= 61-78\%$	–	

1	2	3	4	5	6
Diaion SA10A	<p>Typ: M Grupa funkcyjna: czwartorzędowa amoniowa typu I Matryca: PS Firma: Mitsubishi Chemical</p>	<p>chlorkowy roztwór syntetyczny $C_{Pt} = 1,0 \text{ mmol/dm}^3$ $C_{Rh} = 0,2 \text{ mmol/dm}^3$</p> <p>wykorzystano metodę statyczną i dynamiczną</p> <p>badano: wpływ stosunku fazy stałej do fazy ciekłej, stężenia jonów chlorkowych na przebieg sorpcji oraz możliwość rozdzielenia Pt od Rh</p> <p>najwyższy współczynnik separacji Pt/Rh uzyskano przy użyciu żywicy Diaion SA10A</p>	<p>$R_{Pt} = 55-99\%$; $R_{Rh} = 0-20\%$</p>	<p>0,1M TU: $R_{Pt} = 95,6\%$; $R_{Rh} = 70,6\%$</p> <p>0,1M TU w 0,1M HCl: $R_{Pt} = 99,1\%$; $R_{Rh} = 84,2\%$</p> <p>1M NaOH: $R_{Pt} = 9,5\%$; $R_{Rh} = 68,9\%$</p> <p>1M NH_4Cl: $R_{Pt} = 2,0\%$; $R_{Rh} = -\%$</p> <p>1M NaCl: $R_{Pt} = 0\%$; $R_{Rh} = 0\%$</p> <p>1M HNO_3: $R_{Pt} = 3\%$; $R_{Rh} = 19\%$</p> <p>2M Na_2CO_3: $R_{Pt} = 2\%$; $R_{Rh} = 58,9\%$</p>	[99]
Diaion SA20A	<p>Typ: M Grupa funkcyjna: czwartorzędowa amoniowa typu I Matryca: PS Firma: Mitsubishi Chemical</p>		<p>$R_{Pt} = 25-99\%$; $R_{Rh} = 0-20\%$</p>	<p>0,1M TU: $R_{Pt} = 98,8\%$; $R_{Rh} = 50,9\%$</p> <p>0,1M TU w 0,1M HCl: $R_{Pt} = 99,2\%$; $R_{Rh} = 61,4\%$</p> <p>1M NaOH: $R_{Pt} = 56,9\%$; $R_{Rh} = 84,7\%$</p>	
Diaion PA308	<p>Typ: M Grupa funkcyjna: czwartorzędowa amoniowa typu I Matryca: PS Firma: Mitsubishi Chemical</p>		<p>$R_{Pt} = 25-99\%$; $R_{Rh} = 0-20\%$</p>	<p>0,1M TU: $R_{Pt} = 97,9\%$; $R_{Rh} = 58,5\%$</p> <p>0,1M TU w 0,1M HCl: $R_{Pt} = 99,9\%$; $R_{Rh} = 72,1\%$</p> <p>1M NaOH: $R_{Pt} = 32,1\%$; $R_{Rh} = 88,7\%$</p>	

1	2	3	4	5	6
Amberlyst A-26	Typ: M Grupa funkcyjna: czwartorzędowa amoniowa typu I Matryca: PS-DVB Firma: The Dow Chemical Company	chlorkowe i chlorkowo-nitrowe roztwory palladowe wykorzystano metodę statyczną i dynamiczną badano: wpływ stężenia jonów chlorkowych oraz czasu reakcji na przebieg sorpcji	$C_{Pd} = 9,3-9,99$ mg/g żywicy	–	[100]
Purolite S985	Typ: S Grupa funkcyjna: poliaminowa Matryca: PAC-DVB Firma: Purolite	roztwór syntetyczny $C_{Pt} = 0,513$ mmol/dm ³ $C_{Pd} = 0,470$ mmol/dm ³ $C_{Rh} = 0,194$ mmol/dm ³ roztwór po ługowaniu katalizatorów samochodowych $C_{Pt} = 0,129$ mmol/dm ³ $C_{Pd} = 0,125$ mmol/dm ³ $C_{Rh} = 0,033$ mmol/dm ³ i zanieczyszczenia wykorzystano metodę statyczną badano: wpływ rodzaju roztworu (syntetyczny i przemysłowy), stosunku fazy stałej do fazy ciekłej, czasu reakcji na przebieg sorpcji oraz możliwość elucji	roztwór syntetyczny $R_{Pt} = 99,9\%$; $R_{Pd} = 99,9\%$; $R_{Rh} = 86,4\%$ roztwór poługowniczy $R_{Pt} = 99,7\%$; $R_{Pd} = 99,6\%$; $R_{Rh} = 75,3\%$	2M HCl: $R_{Pt} = 2,3\%$; $R_{Pd} = 8,1\%$; $R_{Rh} = 1,7\%$ 2M NaSCN: $R_{Pt} = 3,6\%$; $R_{Pd} = 6,3\%$; $R_{Rh} = 5,6\%$ 1M TU w 2M HCl: $R_{Pt} = 99,5\%$; $R_{Pd} = 91,1\%$; $R_{Rh} = 23,6\%$ 1M TU w 2M NaOH: $R_{Pt} = 7,9\%$; $R_{Pd} = 4,1\%$; $R_{Rh} = 2,8\%$	[56]
Lewatit M+ MP 600	Typ: M Grupa funkcyjna: czwartorzędowa amoniowa typu I Matryca: PS-DVB Firma: Lanxess	roztwór syntetyczny $R_{Pt} = 97,3\%$; $R_{Pd} = 84,1\%$; $R_{Rh} = 37,0\%$ roztwór poługowniczy $R_{Pt} = 97,2\%$; $R_{Pd} = 91,8\%$; $R_{Rh} = 8,2\%$	2M HCl: $R_{Pt} = 0,6\%$; $R_{Pd} = 1,2\%$; $R_{Rh} = -\%$ 2M NaSCN: $R_{Pt} = 1,4\%$; $R_{Pd} = 0,9\%$; $R_{Rh} = -\%$ 1M TU w 2M HCl: $R_{Pt} = 99,5\%$; $R_{Pd} = 98,1\%$; $R_{Rh} = -\%$ 1M TU w 2M NaOH: $R_{Pt} = 0,9\%$; $R_{Pd} = 0,1\%$; $R_{Rh} = -\%$		

1	2	3	4	5	6
XUS 43600.00	Typ: S Grupa funkcyjna: tiouroniowa Matryca: PS- DVB Firma: DOWEX™	roztwór syntetyczny $C_{Pt} = 0,513$ mmol/dm^3 $C_{Pd} = 0,470$ mmol/dm^3 $C_{Rh} = 0,194$ mmol/dm^3 roztwór po ługowaniu katalizatorów samochodowych $C_{Pt} = 0,129$ mmol/dm^3 $C_{Pd} = 0,125$ mmol/dm^3 $C_{Rh} = 0,033$ mmol/dm^3 i zanieczyszczenia wykorzystano metodę statyczną badano: wpływ rodzaju roztworu (syntetyczny i przemysłowy), stosunku fazy stałej do fazy ciekłej, czasu reakcji na przebieg sorpcji oraz możliwość elucji	roztwór syntetyczny $R_{Pt} = 99,9\%$; $R_{Pd} =$ $99,9\%$; $R_{Rh} =$ $86,4\%$ roztwór poługowniczy $R_{Pt} = 99,7\%$; $R_{Pd} =$ $99,6\%$; $R_{Rh} =$ $75,3\%$	2M HCl: $R_{Pt} =$ $0,0\%$; $R_{Pd} = 0,0\%$; $R_{Rh} = 0,4\%$ 2M NaSCN: $R_{Pt} =$ $0,2\%$; $R_{Pd} = 0,7\%$; $R_{Rh} = 1,6\%$ 1M TU w 2M HCl: $R_{Pt} = 97,9\%$; $R_{Pd} =$ $93,3\%$; $R_{Rh} =$ $12,3\%$ 1M TU w 2M NaOH: $R_{Pt} = 0,3\%$; $R_{Pd} = 0,1\%$; $R_{Rh} = 2,8\%$	[56]
IONAC SR3	Typ: S Grupa funkcyjna: izotiouroniowa Matryca: - Firma: Sybron Chemicals Inc.	roztwór syntetyczny $C_{Au} = 113 \text{ mg/dm}^3$ i zanieczyszczenia wykorzystano metodę statyczną badano: wpływ stosunku fazy stałej do fazy ciekłej, stężenia kompleksów złota, czasu reakcji, występowanie innych pierwiastków na przebieg sorpcji oraz możliwości elucji	$R_{Au} = 59-97\%$	różne stężenie TU w HCl: $R_{Au} = 74-$ 95%	[101]

1	2	3	4	5	6
Amberlite IRC-718	Typ: S Grupa funkcyjna: iminodiocjanowa Matryca: PS Firma: Rohm & Haas	chlorkowe i chlorkowo-nitrowe roztwory palladowe $C_{Pd} = 1,1 \text{ mmol/dm}^3$ wykorzystano metodę statyczną	$R_{Pd} = 10-99\%$	–	[102]
Duolite C-467	Typ: S Grupa funkcyjna: aminofosfonowa Matryca: PS Firma: Dia-Prosium	badano: wpływ stosunku fazy stałej do fazy ciekłej, czasu kontaktu, stężenia kwasu chlorowodorowego i kwasu azotowego(V) na przebieg sorpcji	$R_{Pd} = 10-99\%$		
Duolite ES-346	Typ: – Grupa funkcyjna: amidooksym Matryca: PS Firma: Dia-Prosium	szereg powinowactwa palladu do żywic = Duolite ES-346 > Amberlite IRC-718 > Duolite C-467	$R_{Pd} = 10-99\%$		
Lewatit MP-64	Typ: Ms Grupa funkcyjna: grupy amoniowe trzecio- i czwartorzędowe Matryca: PS Firma: Lanxess	chlorkowy roztwór syntetyczny $C_{Au} = 20-160 \text{ mg/dm}^3$ wykorzystano metodę statyczną i dynamiczną badano: wpływ temperatury, czasu reakcji, stężenia chlorku, stężenia metalu, prędkości przepływu na przebieg sorpcji oraz stężenia tiomocznika w roztworze kwasu chlorowodorowego na przebieg elucji	$R_{Au} = 85-95\%$	10-50 g/dm ³ TU w 0,01M HCl: $R_{Au} = 75-95\%$	[103]

1	2	3	4	5	6
Amberlite XAD-7	Typ: S Grupa funkcyjna: ester akrylowy Matryca: – Firma: Rohm & Haas	chlorkowy roztwór przemysłowy po ługowaniu odpadów $C_{Au} = 0.6 \text{ g/dm}^3$ i zanieczyszczenia wykorzystano metodę dynamiczną badano: wpływ kwasowości, temperatury oraz szybkości przepływu na przebieg sorpcji	$R_{Au} = 99,8\%$	aceton w HCl: $R_{Au} = 99,5\%$	[104]
Diaion WA21J	Typ: S Grupa funkcyjna: poliaminowa Matryca: PS- DVB Firma: Mitsubishi Chemicals	chlorkowy roztwór przemysłowy po ługowaniu katalizatorów $C_{Pt} = 29.5 \text{ mg/dm}^3$ i zanieczyszczenia wykorzystano metodę statyczną badano: wpływ stosunku fazy stałej do fazy ciekłej i czas kontaktu na przebieg sorpcji	$R_{Pt} = 91,61\%$	żywicę spopielono	[105]
		chlorkowy roztwór przemysłowy po ługowaniu katalizatorów $C_{Pt} = 29.5 \text{ mg/dm}^3$ $C_{Pd} = 43,9 \text{ mg/dm}^3$ $C_{Rh} = 8,9 \text{ mg/dm}^3$ wykorzystano metodę statyczną badano: wpływ stosunku fazy stałej do fazy ciekłej i czas kontaktu na przebieg sorpcji	$R_{Pd} = 90,21\%$; $R_{Pt} = 91,53\%$; $R_{Pd} = 89,89\%$	–	[106] [107]

1	2	3	4	5	6
AG1-x8	Typ: M Grupa funkcyjna: czwartorzędowa amoniowa typu I Matryca: PS-DVB Firma: Bio-Rad Laboratories	chlorkowy roztwór syntetyczny $C_{Pt} = 1$ mmol/dm ³ $C_{Rh} = 0,1$ mmol/dm ³ wykorzystano metodę statyczną i dynamiczną	$R_{Pt} = 55-99\%$; $R_{Rh} = 5-20\%$	1M NaCl: $R_{Pt} = 0,89\%$; $R_{Rh} = -\%$ 2M Na ₂ CO ₃ : $R_{Pt} = 33,26\%$; $R_{Rh} = 63,57\%$ 0,1M TU: $R_{Pt} = 98,89\%$; $R_{Rh} = 82,46\%$	[108]
AG1-x2	Typ: M Grupa funkcyjna: czwartorzędowa amoniowa typu I Matryca: PS-DVB Firma: Bio-Rad Laboratories	badano: wpływ stosunku fazy stałej do fazy ciekłej, kwasowości roztworu na przebieg sorpcji	$R_{Pt} = 15-99\%$; $R_{Rh} = 0-5\%$	1M NaCl: $R_{Pt} = 4,3\%$; $R_{Rh} = -\%$ 2M Na ₂ CO ₃ : $R_{Pt} = 58,30\%$; $R_{Rh} = 74,98\%$ 0,1M TU: $R_{Pt} = 99,90\%$; $R_{Rh} = 69,89\%$	
AGMP-1	Typ: M Grupa funkcyjna: czwartorzędowa amoniowa typu I Matryca: PS-DVB Firma: Bio-Rad Laboratories		$R_{Pt} = 32-99\%$; $R_{Rh} = 0-10\%$	1M NaCl: $R_{Pt} = 1,28\%$; $R_{Rh} = -\%$ 2M Na ₂ CO ₃ : $R_{Pt} = 46,03\%$; $R_{Rh} = 99,90\%$ 0,1M TU: $R_{Pt} = 99,90\%$; $R_{Rh} = 88,06\%$	
Dowex-M43	Typ: S Grupa funkcyjna: grupy dimetyloaminometylowe Matryca: PS-DVB Firma: Dow Chemical	chlorkowy roztwór syntetyczny $C_{Pt} = 1$ mg/dm ³ $C_{Pd} = 1$ mg/dm ³ wykorzystano metodę dynamiczną badano: możliwości elucji i regeneracji	$R_{Pt} = 90\%$; $R_{Pd} = 90\%$	0,1M TU w HCl: $R_{Pt} = 45-95\%$; $R_{Pd} = 32-99\%$	[109]

