



**Politechnika
Śląska**

**Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych

**Zastosowanie metod ekstrakcyjnych w technologii
odzysku i rozdziału metali z grupy platynowców**

Karolina PIANOWSKA
Nr albumu: 280215

**Dyscyplina naukowa: Inżynieria Chemiczna
Szkoła Doktorów**

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

Opiekun pomocniczy: dr inż. Grzegorz Benke

GLIWICE 2025

Praca doktorska wykonana została w ramach V edycji programu „Doktorat Wdrożeniowy”, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (nr projektu: 32/014/SDW/005-43).

Praca została zrealizowana w ramach środków subwencyjnych Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych:

- sprawozdanie nr 8150/21, kod pracy 0334168001,
- sprawozdanie nr 8321/G/2022, kod pracy 0334111002,
- sprawozdanie nr 8436/G/2023, kod pracy 0334142003,
- sprawozdanie nr 42/G/S/2024, kod pracy 0334172004.

Serdecznie dziękuję Pani Profesor Joannie Klucze oraz Panu Doktorowi Grzegorzowi Benke za nieocenioną pomoc, cenne wskazówki oraz wsparcie merytoryczne podczas realizacji niniejszej pracy doktorskiej.

Z całego serca dziękuję także mojemu mężowi Piotrowi, rodzicom oraz całej rodzinie i przyjaciołom za nieustającą wiarę we mnie, motywację oraz wsparcie, które dodawały mi sił w momentach zwątpienia.

Tytuł pracy:

Zastosowanie metod ekstrakcyjnych w technologii odzysku i rozdziału metali z grupy platynowców

Streszczenie:

W niniejszej rozprawie doktorskiej zbadano możliwość selektywnego rozdziału palladu, platyny i rodu z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Jako materiał badawczy wykorzystano wieloskładnikowy roztwór technologiczny, pochodzący z ługowania materiałów odpadowych, charakteryzujący się relatywnie niską zawartością platynowców ($< 2,5 \text{ g/dm}^3$ każdego z PGM) oraz wysoką zawartością innych metali podstawowych, w tym miedzi. W ramach podjętych prac badawczych przeprowadzono przegląd aktualnego stanu wiedzy na temat skutecznych i łatwo dostępnych ekstrahentów platynowców, ich reekstrahentów, a także zastosowania ekstrakcji do rozdziału platynowców w warunkach przemysłowych. Część eksperymentalna niniejszej rozprawy doktorskiej została podzielona na trzy zasadnicze etapy: badania ekstrakcji, reekstrakcji oraz wytrącania i redukcji Pt, Pd i Rh z otrzymanych reekstratów oraz rafinatu po selektywnej ekstrakcji Pd i Pt. W każdym z wymienionych etapów przeprowadzono systematyczne badania wpływu wybranych parametrów na efektywność poszczególnych procesów. Działania te pozwoliły na wytypowanie najbardziej korzystnych warunków procesowych dla opracowywanej technologii rozdziału, stanowiącej nadrzędny cel niniejszego projektu. Efektem przeprowadzonych badań było zaproponowanie dwóch schematów selektywnego rozdziału Pt, Pd i Rh z roztworów technologicznych. Opracowane rozwiązania zostały również objęte zgłoszeniami patentowymi o numerach P.451899 i P.451913, a także opublikowane w 4 artykułach.

Słowa kluczowe:

platynowce; ekstrakcja rozpuszczalnikowa; rozdział platynowców; metale szlachetne

Thesis title:

The application of extraction methods in the technology of recovering and separating the platinum group metals

Abstract:

This doctoral dissertation explored the possibility of selective separation of palladium, platinum, and rhodium using solvent extraction. The research material used was a multi-component technological solution derived from the leaching of waste materials, characterized by a relatively low content of platinum group metals ($< 2.5 \text{ g/dm}^3$ of each PGMs) and a high content of other basic metals, including copper. As part of the research work undertaken, a review of the current state of knowledge was carried out on effective and easily available extractants of platinum group metals, their re-extractants, as well as the application of extraction for the separation of platinum group metals in industrial conditions. The experimental part of this doctoral dissertation was divided into three main stages: studies of extraction; stripping; and precipitation and reduction of Pt, Pd, and Rh from the obtained re-extracts and raffinates after selective extraction of Pd and Pt. In each of these research sections, systematic studies were conducted on the impact of selected parameters on the efficiency of individual processes. These activities allowed to determine the most favorable process conditions for the developed separation technology, which was the primary goal of this project. The research resulted in the proposal of two schemes for the selective separation of Pt, Pd, and Rh from technological solutions. The developed methods are also covered by patent applications P.451899 and P.451913, and published in 4 articles.

Keywords:

platinum group metals; solvent extraction; separation of platinum group metals; precious metals

Spis treści

1.	Wprowadzenie	8
2.	Cel i zakres pracy	10
3.	Analiza literaturowa	11
3.1.	Platynowce	11
3.1.1.	Właściwości i charakterystyka grupy	11
3.1.2.	Zastosowania i znaczenie strategiczne platynowców	13
3.1.3.	Źródła występowania platynowców	16
3.1.4.	Produkcja i odzysk platynowców	19
3.1.5.	Przemysłowe metody rozdziału platynowców	22
3.2.	Ekstrakcja rozpuszczalnikowa w rozdziale i odzysku metali z grupy platynowców	31
3.2.1.	Podstawa teoretyczna	31
3.2.2.	Popularne ekstrahenty platynowców	34
4.	Badania ekstrakcji Pd, Pt i Rh z roztworu technologicznego	42
4.1.	Metodyka badań ekstrakcji	42
4.1.1.	Aparatura wykorzystana w badaniach	42
4.1.2.	Materiały wykorzystane w badaniach	42
4.1.3.	Dobór i przygotowanie ekstrahentów	48
4.1.4.	Sposób prowadzenia prób ekstrakcji	49
4.1.5.	Metody analityczne	51
4.1.6.	Obliczenia	51
4.2.	Przebieg i wyniki badań ekstrakcji	52
4.2.1.	Wyniki wstępnych badań przydatności wybranych ekstrahentów do rozdziału metali szlachetnych	52
4.2.2.	Wyniki badań wpływu wybranych parametrów na wydajność ekstrakcji Pd, Pt i Rh	61
4.3.	Dyskusja wyników ekstrakcji	101
5.	Badania reekstrakcji platynowców z fazy organicznej	106
5.1.	Metodyka badań reekstrakcji	106
5.1.1.	Aparatura wykorzystana w badaniach	106
5.1.2.	Materiały wykorzystane w badaniach	106
5.1.3.	Sposób prowadzenia prób reekstrakcji	107
5.1.4.	Metody analityczne	110
5.1.5.	Obliczenia	110
5.2.	Przebieg i wyniki badań reekstrakcji	111
5.2.1.	Wyniki badań wstępnych nad doбором odpowiednich roztworów do reekstrakcji	111
5.2.2.	Wyniki badań wpływu wybranych parametrów na wydajność reekstrakcji Pd i Pt	116
5.3.	Dyskusja wyników reekstrakcji	163
6.	Badania nad otrzymywaniem stałych produktów końcowych Pd, Pt i Rh	166
6.1.	Metodyka otrzymywania produktów końcowych	169
6.1.1.	Aparatura wykorzystana w badaniach	169
6.1.2.	Materiały wykorzystane w badaniach	170
6.1.3.	Sposób prowadzenia prób wytrącania i redukcji	170
6.1.4.	Metody analityczne	173
6.1.5.	Obliczenia	173
6.2.	Przebieg i wyniki badań wytrącania stałych produktów końcowych	174

6.2.1.	Badania wstępne	174
6.2.2.	Wydzielanie Pd i Pt z roztworów tiomocznika.....	176
6.2.3.	Wydzielanie Pt z roztworu kwasu azotowego(V).....	188
6.2.4.	Wydzielanie Rh z rafinatu po ekstrakcji Pd i Pt	191
6.2.5.	Wytwarzanie czystego $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ z roztworu amoniakalnego	197
6.3.	Dyskusja wyników otrzymywania produktów końcowych platynowców ...	200
7.	Podsumowanie wyników badań w aspekcie wdrożenia	203
8.	Badania uzupełniające	210
8.1.	Próba bilansowa.....	210
8.2.	Cementacja Pd i Pt bezpośrednio z ekstraktów	215
9.	Podsumowanie i wnioski	223
	Bibliografia	228
	Dorobek naukowy.....	240
	Spis skrótów i symboli.....	247
	Spis rysunków.....	248
	Spis tabel.....	249
	Spis wykresów	252
	Załączniki.....	256

1. Wprowadzenie

Metale szlachetne, do których należą pierwiastki z grupy platynowców, są szczególnie pożądanymi metalami, o wysokiej wartości rynkowej. Znalazły zastosowanie jako katalizatory w przemyśle samochodowym, chemicznym i naftowym, a także jako przewodniki w przemyśle elektrycznym i elektronicznym; innymi równie ważnymi sektorami wykorzystującymi metale szlachetne jest rynek jubilerski oraz medycyna, stomatologia i przemysł farmaceutyczny. Szeroka gama możliwych zastosowań metali szlachetnych wynika z ich unikalnych właściwości, takich jak wysoka odporność chemiczna i termiczna, czy też bardzo dobra przewodność cieplna i elektryczna. Wyjątkowość metali szlachetnych pod względem właściwości fizykochemicznych powoduje, iż zastąpienie ich w niektórych gałęziach przemysłu jest wręcz niemożliwe.

Co więcej, wraz z rozwojem gospodarczym, zapotrzebowanie na metale szlachetne sukcesywnie wzrasta. Zjawisku temu towarzyszy stopniowe ubożenie naturalnych źródeł metali szlachetnych, a w konsekwencji poszukiwanie nowych dróg pozyskania tych cennych metali. Wobec tego szczególnie istotnym zagadnieniem staje się możliwość odzysku metali szlachetnych na drodze przerobu źródeł wtórnych.

Obecnie produkcja metali szlachetnych w Polsce jest niewielka, z wyjątkiem produkcji złota i srebra. Jest to spowodowane brakiem naturalnych złóż na terenie kraju, przez co jedynymi drogami do ich pozyskania jest import lub przetwórstwo materiałów odpadowych. Przerób cennych materiałów zawierających metale szlachetne stanowi jednak jedno z trudniejszych zagadnień technologii chemicznej. Roztwory otrzymywane na drodze ługowania koncentratów, powstałych w wyniku wstępnej obróbki rud bądź materiałów odpadowych, takich jak katalizatory, złomy elektroniczne czy jubilerskie, charakteryzują się zwykle niską zawartością metali szlachetnych oraz wysoką zawartością zanieczyszczeń. Duże stężenia metali towarzyszących, a także podobieństwo właściwości oraz charakterystyczna dla platynowców odporność chemiczna powodują, że platynowce w postaci czystych metali bądź ich związków otrzymać można tylko na drodze przerobu hydrometalurgicznego, wykorzystując techniki, takie jak: wytrącanie, ekstrakcja rozpuszczalnikowa czy wymiana jonowa. Spośród stosowanych metod szczególne znaczenie ma ekstrakcja rozpuszczalnikowa, która dzięki dużej szybkości

reakcji, wysokiej selektywności, relatywnie niskiej cenie reagentów, możliwości regeneracji ekstrahentów czy niewielkiej ilości generowanych odpadów od lat stanowi jedną z głównych technik odzysku platynowców w rafineriach metali szlachetnych na całym świecie.

Obecny stan wiedzy, dotyczący selektywnej ekstrakcji platynowców, może okazać się niewystarczający w przypadku krajowych roztworów technologicznych. Z tego względu opracowanie skutecznej, uproszczonej metody odzysku platynowców z roztworów odpadowych o ich niskiej koncentracji może być odpowiedzią na potrzeby firm zajmujących się odzyskiem metali szlachetnych w Polsce. Opracowany sposób postępowania może korzystnie wpłynąć na usprawnienie dotychczas stosowanych technologii i wzrost produkcji platynowców w kraju. Ponadto wybrana tematyka badawcza doskonale wpisuje się w działalność Sieci Badawczej Łukasiewicz – IMN, gdzie od lat realizowane są prace z zakresu odzysku i rafinacji metali szlachetnych. Otrzymane w ramach niniejszego doktoratu wyniki badań stanowią kontynuację i uzupełnienie dotychczas podejmowanych w Łukasiewicz – IMN prac badawczych.

2. Cel i zakres pracy

Celem niniejszego projektu doktorskiego było zbadanie możliwości wykorzystania metod ekstrakcyjnych do wydzielania i rozdziału platynowców (PGM), zawartych w roztworach technologicznych o obniżonej koncentracji tych metali oraz względnie wysokiej zawartości metali towarzyszących – głównie miedzi. W ramach przeprowadzonych badań oceniono selektywność ekstrahentów, wytypowanych na podstawie danych z literatury fachowej, oraz wpływ warunków prowadzenia ekstrakcji i reekstrakcji na wydajność procesu rozdziału platynowców. Przeprowadzono również szereg testów, mających na celu uzyskanie platynowców w postaci metalicznej, nadających się do rafinacji koncentratów oraz/lub ich związków w formie handlowej. Dodatkowo zbadano możliwość bezpośredniego wydzielania platynowców z ekstraktów poprzez redukcję z fazy organicznej. Za cel pracy doktorskiej, w aspekcie wdrożeniowym, postawiono sobie opracowanie skutecznej metody rozdziału Pt, Pd i Rh z roztworu technologicznego.

Zakres przeprowadzonych prac badawczych obejmował:

- dobór ekstrahentów oraz składu fazy organicznej kierowanej do ekstrakcji PGM;
- zbadanie wpływu istotnych parametrów na efektywność wydzielania poszczególnych platynowców z roztworu technologicznego;
- dobór roztworów do reekstrakcji platynowców z fazy organicznej;
- zbadanie wpływu wybranych parametrów na efektywność reekstrakcji Pd i Pt;
- analiza możliwości selektywnego rozdziału Pd i Pt z badanego roztworu;
- zbadanie wpływu wybranych parametrów na efektywność redukcji Pd, Pt i Rh z roztworów wodnych uzyskanych po serii ekstrakcji i reekstrakcji;
- zbadanie możliwości bezpośredniej redukcji Pd i Pt z ekstraktów;
- przeprowadzenie próby bilansowej;
- określenie składu otrzymanych związków lub koncentratów PGM.

3. Analiza literaturowa

3.1. Platynowce

3.1.1. Właściwości i charakterystyka grupy

Platynowce (PGM, ang. *Platinum Group Metals*) stanowią niezwykle cenną grupę metali przejściowych, umiejscowioną w grupach 8-10 układu okresowego pierwiastków chemicznych [1–4]. Przez wzgląd na różnice gęstości metali należących do tej grupy, w literaturze naukowej często można spotkać się z podziałem na dwie podgrupy, tj.:

- triadę platynowców lekkich – obejmującą ruten, rod i pallad;
- triadę platynowców ciężkich – obejmującą osm, iryd oraz platynę [2–4].

Pod względem właściwości fizycznych są to szarobiałe (z wyjątkiem osmu), lśniące metale o stosunkowo dużej twardości i kruchości, cechujące się właściwościami typowymi dla metali, takimi jak zdolność do tworzenia stopów, dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne, a także pewien stopień kowalności i ciągliwości [2–7]. Szczególnymi cechami platynowców, odróżniającymi je od innych metali nieszlachetnych, są ich duża odporność na czynniki chemiczne i wysokie temperatury oraz korozję, a także dodatnie potencjały standardowe. Co więcej, zaliczane do platynowców ciężkich, platyna, iryd i osm są najgęstszymi znanymi metalami, które pod tym względem znacznie przewyższają złoto. Niewielkie różnice we właściwościach fizykochemicznych poszczególnych platynowców, takie jak twardość, zróżnicowany stopień kowalności i ciągliwości oraz ich podatność na obróbkę, decydują o ich praktycznym wykorzystaniu przemysłowym. Przykładowo, platyna i pallad charakteryzują się wysoką odpornością na wysokie temperatury i korozję, będąc jednocześnie stosunkowo miękkimi i ciągliwymi metalami. Rod i iryd są trudniejsze w obróbce mechanicznej, natomiast ruten i osm cechują się znaczną twardością i kruchością, co sprawia, że są praktycznie „nieobrabialne” i często wykorzystywane w postaci sproszkowanej [2–5,7–9].

Ponieważ wszystkie metale z tej grupy mogą tworzyć stopy, zarówno ze sobą, jak i innymi metalami, platynowce znajdują zastosowanie nie tylko w formie czystych metali, ale również stopów. Ponadto mogą tworzyć szeroką gamę połączeń z innymi pierwiastkami – w tym fluorem, chlorem, siarką, tlenem i fosforem – w których występują

na różnych stopniach utlenienia. Do najbardziej znanych związków platynowców należą między innymi: czterochlorek platyny (PtCl_4), chlorek palladu ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), czterotlenki osmu i rutenu (OsO_4 ; RuO_4), tlenek i dwutlenek platyny (PtO ; PtO_2), a także kwasy, takie jak kwas heksachloroplatynowy ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$), kwas heksachloropalladowy ($\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$) i kwas heksachloroosmowy ($\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$). Platynowce znane są również z tworzenia znacznej liczby związków kompleksowych, zarówno kationowych, jak i anionowych, w których zwykle przyjmują liczbę kooordynacyjną 6 lub 4 [2,5,9].

Wyżej wymienione cechy oraz znaczna liczba możliwych zastosowań sprawiły, że platynowce stały się niezastąpione w wielu gałęziach przemysłu; w tym w obszarach, takich jak: kataliza, elektronika, medycyna, jubilerstwo [1,3–5,10].

Szczególnie dużą rolę odgrywają one w katalizie, gdzie od wielu lat największe znaczenie komercyjne mają platyna, pallad oraz rod [1,2,6,7,11–17].

W poniższej tabeli 1. zestawiono najważniejsze właściwości fizykochemiczne platynowców.

Tabela 1 - Podstawowe właściwości fizykochemiczne platynowców

Metal (symbol)	Grupa	Okres	Liczba atomowa	Masa atomowa [u]	Temperatura topnienia [°C]	Gęstość [g/cm ³]	Stopnie utlenienia	Twardość w skali Mohsa
Ruten (Ru)	8	5	44	101,07	2334,0	12,45	-II, 0, I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII	6,5
Rod (Rh)	9	5	45	102,91	1960,0	12,41	-I, 0, I, II, III, IV, V, VI	5,5
Pallad (Pd)	10	5	46	106,42	1554,8	12,02	0, I, II, IV	4,8
Osm (Os)	8	6	76	190,23	3050,0	22,61	-I, 0, I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII	7,0
Iryd (Ir)	9	6	77	192,22	2446,0	22,65	-II, -I, 0, I, II, III, IV, V, VI	6,5
Platyna (Pt)	10	6	78	195,08	1768,2	21,45	0, I, II, IV, V, VI	4 - 4,5

(Źródła: [2,5])

3.1.2. Zastosowania i znaczenie strategiczne platynowców

Jak już wcześniej wspomniano, ze względu na unikatowe właściwości fizykochemiczne, platynowce znalazły zastosowanie w wielu kluczowych sektorach przemysłowych. Wykorzystuje się je m.in.: jako katalizatory w przemyśle motoryzacyjnym, chemicznym i petrochemicznym, jako przewodniki i półprzewodniki w branży elektrycznej i elektrotechnicznej, a także w jubilerstwie, medycynie, stomatologii oraz przemyśle szklarskim. Spośród wymienionych, największe znaczenie strategiczne mają zastosowania platynowców w przemyśle motoryzacyjnym, w którym wykorzystuje się je do produkcji katalizatorów samochodowych, ograniczających emisję szkodliwych tlenków węgla, azotu oraz węglowodorów [1,3–7,13,15,18–21].

Dzięki wysokiej aktywności katalitycznej platynowce są stosowane również w wielu istotnych procesach przemysłowych, takich jak reakcje reformingu w rafinacji ropy naftowej, reakcje uwodornienia i dehydrogenacji w przemyśle farmaceutycznym oraz reakcje utleniania związków organicznych i nieorganicznych. Wykorzystuje się je m.in. do produkcji amoniaku i azotanu amonu, a także aldehydu octowego w procesie Wackera oraz kwasu azotowego w procesie Ostwalda [1,3,4,22].

Katalizatory oparte na platynie sprawdzają się również w usuwaniu lotnych związków organicznych (ang. *VOC*), emitowanych podczas wielu procesów przemysłowych. Ponadto ogniwa paliwowe zawierające platynę są rozwijane jako technologia umożliwiająca produkcję pojazdów bezemisyjnych oraz wydajnych generatorów energii [1,5].

Kolejnym istotnym aspektem jest wykorzystanie platynowców do zastosowań wysokotemperaturowych. Dzięki doskonałym właściwościom mechanicznym, wysokiej odporności na podwyższone temperatury oraz jednoczesnej odporności na korozję i utlenianie, platynowce i ich stopy są szeroko stosowane w produkcji łopatek turbin silników odrzutowych, termopar, tygli czy elementów grzewczych pieców laboratoryjnych [1,2,8,23,24].

Tabela 2. przedstawia najważniejsze dane na temat sektorów wykorzystujących platynowce, jak również ich zastosowania w produktach konsumenckich i przemysłowych.

Tabela 2 - Zastosowania platynowców w wybranych sektorach gospodarczych

Sektor gospodarczy	Zastosowania
Motoryzacja	katalizatory redukcji emisji spalin
Finanse	sztabki oraz monety inwestycyjne
Jubilerstwo	biżuteria platynowa i palladowa; białe złoto; pokrywanie wyrobów jubilerskich rodem w procesie galwanizacji
Chemia	katalizatory do procesów chemicznych i petrochemicznych; tygle platynowe
Elektronika	przewodniki i półprzewodniki; dyski twarde; termopary; elektrody pH-metrów; wielowarstwowe kondensatory MLCC; hybrydowe układy scalone; złącza i styki; rezystory; ogniwa paliwowe; diody OLED
Medycyna	katalizatory do produkcji leków; stenty; rozruszniki serca; implanty; defibrylatory; leki przeciwnowotworowe; wypełnienia dentystyczne
Lotnictwo i astronautyka	powłoki i przewody do produkcji silników lotniczych i rakietowych
Wyroby szklarskie	dysze i tuleje do produkcji włókna szklanego oraz światłowodów

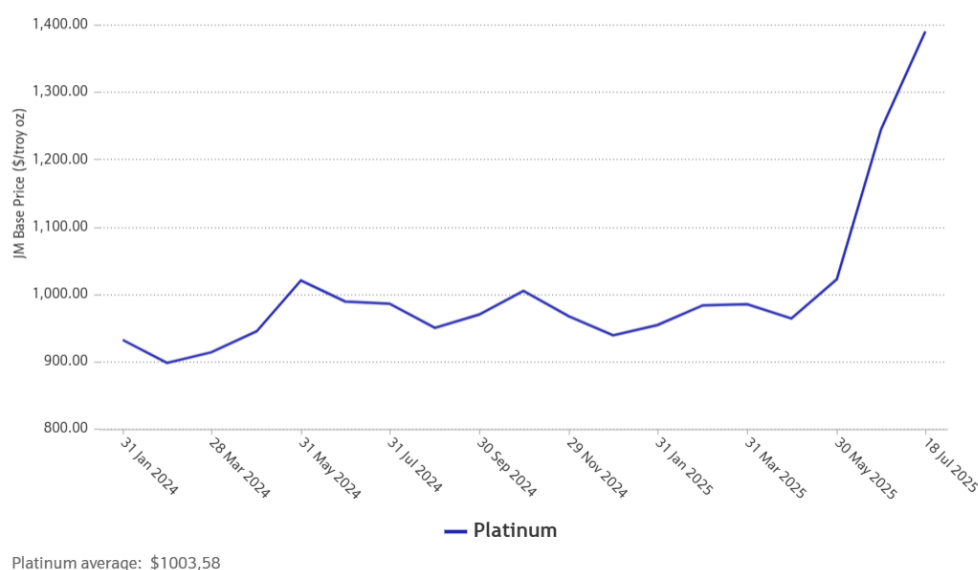
(Źródło:[1,5,25–32])

Pomimo tak dużego znaczenia technologicznego oraz rosnącego zapotrzebowania na metale z tej grupy, platynowce charakteryzują się najniższym rozpowszechnieniem w skorupie ziemskiej spośród wszystkich metali. Oprócz niskiej dostępności naturalnych złóż platynowców, dodatkowym utrudnieniem jest również złożoność procesów ich wydobywania oraz rafinacji. Z tego względu, zarówno Unia Europejska, jak i amerykańska Narodowa Rada Badań Naukowych (National Science Research Council) wiele lat temu zaklasyfikowały metale z grupy platynowców jako „surowce krytyczne”, na podstawie wskaźników, takich jak: poziom produkcji surowców, substytucyjność, okres eksploatacji i wskaźniki recyklingu [1,5,11,33,34].

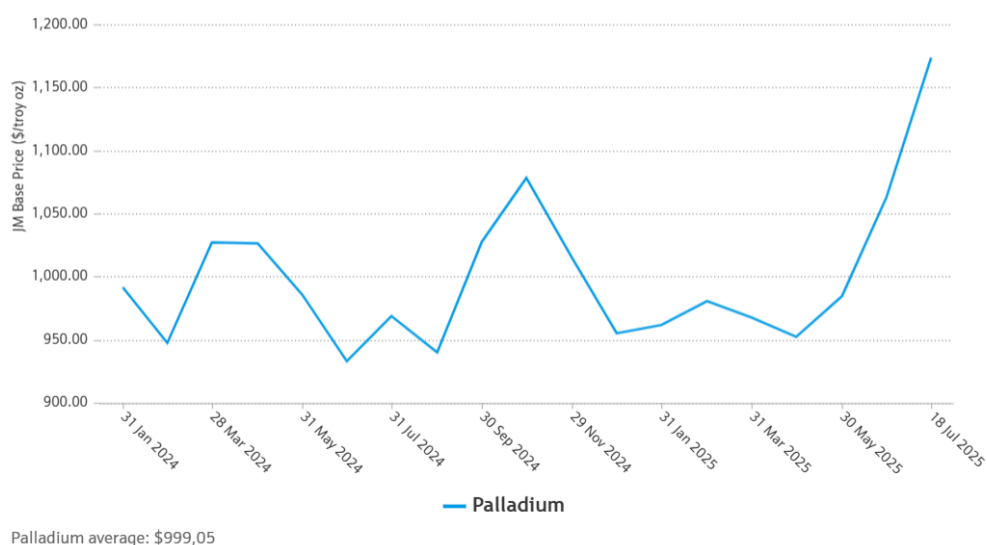
Ponieważ platynowce mają kluczowe znaczenie dla wielu gałęzi przemysłu oraz procesów technologicznych, racjonalne zarządzanie ich zasobami, a także poszukiwanie efektywnych metod recyklingu stanowią obecnie poważne wyzwanie dla współczesnej polityki surowcowej i od wielu lat przyciągają dużą uwagę środowisk naukowych.

Co więcej, niewielka dostępność platynowców, konieczność poszukiwania nowych metod pozyskiwania, oraz trudności w zastąpieniu tych metali w wielu sektorach technologicznych przekładają się na ich wysoką cenę. Według ostatnich raportów Johnson Matthey ceny kruszców na początku lipca 2025 r. sięgnęły 1 472,00 \$/oz dla Pt; 1 305 \$/oz – Pd; 5 800,00 \$/oz – Rh; 4 450,00 \$/oz – Ir oraz 800,00 \$/oz – Ru [3,4,35,36].

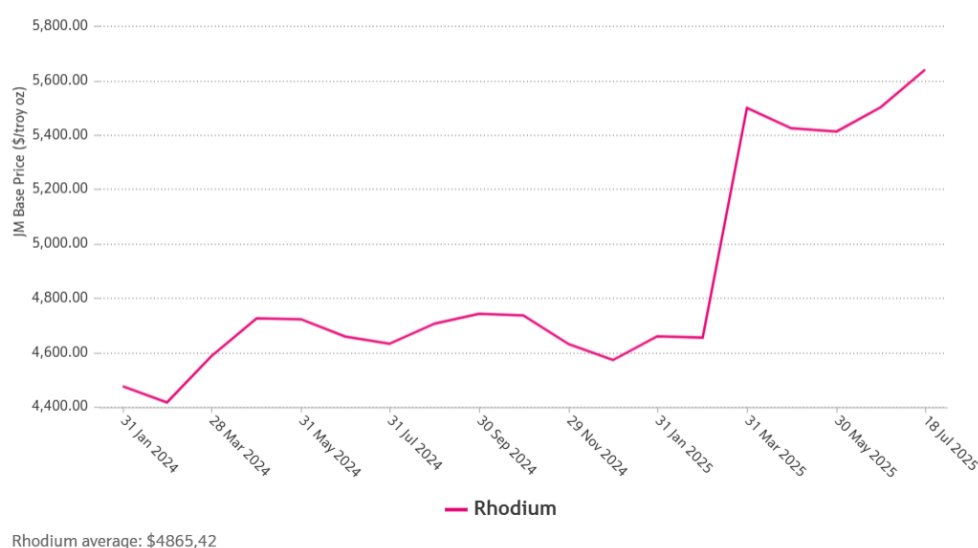
Wykresy przedstawione na **rysunkach 1. – 3.** obrazują aktualne zmiany cen najbardziej kluczowych dla przemysłu platynowców, tj. Pt, Pd i Rh, na przestrzeni ostatnich dwóch lat.



Rysunek 1 - Zmiany cen platyny w okresie od 1 stycznia 2024 r. do 18 lipca 2025 r.
(Dane: Johnson Matthey [35])



Rysunek 2 - Zmiany cen palladu w okresie od 1 stycznia 2024 r. do 18 lipca 2025 r. (Dane: Johnson Matthey [35])



Rysunek 3 - Zmiany cen rodu w okresie od 1 stycznia 2024 r. do 18 lipca 2025 r. (Dane: Johnson Matthey [35])

3.1.3. Źródła występowania platynowców

Jak już wcześniej wspomniano, platynowce należą do metali o niskim rozpowszechnieniu w skorupie ziemskiej. Obecnie większość światowych zasobów tych metali usytuowana jest w Republice Południowej Afryki; kraj ten jest jednocześnie wiodącym producentem platynowców na świecie. Kolejne kraje posiadające relatywnie

bogate złoża tych cennych metali to Rosja, Zimbabwe, Stany Zjednoczone oraz Kanada [1,3–5,33,34,37–40].

Forma w jakiej występują platynowce w znacznej mierze zależy od ich położenia geograficznego – metale te w postaci rodzimej spotykane są przede wszystkim w Afryce Południowej, rejonie gór Ural oraz Kolumbii (**rys. 4.**); często występują również jako zanieczyszczenia siarczkowych i arsenowych rud miedzi i niklu [2–4].

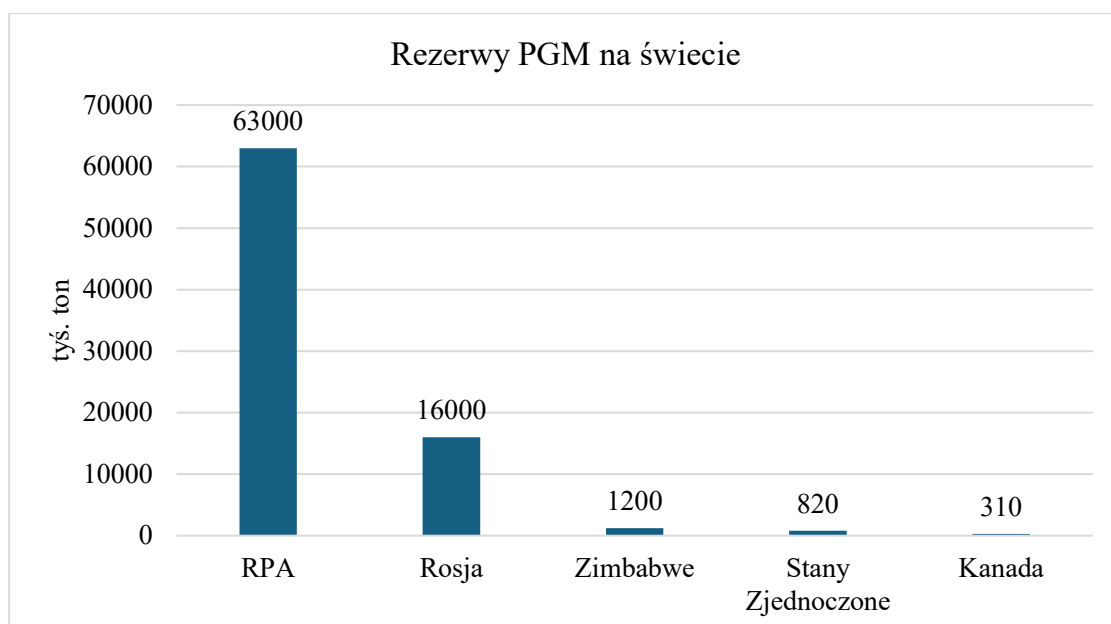


Rysunek 4 - Platyna rodzima
(Źródło: własne, zdjęcia wykonane w Natural History Museum, Londyn)

Zgodnie z dostępnymi danymi literaturowymi najbogatszymi źródłami PGM są maficzne i ultramaficzne skały magmowe, występujące głównie w Kanadzie, Rosji, RPA, Stanach Zjednoczonych i Zimbabwe, przy czym poziom wydobycia platynowców w dużej mierze zależy od ich dostępności w złożu oraz opłacalności wydobycia. Przykładowo w RPA metale z grupy platynowców są głównym produktem wydobywanym z raf Merensky, Upper Group 2 i Platreef, które stanowią część kompleksu Bushveld. W tym przypadku, głównym źródłem minerałów metali z grupy platynowców są chromit i rudy siarczkowe. W przypadku Kanady oraz USA platynowce stanowią produkt uboczny produkcji innych metali, tj. miedzi i niklu, w kompleksach Sudbury w Ontario oraz Stillwater w Montanie [1,3,5,6,33,34,36,40–44].

Na poniższym **wykresie 1.** zestawiono obecny stan rezerw platynowców na świecie, w oparciu o dane opublikowane w raporcie U.S. Geological Survey w styczniu 2025 r. [40].

Tabela 3. przedstawia zawartość poszczególnych platynowców w najbogatszych południowoafrykańskich rudach.



Wykres 1 - Aktualny stan rezerw platynowców na świecie
(Źródło: opracowano na podstawie [40])

Tabela 3 - Zawartość platynowców w najbogatszych rudach południowoafrykańskich

Ruda	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Os
	[g/t]					
Merensky Reef	2,7	1,4	0,16	0,33	0,05	0,04
Platreef	1,9	1,9	0,12	0,14	0,04	0,03
Upper Group 2	2,0	1,3	0,34	0,45	0,76	0,18

(Źródło: opracowano na podstawie [1])

W przypadku polskich zasobów naturalnych, występowanie platynowców na terenie kraju jest bardzo ograniczone. W dostępnych źródłach literaturowych dostępne są jedynie szczątkowe dane na temat stanu potencjalnych zasobów tych metali szlachetnych w złożach. Zjawisko to tłumaczy się zarówno wysokimi kosztami oznaczeń, jak i wcześniejszym brakiem odpowiednio czułej aparatury pomiarowej, co przez wiele lat skutkowało ograniczonym dostępem do szczegółowych danych na ten temat w polskiej dokumentacji geologicznej. Badania prowadzone przez Państwowy Instytut Geologiczny oraz Akademię Górniczo-Hutniczą w latach 1995 - 1998 wykazały występowanie okruszczenia Au-Pt-Pd poniżej miedziowo-srebrzej serii złożowej, w rejonie Polkowic, Radwanic i Sieroszowic. Odkrycie to stało się podstawą do dalszych badań nad poszukiwaniem bogatych złóż metali szlachetnych na terenie Polski [45–47].

Badania geologiczne opublikowane w „Przeglądzie Geologicznym” (2015) przez Sławomira Oszczepalskiego oraz Andrzeja Chmielewskiego sugerują, iż niewielkie ilości metali szlachetnych – głównie srebra i złota, ale również w mniejszym stopniu platyny i palladu – występują w południowo-zachodniej części Polski i związane są z utworami utlenionymi cechsztyńskiej serii miedzionośnej. W pracy wyznaczono również obszary perspektywiczne potencjalnie bogatych zasobów platyny oraz palladu, obejmujące tereny Zielonej Góry, Miłosławia, Łuszczanowa oraz miejscowości Lutol. Na wskazanych obszarach stwierdzono średnie zawartości Pt i Pd na poziomie odpowiednio 121 - 413 ppb oraz 274 - 1020 ppb [46].

Ze względu na geograficzne rozmieszczenie złóż metali szlachetnych w Polsce, obecnie wiodącym producentem tych surowców jest KGHM Polska Miedź S.A. Spółka ta, szeroko znana z produkcji miedzi, jest jednocześnie światowym liderem produkcji srebra, które pozyskuje w procesie przerobu szlamu anodowego, powstającego podczas elektrolitycznej rafinacji miedzi. Ponadto przedsiębiorstwo zajmuje się również produkcją złota, odzyskiwanego z przerobu szlamu anodowego powstałego po elektrolitycznej rafinacji srebra, a także niewielkich ilości palladu i platyny, w formie koncentratów uzyskiwanych podczas procesu produkcji złota [3,48,49].

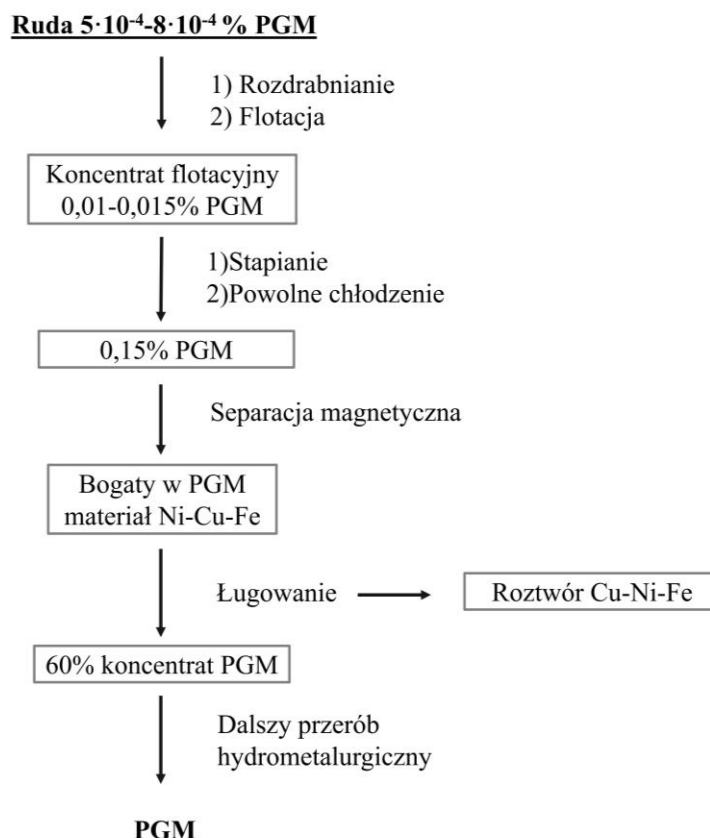
3.1.4. Produkcja i odzysk platynowców

Metodyka przerobu surowców zawierających platynowce oraz ich efektywnego odzysku jest ściśle uzależniona od charakterystyki i rodzaju wykorzystywanego materiału wyjściowego [3,4,6,18,50].

W przypadku źródeł pierwotnych pierwszym etapem jest zwykle wydobywanie rud za pomocą konwencjonalnych technik podziemnych bądź odkrywkowych, a następnie rozdrobnienie materiału poprzez kruszenie i mielenie. Ponieważ nawet w bogatych rudach platynowców koncentracja tych metali jest dość niska – zwykle na poziomie 3 - 4 g/t – kolejny etap przerobu obejmuje wzbogacenie materiału z wykorzystaniem technik, takich jak flotacja, separacja grawitacyjna, czy też metody pirometalurgiczne, w tym wytapianie i konwersję [3,4,6,7,13,18,50].

Wzbogacony materiał poddawany jest wstępnej obróbce hydrometalurgicznej, w celu usunięcia współtowarzyszących zanieczyszczeń metalicznych – zwykle żelaza, kobaltu, niklu oraz miedzi. Pozostały po tym etapie bogaty koncentrat platynowców, kierowany jest następnie do dalszych etapów obróbki hydrometalurgicznej, tj. rozdziału

poszczególnych platynowców i ich rafinacji [3,4,6,7,13,18,50]. Przykładowy schemat blokowy tego procesu zamieszczono na **rysunku 5**.



Rysunek 5 - Schemat przerobu rudy PGM

(Źródło: opracowano na podstawie [7].)

W dobie rosnącego popytu oraz ograniczonej dostępności naturalnych zasobów platynowców, coraz większe znaczenie zyskuje przerób materiałów odpadowych, takich jak złomy elektroniczne, jubilerskie czy zużyte katalizatory, stanowiące istotne źródło tych cennych metali [3,4,6,7,11,13,18,50–52].

W przypadku tego typu materiałów, podobnie jak przy otrzymywaniu platynowców z surowców naturalnych, zastosowanie znajdują zarówno metody piro-, jak i hydrometalurgiczne. Dobór odpowiednich metod oraz złożoność procesu technologicznego uzależniona jest od składu chemicznego oraz rodzaju przerabianego materiału wyjściowego [3,4,6,18,50].

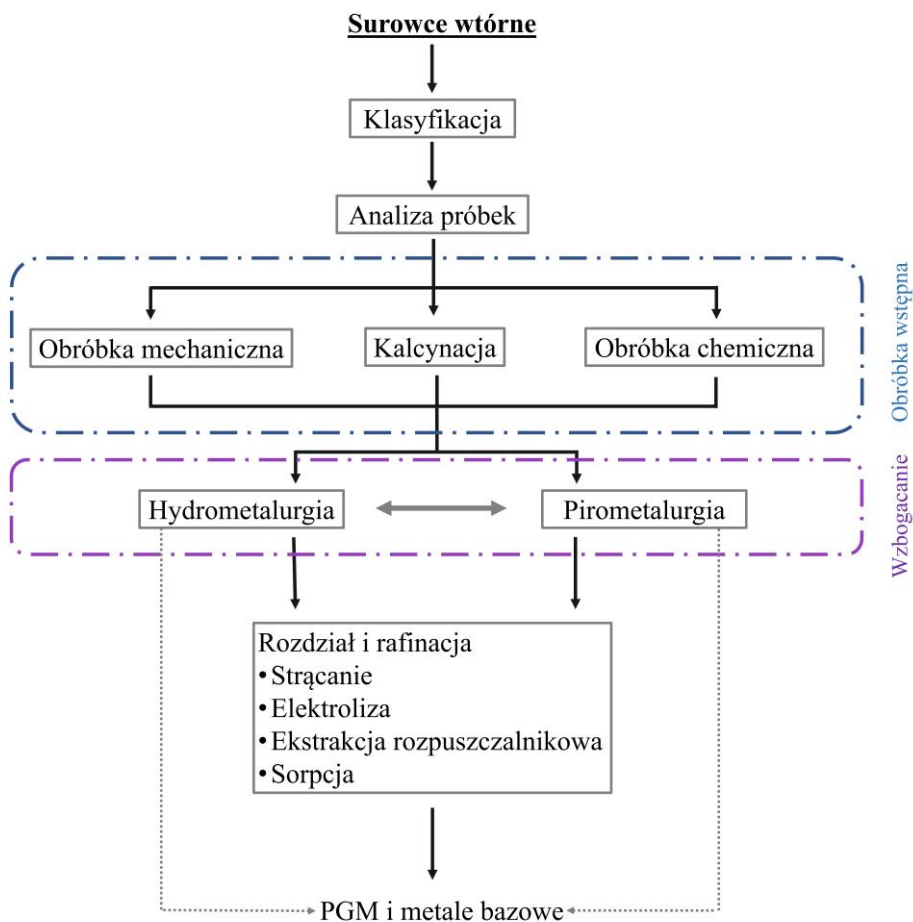
Obecnie najbardziej wartościowym surowcem do odzysku platynowców są zużyte katalizatory samochodowe oraz przemysłowe. Z tego względu, w ostatnich latach zauważalna jest wyraźna tendencja do prowadzenia prac badawczych w kierunku opracowania efektywnych metod odzysku platynowców z tego typu materiałów. Co więcej, wiele znanych korporacji, takich jak Umicore, BASF, Johnson Matthey czy Nippon PGM, opracowało już oparte na procesach pirometalurgicznych metody recyklingu zużytych katalizatorów oraz odzysku platynowców ze źródeł wtórnych, które obecnie znajdują zastosowanie komercyjne [3,4,6,7,11,13,18,50–52].