1	2	3	4	5	6
Isolute NH2	<p>Typ: S Grupa funkcyjna: aminopropylowa Matryca: krzemionka Firma: International Sorbent Technology</p>	<p>chlorkowy roztwór syntetyczny $C_{Pt} = 500 \text{ mg/dm}^3$ $C_{Pd} = 500 \text{ mg/dm}^3$ $C_{Rh} = 500 \text{ mg/dm}^3$</p> <p>wykorzystano metodę dynamiczną</p> <p>badano: wpływ kwasowości na przebieg sorpcji i możliwości elucji</p>	<p>$R_{Pt} = 3-99\%$; $R_{Pd} = 0-99\%$; $R_{Rh} = 0-70\%$</p>	<p>1M NaCl: $R_{Pt} = 99\%$; $R_{Pd} = 3,7\%$; $R_{Rh} = 4,4\%$ 1M HCl: $R_{Pt} = 99\%$; $R_{Pd} = 14,3\%$; $R_{Rh} = 7\%$ 1M NaClO₄: $R_{Pt} = 53,8\%$; $R_{Pd} = 0,5\%$; $R_{Rh} = 52,8\%$ 0,5M cytrynian sodu: $R_{Pt} = 69,2\%$; $R_{Pd} = 0,5\%$; $R_{Rh} = 12,3\%$</p> <p>0,5M TU: $R_{Pt} = 78,5\%$; $R_{Pd} = 99\%$ 1M TU: $R_{Pt} = 99\%$; $R_{Pd} = 99\%$</p> <p>0,5 NaHSO₃: $R_{Rh} = 3,8\%$ 0,5M Na₂CO₃: $R_{Rh} = 77,7\%$ 0,2M Na₃PO₄: $R_{Rh} = 99\%$</p>	<p>[110] [111]</p>
Isolute SAX	<p>Typ: M Grupa funkcyjna: czwartorzędowa amoniowa typu I Matryca: krzemionka Firma: International Sorbent Technology</p>		<p>$R_{Pt} = 46-99\%$; $R_{Pd} = 34-99\%$; $R_{Rh} = 25-99\%$</p>	<p>1M NaCl: $R_{Pt} = 39,0\%$; $R_{Pd} = 49,0\%$; $R_{Rh} = 0,5\%$ 1M HCl: $R_{Pt} = 99,0\%$; $R_{Pd} = 81,3\%$; $R_{Rh} = 0,0\%$ 1M NaClO₄: $R_{Pt} = 81,8\%$; $R_{Pd} = 71,0\%$; $R_{Rh} = 1,3\%$ 0,5M cytrynian sodu: $R_{Pt} = 50,4\%$; $R_{Pd} = 35,6\%$; $R_{Rh} = 0,0\%$</p> <p>0,5M TU: $R_{Pt} = 97,1\%$; $R_{Pd} = 99,0\%$ 1M TU: $R_{Pt} = 99\%$; $R_{Pd} = 99\%$</p> <p>0,5 NaHSO₃: $R_{Rh} = 0\%$ 0,5M Na₂CO₃: $R_{Rh} = 8,1\%$ 0,2M Na₃PO₄: $R_{Rh} = 3,2\%$</p>	

1	2	3	4	5	6
Oasis Max	Typ: M Grupa funkcyjna: czwartorzędowa amoniowa typu I Matryca: N- winylopirolidon- DVB Firma: Waters Corporation	chlorkowy roztwór syntetyczny $C_{Pt} = 500 \text{ mg/dm}^3$ $C_{Pd} = 500 \text{ mg/dm}^3$ $C_{Rh} = 500 \text{ mg/dm}^3$ $C_{Au} = 500 \text{ mg/dm}^3$ chlorkowy roztwór po ługowaniu katalizatorów samochodowych roztwór 1: $C_{Pt} = 0,23 \text{ mg/dm}^3$ $C_{Pd} = 0,102$ mg/dm^3 roztwór 2: $C_{Pt} = 10,53$ mg/dm^3 $C_{Pd} = 4,86 \text{ mg/dm}^3$ wykorzystano metodę dynamiczną badano: wpływ kwasowości na przebieg sorpcji i możliwości elucji	$R_{Pt} = 60-99\%$; $R_{Pd} = 20-99\%$; $R_{Rh} = 0-25\%$; $R_{Au} = 0-99\%$	0,5M TU w 1M HCl: $R_{Pt} = 0-99\%$; $R_{Pd} = 0-100\%$; R_{Au} $= 0-99\%$ 1M NaCl: $R_{Rh} =$ 0% 1M NaClO ₄ : $R_{Rh} =$ 17,0% 0,5M cytrynian sodu: $R_{Rh} = 1,7\%$ 0,5 NaHSO ₃ : $R_{Rh} =$ 4,4% 1M HCl: $R_{Rh} =$ 0,2% 0,5M Na ₂ CO ₃ : R_{Rh} $= 0\%$ 0,2M Na ₃ PO ₄ : R_{Rh} $= 1,2\%$ Całkowity odzysk po sorpcji i elucji 0,5M TU w 1M HCl Roztwór 1: $R_{Pt} =$ 56%; $R_{Pd} = 99\%$ Roztwór 2: $R_{Pt} =$ 72%; $R_{Pd} = 99\%$	[110] [111]
AV-17- 8	Typ: M Grupa funkcyjna: czwartorzędowa amoniowa typu I Matryca: PS- DVB Firma: Kemerovo	chlorkowy roztwór syntetyczny $C_{Pt} = 0,25-1,0$ mmol/dm^3 badania wykonywano na świeżo przygotowanym roztworze i roztworze pozostawionym na 3 miesiące wykorzystano metodę statyczną badano: wpływ stosunku fazy stałej do fazy ciekłej, czasu kontaktu i stężenia jonów chlorkowych na przebieg sorpcji i możliwości elucji	roztwór syntetyczny $R_{Pt} = 93-99\%$ roztwór po 3 miesiącach $R_{Pt} = 87\%$	po sorpcji z roztworu syntetycznego 1M HCl: $R_{Pt} = 9\%$ 2M HCl: $R_{Pt} = 9\%$ 80 g/dm ³ TU w 2M HCl: $R_{Pt} = 31\%$ 80 g/dm ³ TU w 1M H ₂ SO ₄ : $R_{Pt} = 35\%$ 80 g/dm ³ TU w 2M NaOH: $R_{Pt} = 42\%$ po sorpcji z roztworu po 3 miesiącach 1M HCl: $R_{Pt} = 2\%$ 2M HCl: $R_{Pt} = 3\%$ 80 g/dm ³ TU w 2M HCl: $R_{Pt} = 25\%$ 80 g/dm ³ TU w 1M H ₂ SO ₄ : $R_{Pt} = 29\%$ 80 g/dm ³ TU w 2M NaOH: $R_{Pt} = 33\%$	[112]

1	2	3	4	5	6
Lewatit MP 600 WS	Typ: M Grupa funkcyjna: czwartorzędowa amoniowa typu I Matryca: PS- DVB Firma: Lanxess	chlorkowy roztwór syntetyczny $C_{Pt} = 0,25-1,0$ mmol/ dm ³ badania wykonywano na świeżo przygotowanym roztworze i roztworze pozostawionym na 3 miesiące wykorzystano metodę statyczną badano: wpływ stosunku fazy stałej do fazy ciekłej, czasu kontaktu i stężenia jonów chlorkowych na przebieg sorpcji i możliwości elucji	roztwór syntetyczny $R_{Pt} = 98\%$ roztwór po 3 miesiącach $R_{Pt} = 95\%$	po sorpcji z roztworu syntetycznego 1M HCl: $R_{Pt} = 7\%$ 2M HCl: $R_{Pt} = 8\%$ 80 g/dm ³ TU w 2M HCl: $R_{Pt} = 28\%$ 80 g/dm ³ TU w 1M H ₂ SO ₄ : $R_{Pt} = 33\%$ 80 g/dm ³ TU w 2M NaOH: $R_{Pt} = 39\%$ po sorpcji z roztworu po 3 miesiącach 1M HCl: $R_{Pt} = 3\%$ 2M HCl: $R_{Pt} = 3\%$ 80 g/dm ³ TU w 2M HCl: $R_{Pt} = 21\%$ 80 g/dm ³ TU w 1M H ₂ SO ₄ : $R_{Pt} = 25\%$ 80 g/dm ³ TU w 2M NaOH: $R_{Pt} = 33\%$	[112]
Purolite A 100	Typ: S Grupa funkcyjna: grupy amoniowe trzeciorzędowe Matryca: PS- DVB Firma: Purolite		roztwór syntetyczny $R_{Pt} = 91-99\%$ roztwór po 3 miesiącach $R_{Pt} = 94\%$	po sorpcji z roztworu syntetycznego 1M HCl: $R_{Pt} = 10\%$ 2M HCl: $R_{Pt} = 11\%$ 80 g/dm ³ TU w 2M HCl: $R_{Pt} = 37\%$ 80 g/dm ³ TU w 1M H ₂ SO ₄ : $R_{Pt} = 37\%$ 80 g/dm ³ TU w 2M NaOH: $R_{Pt} = 41\%$ po sorpcji z roztworu po 3 miesiącach 1M HCl: $R_{Pt} = 4\%$ 2M HCl: $R_{Pt} = 5\%$ 80 g/dm ³ TU w 2M HCl: $R_{Pt} = 29\%$ 80 g/dm ³ TU w 1M H ₂ SO ₄ : $R_{Pt} = 30\%$ 80 g/dm ³ TU w 2M NaOH: $R_{Pt} = 36\%$	

1	2	3	4	5	6
AM-2B	<p>Typ: Ms Grupa funkcyjna: grupy amoniowe trzecio- i czwartorzędowe Matryca: PS-DVB Firma: Kemerovo</p>	<p>chlorkowy roztwór syntetyczny $C_{Pt} = 0,25-1,0$ mmol/ dm³</p> <p>badania wykonywano na świeżo przygotowanym roztworze i roztworze pozostawionym na 3 miesiące</p> <p>wykorzystano metodę statyczną</p> <p>badano: wpływ stosunku fazy stałej do fazy ciekłej, czasu kontaktu i stężenia jonów chlorkowych na przebieg sorpcji i możliwości elucji</p>	<p>roztwór syntetyczny $R_{Pt} = 81-96\%$</p> <p>roztwór po 3 miesiącach $R_{Pt} = 90\%$</p>	<p>po sorpcji z roztworu syntetycznego 1M HCl: $R_{Pt} = 9\%$ 2M HCl: $R_{Pt} = 10\%$ 80 g/dm³ TU w 2M HCl: $R_{Pt} = 39\%$ 80 g/dm³ TU w 1M H₂SO₄: $R_{Pt} = 49\%$ 80 g/dm³ TU w 2M NaOH: $R_{Pt} = 45\%$</p> <p>po sorpcji z roztworu po 3 miesiącach 1M HCl: $R_{Pt} = 5\%$ 2M HCl: $R_{Pt} = 5\%$ 80 g/dm³ TU w 2M HCl: $R_{Pt} = 31\%$ 80 g/dm³ TU w 1M H₂SO₄: $R_{Pt} = 32\%$ 80 g/dm³ TU w 2M NaOH: $R_{Pt} = 34\%$</p>	[112]
AN-251	<p>Typ: S Grupa funkcyjna: trzeciorzędowe grupy aminowe Matryca: winylopirydyna-DVB Firma: Cherkassy</p>	<p>przebieg sorpcji i możliwości elucji</p>	<p>roztwór syntetyczny $R_{Pt} = 90-99\%$</p> <p>roztwór po 3 miesiącach $R_{Pt} = 97\%$</p>	<p>po sorpcji z roztworu syntetycznego 1M HCl: $R_{Pt} = 29\%$ 2M HCl: $R_{Pt} = 35\%$ 80 g/dm³ TU w 2M HCl: $R_{Pt} = 43\%$ 80 g/dm³ TU w 1M H₂SO₄: $R_{Pt} = 45\%$ 80 g/dm³ TU w 2M NaOH: $R_{Pt} = 48\%$</p> <p>po sorpcji z roztworu po 3 miesiącach 1M HCl: $R_{Pt} = 12\%$ 2M HCl: $R_{Pt} = 14\%$ 80 g/dm³ TU w 2M HCl: $R_{Pt} = 36\%$ 80 g/dm³ TU w 1M H₂SO₄: $R_{Pt} = 38\%$ 80 g/dm³ TU w 2M NaOH: $R_{Pt} = 39\%$</p>	

Tabela Z-3 – Wyniki linearyzacji izoterm sorpcji w badaniach wstępnych, gdzie: R_{max} [mol/dm³], a „-” oznacza brak możliwości wyznaczenia parametrów

Żywica	Pierwiastek	Izoterma Langmuira		Izoterma Freundlicha	
		$\frac{C_e}{R_e} = \frac{1}{K \cdot R_{max}} + \frac{C_e}{R_{max}}$		$\ln R_e = b \cdot \ln C_e + \ln a$	
		Krzywa	Parametry	Krzywa	Parametry
1	2	3	4	5	6
Puromet MTS9200	Pt	$y = 14,8410x + 0,002$	$R^2 = 0,8327$ $R_{max} = 0,0674$ $K = 9194,1374$	$y = 0,8841x + 4,9523$	$R^2 = 0,9734$ $a = 141,5011$ $b = 0,8841$
	Pd	$y = 0,5180x + 0,0003$	$R^2 = 0,0283$ $R_{max} = 1,9306$ $K = 1620,0269$	$y = 0,0327x - 3,9127$	$R^2 = 0,0046$ $a = 0,0200$ $b = 0,0327$
	Rh	$y = -203,0400x + 0,1808$	$R^2 = 0,6506$ $R_{max} = -0,0049$ $K = -1123,0005$	$y = 1,8059x + 8,7740$	$R^2 = 0,934$ $a = 6463,7716$ $b = 1,8059$
	Au	$y = 890,5500x + 0,0012$	$R^2 = 0,9201$ $R_{max} = 0,0011$ $K = 762716,6450$	$y = 0,3218x - 3,0711$	$R^2 = 0,1781$ $a = 0,0464$ $b = 0,3218$
Puromet MTS9850	Pt	$y = -33,0410x + 0,0038$	$R^2 = 0,4195$ $R_{max} = -0,0303$ $K = -8693,7611$	$y = 1,4016x + 10,1900$	$R^2 = 0,9732$ $a = 26790,1857$ $b = 1,4016$
	Pd	$y = 2,4875x + 0,0003$	$R^2 = 0,3786$ $R_{max} = 0,4020$ $K = 9753,8898$	$y = 0,3732x + 0,4310$	$R^2 = 0,0593$ $a = 1,5388$ $b = 0,3732$
	Rh	$y = -166,0200x + 0,1177$	$R^2 = 0,8647$ $R_{max} = -0,0060$ $K = -1410,8894$	$y = 1,6343x + 7,9720$	$R^2 = 0,9817$ $a = 2898,7464$ $b = 1,6343$
	Au	$y = 456,9100x + 0,0079$	$R^2 = 0,6937$ $R_{max} = 0,0022$ $K = 57709,6127$	$y = 0,6087x - 0,2587$	$R^2 = 0,9794$ $a = 0,7721$ $b = 0,6087$
Lewatit MonoPlus MP600	Pt	$y = -58,2520x + 0,0025$	$R^2 = 0,0914$ $R_{max} = -0,0172$ $K = -23022,9857$	$y = 0,6210x + 2,3276$	$R^2 = 0,1532$ $a = 10,2530$ $b = 0,6210$
	Pd	$y = -0,7139x + 0,0005$	$R^2 = 0,026$ $R_{max} = -1,4008$ $K = -1310,7041$	$y = 0,7929x + 5,1986$	$R^2 = 0,8316$ $a = 181,0135$ $b = 0,7929$
	Rh	$y = -73,7540x + 0,1043$	$R^2 = 0,8401$ $R_{max} = -0,0136$ $K = -707,0477$	$y = 1,3066x + 5,0635$	$R^2 = 0,9915$ $a = 158,1444$ $b = 1,3066$
	Au	-	-	-	-
Lewatit K6362	Pt	$y = -131,3400x + 0,0032$	$R^2 = 0,8898$ $R_{max} = -0,0076$ $K = -40760,2342$	$y = 2,0066x + 18,0240$	$R^2 = 0,9689$ $a = 67,2442 \cdot 10^6$ $b = 2,0066$
	Pd	$y = -0,4486x + 0,0005$	$R^2 = 0,0393$ $R_{max} = -2,2292$ $K = -932,4293$	$y = 0,8246x + 5,6028$	$R^2 = 0,9633$ $a = 271,1733$ $b = 0,8246$
	Rh	$y = -24,4870x + 0,0976$	$R^2 = 0,5511$ $R_{max} = -0,0408$ $K = -250,9784$	$y = 1,0898x + 3,1616$	$R^2 = 0,9915$ $a = 23,6073$ $b = 1,0898$
	Au	-	-	-	-