Podobnie jak w przypadku źródeł pierwotnych, pierwszy etap przerobu materiału wsadowego obejmuje jego kruszenie, mielenie oraz porcjowanie. Wstępnie przygotowany materiał jest następnie stapiany w obecności topnika, reduktora i kolektora – np. miedzi, niklu, ołowiu bądź żelaza – lub poddawany hydrometalurgicznej obróbce poprzez wstępne ługowanie materiału. Niezależnie od stosowanej metody, etap ten ma na celu zarówno zatężenie platynowców, jak i usunięcie elementów nośnika oraz niepożądanych substancji organicznych, pozostałych po procesach katalitycznych, które mogą utrudniać dalszą przeróbkę materiału [3,4,6,7,11,13,18,50–52].

Kolejne etapy obejmują zwykle ługowanie materiału w kwaśnych, lub rzadziej alkalicznych, mediach, w obecności utleniaczy. Jako skuteczny czynnik ługujący najszersze zastosowanie znajduje kwas chlorowodorowy, natomiast w charakterze utleniaczy: kwas azotowy(V), gazowy chlor bądź nadtlenek wodoru [3,4,6,7,11,13,18,50–52].

Otrzymane w wyniku ługowania roztwory platynowców poddawane są następnie kolejnym etapom rozdziału i rafinacji produktów końcowych, z zastosowaniem metod, takich jak: cementacja, ekstrakcja rozpuszczalnikowa oraz wymiana jonowa [3,4,6,7,11,13,18,50–52].

Ogólny schemat przerobu surowców wtórnych przedstawiono na **rysunku 6**.



Rysunek 6 - Schemat odzysku PGM na drodze przerobu surowców wtórnych
(Źródło: opracowano na podstawie [7].)

3.1.5. Przemysłowe metody rozdziału platynowców

Pomimo powszechnego zastosowania technik pirometalurgicznych w odzysku platynowców, zarówno ze źródeł naturalnych, jak i wtórnych, technika ta obciążona jest pewnymi wadami, takimi jak duże zużycie energii oraz wytwarzanie dużych ilości lotnych, nierzadko toksycznych, produktów spalania [3,4,6,50].

W przeciwieństwie do procesów pirometalurgicznych, metody hydrometalurgiczne nie wymagają stosowania tak wysokich temperatur, co pozwala na obniżenie kosztów, zarówno w przypadku małej skali, jak i procesów przemysłowych. Dodatkowo, metody hydrometalurgiczne cechują się łatwiejszą kontrolą przebiegu procesu, przy jednoczesnej wysokiej skuteczności. Odpady ciekłe powstające na drodze przerobu hydrometalurgicznego zwykle mogą być oczyszczane i ponownie wykorzystywane w kolejnych procesach. Co więcej, metody hydrometalurgiczne jako jedyne pozwalają

na selektywny rozdział metali szlachetnych i uzyskanie czystych produktów końcowych, podczas gdy metody pirometalurgiczne są stosowane głównie podczas wstępnej obróbki materiałów [3,4,6,11,50,53–56].

Wcześniej omówione schematy przeróbki surowców pierwotnych i wtórnych obejmowały przede wszystkim etapy wstępnego przygotowania wsadu, wzbogacania oraz wytwarzania koncentratów i roztworów PGM do dalszego przerobu. Nie uwzględniały jednak etapów separacji oraz wydzielania poszczególnych platynowców z uzyskanych po ługowaniu roztworów wodnych. Ze względu na wysokie podobieństwo właściwości metali z grupy platynowców, uzyskanie ich w stanie czystym zwykle wymaga zastosowania złożonych, wieloetapowych procesów, a następnie rafinacji, mającej na celu otrzymanie produktu o pożądanej czystości, stanowiącego finalny produkt handlowy [3,4,6,7,50].

Głównymi technikami, znajdującymi zastosowanie w selektywnym odzysku platynowców, są metody strąceniowe, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, a także wymiana jonowa [3,4,6,7,50,57–59].

Pierwsza z wymienionych metod przez długi czas stanowiła podstawowy sposób odzysku platynowców i była szeroko stosowana w rafineriach na całym świecie aż do połowy lat 70. ubiegłego wieku. Jej ogólny przebieg opierał się na wielokrotnych, selektywnych etapach rozpuszczania i wytrącania, mających na celu uzyskanie produktu o wymaganej czystości. Jednakże metoda ta często okazywała się mało efektywna, głównie ze względu na niepożądane reakcje współstrącania oraz zanieczyszczenia osadów roztworem macierzystym, co wymuszało intensywne płukanie osadów. W rezultacie dochodziło do strat produktu wraz z płuczącymi strumieniami. Cały proces wymagał licznych etapów rafinacji oraz zawrotu i oczyszczania strumieni płuczących, co znacząco wydłużało czas i zwiększało pracochłonność procesu. Co więcej, od momentu otrzymania roztworu do dalszego przerobu aż do uzyskania końcowego, czystego produktu, gotowego do sprzedaży mijało często nawet kilka miesięcy, a niekiedy ponad rok. Tego rodzaju opóźnienia powodowały zastój produkcji oraz poważne trudności finansowe dla przedsiębiorstw. W związku z tym, wraz z rozwojem nowych technologii, coraz większe znaczenie zyskały techniki, takie jak ekstrakcja rozpuszczalnikowa oraz wymiana jonowa. Metody te z czasem wyparły tradycyjne systemy odzysku platynowców i obecnie stanowią fundament procesów technologicznych wielu światowych rafinerii [3,4,6,7,57,58].

Zarówno ekstrakcja rozpuszczalnikowa, jak i wymiana jonowa charakteryzują się wysoką skutecznością i selektywnością rozdziału, a także dużą szybkością procesu, w porównaniu z tradycyjnymi metodami odzysku i rafinacji platynowców. Techniki te cechują się także niskimi kosztami operacyjnymi. Ze względu na możliwości regeneracji przepracowanych żywic jonowymiennych oraz roztworów ekstrahentów, mogą być one oczyszczane i ponownie wykorzystywane w kolejnych cyklach produkcyjnych przez wiele miesięcy, a nawet lat, co znacząco obniża koszty eksploatacji technologii [3,4,6,7,50].

Co więcej, metody te zapewniają wysokie wydajności sorpcji oraz ekstrakcji nawet w przypadku bardzo rozcieńczonych roztworów o niskich stężeniach platynowców; przy czym w przypadku ekstrakcji rozpuszczalnikowej, metoda ta może być wykorzystywana do zatężania platynowców z ubogich roztworów, jak i separacji metali szlachetnych z roztworów o wyższych stężeniach. Z kolei wymiana jonowa często znajduje zastosowanie w przypadku bardziej rozcieńczonych roztworów bądź oczyszczania roztworów poprocesowych [3,4,6,7,50].

Ponadto na rynku dostępna jest szeroka gama skutecznych ekstrahentów oraz żywic jonowymiennych, dedykowanych do odzysku platynowców z roztworów wodnych [3,4,58].

Wszystkie powyższe zalety, korzyści ekonomiczne, a także łatwość prowadzenia procesów i skrócenie czasu ich trwania sprawiły, iż techniki te są powszechnie stosowane w czołowych światowych rafineriach, takich jak Anglo Platinum Corporation oraz Rand Refinery w Republice Południowej Afryki czy Johnson Matthey w Wielkiej Brytanii [3,4,7,20,57].

W większości opisanych w literaturze naukowej schematów technologicznych, pierwszy etap rozdziału metali szlachetnych obejmuje separację srebra i złota z roztworu wyjściowego, ze względu na ich stosunkowo wysokie stężenia, zarówno w rudach pierwotnych, jak i materiałach odpadowych. Po procesie ługowania koncentratów w środowisku chlorkowym, srebro zwykle usuwane jest jako pierwsze w postaci nierozpuszczalnego chlorku srebra (AgCl). Z kolei pierwszym etapem rozdziału wykorzystującym ekstrakcję rozpuszczalnikową jest zwykle ekstrakcja złota – najczęściej w formie kwasu tetrachlorozłotowego(III) (HAuCl_4), przy użyciu ekstrahenta solwatującego – a następnie palladu bądź platyny, w zależności od ich stężenia w roztworze [3,4,7,13,20,57,60].

Wykorzystanie ekstrakcji rozpuszczalnikowej do odzysku złota ze środowiska chlorkowego jako pierwsze zostało wprowadzone przez International Nickel Company (INCO) w Wielkiej Brytanii, dzięki badaniom przeprowadzonym przez Morrisa i Khana, gdzie w roli ekstrahenta zastosowano dibutylokarbitol. Ekstrahent ten selektywnie ekstrahuje złoto względem innych metali szlachetnych, a współekstrahowane metale podstawowe można łatwo wypłukać rozcieńczonym kwasem solnym [3,4,7,13,20,57,60].

Rafineria Anglo Platinum w Republice Południowej Afryki oraz Matthey Rustenberg Refiners odzyskują złoto z wykorzystaniem metyloizobutyloketonu (MIBK) [3,4,13,57,60].

Ponadto w RPA opracowany został również the Minataur™ Process, tj. proces rafinacji złota z wykorzystaniem ekstrakcji rozpuszczalnikowej, dedykowany materiałom o zawartości złota na poziomie 50 – 99%. Technologia ta wykorzystywana jest między innymi w RPA, Algierii oraz Dubaju [3,4,20,61,62].

Większość schematów technologicznych zakłada ekstrakcję palladu z zastosowaniem dialkilosiarczków, np. siarczku dioktylu bądź siarczku diheksylu. Dostępne dane literaturowe wskazują, że ekstrahenty te są szeroko stosowane w technologiach znanych, światowych rafinerii, tj. Vale, Lonrho, INCO, Degussa oraz MINTEK. Innym, często opisywanym ekstrahentem jest β -hydroksyoksym z dodatkiem amin jako katalizatorów przeniesienia międzyfazowego (Johnson Matthey; Anglo Platinum). Wszystkie wymienione ekstrahenty pozwalają na selektywne wydzielenie palladu względem innych metali szlachetnych; wyjątkiem jest złoto, które może być współekstrahowane razem z tym platynowcem. Z tego względu, selektywne wydzielenie złota z roztworu kierowanego do przerobu stanowi zwykle jeden z pierwszych operacji technologicznych [3,4,6,7,20,57,60].

Jako popularne reekstrahenty palladu często wykorzystywane są wodne roztwory amoniaku, z których następnie wydzielany jest diaminadichloropallad(IV) – $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Końcowym etapem prowadzącym do uzyskania metalicznego palladu zwykle jest kalcynacja. Inną powszechnie stosowaną metodą jest redukcja przy użyciu mrówczanu sodu (HCOONa) bądź kwasu mrówkowego (HCOOH) [57].

Odzysk platyny najczęściej prowadzony jest przy użyciu forsforanu tributylu (INCO) oraz ekstrahentów aminowych, np. trioktyloaminy (Johnson Matthey). W przypadku tego platynowca kluczowe znaczenie ma ścisła kontrola potencjału redukcyjnego, z uwagi

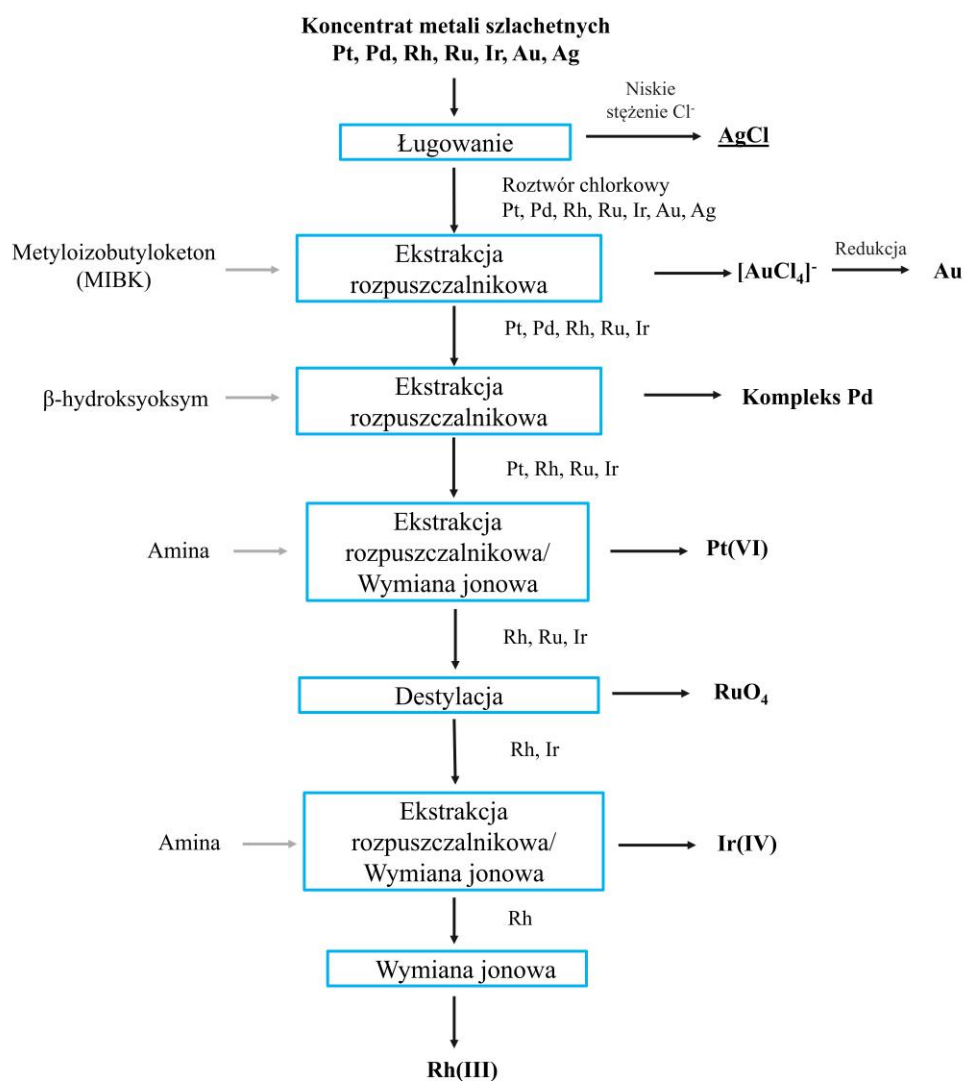
na ryzyko wpoł ekstrakcji irydu. Z tego względu, przed przystąpieniem do ekstrakcji Pt, roztwór technologiczny traktowany jest często dwutlenkiem siarki, celem zredukowania Ir(IV) [3,4,6,7,20,57,60].

Reekstrakcja platyny z faz organicznych jest zwykle trudniejsza niż w przypadku palladu; skuteczne techniki wmywania tego platynowca z ekstraktów obejmują zwykle użycie mocnych kwasów, takich jak azotowy(V) lub chlorowy(VII) – do rozbicia pary jonowej – lub alkaliów – do deprotonowania soli amoniowej [57].

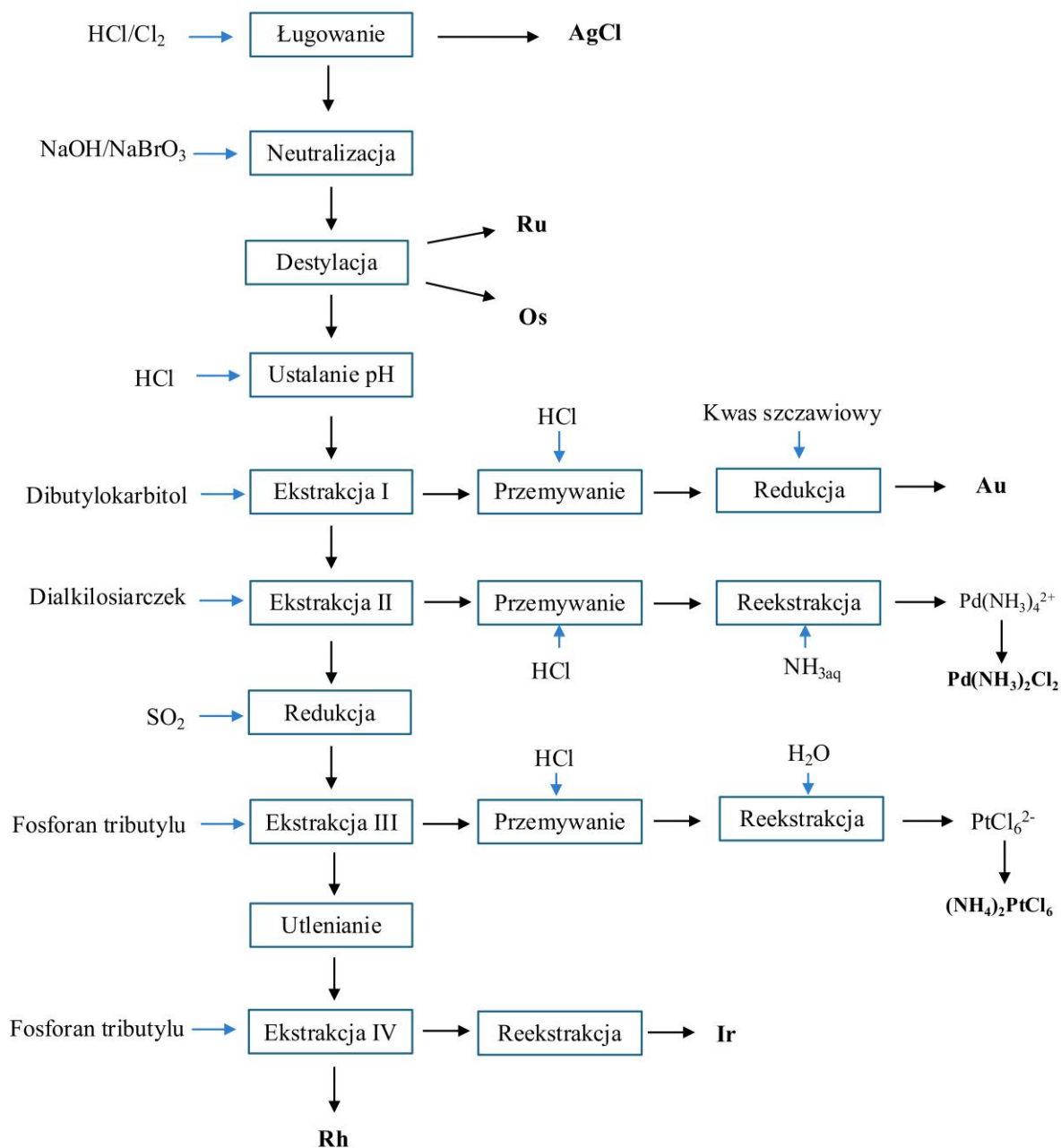
W przypadku pozostałych platynowców (Os, Ir, Ru, Rh), w zależności od technologii, są one odzyskiwane na początku bądź pod koniec procesu rozdziału, z zastosowaniem różnych technik. Ruten i osm tworzą łatwo lotne tlenki, dzięki czemu mogą być rozdzielane metodą destylacji; z kolei iryd oraz rod zwykle są odzyskiwane metodą ekstrakcyjną bądź sorbowane na odpowiednich żywicach jonowymiennych [3,4,6,7,20,57,60].

Niezależnie od zastosowanych metod oraz przyjętej kolejności poszczególnych operacji jednostkowych, rozdział każdorazowo prowadzi do otrzymania czystych roztworów każdego z platynowców. Rozdzielone metale szlachetne są następnie poddawane odpowiednim reakcjom redukcji lub wytrącania, celem otrzymania proszku lub gąbki. Tak otrzymane platynowce są następnie stapiane oraz formowanie do postaci granulek, wlewków bądź prętów, stanowiących finalny produkt handlowy [3,4,6,7,20,57,60].

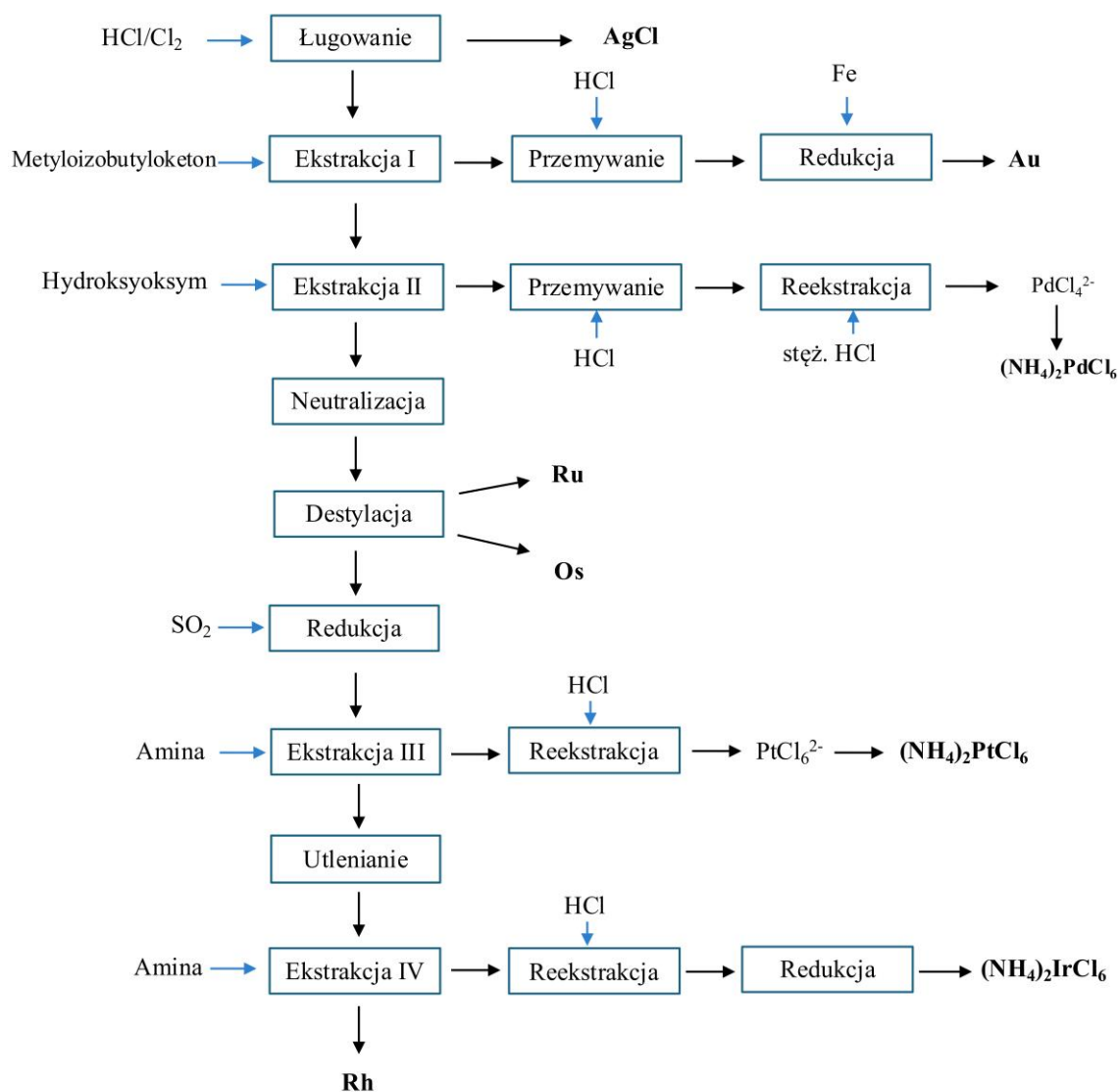
Poniżej przedstawiono przykładowy schemat rozdziału platynowców, zaczerpnięty z literatury (**rys.7.**) [7], oraz trzy schematy blokowe wykorzystywane przez czołowe, światowe rafinerie, tj. INCO, Matthey Rustenberg oraz Lonrho (**rys. 8. - 10.**) [57].



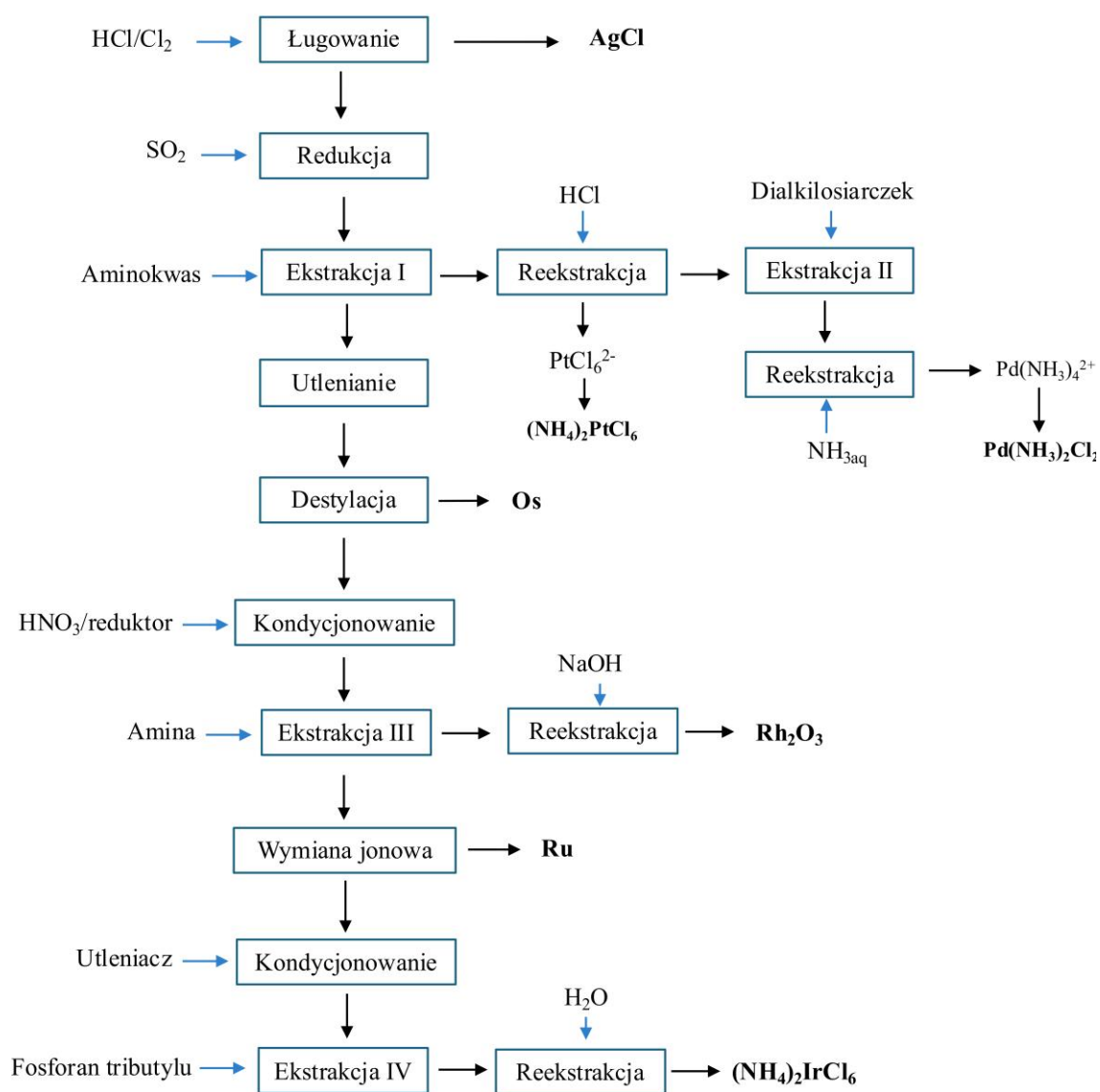
Rysunek 7 - Ogólny schemat rozdziału platynowców
(Źródło: opracowano na podstawie [7].)



Rysunek 8 - Schemat blokowy rozdziału platynowców – INCO
(Źródło: opracowano na podstawie [57].)



Rysunek 9 - Schemat blokowy rozdziału platynowców – Matthey Rustenberg
(Źródło: opracowano na podstawie [57].)



Rysunek 10 - Schemat blokowy rozdziału platynowców – Lorhho
(Źródło: opracowano na podstawie [57].)

3.2. Ekstrakcja rozpuszczalnikowa w rozdziale i odzysku metali z grupy platynowców

3.2.1. Podstawa teoretyczna

Jak już wcześniej wspomniano, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, zwana także ekstrakcją cieczową lub ekstrakcją typu ciecz–ciecz, jest niezwykle skuteczną metodą wydzielania platynowców z kwaśnych roztworów wodnych [3,4,6,20,57].

Sama technika ekstrakcji rozpuszczalnikowej polega na przeniesieniu składników z jednej fazy, zazwyczaj fazy wodnej, do drugiej, niemieszającej się z nią, fazy organicznej. Aby lepiej zrozumieć mechanizmy ekstrakcji, należy najpierw dokładniej przyjrzeć się formom, w jakich występują poszczególne platynowce w roztworach chlorkowych [3,4,6,20,57].

Obecnie kwas chlorowodorowy stanowi główny czynnik ługujący w technologiach odzysku i rozdziału metali szlachetnych, głównie ze względu na jego łatwą dostępność, skuteczność ługowania oraz korzystne czynniki ekonomiczne. Co więcej, w otrzymywanych na drodze ługowania koncentratów roztworach wodnych, platynowce występują w postaci chlorokompleksów; przez długi czas chemia chlorokompleksów była istotnym obszarem badań naukowych, dzięki czemu została ona dobrze poznana, co stanowi ważny aspekt przy planowaniu poszczególnych etapów rozdziału i rafinacji platynowców [3,4,6,20,57].

3.2.1.1. Chemia chlorokompleksów platynowców

Metale szlachetne, w tym platynowce, tworzą szeroką gamę kompleksów chlorkowych, przy czym na formę występowania platynowca w roztworach wodnych wpływają czynniki, takie jak: pH, stężenie jonów Cl^- , potencjał redoks, a także efekt starzenia roztworu. Ten ostatni odpowiada głównie za tworzenie się tzw. akwakompleksów w roztworach o niewielkiej kwasowości oraz niskim stężeniu jonów chlorkowych [3,4,7,57,63,64].

Badania prowadzone nad mechanizmami ekstrakcji platynowców wykazały, że forma chlorokompleksów ściśle koreluje ze skutecznością ekstrakcji, co wynika przede wszystkim z różnic w geometrii oraz gęstości ładunku poszczególnych kompleksów chlorkowych. Czynniki te wpływają z kolei na różnice w ich reaktywności, a co za tym idzie, różną kinetykę procesu przeniesienia chlorokompleksu platynowca

z fazy wodnej do fazy organicznej. Przykładem mogą być procesy przebiegające według mechanizmu wymiany jonowej, w których obserwuje się charakterystyczną kolejność tworzenia par jonowych z cząsteczkami ekstrahentów, przebiegającą według szeregu: $[MCl_6]^{2-} > [MCl_4]^{2-} \gg [MCl_6]^{3-} >$ akwakompleksy [3,4,7,58,65].

Opisywana hierarchia wynika przede wszystkim ze wspomnianej już z różnicy w gęstości ładunku chlorokompleksów, co bezpośrednio wpływa na ich stopień hydratacji. Kompleksy o wyższej gęstości ładunku silniej wiążą cząsteczki wody, tworząc rozbudowaną powłokę hydratacyjną. W efekcie osłabione zostają oddziaływania elektrostatyczne, co z kolei utrudnia tworzenie stabilnych par jonowych z odpowiednimi przeciwjonami [3,4,7,58,65].

Co więcej, różne opracowania naukowe wskazują, iż niskie temperatury oraz długi czas przechowywania wodnych roztworów platynowców negatywnie wpływa na skuteczność ekstrakcji cieczowej, ze względu na sprzyjające warunki do powstawania kinetycznie obojętnych, uwodnionych form chlorokompleksów [3,4,7,58,65].

Tabela 4. przedstawia zestawienie najważniejszych form występowania chlorokompleksów platynowców. Co ważne, w rzeczywistych roztworach chlorkowych platynowce występują zazwyczaj jako mieszanina różnych chlorokompleksów oraz akwachlorokompleksów.

Tabela 4 - Chlorokompleksy platynowców

Ru³⁺	$[RuCl_6]^{3-}$	Rh³⁺	$[RhCl_6]^{3-}$	Pd²⁺	$[PdCl_4]^{2-}$
	$[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$		$[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$		
	$[RuCl_4(H_2O)_2]^{-}$			Pd⁴⁺	$[PdCl_6]^{2-}$
	$[RuCl_3(H_2O)_3]$	Rh⁴⁺	$[RhCl_4(H_2O)_2]$		
	$[RuCl_6]^{2-}$		$[RhCl_6]^{2-}$	Pt²⁺	$[PtCl_4]^{2-}$
Ru⁴⁺	$[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$				
	$[Ru_2OCl_8(H_2O)_2]^{2-}$	Ir³⁺	$[IrCl_6]^{3-}$	Pt⁴⁺	$[PtCl_6]^{2-}$
			$[IrCl_5(H_2O)]^{2-}$		
Os⁴⁺	$[OsCl_6]^{2-}$	Ir⁴⁺	$[IrCl_4(H_2O)_2]$		
			$[IrCl_6]^{2-}$		

(Źródło: opracowano na podstawie [7].)

3.2.1.2. Mechanizmy ekstrakcji

Jak już wspomniano mechanizmy oraz skuteczność ekstrakcji są ściśle związane z chemią chlorokompleksów platynowców. W trakcie kontaktu fazy wodnej z fazą organiczną chlorokompleksy metali PGM migrują z fazy wodnej do roztworu ekstrahenta. Zjawisko to wynika zwykle z synergicznego oddziaływania sił elektrostatycznych oraz procesów zachodzących na poziomie molekularnym. W zależności od rodzaju zastosowanego ekstrahenta wyróżniamy trzy główne typy mechanizmów ekstrakcji, tj.:

- wymiana anionów;
- solwatacja;
- tworzenie związku [3,4,65].

Pierwszy z wymienionych mechanizmów polega na tworzeniu elektrycznie obojętnych par jonowych pomiędzy anionami chlorokompleksów a dodatnio naładowanymi cząsteczkami związku organicznego. W przypadku solwatacji cząsteczki wody otaczające chloroaniony platynowców zostają zastąpione przez cząsteczki ekstrahenta. Trzeci z wymienionych, jest mechanizmem specyficznym dla palladu i polega na tworzeniu związków kompleksowych z ekstrahentami o właściwościach chelatujących [3,4,65].

Przebieg każdego z wyżej wymienionych mechanizmów przedstawiono poniżej w formie reakcji (**tab. 5**).

Tabela 5 - Mechanizmy ekstrakcji chlorokompleksów

Solvatacja	$MCl_y^{n-} + nH^+ + 2[HA] \rightarrow [H_nMCl_y 2HA]$
Wymiana jonowa	$MCl_y^{n-} + n[R_3NHCl] \rightarrow [(R_3NH)_n(MCl_y^{n-})] + nCl^-$ $MCl_y^{n-} + nH^+ + n[C][A] \rightarrow [C_nMCl_y] + nHA$
Tworzenie związku	$PdCl_4^{2-} + 2[L] \rightarrow [PdCl_2L_2] + 2Cl^-$

(Źródło: opracowano na podstawie [68]. (C-część kationowa; A- część anionowa; L- ligand))

Standardowe ekstrahenty o charakterze cząsteczkowym, w zależności od ich rodzaju, mogą ekstrahować platynowce zgodnie ze wszystkimi przedstawionymi mechanizmami. Amonowe i fosforanowe ekstrahenty działają zwykle poprzez mechanizmy anionowymienne lub solwatuujące. Nieco bardziej złożone, w porównaniu z tradycyjnymi ekstrahentami, są procesy w układach faza wodna–ciecz jonowa. W przypadku tego typu ekstrahentów ekstrakcja może przebiegać zarówno poprzez mechanizm jonowymienny, w którym anion cieczy jonowej zostaje wymieniony na anion chlorokompleksowy, jak również poprzez koordynację, asocjację bądź inne reakcje związane z wymianą jonów. Dane literaturowe wskazują również na możliwość zmiany ładunku poprzez reakcje protonacji i deprotonacji [3,4,65].

3.2.2. Popularne ekstrahenty platynowców

Jak już wspomniano, ekstrakcja jest skuteczną techniką, mogącą przebiegać według różnych mechanizmów, przy czym kluczowym czynnikiem decydującym o jej efektywności jest odpowiedni dobór czynnika ekstrahującego [65].

Obecnie na rynku dostępnych jest wiele skutecznych ekstrahentów dedykowanych do odzysku i rozdziału cennych metali z roztworów wodnych, zarówno klasycznych związków, jak i ekstrahentów będących cieczami jonowymi [3,4,20,55,57,63,65–71].

Do najczęściej wykorzystywanych ekstrahentów platynowców zaliczają się między innymi alkilowe aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe, siarczki oraz sulfotlenki alkilowe, związki fosforoorganiczne – zarówno o charakterze chelatującym, jak i solwatuującym – jak również pochodne pirydyny. Ze względu na ogromną różnorodność potencjalnych związków stosowanych w ekstrakcji platynowców, a także intensywne prace badawcze nad nowymi klasami substancji – szczególnie w kontekście cieczy jonowych – stworzenie uniwersalnej, przejrzystej klasyfikacji ekstrahentów jest bardzo trudne [3,4,20,55,57,63,65–71].

Mimo to w niniejszej części pracy przeprowadzono przegląd najpopularniejszych ekstrahentów, znajdujących zastosowanie zarówno w przemyśle, jak i najczęściej opisywanych w badaniach naukowych. Podrozdział ten podzielono na tradycyjne ekstrahenty molekularne oraz ciecze jonowe, które obecnie stanowią bardzo ważną i intensywnie badaną grupę związków.

3.2.2.1. Ekstrahenty tradycyjne

W przypadku tradycyjnych ekstrahentów platynowców, ze względu na budowę związku, możemy wyodrębnić cztery główne klasy, tj. ekstrahenty fosforoorganiczne, aminowe, ekstrahenty na bazie siarki oraz oksymy [3,4,6,7,13,57,63,65,72].

Głównymi przedstawicielami pierwszej z wymienionych grup związków, tj. ekstrahentów fosforoorganicznych, są fosforan tributylu i tlenki trioktylofosfiny o liniowej bądź rozgałęzionej budowie łańcucha alkilowego (znane na rynku pod nazwami Cyanex 921 i Cyanex 925). Jak już wcześniej wspomniano, fosforan tributylu znalazł zastosowanie przy ekstrakcji platyny oraz irydu; jest też powszechnie stosowany jako modyfikator w procesie ekstrakcji, gdzie ułatwia separację faz w układach mieszanych oraz zapobiega tworzeniu się trzeciej fazy [3,4,73,74,6,7,13,57,63,65,70,72].

Drugą obszerną grupę ekstrahentów stanowią związki na bazie azotu, które ze względu na budowę można podzielić na aminy pierwszorzędowe, drugorzędowe i trzeciorzędowe oraz czwartorzędowe sole amoniowe. Do najpowszechniej wykorzystywanych ekstrahentów, należących do tej grupy zaliczamy trioktyloaminę (dostępną również komercyjnie jako Alamine 336 lub Alamine 300) oraz jej pochodne [3,4,7,20,63,72,75].

Ekstrahenty siarczkowe, takie jak siarczek dioktylu i siarczek diheksylu, są stosowane głównie do selektywnej ekstrakcji palladu, a dodatkowo cechują się wysoką odpornością na działanie silnie kwaśnych środowisk [3,4,7,13,18,57,76].

Inną dobrze przebadaną i dostępną komercyjnie grupą związków są ekstrahenty oksymowe, znane na rynku pod nazwą handlową serii LIX. Tego typu ekstrahenty są szczególnie skuteczne w selektywnej ekstrakcji Pd, gdzie najczęściej stosuje się α -hydroksyoksym (LIX 63) i β -hydroksyoksym (LIX 860, LIX 84I, LIX 65N itp.) [3,4,7,13,18,57,68,74,77–80].

W poniższej **tabeli 6.** zamieszczono zestawienie najczęściej opisywanych w literaturze ekstrahentów, niebędących cieczami jonowymi. W przeglądzie uwzględniono również efektywność ekstrakcji oraz reekstrakcji z wykorzystaniem poszczególnych ekstrahentów, opierając się na danych zaczerpniętych z literatury naukowej.

Tabela 6 - Popularne ekstrahenty metali z grupy platynowców

Ekstrahent	Roztwór wyjściowy	Wydajność ekstrakcji	Reekstrahent	Wydajność reekstrakcji	Źródła
fosforan tributyli	Syntetyczny roztwór chlorkowy, zawierający Pt, Pd, Mn, Fe, Cr	99,9% Pd	0,5 M TU w 0,1 M HCl	99,8%	[81]
siarczek tri(izobutylo)fosfiny	Roztwór chlorkowy po ługowaniu katalizatorów	~ 100%	0,1 M TU w 5% HCl	46% Pd	[55]
Nazwy handlowe: Cyanex 471X	Roztwór Pt uzyskany w wyniku ługowania katalizatorów i elektrod PEMFC	99,6%	NaOH	97%	[82]
tlenek trioktylofosfiny Nazwy handlowe: Cyanex 921; Cyanex 923	Syntetyczny roztwór chlorkowy, zawierający Pt, Pd i Rh	> 99% Pt > 99% Pd > 99% Rh	1) 4,0 M HNO ₃ 2) 2,0 M HCl w 2,0 M HClO ₄	1) > 99% Pt i Rh 2) > 99% Pd	[83]
trioktyloamina Nazwy handlowe: Alamine 336; Alamine 300; Alamine 308	Syntetyczny roztwór chlorkowy, zawierający Pt i Rh	97% Pt 21% Rh	8 M HNO ₃ (50°C)	~ 100% Pt < 1%Rh	[84]
	Syntetyczny roztwór chlorkowy, zawierający Pt i Pd	> 99% Pt > 99% Pd	1) 0,1 M NaSCN 2) 0,1 M TU w 0,5 M HCl	1) 99,9% Pt 2) 99,5% Pd	[67]
	Sole Pt i Rh otrzymane w wyniku ługowania materiałów odpadowych, rozpuszczone w glikolu etylenowym	~ 100% Pt	-	-	[51]

oksym 5,8-dietylo-7-hydroksy-6-dodekanu Nazwy handlowe: LIX63	Roztwór chlorkowy, zawierający Pd, Pt, Ir i Rh	99,9% Pd	1) 0,5 M TU 2) 0,5 M NaSCN	1) 99,9% 2) 90,1%	[64]
oksym 2-hydroksy-5-nonyloacetofenonu Nazwy handlowe: LIX 84I	Syntetyczny roztwór chlorkowy, zawierający Pd	> 95% Pd	-	-	[68]
Mieszanina: 5-nonylsalicylaldoksym i oksym 2-hydroksy-5-nonyloacetofenonu Nazwy handlowe: LIX 984	Syntetyczny roztwór chlorkowy, zawierający Pd	> 97% Pd	-	-	[68]

* TU - tiomocznik

3.2.2.2. Ciecze jonowe

W ostatnich latach, z uwagi na pogłębiający się trend w kierunku ochrony środowiska, obserwuje się znaczący wzrost popularności cieczy jonowych, uważanych za tzw. „zielone rozpuszczalniki”. Dzięki właściwościom takim jak niepalność, zdolność rozpuszczania wielu substancji, niska lotność oraz możliwość regeneracji, związki te znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu kluczowych procesach chemicznych, m.in. syntezie organicznej, reakcjach katalitycznych, produkcji leków, chromatografii cieczowej, elektrochemii czy ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Co więcej, wciąż rosnąca popularność tej grupy substancji chemicznych sprzyja rozwojowi preparatyki cieczy jonowych, a to przekłada się na ich zróżnicowaną budowę chemiczną oraz coraz większą dostępność na rynku [3,4,65,71,85–92].