1	2	3	4	5	6
Diaion CR20	Pt	$y = -0,4116x + 0,0028$	$R^2 = 0,0004$ $R_{\max} = -2,4298$ $K = -148,1553$	$y = 1,0922x + 6,9048$	$R^2 = 0,9536$ $a = 997,0170$ $b = 1,0922$
	Pd	$y = 0,0117x + 0,0003$	$R^2 = 8,0000 \cdot 10^{-6}$ $R_{\max} = 85,7952$ $K = 35,4139$	$y = 0,632x + 3,6207$	$R^2 = 0,7701$ $a = 37,3647$ $b = 0,6320$
	Rh	$y = -94,5650x + 0,121$	$R^2 = 0,5273$ $R_{\max} = -0,0106$ $K = -781,4171$	$y = 1,4333x + 5,9849$	$R^2 = 0,9635$ $a = 397,3955$ $b = 1,4333$
	Au	$y = 5128,9000x - 0,0017$	$R^2 = 0,9999$ $R_{\max} = 0,0002$ $K = -2,9696 \cdot 10^6$	$y = -0,0945x - 9,0598$	$R^2 = 0,0408$ $a = 0,0001$ $b = -0,0945$

Tabela Z-4 – Wyniki linearyzacji izoterm sorpcji w szczegółowych badaniach statycznych, gdzie: R_{\max} [mol/dm³], a „-” oznacza brak możliwości wyznaczenia parametrów

Żywica	Pierwiastek	Izoterma Langmuira		Izoterma Freundlicha	
		$\frac{C_e}{R_e} = \frac{1}{K \cdot R_{\max}} + \frac{C_e}{R_{\max}}$		$\ln R_e = b \cdot \ln C_e + \ln a$	
		Krzywa	Parametry	Krzywa	Parametry
Puromet MTS9200	Pt	$y = -204,0600x + 0,0011$	$R^2 = 0,4718$ $R_{\max} = -0,0049$ $K = -18,3521 \cdot 10^4$	$y = 1,7966x + 17,9880$	$R^2 = 0,9314$ $a = 6,4860 \cdot 10^7$ $b = 1,7966$
	Pd	$y = -232,0700x + 0,0009$	$R^2 = 0,3467$ $R_{\max} = -0,00431$ $K = -2,4709 \cdot 10^5$	$y = 2,1279x + 22,8380$	$R^2 = 0,7618$ $a = 8,2882 \cdot 10^9$ $b = 2,1279$
	Rh	$y = -1371,1000x + 0,2467$	$R^2 = 0,3772$ $R_{\max} = -0,0007$ $K = -5556,7972$	$y = 2,1279x + 22,8380$	$R^2 = 0,7618$ $a = 149850,5538$ $b = 2,0298$
	Au	-	-	-	-
Puromet MTS9850	Pt	$y = -848,5100x + 0,0041$	$R^2 = 0,5104$ $R_{\max} = -0,0012$ $K = -2,0490 \cdot 10^5$	$y = 3,3267x + 36,4140$	$R^2 = 0,8002$ $a = 6,5249 \cdot 10^{15}$ $b = 3,3267$
	Pd	$y = 701,3400x - 0,0008$	$R^2 = 0,3196$ $R_{\max} = 0,0014$ $K = -8,5004 \cdot 10^5$	$y = 0,0044x - 5,1702$	$R^2 = 2,0000 \cdot 10^{-6}$ $a = 0,0057$ $b = 0,0044$
	Rh	$y = -566,0500x + 0,0961$	$R^2 = 0,617$ $R_{\max} = -0,0018$ $K = -5888,0194$	$y = 1,6426x + 9,1795$	$R^2 = 0,91$ $a = 9696,6535$ $b = 1,6426$
	Au	-	-	-	-
Lewatit MonoPlus MP600	Pt	$y = -1552,4000x + 0,0044$	$R^2 = 0,7506$ $R_{\max} = -0,0006$ $K = -3,5331 \cdot 10^5$	$y = 5,3001x + 63,3970$	$R^2 = 0,9462$ $a = 3,4123 \cdot 10^{27}$ $b = 5,3001$
	Pd	$y = -459,4800x + 0,0010$	$R^2 = 0,7217$ $R_{\max} = -0,0022$ $K = -4,6311 \cdot 10^5$	$y = 3,1572x + 37,4300$	$R^2 = 0,9305$ $a = 1,8010 \cdot 10^{16}$ $b = 3,1572$
	Rh	$y = -1096,9000x + 0,1266$	$R^2 = 0,892$ $R_{\max} = -0,0009$ $K = -8662,0517$	$y = 2,3708x + 16,3430$	$R^2 = 0,9946$ $a = 1,2522 \cdot 10^7$ $b = 2,3708$
	Au	-	-	-	-

Tabela Z-5 - Wyniki próby ciągłej sorpcji dla żywicy Puromet MTS9200

Puromet MTS9200						
L.p.	OZ	V _{końcowa} [cm ³]	Stężenie po sorpcji [mg/dm ³]			
			Pt	Pd	Rh	Au
1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	20	100	0,2	0,1	6,3	0,1
2	40	97	0,3	0,1	7,9	0,1
3	60	98	0,3	0,1	9,4	0,1
4	80	103	1,0	0,4	10,3	0,1
5	100	100	0,2	0,1	6,3	0,1
6	120	109	0,3	0,1	7,7	0,1
7	140	106	0,3	0,1	8,6	0,1
8	160	101	0,4	0,1	7,6	0,1
9	180	104	0,4	0,1	6,8	0,1
10	200	100	0,4	0,1	7,7	0,1
11	220	102	0,7	0,1	8,4	0,1
12	240	104	2,6	1,0	8,8	0,1
13	260	100	2,9	0,7	8,2	0,1
14	280	101	3,6	0,6	9,2	0,1
15	300	102	3,1	0,4	9,5	0,1
16	320	100	4,0	0,7	10,1	0,1
17	340	96	1,8	0,1	8,7	0,1
18	360	102	3,8	0,2	10,1	0,1
19	380	101	5,5	0,4	11,2	0,1
20	400	108	11,7	2,8	12,4	0,1
21	420	116	8,4	0,6	10,5	0,1
22	440	105	10,4	1,1	12	0,1
23	460	101	11,7	1,6	12,3	0,1
24	480	95	12,5	2,6	11,1	0,1
25	500	104	15,0	0,1	16,5	0,1
26	520	109	22,7	1,1	19,8	0,1
27	540	105	24,8	1,6	20,5	0,1
28	560	97	21,6	2,3	17,9	0,1
29	580	100	23,3	2,6	17,8	0,1
30	600	102	25,1	3,5	18,4	0,1
31	620	100	30,3	5,6	20,6	0,1
32	640	104	34,8	9,5	21,3	0,1
33	660	108	28,6	4,1	18,6	0,1
34	680	114	34,9	8,7	20,5	0,1
35	700	94	36,2	11,0	21,1	0,1
36	720	101	35,5	12,3	19,2	0,1
37	740	97	32,2	4,2	19,0	0,1
38	760	118	41,8	12,9	21,9	0,1
39	780	104	43,5	16,6	21,8	0,1
40	800	100	40,2	18,7	19,9	0,8

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

1	2	3	4	5	6	7
41	820	110	39,1	1,4	20,4	0,1
42	840	104	44,5	5,0	22,1	0,1
43	860	105	48,3	8,3	22,4	0,1
44	880	105	41,8	10,2	19,5	0,1
45	900	96	42,1	1,7	20,8	0,1
46	920	107	51,9	8,7	23,2	0,1
47	940	107	54,7	15,3	23,6	0,1
48	960	100	52,4	18,8	22,4	0,1
49	980	106	46,7	2,2	19,3	0,1
50	1000	110	52,2	10,0	20,8	0,1
51	1020	116	55,7	17,3	21,2	0,1
52	1040	103	39,6	15,6	15,3	0,1
53	1060	101	50,7	4,2	20,4	0,1
54	1080	103	53,6	12,3	21,6	0,1
55	1100	105	58,3	18,8	21,7	0,1
56	1120	116	58,8	28,2	21,2	0,1
57	1140	102,5	49,7	3,6	20,6	0,1
58	1160	96	56,3	10,3	20,6	0,1
59	1180	99	55,4	7,7	22,1	0,1
60	1200	105	59,1	15,5	22,1	0,1
61	1220	97	48,7	3,8	19,4	0,1
62	1240	97	58,2	11,3	19,4	0,1
63	1260	106	60,5	19,5	23,1	0,1
64	1280	103	61,5	25,0	23,1	0,1
65	1300	102,5	53,7	4,4	19,2	0,1
66	1320	96,5	57,2	13,5	19,2	0,1
67	1340	96	58,8	20,0	19,2	0,1
68	1360	106	59,7	28,8	19,2	0,1
69	1380	101	55,3	12,2	19,7	0,1
70	1400	98	58,3	24,4	19,7	0,1
71	1420	96	60,3	31,3	19,7	0,1
72	1440	107	60,1	34,1	19,7	0,1

Tabela Z-6 - Wyniki próby ciągłej sorpcji dla żywicy Puromet MTS9850

Puromet MTS9850						
L.p.	OZ	V_{końcowa} [cm³]	Stężenie po sorpcji [mg/dm³]			
			Pt	Pd	Rh	Au
1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	20	100	0,4	0,1	5,1	0,1
2	40	99	0,5	0,1	7,7	0,1
3	60	101	0,6	0,1	9,3	0,1
4	80	108	0,6	0,1	9,4	0,1
5	100	105	0,6	0,1	5,9	0,1
6	120	113	0,6	0,1	7,5	0,1
7	140	104	0,6	0,1	8,2	0,1
8	160	101	0,6	0,1	7,5	0,1
9	180	109	0,7	0,1	6,0	0,1
10	200	99	0,7	0,1	7,0	0,1
11	220	99	0,7	0,1	7,6	0,1
12	240	103	0,7	0,1	7,5	0,1
13	260	114	0,6	0,1	5,8	0,1
14	280	103	0,6	0,1	7,0	0,1
15	300	99	0,6	0,1	7,5	0,1
16	320	104	0,6	0,1	6,9	0,1
17	340	101	0,6	0,1	6,2	0,1
18	360	106	0,7	0,1	7,7	0,1
19	380	103	0,8	0,1	8,2	0,1
20	400	108	0,8	0,1	7,5	0,1
21	420	106	0,8	0,1	6,4	0,1
22	440	109	0,8	0,1	7,8	0,1
23	460	107	0,8	0,1	8,1	0,1
24	480	96	0,8	0,1	7,5	0,1
25	500	112	0,8	0,1	9,0	0,1
26	520	119	1,0	0,1	10,8	0,1
27	540	114	1,0	0,1	11,8	0,1
28	560	109	0,7	0,2	7,8	0,1
29	580	107	0,9	0,1	9,5	1,1
30	600	108	1,2	0,1	10,9	0,1
31	620	111	1,3	0,1	11,9	0,1
32	640	110	1,1	0,7	10,4	0,1
33	660	120	1,1	0,1	10,5	0,1
34	680	110	1,5	0,2	11,9	0,1
35	700	96	1,5	0,3	12,7	0,1
36	720	107	1,1	0,7	10,2	0,1
37	740	107	1,5	0,1	11,7	0,1
38	760	101	1,9	0,3	13,3	0,1
39	780	99	1,9	0,3	14,4	0,1
40	800	105	1,7	0,4	13,6	0,1

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

1	2	3	4	5	6	7
41	820	101	1,6	0,1	9,7	0,1
42	840	106	1,7	0,2	11,7	0,1
43	860	100	1,8	0,2	13,2	0,1
44	880	105	1,7	0,3	13,2	0,1
45	900	99	1,7	0,6	11,8	0,1
46	920	105	2,0	0,2	13,9	0,1
47	940	97	2,5	1,2	16,5	0,1
48	960	116	2,2	0,5	15,7	0,1
49	980	100	2,0	0,7	12,7	0,1
50	1000	108	2,5	0,9	16,9	0,1
51	1020	120	4,6	1,3	19,9	0,1
52	1040	104	3,4	1,2	15,1	0,1
53	1060	117	3,9	1,1	18,6	0,1
54	1080	116	8,3	4,0	22,2	0,1
55	1100	114	13,6	8,0	23,9	0,1
56	1120	104	9,7	6,8	15,5	0,1
57	1140	98	6,4	1,8	20,9	0,1
58	1160	94	13,5	5,9	20,9	0,1
59	1180	100	21,4	13,8	25,6	0,1
60	1200	101	31,5	24,3	25,6	0,1
61	1220	95	26,6	13,4	25,0	0,1
62	1240	104	46,3	30,5	25,0	0,1
63	1260	99	50,2	39,5	25,2	0,1
64	1280	104	55,7	46,4	25,2	0,1
65	1300	110	47,9	26,6	25,0	0,1
66	1320	99	56,7	39,1	25,0	0,1
67	1340	112	59,6	45,5	25,0	0,1
68	1360	113	42,4	34,6	25,0	0,1
69	1380	107	58,9	36,0	19,9	0,1
70	1400	104	61,0	45,0	19,9	0,1
71	1420	94	61,0	48,2	19,9	0,1
72	1440	94	62,5	51,0	19,9	0,1

Tabela Z-7 - Wyniki próby ciągłej sorpcji dla żywicy Lewatit MonoPlus MP600

Lewatit MonoPlus MP600						
L.p.	OZ	V_{końcowa} [cm³]	Stężenie po sorpcji [mg/dm³]			
			Pt	Pd	Rh	Au
1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	20	98	0,4	0,1	5,0	0,1
2	40	99	0,5	0,1	7,5	0,1
3	60	102	0,9	0,1	10,7	0,1
4	80	105	1,0	0,1	11,3	0,1
5	100	105	1,2	0,4	8,4	0,1
6	120	112	0,9	0,3	9,2	0,1
7	140	101	0,9	0,3	10,1	0,1
8	160	94	0,9	0,3	11	0,1
9	180	97	1,2	0,7	9,1	0,1
10	200	98	1,0	0,6	9,0	0,1
11	220	92	0,9	0,5	9,9	0,1
12	240	110	1,2	0,8	11,0	0,1
13	260	97	1,1	0,5	8,8	0,1
14	280	104	1,1	0,8	10,1	0,1
15	300	97	1,1	0,8	11,3	0,1
16	320	105	1,0	0,6	12,0	0,1
17	340	47	1,1	0,7	11,7	0,1
18	360	40	0,9	0,7	11,4	0,1
19	380	103	1,4	1,0	11,7	0,1
20	400	102	0,9	0,7	11,5	0,1
21	420	105	2,0	1,7	13,1	0,1
22	440	104	1,2	1,0	13,6	0,1
23	460	106	2,1	2,5	13,8	0,1
24	480	110	1,7	2,1	14,5	0,1
25	500	107	2,0	2,3	16,8	0,1
26	520	102	2,2	2,4	15,7	0,1
27	540	106	4,1	5,8	21,3	0,1
28	560	104	3,8	8,4	26,7	0,1
29	580	108	4,6	15,2	29,7	0,1
30	600	107	5,4	26,7	27,9	0,1
31	620	102	9,9	41,6	28,0	0,1
32	640	104	9,7	54,2	28,4	0,1
33	660	106	10,2	60,0	27,9	0,1
34	680	104	11,9	77,7	27,3	0,3
35	700	115	15,4	66,9	27,8	0,1
36	720	113	14,4	80,2	26,3	0,1
37	740	96	14,2	85,3	26,1	0,1
38	760	108	11,9	72,8	21,3	0,1
39	780	104	23,6	72,6	25,0	0,1
40	800	100	20,2	81,4	25,0	0,1

Goc K.: *BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METOD SORPCYJNYCH W TECHNOLOGII ODZYSKU
I ROZDZIAŁU METALI SZLACHETNYCH*

1	2	3	4	5	6	7
41	820	105	19,2	85,9	24,7	0,1
42	840	106	19,2	85,9	24,7	0,1
43	860	109	37,9	54,3	22,2	0,1
44	880	123	26,9	70,1	24,2	0,1
45	900	99	23,5	79,7	24,0	0,1
46	920	112	16,2	64,5	18,0	0,1
47	940	109	34,8	68,6	22,7	0,1
48	960	103	26,5	76,5	23,3	0,1
49	980	109	26,1	86,3	24,5	0,1
50	1000	103	20,2	74,1	20,8	0,1
51	1020	111	30,6	63,3	19,9	0,1
52	1040	112	27,7	75,2	21,5	0,1
53	1060	116	26,3	82,3	21,7	0,1
54	1080	105	18,6	61,7	16,1	0,1
55	1100	103	37,2	65,7	20,0	0,1
56	1120	103	33,1	76,3	21,7	0,1
57	1140	103	31,9	82,6	22,1	0,1
58	1160	106	28,8	80,1	21,1	0,1
59	1180	100	31,4	56,5	21,2	0,1
60	1200	94	30,3	68,5	21,2	0,1
61	1220	100	31,3	79,4	22,8	0,1
62	1240	103	30,5	79,5	22,8	0,1
63	1260	107	44,9	58,2	20,9	0,1
64	1280	110	39,4	71,9	20,9	0,1
65	1300	111	36,6	76,5	22,5	0,1
66	1320	99	32,2	71,4	22,5	0,1
67	1340	98	47,6	61,5	18,9	0,1
68	1360	104	43,3	61,5	18,9	0,1
69	1380	120	39,9	61,5	18,9	0,1
70	1400	131	31,5	61,5	18,9	0,1
71	1420	106	44,5	65,2	19,6	0,1
72	1440	98	43,5	65,2	19,6	0,1
73	1460	96,5	41,9	65,2	19,6	0,1
74	1480	104	41,7	65,2	19,6	0,1



**Politechnika
Śląska**

ROZPRAWA DOKTORSKA

„Badania nad zastosowaniem metod sorpcyjnych
w technologii odzysku i rozdziału metali szlachetnych”

ZAŁĄCZNIK 2

PRODUCT DATA SHEET

Puromet™ MTS9200

Polystyrenic Macroporous,
Isothiuronium Chelating Resin, Non-
Regenerable

PRINCIPAL APPLICATIONS

- Mercury Removal
- Precious Metals Recovery
- Gold Recovery

SYSTEMS

- Non-Regenerable
- Acidic liquors and pulps

TYPICAL PACKAGING

- 1 ft³ Sack
- 25 L Sack
- 5 ft³ Drum (Fiber)
- 1 m³ Supersack
- 42 ft³ Supersack

TYPICAL PHYSICAL & CHEMICAL CHARACTERISTICS:

Polymer Structure	Macroporous polystyrene crosslinked with divinylbenzene
Appearance	Spherical Beads
Functional Group	Isothiuronium
Ionic Form	H ⁺ form
Mercury Capacity (min.)	275 g/L
Moisture Retention	48 - 54 % (H ⁺ form)
Particle Size Range	300 - 1200 µm
< 300 µm (max.)	1 %
Uniformity Coefficient (max.)	1.7
Reversible Swelling, H ⁺ → Hg (max.)	5 %
Specific Gravity	1.11
Shipping Weight (approx.)	700 - 735 g/L (43.8 - 45.9 lb/ft ³)
Temperature Limit	60 °C (140.0 °F)
pH limits, Operating	0 - 7

Purolite, an Ecolab company, is a leading manufacturer of quality ion exchange, catalyst, adsorbent and specialty high-performance resins with global sales support.



We're ready to solve your process challenges.

For further information on Purolite products and services, visit www.purolite.com or contact us at the addresses below.

Americas
americas@purolite.com

Asia Pacific
asiapacific@purolite.com

EMEA
emea@purolite.com

The statements, technical information and recommendations contained herein are believed to be accurate as of the date hereof. Since the conditions and methods of use of the product and of the information referred to herein are beyond our control, Purolite expressly disclaims any and all liability as to any results obtained or arising from any use of the product or reliance on such information; NO WARRANTY OF FITNESS FOR ANY PARTICULAR PURPOSE, WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR ANY OTHER WARRANTY, EXPRESSED OR IMPLIED, IS MADE CONCERNING THE GOODS DESCRIBED OR THE INFORMATION PROVIDED HEREIN. The information provided herein relates only to the specific product designated and may not be applicable when such product is used in combination with other materials or in any process. Nothing contained herein constitutes a license to practice under any patent and it should not be construed as an inducement to infringe any patent and the user is advised to take appropriate steps to be sure that any proposed use of the product will not result in patent infringement.



PRODUCT DATA SHEET

Puromet™ MTS9850

Polyacrylic Macroporous, Polyamine
Chelating Resin

PRINCIPAL APPLICATIONS

- Heavy Metals Removal

ADVANTAGES

- Excellent kinetics
- Excellent mechanical strength
- Excellent resistance to osmotic shock

TYPICAL PACKAGING

- 1 ft³ Sack
- 25 L Sack
- 5 ft³ Drum (Fiber)
- 1 m³ Supersack
- 42 ft³ Supersack

TYPICAL PHYSICAL & CHEMICAL CHARACTERISTICS:

Polymer Structure	Macroporous polyacrylic crosslinked with divinylbenzene
Appearance	Spherical Beads
Functional Group	Polyamine
Ionic Form	FB form
Total Capacity (min.)	2.3 eq/L (50.3 Kgr/ft ³) (FB form)
Moisture Retention	56 - 63 % (FB form)
Particle Size Range	300 - 1200 µm
< 300 µm (max.)	1 %
Uniformity Coefficient (max.)	1.7
Reversible Swelling, FB → Cl ⁻ (max.)	25 %
Specific Gravity	1.07
Shipping Weight (approx.)	670 - 710 g/L (41.9 - 44.4 lb/ft ³)
Temperature Limit	40 °C (104.0 °F)

Purolite, an Ecolab company, is a leading manufacturer of quality ion exchange, catalyst, adsorbent and specialty high-performance resins with global sales support.



We're ready to solve your process challenges.

For further information on Purolite products and services, visit www.purolite.com or contact us at the addresses below.

Americas
americas@purolite.com

Asia Pacific
asiapacific@purolite.com

EMEA
emea@purolite.com

The statements, technical information and recommendations contained herein are believed to be accurate as of the date hereof. Since the conditions and methods of use of the product and of the information referred to herein are beyond our control, Purolite expressly disclaims any and all liability as to any results obtained or arising from any use of the product or reliance on such information; NO WARRANTY OF FITNESS FOR ANY PARTICULAR PURPOSE, WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR ANY OTHER WARRANTY, EXPRESSED OR IMPLIED, IS MADE CONCERNING THE GOODS DESCRIBED OR THE INFORMATION PROVIDED HEREIN. The information provided herein relates only to the specific product designated and may not be applicable when such product is used in combination with other materials or in any process. Nothing contained herein constitutes a license to practice under any patent and it should not be construed as an inducement to infringe any patent and the user is advised to take appropriate steps to be sure that any proposed use of the product will not result in patent infringement.

PRODUCT DATA SHEET

Puromet™ MTA5000

Polystyrenic Macroporous, Type I
Strong Base Anion Resin, Chloride
form

PRINCIPAL APPLICATIONS

- precious metals - alkaline matrix
- Iron Removal from hydrochloric pickling baths
- Rinse water demineralization and recycling
- Acid Retardation

ADVANTAGES

- High operating capacity

TYPICAL PACKAGING

- 1 ft³ Sack
- 25 L Sack
- 5 ft³ Drum (Fiber)
- 1 m³ Supersack
- 42 ft³ Supersack

TYPICAL PHYSICAL & CHEMICAL CHARACTERISTICS:

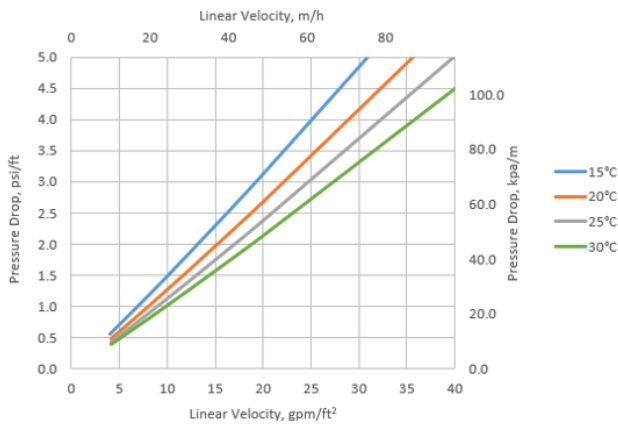
Polymer Structure	Macroporous polystyrene crosslinked with divinylbenzene
Appearance	Spherical Beads
Functional Group	Type I Quaternary Ammonium
Ionic Form	Cl ⁻ form
Total Capacity (min.)	1.1 eq/L (24.0 Kgr/ft ³) (Cl ⁻ form)
Moisture Retention	54 - 65 % (Cl ⁻ form)
Particle Size Range	300 - 1200 µm
< 300 µm (max.)	1 %
Uniformity Coefficient (max.)	1.7
Reversible Swelling, Cl ⁻ → OH ⁻ (max.)	20 %
Specific Gravity	1.08
Shipping Weight (approx.)	640 - 690 g/L (40.0 - 43.1 lb/ft ³)
Temperature Limit	100 °C (212.0 °F) (Cl ⁻ form)
Temperature Limit	65 °C (149.0 °F) (OH ⁻ form)

Hydraulic Characteristics

PRESSURE DROP

The pressure drop across a bed of ion exchange resin depends on the particle size distribution, bed depth, and voids volume of the exchange material, as well as on the flow rate and viscosity of the influent solution. Factors affecting any of these parameters—such as the presence of particulate matter filtered out by the bed, abnormal compressibility of the resin, or the incomplete classification of the bed—will have an adverse effect, and result in an increased head loss. Depending on the quality of the influent water, the application and the design of the plant, service flow rates may vary from 10 to 40 BV/h.

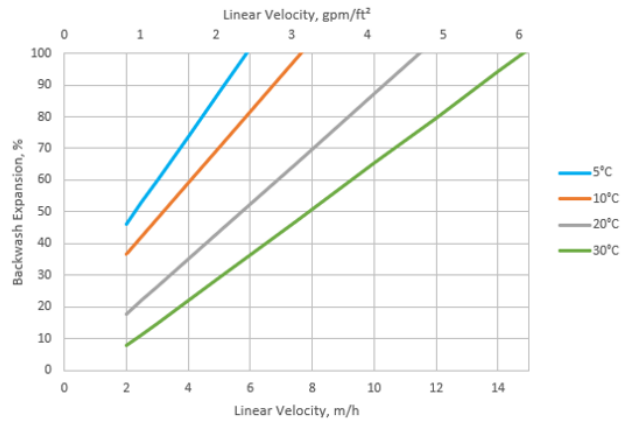
PRESSURE DROP ACROSS RESIN BED



BACKWASH

During up-flow backwash, the resin bed should be expanded in volume between 50 and 70% for at least 10 to 15 minutes. This operation will free particulate matter, clear the bed of bubbles and voids, and reclassify the resin particles ensuring minimum resistance to flow. When first putting into service, approximately 30 minutes of expansion is usually sufficient to properly classify the bed. It is important to note that bed expansion increases with flow rate and decreases with influent fluid temperature. Caution must be taken to avoid loss of resin through the top of the vessel by over expansion of the bed.

BACKWASH EXPANSION OF RESIN BED



Purolite, an Ecolab company, is a leading manufacturer of quality ion exchange, catalyst, adsorbent and specialty high-performance resins with global sales support.



We're ready to solve your process challenges.

For further information on Purolite products and services, visit www.purolite.com or contact us at the addresses below.

Americas
americas@purolite.com

Asia Pacific
asiapacific@purolite.com

EMEA
emea@purolite.com

The statements, technical information and recommendations contained herein are believed to be accurate as of the date hereof. Since the conditions and methods of use of the product and of the information referred to herein are beyond our control, Purolite expressly disclaims any and all liability as to any results obtained or arising from any use of the product or reliance on such information; NO WARRANTY OF FITNESS FOR ANY PARTICULAR PURPOSE, WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR ANY OTHER WARRANTY, EXPRESSED OR IMPLIED, IS MADE CONCERNING THE GOODS DESCRIBED OR THE INFORMATION PROVIDED HEREIN. The information provided herein relates only to the specific product designated and may not be applicable when such product is used in combination with other materials or in any process. Nothing contained herein constitutes a license to practice under any patent and it should not be construed as an inducement to infringe any patent and the user is advised to take appropriate steps to be sure that any proposed use of the product will not result in patent infringement.

PRODUCT DATA SHEET

Puromet™ MTS9140PF

Polystyrenic Macroporous, Thiourea
Chelating Resin, Uniform Particle
Size

PRINCIPAL APPLICATIONS

- Mercury Removal
- Platinum group metals Removal

ADVANTAGES

- Good thermal stability
- Good chemical stability
- Uniform particle size

SYSTEMS

- Non-Regenerable

TYPICAL PACKAGING

- 1 ft³ Sack
- 25 L Sack
- 5 ft³ Drum (Fiber)
- 1 m³ Supersack
- 42 ft³ Supersack

TYPICAL PHYSICAL & CHEMICAL CHARACTERISTICS:

Polymer Structure	Macroporous polystyrene crosslinked with divinylbenzene
Appearance	Spherical Beads
Functional Group	Thiourea
Total Capacity (min.)	1 eq/L (21.8 Kgr/ft³)
Moisture Retention	50 - 56 %
Mean Diameter	570 ± 50 µm
Uniformity Coefficient (max.)	1.3
Specific Gravity	1.12
Shipping Weight (approx.)	690 - 720 g/L (43.1 - 45.0 lb/ft³)
Temperature Limit	100 °C (212.0 °F)

Purolite, an Ecolab company, is a leading manufacturer of quality ion exchange, catalyst, adsorbent and specialty high-performance resins with global sales support.



We're ready to solve your process challenges.

For further information on Purolite products and services, visit www.purolite.com or contact us at the addresses below.

Americas
americas@purolite.com

Asia Pacific
asiapacific@purolite.com

EMEA
emea@purolite.com

The statements, technical information and recommendations contained herein are believed to be accurate as of the date hereof. Since the conditions and methods of use of the product and of the information referred to herein are beyond our control, Purolite expressly disclaims any and all liability as to any results obtained or arising from any use of the product or reliance on such information; NO WARRANTY OF FITNESS FOR ANY PARTICULAR PURPOSE, WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR ANY OTHER WARRANTY, EXPRESSED OR IMPLIED, IS MADE CONCERNING THE GOODS DESCRIBED OR THE INFORMATION PROVIDED HEREIN. The information provided herein relates only to the specific product designated and may not be applicable when such product is used in combination with other materials or in any process. Nothing contained herein constitutes a license to practice under any patent and it should not be construed as an inducement to infringe any patent and the user is advised to take appropriate steps to be sure that any proposed use of the product will not result in patent infringement.