Pod względem chemicznym ciecze jonowe to sole, które topią się i pozostają w postaci ciekłej w temperaturze poniżej 100°C. Zazwyczaj składają się z dużych kationów organicznych oraz nieorganicznych anionów [3,4,65,71,85,87–92].

Ze względu na rodzaj części kationowej możemy wyróżnić cztery główne typy cieczy jonowych, tj. amoniowe, fosfoniowe, imidazolowe i pirydynowe; część anionową zwykle

stanowią proste grupy nieorganiczne, tj. SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , PF_6^- , NTf_2^- , BF_4^- , F^- , bądź bardziej złożone aniony [3,4,65,87,88,93].

W literaturze naukowej czasem spotyka się również podział na ciecze jonowe protyczne oraz aprotyczne. Pierwsza z tych grup obejmuje kationy, w których atom obdarzony ładunkiem dodatnim związany jest przynajmniej z jednym atomem wodoru. Ciecze jonowe aprotyczne nie zawierają atomów wodoru związanych z kationem centralnym – pojęcie to dotyczy kationów o maksymalnej rzędowości [90,92–101].

W przypadku ekstrakcji cieczonej platynowców, największa liczba doniesień literaturowych dotyczy komercyjnych cieczy jonowych o kationach alkiloamoniowych oraz fosfoniowych; jednak możliwość projektowania różnych rodzajów cieczy jonowych sprawia, że coraz częściej pojawiają się również badania dotyczące syntezy nowych typów tych związków, które mogłyby znaleźć zastosowanie w ekstrakcji platynowców [15,19,51,65,69,71,78,81,87,92,102–114].

Pierwsza z wymienionych grup związków, tj. ciecze o kationach alkiloamoniowych, stanowi bardzo rozległą grupę substancji, których struktura opiera się na aminach o różnym stopniu podstawienia, czyli: pierwszo-, drugo-, trzecio- lub czwartorzędowych [51,65,87,92].

Związki te są szczególnie cenione ze względu na wysoką skuteczność ekstrakcji różnych metali, w tym metali szlachetnych. Dodatkowo, grupę tę cechuje m.in. możliwość pracy w szerokim zakresie stężeń kwasu solnego oraz stosunkowo wysoka hydrofobowość, którą można regulować poprzez dobór odpowiedniej długości łańcucha alkilowego [51,65,87,92].

Dzięki dobrej stabilności elektrochemicznej, niskim temperaturom topnienia oraz stosunkowo niewielkiej lepkości, ciecze alkiloamoniowe znalazły również zastosowanie w elektrochemii [51,65,87,92].

Najbardziej znanym przykładem amoniowych cieczy jonowych, wykazującym wysoką skuteczność w ekstrakcji PGM, jest Aliquat 336, będący mieszaniną chlorku trioktylometyloamoniowego i chlorku tridecyloametyloamoniowego [69,71,78,109–112,115,116].

Kolejną ważną klasą związków są fosfoniowe ciecze jonowe, które w porównaniu z cieczami alkiloamoniowymi oraz imidazolowymi, cechują się wyższą stabilnością chemiczną i termiczną, a także niską lepkością, szczególnie w przypadku połączeń

z niektórymi anionami. Fosfoniowe ciecze jonowe charakteryzują się szeroką dostępnością na rynku pod nazwą serii Cyphos IL; grupa ta obejmuje wysoce skuteczne ekstrahenty platynowców, tj. chlorki i bromki triheksylo(tetradecylo)fosfoniowe – Cyphos IL 101 i 102 [15,65,87,102,103,105,106,108,113,117–120]

Jedną z najlepiej zbadanych grup cieczy jonowych są ciecze imidazolowe, których cechą charakterystyczną jest ich amfoteryczna natura. Ponieważ ten rodzaj cieczy jonowych wykazuje jednocześnie właściwości hydrofilowe i hydrofobowe, mechanizm ekstrakcji jest trudny do określenia. Mimo to, imidazolowe ciecze jonowe cechuje wysoka skuteczność ekstrakcji, jak również wyższa selektywność w porównaniu do innych cieczy jonowych. Ponadto, dzięki doborowi cieczy jonowej o odpowiedniej długości łańcucha alkilowego w części kationowej bądź połączenia kationu z silnie hydrofobowymi anionami, można jednocześnie zwiększyć hydrofobowość całego związku, co jest szczególnie istotne w kontekście ekstrakcji w układach ciecz-ciecz [65,87,92,101,104,121].

Ostatnią, często opisywaną grupą są ciecze pirydynowe, które podobnie jak pozostałe klasy cieczy jonowych, cechują się wysoką stabilnością oraz reaktywnością. Związki te znajdują zastosowanie głównie w katalizie organicznej, np. reakcjach Dielsa-Aldera, Friedela-Craftsa, Suzuki czy Grignarda [65,87,92,93,122].

Spośród mniej popularnych rodzajów związków, mogących stanowić alternatywę dla wcześniej wymienionych cieczy jonowych, wyróżnić można ciecze z kationami piperynowymi, pirolidynowymi, betainowymi oraz guanidynowymi. Grupy te charakteryzują się większą biodegradowalnością, jednak trudności w syntezie oraz ograniczona możliwość recyklingu znacząco utrudniają ich zastosowanie na skalę przemysłową [3,4,65].

Ze względu na wysoką skuteczność ekstrakcji, nawet przy niskich stężeniach, większość badań dotyczących odzysku platynowców z roztworów wodnych koncentruje się na zastosowaniu rozcieńczonych roztworów cieczy jonowych. Jako rozcieńczalniki zwykle stosowane są niepolarne lub półpolarne węglowodory alifatyczne bądź aromatyczne, przy czym najczęściej opisywanymi rozpuszczalnikami są toluen oraz nafta. Ponadto, nierozcieńczone ciecze jonowe cechują się zwykle dużą lepkością, co znacząco utrudnia mieszanie, a w konsekwencji prowadzi do powolnego transferu chlorokompleksów platynowców z fazy wodnej do fazy organicznej [3,4,65,87,88,93,96,113].

Zdolność cieczy jonowych do skutecznego wydzielania różnych metali z roztworów wodnych związana jest z ich właściwościami fizykochemicznymi; naładowane cząsteczki cieczy jonowych zapewniają silniejsze oddziaływania pomiędzy aktywnymi ligandami zawartymi w fazie organicznej a cząsteczkami obecnymi w roztworze wodnym, zwiększając w konsekwencji wydajność wydzielania chlorokompleksów platynowców. Dodatkowo dzięki działaniu powierzchniowo-czynnemu, ciecz jonowa obniża napięcie powierzchniowe, zwiększając jednocześnie kontakt pomiędzy obiema fazami [3,4,65,87,88,93,96,113].

W poniższej tabeli zestawiono najważniejsze ciecz jonowe, charakteryzujące się wysoką skutecznością ekstrakcji metali z grupy platynowców (tab. 7.).

Tabela 7 - Ciecze jonowe w ekstrakcji platynowców

Ciecz jonowa	Roztwór wyjściowy	Wydajność ekstrakcji	Reekstrahent	Wydajność reekstrakcji	Źródła
chlerek triheksylo(tetradecylo)-fosfoniowy; [P ₆₆₆₁₄][Cl] Cyphos IL 101	Chlorkowy roztwór technologiczny zawierający Pd, Pt i Rh	> 99% Pd > 99% Pt	1) 0,1 M TU 2) 2,0 M TU	1) > 99% Pd 2) 88,5% Pt	[118]
	Syntetyczny roztwór chlorkowy zawierający Pt, Pd, Ru i Rh	> 95% Pt/Pd ~ 60% Ru < 15% Rh	1) 0,1 M TU w 0,5 M HCl 2) 1,0 M HNO ₃	1) > 90% Pd 2) > 65% Pt	[15]
	Roztwór chlorkowy po ługowaniu katalizatorów	~100%	1,0 M HNO ₃ (zastosowany do wymycia innych metali nieszlachetnych, gł. Fe, Pb, Zn i Mg.)	Pt 18,6%	[108]
	Syntetyczny roztwór chlorkowy zawierający Pt, Pd, Rh	99,9% Pt 98,1% Pd < 2% Rh	1) 0,02 M TU w 5% HCl 2) 0,1 M NaSCN 3) 0,01 M NH ₄ OH	1) ~ 100% Pd 10,5% Pt 2) 92,8% Pt < 2% Pd 3) 94,6% Pt 81,9% Pd	[113]
	Syntetyczny roztwór chlorkowy, zawierający Rh i Pd	99,9% - 89,7% Pd	-	-	[123]
	Sole Pt i Rh otrzymane w wyniku ługowania materiałów odpadowych, rozpuszczone w glikolu etylenowym	~ 100% Pt	1,0 M TU	~ 100%	[115]

bromek triheksylo(tetradecylo)-fosfoniowy Cyphos IL 102	Syntetyczny roztwór, zawierający Pd	> 80% ~ 100% Pd	0,5 M NH ₄ OH	84 - 90%	[105]
bis(2,4,4-trimetylopentylo) fosfinian triheksylo(tetradecylo)-fosfoniowy Cyphos IL 104	Syntetyczny roztwór chlorkowy, zawierający Pd	52 - 96% Pd	0,5 M NH ₄ OH	~ 90%	[120]
mieszanina: chlorek trioktylometyloamoniowy, chlorek tridecyloamoniowy Aliquat 336	Syntetyczny roztwór chlorkowy, zawierający Pt, Rh, Al, Mg, Fe	99,97% Pt	0,1 - 0,5 M TU w 0,1 - 0,5 M HCl	97 - 100%	[69]
	Syntetyczny roztwór chlorkowy, zawierający Pt, Pd, Mn, Fe, Cr	99,83% Pt	0,5 M TU w 0,5 M HCl	99,9%	[81]
	Roztwór po ługowaniu katalizatorów w wodzie królewskiej	> 99% Pt	Na ₂ S ₂ O ₃	> 99,9%	[124]
	Sole Pt i Rh otrzymane w wyniku ługowania materiałów odpadowych, rozpuszczone w glikolu etylenowym	~ 100% Pt	1,0 M TU	~ 100%	[115]
chlorek trioktylododecylofosfoniowy [P ₈₈₈₁₂][Cl]	Syntetyczny roztwór chlorkowy, zawierający Pt, Pd i Rh	Pt, Pd: 99,9% Rh: 10,0 - 90,0%	1) 5,0 M HNO ₃ 2) 1,0 M TU 3) 5,0 M HCl	1) 74,9% Pt 2) 91,2% Pd 3) 73,7% Rh	[114]
	Syntetyczny roztwór chlorkowy, zawierający Pd i Rh oraz zanieczyszczenia m.in. Al, Mg, Ce, Ba	~ 100% Pd 80% Rh	1) 1,0 M CS(NH ₂) ₂ 2) 5,0 M HCl	1) > 90% Pd 2) > 75% Rh	[106]

* TU - tiomocznik

Opisana w niniejszej części analiza danych źródłowych opiera się na wcześniej przeprowadzonym przeglądzie literaturowym, którego wyniki zostały opisane i opublikowane w artykule [4] oraz rozdziale monografii [3].

4. Badania ekstrakcji Pd, Pt i Rh z roztworu technologicznego

4.1. Metodyka badań ekstrakcji

4.1.1. Aparatura wykorzystana w badaniach

W badaniach ekstrakcji wykorzystano standardowe szkło oraz sprzęt laboratoryjny, w tym:

- mieszadła magnetyczne z płytami grzewczymi serii RCT standard i C-MAG HS 7 (IKA, Staufen im Breisgau, Niemcy);
- mieszadła mechaniczne z zestawem prętów mieszających serii: R-50 (50 - 1600 obr./min.; CAT, Bellrechten-Dottingen, Niemcy), yellowline OST basic (50 - 2000 obr./min; IKA, Staufen im Breisgau, Niemcy) oraz RZR 2102 control (12 - 540 obr./min; Heidolph, Schwabach, Niemcy);
- wytrząsarkę obrotową (330 obr./min; VWR International, Radnor, USA);
- wytrząsarkę platformową SK-O330-Pro (100 - 500 obr./min; Chemland, Stargard, Polska);
- pH-metry serii CP-411 waterproof zaopatrzone w elektrodę IJ44A (Elmetron, Zabrze, Polska);
- przyrząd wielofunkcyjny (konduktometr, pH-metr, tlenomierz) serii CX-705 (Elmetron, Zabrze, Polska).

4.1.2. Materiały wykorzystane w badaniach

Jako roztwór do badań wykorzystano roztwór technologiczny, powstały w wyniku ługowania materiałów odpadowych, takich jak koncentraty metali szlachetnych, zużyte części elektroniki oraz zużyte jonity po sorpcji platynowców. Skład roztworu zamieszczono w poniższych **tabelach 8. i 9.**

Tabela 8 - Wyniki stężeń pierwiastków w roztworze wyjściowym uzyskane metodą analizy półilościowej ICP-OES

Skład roztworu technologicznego [mg/dm ³]						
Li	Be	B	Na	Mg	Al	P
< 0,5	< 0,5	3	< 10	< 0,5	12	< 25
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
< 10	< 10	< 0,5	< 0,5	< 0,5	92	11
Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
428	3	120	13*	< 5	< 0,5	< 0,5
As	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr
6	16	< 50	< 0,5	< 0,5	< 0,1	< 0,5
Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
0,1	1,3	< 0,1	0,33*	1,7*	60	< 0,1
In	Sn	Sb	Te	I	Cs	Ba
< 0,1	46	0,1	280	< 50	< 0,5	< 0,5
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
< 0,1	< 0,1	0,2	< 0,5	< 0,5	< 0,1	2,2*
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	U
95	< 0,5	< 0,1	2	0,3	< 0,1	< 0,1

*Stężenia wyrażone w g/dm³

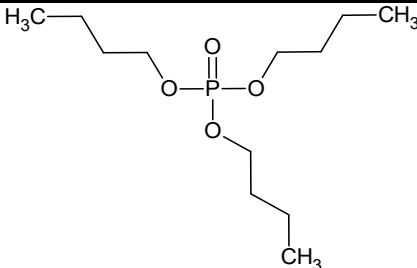
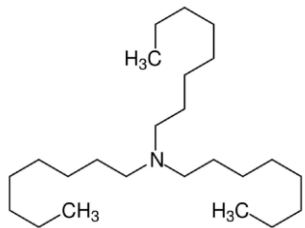
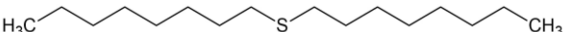
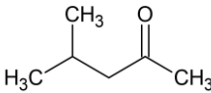
Tabela 9 - Wyniki ilościowej analizy stężeń metali w roztworze wyjściowym (ICP-OES, AAS)

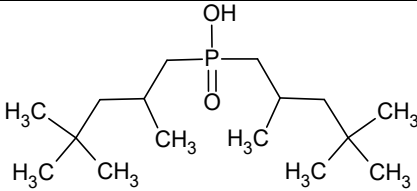
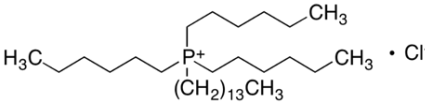
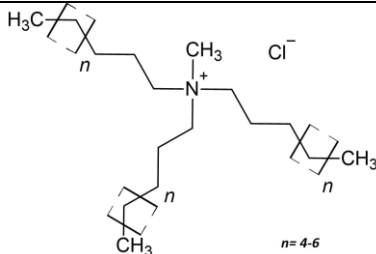
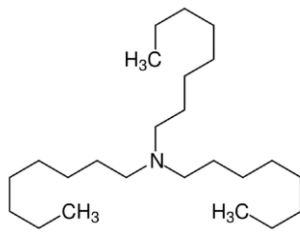
Analit	Pd	Pt	Rh	Au	Ir	Ag	Cu
Stężenie [g/dm ³]	1,86	2,25	0,38	$9,39 \times 10^{-2}$	$8,46 \times 10^{-2}$	$5,33 \times 10^{-2}$	16,8
Analit	Fe	Ni	Te	Si	Cr	Sn	Al
Stężenie [g/dm ³]	0,53	0,13	0,26	0,01	0,11	0,05	0,01

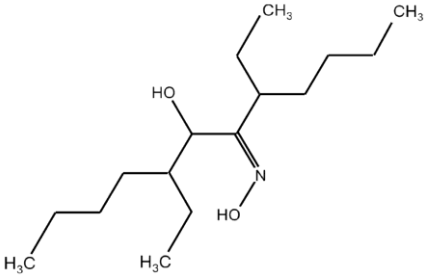
Jako ekstrahenty do badań wykorzystano komercyjnie dostępne substancje organiczne, których charakterystyka oraz najważniejsze dane zostały zestawione poniżej (**tabela 10.**). Ponadto w badaniach ekstrakcji zastosowano następujące odczynniki chemiczne:

- toluen (cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- Exxsol D80 (ExxonMobil Chemical, Machelen, Belgia);
- chlorek metylenu (cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- wodny roztwór amoniaku (25%, cz.d.a., Avantor, Gliwice, Polska);
- kwas chlorowodorowy (35–38%, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- wodorotlenek sodu (cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- woda demineralizowana, oczyszczona na terenie Łuksiewicz-IMN o przewodności elektrolitycznej wynoszącej $< 2 \mu\text{S/cm}$.

Tabela 10 - Charakterystyka ekstrahentów wybranych do badań

Lp.	Nazwa ekstrahenta	Czynnik ekstrahujący	Struktura	Gęstość [g/cm ³]	Rozpuszczalność w wodzie [g/dm ³]	Producent
1	fosforan tributylu	fosforan tributylu		0,98	0,4	Avantor
2	trioktyloamina	trioktyloamina		0,81	10 ⁻⁴	Sigma-Aldrich
3	siarczek dioktylu	siarczek dioktylu		0,84	4,7×10 ⁻⁶	ThermoFisher
4	4-metylopentan-2-on	4-metylopentan-2-on		0,80	14,1	Sigma-Aldrich

5	kwas bis(2,4,4-trimetylopentylo) fosfinowy	kwas bis(2,4,4-trimetylopentylo) fosfinowy		0,92	$1,3 \times 10^{-4}$	Cytex
6	Cyphos IL 101	chlorek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy		0,88	-	abcr
7	Aliquat 336	chlorek trioktylometyloamoniowy; chlorek triodecyloametyloamoniowy		0,88	10	Sigma-Aldrich
8	Alamine 336	trioktyloamina		0,82	$0,5 \times 10^{-5}$	Sigma-Aldrich

9	Mextral 63H	oksym 5,8-dietylo- 7-hydroksy-6- dodekanu		0,94	-	KopperChem
---	-------------	---	--	------	---	------------

4.1.3. Dobór i przygotowanie ekstrahentów

Ekstrahenty zestawione w **tabeli 10.** w punkcie **4.1.2.** dobrano na podstawie przeglądu literatury naukowej. Podstawowym kryterium wyboru była skuteczność oraz dostępność wyselekcjonowanych związków na rynku. Spośród przedstawionych ekstrahentów, do badań wybrano różne klasy związków chemicznych, tj. zarówno ekstrahenty fosforanowe, aminowe, siarczkowe, oksymowe, jak również dwa związki, będące cieczami jonowymi.

Przed przystąpieniem do właściwych prób ekstrakcji sprawdzono mieszalność wybranych ekstrahentów z popularnymi, niepolarnymi rozpuszczalnikami organicznymi. Etap ten miał na celu wytypowanie najbardziej korzystnego rozcieńczalnika do przeprowadzenia badań wstępnych. Ocenie została poddana: łatwość mieszania z ekstrahentami – w tym szczególnie z cieczami jonowymi – szybkość powstawania jednorodnej mieszaniny, jej lepkość oraz klarowność, odporność na roztwory HCl, szybkość rozdziału w roztworach wodnych. W ramach tej części badań przetestowano trzy różne rozpuszczalniki, tj.:

- Exxsol D80;
- toluen;
- chlorek metylenu.

Badania prowadzono poprzez zmieszanie odpowiednich ekstrahentów z wybranymi rozpuszczalnikami w stosunku 1:1, a następnie dodanie tej samej objętości stężonego kwasu solnego. Tak otrzymane mieszaniny dwufazowe mieszano przez 20 minut, po czym każdą z próbek pozostawiono na 24 godziny. Następnego dnia zanotowano obserwacje.

4.1.4. Sposób prowadzenia prób ekstrakcji

4.1.4.1. Wstępne badania przydatności wybranych ekstrahentów do rozdziału metali szlachetnych

Pierwszym etapem badań była ocena skuteczności wybranych ekstrahentów w wydzielaniu palladu, platyny i rodu z badanego roztworu odpadowego. W tym celu przygotowano serię faz ekstrakcyjnych poprzez zmieszanie każdego z ekstrahentów z toluenem w stosunku objętościowym 1:1. Następnie przeprowadzono próby ekstrakcji w skali laboratoryjnej, kontaktując równe objętości fazy organicznej i wodnej (po 20 cm³) przez 1 godzinę. Odmierzone objętości obu faz mieszano mechanicznie, w zamkniętych szczelnych pojemnikach, przy użyciu wytrząsarki laboratoryjnej (VWR International, Radnor, USA), z szybkością 250 obrotów na minutę. Następnie fazy separowano z pomocą szklanego rozdzielacza, mierzono objętości obu faz, po czym oddzieloną fazę wodną analizowano na zawartość Pt, Pd i Rh. Analiza stężenia poszczególnych platynowców w fazie wodnej wykonywana była za pomocą techniki ICP-OES (Agilent 5110 SVDV).

4.1.4.2. Badania wpływu wybranych parametrów na wydajność ekstrakcji Pd, Pt i Rh

a) Wpływ pH roztworu wyjściowego

W celu zbadania wpływu odczynu kwasowo-zasadowego na wydajność i selektywność ekstrakcji, roztwór eksperymentalny, o pH wynoszącym ~ 0, alkalizowano stałym NaOH do osiągnięcia wybranej wartości pH (0,5; 1,0 i 1,5). Najwyższa wybrana wartość pH, była wartością graniczną, związaną z ryzykiem zachodzenia strącania składników roztworu przy wyższych wartościach pH. Z tak otrzymanych roztworów ekstrahowano platynowce za pomocą 50% roztworów ekstrahentów w toluenie, przy zachowaniu stosunku objętościowego 1:1 oraz czasu kontaktu równego 30 min. W tym celu każdorazowo pobierano po 20 cm³ roztworu badawczego oraz świeżo przygotowanego roztworu ekstrahenta, po czym obie fazy intensywnie mieszano z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego. Następnie fazy separowano przy użyciu szklanego rozdzielacza, mierzono objętości obu faz, a oddzieloną fazę wodną analizowano na zawartość Pd, Pt i Rh.

b) Wpływ stężenia objętościowego ekstrahenta w fazie organicznej

Badania doboru optymalnego stężenia każdego z ekstrahentów w toluenie prowadzono z wykorzystaniem faz ekstrakcyjnych o różnych stężeniach objętościowych w zakresie 1 - 50% (v/v). Eksperymenty prowadzono przy pH równym 0, czasie kontaktu 30 minut oraz stosunku objętościowym 1:1. W przypadku ekstrahenta Cyphos IL 101 zastosowano podwyższone pH roztworu wyjściowego do wartości 0,5 ze względu na korzystniejsze współczynniki selektywności Pt/Rh oraz Pd/Rh przy tej wartości pH.

20 cm³ fazy wodnej i fazy organicznej o wybranym stężeniu objętościowym mieszano intensywnie z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego. Następnie powstałą mieszaninę przenoszono do szklanego rozdzielacza w celu całkowitego rozdzielenia faz. Po zmierzeniu objętości otrzymanego ekstraktu oraz rafinatu, fazę wodną poddawano analizie pod kątem zawartości platynowców.

c) Wpływ stosunku objętości fazy wodnej do fazy organicznej

Kolejna część badań skupiała się na określeniu najkorzystniejszych stosunków objętości faz dla każdego z badanych ekstrahentów. W tym celu przygotowano roztwory badanych ekstrahentów o odpowiednich stężeniach, w oparciu o wyniki uzyskane w poprzedniej części badań. Następnie przeprowadzono serię ekstrakcji, zgodnie z przyjętą metodyką, w zakresie stosunków fazy organicznej (Vo) do fazy wodnej (Vw) wynoszących od 1:5 do 1:1. Każdą z próbek mieszano intensywnie przez okres 30 minut, a rozdzieloną fazę wodną analizowano na zawartość Pd, Pt i Rh.

d) Wpływ czasu ekstrakcji

Kolejny etap badań dotyczył określenia korzystnego czasu ekstrakcji, po którym układ dwufazowy osiąga stan równowagowy, tj. stan, w którym nie obserwuje się dalszego wzrostu wydajności wydzielania Pd oraz Pt. Badania wykonywano w przedziale czasowym 1 - 30 minut, przyjmując stosunek objętości faz Vw:Vo równy 1:1 oraz stężenia ekstrahentów w toluenie wyznaczone w 2 etapie badań (punkt b). W tym celu, każdorazowo pobierano po 20 cm³ fazy wodnej i organicznej. Po upływie zadanego czasu mieszania fazy rozdzielano, mierzono objętości obu faz, a w otrzymanym rafinacie oznaczano stężenia Pd, Pt i Rh.

4.1.5. Metody analityczne

Do pomiarów stężeń metali szlachetnych w badanym roztworze oraz rafinatach po ekstrakcji wykorzystano techniki: optycznej spektrometrii emisyjnej ze sprzężoną indukcyjnie plazmą (ICP-OES, spektrometr Agilent 5110 SVDV ICP-OES, Agilent Technologies, USA; spektrometr Varian 710-ES, Varian, Australia), atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS, spektrometr iCE 3300 AAS, Thermo Scientific, USA) oraz analizy wagowej.

Pomiary przeprowadzone zostały w Centrum Chemii Analitycznej na terenie Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych (Gliwice, Polska) oraz na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej (Gliwice, Polska).

4.1.6. Obliczenia

Na podstawie otrzymanych wyników analiz obliczano wydajność ekstrakcji (W_{Ex}), a także współczynnik ekstrakcji (D_{Ex}) oraz współczynnik selektywności (α_{Ex}) zgodnie z poniższymi wzorami:

(1)

$$W_{Ex} = \frac{(C_0V_0 - C_1V_1)}{C_0V_0} \times 100\%$$

gdzie,

C_0 – stężenie początkowe pierwiastka X w fazie wodnej [g/dm^3]

V_0 – objętość początkowa fazy wodnej [dm^3]

C_1 – stężenie pierwiastka X w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm^3]

V_1 – objętość fazy wodnej po ekstrakcji [dm^3]

(2)

$$D_{Ex} = \frac{C_{Xfo}}{C_{Xfw}}$$

gdzie,

C_{Xfo} – stężenie pierwiastka X w fazie organicznej [g/dm^3]

C_{Xfw} – stężenie pierwiastka X w fazie wodnej [g/dm^3]

(3)

$$\alpha_{Ex} = \frac{D_I}{D_{II}}$$

gdzie,

D_I – współczynnik ekstrakcji platynowca I

D_{II} – współczynnik ekstrakcji platynowca II

4.2. Przebieg i wyniki badań ekstrakcji

4.2.1. Wyniki wstępnych badań przydatności wybranych ekstrahentów do rozdziału metali szlachetnych

Pierwszym etapem podjętych prac eksperymentalnych było sprawdzenie mieszalności wytypowanych do badań ekstrahentów z popularnymi rozpuszczalnikami organicznymi, tj. Exxsolem D80, toluenem i chlorkiem metylenu. W tym celu każdy z ekstrahentów zmieszano z rozcieńczalnikiem w stosunku 1:1, zgodnie z metodologią opisaną w punkcie 4.1.3.

Spśród badanych, najlepszymi właściwościami charakteryzowały się toluen i chlorek metylenu. Zmieszanie Exxsolu D80 z ekstrahentami będącymi cieczami jonowymi – Aliquat 336 oraz Cyphos IL 101 – każdorazowo skutkowało utworzeniem dwóch faz organicznych. Wyeliminowanie tego efektu wymagałoby, zgodnie z informacjami producenta, zastosowania dodatków w postaci długołańcuchowych alkoholi alifatycznych. Ponieważ do uzyskania właściwego składu takiego roztworu konieczne byłoby przeprowadzenie odrębnych badań, zrezygnowano z tego rozpuszczalnika.

Pozostałe dwa rozpuszczalniki wykazywały dobrą mieszalność z ekstrahentami, a w przypadku cieczy jonowych korzystnie wpływały na zmniejszenie lepkości mieszaniny.

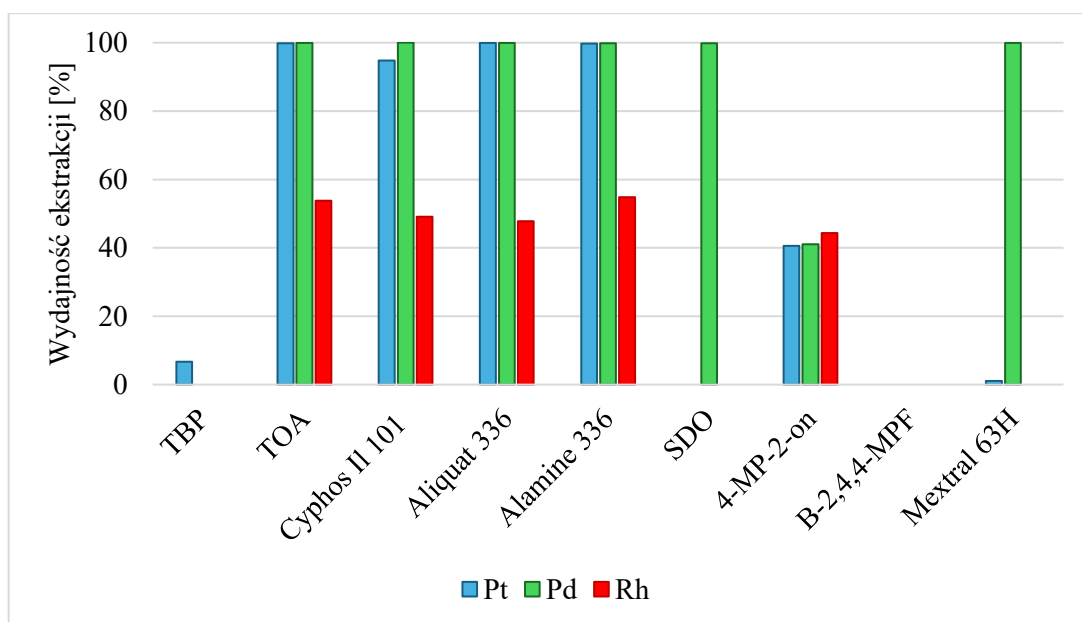
W przypadku wszystkich otrzymanych mieszanin nie zaobserwowano istotnej zmiany wyglądu fazy organicznej, takiej jak zmętnienie czy rozwarstwienie, po 24-godzinym kontakcie ze stężonym kwasem solnym.

Ze względu na wysoką lotność chlorku metylenu, do dalszych badań ekstrakcji zakwalifikowano toluen jako rozcieńczalnik roztworów ekstrahentów.

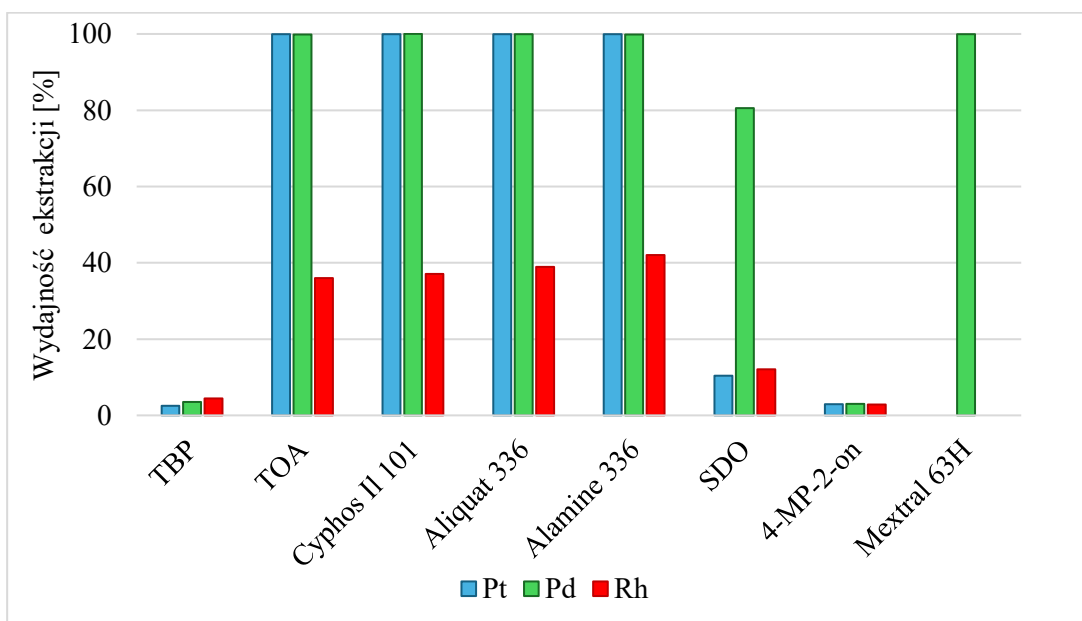
Kolejnym etapem badań było przeprowadzenie pierwszych prób ekstrakcji palladu, platyny i rodu z roztworu wyjściowego, przy jego specyficznym pH równym 0. W tym celu przygotowano serię faz ekstrakcyjnych poprzez zmieszanie każdego z ekstrahentów z toluenem w stosunku objętościowym 1:1. Następnie przeprowadzono próby ekstrakcji w skali laboratoryjnej, zgodnie z metodyką opisaną w punkcie **4.1.4.1**. Analiza zawartości poszczególnych platynowców w uzyskanych rafinatach po ekstrakcji wykonywana była za pomocą techniki ICP-OES. Otrzymane wyniki zostały ujęte w **tabeli 11**, oraz w formie graficznej, w postaci wykresu kolumnowego (**wyk. 2**).

Dodatkowo, w ramach podjętych badań wstępnych, sprawdzono również wpływ podwyższonego pH na wydajność ekstrakcji badanych platynowców. Odmierzoną objętość roztworu badawczego alkalizowano za pomocą stałego NaOH do pH = 1,5, a następnie z otrzymanego roztworu ekstrahowano platynowce, podobnie jak w przypadku badań prowadzonych przy pH = 0. Wybrana wartość pH, stanowiła wartość graniczną; przekroczenie tej wartości skutkowało niepożądanym wytrącaniem się innych metali nieszlachetnych obecnych w roztworze – głównie jonów żelaza. Występowanie tego zjawiska wymuszałoby konieczność dokładnej filtracji zalkalizowanego roztworu przed skierowaniem go do ekstrakcji, a także ponownej analizy stężeń, z uwagi na potencjalne ryzyko zachodzenia współstrącania bądź okluzji metali szlachetnych, co istotnie wpływałoby na jakość uzyskiwanych wyników.

Otrzymane wyniki z tej próby przedstawiono w formie wykresu kolumnowego (**wyk. 3**) oraz **tabeli 12**.



Wykres 2 - Wyniki badań wstępnych ekstrakcji przeprowadzonych przy pH = 0



Wykres 3 - Wyniki badań wstępnych ekstrakcji prowadzonych przy pH = 1,5

Tabela 11 - Wyniki badań wstępnych ekstrakcji prowadzonych przy pH = 0

Ekstrahent		Stężenie w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)	Objętość odebrana [cm ³]	
						Faza organiczna	Faza wodna
fosforan tributyłu	Pt	2,15	6,67	0,07	-	20	19,5
	Pd	1,91	~ 0,00	-			
	Rh	0,39	~ 0,00	-			
trioktyloamina	Pt	< 0,01	99,86	695,0	$\alpha^{Pt/Pd} = 0,43$ $\alpha^{Pd/Rh} = 1429,11$ $\alpha^{Rh/Pt} = 1,63 \times 10^{-3}$	19,5	19
	Pd	< 0,01	99,94	01623,0			
	Rh	0,18	53,82	1,14			
siarczek dioktylu	Pt	2,25	~ 0,00	-	-	19,5	20
	Pd	< 0,01	99,86	731,58			
	Rh	0,38	~ 0,00	-			
4-metylopentan-2-on	Pt	1,37	40,61	0,68	$\alpha^{Pt/Pd} = 0,98$ $\alpha^{Pd/Rh} = 0,88$ $\alpha^{Rh/Pt} = 1,16$	19,5	19,5
	Pd	1,12	41,06	0,70			
	Rh	0,22	44,29	0,80			

kw. bis(2,4,4-trimetylopentylo) fosfinowy	Pt	2,25	~ 0,00	-	-	19,5	20
	Pd	1,86	~ 0,00	-			
	Rh	0,38	~ 0,00	-			
Cyphos IL 101	Pt	0,12	94,82	17,39	$\alpha^{Pt/Pd} = 1,83 \times 10^{-3}$	20	19
	Pd	< 0,01	99,99	9499,05	$\alpha^{Pd/Rh} = 10361,42$		
	Rh	0,20	49,11	0,92	$\alpha^{Rh/Pt} = 0,05$		
Aliquat 336	Pt	< 0,01	99,96	2311,57	$\alpha^{Pt/Pd} = 1,25$	20	18,5
	Pd	< 0,01	99,95	1849,07	$\alpha^{Pd/Rh} = 2183,01$		
	Rh	0,21	47,80	0,85	$\alpha^{Rh/Pt} = 3,66 \times 10^{-4}$		
Alamine 336	Pt	0,01	99,74	354,84	$\alpha^{Pt/Pd} = 0,69$	20	18,5
	Pd	< 0,01	99,82	512,96	$\alpha^{Pd/Rh} = 457,41$		
	Rh	0,19	54,80	1,12	$\alpha^{Rh/Pt} = 3,16 \times 10^{-3}$		
Mextral 63H	Pt	2,23	1,11	0,01	$\alpha^{Pt/Pd} = 1,21 \times 10^{-5}$ $\alpha^{Pd/Pt} = 82681,00$	~ 20	20
	Pd	< 0,01	99,89	929,00			
	Rh	0,38	~ 0,00	-			

Tabela 12 - Wyniki badań wstępnych ekstrakcji prowadzonych przy pH = 1,5

Ekstrahent		Stężenie w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)	Objętość odebrana [cm ³]	
						Faza organiczna	Faza wodna
fosforan tributylu	Pt	2,25	2,50	0,02	$\alpha^{\text{Pt/Pd}} = 0,70$	20,5	19,5
	Pd	1,84	3,52	0,03	$\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 0,78$		
	Rh	0,37	4,45	0,04	$\alpha^{\text{Rh/Pt}} = 1,82$		
trioktyloamina	Pt	< 0,01	99,95	1999,00	$\alpha^{\text{Pt/Pd}} = 3,20$	19	19
	Pd	< 0,01	99,84	624,00	$\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 1107,89$		
	Rh	0,26	36,03	0,56	$\alpha^{\text{Rh/Pt}} = 2,82 \times 10^{-4}$		
siarczek dioktylu	Pt	2,24	10,40	0,11	$\alpha^{\text{Pt/Pd}} = 0,03$	18,5	18
	Pd	0,40	80,59	4,04	$\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 31,16$		
	Rh	0,37	12,10	0,13	$\alpha^{\text{Rh/Pt}} = 1,19$		
4-metylopentan-2-on	Pt	2,24	2,93	0,03	$\alpha^{\text{Pt/Pd}} = 0,97$	19,5	19,5
	Pd	1,85	3,01	0,03	$\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 1,07$		

PIANOWSKA, K.: Zastosowanie metod ekstrakcyjnych w technologii odzysku i rozdziału metali z grupy platynowców

	Rh	0,38	2,83	0,03	$\alpha^{\text{Rh/Pt}} = 0,96$		
Cyphos IL 101	Pt	< 0,01	99,95	1999,00	$\alpha^{\text{Pt/Pd}} = 0,20$	18,5	18,5
	Pd	< 0,01	99,99	9999,00	$\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 16952,48$		
	Rh	0,26	37,1	0,59	$\alpha^{\text{Rh/Pt}} = 2,95 \times 10^{-4}$		
Aliquat 336	Pt	< 0,01	99,95	1999,00	$\alpha^{\text{Pt/Pd}} = 0,40$	18,5	18,5
	Pd	< 0,01	99,98	4999,00	$\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 7835,40$		
	Rh	0,25	38,95	0,64	$\alpha^{\text{Rh/Pt}} = 3,19 \times 10^{-4}$		
Alamine 336	Pt	< 0,01	99,96	2499,00	$\alpha^{\text{Pt/Pd}} = 3,25$	19	19
	Pd	< 0,01	99,87	768,23	$\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 1058,72$		
	Rh	0,23	42,05	0,73	$\alpha^{\text{Rh/Pt}} = 2,90 \times 10^{-4}$		
Mextral 63H	Pt	2,25	~ 0,00	-	-	20	~ 20
	Pd	< 0,01	99,90	989,00			
	Rh	0,38	~ 0,00	-			

Dane przedstawione na powyższych **wykresach 2. i 3.** oraz w **tabelach 11. i 12.** wskazują, że pH roztworu wyjściowego ma kluczowe znaczenie w procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej.

Wyniki eksperymentów uzyskane dla prób prowadzonych przy specyficznym pH roztworu badanego ($\text{pH} = 0$) wykazały, że najwyższą skutecznością ekstrakcji platynowców, tj. powyżej 90%, charakteryzowały się:

- trioktyloamina, która wyekstrahowała ponad 99,8% Pt i Pd oraz powyżej 53% Rh;
- Cyphos IL 101, który wyekstrahował Pd z niemal 100% wydajnością i Pt z wydajnością 94,82%;
- Aliquat 336, dzięki któremu wydzielono ponad 99,90% Pt i Pd znajdujących się w roztworze technologicznym;
- siarczek dioktylu, który selektywnie wyekstrahował 99,86% Pd.

Dodatkowo analiza uzyskanych wyników wskazała, iż tylko jeden z badanych ekstrahentów – kwas bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowy – nie wykazuje możliwości ekstrakcji platynowców z badanego roztworu; w przypadku wszystkich pozostałych ekstrahentów obserwowano znaczący ubytek stężenia platynowców w fazie wodnej.

Niezadowalające wyniki uzyskano również w przypadku fosforanu tributylu, gdzie pomimo, iż 50% (v/v) roztwór tego ekstrahenta wykazywał selektywność ekstrakcji Pt względem pozostałych dwóch platynowców to sama wydajność ekstrakcji wynosiła zaledwie 6%.

Stosunkowo niską efektywność wykazywał również 4-metylopentan-2-on, który każdego z badanych platynowców dał wynik poniżej 50% wydajności ekstrakcji.

W przypadku rodu, żaden z testowanych ekstrahentów nie dawał wysokich wydajności ekstrakcji; najwyższe wyniki otrzymano za pomocą Alamine 336 oraz trioktyloaminy, osiągając odpowiednio 53,82% i 54,80% wydajności. Zbliżone wyniki uzyskane dla obu tych ekstrahentów, w przypadku wszystkich badanych platynowców, wynikają z tego samego czynnika ekstrahującego. Przedstawione dane potwierdziły, że nie ma istotnych różnic pomiędzy skutecznością trioktyloaminy (98%), a ekstrahentem handlowym dostępnym pod nazwą Alamine 336.