PRODUCT DATA SHEET

Puromet™ MTS9100

Polyacrylic Macroporous, Amidoxime
Chelating Resin

PRINCIPAL APPLICATIONS

- Precious Metals Recovery
- Chromium III baths purification

TYPICAL PACKAGING

- 1 ft³ Sack
- 25 L Sack
- 5 ft³ Drum (Fiber)
- 1 m³ Supersack
- 42 ft³ Supersack

TYPICAL PHYSICAL & CHEMICAL CHARACTERISTICS:

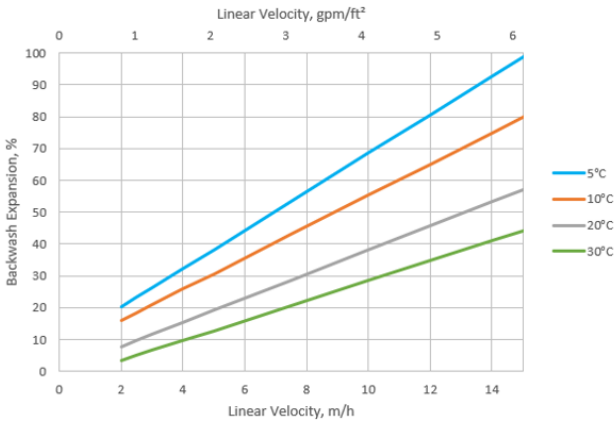
Polymer Structure	Polyacrylic crosslinked with divinylbenzene
Appearance	Spherical Beads
Functional Group	Amidoxime
Ionic Form	FB form
Copper Capacity (min.)	40 g/L
Moisture Retention	52 - 60 % (FB form)
Particle Size Range	300 - 1200 µm
< 300 µm (max.)	1 %
Uniformity Coefficient (max.)	1.7
Reversible Swelling, FB → Cl ⁻ (max.)	10 %
Specific Gravity	1.19
Shipping Weight (approx.)	740 - 790 g/L (46.2 - 49.4 lb/ft ³)

Hydraulic Characteristics

BACKWASH

A 20 BV downflow rinse is required before the vessel is put into service. This rinse can be done onsite or offsite pre-installation. Once the resin is put into service, backwashing is not permitted as this will lead to shortened bed life. This is a uniform grade resin with beads of similar size and will not require backwashing for classification / stratification before use. If it is determined, before startup, that air bubbles or particulate matter are trapped within the bed, then backwashing can be done. In that case, the resin bed should be expanded by 50-70% for 10-15 minutes. Please note that bed expansion increases with higher flow rate and lower water temperature. Avoid loss of resin through the top of the vessel by over expansion of the bed.

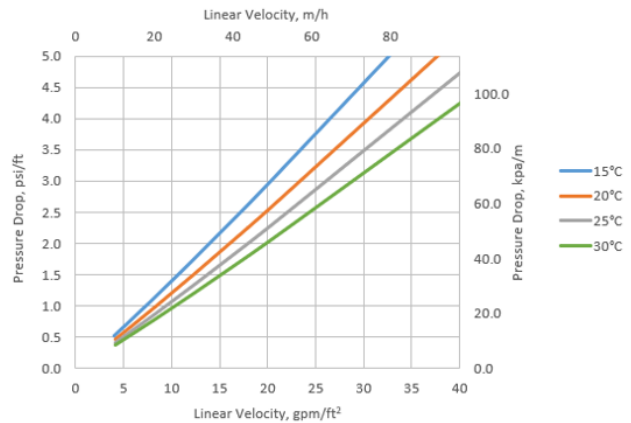
BACKWASH EXPANSION OF RESIN BED



PRESSURE DROP

The pressure drop across a bed of ion exchange resin depends on the particle size distribution, bed depth, and voids volume of the exchange material, as well as on the flow rate and viscosity of the influent solution. Factors affecting any of these parameters—such as the presence of particulate matter filtered out by the bed, abnormal compressibility of the resin, or the incomplete classification of the bed—will have an adverse effect, and result in an increased head loss. Depending on the quality of the influent water, the application and the design of the plant, service flow rates may vary from 10 to 40 BV/h.

PRESSURE DROP ACROSS RESIN BED



Purolite, an Ecolab company, is a leading manufacturer of quality ion exchange, catalyst, adsorbent and specialty high-performance resins with global sales support.



We're ready to solve your process challenges.

For further information on Purolite products and services, visit www.purolite.com or contact us at the addresses below.

Americas
americas@purolite.com

Asia Pacific
asiapacific@purolite.com

EMEA
emea@purolite.com

The statements, technical information and recommendations contained herein are believed to be accurate as of the date hereof. Since the conditions and methods of use of the product and of the information referred to herein are beyond our control, Purolite expressly disclaims any and all liability as to any results obtained or arising from any use of the product or reliance on such information; NO WARRANTY OF FITNESS FOR ANY PARTICULAR PURPOSE, WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR ANY OTHER WARRANTY, EXPRESSED OR IMPLIED, IS MADE CONCERNING THE GOODS DESCRIBED OR THE INFORMATION PROVIDED HEREIN. The information provided herein relates only to the specific product designated and may not be applicable when such product is used in combination with other materials or in any process. Nothing contained herein constitutes a license to practice under any patent and it should not be construed as an inducement to infringe any patent and the user is advised to take appropriate steps to be sure that any proposed use of the product will not result in patent infringement.

Lewatit® MonoPlus MP 600 is a strongly basic, macroporous anion exchange resin (type II) with beads of uniform size (monodisperse) based on a styrene-divinylbenzene copolymer, designed for all demineralization applications. The monodisperse beads have high chemical and osmotic stability. The extremely high monodispersity and very low fines content result in particularly low pressure losses compared with standard resins. Due to its special macroporous structure **Lewatit® MonoPlus MP 600** stands for effective adsorption and desorption of naturally occurring organic substances. Due to the excellent regeneration efficiency and high operating capacity **Lewatit® MonoPlus MP 600** is generally used for waters in which silica and carbon dioxide concentrations are moderate. For higher silica feeds, a type I anion exchange resin such as

Lewatit® MonoPlus MP 800 is recommended.

Lewatit® MonoPlus MP 600 is especially suitable for:

Demineralization of water for industrial steam generation operated with co-current or modern counter-current systems like e.g. Lewatit® WS System, Lewatit® Liftbed System or Lewatit® Rinsebed System

» polishing using the Lewatit® Multistep System in combination with **Lewatit® MonoPlus SP 112** or **Lewatit® MonoPlus SP 112 (H)**

Lewatit® MonoPlus MP 600 adds special features to the resin bed:

- » high flow rates during regeneration and loading
- » a good utilization of the total capacity
- » a low demand for rinse water
- » a homogeneous throughput of regenerants, water and solutions, resulting in a homogeneous operating zone
- » a virtually linear pressure drop gradient across the entire bed depth, allowing operation with higher bed depths

During the application of type II anion exchange resins in the regenerated form the strongly basic groups are gradually converted to weakly basic ones. This process is an inherent property of the functional groups and enhanced by:

- » elevated oxygen concentrations (e.g. downstream from a degassifier)
- » the presence of iron, manganese, copper, etc.
- » regeneration temperatures >25°C
- » operating temperatures >30°C

The special properties of this product can only be fully utilized if the technology and process used correspond to the current state-of-the-art. Further advice in this matter can be obtained from Lanxess, Business Unit Liquid Purification Technologies.

Common Description

Delivery form	Cl ⁻
Functional group	Quaternary ammonium Type 2
Matrix	Styrenic
Structure	Macroporous
Appearance	Beige, opaque

Specified Data

Uniformity coefficient		max.	1.1
Mean bead size	d50	mm	0.60 (+-0.05)
Total capacity (delivery form)		min. eq/L	1.1

Typical Physical and Chemical Properties

Bulk density for shipment	(+/- 5%)	g/L	630
Density		approx. g/mL	1.1
Water retention (delivery form)		approx. weight %	55-60
Volume change (Cl ⁻ -OH ⁻)		max. approx. %	12
Stability pH range			0-14
Storage time (after delivery)		max. years	2
Storage temperature range		°C	-20 - +40

Operation

Operating temperature		max. °C	30
Operating pH range	during exhaustion		0-12
Bed depth for single column		min. mm	800
Back wash bed expansion per m/h (20°C)		%	10
Specific pressure loss kPa*h/m ² (15°C)		kPa*h/m ² (15°C)	1
Max. pressure loss during operation		kPa	300
Specific flow rate		max. BV/h	60

Regeneration

NaOH regeneration	concentration	approx. wt. %	2-6
NaOH regeneration	quantity co-current	min. g/L resin	80
NaOH regeneration	quantity counter-current	min. g/L resin	40
Regeneration contact time		min. minutes	20
Slow rinse at regeneration flow rate		min. BV	2
Fast rinse at service flow rate		min. BV	2

This document contains important information and must be read in its entirety.

Additional Information & Regulations

Safety precautions

Strong oxidants, e.g. nitric acid, can cause violent reactions if they come into contact with ion exchange resins.

Toxicity

The safety data sheet must be observed. It contains additional data on product description, transport, storage, handling, safety and ecology.

Disposal

In the European Community ion exchange resins have to be disposed, according to the European waste nomenclature which can be accessed on the internet-site of the European Union.

Storage

It is recommended to store ion exchange resins at temperatures above the freezing point of water under roof in dry conditions without exposure to direct sunlight. If resin should become frozen, it should not be mechanically handled and left to thaw out gradually at ambient temperature. It must be completely thawed before handling or use. No attempt should be made to accelerate the thawing process.

Packaging

The experience has shown that the packaging stability for reliable resin containment is limited to 24 months under the storage conditions described above. It is therefore recommended to use the product within this time frame; otherwise the packaging condition should be checked regularly.

This information and our technical advice – whether verbal, in writing or by way of trials – are given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. Our advice does not release you from the obligation to check its validity and to test our products as to their suitability for the intended processes and uses. The application, use and processing of our products and the products manufactured by you on the basis of our technical advice are beyond our control and, therefore, entirely your own responsibility. Our products are sold in accordance with the current version of our General Conditions of Sale and Delivery.

LANXESS Deutschland GmbH
Liquid Purification Technologies
Kennedyplatz 1
50569 Koeln
Germany

+49-221-8885-0
lewatit@lanxess.com

www.lanxess.com
www.lpt.lanxess.com

This document contains important information
and must be read in its entirety.

Lewatit® MonoPlus TP 214 is a macroporous resin with chelating thiourea groups designed for the selective removal of mercury, precious metals of the platinum group, gold and silver.

Cations are removed from neutral solutions in the following order (decreasing affinity):

$\text{Hg}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Au}^{+3} > \text{Pt}^{2+/4+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+/4+} > \text{Bi}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

The monodisperse, uniform sized beads of **Lewatit® MonoPlus TP 214** are mechanically and osmotically more stable than ion exchange beds with a heterodisperse bead size distribution. Additionally they offer superior kinetic behavior which leads to faster uptake of cations and a better utilization of capacity (up to 100 gHg/L of resin). Also it offers a remarkable low leakage according to the process conditions (low ppb range). Due to its excellent affinity and adsorption capacity **Lewatit® MonoPlus TP 214** is especially suitable for:

- the removal of mercury (Hg) in flue gas scrubbing processes
- fine polishing of brine fed to chloralkali membrane cells in plants using mercury process and within conversion to membrane process
- the removal of mercury from ground water
- metal separation and recovery in hydrometallurgy, e.g. for gold (Au), silver (Ag) and platinum metals (Pt, Pd, Ru, Rh)
- the recovery of platinum group metals from rinse water and exhausted process solutions
- recovery of palladium catalysts from organic process streams

A significant benefit is the resins odorless property which allows safe filling of filters.

The regeneration of **Lewatit® MonoPlus TP 214** is not possible with usually applied regenerant solutions. Incineration of resin is recommended either in order to recover precious metals or to dispose of mercury in accordance with the local regulations.

The special properties of this product can only be fully utilized if the technology and process used correspond to the current state-of-the-art. Further advice in this matter can be obtained from Lanxess, Business Unit Liquid Purification Technologies.

Common Description

Functional group	Thiourea
Matrix	Styrenic
Structure	Macroporous
Appearance	Beige, opaque

Specified Data

Uniformity coefficient		max.	1.1
Mean bead size	d50	mm	0.55 (+/- 0.05)
Silver capacity (delivery form)		min. g/L	110

Typical Physical and Chemical Properties

Bulk density for shipment	(+/- 5%)	g/L	680
Density		approx. g/mL	1.1
Water retention (delivery form)		approx. weight %	54-60
Stability pH range			0-14
Stability temperature range		°C	1-80
Storage temperature range		°C	-20 - +40

Operation

Operating temperature		max. °C	80
Bed depth for single column		min. mm	1000
Back wash bed expansion per m/h (20°C)		%	7
Specific pressure loss kPa*h/m ² (15°C)		kPa*h/m ² (15°C)	1.1
Max. pressure loss during operation		kPa	250
Specific flow rate		max. BV/h	5-20
Freeboard	during backwash	min. vol. %	80

This document contains important information and must be read in its entirety.

Additional Information & Regulations

Safety precautions

Strong oxidants, e.g. nitric acid, can cause violent reactions if they come into contact with ion exchange resins.

Toxicity

The safety data sheet must be observed. It contains additional data on product description, transport, storage, handling, safety and ecology.

Disposal

In the European Community ion exchange resins have to be disposed, according to the European waste nomenclature which can be accessed on the internet-site of the European Union.

Storage

It is recommended to store ion exchange resins at temperatures above the freezing point of water under roof in dry conditions without exposure to direct sunlight. If resin should become frozen, it should not be mechanically handled and left to thaw out gradually at ambient temperature. It must be completely thawed before handling or use. No attempt should be made to accelerate the thawing process.

Packaging

The experience has shown that the packaging stability for reliable resin containment is limited to 24 months under the storage conditions described above. It is therefore recommended to use the product within this time frame; otherwise the packaging condition should be checked regularly.

This information and our technical advice – whether verbal, in writing or by way of trials – are given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. Our advice does not release you from the obligation to check its validity and to test our products as to their suitability for the intended processes and uses. The application, use and processing of our products and the products manufactured by you on the basis of our technical advice are beyond our control and, therefore, entirely your own responsibility. Our products are sold in accordance with the current version of our General Conditions of Sale and Delivery.

LANXESS Deutschland GmbH
Liquid Purification Technologies
Kennedyplatz 1
50569 Koeln
Germany

+49-221-8885-0
lewatit@lanxess.com

www.lanxess.com
www.lpt.lanxess.com

This document contains important information
and must be read in its entirety.

Lewatit® K 6362 is a strongly basic (type I), gel-type resin based on a styrene-divinylbenzene copolymer with a very narrow bead size distribution (monodisperse grade). Compared to conventional heterodisperse resins it offers better kinetics along with improved mechanical and osmotic stabilities.

In its delivered chloride form, **Lewatit® K 6362** can be used in the following applications:

- Recovery of precious metal cyano and chloro complexes from waste water or process streams
- Removal of anionic heavy metal complexes from hydrochloric acid
- Recovery of uranium from both carbonate and sulfuric acid leach solutions

In its OH form **Lewatit® K 6362** is particularly suitable for:

- The removal of mercaptane sulfur from hydrocarbon streams
- Catalysis of organic reactions of small polar molecules in the temperature range from 30 to 60 °C

The special properties of this product can only be fully utilized if the technology and process used correspond to the current state-of-the-art. Further advice in this matter can be obtained from Lanxess, Business Unit Liquid Purification Technologies.

Common Description

Delivery form	Cl ⁻
Functional group	Quaternary ammonium salt, type 1
Matrix	Styrenic
Structure	Gel
Appearance	Light yellow, translucent

Specified Data

Uniformity coefficient		max.	1.1
Mean bead size	d50	mm	0.62 (+-0.05)
Total capacity (delivery form)		min. eq/L	1.3

Typical Physical and Chemical Properties

Bulk density for shipment	(+/- 5%)	g/L	690
Density		approx. g/mL	1.08
Water retention (delivery form)		approx. weight %	48-55
Volume change (Cl ⁻ -OH ⁻)		max. approx. %	22
Stability pH range			0-14
Storage temperature range		°C	-20 - +40

Operation

Operating temperature		max. °C	70
Operating pH range	during exhaustion		0-12
Bed depth for single column		min. mm	1000
Back wash bed expansion per m/h (20°C)		%	11
Specific pressure loss kPa*h/m ² (15°C)		kPa*h/m ² (15°C)	1.0
Max. pressure loss during operation		kPa	250

This document contains important information and must be read in its entirety.

Additional Information & Regulations

Safety precautions

Strong oxidants, e.g. nitric acid, can cause violent reactions if they come into contact with ion exchange resins.

Toxicity

The safety data sheet must be observed. It contains additional data on product description, transport, storage, handling, safety and ecology.

Disposal

In the European Community ion exchange resins have to be disposed, according to the European waste nomenclature which can be accessed on the internet-site of the European Union.

Storage

It is recommended to store ion exchange resins at temperatures above the freezing point of water under roof in dry conditions without exposure to direct sunlight. If resin should become frozen, it should not be mechanically handled and left to thaw out gradually at ambient temperature. It must be completely thawed before handling or use. No attempt should be made to accelerate the thawing process.

Packaging

The experience has shown that the packaging stability for reliable resin containment is limited to 24 months under the storage conditions described above. It is therefore recommended to use the product within this time frame; otherwise the packaging condition should be checked regularly.

This information and our technical advice – whether verbal, in writing or by way of trials – are given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. Our advice does not release you from the obligation to check its validity and to test our products as to their suitability for the intended processes and uses. The application, use and processing of our products and the products manufactured by you on the basis of our technical advice are beyond our control and, therefore, entirely your own responsibility. Our products are sold in accordance with the current version of our General Conditions of Sale and Delivery.

LANXESS Deutschland GmbH
Liquid Purification Technologies
Kennedyplatz 1
50569 Koeln
Germany

+49-221-8885-0
lewatit@lanxess.com

www.lanxess.com
www.lpt.lanxess.com

This document contains important information
and must be read in its entirety.

Product Data Sheet

DIAION™ CR20

DIAION™ CR20 is a polyamine type chelating resin. It has a high selectivity for divalent metal ions, especially transition metal elements, than monovalents. It is recommended for chemical process separations, and metals removal and recovery from wastewater.

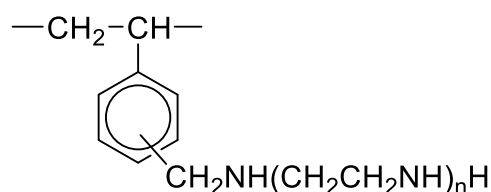
The Selectivity of DIAION™ CR20 toward metal ions :

$\text{Hg}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Mn}^{2+}$

Product

Grade Name	DIAION™ CR20
Type	Chelating Resin
Matrix	Styrene-DVB, Highly Porous

Chemical Structure



Functional Group	Polyamine
Ionic Form	Free Base

Specification

Whole Bead Count	-	95 min.
Cu Adsorption Capacity	mmol/mL	0.4 min.
Water Content	%	50 - 60
Particle Size Distribution on 1180 μm	%	5 max.
Particle Size Distribution thr. 300 μm	%	1 max.
Effective Size	mm	0.40 min.
Uniformity Coefficient	-	1.6 max.

Typical Properties

Shipping Density	g/L	640
Mean Particle Size	μm	570
Particle Density	g/mL	1.05
Total Swelling (FB to Cl ⁻)	%	10

Recommended Operating Conditions

Maximum Operating Temperature	°C	100
Effective pH Range		4* - 10**
Minimum Bed Depth	mm	800
Service Flow Rate	BV/h	10 - 30
Regenerant		HCl
Regenerant Concentration	%	HCl 4 - 10
Regenerant Level	g/L	100 - 200
Regenerant Flow Rate	BV/h	2 - 10
Total Rinse Requirement	BV	10 - 20

1 BV(Bed Volume)=1 m³/m³-resin

*Some metal ions can be slightly adsorbed at a pH lower than 4.

**In an alkaline solutions, ions may be precipitated as hydroxides.

Hydraulic Characteristics

The approximate pressure drop at various temperatures and flow rates for each meter of bed depth of DIAION™ CR20 resin in normal down flow operation is shown in the graphs below.

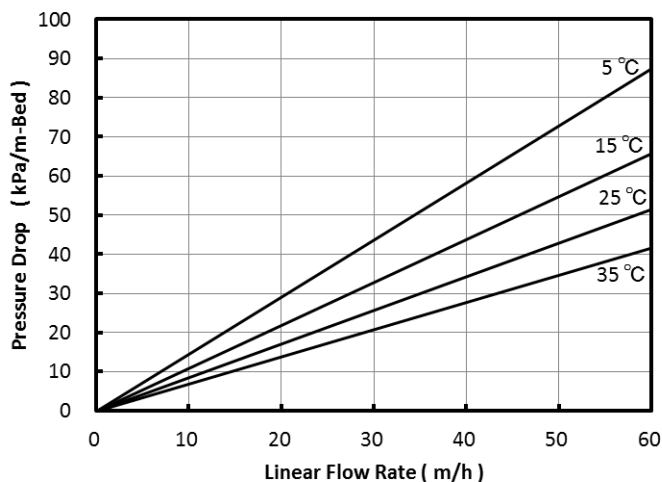


Fig. 1 Pressure Drop of CR20

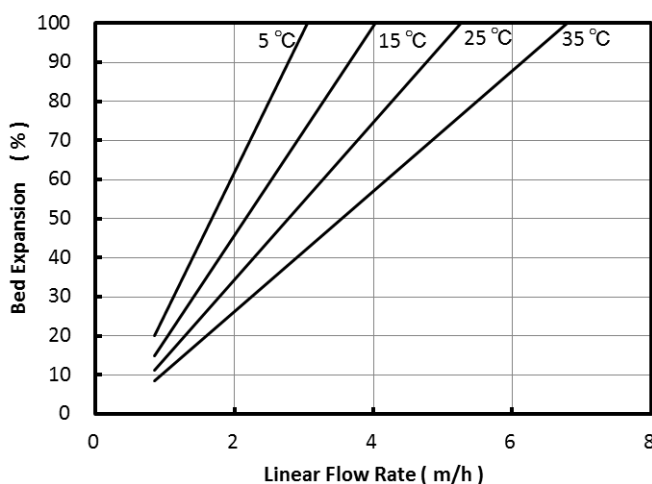


Fig. 2 Bed Expansion of CR20

Notice

DIAION™ is a registered trademark of Mitsubishi Chemical Corporation. The information contained herein is believed to be true and accurate, but all data, recommendations and suggestions are provided without guarantee, since the conditions of use are beyond our control and can affect the performance and properties of our products. The user is solely responsible for confirming that our product is suitable for the intended end use, and for compliance with all legal regulations and patents. Other than compliance with published Mitsubishi Chemical Corporation specifications agreed to pursuant to a signed writing during the warranty period, and except as required by law, MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION AND ITS AFFILIATES MAKE NO WARRANTIES, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, OR ANY WARRANTY ARISING OUT OF A COURSE OF DEALING, CUSTOM OR USAGE OF TRADE. If a product is found to be defective during the warranty period, user's sole remedy and our sole obligation is, at our option, replacement of the affected product or refund of the purchase price. Except as required by law, we are not liable for any damage, harm or loss resulting from our product, whether direct, indirect, consequential, incidental or special, and irrespective of legal theory asserted, including strict liability, contract, warranty, or negligence.




**Politechnika
Śląska**

ROZPRAWA DOKTORSKA

„Badania nad zastosowaniem metod sorpcyjnych
w technologii odzysku i rozdziału metali szlachetnych”

ZAŁĄCZNIK 3

UKD 661.183.12:543.053

 POLSKI KOMITET NORMALIZACJI, MIAR I JAKOŚCI	P O L S K A N O R M A	
	Jonity Metody badań Przygotowywanie próbek	
	PN-90 C-04860/03	
	Grupa katalogowa 1099	
Ion exchange resins Testing methods Samples preparation	Echangeurs d'ions Méthodes des essais Préparation pour le test des essais d'échangeurs d'ions.	Иониты Методы исследований Подготовка к испытанию

1. Przedmiot normy. Przedmiotem niniejszego arkusza normy jest przygotowanie próbek jonitów do badań.

2. Zakres przygotowania próbek. Przygotowanie polega na usunięciu z próbek jonitów zanieczyszczeń mechanicznych i organicznych oraz na doprowadzeniu próbek kationitów do formy sodowej, a anionitów do formy chlorkowej.

3. Odczynniki i roztwory. Do przygotowania roztworów i w całym przebiegu przygotowania jonitów do badań, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki czyste (cz.) oraz wodę o przewodności elektrolitycznej właściwej nie przekraczającej $1,5 \mu\text{S}/\text{cm}$.

a) Chlorek sodowy, roztwór o stężeniu ρ (NaCl) = 100 g/l.

b) Chlorek sodowy, roztwór o stężeniu ρ (NaCl) = 240 g/l.

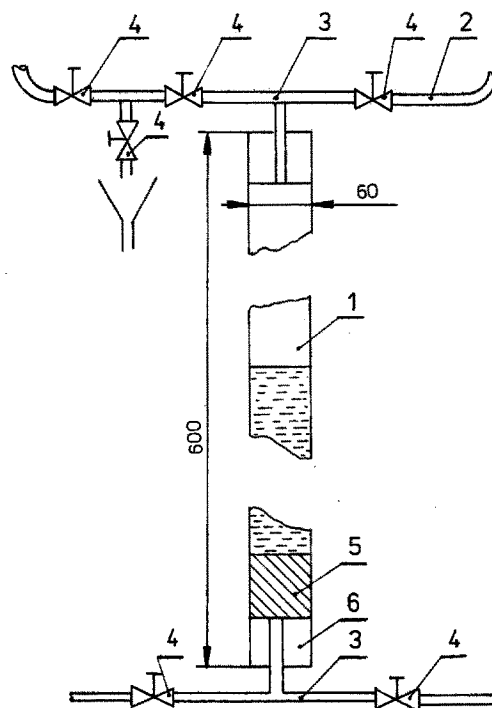
c) Kwas solny, roztwór (1+4) otrzymany w ten sposób, że 100 ml HCl o gęstości 1,18 g/ml wlewa się ostrożnie do 400 ml wody, ciągle mieszając.

d) Wodorotlenek sodowy, roztwór o $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$.

4. Aparatura. Zestaw do przygotowania jonitów do badań — wg rysunku.

5. Wstępne przygotowanie próbki. Próbkę jonitu pobranego zgodnie z PN-90/C-04860/02 należy w całości przenieść, stosując wodę, do naczynia szklanego (np. zlewki), tak aby poziom wody znajdował się 1 cm powyżej poziomu jonitu. W przypadku dostarczenia suchej próbki jonitu należy pobrać próbkę objętości 500 ml, zalać wodą tak, aby poziom wody znajdował się 1 cm powyżej jonitu i pozostawić jonit w naczyniu na 24 h, okresowo mieszając. Jonit starannie wymieszać i odmierzyć cylindrem pomiarowym próbkę objętości 500 ml.

Napełnić kolumnę do wstępnego przygotowania jonitu do połowy, wodą.



1 — kolumna z chemoodpornego tworzywa sztucznego lub szklana przezroczysta, 2 — wąż elastyczny, 3 — trójnik, 4 — ściskacz śrubowy lub inny zawór chemoodporny, 5 — warstwa chemoodporna zabezpieczająca przed wyciekami jonitu, np. siatka z tworzyw sztucznych, spiek ceramiczny, kuleczki szklane itp. 6 — korek gumowy

Próbkę z cylindra należy przenieść w całości do kolumny.

W przypadku gdy jest to próbka jonitu mieszane-go, należy go rozdzielić. W tym celu należy usunąć wodę z kolumny przez powolne wprowadzenie od dołu roztworu chlorku sodowego wg 3a). Po usunięciu wody

Zgłoszona przez Ministerstwo Przemysłu
 Ustanowiona przez Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości dnia 18 grudnia 1990 r.
 jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1991 r.
 (Dz. Norm. i Miar nr 2/1991, poz. 4)
 Przedruk dozwolony tylko za zgodą Polskiego Komitetu Normalizacji, Miar i Jakości

zwiększyć natężenie przepływu objętości chlorku sodowego tak, aby nastąpił rozdział jonitów i zawieszony wyżej jonit został oddzielony od jonitu cięższego.

Jonit lżejszy ostrożnie przenieść, np. przez odlewanie, do osobnego naczynia, tak aby nie usunąć z kolumny jonitu cięższego. Po usunięciu z kolumny jonitu lżejszego zakończyć podawanie roztworu chlorku sodowego.

Dopuszcza się niepełne rozdzielanie jonitów w próbce, lecz wysokość warstwy nie rozdzielonego jonitu nie może przekraczać 3 mm.

W przypadku gdy warunek ten nie jest spełniony, rozdział należy powtórzyć, stosując roztwór chlorku sodowego wg 3b).

Próbki jonitów po rozdzielaniu powinny mieć objętość po 500 ml, z tolerancją 1%.

6. Usuwanie zanieczyszczeń mechanicznych. Do kolumny z jonitem przygotowanym wg p. 5 doprowadzić wodę od dołu, stosując przepływ objętości tak, aby uzyskać 50% ekspansję złoża.

Jonit płukać do uzyskania klarownego wycieku, nie krócej jednak niż 10 min. Pozostawić jonit do swobodnego opadnięcia, a następnie obniżyć poziom wody w kolumnie do wysokości 2 ÷ 3 cm ponad poziom jonitu.

W przypadku zaobserwowania w górnej części warstwy jonitu obecności zanieczyszczeń usunąć je mechanicznie. Jeżeli zanieczyszczenia mechaniczne zgromadzą się w dolnej części kolumny, zlewarować tylko czystą warstwę jonitu, oczyścić kolumnę i ponownie przenieść odprowadzony jonit do kolumny.

7. Usuwanie zanieczyszczeń organicznych. Przez złożę jonitu, z którego zostały usunięte zanieczyszczenia mechaniczne wg p. 6 przepuścić od góry do dołu roztwór chlorku sodowego wg 3a) w ilości odpowiadającej ośmiu objętościom jonitu zawartego w kolumnie z takim przepływem objętości, aby czas tego zabiegu wyniósł 1 h. Przepływ roztworu musi być stabilny. Następnie płukać jonit od dołu kolumny wodą w ciągu 10 min, przy przepływie objętości wystarczającym do utrzymania 50% ekspansji złoża.

Pozostawić złożę do opadnięcia, następnie obniżyć poziom wody w kolumnie do wysokości 2 ÷ 3 cm nad poziom jonitu.

8. Regeneracja jonitu. Jonit przygotowany wg p. 7 należy zregenerować. Regenerację kationitu należy przeprowadzić kwasem solnym wg 3c), natomiast regenerację anionitu roztworem wodorotlenku sodowego wg 3d).

Roztwór regenerujący w ilości ośmiu objętości próbki jonitu należy dozować od góry do dołu w ciągu 1 h. Przepływ roztworu regenerującego musi być stabilny.