W eksperymentach prowadzonych przy podwyższonym pH roztworu wyjściowego, 4 z 8 badanych ekstrahentów – trioktyloamina, Cyphos IL 101, Aliquat 336 oraz Alamine 336 – umożliwiły niemal całkowite wyekstrahowanie platyny i palladu z fazy wodnej, a w przypadku ekstrahenta Mextral 63H w pełni selektywnie wydzielono 99,9% Pd.

Podobnie jak w przypadku pierwszej próby ekstrakcji, najniższe wartości wydajności, wynoszące mniej niż 5%, uzyskano dla 4-metylopentan-2-onu oraz fosforanu tributylu.

W większości badanych próbek wzrost pH spowodował obniżenie wydajności ekstrakcji rodu, co może mieć kluczowe znaczenie w procesie selektywnego odzysku Pt i Pd. Wyjątkiem jest siarczek dioktylu, w przypadku którego podniesienie pH negatywnie wpłynęło na wydajność i selektywność ekstrakcji Pd – uzyskano zaledwie 80,59% wydajności, przy jednoczesnej współekstrakcji Pt i Rh.

Niemal wszystkie z badanych ekstrahentów, niezależnie od wartości pH roztworu wyjściowego, charakteryzowały się krótkim czasem rozdziału poszczególnych faz, wynoszącym mniej niż 5 minut. Jedynie w przypadku cieczy jonowych, takich jak Cyphos IL 101 i Aliquat 336, ze względu na ich dużą lepkość, początkowo powstawała emulsja, która po pewnym czasie ulegała rozdziałowi na fazę wodną i organiczną, bez konieczności stosowania dodatków chemicznych.

4.2.2. Wyniki badań wpływu wybranych parametrów na wydajność ekstrakcji Pd, Pt i Rh

Główna część badań dotycząca oceny przydatności wytypowanych ekstrahentów obejmowała analizę wpływu wybranych parametrów, takich jak pH roztworu wyjściowego, stężenie objętościowe ekstrahenta w fazie organicznej (% v/v), stosunek objętości fazy wodnej (V_w) do fazy organicznej (V_o) oraz czas kontaktu obu faz. W badaniach przyjęto metodykę opisaną w punkcie 4.1.4.2. Wyniki uzyskane na tym etapie prac doświadczalnych posłużyły do wyznaczenia optymalnych warunków ekstrakcji, które zostały wykorzystane w dalszych etapach badań. Szczególną uwagę zwrócono na wpływ poszczególnych parametrów na wydajność ekstrakcji palladu, platyny i rodu, a także na selektywność ekstrakcji poszczególnych platynowców. Dane eksperymentalne uzyskane w wyniku badań nad wpływem stosunku objętościowego fazy organicznej do wodnej ($V_o:V_w$) wykorzystano do określenia minimalnej liczby stopni ekstrakcji. W tym celu każdorazowo posługiwano się metodą graficzną McCabe'a-Thielego [57].

Na podstawie wyników uzyskanych w ramach prób wstępnych, do tej części badań skierowano 5 ekstrahentów, charakteryzujących się najwyższą skutecznością ekstrakcji badanych platynowców, tj. trioktyloaminę, siarczek dioktylu, Cyphos IL 101, Aliquat 336 oraz Mextral 63H.

Otrzymane dane eksperymentalne oraz ich szczegółową analizę przedstawiono poniżej.

I. Trioktyloamina

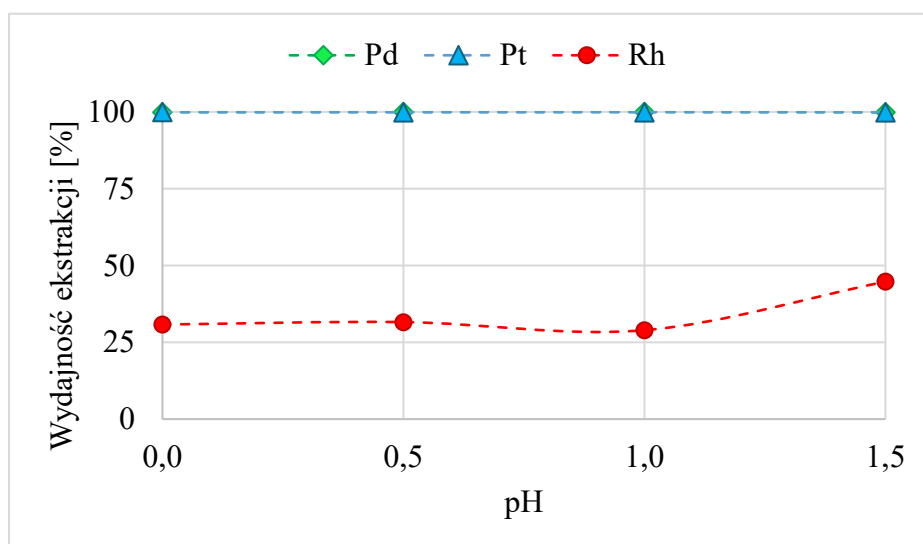
a) Badanie wpływu pH

W celu zbadania wpływu pH na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców, roztwór badawczy, o pH wynoszącym ~ 0 , alkalizowano stałym NaOH do osiągnięcia wartości pH 0,5, 1 oraz 1,5. Eksperymenty prowadzono dla 50% (v/v) roztworów trioktyloaminy w toluenie w czasie 30 minut i przy stosunku objętości fazy wodnej do fazy organicznej równym 1:1. Wyniki otrzymane dla tego ekstrahenta przedstawiono w formie tabelarycznej (**tab.13.**) oraz na poniższym wykresie (**wyk.4.**).

Tabela 13 - Wyniki badań nad wpływem pH roztworu wyjściowego na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – trioktyloamina

Wartość pH		Stężenie w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)
0	Pd	$2,0 \times 10^{-3}$	99,89	929,00	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,36$
	Pt	$0,9 \times 10^{-3}$	99,96	2555,82	$\alpha^{Pd/Rh} = 20888,26$
	Rh	0,26	30,79	0,44	$\alpha^{Pt/Rh} = 5745,13$
0,5	Pd	$0,4 \times 10^{-3}$	99,98	4649,00	$\alpha^{Pd/Pt} = 4,96$
	Pt	$2,4 \times 10^{-3}$	99,98	936,50	$\alpha^{Pd/Rh} = 10072,83$
	Rh	0,26	31,58	0,46	$\alpha^{Pt/Rh} = 2029,08$
1	Pd	$0,3 \times 10^{-3}$	99,98	5469,59	$\alpha^{Pd/Pt} = 3,36$
	Pt	$1,4 \times 10^{-3}$	99,94	1629,43	$\alpha^{Pd/Rh} = 13425,35$
	Rh	0,27	28,95	0,41	$\alpha^{Pt/Rh} = 3999,52$
1,5	Pd	$2,5 \times 10^{-3}$	99,87	743,00	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,33$
	Pt	$1,0 \times 10^{-3}$	99,96	2249,00	$\alpha^{Pd/Rh} = 917,82$
	Rh	0,21	44,74	0,81	$\alpha^{Pt/Rh} = 2778,18$

* objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 4 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od pH roztworu wyjściowego – trioktyloamina

Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że w rozpatrywanym zakresie pH roztworu wyjściowego wpływ tego parametru na wydajność ekstrakcji Pd i Pt jest niewielki; we wszystkich przeprowadzonych próbach dla obu tych platynowców uzyskano wydajności ekstrakcji na poziomie 99,9%. Ze względu na bardzo wysokie współczynniki

ekstrakcji (D) platyny i palladu, nie udało się selektywnie wyodrębnić żadnego z tych metali w żadnym z eksperymentów. Korzystniejsze wskaźniki selektywności (α) uzyskano natomiast w przypadku ekstrakcji Pd i Pt względem Rh – dla większości prób wydajność ekstrakcji rodzaju utrzymywała się na poziomie około 30%. Wyjątkiem było pH 1,5, przy którym wydajność ekstrakcji Rh wzrosła z 28,95% do 44,74%.

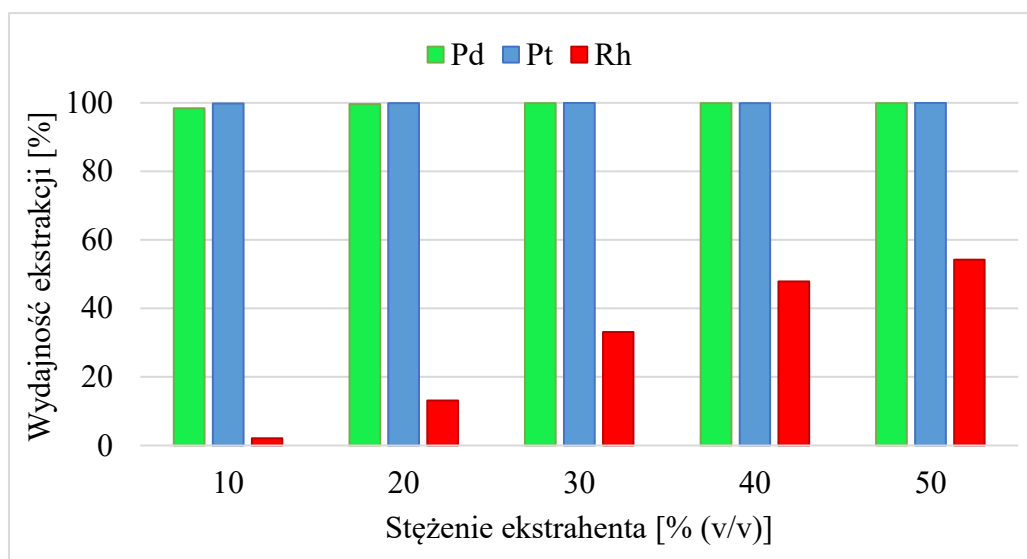
b) Badania wpływu stężenia ekstrahenta w fazie organicznej

Badania nad wpływem stężenia ekstrahenta prowadzono poprzez przygotowanie serii roztworów trioktyloaminy w toluenie w zakresie stężeń 10 - 50%. Zgodnie z przyjętą metodyką, próby prowadzono przy pH 0, czasie kontaktu 30 minut oraz równych objętościach obu faz.

Tabela 14 - Wyniki badań nad wpływem stężenia ekstrahenta w fazie organicznej na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – trioktyloamina

Stężenie objętościowe ekstrahenta [%]		Stężenie metalu w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)
10	Pd	2,93×10 ⁻²	98,42	62,48	α ^{Pd/Pt} = 0,10
	Pt	3,57×10 ⁻³	99,84	629,25	α ^{Pd/Rh} = 2905,38
	Rh	0,37	2,11	0,02	α ^{Pt/Rh} = 29260,22
20	Pd	6,29×10 ⁻³	99,66	294,71	α ^{Pd/Pt} = 0,16
	Pt	1,22×10 ⁻³	99,95	1843,26	α ^{Pd/Rh} = 1945,07
	Rh	0,33	13,16	0,15	α ^{Pt/Rh} = 12165,53
30	Pd	2,37×10 ⁻³	99,87	783,81	α ^{Pd/Pt} = 0,03
	Pt	0,1×10 ⁻³	> 99,99	22499,00	α ^{Pd/Rh} = 1580,06
	Rh	0,25	33,16	0,50	α ^{Pt/Rh} = 45355,13
40	Pd	1,64×10 ⁻³	99,91	1162,20	α ^{Pd/Pt} = 0,58
	Pt	1,16×10 ⁻³	99,95	1988,36	α ^{Pd/Rh} = 1232,76
	Rh	0,20	47,89	0,94	α ^{Pt/Rh} = 2109,09
50	Pd	2,00×10 ⁻³	99,89	952,82	α ^{Pd/Pt} = 0,25
	Pt	0,6×10 ⁻³	99,97	3845,13	α ^{Pd/Rh} = 784,69
	Rh	0,17	54,21	1,21	α ^{Pt/Rh} = 3166,63

* objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 5 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od stężenia ekstrahenta w fazie organicznej - trioktyloamina

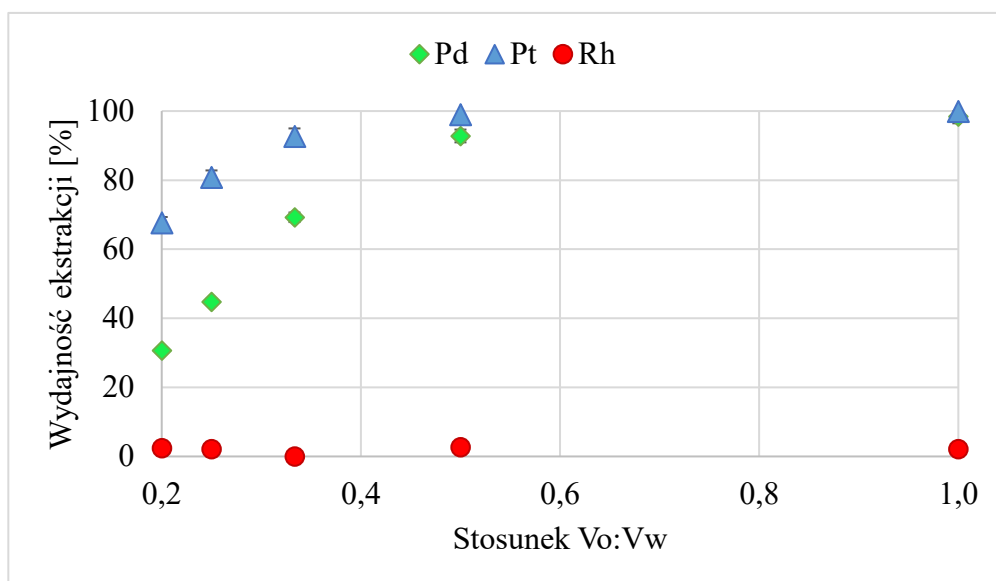
Zgodnie z danymi przedstawionymi w **tabeli 14.** oraz na **wykresie 5.**, już 10% (v/v) zawartość ekstrahenta w toluenie umożliwia niemal ilościową ekstrakcję platyny i palladu z roztworu wyjściowego. Co więcej, takie stężenie fazy organicznej zapewnia stosunkowo niską współekstrakcję rodu, na poziomie około 2%. Obliczone współczynniki selektywności $\alpha^{Pd/Rh}$ oraz $\alpha^{Pt/Rh}$ przyjęły korzystnie wysokie wartości – odpowiednio 2905,38 oraz 29260,22. Dalszy wzrost stężenia ekstrahenta w fazie organicznej, w zakresie od 20% do 50% (v/v), skutkował stopniowym wzrostem współekstrakcji rodu, przy czym najwyższą wartość, wynoszącą 54,21%, uzyskano dla 50% roztworu tego ekstrahenta w toluenie.

c) Badania wpływu stosunku objętościowego $V_o:V_w$

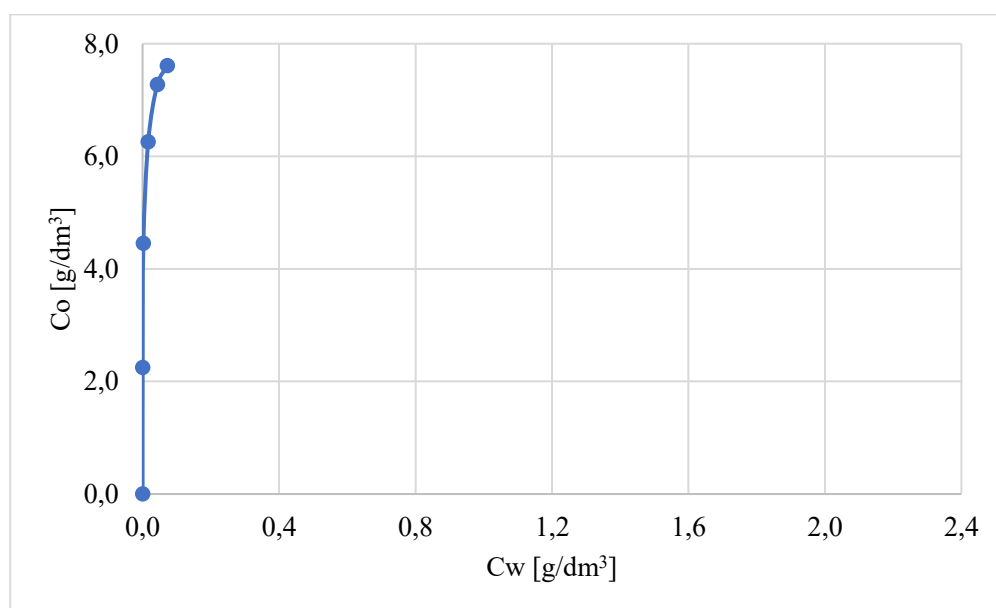
Określenie najkorzystniejszych stosunków objętościowych fazy organicznej do fazy wodnej, przebiegało zgodnie z przyjętą metodyką, poprzez przeprowadzenie serii eksperymentów w zakresie $V_o:V_w$ od 1:1 do 1:5. Zgodnie z danymi uzyskanymi w poprzednim punkcie badań, próby prowadzono z zastosowaniem 10% (v/v) roztworu trioktyloaminy w toluenie. Uzyskane wyniki wykorzystano do wykreślenia izoterm ekstrakcji i wyznaczenia minimalnej ilości stopni ekstrakcji, niezbędnych do ilościowego wydzielenia Pt i Pd z roztworu wyjściowego (**wyk. 7. i 8.**).

Tabela 15 - Wyniki badań nad wpływem stosunku objętości faz (Vo:Vw) na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – trioktyloamina

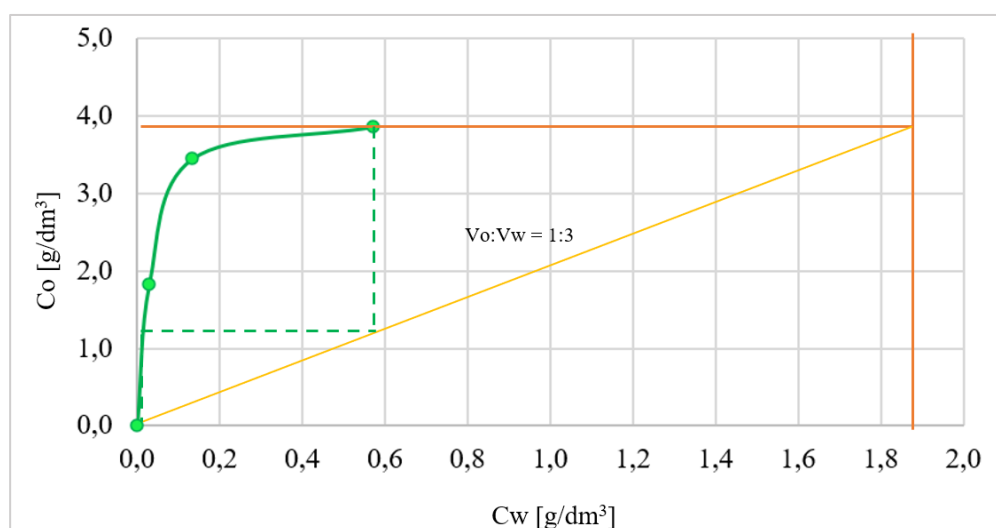
Stosunek objętości Vo: Vw		Stężenie metalu w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)	Objętość [cm ³]	
						Faza organiczna	Faza wodna
1:1	Pd	$2,93 \times 10^{-2}$	98,42	62,48	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,10$	20	20
	Pt	$3,57 \times 10^{-3}$	99,84	629,25	$\alpha^{Pd/Rh} = 2905,38$		
	Rh	0,37	2,11	0,02	$\alpha^{Pt/Rh} = 29260,22$		
1:2	Pd	0,13	92,80	25,76	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,14$	20	40
	Pt	$2,37 \times 10^{-2}$	98,95	187,87	$\alpha^{Pd/Rh} = 476,58$		
	Rh	0,37	2,63	0,05	$\alpha^{Pt/Rh} = 3475,66$		
1:3	Pd	0,57	69,25	6,76	$\alpha^{Pt/Pd} = 5,61$	20	60
	Pt	0,17	92,67	37,91			
	Rh	0,38	~ 0,00	-			
1:4	Pd	1,03	44,73	3,24	$\alpha^{Pt/Pd} = 5,20$	20	80
	Pt	0,43	80,80	16,83	$\alpha^{Pd/Rh} = 37,63$		
	Rh	0,37	2,11	0,09	$\alpha^{Pt/Rh} = 195,69$		
1:5	Pd	1,29	30,65	1,10	$\alpha^{Pt/Pd} = 4,73$	10	50
	Pt	0,73	67,64	5,23	$\alpha^{Pd/Rh} = 18,21$		
	Rh	0,37	2,37	0,06	$\alpha^{Pt/Rh} = 86,18$		



Wykres 6 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od stosunku objętości faz ($V_o:V_w$) – trioktyloamina



Wykres 7 - Izoterma ekstrakcji Pt ($T = 25^\circ\text{C}$) – trioktyloamina



Wykres 8 - Izoterma ekstrakcji Pd ($T = 25^{\circ}\text{C}$) – trioktyloamina

Analiza uzyskanych wyników (**tab. 15., wyk. 6.**) wskazuje, iż najwyższe wydajności ekstrakcji Pd i Pt osiągnięto przy zastosowaniu stosunku $V_o:V_w$ 1:1 – odpowiednio 98,42% i 99,84% – oraz 1:2 – 92,80% i 98,95%. Wysokie wydajności ekstrakcji platyny, przekraczające 90%, uzyskano również przy zastosowaniu stosunku objętości faz 1:3, jednak współekstrakcja palladu utrzymywała się na stosunkowo niskim poziomie, wynoszącym 69,25%. W żadnej z przeprowadzonych prób nie udało się osiągnąć selektywnej ekstrakcji jednego z platynowców; najniższą wydajność ekstrakcji palladu, wynoszącą 30,65%, zaobserwowano przy pięciokrotnym nadmiarze fazy wodnej, jednak wyniki wskazały na jednoczesny spadek wydajności ekstrakcji platyny do zaledwie 67,64%. W efekcie, dla całego badanego zakresu stosunków fazowych, współczynniki selektywności Pt/Pd okazały się niezadowalające. Korzystne wyniki odnotowano natomiast w przypadku selektywności ekstrakcji palladu i platyny względem rodu – w każdej z prób ekstrakcja rodu utrzymywała się na niskim poziomie, nie przekraczając 3%.

Wykreślone na podstawie uzyskanych wyników izotermy ekstrakcji wskazują, że do ilościowego wydzielenia palladu z fazy wodnej niezbędne jest przeprowadzenie przynajmniej dwóch stopni ekstrakcji. W przypadku platyny, krzywa przyjęła niemal pionowy przebieg, ze względu na bardzo wysokie wydajności ekstrakcji uzyskane prawie dla całego badanego zakresu.

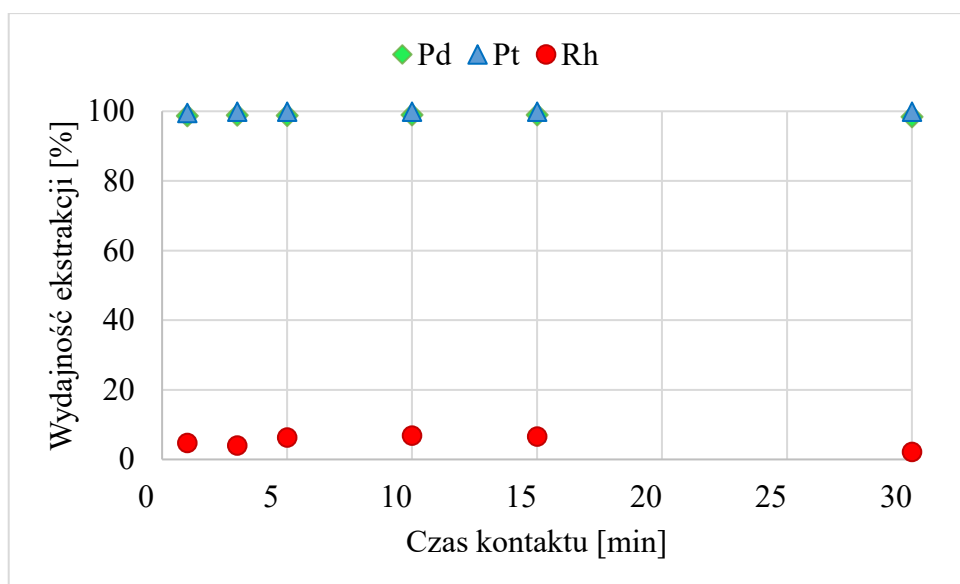
d) Badania wpływu czasu kontaktu

Wpływ czasu mieszania na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców badano dla 10% (v/v) roztworu trioktyloaminy, przy stosunku objętości faz 1:1 oraz pH roztworu wyjściowego równego 0. Otrzymane w ramach tego etapu wyniki badań zestawiono w tabeli 16. i na wykresie 9.

Tabela 16 - Wyniki badań nad wpływem czasu kontaktu na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – trioktyloamina

Czas kontaktu [min]		Stężenie metalu w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)
1	Pd	$2,54 \times 10^{-2}$	98,63	72,23	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,38$
	Pt	$1,19 \times 10^{-2}$	99,47	188,08	$\alpha^{Pd/Rh} = 1452,59$
	Rh	0,36	4,74	0,05	$\alpha^{Pt/Rh} = 3761,6$
3	Pd	$2,05 \times 10^{-2}$	98,90	89,73	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,16$
	Pt	$4,06 \times 10^{-3}$	99,82	553,19	$\alpha^{Pd/Rh} = 2183,47$
	Rh	0,37	3,95	0,04	$\alpha^{Pt/Rh} = 13829,8$
5	Pd	$2,26 \times 10^{-2}$	98,78	81,30	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,14$
	Pt	$3,91 \times 10^{-3}$	99,83	574,45	$\alpha^{Pd/Rh} = 1205,96$
	Rh	0,36	6,32	0,07	$\alpha^{Pt/Rh} = 8206,43$
10	Pd	$2,03 \times 10^{-2}$	98,91	90,63	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,13$
	Pt	$3,28 \times 10^{-3}$	99,85	684,98	$\alpha^{Pd/Rh} = 1233,90$
	Rh	0,35	6,84	0,07	$\alpha^{Pt/Rh} = 9785,43$
15	Pd	$1,93 \times 10^{-2}$	98,96	95,37	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,14$
	Pt	$3,40 \times 10^{-3}$	99,85	660,76	$\alpha^{Pd/Rh} = 1354,30$
	Rh	0,36	6,58	0,07	$\alpha^{Pt/Rh} = 9439,43$
30	Pd	$2,93 \times 10^{-2}$	98,42	62,48	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,10$
	Pt	$3,57 \times 10^{-3}$	99,84	629,25	$\alpha^{Pd/Rh} = 2905,38$
	Rh	0,37	2,11	0,02	$\alpha^{Pt/Rh} = 31462,5$

* objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 9 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od czasu kontaktu – trioktyloamina

Przytoczone wyniki eksperymentów wskazują, iż ekstrakcja platyny i palladu z zastosowaniem trioktyloaminy jako ekstrahenta przebiega bardzo szybko; już po 1 minucie mieszania osiągnięto wydajności ekstrakcji obu platynowców na poziomie 98,4 - 99,9%.

W przypadku rodu, zgodnie z przewidywaniami, uzyskano niskie wartości wydajności ekstrakcji w całym badanym zakresie.

II. Siarczek dioktylu

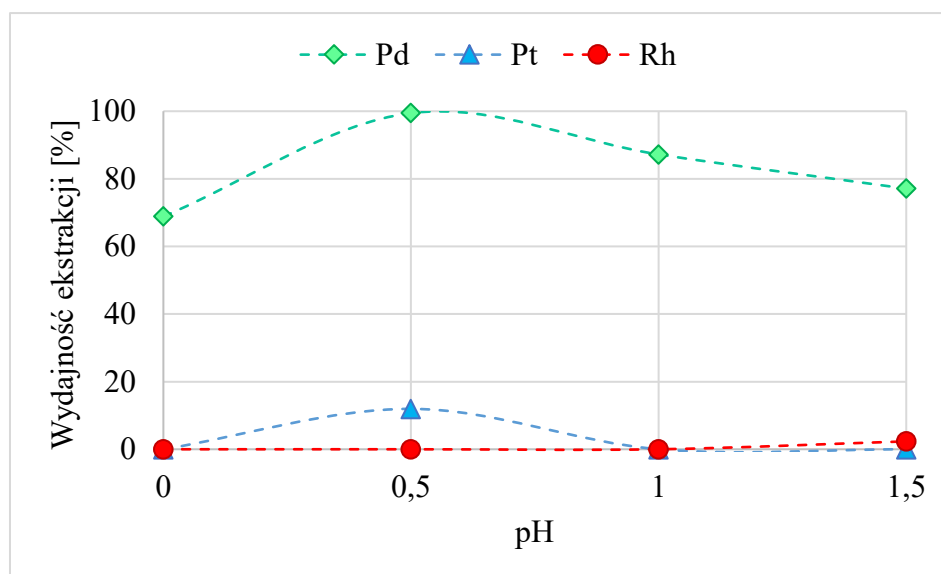
a) Badanie wpływu pH

Podobnie jak w przypadku trioktyloaminy, badania wpływu pH na wydajność ekstrakcji sprawdzano poprzez kontaktowanie równych objętości 50% (v/v) roztworu siarczku dioktylu w toluenie oraz roztworu badanego. Odczyn kwasowo-zasadowy roztworu ustalano do wybranych wartości za pomocą stałego wodorotlenku sodu. Czas ekstrakcji każdorazowo wynosił 30 minut.

Tabela 17 - Wyniki badań nad wpływem pH roztworu wyjściowego na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – siarczek dioktylu

Wartość pH		Stężenie w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)
0	Pd	0,59	68,89	2,10	-
	Pt	2,26	~ 0,00	-	
	Rh	0,30	~ 0,00	-	
0,5	Pd	0,0098	99,46	182,67	$\alpha^{\text{Pd/Pt}} = 1304,79$
	Pt	1,99	11,95	0,14	
	Rh	0,30	~ 0,00	-	
1	Pd	0,23	87,22	6,83	-
	Pt	2,26	~ 0,00	-	
	Rh	0,30	~ 0,00	-	
1,5	Pd	0,412	77,11	3,37	$\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 168,50$
	Pt	2,26	~ 0,00	-	
	Rh	0,293	2,33	0,02	

* objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 10 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od pH roztworu wyjściowego – siarczek dioktylu

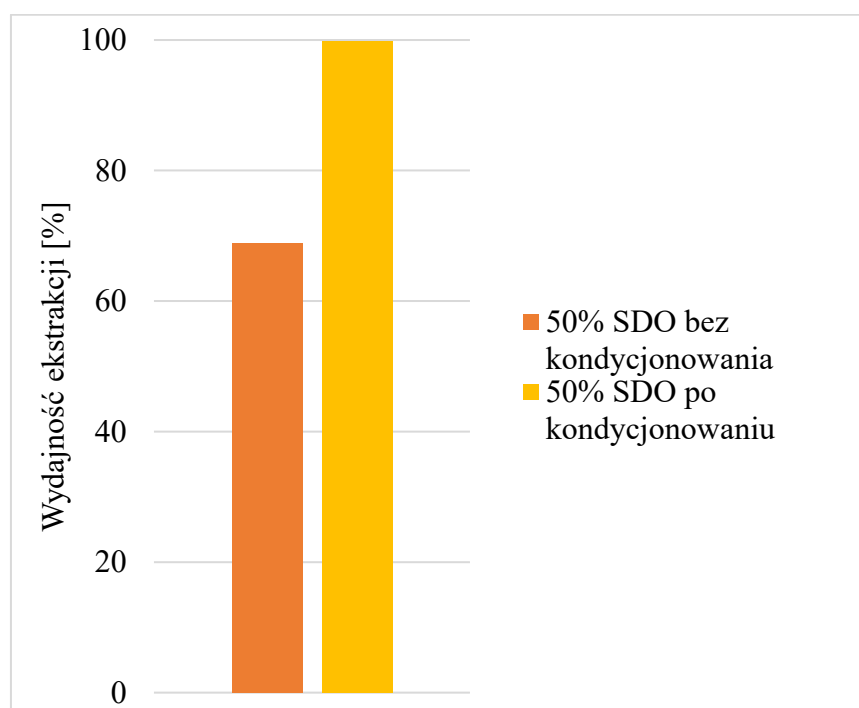
Otrzymane wyniki (**tab. 17.**; **wyk. 10.**) sugerują, iż siarczek dioktylu wykazuje pełną selektywność ekstrakcji palladu przy wartościach pH równych 0, jak również pH 1. Ekstrakcja prowadzona przy pH 0,5 skutkowałą współekstrakcją Pt na poziomie ~ 11,95%, podczas gdy wzrost pH roztworu do wartości 1,5 spowodował zwiększenie ekstrakcji Rh – 2,33%. Co więcej, zaobserwowano obniżenie wydajności wydzielania Pd do 68,89%, w stosunku do wyników badań wstępnych, gdzie wydajność ekstrakcji osiągnęła 99,86%. Przyczynę tego zjawiska upatrywano w zastosowanym odczynniku – do niniejszych prób wykorzystano świeży siarczek dioktylu firmy Thermo Scientific™ (nr katalogowy: A17955.36; nr partii: 10216519), natomiast w badaniach wstępnych ekstrakcje były prowadzone z zastosowaniem przepracowanego ekstrahenta firmy Alfa Aesar (nr partii: 10183382).

Z tego względu podjęto próbę wstępnego przygotowania roztworu ekstrahenta – na wzór przepracowanego odczynnika, stosowanego w poprzednich badaniach – polegającą na jednostopniowym przemywaniu fazy organicznej (50% SDO w toluenie) 10 - 15% roztworem amoniaku w stosunku $V_o:V_w$ równym 2:1, a następnie wodą. Zastosowanie 25% roztworu amoniaku bądź pominięcie etapu przemywania kondycjonowanej fazy organicznej wodą skutkowało wytrącaniem podczas ekstrakcji Pd kłaczkowatego osadu na granicy faz, a także trudnościami przy rozdzielaniu ekstraktu od rafinatu.

W celu łatwego porównania wyników, ekstrakcje prowadzono przy zastosowaniu tych samych warunków jak we wcześniejszej próbie, tj. przy stosunku objętości faz 1:1 oraz czasie kontaktu równym 30 min. Otrzymane dane zestawiono w **tabeli 18.** oraz w formie wykresu kolumnowego (**wyk.11.**).

Tabela 18 - Wyniki badań nad wpływem przygotowania roztworu siarczku dioktylu do ekstrakcji

Przygotowanie fazy organicznej	Stężenie metali w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]		Wydajność ekstrakcji metali [%]
Faza kondycjonowana	Pd	0,0024	99,86
	Pt	2,26	~ 0,00
	Rh	0,30	~ 0,00
Faza niekondycjonowana	Pd	0,59	68,89
	Pt	2,26	~ 0,00
	Rh	0,30	~ 0,00



Wykres 11 - Wpływ kondycjonowania roztworu siarczku dioktylu (SDO) na wydajność ekstrakcji Pd

Przytoczone dane (**tab.18.; wyk.11.**) wskazują, iż wstępne przygotowanie fazy organicznej pozwala na znaczące zwiększenie wydajności wydzielania Pd z roztworu badawczego, przy jednoczesnym zachowaniu selektywności ekstrakcji względem pozostałych platynowców. Otrzymany wynik potwierdza możliwość niemal ilościowego wyekstrahowania Pd za pomocą zastosowanego siarczku dioktylu firmy Thermo Scientific™. Ponadto w opisanej próbie otrzymano zbliżony wynik do tego, który otrzymano w ramach próby wstępnej, tj. gdzie jako ekstrahent zastosowywano przepracowany 50% roztwór siarczku dioktylu w toluenie. Z tego względu na dalszych etapach badań utrzymywano opisany sposób postępowania, celem osiągnięcia najwyższych możliwych wartości wyekstrahowania Pd z roztworu badawczego.

b) Badania wpływu stężenia ekstrahenta w fazie organicznej

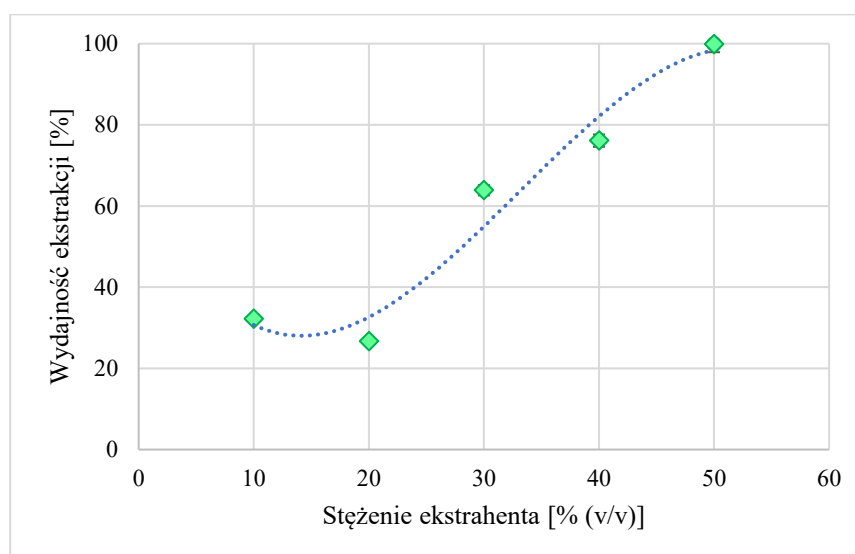
W celu dobrania optymalnego stężenia siarczku dioktylu w toluenie przygotowano serię faz ekstrakcyjnych o zawartościach siarczku dioktylu wnoszących 10 - 50% (v/v). Każdą z serii poddano wstępnemu przemywaniu 10% roztworem amoniaku, a następnie wodą, celem zapewnienia większej efektywności wydzielania Pd. Następnie przeprowadzono próby ekstrakcji w skali laboratoryjnej, kontaktując równe objętości fazy organicznej i wodnej w czasie 30 minut. Otrzymane dane zestawiono poniżej (**tab. 19.; wyk.12.**).

Tabela 19 - Wyniki badań nad wpływem stężenia ekstrahenta w fazie organicznej na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – siarczki dioktylu

Stężenie objętościowe ekstrahenta [%]		Stężenie metalu w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)
10	Pd	1,22	32,22	0,48
	Pt	2,26	~ 0,00	-
	Rh	0,39	~ 0,00	-
20	Pd	1,32	26,67	0,36
	Pt	2,26	~ 0,00	-
	Rh	0,39	~ 0,00	-
30	Pd	0,65	63,89	1,77
	Pt	2,26	~ 0,00	-
	Rh	0,39	~ 0,00	-

40	Pd	0,43	76,11	3,19
	Pt	2,26	~ 0,00	-
	Rh	0,39	~ 0,00	-
50	Pd	$< 2,00 \times 10^{-3}$	99,89	884,00
	Pt	2,26	~ 0,00	-
	Rh	0,39	~ 0,00	-

* objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 12 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd od stężenia ekstrahenta w fazie organicznej – siarczek dioktylu

Otrzymane wyniki wskazują, iż 50% roztwór ekstrahenta w tolunie pozwala na niemal ilościowe wydzielenie Pd z roztworu badawczego, bez konieczności stosowania kilku stopni ekstrakcji. Zadowalające wartości wydajności otrzymano również w wyniku zastosowania roztworów o stężeniach 40% oraz 30% (v/v), gdzie wydajności wydzielonego palladu wynosiły odpowiednio 76,11% i 63,89%.

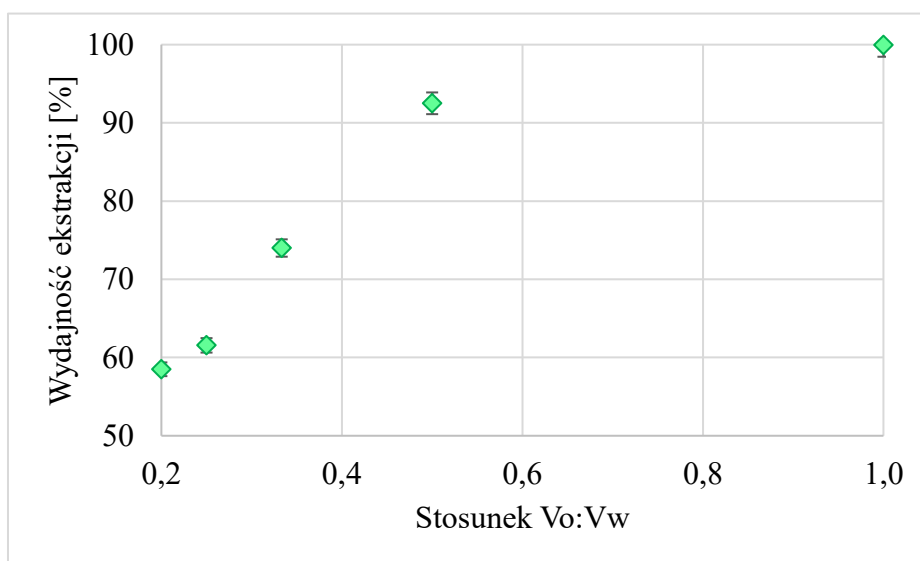
c) Badania wpływu stosunku objętościowego Vo:Vw

Kolejna część badań dotyczyła zbadania wpływu stosunku objętościowego poszczególnych faz na wydajność ekstrakcji. Do badań przygotowano 50% roztwory siarczku dioktylu w tolunie, które uprzednio kondycjonowano w taki sam sposób, jak w poprzednim etapie pracy. Ekstrakcje prowadzono przy zachowaniu stosunku objętości fazy organicznej do fazy wodnej 1:1 - 1:5 oraz czasie kontaktu 30 minut.

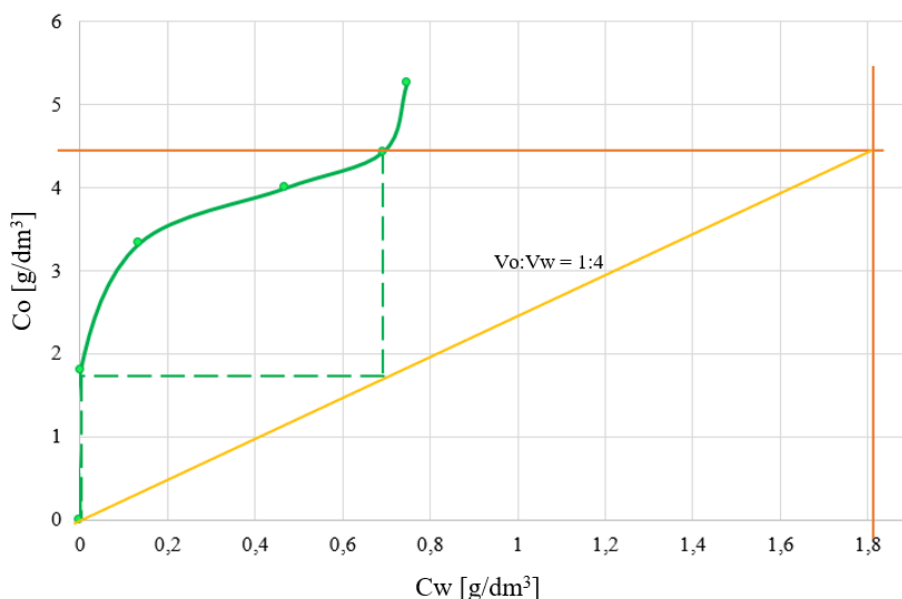
Otrzymane wyniki zestawiono w poniższej tabeli 20. i za pomocą wykresu punktowego (wyk.13.). Ponieważ, podobnie jak w poprzednich badaniach, wyniki wskazały na brak ubytku Pt i Rh w rafinatach po ekstrakcji, poniżej przedstawiono skróconą wersję tabeli.

Tabela 20 - Wyniki badań nad wpływem stosunku objętości faz (Vo:Vw) na wydajność i selektywność ekstrakcji Pd – siarczek dioktylu

Stosunek objętości Vo: Vw	Stężenie Pd w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Objętość [cm ³]	
				Faza organiczna	Faza wodna
1:1	0,0009	99,95	1999,00	20	20
1:2	0,135	92,50	24,67	10	20
1:3	0,468	74,00	8,54	10	30
1:4	0,692	61,56	6,40	10	40
1:5	0,747	58,50	4,64	10	50



Wykres 13 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd od stosunku objętości faz (Vo:Vw) – siarczek dioktylu



Wykres 14 - Izoterma ekstrakcji Pd ($T = 25^{\circ}\text{C}$) – siarczek dioktylu

Przytoczone dane wskazują, iż jednostopniowa ekstrakcja już przy stosunku $V_o:V_w$ równym 1:2 pozwala na uzyskanie zadowalających wartości wydajności wydzielania palladu z roztworu badawczego, wynoszących powyżej 90%. Najwyższy wynik uzyskany w tej próbie otrzymano dla stosunku objętości faz 1:1 – ponad 99% wydajności ekstrakcji przy współczynniku ekstrakcji równym 1999,00.

Otrzymane wyniki wykorzystano do wykreślenia izotermi ekstrakcji i wyznaczenia niezbędnej ilości stopni ekstrakcji do ilościowego odzysku Pd z roztworu roboczego (**wyk. 14.**).

Dane przedstawione na **wykresie 14.** wskazują, iż do całkowitego usunięcia Pd z roztworu konieczne jest wykonanie ekstrakcji dwustopniowej. Mimo to, już w przypadku ekstrakcji w stosunku 1:1 udało się niemal ilościowo wydzielić ten pierwiastek z roztworu, uzyskując stężenie Pd w fazie organicznej $\sim 1,8 \text{ g/dm}^3$.

Najwyższe poziomy nasycenia fazy organicznej – wynoszące odpowiednio 4,43 oraz $5,27 \text{ g/dm}^3$ – otrzymano dla stosunków objętościowych 1:4 oraz 1:5.

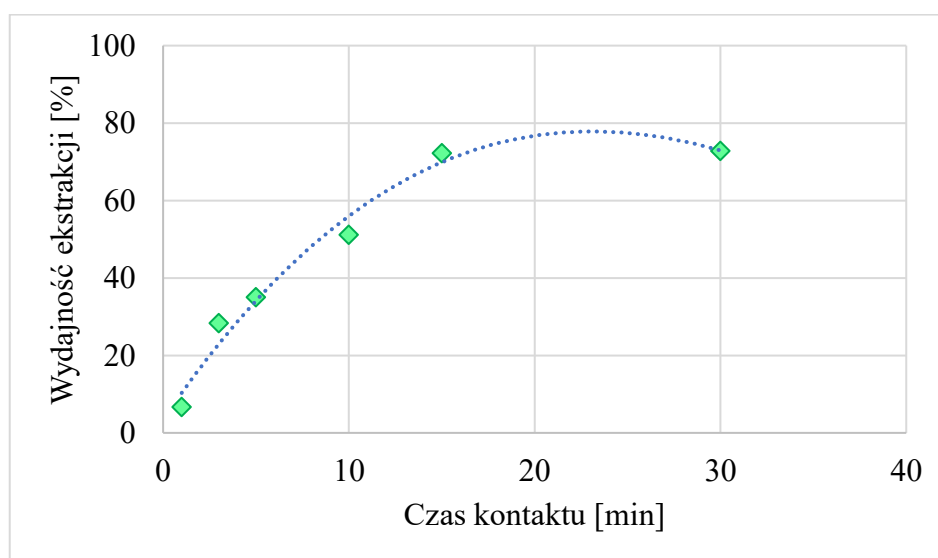
d) Badania wpływu czasu kontaktu

Kolejny etap badań dotyczył określenia optymalnego czasu ekstrakcji Pd. Badania wykonywano dla przedziału czasowego 1 - 30 minut, przyjmując 40% stężenie ekstrahenta w toluenie oraz stosunek objętości $V_o:V_w$ równy 1:2, dobrany na podstawie wyników uzyskanych w poprzednich etapach pracy (pkt. b i c).

Tabela 21 - Wyniki badań nad wpływem czasu kontaktu na wydajność i selektywność ekstrakcji Pd – siarczek dioktylu

Czas kontaktu [min]	Stężenie Pd w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)
1	1,68	6,67	142,86
3	1,29	28,33	790,70
5	1,17	35,00	1076,92
10	0,88	51,11	2090,91
15	0,50	72,22	5200,00
30	0,49	72,77	5346,94

* objętości faz: wodna – 20 cm³ i organiczna – 10 cm³



Wykres 15 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd od czasu kontaktu – siarczek dioktylu

Przeprowadzone badania wskazują, iż już po 15 minutach ekstrakcji ustala się stan równowagi, z jednoczesnym wysokim uzyskiem stopnia wyekstrahowania palladu. Podczas analizy próbek oznaczano również stężenie Pt, jednak w każdym przypadku nie zaobserwowano ubytku tego pierwiastka w rafinatach po ekstrakcji, co sugeruje, że czas kontaktu nie ma wpływu na selektywność ekstrakcji Pt siarczkiem dioktylu.

Jak można zaobserwować na powyższym wykresie, 15 minut prowadzenia procesu, jest czasem wystarczającym do osiągnięcia maksymalnych wydajności, pozwalającym w zadanych warunkach (stężenie ekstrahenta; stosunek $V_o:V_w$) osiągnąć odpowiednio 72,22% wydajności ekstrakcji, przy bardzo wysokim współczynniku ekstrakcji równym 5200,00.

III. Cyphos IL 101

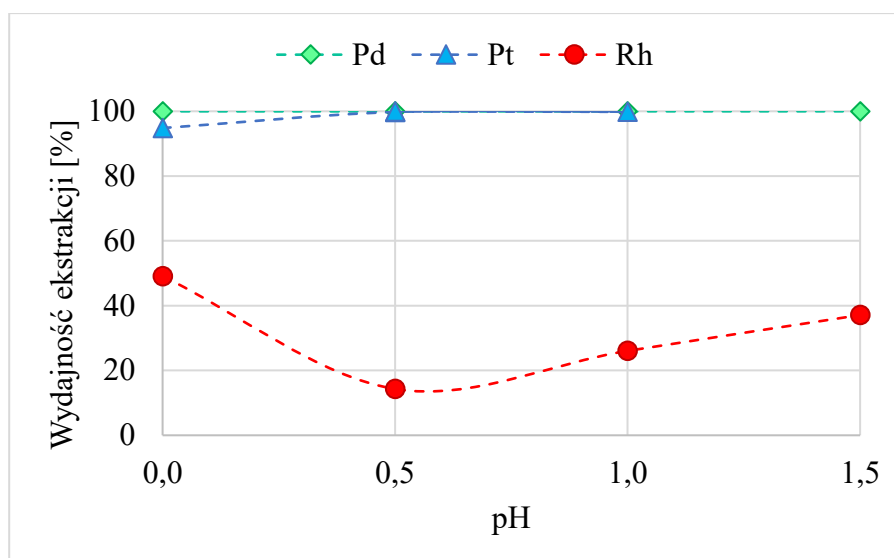
a) Badanie wpływu pH

Podobnie jak w przypadku wcześniej prowadzonych eksperymentów, w pierwszym etapie badań sprawdzano wpływ pH na wydajność i selektywność ekstrakcji. W tym celu badany roztwór alkalizowano stałym NaOH do osiągnięcia wybranych wartości pH. Z tak otrzymanych roztworów ekstrahowano platynowce za pomocą 50% roztworu Cyphos IL101 w toluenie, przy zachowaniu stosunku objętościowego 1:1 oraz czasu kontaktu równego 30 min. Wyniki przeprowadzanych badań przedstawiono poniżej (tab.22.; wyk.16.).

Tabela 22 - Wyniki badań nad wpływem pH roztworu wyjściowego na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Cyphos IL 101

Wartość pH		Stężenie w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)
0	Pd	$1,8 \times 10^{-4}$	99,99	9999,00	$\alpha^{Pd/Pt} = 546,09$
	Pt	0,12	94,82	18,31	$\alpha^{Pd/Rh} = 10308,25$
	Rh	0,15	49,11	0,97	$\alpha^{Pt/Rh} = 1887,63$
0,5	Pd	$5,4 \times 10^{-4}$	99,97	3332,33	$\alpha^{Pd/Pt} = 7,01$
	Pt	$4,7 \times 10^{-3}$	99,79	475,19	$\alpha^{Pd/Rh} = 19601,94$
	Rh	0,26	14,29	0,17	$\alpha^{Pt/Rh} = 2795,24$
1,5	Pd	$1,8 \times 10^{-4}$	99,99	9999,00	$\alpha^{Pd/Pt} = 5,00$
	Pt	$1,1 \times 10^{-3}$	99,95	1999,00	$\alpha^{Pd/Rh} = 16947,46$
	Rh	0,19	37,1	0,59	$\alpha^{Pt/Rh} = 3388,14$

* objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 16 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od pH roztworu wyjściowego – Cyphos IL 101

Z przedstawionych danych wynika, iż wysoki poziom Pd i Pt pozostaje zachowany w całym, zbadanym zakresie pH. Ze względu na obniżony stopień współekstrakcji Rh przy pH równym 0,5, do dalszych prób postanowiono wykorzystać roztwór badawczy zalkalizowany stałym NaOH do takiej wartości odczynu kwasowo-zasadowego.

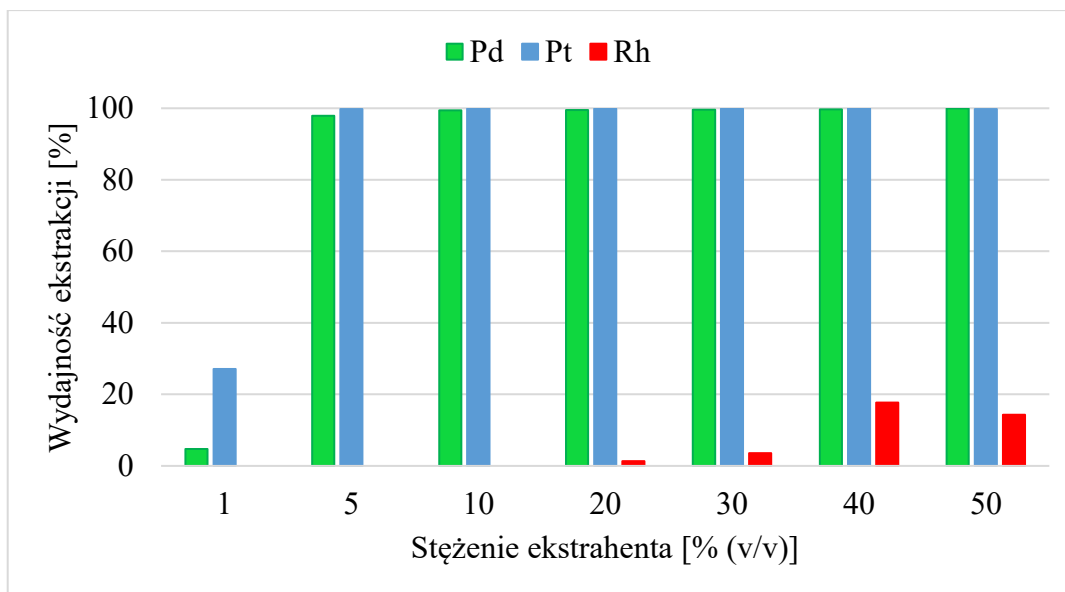
b) Badania wpływu stężenia ekstrahenta w fazie organicznej

W celu zbadania wpływu stężenia objętościowego cieczy jonowej w toluenie, przygotowano serię faz organicznych o zawartościach ekstrahenta Cyphos IL wynoszących od 1 do 50% (v/v). Ze względu na brak konieczności wcześniejszego przygotowania fazy organicznej, stosowany w przypadku poprzedniego ekstrahenta, etap kondycjonowania został pominięty. Następnie przeprowadzono próby ekstrakcji w skali laboratoryjnej, kontaktując każdorazowo po 20 cm³ roztworu badawczego, uprzednio doprowadzonego do pH 0,5, oraz 20 cm³ roztworu ekstrahenta w toluenie przez okres 30 minut. Otrzymane wyniki przedstawiono w formie wykresu kolumnowego (**wyk.17.**) oraz **tabeli 23.**

Tabela 23 - Wyniki badań nad wpływem stężenia ekstrahenta w fazie organicznej na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Cyphos IL 101

Stężenie objętościowe ekstrahenta [%]	Stężenie w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)
1	Pd	1,54	4,69	$\alpha^{\text{Pd/Pt}} = 0,14$
	Pt	1,575	27,08	
	Rh	0,30	~ 0,00	
5	Pd	0,0338	97,91	$\alpha^{\text{Pd/Pt}} = 0,09$
	Pt	0,00425	99,80	
	Rh	0,30	~ 0,00	
10	Pd	0,00906	99,44	$\alpha^{\text{Pd/Pt}} = 0,29$
	Pt	0,00354	99,84	
	Rh	0,30	~ 0,00	
20	Pd	0,00853	99,47	$\alpha^{\text{Pd/Pt}} = 0,17$ $\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 18892,00$
	Pt	0,00193	99,91	
	Rh	0,296	1,33	
30	Pd	0,00716	99,56	$\alpha^{\text{Pd/Pt}} = 0,30$ $\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 5631,50$
	Pt	0,00286	99,87	
	Rh	0,2893	3,57	
40	Pd	0,0054	99,67	$\alpha^{\text{Pd/Pt}} = 1,91$ $\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 14252,38$
	Pt	0,00138	99,94	
	Rh	0,247	17,67	
50	Pd	0,0005	99,97	$\alpha^{\text{Pd/Pt}} = 7,62$ $\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 20817,65$
	Pt	0,0047	99,79	
	Rh	0,240	14,29	

* objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 17 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od stężenia ekstrahenta w fazie organicznej – Cyphos IL 101

Dane otrzymane w tym punkcie pracy wskazują, że już 5% zawartość cieczy jonowej w fazie ekstrakcyjnej pozwala na wydzielenie obu badanych pierwiastków z bardzo wysokimi wydajnościami, wynoszącymi odpowiednio dla Pt 99,80% oraz dla Pd 97,91%.

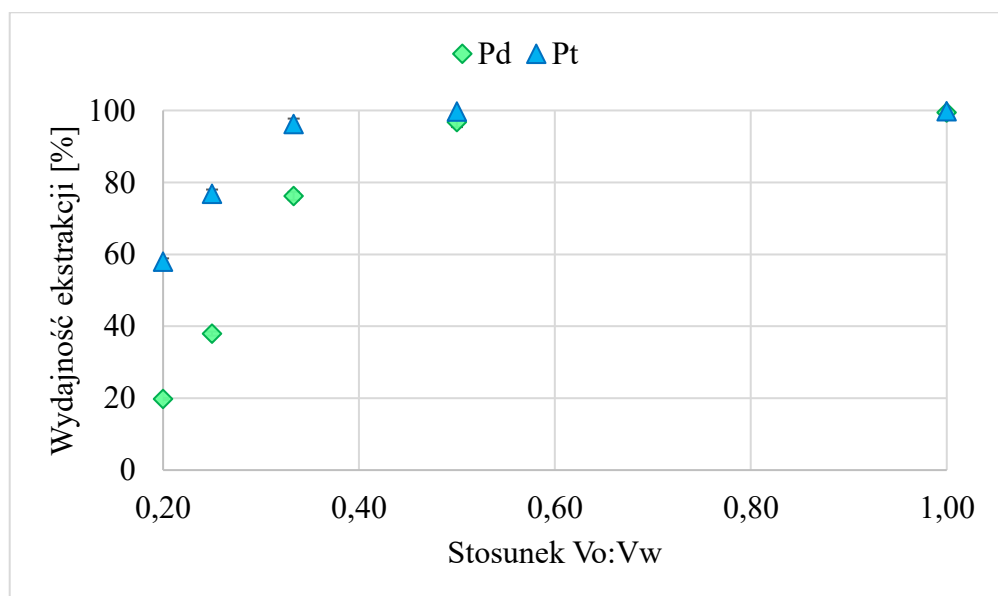
Powyżej stężenia objętościowego ekstrahenta Cyphos IL 101 równego 10% dla obu tych pierwiastków każdorazowo otrzymywano powyżej 99% wydajności ekstrakcji. Warto zauważyć, że zamiany stężenia rodu w rafinacie obserwowano dopiero w przypadku próbek ekstrahowanych roztworem zawierającym przynajmniej 20% cieczy jonowej. Mimo to współczynniki selektywności Pd i Pt względem Rh przyjęły bardzo wysokie wartości.

c) Badania wpływu stosunku objętościowego $V_o:V_w$

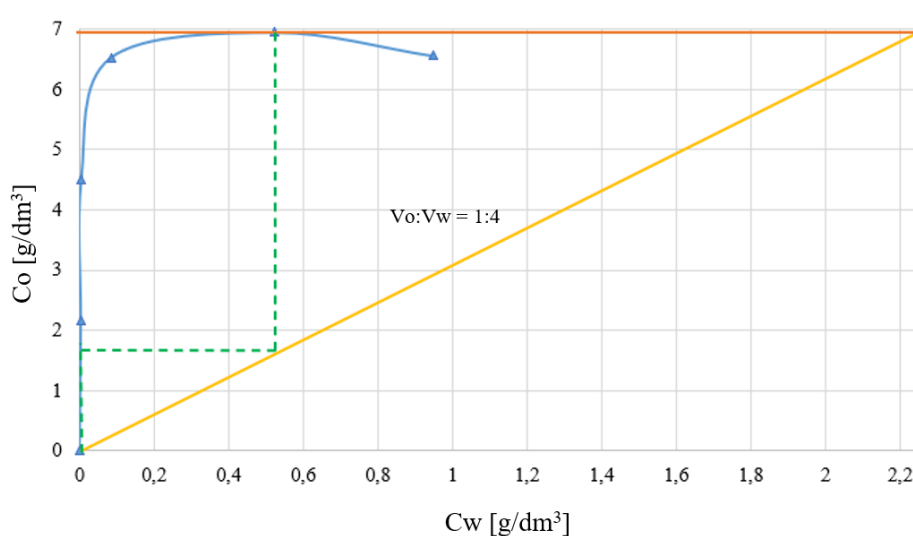
Badania nad wyznaczeniem najbardziej korzystnego stosunku objętości fazy organicznej do fazy wodnej prowadzono w zakresie 1:1 - 1:5 oraz przy czasie kontaktu 30 minut oraz pH fazy wodnej równego 0,5. Otrzymane wyniki zestawiono w poniższej tabeli 24., za pomocą wykresu punktowego (wyk.18.) oraz izoterm ekstrakcji Pd i Pt (wyk.19. - 20.).

Tabela 24 - Wyniki badań nad wpływem stosunku objętości faz (Vo:Vw) na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Cyphos IL 101

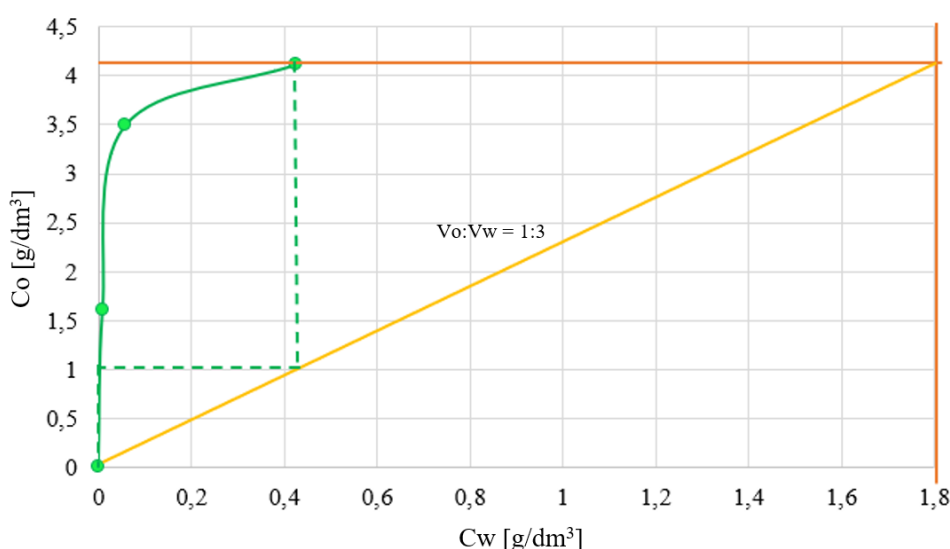
Stosunek objętości Vo:Vw		Stężenie w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)	Objętość [cm ³]	
						Faza organiczna	Faza wodna
1:1	Pd	0,00906	99,44	177,81	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,29$	20	20
	Pt	0,00354	99,78	609,17			
	Rh	0,30	~ 0,00	-			
1:2	Pd	0,057	96,83	61,16	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,06$	10	20
	Pt	0,005	99,78	902,00			
	Rh	0,30	~ 0,00	-			
1:3	Pd	0,428	76,22	9,62	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,12$	10	30
	Pt	0,0837	96,30	78,00			
	Rh	0,30	~ 0,00	-			
1:4	Pd	1,117	37,94	2,45	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,18$	10	40
	Pt	0,523	76,86	13,28			
	Rh	0,3	~ 0,00	-			
1:5	Pd	1,444	19,78	1,23	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,18$	10	50
	Pt	0,949	58,01	6,91			
	Rh	0,30	~ 0,00	-			



Wykres 18 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd od stosunku objętości faz (Vo:Vw) – Cyphos IL 101



Wykres 19 - Izoterma ekstrakcji Pt ($T = 25^{\circ}\text{C}$) – Cyphos IL 101



Wykres 20 - Izoterma ekstrakcji Pd ($T = 25^{\circ}\text{C}$) – Cyphos IL 101

Zgodnie z powyższymi wynikami, ekstrakcja prowadzona przy stosunku objętościowym równym 1:1 oraz 1:2 pozwala na niemal ilościowy odzysk palladu z roztworu macierzystego (99,44 - 96,83% wydajności) już przy jednostopniowej ekstrakcji tego pierwiastka; w przypadku platyny bardzo wysokie wartości uzyskano również przy zastosowaniu stosunku $V_o:V_w$ równego 1:3, osiągając 96,30% wydajności. Izotermę ekstrakcji, przedstawione na wykresach 11 oraz 12, wskazują na najwyższy stopień nasycenia fazy organicznej przy stosunku 1:3 w przypadku palladu oraz 1:4 – platyny. Ilość stopni ekstrakcji, wyznaczona metodą graficzną McCabe'a-Thielego, w obu przypadkach wyniosła 2, przy czym w przypadku izoterm

ekstrakcji wykreślonej dla Pt, krzywa przyjmowała bardziej regularny kształt niż w przypadku Pd, gdzie po przekroczeniu stosunku objętości faz 1:3 obserwowano spadek nasycenia fazy organicznej.

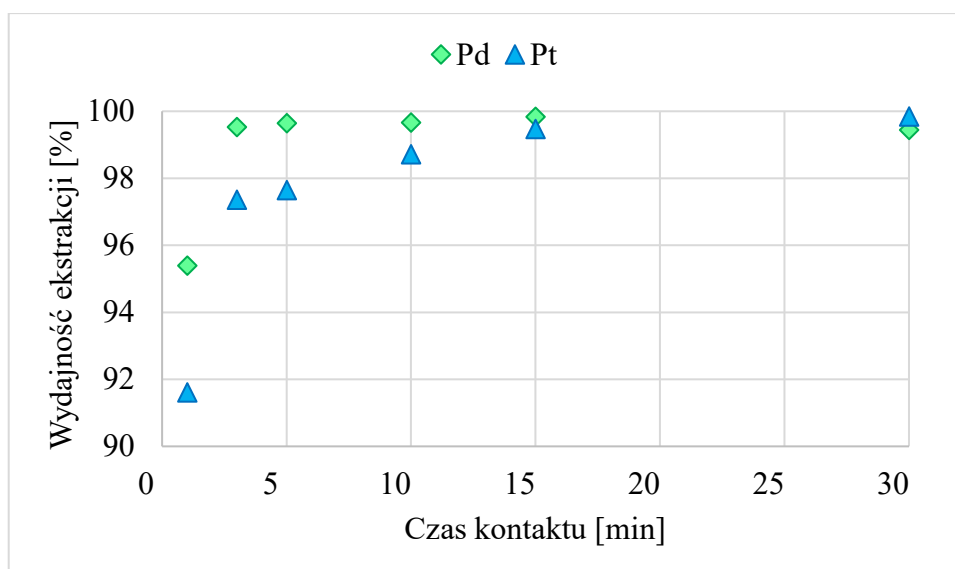
d) Badania wpływu czasu kontaktu

Badania nad wyznaczeniem minimalnego czasu ekstrakcji wykonywano dla przedziału czasowego 1 - 30 minut. Do badań wykorzystano 10% roztwory ekstrahenta Cyphos IL 101 oraz roztwór badany o pH 0,5. Ekstrakcje prowadzono przy stosunku objętościowym 1:1 celem uzyskania najwyższych wartości wydajności w jednostopniowym procesie ekstrakcji. Na podstawie uzyskanych danych wykreślono zależność wydajności ekstrakcji od czasu kontaktu oraz wskazano minimalny czas procesu, wymagany do zapewnienia maksymalnych wydajności wydzielania badanych metali. Wyniki otrzymane w tej części badań zebrano w tabeli 25. oraz na wykresie 21.

Tabela 25 – Wyniki badań nad wpływem czasu kontaktu na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Cyphos IL 101

Czas kontaktu [min]		Stężenie w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)
1	Pd	0,111	95,39	20,71	$\alpha^{Pd/Pt} = 1,90$
	Pt	0,271	91,61	10,92	
3	Pd	0,0115	99,52	208,57	$\alpha^{Pd/Pt} = 5,66$
	Pt	0,0853	97,36	36,87	
5	Pd	0,00856	99,64	280,54	$\alpha^{Pd/Pt} = 6,78$
	Pt	0,0762	97,64	41,39	
10	Pd	0,00809	99,66	296,90	$\alpha^{Pd/Pt} = 3,87$
	Pt	0,0416	98,71	76,64	
15	Pd	0,00411	99,83	585,37	$\alpha^{Pd/Pt} = 3,10$
	Pt	0,017	99,47	189,00	
30	Pd	0,00906	99,44	177,81	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,29$
	Pt	0,00354	99,84	609,17	

* objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 21 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd i Pt od czasu kontaktu – Cyphos IL 101

Analiza otrzymanych wyników wskazała, iż ciecz jonowa Cyphos IL 101 jest bardzo skutecznym ekstrahentem, pozwalającym na osiągnięcie wysokich wydajności ekstrakcji obu platynowców już po 1 minucie procesu – najniższe osiągnięte stopnie wyekstrahowania wynosiły 95,39% dla Pd oraz 91,61% dla Pt.

Stan równowagi każdorazowo otrzymywano po przekroczeniu 3 minut czasu kontaktu, przy czym w przypadku Pt obserwowano niewielki, stopniowy wzrost wydajności wydzielania w zakresie 97,36% - 99,84%.

Minimalny czas ekstrakcji pozwalający na wydzielenie zarówno Pd, jak i Pt z wydajnością przekraczającą 99% wyniósł w przeprowadzanych próbach 15 minut, jednak wysokie uzyski ekstrakcji otrzymywano w całym badanym zakresie, co wskazuje na dużą szybkość migracji badanych pierwiastków z jednej fazy do drugiej.

IV. Aliquat 336

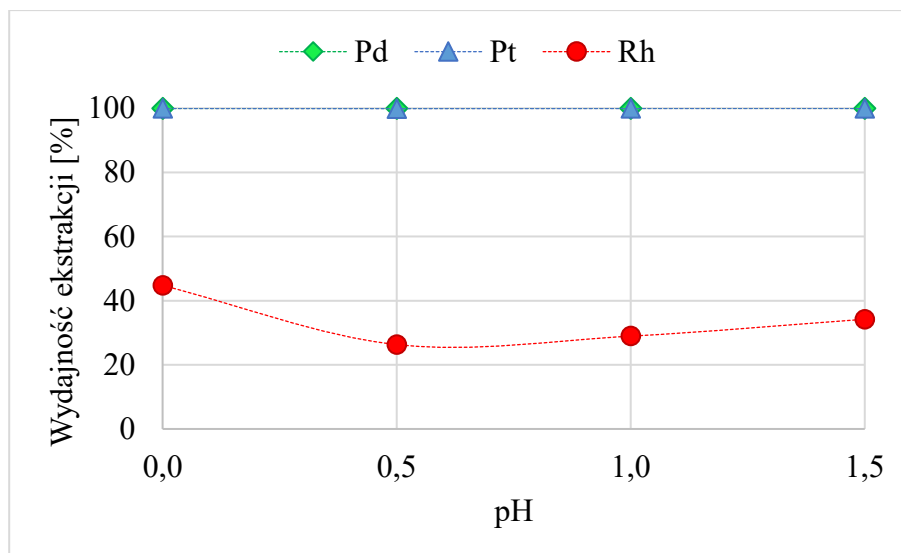
a) Badanie wpływu pH

Kolejną badaną cieczą jonową był Aliquat 336. Podobnie jak w poprzednich badaniach, pierwszy etap obejmował analizę wpływu pH na wydajność ekstrakcji platynowców. W tym celu, równe objętości fazy wodnej oraz 50% (v/v) roztworu cieczy jonowej w toluenie kontaktowano przy wartościach pH roztworu odpadowego w zakresie 0 - 1,5.

Tabela 26 - Wyniki badań nad wpływem pH roztworu wyjściowego na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Aliquat 336

Wartość pH		Stężenie w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)
0	Pd	$0,9 \times 10^{-3}$	99,95	2065,67	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,83$
	Pt	$0,9 \times 10^{-3}$	99,96	2499,00	$\alpha^{Pd/Rh} = 2551,71$
	Rh	0,21	44,74	0,81	$\alpha^{Pt/Rh} = 3087,00$
0,5	Pd	$0,5 \times 10^{-3}$	99,97	3719,00	$\alpha^{Pd/Pt} = 3,97$
	Pt	$2,4 \times 10^{-3}$	99,89	936,50	$\alpha^{Pd/Rh} = 10413,20$
	Rh	0,28	26,32	0,36	$\alpha^{Pt/Rh} = 2622,20$
1	Pd	$0,34 \times 10^{-3}$	99,98	5469,59	$\alpha^{Pd/Pt} = 3,36$
	Pt	$1,38 \times 10^{-3}$	99,94	1629,44	$\alpha^{Pd/Rh} = 13425,35$
	Rh	0,27	28,95	0,41	$\alpha^{Pt/Rh} = 3999,52$
1,5	Pd	$0,5 \times 10^{-3}$	99,97	3719,00	$\alpha^{Pd/Pt} = 1,65$
	Pt	$1,0 \times 10^{-3}$	99,96	2249,00	$\alpha^{Pd/Rh} = 7151,92$
	Rh	0,25	34,21	0,52	$\alpha^{Pt/Rh} = 4325,00$

* objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 22 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od pH roztworu wyjściowego – Aliquat 336

Wyniki przedstawione w **tabeli 26.** oraz na **wykresie 22.** wskazują, że wahania pH roztworu badawczego w przedziale 0 – 1,5 mają znikomy wpływ na skuteczność ekstrakcji palladu i platyny; dla większości przeprowadzonych eksperymentów otrzymano wydajności ekstrakcji obu tych platynowców przekraczające 99,9%. Większą zmienność uzyskanych danych eksperymentalnych zaobserwowano w przypadku rod, gdzie najwyższą wydajność ekstrakcji uzyskano przy pH specyficznym roztworu wyjściowego, natomiast po przekroczeniu wartości pH 0,5 skuteczność ekstrakcji zmalała do zakresu 26,32 – 34,21%.

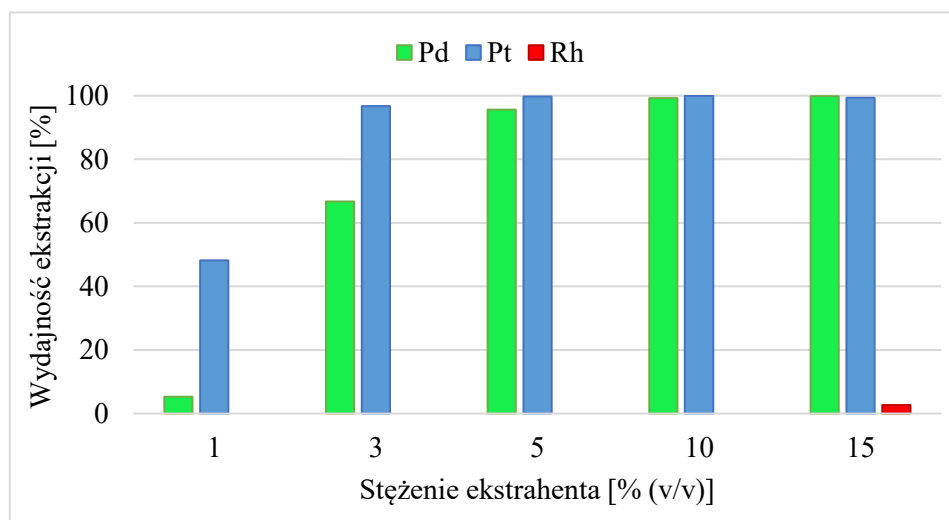
b) Badania wpływu stężenia ekstrahenta w fazie organicznej

Wpływ stężenia cieczy jonowej w fazie organicznej badano w zakresie 1 – 15% (v/v). Ze względu na stwierdzony w poprzednim etapie badań niewielki wpływ pH roztworu wyjściowego na wydajność ekstrakcji, doświadczenia prowadzono przy pH równym 0. Podobnie jak w poprzednich przypadkach, badania przeprowadzono poprzez intensywne mieszanie równych objętości obu faz (po 20 cm³ każda) przez 30 minut.

Tabela 27 - Wyniki badań nad wpływem stężenia ekstrahenta w fazie organicznej na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Aliquat 336

Stężenie objętościowe ekstrahenta [%]		Stężenie metalu w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)
1	Pd	1,76	5,27	0,06	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,06$
	Pt	1,17	48,18	0,92	
	Rh	0,38	~ 0,00	-	
3	Pd	0,62	66,77	2,01	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,07$
	Pt	$7,25 \times 10^{-2}$	96,78	30,03	
	Rh	0,38	~ 0,00	-	
5	Pd	$8,18 \times 10^{-2}$	95,60	21,74	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,06$
	Pt	$5,7 \times 10^{-3}$	99,75	394,43	
	Rh	0,38	~ 0,00	-	
10	Pd	$1,43 \times 10^{-2}$	99,23	129,07	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,04$
	Pt	$0,7 \times 10^{-3}$	99,97	3081,19	
	Rh	0,38	~ 0,00	-	
15	Pd	$2,00 \times 10^{-3}$	99,89	929,00	$\alpha^{Pd/Pt} = 6,36$
	Pt	$1,53 \times 10^{-2}$	99,32	146,06	$\alpha^{Pd/Rh} = 34373,00$
	Rh	0,37	2,63	0,03	$\alpha^{Pt/Rh} = 5404,18$

* objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 23 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od stężenia ekstrahenta w fazie organicznej – Aliquat 336

Zgodnie z wynikami przedstawionymi w tabeli 27. oraz na wykresie 23., aby wyekstrahować ponad 99% Pd i Pt przy jednoczesnym zachowaniu selektywności

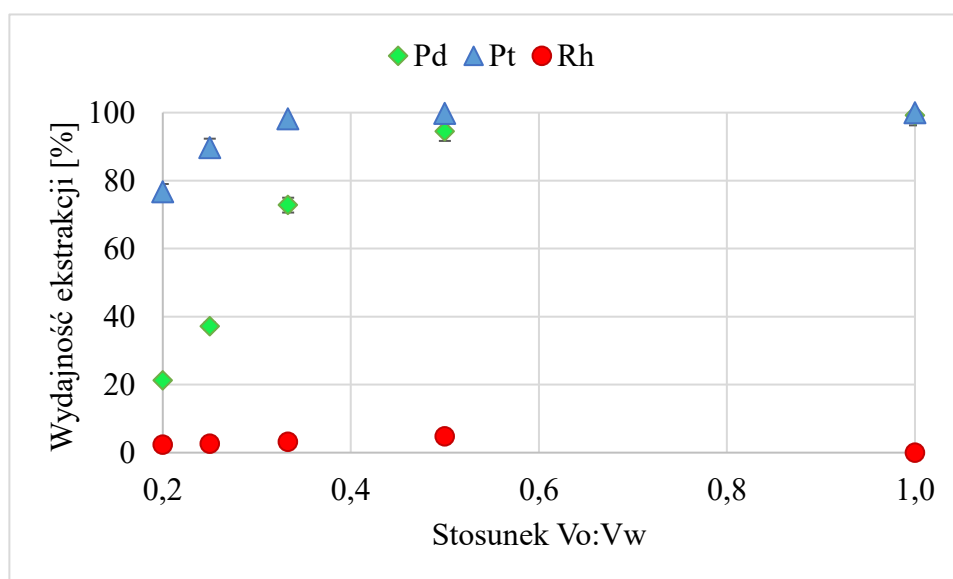
ekstrakcji obu tych metali względem rodu, konieczne jest zastosowanie 10% (v/v) roztworu Aliquat 336 w toluenie. Niższe stężenia cieczy jonowej, wynoszące 3 - 5% (v/v), skutkowały obniżeniem wydajności ekstrakcji Pd, natomiast przy zastosowaniu 15% (v/v) roztworu ekstrahenta zaobserwowano utratę pełnej selektywności ekstrakcji Pd i Pt względem Rh, co przejawiało się współekstrakcją tego platynowca na poziomie 2,6%.

c) Badania wpływu stosunku objętościowego Vo:Vw

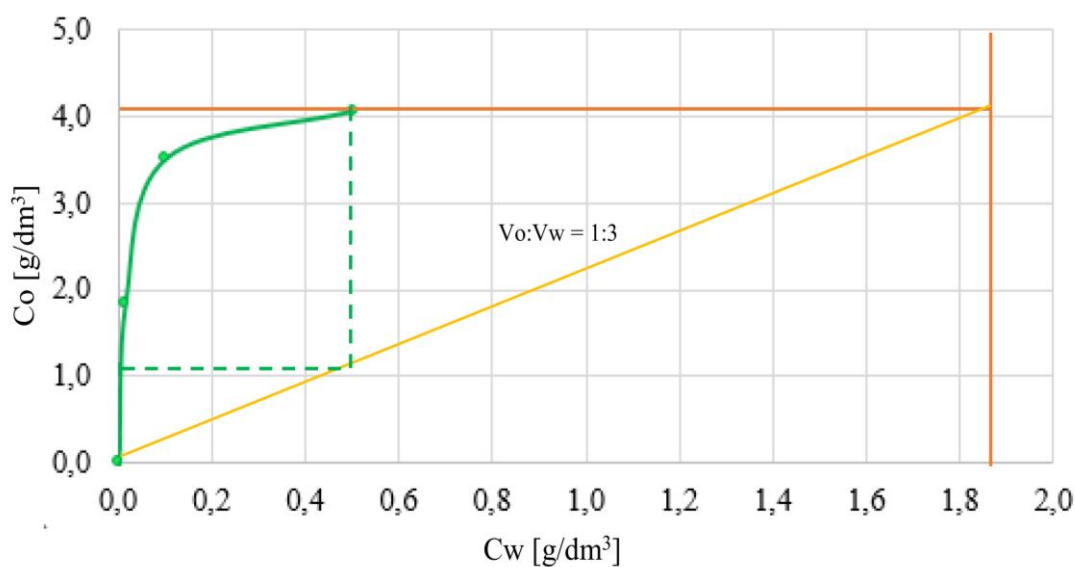
W oparciu o wyniki uzyskane w poprzedniej części pracy, do badań przygotowano 10% roztwory cieczy jonowej Aliquat 336 w toluenie. Ekstrakcje prowadzono przy zachowaniu stosunku objętości fazy organicznej do fazy wodnej 1:1 - 1:5 oraz czasie kontaktu 30 minut. Otrzymane wyniki zestawiono w poniższej tabeli 28. i za pomocą wykresu punktowego wyk. 24.

Tabela 28 - Wyniki badań nad wpływem stosunku objętościowego faz (Vo:Vw) na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Aliquat 336

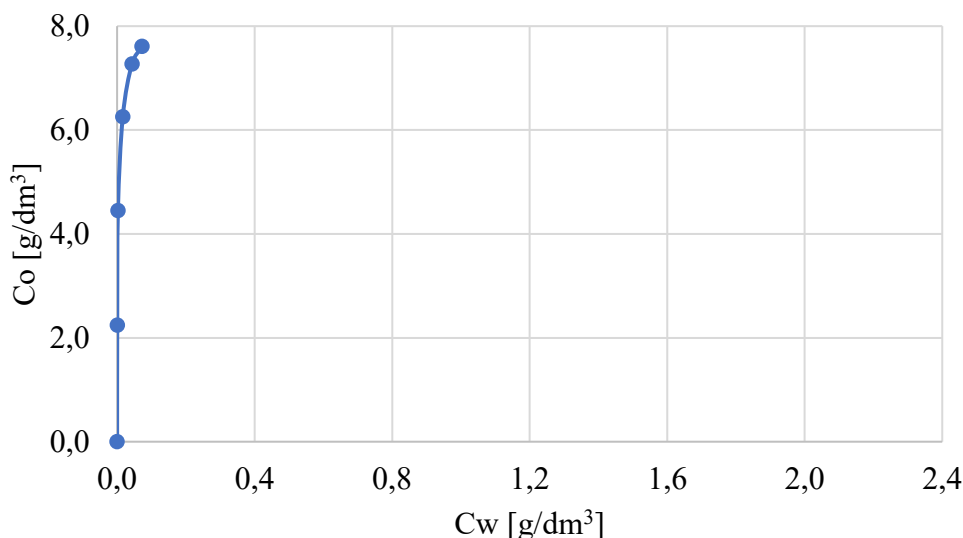
Stosunek objętościowy Vo: Vw		Stężenie metalu w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)	Objętość [cm ³]	
						Faza organiczna	Faza wodna
1:1	Pd	$1,43 \times 10^{-2}$	99,23	129,07	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,04$	20	20
	Pt	$0,73 \times 10^{-3}$	99,97	3081,19			
	Rh	0,38	~ 0,00	-			
1:2	Pd	0,10	94,52	34,47	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,04$ $\alpha^{Pd/Rh} = 346,62$ $\alpha^{Pt/Rh} = 9387,37$	20	40
	Pt	$4,81 \times 10^{-3}$	99,79	933,55			
	Rh	0,36	4,74	0,10			
1:3	Pd	0,51	72,80	8,11	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,05$ $\alpha^{Pd/Rh} = 82,06$ $\alpha^{Pt/Rh} = 1677,25$	20	60
	Pt	$4,04 \times 10^{-2}$	98,20	165,74			
	Rh	0,37	3,16	0,10			
1:4	Pd	1,17	37,20	2,43	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,07$ $\alpha^{Pd/Rh} = 21,92$ $\alpha^{Pt/Rh} = 320,30$	20	80
	Pt	0,23	89,64	35,51			
	Rh	0,37	2,63	0,11			
1:5	Pd	1,465	21,24	1,42	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,08$ $\alpha^{Pd/Rh} = 11,11$ $\alpha^{Pt/Rh} = 135,78$	10	50
	Pt	0,52	76,71	17,34			
	Rh	0,37	2,37	0,13			



Wykres 24 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od stosunku objętościowego faz ($V_o:V_w$) – Aliquat 336



Wykres 25 - Izoterma ekstrakcji Pd ($T = 25^{\circ}\text{C}$) – Aliquat 336



Wykres 26 - Izoterma ekstrakcji Pt ($T = 25^{\circ}\text{C}$) – Aliquat 336

Zgodnie z wynikami przedstawionymi w **tabeli 28.** oraz na **wykresach 24. - 26.,** najwyższe wydajności ekstrakcji Pd i Pt, odpowiednio 99,23% i 99,97%, uzyskano przy stosunku objętości faz 1:1.