Po przepuszczeniu roztworu regenerującego i obniżeniu lustra cieczy do poziomu 2 ÷ 3 cm nad poziom złoża przepłukać jonit wodą w ilości równej czterokrotnej objętości w stosunku do objętości próbki z takim samym przepływem objętości, jak dla roztworu regenerującego.

9. Przeprowadzenie kationitów do formy sodowej i anionitów do formy chlorkowej. Jonit należy przeprowadzić do odpowiedniej formy w następujący sposób:

— w przypadku kationitu przepuścić przez jonit od góry do dołu roztwór wodorotlenku sodowego wg 3d), w objętości czterokrotnej w stosunku do objętości próbki jonitu w ciągu 30 min; przepływ roztworu wodorotlenku sodowego powinien być stabilny;

— w przypadku anionitu przepuścić przez jonit od góry do dołu roztwór kwasu solnego wg 3c), w objętości ośmiokrotnej w stosunku do objętości próbki jonitu, w ciągu 1 h; przepływ roztworu kwasu solnego powinien być stabilny.

Po przepuszczeniu roztworów wg 3c) lub 3d) i obniżeniu lustra cieczy do poziomu 2 ÷ 3 cm nad poziom złoża przepłukać jonit od góry do dołu wodą o objętości równej objętości próbki z takim samym przepływem objętości jak dla roztworów regenerujących. Następnie zwiększyć przepływ objętości wody płuczacej do 100 ml/min i płukać jonit przez 15 min. Po tym czasie oznaczyć w wycieku, wg PN-90/C-04540/03:

- z kationitu zasadowość mineralną,
- z anionitu kwasowość mineralną.

Płukanie należy kontynuować do momentu, aż z wycieku z kationitu wartość zasadowości mineralnej, a z anionitu wartość kwasowości mineralnej będzie nie większa niż 0,05 mmol/l.

Jonit z kolumny przenieść do czystej, o szerokiej szyjce, butelki pojemności 1 l ze szczelnym zamknięciem.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Energetyki, Warszawa.

2. Normy związane
PN-90/C-04540/03 Woda i ścieki. Badania wartości pH, kwasowości i zasadowości. Oznaczanie kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej metodą miareczkową wobec wskaźnika

PN-90/C-04860/02 Jonity. Metody badań. Pobieranie próbek


3. Normy zagraniczne
ZSRR ГОСТ 10896-78 Иониты. Подготовка к испытанию

Niemcy TGL 22427/03 Prüfung roh Kunstharz — Ionenaustauschern: Probenvorbereitung

4. Autor projektu normy — mgr inż. Małgorzata Iwanicka — Zakłady Pomiarowo-Badawcze Energetyki ENERGOPOMIAR, Gliwice.

5. Deskryptory: 0826197 — wymiana jonowa, 0035099 — metody badań, 0512630 — przygotowanie próbek do badań.

UKD 541.183.12:543.24

 POLSKI KOMITET NORMALIZACJI, MIAR I JAKOŚCI	POLSKA NORMA		PN-91
	Jonity Metody badań Oznaczanie składu granulometrycznego (analiza sitowa)		C-04860/05
			Grupa katalogowa 1099
Ion exchange resins Testing methods Determination of granulometric composition (mesh analysis)	Echangeurs d'ions Méthodes des essais Dosage de la composition granulaire (analyses de tamis)	Иониты Методы исследования Определение гранулометрического состава (анализ рассева)	

1. Przedmiot arkusza normy. Przedmiotem niniejszego arkusza normy jest oznaczanie składu granulometrycznego (analiza sitowa) jonitu.

2. Zakres stosowania normy. Metodę należy stosować do wszystkich rodzajów jonitów eksploatowanych i nieeksploatowanych.

Norma nie dotyczy badań jonitów ciekłych i pylistych.

3. Zasada metody. Metoda polega na oznaczaniu objętości poszczególnych frakcji jonitu, rozdzielonych w stanie mokrym przy użyciu sit.

4. Odczynniki i roztwory. Woda zdemineralizowana o przewodności elektrolitycznej właściwej, oznaczonej wg PN-77/C-04542, nie większej niż $1,0 \mu\text{S}/\text{cm}$, zwana w dalszej treści arkusza normy wodą.

5. Aparatura i przyrządy

a) Cylindry pomiarowe pojemności 10, 25, 50 i 100 ml.

b) Pędzel z miękkiego włosa.

c) Komplet sit laboratoryjnych o prześwicie oczek: 0,25, 0,385, 0,60, 0,75, 1,02 i 1,5 mm.

d) Zlewki pojemności 250 ml.

6. Przygotowanie próbki do badań. Próbkę jonitu pobraną zgodnie z PN-90/C-04860/02 przygotować zgodnie z PN-90/C-04860/03.

7. Wykonanie oznaczania. Do cylindra pomiarowego wprowadzić za pomocą wody dokładnie mieszając, próbkę 100 ml jonitu przygotowanego wg p. 6, pozostawiając nad warstwą jonitu około 1 ml wody. Próbkę jonitu pozostawić do odstania na kilka minut, lekko

obstukując cylinder i w razie potrzeby uzupełnić warstwę jonitu do objętości 100 ml.

Sita wg p. 5 c) zestawić w kolumnę wg wzrastającego prześwitu oczek, tj. począwszy od dolnego sita o prześwicie oczek 0,25 mm. Odmierzoną objętość jonitu przenieść ilościowo za pomocą wody na górne sito zestawu, a następnie całość przesiewać stosując łagodny strumień wody do całkowitego rozdzielenia poszczególnych frakcji na poszczególnych sitach. Każdą z frakcji spłukać strumieniem wody do oddzielnych zlewek, a następnie w zależności od objętości frakcji, przenieść do odpowiedniego cylindra pomiarowego. Czastki jonitu zatrzymane w oczkach sita należy pozostawić do wyschnięcia, zebrać i dołączyć do danej frakcji. Próbki jonitu przeniesione do cylindrów pozostawić do odstania i zmierzyć ich objętość.

8. Obliczanie wyników oznaczania. Udział objętościowy poszczególnych frakcji jonitu (x_i) w procentach objętościowych należy obliczyć wg wzoru

$$x_i = \frac{a_i \cdot 100}{a_1 + \dots + a_n}$$

w którym:

$a_1 \dots a_n$ — objętości odpowiednich frakcji jonitu, ml.

9. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległe wykonanych oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż o 2% wyniku mniejszego.

KONIEC

Informacje dodatkowe

Zgłoszona przez Ministerstwo Przemysłu i Handlu
 Ustanowiona przez Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości dnia 31 grudnia 1991 r.
 jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1992 r.
 (Dz. Norm. i Miar nr 4/1992, poz. 10)
 Przedruk dozwolony tylko za zgodą Polskiego Komitetu Normalizacji, Miar i Jakości

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Energetyki, Warszawa.

2. Normy związane

PN-77/C-04542 Woda i ścieki. Oznaczanie przewodności elektrolitycznej właściwej

PN-90/C-04860/02 Jonity. Metody badań. Pobieranie próbek

PN-90/C-04860/03 Jonity. Metody badań. Przygotowanie próbek

3. Normy międzynarodowe i zagraniczne

Niemcy DIN 56403 Prüfung von Ionenaustauschern. Bestimmung der Totalen Kapazität von Kationenaustauschern


TGL 22427/05 Prüfung von Kunstharz-Jonenaustauschern für technische Zwecke Bestimmung der Kornverteilung

USA ASTM D 2187-82 Standard test. Methods for physical and chemical properties of particulate ion-exchange resins

4. Autorzy projektu normy — mgr inż. Krzysztof Książek, inż. Antoni Litwinowicz — Zakłady Pomiarowo-Badawcze Energetyki ENERGOPOMIAR, Gliwice.

5. Deskryptory: 0826197 — wymiana jonowa, 0035099 — metody badań, 0276372 — oznaczanie, 0058491 — analiza sitowa.

UKD 661.183.12.001.4

 POLSKI KOMITET NORMALIZACJI, MIAR I JAKOŚCI	POLSKA NORMA	
	Jonity Metody badań Oznaczanie wilgotności	
	PN-93 C-04860/06	
Ion exchange resins Testing methods Determination of humidity		Echangeurs d'ions Méthodes d'essais Détermination d'humidité
		Иониты Методы исследования Метод определения влаги
		Grupa katalogowa 1099

1. Przedmiot arkusza normy. Przedmiotem niniejszego arkusza jest metoda oznaczania zawartości wody zarówno w eksploatowanych, jak i nie eksploatowanych w jonitach.

Norma nie dotyczy jonitów ciekłych oraz pylistych.

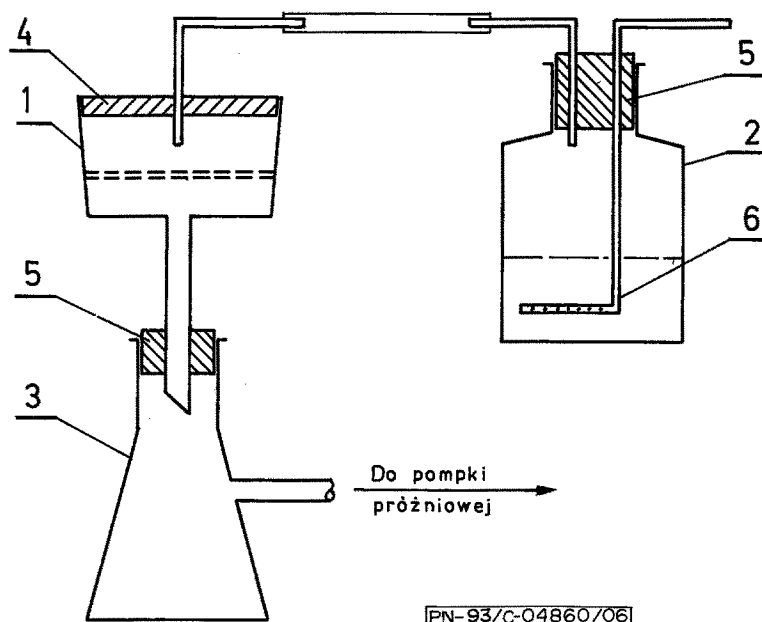
2. Zasada metody. Metoda polega na określeniu różnicy wagowej pomiędzy jonitem wilgotnym a wysuszonym w temperaturze 105°C (kationity) i 70°C (anionity).

3. Odczynniki. Podczas badań należy stosować wodę zdemineralizowaną o przewodności elektrolitycznej

właściwej nie większej niż 1,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, zwaną w dalszej części normy wodą.

4. Aparatura, przyrządy i materiały

- Pompka próżniowa wytwarzająca podciśnienie rzędu $5 \pm 0,5$ kPa,
- Lejek Büchnera.
- Naczynko wagowe pojemności 20 ml.
- Butla szklana pojemności 5 l.
- Suszarka laboratoryjna umożliwiająca utrzymywanie temperatury 70°C i 105°C.
- Ekzykator wypełniony żelazem krzemionkowym.
- Zestaw do nawilżania próbki wg rysunku.
- Bibuła do sączenia średnia



PN-93/C-04860/06

Zestaw do nawilżania próbek

1 — Lejek Büchnera, 2 — Butla szklana do nawilżania powietrza, 3 — Kolba stożkowa z tubusem bocznym, 4 — Szczelna pokrywa, 5 — Korek gumowy, 6 — Bełkotka szklana.

Zgłoszona przez Ministerstwo Przemysłu i Handlu
 Ustanowiona przez Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości dnia 30 czerwca 1993 r.
 jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1994 r.
 (Dz. Norm. i Miar nr 9/1993, poz. 21)
 Przedruk dozwolony tylko za zgodą Polskiego Komitetu Normalizacji, Miar i Jakości

5. Przygotowywanie próbek do badań. Próbkę jonitu przygotowanego wg PN-90/C-04860/03 umieścić na bibule do sączenia w lejku Büchnera i odsączyć pod próżnią wodę przy ciśnieniu $5 \pm 0,5$ kPa. Przykryć lejek szczelną pokrywą z króćcem wlotowym dla wilgotnego powietrza i nawilżyć próbkę przepuszczając przez nią wilgotne powietrze przez 10 min przy ciśnieniu $5 \pm 0,5$ kPa.

6. Wykonanie oznaczania. W naczynku wagowym odważyć z dokładnością do 0,001 g próbkę $3 \div 5$ g przygotowaną wg p. 5 i suszyć przez 16 h w temperaturze odpowiednio 105°C (kationit) i 70°C (anionit).

Wysuszony jonit pozostawić przez 20 min w ekssikatorze, a następnie zważyć z dokładnością do 0,001 g.

7. Obliczanie wyników. Wilgotność jonitu (Z_w), w % (m/m) obliczyć wg wzoru

$$Z_w = \frac{a - b}{a} \cdot 100$$

w którym:

- a — masa jonitu nawilżonego, g,
- b — masa jonitu wysuszonego, g.

8. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż o 2% wyniku mniejszego.

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Energetyki, Warszawa.

2. Normy związane

PN-90/C-04860/03 Jonity. Metody badań. Przygotowywanie próbek

3. Normy zagraniczne

USA ASTM D2187-82 Standard test methods for physical and chemical properties of particulate ion-exchange resins. Method B. Water retention capacity

Niemcy DIN 54408 Prüfung von Ionen-austauschern. Bestimmung der Schuttdichte (Litergewicht), der Gleichgewichtsfeuchte (Quellwasser) und der Trockensubstanz

Niemcy TGL 22427 Blatt 7 Prüfung von Kunstharz — Ionen-austauschern für technische Zwecke. Bestimmung des Wassergehaltes

Niemcy TGL 22427 Blatt 21 Prüfung von Kunstharz — Ionen-austauschern für technische Zwecke. Bestimmung des Wassergehaltes von schwach basischen Anionenaustauschern

4. Wykaz arkuszy normy

PN-90/C-04860/01 Jonity. Metody badań. Postanowienia ogólne

PN-90/C-04860/02 Jonity. Metody badań. Pobieranie próbek

PN-90/C-04860/03 Jonity. Metody badań. Przygotowywanie próbek

PN-90/C-04860/04 Jonity. Metody badań. Kolumny jonitowe do oznaczania zdolności wymiennych jonitów w warunkach dynamicznych

PN-91/C-04860/05 Jonity. Metody badań. Oznaczanie składu granulometrycznego (analiza sitowa)

PN-93/C-04860/06 Jonity. Metody badań. Oznaczanie wilgotności

PN- /C-04860/07 Jonity. Metody badań. Oznaczanie zawartości popiołu

PN- /C-04860/08 Jonity. Metody badań. Oznaczanie zawartości żelaza i krzemionki w popiole

PN- /C-04860/09 Jonity. Metody badań. Oznaczanie odporności na zderzenia osmotyczne

PN-91/C-04860/10 Jonity. Metody badań. Oznaczanie całkowitej, silnie i słabo kwasowej zdolności wymiennej kationitów

PN-91/C-04860/11 Jonity. Metody badań. Oznaczanie całkowitej, silnie i słabo zasadowej zdolności wymiennej anionitów

PN-91/C-04860/12 Jonity. Metody badań. Oznaczanie użytkowej zdolności wymiennej kationitów w wymianie wodorowej

PN-93/C-04860/13 Jonity. Metody badań. Oznaczanie użytkowej zdolności wymiennej kationitów w wymianie sodowej

PN-93/C-04860/14 Jonity. Metody badań. Oznaczanie użytkowej zdolności wymiennej anionitów

PN-93/C-04860/15 Jonity. Metody badań. Oznaczanie gęstości

PN- /C-04860/16 Jonity. Metody badań. Oznaczanie wytrzymałości mechanicznej

PN- /C-04860/17 Jonity. Metody badań. Oznaczanie zawartości chlorków

PN- /C-04860/18 Jonity. Metody badań. Oznaczanie kwasowości wyciągu wodnego


PN- /C-04860/19 Jonity. Metody badań. Oznaczanie odporności radiacyjnej

PN- /C-04860/20 Jonity. Metody badań. Analiza mikroskopowa

5. Autorzy projektu normy: inż. Antoni Litwinowicz, mgr inż. Małgorzata Iwanicka — Zakłady Pomiarowo-Badawcze Energetyki (ENERGOPOMIAR) Spółka z.o.o. Gliwice.