Zadowalające wyniki ekstrakcji, przy jednoczesnym zwiększeniu stężenia obu pierwiastków w fazie organicznej, osiągnięto przy stosunku $V_o:V_w$ 1:2, uzyskując wydajność ekstrakcji Pd i Pt na poziomie 94,52% i 99,79% oraz stężenia tych platynowców w fazie organicznej równe 3,52 oraz 4,49 g/dm³.

Równie wysokie wyniki, tj. 98,20% wydajności ekstrakcji oraz stężenie Pt w fazie organicznej wynoszące 6,63 g/dm³, uzyskano w przypadku prób prowadzonych przy stosunku objętości fazy organicznej do wodnej ($V_o:V_w$) równym 1:3, jednak wydajność ekstrakcji Pd przy tym stosunku objętościowym obniżyła się do 72,80%.

W żadnej z prób przeprowadzonych w badanym zakresie stosunku objętości faz nie udało się selektywnie wyodrębnić platyny z roztworu wyjściowego. Najniższa wydajność ekstrakcji Pd (21,24%) została osiągnięta przy stosunku $V_o:V_w$ równym 1:5, przy czym wydajność ekstrakcji Pt wynosiła 76,71%, a stężenia obu pierwiastków (Pd i Pt) w fazie organicznej wyniosły odpowiednio 1,98 i 8,63 g/dm³.

Co ciekawe, przy stosunkach 1:2–1:5 utracono również selektywność ekstrakcji Pd i Pt względem rodu; w badanym zakresie wydajność ekstrakcji tego platynowca wynosiła 4,74–2,37%, a najwyższe uzyskane stężenie Rh w fazie organicznej przy stosunku 1:5 wyniosło 45 mg/dm³.

Podobnie, jak w przypadku trioktyloaminy, wyznaczona metodą McCabe’a-Thielego liczba stopni ekstrakcji wskazuje, że do ilościowego wydzielenia palladu z fazy wodnej należy przeprowadzić ekstrakcję dwustopniową. Z kolei w przypadku platyny, ze względu na niemal pionowy przebieg krzywej, stwierdzono, iż wystarczający jest jeden stopień ekstrakcji.

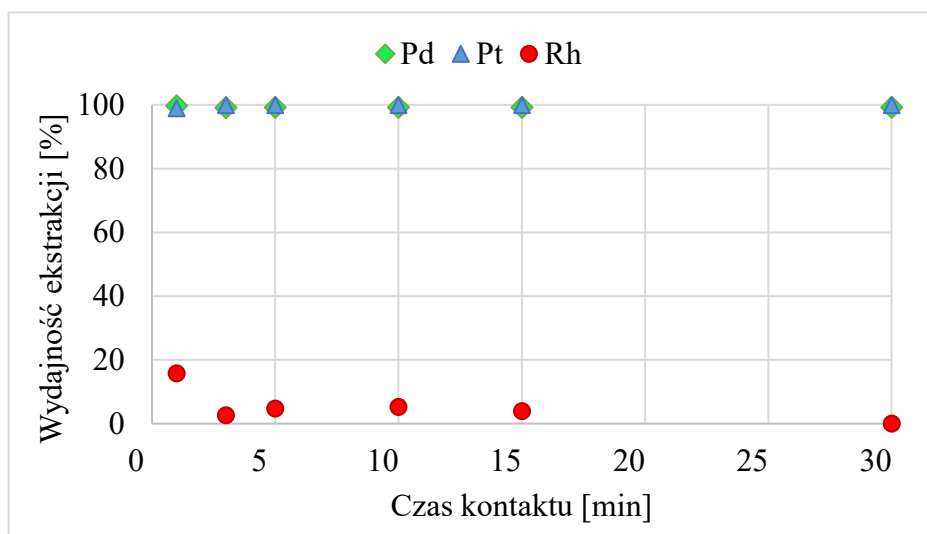
d) Badania wpływu czasu kontaktu

Wpływ czasu kontaktu na wydajność ekstrakcji Pd, Pt oraz Rh badano w przedziale od 1 do 30 minut. Do eksperymentów wykorzystano 10% roztwór ekstrahenta w toluenie, a próby ekstrakcji przeprowadzono przy pH równym 0. Uzyskane wyniki przedstawiono poniżej (tab. 29 oraz wyk. 27.).

Tabela 29 - Wyniki badań nad wpływem czasu kontaktu na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Aliquat 336

Czas kontaktu [min]		Stężenie metalu w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)
1	Pd	$0,42 \times 10^{-2}$	99,77	441,86	$\alpha^{Pd/Pt} = 4,88$ $\alpha^{Pd/Rh} = 2356,57$ $\alpha^{Pt/Rh} = 482,47$
	Pt	$2,46 \times 10^{-2}$	98,91	90,46	
	Rh	0,32	15,79	0,19	
3	Pd	$1,53 \times 10^{-2}$	99,18	120,57	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,10$ $\alpha^{Pd/Rh} = 4461,04$ $\alpha^{Pt/Rh} = 43097,72$
	Pt	$1,93 \times 10^{-3}$	99,91	1164,80	
	Rh	0,37	2,63	0,03	
5	Pd	$1,51 \times 10^{-2}$	99,19	122,18	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,05$ $\alpha^{Pd/Rh} = 2457,15$ $\alpha^{Pt/Rh} = 53215,18$
	Pt	$0,85 \times 10^{-3}$	99,96	2646,06	
	Rh	0,36	4,74	0,05	
10	Pd	$1,42 \times 10^{-2}$	99,20	124,68	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,10$ $\alpha^{Pd/Rh} = 2244,16$ $\alpha^{Pt/Rh} = 22113,15$
	Pt	$1,83 \times 10^{-3}$	99,92	1228,51	
	Rh	0,36	5,26	0,06	
15	Pd	$1,5 \times 10^{-2}$	99,19	123,00	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,11$ $\alpha^{Pd/Rh} = 2993,00$ $\alpha^{Pt/Rh} = 26297,78$
	Pt	$2,08 \times 10^{-3}$	99,91	1080,73	
	Rh	0,37	3,95	0,04	
30	Pd	$1,43 \times 10^{-2}$	99,23	129,07	$\alpha^{Pd/Pt} = 0,04$
	Pt	$0,73 \times 10^{-3}$	99,97	3081,19	
	Rh	0,38	~ 0,00	-	

* objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 27 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od czasu kontaktu – Aliquat 336

Otrzymane wyniki wskazują, że podobnie jak w przypadku Cyphos IL 101 oraz trioktyloaminy, ekstrakcja zachodzi niezwykle szybko – stan równowagi osiągnięto już w 1 minucie czasu kontaktu. W niemal wszystkich przeprowadzonych eksperymentach uzyskano korzystne współczynniki selektywności Pd i Pt względem Rh; wyjątkiem była 1 minuta mieszania, gdzie uzyskano wysoki wynik współekstrakcji rodu, sięgający 15,8%. Co ciekawe, wydłużanie czasu mieszania wpływało natomiast korzystnie na poprawę selektywności ekstrakcji Pd i Pt względem Rh – w próbach prowadzonych przez 30 minut wydajność ekstrakcji rodu spadła niemal do zera.

V. Mextral 63H

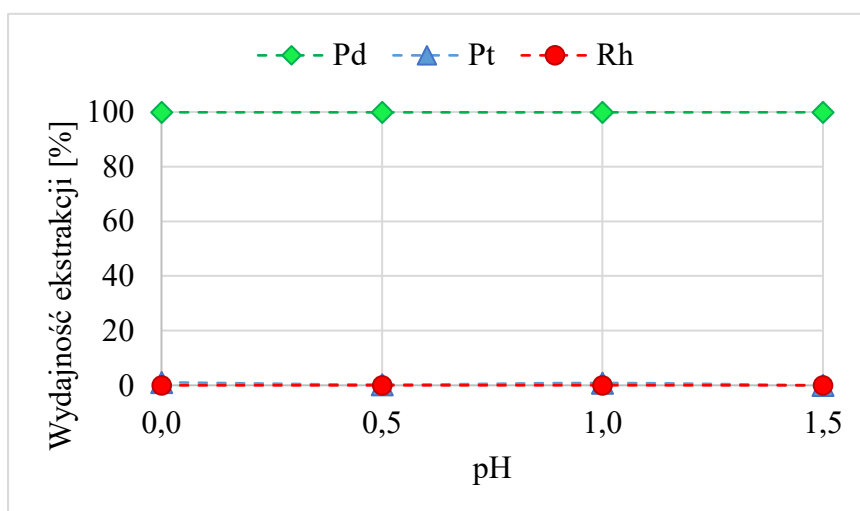
a) Badanie wpływu pH

Badania wpływu pH roztworu odpadowego na efektywność ekstrakcji poszczególnych metali platynowych przeprowadzono, podobnie jak w przypadku pozostałych ekstrahentów. Do badań wykorzystano 50% (v/v) roztwór Mextral 63H w toluenie, a eksperymenty prowadzono w zakresie pH 0,0 - 1,5, przy stosunku objętości faz 1:1 i czasie kontaktu 30 minut. Wyniki uzyskane na tym etapie badań przedstawiono w tabeli 30. i na wykresie 28.

Tabela 30 - Wyniki badań nad wpływem pH roztworu wyjściowego na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Mextral 63H

Wartość pH		Stężenie w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)
0	Pd	$< 2,0 \times 10^{-3}$	99,89	929,00	$\alpha^{\text{Pd/Pt}} = 82681,00$
	Pt	2,23	1,11	$1,12 \times 10^{-2}$	
	Rh	0,38	$\sim 0,00$	-	
0,5	Pd	$< 2,0 \times 10^{-3}$	99,87	774,00	$\alpha^{\text{Pd/Pt}} = 289476,00$ $\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 14705226,00$
	Pt	1,87	0,27	$2,67 \times 10^{-3}$	
	Rh	0,32	0,01	$5,26 \times 10^{-5}$	
1	Pd	$< 2,0 \times 10^{-3}$	99,87	774,00	$\alpha^{\text{Pd/Pt}} = 89929,12$ $\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 3675726,00$
	Pt	1,86	0,85	$8,61 \times 10^{-3}$	
	Rh	0,32	0,02	$0,21 \times 10^{-3}$	
1,5	Pd	$< 2,0 \times 10^{-3}$	99,90	983,00	-
	Pt	2,26	$\sim 0,00$	-	
	Rh	0,39	$\sim 0,00$	-	

* objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 28 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od pH roztworu wyjściowego – Mextral 63H

Analiza wyników wykazała, że Mextral 63H charakteryzuje się niemal pełną selektywnością ekstrakcji palladu w stosunku do platyny i rodu w całym badanym zakresie, przy bardzo wysokiej efektywności ekstrakcji wynoszącej 99,8 - 99,9%.

Wydajności współekstrakcji platyny dla większości przeprowadzonych prób wyniosły <1%. Z kolei w przypadku Rh odnotowano jedynie znikome zmiany stężenia Rh w stosunku do stężenia początkowego tego platynowca w roztworze, mieszczące się w zakresie błędu analitycznego.

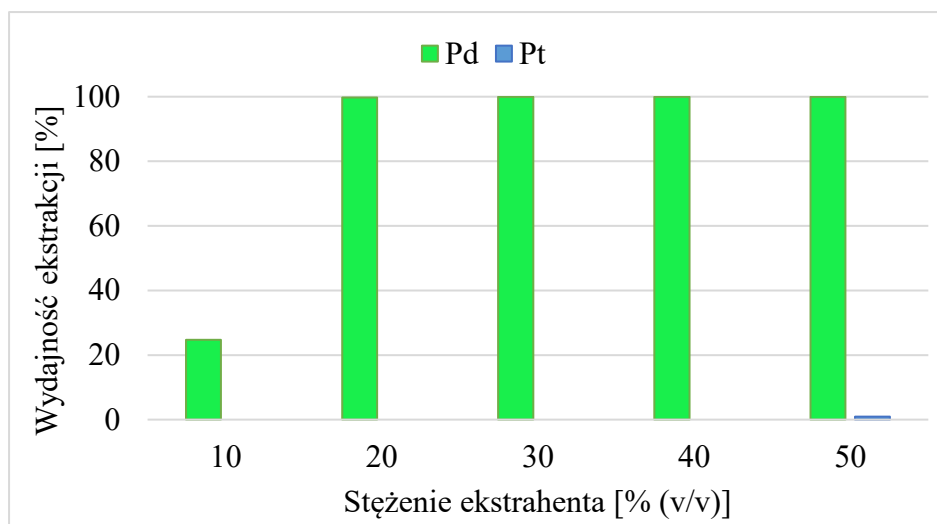
b) Badania wpływu stężenia ekstrahenta w fazie organicznej

Badania nad wpływem stężenia procentowego (% v/v) ekstrahenta w toluenie na wydajność i selektywność ekstrakcji prowadzono w zakresie 10 - 50%. Poszczególne próby prowadzono w czasie 30 minut, przy zachowaniu stosunku objętości faz równego 1:1 oraz pH specyficznym dla roztworu badanego.

Tabela 31 - Wyniki badań nad wpływem stężenia ekstrahenta w fazie organicznej na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Mextral 63H

Stężenie objętościowe ekstrahenta [%]		Stężenie metalu w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)
10	Pd	1,40	24,73	0,33	-
	Pt	2,25	~ 0,00	-	
	Rh	0,38	~ 0,00	-	
20	Pd	4,35×10 ⁻³	99,77	426,59	-
	Pt	2,25	~ 0,00	-	
	Rh	0,38	~ 0,00	-	
30	Pd	2,00×10 ⁻³	99,89	952,82	-
	Pt	2,25	~ 0,00	-	
	Rh	0,38	~ 0,00	-	
40	Pd	1,92×10 ⁻³	90,90	967,75	-
	Pt	2,25	~ 0,00	-	
	Rh	0,38	~ 0,00	-	
50	Pd	< 1,00×10 ⁻³	> 99,95	1877,78	$\alpha^{Pd/Pt} = 207278,50$
	Pt	2,23	0,89	9,06×10 ⁻³	
	Rh	0,38	~ 0,00	-	

* objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 29 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od stężenia ekstrahenta w fazie organicznej – Mextral 63H

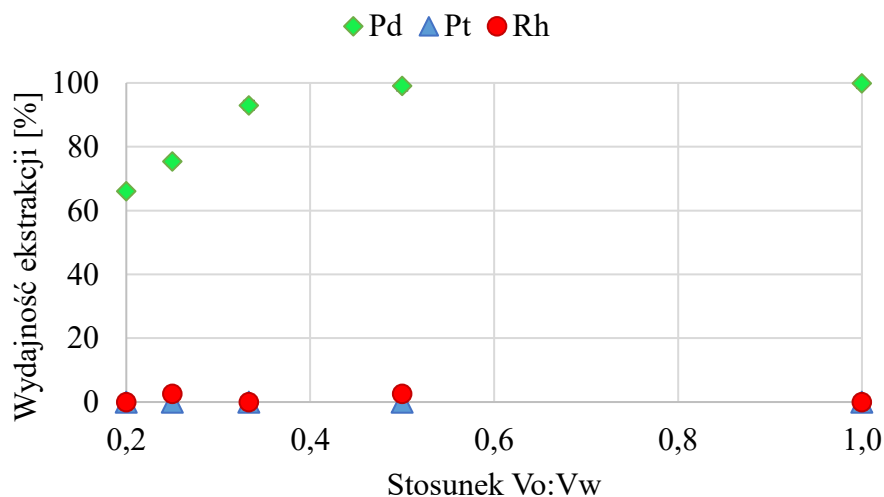
Wyniki przedstawione w **tabeli 31.** i na **wykresie 29.** wskazują, że 20% (v/v) zawartość ekstrahenta Mextral 63H w toluenie jest wystarczająca do uzyskania wydajności ekstrakcji Pd na poziomie 99,8 - 99,9%. Dalszy wzrost stężenia ekstrahenta w fazie organicznej, nie wpłynął negatywnie na selektywność ekstrakcji Pd względem pozostałych dwóch platynowców. Niewielką współekstrakcję Pt, na poziomie < 1%, odnotowano dopiero przy zastosowaniu 50% (v/v) roztworu ekstrahenta w toluenie. W całym badanym zakresie początkowe i końcowe stężenie Rh w fazie wodnej pozostało niezmiennie.

c) Badania wpływu stosunku objętości faz Vo:Vw

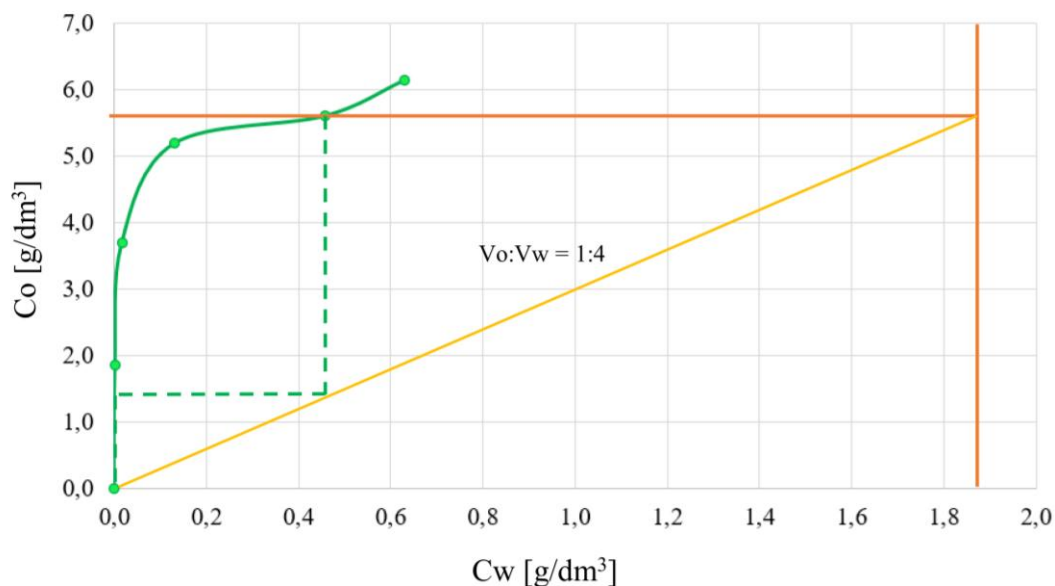
Badanie wpływu stosunku objętości faz Vo: Vw przeprowadzono w zakresie 1:1 - 1:5, zgodnie z opisaną metodyką. W oparciu o dane uzyskane w poprzednim etapie badań, do prób użyto 30% (v/v) roztworu tego ekstrahenta w toluenie. Uzyskane dane przedstawiono w formie tabeli oraz na poniższych wykresach (**tab. 32.;** **wyk. 30 - 31.**).

Tabela 32 - Wyniki badań nad wpływem stosunku objętości faz (Vo:Vw) na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Mextral 63H

Stosunek objętości Vo: Vw		Stężenie metalu w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)	Objętość [cm ³]	
						Faza organiczna	Faza wodna
1:1	Pd	$2,00 \times 10^{-3}$	99,89	929,00	-	20	20
	Pt	2,25	~ 0,00	-			
	Rh	0,38	~ 0,00	-			
1:2	Pd	$1,67 \times 10^{-2}$	99,10	220,75	$\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 4083,96$	20	40
	Pt	2,25	~ 0,00	-			
	Rh	0,37	2,63	0,05			
1:3	Pd	0,13	93,01	39,92	-	20	60
	Pt	2,25	~ 0,00	-			
	Rh	0,38	~ 0,00	-			
1:4	Pd	0,46	75,38	12,24	$\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 113,26$	20	80
	Pt	2,25	~ 0,00	-			
	Rh	0,37	2,63	0,11			
1:5	Pd	0,63	66,08	9,74	-	10	50
	Pt	2,25	~ 0,00	-			
	Rh	0,38	~ 0,00	-			



Wykres 30 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd od stosunku objętości faz (Vo:Vw) – Mextral 63H



Wykres 31 - Izoterma ekstrakcji Pd ($T = 25^{\circ}\text{C}$) – Mextral 63H

Analiza stężeń platynowców w rafinatach uzyskanych po ekstrakcji wykazała, że w przypadku ekstrakcji z wykorzystaniem ekstrahenta Mextral 63H proces ten należy przeprowadzić w stosunku 1:1 lub z dwukrotnym nadmiarem objętościowym fazy wodnej do fazy organicznej. W obu przypadkach wyekstrahowano ponad 99% Pd zawartego w fazie wodnej, uzyskując ekstrakty o stężeniach odpowiednio 1,86 i 3,69 g/dm³. Na podstawie metody graficznej McCabe'a-Thielego wyznaczono, że do ilościowego wyekstrahowania Pd z fazy wodnej konieczne jest przeprowadzenie co najmniej dwóch stopni ekstrakcji.

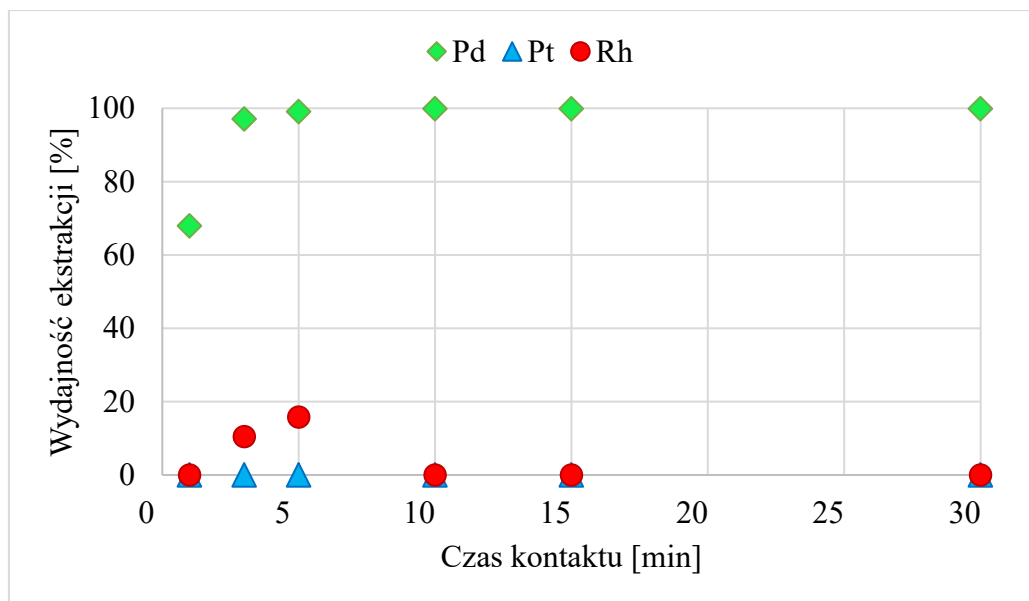
d) Badania wpływu czasu kontaktu

Badania wpływu czasu kontaktu na wydajność ekstrakcji prowadzono dla 30% (v/v) roztworu Mextral 63H w toluenie, przy stosunku objętości faz 1:1 i zakresu czasowego wynoszącego od 1 do 30 minut.

Tabela 33 - Wyniki badań nad wpływem czasu kontaktu na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Mextral 63H

Czas kontaktu [min]		Stężenie metalu w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność ekstrakcji [%]	Współczynnik ekstrakcji (D)	Współczynnik selektywności (α)
1	Pd	0,60	67,90	2,12	-
	Pt	2,25	~ 0,00	-	
	Rh	0,38	~ 0,00	-	
3	Pd	$5,45 \times 10^{-2}$	97,07	33,13	$\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 281,59$
	Pt	2,25	~ 0,00	-	
	Rh	0,34	10,53	0,12	
5	Pd	$1,76 \times 10^{-2}$	99,05	104,68	$\alpha^{\text{Pd/Rh}} = 558,30$
	Pt	2,25	~ 0,00	-	
	Rh	0,32	15,79	0,19	
10	Pd	$2,00 \times 10^{-3}$	99,89	929,00	-
	Pt	2,25	~ 0,00	-	
	Rh	0,38	~ 0,00	-	
15	Pd	0,00411	99,89	929,00	-
	Pt	2,25	~ 0,00	-	
	Rh	0,38	~ 0,00	-	
30	Pd	$2,00 \times 10^{-3}$	99,89	929,00	-
	Pt	2,25	~ 0,00	-	
	Rh	0,38	~ 0,00	-	

* objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 32 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od czasu kontaktu – Mextral 63H

Wyniki przedstawione w **tabeli 33.** oraz na powyższym **wykresie 32.** wskazują, że w przypadku ekstrahenta Mextral 63H stan równowagi ustala się po przekroczeniu 3 minut intensywnego mieszania. Jednak ze względu na zaobserwowaną współekstrakcję Rh przy krótkim czasie procesu, celem uzyskania odpowiedniej selektywności zalecane wydłużenie czasu ekstrakcji wynosi 10 minut.

4.3. Dyskusja wyników ekstrakcji

Przeprowadzone badania nad wpływem poszczególnych parametrów na wydajność i selektywność ekstrakcji jednoznacznie potwierdziły wysoką skuteczność wytypowanych do badań substancji organicznych, gdzie dla większości badanych ekstrahentów uzyskiwano ponad 99% wydajności ekstrakcji Pd i Pt już w przypadku ekstrakcji jednostopniowej. Dodatkowo dwa z pięciu skierowanych do badań ekstrahentów, tj. siarczek dioktylu oraz Mextral 63H, wykazywały pełną selektywność ekstrakcji Pd względem pozostałych dwóch platynowców. Jednak w przypadku siarczku dioktylu do uzyskania satysfakcjonujących wyników wydajności konieczne było wcześniejsze przygotowanie fazy organicznej poprzez jednostopniowe przemywanie 10% $\text{NH}_{3\text{aq}}$, a następnie wodą. Takie działanie pozwoliło na zwiększenie wydajności ekstrakcji Pd z 68,89% do 99,86%, z zachowaniem pełnej selektywności wydzielania tego metalu wobec innych platynowców.

Badania nad wpływem pH roztworu wyjściowego na skuteczność ekstrahowania Pd, Pt i Rh, przeprowadzone dla zakresu 0 - 1,5 oraz 50% (v/v) roztworów organicznych, wykazały, że w przypadku testowanych ekstrahentów, parametr ten ma znikomy wpływ na skuteczność ekstrakcji Pd i Pt. Nieco większe odchylenia obserwowano w przypadku Rh, jednak dla żadnego z badanych ekstrahentów nie udało się uzyskać $\geq 50\%$ wydajności ekstrakcji tego platynowca pomimo zwiększenia pH.

Dla większości badanych ekstrahentów wysokie wydajności ekstrakcji Pd i Pt uzyskiwano już przy relatywnie niskich stężeniach ekstrahentów w toluenie, co ze względu na stosunkowo wysokie ceny tego typu substancji może stanowić ważny czynnik ekonomiczny. Najmniej wydajny pod tym względem okazał się siarczek dioktylu, w przypadku którego do osiągnięcia zadowalających wyników wydajności ekstrakcji Pd wymagane jest zastosowanie 50% (v/v) roztworu tego ekstrahenta w toluenie, przy czym konieczne jest wcześniejsze przygotowanie fazy organicznej z wykorzystaniem roztworu amoniaku. Z kolei największą skutecznością przy niskich stężeniach objętościowych ekstrahenta w fazie organicznej charakteryzowały się ciecze jonowe — Aliquat 336 oraz Cyphos IL101 – których 5 - 10% (v/v) roztwory ekstrahowały $> 99\%$ Pd i Pt. Bardzo dobre wyniki uzyskano również dla trioktylaminy oraz Mextral 63H, w przypadku których stężenia na poziomie kolejno 10% i 20% (v/v) okazały się wystarczające.

Analiza otrzymanych wyników badań nad wpływem stosunku objętości fazy wodnej do fazy organicznej wskazała, że dla większości ekstrahentów zadowalające wyniki ekstrakcji Pd, tj. $> 90\%$, można uzyskać dla stosunku $V_w:V_o$ w zakresie 1:1 - 2:1, zaś w przypadku Pt – 1:1 - 1:3.

Otrzymane w tej części badań wyniki wykorzystano do wykreślenia izoterm ekstrakcji i wyznaczenia niezbędnej liczby stopni ekstrakcji do ilościowego odzysku Pd i Pt z roztworu technologicznego metodą McCabe'a-Thielego. Otrzymane dane wskazują, że dla większości ekstrahentów do ilościowego wydzielenia obu platynowców z fazy wodnej konieczne jest zastosowanie minimum 2 stopni ekstrakcji, przy czym należy zauważyć, że już po 1 stopniu ekstrakcji wydajności przyjmują wysokie wartości.

Badania nad wpływem czasu mieszania na wydajność ekstrakcji platynowców wskazują, że zarówno w przypadku Pd, jak i Pt ekstrakcja zachodzi bardzo szybko. Optymalny czas ekstrakcji Pd dla większości badanych ekstrahentów wyniósł zaledwie 3 minuty, przy czym w przypadku trioktyloaminy oraz cieczy jonowej Aliquat 336 już po 1 minucie uzyskiwano ponad 98,9% wydajności ekstrakcji. Najdłuższym czasem ekstrakcji Pd charakteryzował się siarczek dioktylu, gdzie stan równowagowy osiągnąć był po przekroczeniu 15 minut kontaktowania obu faz.

Podobne wyniki otrzymano dla Pt, dla której w przypadku trioktyloaminy oraz Aliquat 336 do wyekstrahowania z roztworu wodnego ok. 99% tego metalu wystarczającym czasem kontaktu są 1 - 3 minuty. Nieco dłuższy czas ekstrakcji zaobserwowano w przypadku cieczy jonowej Cyphos IL 101, gdzie stan równowagi ustalony został po 15 minutach czasu kontaktu. Mimo to wysokie wartości wydajności 92,6 - 99,8% otrzymywano w całym badanym zakresie.

Ponieważ w przeprowadzonych doświadczeniach każdorazowo uzyskiwano stosunkowo niskie wyniki ekstrakcji Rh, badania skupiały się na skutecznej ekstrakcji Pd i Pt, przy jednoczesnym ograniczaniu współekstrakcji Rh. Pozostawienie Rh w roztworze wyjściowym oraz wyodrębnienie z niego Pt i Pd stanowiło jeden z etapów selektywnego rozdziału tych metali, co jest głównym celem niniejszego projektu doktorskiego.

Wyniki opisane w tej części pracy umożliwiły wyznaczenie optymalnych parametrów ekstrakcji Pd i Pt z roztworu wyjściowego dla każdego z wytypowanych ekstrahentów. Otrzymane dane zebrano i przedstawiono w formie poniższej **tabeli 34**.

Tabela 34 - Optymalne parametry ekstrakcji Pd i Pt wyznaczone dla wytypowanych ekstrahentów

Parametr	Siarczek dioktylu	Trioktyloamina	Cyphos IL 101	Aliquat 336	Mextral 63H
pH	0 - 1,5	0 - 1,5	0,5	0 - 1,5	0 - 1,5
Stężenie ekstrahenta w toluenie [% (v/v)]	50	10	10	10	20
Stosunek Vw:Vo	1:1	1:1 - 2:1	1:1 - 2:1	1:1 - 3:1	1:1 - 3:1
Czas kontaktu [min]	15	3	15	3	3

Ponieważ toluen, ze względów ekonomicznych oraz technologicznych, rzadko znajduje zastosowanie w skali większej niż laboratoryjna, w ramach tego etapu badań postanowiono sprawdzić również możliwość zastąpienia go innymi popularnymi rozcieńczalnikami, przy zachowaniu warunków ekstrakcji wyznaczonych dla toluenu. Pierwszym z testowanych rozcieńczalników był Exxsol D80, który stanowi mieszaninę węglowodorów alifatycznych, charakteryzującą się odpowiednio małą gęstością, niskim poziomem toksyczności oraz wysokim ciepłem parowania i temperaturą wrzenia. Mimo licznych zalet, w pierwszych próbach ekstrakcji z wykorzystaniem Exxsolu D80 i trioktyloaminy oraz Exxsolu D80 i cieczy jonowych Cyphos IL 101 oraz Aliquat 336 zaobserwowano powstawanie trzeciej fazy. Utrudnienie to zniwelowano 20% dodatkiem (v/v) fosforanu tributylu, który znacząco poprawił właściwości hydrodynamiczne mieszanin oraz skrócił czas separacji ekstraktu i rafinatu. Drugim testowanym rozcieńczalnikiem była benzyna lakowa, która jest tanim i łatwo dostępnym rozpuszczalnikiem stosowanym w wielu gałęziach przemysłu. Podobnie jak w przypadku Exxsolu D80, przy zastosowaniu benzyny lakowej konieczny był dodatek modyfikatora fazowego ze względu na tworzenie się układu 3-fazowego.

Próby porównawcze przeprowadzane były przy zastosowaniu stosunku objętości faz 1:1.

W przypadku wszystkich trzech rozcieńczalników ocenie poddane zostały wydajność ekstrakcji platynowców, szybkość rozdziału faz oraz skłonność do tworzenia się emulsji (tab. 35.)

Tabela 35 – Wpływ rodzaju rozpuszczalnika ekstrahenta na wydajność ekstrakcji Pd i Pt oraz czas separacji faz

Rozcieńczalnik		Metal	Wydajność ekstrakcji [%]	Czas rozdziału [s]	Emulsja
Siarczek dioktylu	Toluen	Pd	99,95	18 - 21	-
		Pt	-		
	Exxsol D80	Pd	30,17	24 - 28	-
		Pt	-		
	Benzyna lakowa	Pd	52,83	20 - 23	-
		Pt	-		
Mextral 63H	Toluen	Pd	99,89	18 - 19	-
		Pt	-		
	Exxsol D80	Pd	94,25	23 - 27	-
		Pt	-		
	Benzyna lakowa	Pd	99,89	19 - 22	-
		Pt	-		
Trioktyloamina	Toluen	Pd	98,26	15 - 18	-
		Pt	99,74		
	Exxsol D80	Pd	98,48	38 - 40	-
		Pt	99,88		
	Benzyna lakowa	Pd	98,92	18 - 20	-
		Pt	99,89		
Aliquat 336	Toluen	Pd	99,25	17 - 20	-
		Pt	99,91		
	Exxsol D80	Pd	98,80	28 - 30	-
		Pt	99,92		
	Benzyna lakowa	Pd	98,92	18 - 23	-
		Pt	99,92		
Cyphos IL 101	Toluen	Pd	99,53	12 - 15	-
		Pt	99,64		
	Exxsol D80	Pd	99,41	13 - 15	-
		Pt	99,84		
	Benzyna lakowa	Pd	99,55	10 - 12	-
		Pt	99,87		

Przeprowadzone próby dowodzą, że dla niemal wszystkich ekstrahentów zmiana rozcieńczalnika nie wpływa negatywnie na wydajność ekstrakcji Pd i Pt. Największe rozbieżności zaobserwowano w przypadku siarczku dioktylu, gdzie, pomimo wcześniejszego kondycjonowania, zmiana rozcieńczalnika skutkowałą znaczącym obniżeniem wydajności ekstrakcji Pd.

Ponadto zmierzone czasy separacji faz wskazują, że dla większości ekstrahentów czas rozdziału jest krótki (< 40 sekund), przy czym najkrótsze czasy obserwowano zwykle

w przypadku próbek zawierających jako rozcieńczalnik toluen. Zastosowanie 20% dodatku fosforanu tributylu w przypadku próbek zawierających benzynę lakową oraz Exxsol D80 wpłynęło znacząco na poprawę szybkości rozdziału faz. W próbach nie obserwowano również skłonności do tworzenia się układów dyspersyjnych bądź 3-fazowych. Przeprowadzone testy wskazują więc, że dla większości ekstrahentów wyznaczone w toku badań parametry ekstrakcji pozwalają na skuteczne wyodrębnienie z roztworu wyjściowego Pd i Pt, nawet w przypadku zmiany rozcieńczalnika ekstrahenta. Co więcej, możliwość zastąpienia toluenu również innymi rozpuszczalnikami organicznymi podkreśla uniwersalność proponowanej metody rozdziału, co ma istotne znaczenie w kontekście przemysłowym. Dodatkowo, wykazana elastyczność w doborze rozpuszczalnika, może stanowić ważny aspekt ekonomiczny i bezpośrednio wpływać na opłacalność procesu, szczególnie w przypadku okresowych zmian dostępności roztworów organicznych i ich cen rynkowych.

5. Badania reekstrakcji platynowców z fazy organicznej

5.1. Metodyka badań reekstrakcji

5.1.1. Aparatura wykorzystana w badaniach

Podobnie jak w przypadku badań ekstrakcji, próby przeprowadzono z wykorzystaniem standardowego szkła laboratoryjnego (m.in. rozdzielaczy gruszkowych, cylindrów miarowych, zlewki) oraz sprzętu laboratoryjnego, takiego jak:

- mieszadła magnetyczne z płytami grzewczymi serii RCT standard i C-MAG HS 7 (IKA, Staufen im Breisgau, Niemcy);
- mieszadła mechaniczne z zestawem prętów mieszających serii: R-50 (50 - 1600 obr./min.; CAT, Bellrechten-Dottingen, Niemcy), yellowline OST basic (50 - 2000 obr./min; IKA, Staufen im Breisgau, Niemcy) oraz RZR 2102 control (12 – 540 obr./min; Heidolph, Schwabach, Niemcy);
- wytrząsarka obrotowa (330 obr./min; VWR International, Radnor, USA);
- wytrząsarka platformowa SK-O330-Pro (100 - 500 obr./min; Chemland, Stargard, Polska);
- łaźnia olejowa z czujnikiem temperatury i mieszaniem serii DF-101 (Chemland, Stargard, Polska)
- pH-metry serii CP-411 waterproof zaopatrzone w elektrodę IJ44A (Elmetron, Zabrze, Polska);
- przyrząd wielofunkcyjny (konduktometr, pH-metr, tlenomierz) serii CX-705 (Elmetron, Zabrze, Polska).

5.1.2. Materiały wykorzystane w badaniach

W badaniach reekstrakcji wykorzystano powszechnie stosowane do tego celu odczynniki chemiczne, dobrane na podstawie przeglądu literatury naukowej, m. in.:

- wodny roztwór amoniaku (25%, cz.d.a., Avantor, Gliwice, Polska);
- kwas chlorowodorowy (35–38%, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);

- kwas azotowy(V) (65%, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- kwas chlorowy(VII) (70%, cz.d.a., Warchem, Zakręt, Polska);
- wodorotlenek sodu (cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- tiomocznik (cz., Avantor, Gliwice, Polska);
- chlorek amonu (99,5%; Honeywell Fluka, Charlotte, USA);
- woda demineralizowana, oczyszczona na terenie Łuksiewicz-IMN o przewodności elektrolitycznej wynoszącej $<2 \mu\text{S/cm}$.

5.1.3. Sposób prowadzenia prób reekstrakcji

5.1.3.1. Wstępne badania przydatności wybranych roztworów do reekstrakcji

Badania reekstrakcji każdorazowo rozpoczynano od doboru odpowiedniego reekstrahenta. Odczynniki do badań wybrano na podstawie analizy danych literaturowych a następnie sprawdzano ich skuteczność przeprowadzając próby reekstrakcji przy stosunku objętości faz 1:1 i czasie kontaktu 30 minut.

Przyjęta ogólna metodyka dla każdej z prób polegała na pobieraniu określonych objętości ekstraktu i reekstrahenta, a następnie mechanicznym mieszaniu obu faz, w założonym czasie doświadczenia, za pomocą mieszadła mechanicznego. Następnie fazy separowano z użyciem szklanego rozdzielacza, mierzono objętości obu faz, po czym oddzieloną fazę wodną (reekstrakt) analizowano na zawartość Pt i Pd za pomocą technik ICP-OES oraz AAS. Ponieważ we wcześniej prowadzonych badaniach ekstrakcji parametry dobierane były tak, aby zapewnić maksymalną selektywność ekstrakcji Pd względem Pt i Rh oraz Pt względem Rh, finalna zawartość Rh w fazach organicznych kierowanych do badań reekstrakcji była znikoma, tj. poniżej granicy oznaczalności analitycznej. Z tego względu w otrzymywanych reekstraktach oznaczano jedynie Pd i Pt.

Badania prowadzono przyjmując taką samą metodykę, jak w przypadku badań ekstrakcji, tj. odmierzone, równe objętości (po 20 cm^3) fazy organicznej oraz roztworu reekstrahenta o ustalonym stężeniu, intensywnie mieszano w czasie 30 min, z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego, zaopatrzonego w szklany pręt mieszający. Obniżenie prędkości mieszania pod koniec procesu reekstrakcji pozwalało na poprawę separacji faz. W przypadku obecności emulsji na granicy faz, powstałą mieszaninę

dodatkowo filtrowano przez sącze z włókna szklanego, co pozwalało na całkowity rozdział obu faz (rys. 11.).



Rysunek 11 - Reekstrakcja Pd z roztworu siarczku dioktylu

Dla reekstrahentów dających najlepsze wyniki wydajności reekstrakcji przeprowadzano dalsze badania, w których oceniano skuteczność roztworów reekstrahujących, w przypadku ekstraktów o różnym stężeniu platynowców, tj. po 1-krotnym, 3-krotnym i 5-krotnym kontaktowaniu tej samej objętości fazy organicznej ze świeżą objętością roztworu odpadowego. Dodatkowo, podobnie jak w przypadku badań ekstrakcji, zbadano wpływ stężenia reekstrahenta, stosunku objętości faz oraz czasu kontaktu, aby ustalić najkorzystniejsze parametry procesu reekstrakcji.

5.1.3.2. Badania wpływu wybranych parametrów na wydajność reekstrakcji Pd i Pt

a) Wpływ stężenia roztworu reekstrahenta na wydajność reekstrakcji

Jednym z podstawowych celów tego etapu badań było ustalenie odpowiedniego stężenia roztworów reekstrahentów, pozwalających na maksymalny odzysk platynowców z fazy organicznej, przy możliwie najmniejszej liczbie stopni reekstrakcji. W tym celu każdorazowo przygotowywano serię roztworów reekstrahentów o wybranych

stężeniach, po czym odmierzone równe objętości faz wodnych (po 20 cm³) intensywnie mieszano z taką samą objętością ekstraktów Pd i Pt w czasie 30 minut. Po upływie zadanego czasu fazy separowano, a w uzyskanych reekstraktach oznaczano stężenia palladu bądź platyny.

b) Badania wpływu stosunku objętościowego fazy wodnej do organicznej na wydajność reekstrakcji

Wpływ zmiany stosunku objętości faz na efektywność wydzielania platynowców z ekstraktów sprawdzano, poprzez kontaktowanie określonych objętości fazy wodnej i ekstraktu, odpowiadających stosunkom V_w:V_o równym 3:1 - 1:5, w czasie 30 minut. Po upływie zadanego czasu mieszania, uzyskany reekstrakt separowano od fazy organicznej z wykorzystaniem szklanego rozdzielacza, a następnie oznaczano stężenie Pd bądź Pt w fazie wodnej.

Ponieważ w niektórych próbach na granicy faz obserwowano powstawanie emulsji bądź niewielkich ilości osadów, które utrudniały rozdział faz, wybrane próbki dodatkowo filtrowano przez sączeek z włókna szklanego, a następnie oddzieloną i pozbawioną części stałych fazę wodną analizowano za zawartość Pt bądź Pd.

Wyniki otrzymane w tej części badań wykorzystywano do wykreślenia izoterm reekstrakcji i wyznaczenia minimalnej liczby stopni reekstrakcji, niezbędnych do ilościowego odzysku platynowców z fazy organicznej. W tym celu, podobnie jak w przypadku badań ekstrakcji, każdorazowo posługiwano się metodą graficzną McCabe'a-Thielego.

c) Wpływ czasu reekstrakcji

Ostatni etap badań dotyczył określenia korzystnego czasu reekstrakcji, po którym układ dwufazowy osiąga stan równowagowy, tj. wyznaczenia minimalnego czasu procesu, po przekroczeniu którego nie obserwuje się dalszego wzrostu wydajności wydzielania Pd bądź Pt z fazy organicznej do fazy wodnej. Badania wykonywano w przedziale czasowym 1 - 30 minut, przyjmując najbardziej korzystne stosunki fazowe oraz stężenia reekstrahentów, wyznaczone w poprzednich etapach badań.

5.1.4. Metody analityczne

Do pomiarów stężeń metali szlachetnych w badanych roztworach, rafinatach po ekstrakcji oraz reekstraktach wykorzystano techniki: optycznej spektrometrii emisyjnej ze sprzężoną indukcyjnie plazmą (ICP-OES, spektrometr Agilent 5110 SVDV ICP-OES, Agilent Technologies, USA; spektrometr Varian 710-ES, Varian, Australia) oraz atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS, spektrometr iCE 3300 AAS, Thermo Scientific, USA) oraz analizy wagowej. Osady powstające podczas reekstrakcji analizowano za pomocą technik fluorescencji rentgenowskiej (XRF-SQX, spektrometr ZSX Primus, Rigaku, Japonia) oraz analizy rentgenostrukturalnej (XRD, dyfraktometr Rigaku MiniFlex 600, Rigaku, Japonia)

Pomiary przeprowadzone zostały w Centrum Chemii Analitycznej na terenie Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych (Gliwice, Polska) oraz na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej (Gliwice, Polska).

5.1.5. Obliczenia

Na podstawie otrzymanych wyników obliczano wydajność reekstrakcji (W_{REx}) i współczynnik reekstrakcji (D_{REx}), zgodnie z poniższymi wzorami:

$$W_{REx} = \frac{C_{1REx} V_{1REx}}{C_{0REx} V_{0REx}} \times 100\% \quad (4)$$

gdzie,

C_{0REx} – stężenie początkowe pierwiastka X w fazie organicznej $[g/dm^3]$

V_{0REx} – objętość początkowa fazy organicznej $[dm^3]$

C_{1REx} – stężenie pierwiastka X w fazie wodnej po reekstrakcji $[g/dm^3]$

V_{1REx} – objętość fazy wodnej po reekstrakcji $[dm^3]$

(5)

$$D_{REx} = \frac{C_{XfREx}}{C_{XfoREx}}$$

gdzie,

C_{XfoREx} – stężenie pierwiastka X w fazie organicznej $[g/dm^3]$

C_{XfwREx} – stężenie pierwiastka X w fazie wodnej $[g/dm^3]$

(5)

$$\alpha_{REx} = \frac{D_{IREx}}{D_{IIREx}}$$

gdzie,

D_{IREx} – współczynnik reekstrakcji D_{RE} platynowca I

D_{IIREx} – współczynnik reekstrakcji D_{RE} platynowca II

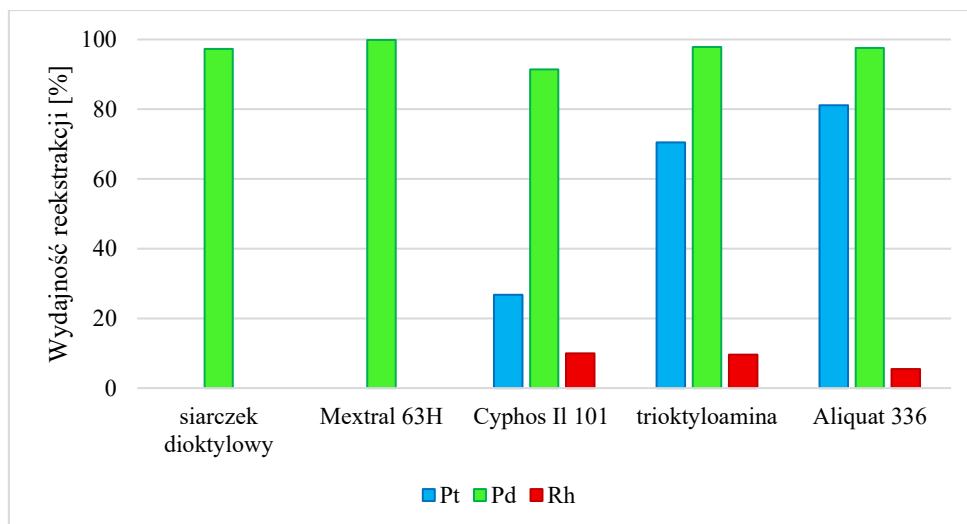
5.2. Przebieg i wyniki badań reekstrakcji

5.2.1. Wyniki badań wstępnych nad doborem odpowiednich roztworów do reekstrakcji

Pierwszym krokiem badawczym, podjętym w ramach wstępnych badań reekstrakcji, było sprawdzenie możliwości wydzielania Pd, Pt i Rh, zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 5.1.3., z ekstraktów uzyskanych w poprzednim etapie badań. Jako pierwszy reekstrahent zastosowano roztwory tiomocznika, które najczęściej są rekomendowane w doniesieniach literaturowych. Wyniki otrzymanych badań przedstawiono w poniżej tabeli 36. oraz na wykresie słupkowym 33.

Tabela 36 - Wyniki badań wstępnych reekstrakcji z udziałem 2 M roztworu tiomocznika

Ekstrahent	Metal	Stężenie w fazie organicznej po ekstrakcji [g/dm ³]	Stężenie w fazie wodnej po reekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji W _{REx} [%]	Współczynnik reekstrakcji (D _{REx})	Współczynnik selektywności (α_{REx})
siarczek dioktylu	Pt	-	-	-	-	-
	Pd	1,81	1,81	> 99,99	-	-
	Rh	-	-	-	-	-
Mextral 63H	Pt	1,87	1,35	70,47	2,81	$\alpha_{REx}^{Pt/Rh} = 25,55$
	Pd	0,60	0,60	> 99,99	-	
	Rh	0,19	0,02	9,61	0,11	
Cyphos IL 101	Pt	2,09	0,57	26,74	0,39	$\alpha_{REx}^{Pt/Rh} = 3,55$
	Pd	1,77	1,66	91,45	82,28	$\alpha_{REx}^{Pd/Pt} = 210,97$
	Rh	0,14	0,01	9,93	0,11	$\alpha_{REx}^{Rh/Pd} = 1,3 \times 10^{-3}$
trioktyloamina	Pt	1,87	1,35	70,47	2,81	$\alpha_{REx}^{Pt/Rh} = 25,55$
	Pd	0,60	0,60	> 99,99	-	
	Rh	0,19	0,02	9,61	0,11	
Aliquat 336	Pt	2,20	1,83	81,14	6,52	$\alpha_{REx}^{Pt/Rh} = 109,58$
	Pd	1,77	1,77	> 99,99	-	
	Rh	0,13	0,0075	5,46	0,06	



Wykres 33 - Wydajności reekstrakcji Pt, Pd i Rh z zastosowaniem 2 M tiomocznika

Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazały, że roztwory tiomocznika mogą być skutecznymi reekstrahentami platynowców z fazy organicznej. Szczególnie wysoką skuteczność, dla wszystkich badanych ekstrahentów, zauważono w przypadku reekstrakcji Pd, gdzie otrzymane wydajności reekstrakcji wyniosły 91 - 99,9%. Ponadto, otrzymane wyniki selektywności Pd/Pt dla Cyphos IL 101 wskazują na możliwość selektywnego rozdzielu Pd od Pt na etapie reekstrakcji, co znajduje również potwierdzenie w dostępnych źródłach literaturowych [15,19,55,105]. Z tego względu, w ramach badań wstępnych, sprawdzono również, jak obniżenie stężenia tiomocznika w fazie wodnej wpływa na zmiany selektywności reekstrakcji Pd względem Pt (**tab. 37.**).

Tabela 37 - Wpływ stężenia tiomocznika na selektywność reekstrakcji Pd względem Pt

Stężenie tiomocznika [mol/dm ³]	Stężenie metalu w fazie wodnej po reekstrakcji [g/dm ³]		Wydajność reekstrakcji W _{REX} [%]	Współczynnik reekstrakcji (D _{REX})	Współczynnik selektywności (α _{REX})
0,1	Pd	2,38	99,99	6841,95	α _{REX} ^{Pd/Pt} = 1183574,42
	Pt	0,018	0,57	< 0,01	
0,5	Pd	1,48	62,15	1,64	α _{REX} ^{Pd/Pt} = 16,72
	Pt	0,28	8,94	0,10	
1,0	Pd	2,25	94,48	17,13	α _{REX} ^{Pd/Pt} = 127,86
	Pt	0,37	11,81	0,13	
2,0	Pd	2,17	91,45	10,70	α _{REX} ^{Pd/Pt} = 29,30
	Pt	0,84	26,74	0,37	

Przedstawione powyżej wyniki wskazują, że zastosowanie roztworu tiomocznika o stężeniu 0,1 mol/dm³ pozwala na niemal selektywny rozdział Pd od Pt – wyliczony współczynnik selektywności przyjął bardzo korzystną, wysoką wartość, równą 1183574. Eksperymentów nie przeprowadzono dla stężeń wyższych niż 2,0 mol/dm³ ze względu na trudności w uzyskaniu jednorodnej, klarownej mieszaniny. Podjęto jednak próby 3-krotnej reekstrakcji Pt z roztworu po wcześniejszej, selektywnej reekstrakcji Pd 0,1 mol/dm³ roztworem tiomocznika. Po 3 próbach przeprowadzonych w stosunku 1:1 oraz czasie kontaktu 30 minut uzyskano sumarycznie zaledwie 88,5% wydajności, przy czym większość reekstrahowanej platyny została wydzielona do fazy wodnej w pierwszym stopniu reekstrakcji. W kolejnych stopniach uzyskiwane wydajności przyjmowały niskie wartości (< 20%), a ponadto obserwowano mętnienie fazy wodnej, co wskazuje, że ilościowy odzysk Pt z ekstraktu otrzymanego za pomocą Cyphos IL 101 może być trudny do osiągnięcia. Z tego względu w dalszej części badań uwagę poświęcono 4 pozostałym ekstrahentom. Przy czym, z uwagi na planowaną technologię rozdzielu, tym razem testy prowadzono dla ekstraktów po selektywnej ekstrakcji Pd roztworami siarczku dioktylu oraz Mexral 63H, a z uzyskanych rafinatów selektywnie ekstrahowano Pt względem Rh roztworami Aliquat 336 oraz trioktyloaminy. W próbach wykorzystano parametry wyznaczone w poprzedniej części badań. Dla uzyskanych

w ten sposób ekstraktów wybrano i sprawdzono skuteczność kilku popularnych roztworów wodnych, najczęściej opisywanych w literaturze naukowej. Zestawienie najważniejszych otrzymanych wyników przedstawiono w poniższej tabeli 38.

Tabela 38 - Wyniki badań wstępnych doboru odpowiednich reekstrahentów Pd i Pt

Ekstrahent	Reekstrahent	Stężenie Pd w fazie organicznej [g/dm ³]	Stężenie Pd w reekstrakcie [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji W _{REx} [%]
Siarczek dioktylu	25% wodny roztwór amoniaku	1,80	0,77	92,54
	2 M wodny roztwór tiomocznika		1,79	99,99
	2 M wodny roztwór tiomocznika w 1 M roztworze HCl		1,67	93,08
Mextral 63H	2 M wodny roztwór tiomocznika	1,86	1,86	> 99,99
	2 M wodny roztwór tiomocznika w 1 M roztworze HCl		1,41	75,68
Ekstrahent	Reekstrahent	Stężenie Pt w fazie organicznej [g/dm ³]	Stężenie Pt w reekstrakcie [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji W _{REx} [%]
Aliquat 336	2 M wodny roztwór tiomocznika	2,25	2,19	97,22
	2 M wodny roztwór tiomocznika w 1 M roztworze HCl		1,87	82,98
	25% wodny roztwór amoniaku		0,93	41,20
	0,5 M chlorek amonu w 5M wodnym roztworze amoniaku		1,17	23,40
Trioktyloamina	2 M wodny roztwór tiomocznika	2,44	1,39	56,79
	2 M wodny roztwór tiomocznika w 1 M roztworze HCl		1,66	67,89
	32,5% roztwór kwasu azotowego(V)		2,43	99,82
	2 M roztwór kwasu chlorowego (VII)		2,43	99,76

Na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych, jako najskuteczniejsze reekstrahenty Pd, wytypowano 25% wodny roztwór amoniaku oraz 2 M wodny roztwór

tiomocznika – w przypadku siarczku dioktylu – oraz 2 M wodny roztwór tiomocznika – w przypadku Mextral 63H.

Podobne wyniki uzyskano dla 5% roztworu Aliquat 336 w toluenie, gdzie najskuteczniejszym reekstrahentem Pt również okazał się być 2 M roztwór tiomocznika.

Z kolei w przypadku 10% roztworu trioktyloaminy, zadowalające wyniki odzysku Pt z fazy organicznej otrzymano przy wykorzystaniu 32,5% roztworu kwasu azotowego(V) oraz 2 M kwasu chlorowego(VII).

5.2.2. Wyniki badań wpływu wybranych parametrów na wydajność reekstrakcji Pd i Pt

5.2.2.1. Badania nad wydzielaniem Pd z ekstraktów

Badania reekstrakcji Pd prowadzono przy wykorzystaniu selektywnych ekstrahentów tego platynowca, tj. 50% (v/v) roztworu siarczku dioktylu w toluenie oraz 20% (v/v) Mextral 63H. Ze względu na uzyskane wyniki badań wstępnych oraz zaistniałe trudności w ilościowym odzysku Pt, w grupie tej znalazła się również ciecz jonowa Cyphos IL 101. Testy prowadzono dla faz organicznych o wybranych stężeniach, uzyskanych poprzez 1-, 3- i 5-krotne kontaktowanie fazy organicznej ze świeżą objętością roztworu odpadowego. W celu uzyskania odpowiednich ekstraktów do badań reekstrakcji, każdorazowo posługiwano się parametrami wyznaczonymi w poprzedniej części niniejszej pracy. Najważniejsze wyniki reekstrakcji uzyskane dla każdego z badanych ekstrahentów opisano poniżej.

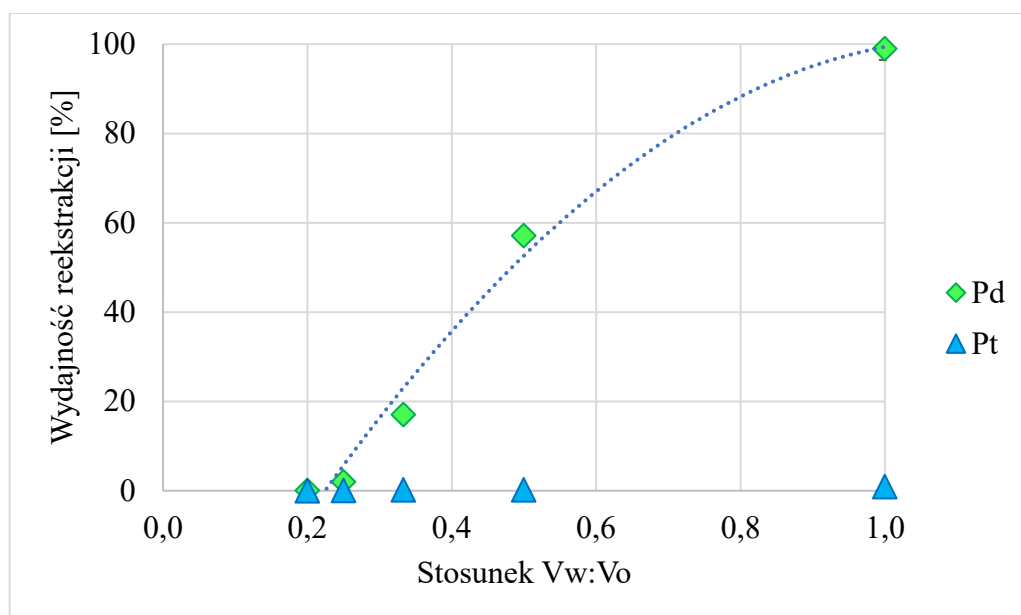
I. Wydzielanie Pd z ekstraktu 10% (v/v) roztworu Cyphos IL 101

a) Badanie wpływu stosunku objętości faz $V_w:V_o$

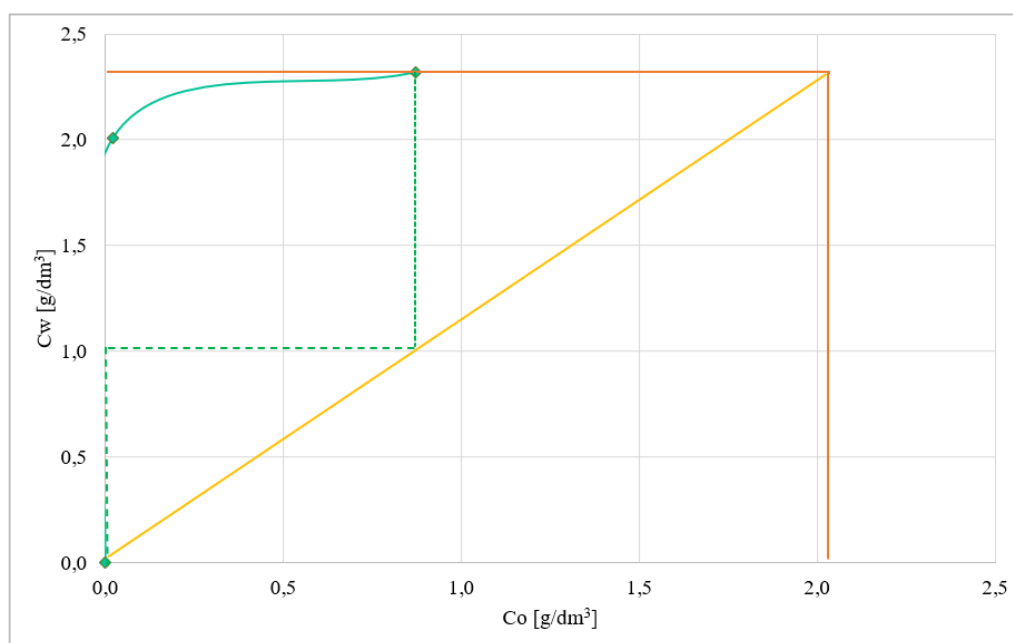
Badania nad odzyskiem Pd przeprowadzono przy zastosowaniu 0,1 M roztworu tiomocznika, za pomocą którego niemal ilościowo odzyskano Pd z ekstraktu podczas prób wstępnych, z jednoczesnym zachowaniem bardzo wysokich wartości współczynnika selektywności Pd/Pt (punkt 5.2.1.). Kontaktowanie określonych objętości fazy wodnej i ekstraktu odbywało się zgodnie metodyką opisaną w punkcie 5.2.. Czas reekstrakcji dla każdej z przeprowadzonych prób wynosił 30 min. Wyniki badań zestawiono poniżej (tabela 39.; wykres 34. - 35.).

Tabela 39 – Wyniki wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pd – Cyphos IL 101 – 0,1 M TU

Stosunek Vw:Vo	Stężenie metalu w fazie wodnej po reekstrakcji [g/dm ³]		Wydajność reekstrakcji W _{REx} [%]	Współczynnik reekstrakcji (D _{REx})	Współczynnik selektywności (α_{REx})	Objętość [cm ³]	
						Faza organiczna	Faza wodna
1:1	Pd	2,01	98,96	95,08	$\alpha_{REx}^{Pd/Pt} = 10225,04$	10	10
	Pt	0,02	0,92	0,01			
1:2	Pd	2,32	57,11	2,66	$\alpha_{REx}^{Pd/Pt} = 611,99$	10	20
	Pt	0,01	0,22	< 0,01			
1:3	Pd	1,04	17,07	0,57	$\alpha_{REx}^{Pd/Pt} = 115,91$	10	30
	Pt	0,01	0,16	< 0,01			
1:4	Pd	0,16	1,97	0,08	$\alpha_{REx}^{Pd/Pt} = 22,94$	10	40
	Pt	< 0,01	0,08	< 0,01			
1:5	Pd	< 0,01	0,07	< 0,01	$\alpha_{REx}^{Pd/Pt} = 5,15$	10	50
	Pt	< 0,01	0,01	< 0,01			



Wykres 34 - Zależność wydajności reekstrakcji od stosunku objętościowego Vw:Vo – Cyphos IL 101 – 0,1 M TU



Wykres 35 - Izoterma reekstrakcji Pd (T = 25°C) – Cyphos IL 101 – 0,1 M TU

Na podstawie przedstawionych danych eksperymentalnych można stwierdzić, że jedynie dla stosunków objętości faz Vw:Vo równych 1:1 oraz 1:2 uzyskano zadowalające wyniki reekstrakcji Pd – odpowiednio 98,96 i 57,11%.

Analiza pozostałych wyników wskazuje na gwałtowny spadek efektywności reekstrakcji platynowca w miarę wzrostu różnicy objętości obu faz.

Ponadto dla stosunków 1:3 - 1:5 obserwowano wytrącanie się osadu, który dodatkowo utrudniał przebieg procesu separacji i późniejszą analizę uzyskanych reekstraktów.

Zgodnie z oczekiwaniami, w żadnej z badanych próbek nie zaobserwowano znaczącego ubytku stężenia Pt, co sugeruje, że selektywność reekstrakcji Pd względem Pt 0,1 M roztworem tiomocznika zostaje zachowana bez względu na przyjęty stosunek objętości faz.

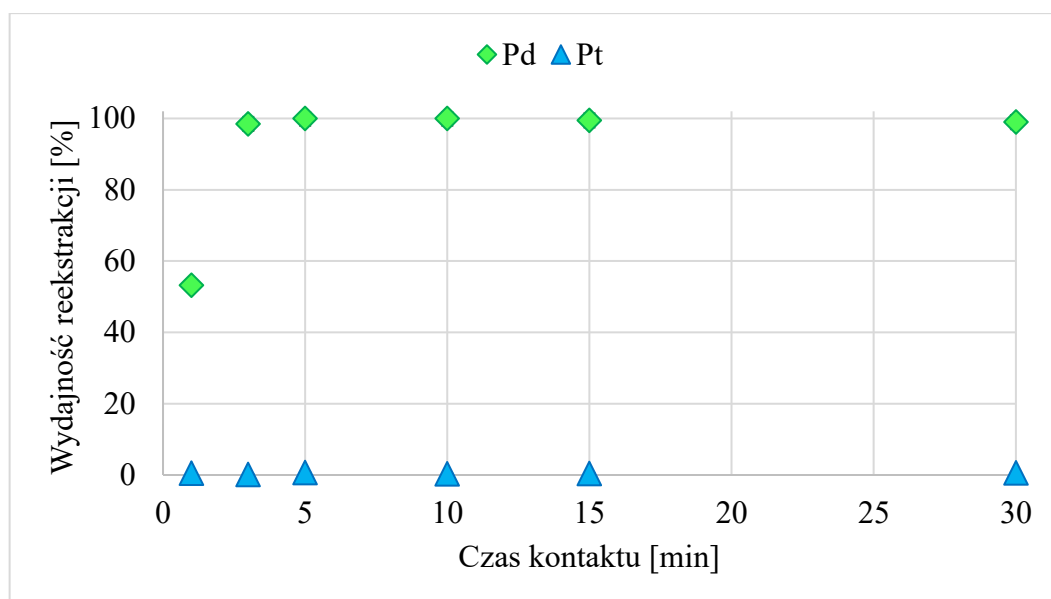
b) Wpływ czasu kontaktu

Optymalny czas reekstrakcji wyznaczano zgodnie z przyjętym schematem postępowania, opisanym w punkcie 5.1.3. Ponieważ w poprzednim etapie badań wysoką wydajność reekstrakcji Pd (~ 99%) otrzymano jedynie dla stosunku fazowego 1:1, podczas przeprowadzania badań nad szybkością procesu również zastosowano równe objętości obu faz. Wyniki otrzymane w tej części badań zestawiono poniżej (tab. 40.; wyk. 36.).

Tabela 40 - Wyniki badań kinetyki reekstrakcji Pd – Cyphos IL 101 – 0,1 M TU

Czas kontaktu [min]	Stężenie metalu w fazie wodnej po reekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W _{REX}) [%]	Współczynnik reekstrakcji (D _{REX})	Współczynnik selektywności (α _{REX})
1	Pd	1,44	53,17	α _{REX} ^{Pd/Pt} = 243,35
	Pt	0,02	0,46	
3	Pd	2,00	98,47	α _{REX} ^{Pd/Pt} = 46665,54
	Pt	< 0,01	0,14	
5	Pd	2,03	99,94	α _{REX} ^{Pd/Pt} = 261683,57
	Pt	0,02	0,68	
10	Pd	2,03	99,94	α _{REX} ^{Pd/Pt} = 566413,34
	Pt	0,01	0,31	
15	Pd	2,02	99,45	α _{REX} ^{Pd/Pt} = 45994,68
	Pt	0,01	0,39	
30	Pd	2,01	98,96	α _{REX} ^{Pd/Pt} = 15385,10
	Pt	0,02	0,61	

* objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 36 – Zależność wydajności reekstrakcji Pd i Pt od czasu kontaktu – Cyphos IL 101 – 0,1 M TU

Powyższe dane wskazują, że wymywanie Pd z 10% (v/v) roztworu cieczy jonowej Cyphos IL 101, podobnie jak w przypadku samej ekstrakcji, zachodzi bardzo szybko – już po 1 minucie procesu otrzymano 53,17% wydajności wymywania, przy czym stan równowagi osiągnięty został w przeciągu kolejnych 2 minut procesu.

Wydajność ekstrakcji Pt w całym badanym zakresie czasowym była bardzo niska, efektem czego było uzyskanie bardzo wysokich współczynników selektywności Pd/Pt. Najwyższy uzyskany wynik reekstrakcji platyny został osiągnięty przy czasie kontaktu 5 minut i wynosił zaledwie 0,68%.

II. Odzysk Pd z 50% (v/v) roztworów siarczku dioktylu

W badaniach przeprowadzonych w ramach prób wstępnych wykazano, iż najskuteczniejszymi reekstrahentami tego metalu, pozwalającymi na uzyskanie ponad 90% wydajności reekstrakcji, są roztwory amoniaku oraz tiomocznika. Ponieważ w wyniku reekstrakcji amoniakiem otrzymywane są roztwory nadające się do wytrącenia Pd w postaci $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ i jego dalszej rafinacji, główną część badań poświęcono dopracowaniu warunków prowadzenia reekstrakcji z zastosowaniem roztworów amoniaku. Natomiast badania z wykorzystaniem tiomocznika potraktowano jako alternatywną drogę odzysku tego platynowca z fazy organicznej.

1) Badania z zastosowaniem $\text{NH}_{3\text{aq}}$

a) Wpływ stężenia reekstrahenta na wydajność reekstrakcji

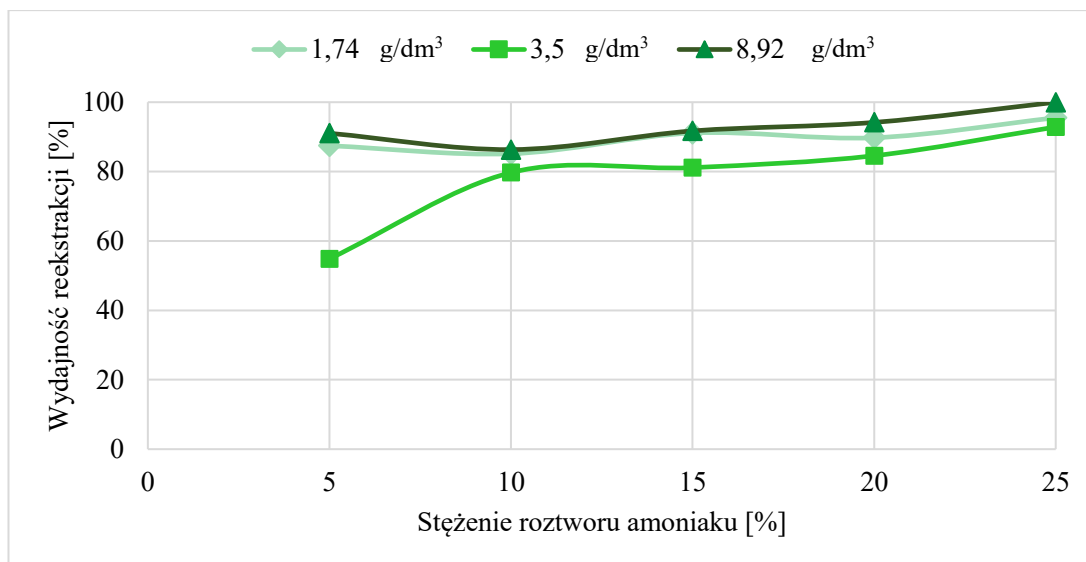
Wpływ zmiany stężenia roztworu amoniaku na efektywność wydzielania Pd z ekstraktów sprawdzano dla faz organicznych o różnym stopniu nasycenia, zawierających odpowiednio: 1,74 g/dm³, 3,50 g/dm³ oraz 8,92 g/dm³ Pd. Reekstrakcje prowadzono zgodnie z przyjętą metodyką, opisaną w punkcie 5.1.3., tj. przy zastosowaniu stosunku objętości faz 1:1 i czasu kontaktu 30 minut.

Dane uzyskane w tej części badań zebrano w poniższej tabeli 41., jak również przedstawiono w formie graficznej (wyk.37.).

Tabela 41 - Wyniki wpływu stężenia amoniaku na wydajność reekstrakcji Pd

Stężenie Pd w roztworze SDO [g/dm ³]	Stężenie wodnego roztworu amoniaku [%]	Stężenie Pd w reekstrakcie [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji W_{REX} [%]	Masa Pd w reekstrakcie [mg]
1,74	5	1,52	87,46	30,4
	10	1,48	85,16	29,6
	15	1,58	91,12	31,67
	20	1,56	89,76	31,2
	25	1,66	95,16	33,2
3,50	5	1,92	54,86	38,4
	10	2,79	79,71	55,8
	15	2,84	81,14	56,8
	20	2,96	84,57	59,2
	25	3,25	92,86	65,0
8,92	5	8,12	91,04	162,4
	10	7,70	86,33	154,0
	15	8,18	91,71	163,6
	20	8,40	94,18	168,0
	25	8,92	99,99	178,4

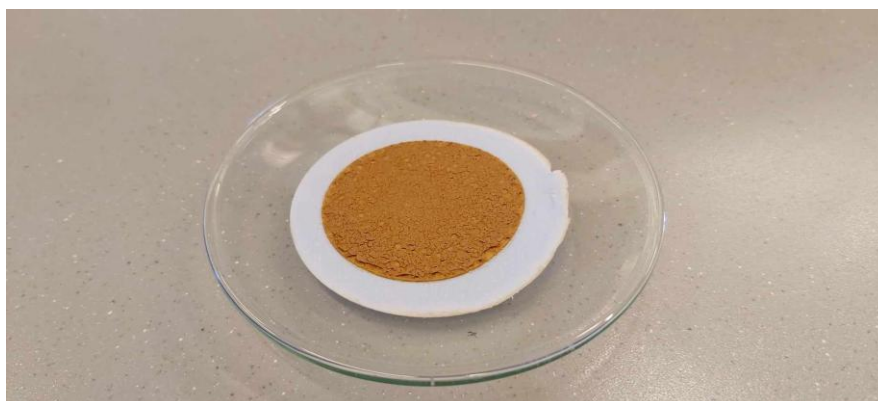
* objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 37 - Wpływ stężenia amoniaku na wydajność reekstrakcji dla ekstraktów o różnych stężeniach Pd – siarczek dioktylu

Przytoczone dane wskazują, że roztwory amoniaku charakteryzują się wysoką skutecznością niemal w całym badanym zakresie stężeń. Co więcej, wzrost stężenia Pd w ekstraktach nie wpłynął znacząco na wydajność reekstrakcji tego platynowca. Dla większości przeprowadzonych prób otrzymano wysokie wyniki wydajności reekstrakcji (80 - 99%), przy czym najwyższą wartość – tj. > 92% wydajności – każdorazowo osiągnęto w przypadku zastosowania 25% roztworu amoniaku.

W niektórych próbach z zastosowaniem ekstraktów o wyższych stężeniach Pd obserwowano wytracanie się cienkiej warstwy osadu, utrudniającej separację faz (**rys. 12.**). Powstały osad zebrano na sączku, a następnie przekazano do analizy półilościowej metodą XRF-SQX (**tab.42.**).



Rysunek 12 - Osad powstały podczas reekstrakcji Pd z roztworu siarczku dioktylu

Tabela 42 - Wyniki analizy ilościowej powstałych osadów (XRF-SQX)

Próbka	Zawartość % pierwiastka						
	Cl	S	Pt	Pd	Cu	Au	Sn
SDO_1	53,4	21,8	9,45	4,11	1,15	4,20	4,64
SDO_2	82,6	11,5	0,43	3,48	-	0,90	0,85

*SDO_1 – osady otrzymane dla ekstraktu o stężeniu Pd = 3,50 g/dm³; SDO_2 – osad otrzymane dla ekstraktu o stężeniu Pd = 8,92 g/dm³

b) Badanie wpływu stosunku objętościowego faz Vw:Vo

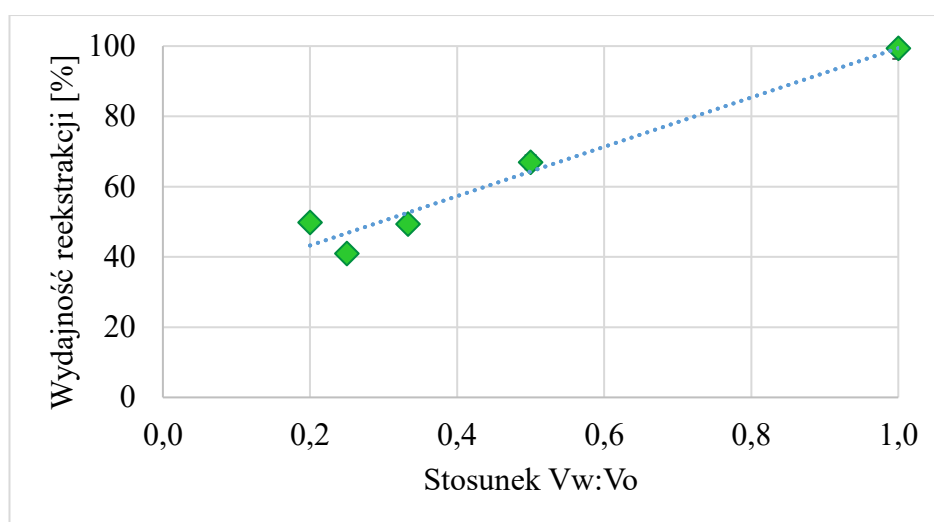
Kolejny etap badań dotyczył określenia wpływu stosunku objętościowego faz na efektywność wydzielania Pd z ekstraktów. W tym celu, odmierzone objętości fazy organicznej i 25% wodnego roztworu amoniaku, odpowiadające założonym stosunkom Vw:Vo, kontaktowano w czasie 30 min. Do badań wykorzystano fazy organiczne po 5-krotnej ($C_{Pd} = 8,92 \text{ g/dm}^3$) oraz 1-krotnej ($C_{Pd} = 1,64 \text{ g/dm}^3$) ekstrakcji Pd z roztworu wyjściowego, za pomocą siarczku dioktylu. Otrzymane wyniki zestawiono w poniższych tabelach 43. i 44. oraz na wykresach 38. - 40.

Tabela 43 - Wyniki wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pd dla ekstraktu o $C_{Pd} = 8,92 \text{ g/dm}^3$

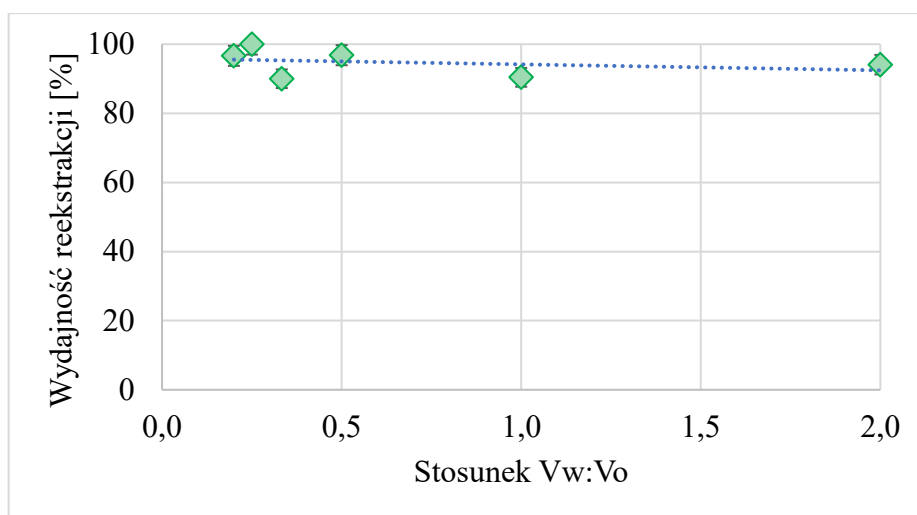
Stosunek Vw:Vo	Objętość fazy wodnej [cm ³]	Objętość fazy organicznej [cm ³]	Stężenie Pd w reekstrakcie [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W_{REX}) [%]	Masa Pd w reekstrakcie [mg]
1:1	10	10	8,86	99,34	88,6
1:2	10	20	11,94	66,94	119,4
1:3	10	30	13,20	49,33	132,0
1:4	10	40	14,60	40,92	146,0
1:5	10	50	22,20	49,78	222,0

Tabela 44 - Wyniki wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pd dla ekstraktu o $C_{Pd} = 1,64 \text{ g/dm}^3$

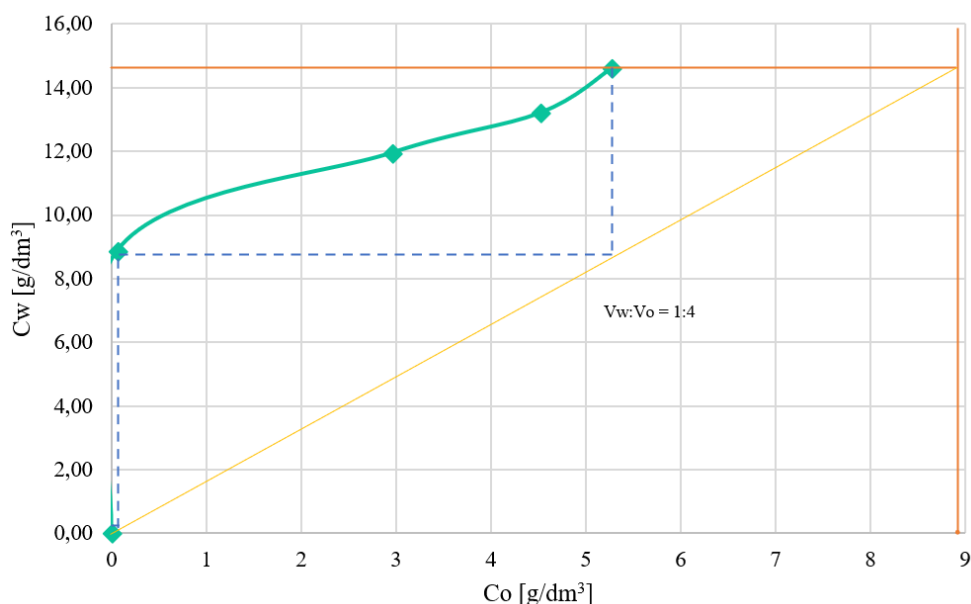
Stosunek Vw:Vo	Objętość fazy wodnej [cm ³]	Objętość fazy organicznej [cm ³]	Stężenie Pd w reekstrakcie [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W_{REx}) [%]	Masa Pd w reekstrakcie [mg]
2:1	30	15	0,77	94,07	23,1
1:1	10	10	1,48	90,41	14,8
1:2	10	20	3,17	96,82	31,7
1:3	10	30	4,42	90,00	44,2
1:4	10	40	6,55	99,99	65,5
1:5	10	50	7,91	96,64	79,1



Wykres 38 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd od stosunku objętości faz dla ekstraktu o $C_{Pd} = 8,92 \text{ g/dm}^3$



Wykres 39 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd od stosunku objętości faz dla ekstraktu o $C_{Pd} = 1,64 \text{ g/dm}^3$



Wykres 40 - Izoterma reekstrakcji Pd dla ekstraktu o $C_{Pd} = 8,92 \text{ g/dm}^3$

Przytoczone wyniki wskazują, iż w przypadku ekstraktów o wyższych stężeniach Pd, wraz ze zwiększaniem różnicy objętości fazy organicznej do fazy wodnej, obserwuje się stopniowy spadek wydajności reekstrakcji, przy czym otrzymana krzywa wykazuje charakter liniowy. Najwyższą wartość wydajności reekstrakcji – 99,34% – otrzymano w próbce, w której objętość fazy wodnej była równa objętości fazy organicznej. Z kolei reekstrakcja w stosunku 1:5 pozwoliła na zateżnienie próbki do ponad 22 g/dm^3 Pd, jednak stosowanie większych niż 1:2 różnic objętości Vw:Vo, skutkowało zwiększaniem skłonności układu do tworzenia emulsji.

Dla porównania, w przypadku odzysku Pd z ekstraktów otrzymanych w wyniku ekstrakcji 1-stopniowej wysokie wydajności reekstrakcji otrzymywano dla każdego z zastosowanych stosunków fazowych (**wyk. 39.**). Z tego względu izotermę reekstrakcji wykreślono jedynie dla fazy organicznej o wyjściowym stężeniu Pd równym $8,92 \text{ g/dm}^3$. Liczba stopni reekstrakcji wyznaczonych metodą graficzną McCabe'a-Thielego wskazuje, że do ilościowego odzysku Pd z fazy organicznej konieczne jest przeprowadzenie przynajmniej trzech stopni reekstrakcji.

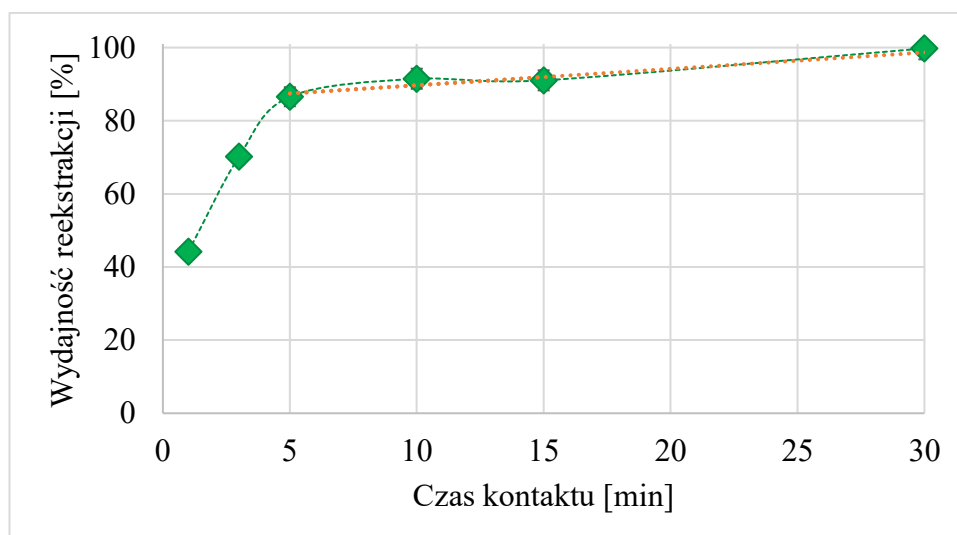
c) Badanie wpływu czasu reekstrakcji

W kolejnym etapie badań podjęto próbę określenia szybkości procesu reekstrakcji Pd. Doświadczenia ponownie przeprowadzono z wykorzystaniem dwóch faz organicznych o stężeniach $1,79$ oraz $8,92 \text{ g/dm}^3$. Próby prowadzono w zakresie 1 - 30 minut, przy zachowaniu stosunku objętościowego 1:1, a uzyskane dane (**tab. 45.**) wykorzystano do wykreślenia zależności wydajności reekstrakcji od czasu kontaktu (**wyk.41. i 42.**).