6. Deskryptory: 0000000 — jonity, 0826197 — wymiana jonowa, 0035099 — metody badań, 0276372 — oznaczanie, 0355220 — wilgotność, 0339347 — woda.

UKD 661.183.12:620.178.7

 POLSKI KOMITET NORMALIZACJI, MIAR I JAKOŚCI	POLSKA NORMA	
	Jonity Metody badań Oznaczenie odporności na uderzenia osmotyczne	
	PN-93 C-04860/09	
		Grupa katalogowa 1099
Ion exchange resins Testing methods Determination of resistance osmotic stress	Echangeurs d'ions Méthodes des essais Détermination de la resistance aux chocs osmathigues	Иониты Методы исследования Метод определения осмотической стабильности

1. Przedmiot arkusza normy. Przedmiotem niniejszego arkusza normy jest określenie sposobu oznaczania odporności na uderzenia osmotyczne jonitu zarówno eksploatowanego, jak i nie eksploatowanego. Norma nie dotyczy jonitów ciekłych i pylistych. Stosuje się ją dla porównania właściwości różnych jonitów o tym samym przeznaczeniu lub właściwości tego samego jonitu w różnych okresach jego eksploatacji.

2. Zasada metody. Metoda polega na wielokrotnym, naprzemiennym poddawaniu, odpowiednio przygotowanej, próbki jonitu działaniu kwasu solnego, wodorotlenku sodu i wody zdemineralizowanej, a następnie poddaniu próbki analizie mikroskopowej i sitowej w celu określenia stopnia uszkodzenia badanego jonitu.

3. Odczynniki i roztwory. Podczas badań, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować wyłącznie odczynniki o czystości cz.d.a. oraz wodę zdemineralizowaną o przewodności elektrolitycznej właściwej nie większej niż 1,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

- a) kwas solny — roztwór o $\rho(\text{HCl}) = 100 \text{ g/l}$,
 b) wodorotlenek sodu — roztwór o $\rho(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/l}$.

4. Aparatura. Kolumna szklana B wg PN-90/C-04860/04.

5. Przygotowanie próbki do badań. Do badań pobiera się frakcję jonitu 0,6 mm z oznaczania składu granulometrycznego wg PN-91/C-04860/05.

6. Wykonanie oznaczania

a) Wykonać analizę mikroskopową frakcji 0,6 mm badanego jonitu wg PN-93/C-04860/20. Procentowy udział ziaren uszkodzonych oznaczyć jako U_1 .

b) Dokładnie odmierzyć 50 ml próbki jonitu (frakcji 0,6 mm) i umieścić ją w kolumnie wg p. 4, wypełnionej do połowy wodą, a następnie obniżyć poziom wody w kolumnie do wysokości 2 cm powyżej poziomu złoża jonitu. Jonit poddawać działaniu kolejno:

- kwasu solnego wg 3a) w ilości 75 ml,
- wody zdemineralizowanej w ilości 50 ml,
- wodorotlenku sodu wg 3b) w ilości 100 ml,
- wody zdemineralizowanej w ilości 50 ml.

Dla wszystkich mediów stosować taki sam przepływ objętości, wynoszący 10 ml/min. Powyższy cykl dawkowań przeprowadzić 20 razy, po czym przepłukać złożę 300 ml wody zdemineralizowanej.

c) Wykonać analizę mikroskopową badanej próbki wg PN-93/C-04860/20. Procentowy udział ziaren uszkodzonych oznaczyć jako U_2 .

7. Obliczanie wyników oznaczania. Względna odporność jonitu na uderzenia osmotyczne (W_0) należy obliczyć według wzoru:

$$W_0 = \frac{U_1}{U_2}$$

w którym:

- U_1 — procentowy udział ziaren uszkodzonych w próbce pierwotnej,
 U_2 — procentowy udział ziaren uszkodzonych w próbce poddanej uderzeniom osmotycznym.

8. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległe wykonanych oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż o 10% ich średniej arytmetycznej.

KONIEC

Informacje dodatkowe

Zgłoszona przez Ministerstwo Przemysłu i Handlu
 Ustanowiona przez Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości dnia 28 grudnia 1993 r.
 jako norma obowiązująca od dnia 1 stycznia 1995 r.
 (Dz. Norm. i Miar nr 14/1993, poz. 31)
 Przedruk dozwolony tylko za zgodą Polskiego Komitetu Normalizacji, Miar i Jakości

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Energetyki, Warszawa.

2. Normy związane

PN-90/C-04860/04 Jonity. Metody badań. Kolumny jonitowe do oznaczania zdolności wymiennej jonitów w warunkach dynamicznych

PN-91/C-04860/05 Jonity. Metody badań. Oznaczanie składu granulometrycznego (analiza sitowa)

PN-93/C-04860/02 Jonity. Metody badań. Analiza mikroskopowa

3. Normy zagraniczne

Niemcy DIN 54406 Prüfung von Ionenaustauchern Bestimmung der Beständigkeit gegenüber Osmotischer und hydromechanischer Beanspruchung

4. Wykaz arkuszy normy

PN-90/C-04860/01 Jonity. Metody badań. Postanowienia ogólne

PN-90/C-04860/02 Jonity. Metody badań. Pobieranie próbek

PN-90/C-04860/03 Jonity. Metody badań. Przygotowywanie próbek

PN-90/C-04860/04 Jonity. Metody badań. Kolumny jonitowe do oznaczania zdolności wymiennej jonitów w warunkach dynamicznych

PN-91/C-04860/05 Jonity. Metody badań. Oznaczanie składu granulometrycznego (analiza sitowa)

PN-93/C-04860/06 Jonity. Metody badań. Oznaczanie wilgotności

PN- /C-04860/07 Jonity. Metody badań. Oznaczanie zawartości popiołu

PN- /C-04860/08 Jonity. Metody badań. Oznaczanie zawartości żelaza i krzemionki w popiele

PN-93/C-04860/09 Jonity. Metody badań. Oznaczanie odporności na uderzenia osmotyczne

PN-91/C-04860/10 Jonity. Metody badań. Oznaczanie całkowitej, silnie i słabo kwasowej zdolności wymiennej kationitów

PN-91/C-04860/11 Jonity. Metody badań. Oznaczanie całkowitej, silnie i słabo zasadowej zdolności wymiennej anionitów

PN-91/C-04860/12 Jonity. Metody badań. Oznaczanie użytkowej zdolności wymiennej kationitów w wymianie wodorowej

PN-93/C-04860/13 Jonity. Metody badań. Oznaczanie użytkowej zdolności wymiennej kationitów w wymianie sodowej

PN-93/C-04860/14 Jonity. Metody badań. Oznaczanie użytkowej zdolności wymiennej anionitów

PN-93/C-04860/15 Jonity. Metody badań. Oznaczanie gęstości

PN- /C-04860/16 Jonity. Metody badań. Oznaczanie wytrzymałości mechanicznej

PN-93/C-04860/17 Jonity. Metody badań. Oznaczanie zawartości chlorków

PN-93/C-04860/18 Jonity. Metody badań. Oznaczanie kwasowości wyciągu wodnego


PN- /C-04860/19 Jonity. Metody badań. Oznaczanie odporności radiacyjnej

PN-93/C-04860/20 Jonity. Metody badań. Analiza mikroskopowa

5. Autorzy projektu normy — inż. Antoni Litwinowicz, mgr inż. Małgorzata Iwanicka, ZPBE „Energopomiar” Sp. z o.o., Gliwice.

6. Deskryptory: 0000000 — jonity, 0826187 — wymiana jonowa, 0035099 — metody badań, 0276372 — oznaczanie, 0180531 — badania odporności na kwasy, 0527223 — badania odporności na zasady.

UKD 661.183.001.4

 POLSKI KOMITET NORMALIZACJI, MIAR I JAKOŚCI	POLSKA NORMA	
	Jonity Metody badań Oznaczanie gęstości	
	PN-93 C-04860/15	
Grupa katalogowa 1099		
Ion exchange resins Testing methods Determination of density	Echangeurs d'ions Méthodes d'essais Détermination de densité	Иониты Методы исследования Метод определения платности

1. Przedmiot arkusza normy. Przedmiotem niniejszego arkusza normy jest metoda oznaczania gęstości jonitów zarówno eksploatowanych, jak i nie eksploatowanych.

Norma nie dotyczy jonitów ciekłych oraz pylistych.

2. Zasada metody. Metoda polega na oznaczaniu, piknometrem, gęstości jonitu przygotowanego zgodnie z normą PN-90/C-04860/03 p. 6. Gęstość odnosi się do jonitu, gdy pory kulek są wypełnione wodą.

3. Odczynniki. Podczas badań należy stosować wodę zdemineralizowaną o przewodności elektrolitycznej właściwej nie większej niż $1,0 \mu\text{S}/\text{cm}$, zwaną w dalszej części normy wodą.

4. Aparatura i przyrządy

- Piknometr pojemności 25 ml.
- Termostat regulowany do $25^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$.
- Waga analityczna o czułości 10^{-4} g.
- Eksykator próżniowy.

5. Wykonanie oznaczania. Zważyć z dokładnością $\pm 0,2$ mg pusty, czysty i suchy piknometr z nałożonym korkiem. Zapisać masę piknometru jako W_0 .

Około 10 g jonitu przygotowanego wg PN-93/C-04860/06 p.5 przenieść do czystego i suchego piknometru. Piknometr z jonitem i z nałożonym korkiem zważyć z dokładnością $\pm 0,2$ mg. Zapisać masę piknometru z próbką jonitu jako W_1 .

Napełnić piknometr wodą do wysokości $2 \div 3$ mm powyżej warstwy jonitu. Wstawić piknometr bez korka do eksykatora próżniowego i powoli wysysać powietrze. Jeśli to konieczne, pęcherzyki powietrza usunąć mechanicznie.

Po usunięciu wszystkich pęcherzyków powietrza, wyjąć piknometr z eksykatora, dopełnić wodą do kreski, zamknąć korkiem szklanym i umieścić w termostacie na

45 min, w temperaturze $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Wyciekającą z kapi-lary korka wodę starannie usunąć za pomocą bibuły fil-tracyjnej, a po wyjęciu piknometru z termostatu uzu-pełnić ubytki wody w kapilarze. Zważyć piknometr z dokładnością $\pm 0,2$ mg. Zapisać masę piknometru z próbką i wodą jako W_2 . W przypadku gdy tempera-tura otoczenia jest wyższa niż 25°C , w celu uniknięcia strat wody ważenie należy przeprowadzić natychmiast po wyjęciu próbki z termostatu. Pusty piknometr na-pełnić wodą, zamknąć korkiem szklanym i umieścić w termostacie w warunkach jak wyżej. Zważyć pikno-metr z wodą z dokładnością $\pm 0,2$ mg. Zapisać masę piknometru z wodą jako W_3 .

6. Obliczanie wyników. Gęstość jonitu w g/ml oblicza się wg wzoru

$$d = \frac{W_1 - W_0}{(W_1 - W_0) - (W_2 - W_3)} \cdot \rho$$

w którym:

- W_0 — masa pustego i suchego piknometru z nałożo-nym korkiem, g,
- W_1 — masa piknometru z jonitem i z nałożonym korkiem, g,
- W_2 — masa piknometru z jonitem, wodą i z nałożo-nym korkiem, g,
- W_3 — masa piknometru z wodą i z nałożonym kor-kiem, g,
- ρ — $0,99704$ (g/ml) — gęstość wody w 25°C .

7. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyni-ków dwóch równoległe wykonanych oznaczeń, różniąc-ych się między sobą nie więcej niż o 2% wyniku mniej-szego.

KONIEC

Informacje dodatkowe

Zgłoszona przez Ministerstwo Przemysłu i Handlu
Ustanowiona przez Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości dnia 30 czerwca 1993 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1994 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 9/1993, poz. 21)
Przedruk dozwolony tylko za zgodą Polskiego Komitetu Normalizacji, Miar i Jakości

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Energetyki, Warszawa.

2. Normy związane

PN-90/C-04860/03 Jonity. Metody badań. Przygotowywanie próbek

PN-93/C-04860/06 Jonity. Metody badań. Oznaczanie wilgotności

3. Normy zagraniczne

Niemcy DIN 54408 Prüfung von Ionenaustauschern. Bestimmung der Dichte

USA ASTM D 2187-82 Standard test methods for physical and chemical properties of particulate ion-exchange resins. Method C Backwashed and settled density.

4. Wykaz arkuszy normy

PN-90/C-04860/01 Jonity. Metody badań. Postanowienia ogólne

PN-90/C-04860/02 Jonity. Metody badań. Pobieranie próbek

PN-90/C-04860/03 Jonity. Metody badań. Przygotowywanie próbek

PN-90/C-04860/04 Jonity. Metody badań. Kolumny jonitowe do oznaczania zdolności wymienionych jonitów w warunkach dynamicznych

PN-91/C-04860/05 Jonity. Metody badań. Oznaczanie składu granulometrycznego (analiza sitowa)

PN-93/C-04860/06 Jonity. Metody badań. Oznaczanie wilgotności

PN-../C-04860/07 Jonity. Metody badań. Oznaczanie zawartości popiołu

PN-../C-04860/08 Jonity. Metody badań. Oznaczanie zawartości żelaza i krzemionki w popiele

PN-../C-04860/09 Jonity. Metody badań. Oznaczanie odporności na zderzenia osmotyczne

PN-91/C-04860/10 Jonity. Metody badań. Oznaczanie całkowitej, silnie i słabo kwasowej zdolności wymiennej kationitów

PN-91/C-04860/11 Jonity. Metody badań. Oznaczanie całkowitej, silnie i słabo zasadowej zdolności wymiennej anionitów

PN-91/C-04860/12 Jonity. Metody badań. Oznaczanie użytkowej zdolności wymiennej kationitów w wymianie wodorowej

PN-93/C-04860/13 Jonity. Metody badań. Oznaczanie użytkowej zdolności wymiennej kationitów w wymianie sodowej

PN-93/C-04860/14 Jonity. Metody badań. Oznaczanie użytkowej zdolności wymiennej anionitów

PN-93/C-04860/15 Jonity. Metody badań. Oznaczanie gęstości

PN-../C-04860/16 Jonity. Metody badań. Oznaczanie wytrzymałości mechanicznej

PN-../C-04860/17 Jonity. Metody badań. Oznaczanie zawartości chlorków

PN-../C-04860/18 Jonity. Metody badań. Oznaczanie kwasowości wyciągu wodnego

PN-../C-04860/19 Jonity. Metody badań. Oznaczanie odporności radiacyjnej

PN-../C-04860/20 Jonity. Metody badań. Analiza mikroskopowa

5. Autorzy projektu normy: inż. Antoni Litwinowicz, mgr inż. Małgorzata Iwanicka, Zakłady Pomiarowo-Badawcze Energetyki ENERGOPOMIAR, Gliwice.

6. Deskryptory: 0000000 — jonity, 0035099 — metody badań, 0276372 — oznaczanie, 0403216 — pomiar gęstości.