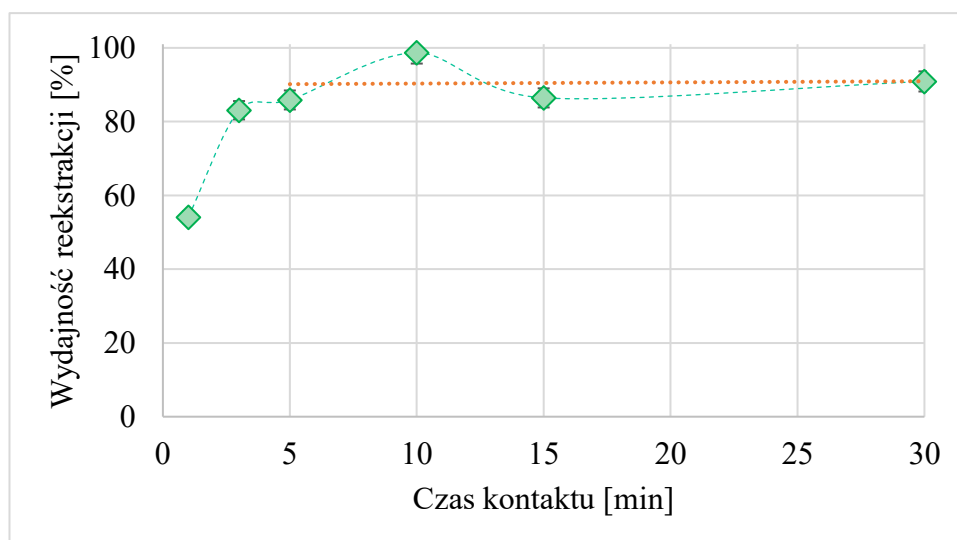
Tabela 45 – Wyniki badań nad wpływem czasu reekstrakcji Pd

Czas kontaktu [min]	C_0 Pd w roztworze SDO [g/dm^3]	C_k Pd w reekstrakcie [g/dm^3]	Wydajność reekstrakcji (W_{RE}) [%]	Masa Pd w reekstrakcie [mg]
1	8,92	3,94	44,18	59,1
3		6,26	70,19	93,9
5		7,72	86,56	115,8
10		8,16	91,49	122,4
15		8,12	91,04	121,8
30		8,9	99,79	133,5
1	1,79	0,97	54,10	23,1
3		1,49	83,10	14,8
5		1,54	85,88	31,7
10		1,77	98,71	44,2
15		1,55	86,44	65,5
30		1,63	90,90	79,1

*objętości faz wodnej i organicznej – 15 cm^3



Wykres 41 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd od czasu kontaktu ($C_{Pd} = 8,92 \text{ g/dm}^3$)



Wykres 42 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd od czasu kontaktu ($C_{Pd} = 1,79 \text{ g/dm}^3$)

Otrzymane wyniki wskazują, że już po 5 minutach reekstrakcji ustala się stan równowagi. Jak można zaobserwować na **wykresie 41.**, 5 - 15 minut prowadzenia procesu jest czasem wystarczającym do osiągnięcia zadowalających wydajności reekstrakcji Pd (86 - 91%), jednak najwyższą wydajność reekstrakcji – 99,79% – osiągnięto dopiero po 30 minutach procesu.

W badaniach nie zaobserwowano tworzenia się emulsji, jednak po każdej próbie (podobnie jak w poprzednich eksperymentach) konieczne było odfiltrowanie cienkiej warstwy osadów, powstających na granicy faz, które utrudniały rozdział fazy wodnej od organicznej.

2) Badania z zastosowaniem roztworów tiomocznika

Jak już wcześniej wspomniano, w przeprowadzonych próbach wstępnych roztwory tiomocznika również okazały się skutecznymi reekstrahentami Pd z roztworów siarczku dioktylu. Z tego względu, w dalszej części pracy przeprowadzono badania nad doбором parametrów reekstrakcji z udziałem roztworów tiomocznika jako alternatywną metodę odzysku palladu z siarczku dioktylu. Do tej części badań wykorzystano fazę organiczną po jednokrotnej ekstrakcji Pd z roztworu wyjściowego o stężeniu $1,79 \text{ g/dm}^3$.

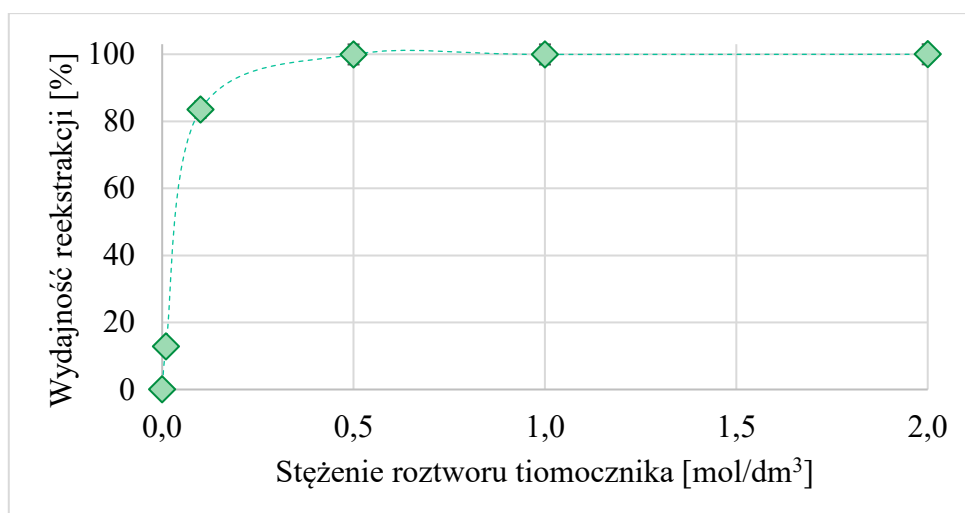
a) Wpływ stężenia reekstrahenta na wydajność reekstrakcji

Badania doboru optymalnego stężenia roztworów tiomocznika do dalszych badań prowadzono zgodnie z przyjętą metodologią, tj. przy zachowaniu stosunku objętości faz 1:1 oraz czasu kontaktu 30 minut. Wyniki otrzymane w tej części pracy umieszczono w poniższych tabelach 46. i 47. oraz w formie wykresów punktowych 43. i 44.

Tabela 46 - Wyniki badań wpływu stężenia roztworu tiomocznika na wydajność reekstrakcji Pd z siarczku dioktylu

Stężenie TU [mol/dm ³]	C ₀ Pd w fazie organicznej [g/dm ³]	C _k Pd w reekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W _{REx}) [%]	Masa Pd w reekstrakcji [mg]
2	1,79	1,79	> 99,99	35,94
1		1,79	99,95	35,92
0,5		1,79	99,95	35,92
0,1		1,50	83,47	30,00
0,01		0,23	12,80	4,60

*objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm^3

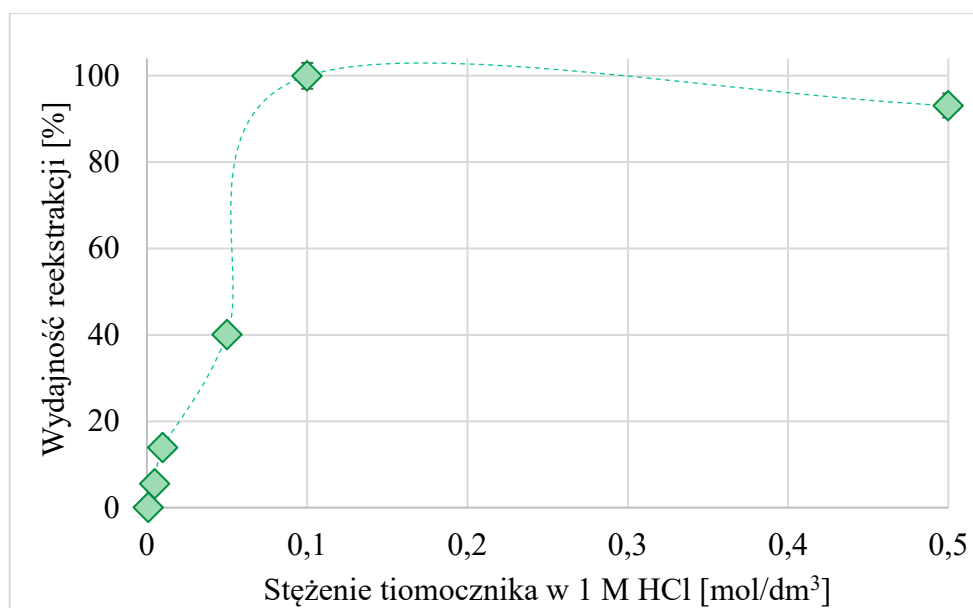


Wykres 43 - Zależność wpływu stężenia tiomocznika na wydajność reekstrakcji Pd z roztworu siarczku dioktylu

Tabela 47 - Wyniki badań wpływu stężenia roztworu tiomocznika w 1 M HCl na wydajność reekstrakcji Pd z siarczku dioktylu

Stężenie TU w 1 M HCl [mol/dm³]	C ₀ Pd w fazie organicznej [g/dm³]	C _k Pd w reekstrakcie [g/dm³]	Wydajność reekstrakcji (W _{RE}) [%]	Masa Pd w reekstrakcie [mg]
0,5	1,79	1,67	93,08	33,47
0,1		1,79	99,96	35,95
0,05		0,72	40,04	14,40
0,01		0,25	13,90	5,00
0,005		0,10	5,56	2,00
0,001		0,15×10 ⁻³	0,01	< 0,01

*objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 44 - Zależność wpływu stężenia tiomocznika w 1 M HCl na wydajność reekstrakcji Pd z roztworu siarczku dioktylu

Wyniki przeprowadzonych eksperymentów wskazują, iż 0,5 mol/dm³ stężenie roztworu tiomocznika bez dodatku kwasu chlorowodorowego jest wystarczające do uzyskania satysfakcjonujących wyników reekstrakcji, tj. 99,95%. Dalsze zwiększanie stężenia tiomocznika w fazie wodnej skutkowało jedynie nieznacznym wzrostem wydajności. Co więcej, przy stężeniach tiomocznika ≥ 1 mol/dm³ zaobserwowano tendencję do pojawiania się zmętnienia w fazie wodnej oraz występowania żółtego osadu na granicy faz.

W przypadku badań nad roztworami tiomocznika w 1 M kwasie chlorowodorowym bardzo wysokie wyniki reekstrakcji uzyskano również przy stężeniu 0,1 mol/dm³, jednak w przypadku wszystkich przeprowadzonych prób występował problem z wytrącaniem się znacznych ilości osadów oraz mętnieniem fazy wodnej, co znacząco utrudniało separację faz i późniejszą analizę próbek.

Z tego względu do dalszych badań wybrano roztwór tiomocznika bez dodatku kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/dm³.

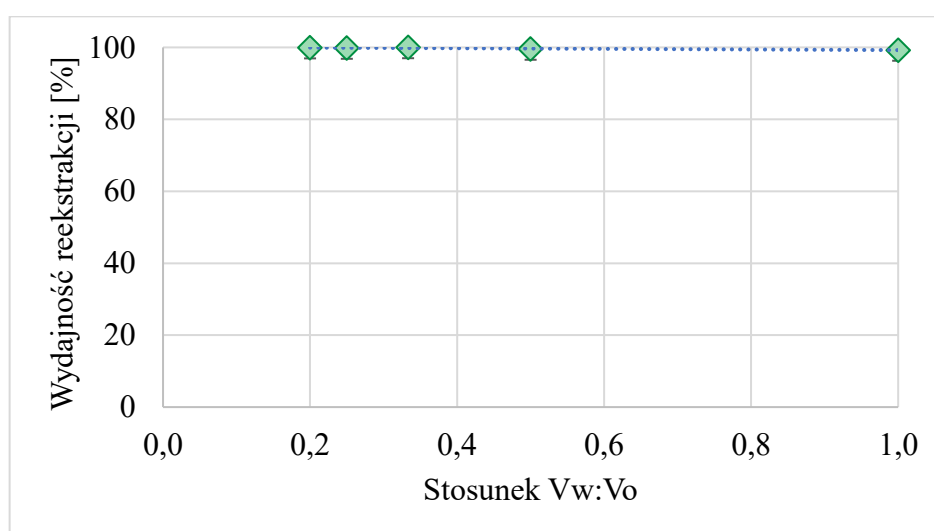
b) Badanie wpływu stosunku objętości faz Vw:Vo

Podobnie jak w przypadku prób z zastosowaniem wodnego roztworu amoniaku, wpływ zmiany stosunku objętości faz na efektywność wydzielania Pd z ekstraktu sprawdzano, poprzez kontaktowanie określonych objętości fazy wodnej i ekstraktu, w czasie 30 min.

Dane uzyskane w tej części badań zamieszczono w poniższej tabeli 48., jak również przedstawiono w formie graficznej (wykres 45.).

Tabela 48 - Badanie wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pd ($C_{Pd} = 1,79 \text{ g/dm}^3$)

Stosunek Vw:Vo	Objętość fazy wodnej [cm ³]	Objętość fazy organicznej [cm ³]	C _k Pd w reekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W _{RE}) [%]	Masa wydzielonego Pd [mg]
1:1	10	10	1,78	99,27	17,8
1:2	10	20	3,57	99,55	35,7
1:3	10	30	5,38	99,99	53,79
1:4	10	40	7,16	99,83	71,60
1:5	10	50	8,96	99,94	89,60



Wykres 45 - Zależność wydajności ekstrakcji od stosunku objętości faz dla Pd

Przytoczone dane wskazują, iż w badanym zakresie, niezależnie od przyjętego stosunku objętości faz, wydajność odzysku palladu pozostaje wysoka, tj. powyżej 99%.

Utrudnieniem, występującym w tej części pracy był zawieszony na granicy faz oraz w fazie wodnej osad, który ulegał rozpuszczaniu po dodaniu niewielkich ilości wody. Zjawisko to występowało głównie w próbkach, gdzie stosunek $V_w:V_o$ wynosił 1:3-1:5.

c) Badanie wpływu czasu reekstrakcji

Badanie szybkości reekstrakcji Pd wykonywano przy użyciu mieszadła mechanicznego dla przedziału czasowego 1 - 30 minut. Po upływie założonego czasu doświadczenia, otrzymane reekstrakty oddzielono od fazy organicznej i analizowano na zawartość Pd w próbkach.

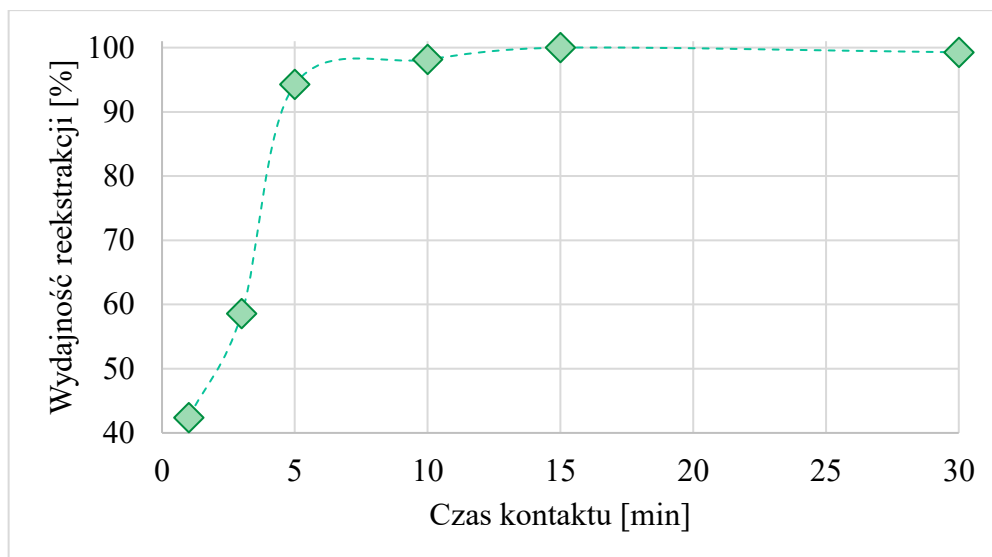
Ze względu na ryzyko wytrącania się osadów, jak również brak wyraźnego wpływu stosunku objętości faz na uzysk reekstrakcji, w badaniach przyjęto stosunek objętości faz równy 1:1.

Uzyskane dane pozwoliły na wykreślenie zależności wydajności reekstrakcji od czasu kontaktu (**wykres 46.**). Wyniki zestawiono również w **tabeli 49.**

Tabela 49 - Badanie wpływu czasu mieszania na wydajność reekstrakcji Pd z roztworu siarczku dioktylu ($C_0 \text{ Pd} = 1,79 \text{ g/dm}^3$)

Czas kontaktu [min]	$C_k \text{ Pd}$ w reekstrakcie [g/dm^3]	Wydajność reekstrakcji (W_{RE}) [%]	Masa wydzielonego Pd [mg]
1	0,79	42,38	11,40
3	1,05	58,56	15,75
5	1,69	94,25	25,35
10	1,76	98,15	26,40
15	1,79	99,99	26,90
30	1,78	99,27	26,70

*objętości faz wodnej i organicznej – 15 cm^3



Wykres 46 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd od czasu kontaktu

W przeprowadzonych próbach ponownie uzyskano bardzo wysokie wyniki wydajności wydzielania Pd z roztworu siarczku dioktylu. Obserwując przebieg krzywej, przedstawionej na **wykresie 46**, można zauważyć, że po przekroczeniu 5 minut mieszania wzrost wydajności reekstrakcji jest niewielki, przy czym ilościowy odzysk tego platynowca i stan równowagi osiągnięto przy czasie kontaktu 15 minut.

III. Odzysk Pd z 20% (v/v) roztworów Mextral 63H

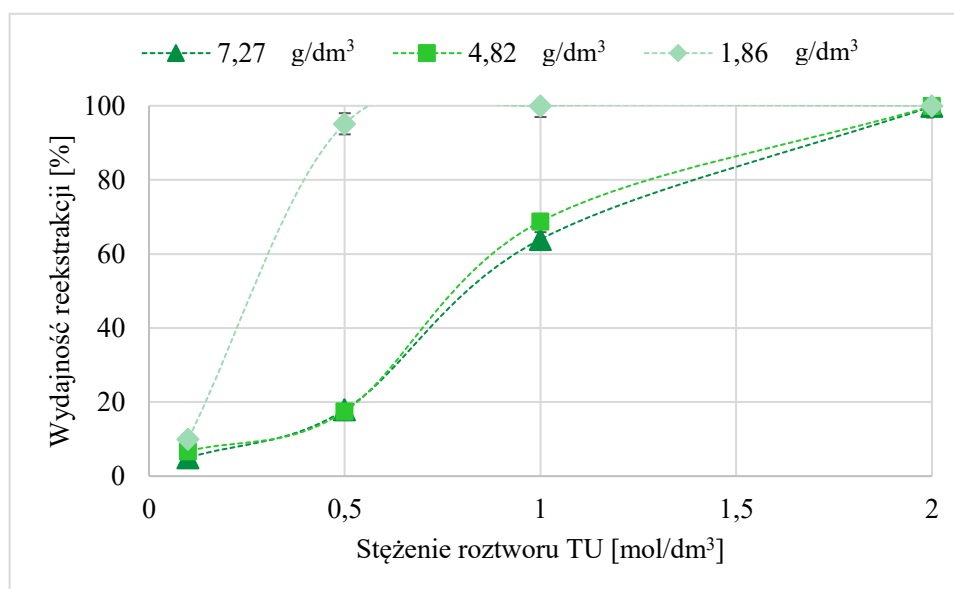
a) Wpływ stężenia reekstrahenta na wydajność reekstrakcji

W badaniach wstępnych dotyczących odzysku Pd, przeprowadzonych z zastosowaniem ekstrahenta Mextral 63H, do najbardziej efektywnych reekstrahentów zakwalifikowano 2 M roztwór tiomocznika oraz 2 M roztwór tiomocznika w 1 M HCl, przy użyciu których uzyskano odpowiednio 94,4 oraz 97,2% wydajności reekstrakcji.

Podobnie jak w poprzednich eksperymentach, wpływ stężenia roztworów kierowanych do reekstrakcji badano dla trzech faz organicznych o różnych stężeniach Pd, odpowiednio: 1,86; 4,82 oraz 7,27 g/dm³. Badania prowadzono przy stosunku objętościowym faz równym 1:1 oraz czasie kontaktu wynoszącym 30 minut, zgodnie z przyjętą metodyką. Wyniki uzyskane w ramach tej części badań przedstawiono poniżej (**tab. 50. - 51., wyk. 47.**).

Tabela 50 - Wyniki badań wpływu stężenia roztworu tiomocznika na wydajność reekstrakcji Pd z roztworów Mextral 63H

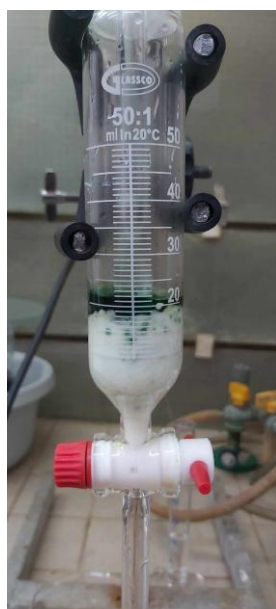
Stężenie TU [mol/dm ³]	C ₀ Pd w fazie organicznej [g/dm ³]	C _k Pd w reekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W _{REX})[%]	Odebrana objętość reekstraktu [cm ³]
2	7,27	7,26	99,86	20
1		1,86	63,96	50
0,5		0,31	17,91	84
0,1		0,07	4,97	100
2	4,82	4,82	99,95	20
1		0,62	68,76	54
0,5		0,13	17,52	65
0,1		0,05	6,74	65
2	1,86	1,86	99,99	20
1		1,86	99,99	20
0,5		0,34	95,16	104
0,1		0,08	9,97	45



Wykres 47 - Wpływ stężenia tiomocznika na wydajność reekstrakcji Pd z roztworów Mextral 63H

Tabela 51 - Wyniki badań wpływu stężenia roztworu tiomocznika w 1 M HCl na wydajność reekstrakcji Pd z roztworów Mextral 63H

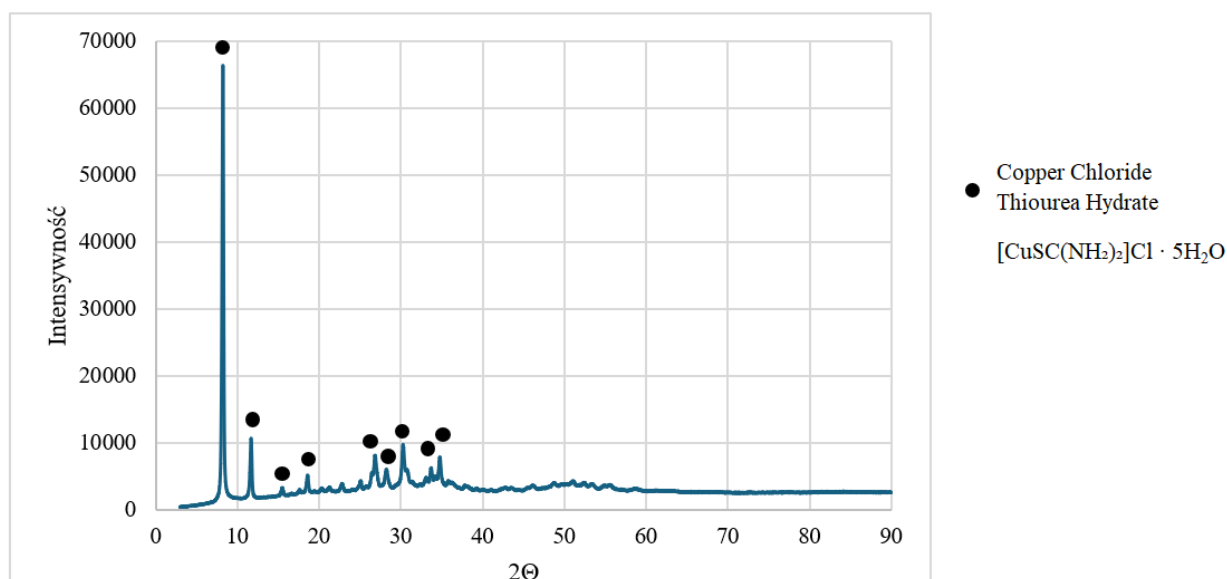
Stężenie TU w 1 M HCl [mol/dm ³]	C ₀ Pd w fazie organicznej [g/dm ³]	C _k Pd w reekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W _{RE}) [%]	Odebrana objętość reekstraktu [cm ³]
2	4,82	0,40	43,37	122
1		0,63	55,89	79
0,5		0,14	24,09	83
2	1,86	1,85	99,57	20
1		1,80	96,88	20
0,5		0,57	81,81	53
0,1		0,05	10,76	80



Rysunek 13 - Osad wytrącający się podczas reekstrakcji Pd

W przypadku roztworów o stężeniu Pd 1,86 g/dm³ dla obu roztworów reekstrahentów obserwowano problem z wytrącającym się białym osadem przy zastosowaniu stężeń tiomocznika 0,5 i 0,1 mol/dm³, przy czym problem ten nasilał się w przypadku faz organicznych o wyższych stężeniach Pd. Przeprowadzone analizy półilościowa XRF oraz analiza rentgenostrukturalna XRD (wyk. 48.), wykazały, że otrzymane osady to uwodnione, nierozpuszczalne związki kompleksowe miedzi z tiomocznikiem i chlorem, w których miedź stanowi ~ 22% masy osadu. W osadach oznaczono również

niewielki udział masowy Pd ($< 0,5\%$), co może wynikać z niedokładnego odmycia osadów od faz wodnych i organicznych po reekstrakcji.



Wykres 48 - Dyfraktogram XRD otrzymanego podczas reekstrakcji osadu Cu

Ze względu na to, że w przypadku bardziej stężonych faz organicznych ilość wytrącającego się osadu wzrastała, separacja obu faz z udziałem rozdzielnika stała się niemożliwa. Skutkowało to koniecznością wprowadzenia dodatkowych etapów postępowania, tj. filtracji, dokładnego odmycia osadu (stąd zwiększona objętość odbieranej fazy wodnej w niektórych próbach) oraz separacji filtratu na fazę organiczną i wodną. Analiza otrzymanych wyników (**tab. 50.**) wskazuje również na widoczne obniżenie wydajności reekstrakcji Pd dla bardziej stężonych faz organicznych – z 99,9% do $< 70\%$ już przy stężeniu tiomocznika 1 mol/dm^3 .

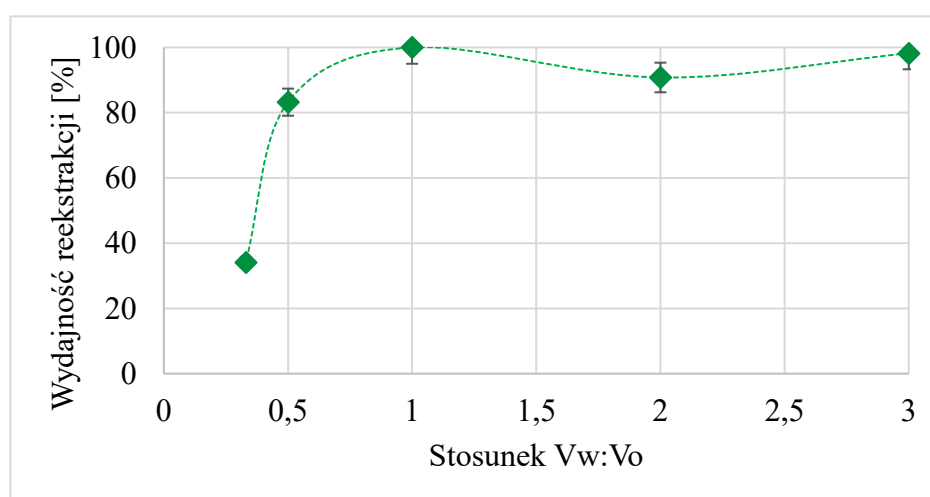
Co więcej, w przypadku roztworów tiomocznika w 1 M roztworze kwasu solnego uzyskiwano gorsze wyniki wydajności reekstrakcji (**tab. 51.**), szczególnie dla fazy organicznej o stężeniu Pd równym $4,82 \text{ g/dm}^3$. Ponadto, każdorazowo obserwowano wytrącanie się znacznie większych ilości osadu niż w przypadku wodnych roztworów tiomocznika, co utrudniało separację faz i prowadziło do powstawania układów emulsyjnych. Z tego względu, aby wyeliminować powyższe problemy, w dalszych badaniach reekstrakcji skupiono się wyłącznie na wodnych roztworach 2 M tiomocznika, bez dodatku kwasu solnego.

b) Badanie wpływu stosunku objętościowego faz Vw:Vo

Badania nad wyznaczeniem korzystnego stosunku objętościowego przeprowadzono dla faz organicznych po 1-, 3- i 5-krotnej ekstrakcji Pd, o stężeniach odpowiednio: 1,86, 4,82 oraz 7,27 g/dm³. Przyjęta metodyka była podobna, jak w przypadku badań z udziałem poprzednich ekstrahentów. Otrzymane wyniki przedstawiono w formie tabelarycznej (tab. 52. - 54.) oraz graficznej (wyk. 49. - 51.).

Tabela 52 - Wyniki badań wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H ($C_{Pd} = 7,27 \text{ g/dm}^3$)

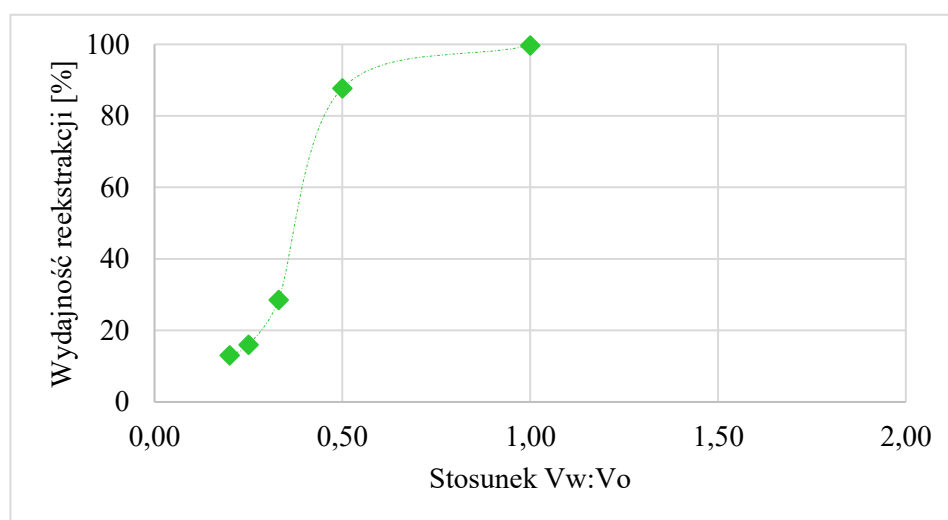
Stosunek Vw:Vo	Objętość fazy wodnej [cm ³]	Objętość fazy organicznej [cm ³]	C_k Pd w reekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W_{REX}) [%]	Objętość odebranej fazy wodnej [cm ³]
3:1	15	5	2,38	98,21	15
2:1	10	5	2,20	90,78	10
1:1	20	20	7,28	99,99	20
1:2	10	20	6,05	83,22	20
1:3	10	30	1,86	34,11	40



Wykres 49 – Zależność wydajności reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H od stosunku objętości faz ($C_{Pd} = 7,27 \text{ g/dm}^3$)

Tabela 53 - Wyniki badań wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H ($C_{Pd} = 4,82 \text{ g/dm}^3$)

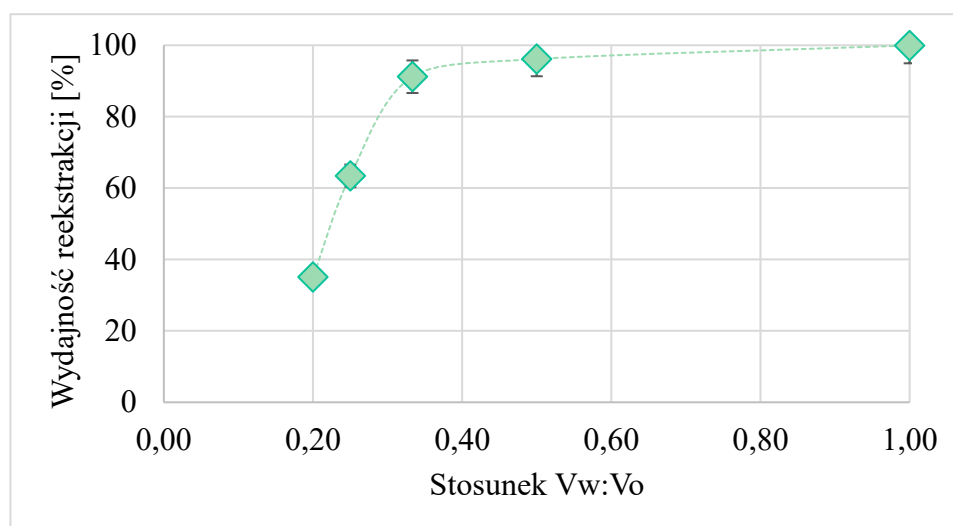
Stosunek Vw:Vo	Objętość fazy wodnej [cm ³]	Objętość fazy organicznej [cm ³]	C _k Pd w reekstrakcie [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W _{REX}) [%]	Objętość odebranej fazy wodnej [cm ³]
1:1	20	20	4,81	99,71	20
1:2	10	20	1,30	87,73	65
1:3	10	30	0,41	28,50	50
1:4	10	40	0,26	16,00	60
1:5	10	50	0,19	13,08	83



Wykres 50 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H od stosunku objętości faz ($C_{Pd} = 4,82 \text{ g/dm}^3$)

Tabela 54 - Wyniki badań wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H ($C_{Pd} = 1,86 \text{ g/dm}^3$)

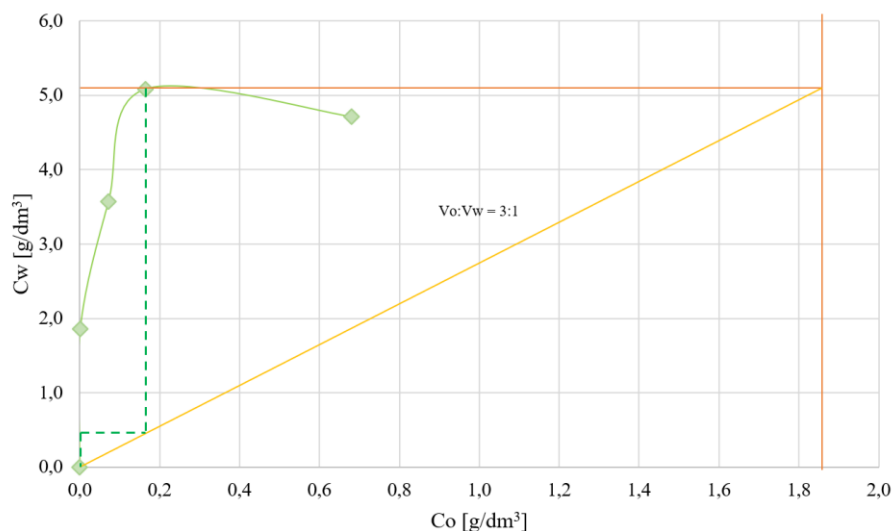
Stosunek Vw:Vo	Objętość fazy wodnej [cm ³]	Objętość fazy organicznej [cm ³]	C_k Pd w reekstrakcie [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W_{REx}) [%]	Objętość odebranej fazy wodnej [cm ³]
1:1	20	20	1,86	99,95	20
1:2	10	20	1,30	96,13	25
1:3	10	30	0,78	91,19	65
1:4	10	40	0,79	63,41	60
1:5	10	50	0,93	35,12	70



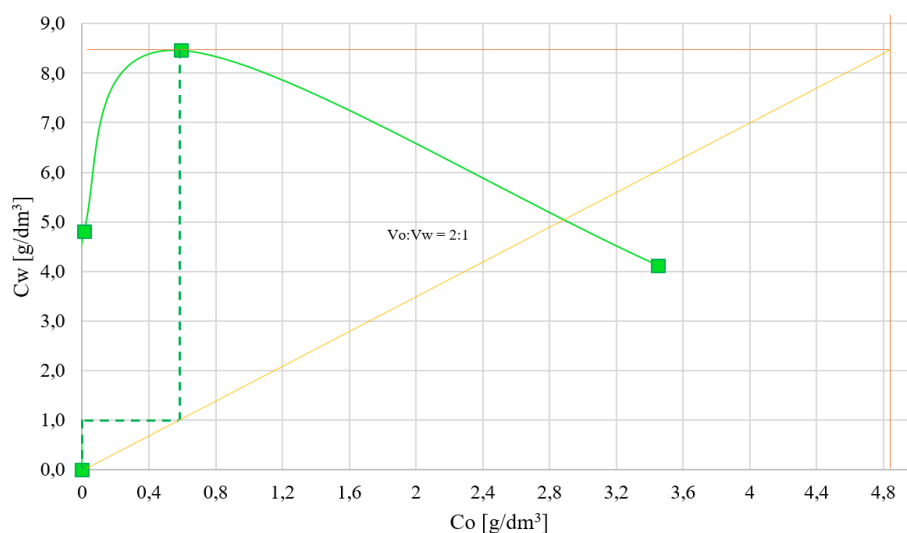
Wykres 51 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H od stosunku objętości faz ($C_{Pd} = 1,86 \text{ g/dm}^3$)

Analiza otrzymanych wyników wskazała, że satysfakcjonujące wartości wydajności (> 99,5%), każdorazowo osiągnęto przy zachowaniu stosunków Vo:Vw równych 1:1. Podczas badania wpływu stosunku objętości faz często obserwowano problem z wytrącaniem się białego osadu w fazie organicznej oraz tworzeniem emulsji, szczególnie przy zwiększaniu nadmiaru fazy organicznej w stosunku do fazy wodnej. Podobnie, jak w poprzednim etapie badań, w celu wyeliminowania tego niepożądanego efektu, wytrącający się osad odsączano na sączku z włókna szklanego, stosując zestaw do filtracji próżniowej. Zastosowanie filtracji eliminowało również występującą emulsję,

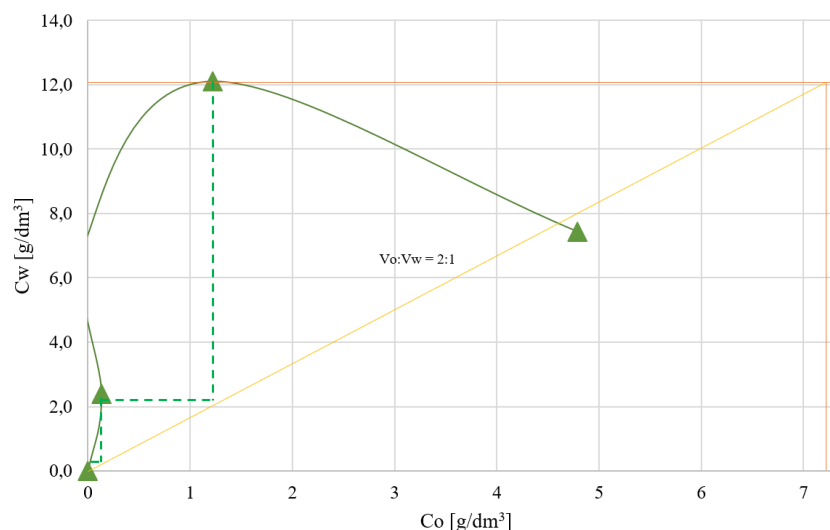
umożliwiając tym samym efektywne rozdzielenie faz organicznej i wodnej. Otrzymane wyniki wykorzystano do wykreślenia izoterm reekstrakcji (**wyk. 52. - 54.**). Aby ułatwić interpretację otrzymanych danych, stężenia Pd w reekstraktach przeliczono na początkowe objętości wprowadzanych reekstratów.



Wykres 52 - Izoterma reekstrakcji Pd – Mextral 63 H ($C_{Pd} = 1,86 \text{ g/dm}^3$; $T = 25^\circ\text{C}$)



Wykres 53 - Izoterma reekstrakcji Pd – Mextral 63 H ($C_{Pd} = 4,82 \text{ g/dm}^3$; $T = 25^\circ\text{C}$)



Wykres 54 - Izoterma reekstrakcji Pd – Mextral 63 H ($C_{Pd} = 7,27$ g/dm³; $T = 25^{\circ}\text{C}$)

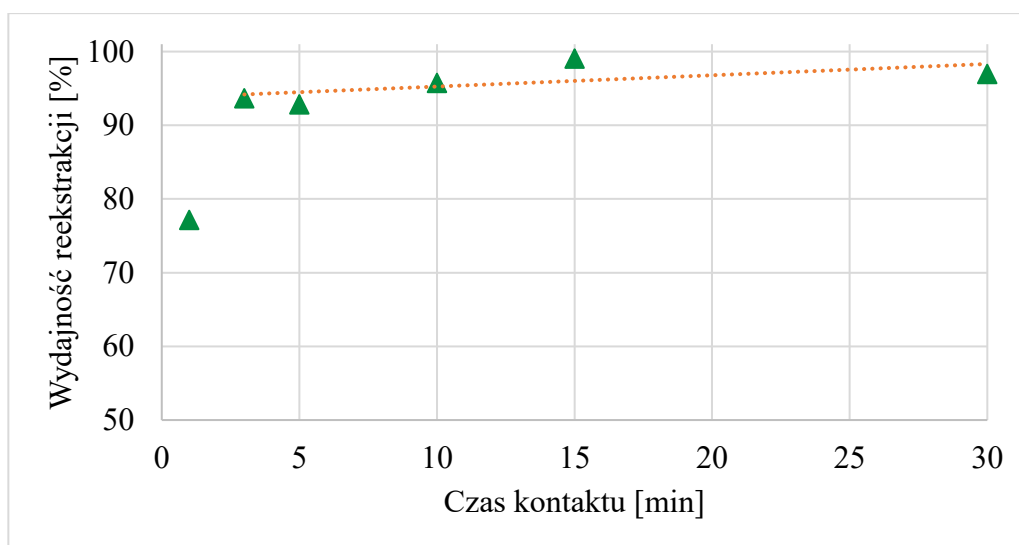
Wykreślone izotermy wskazują, iż do ilościowego odzysku Pd z fazy organicznej wymagane są co najmniej 2 stopnie reekstrakcji – dla faz organicznych o mniejszych stężeniach – oraz co najmniej 3 stopnie reekstrakcji – dla faz organicznych o większych stężeniach Pd.

c) Badanie wpływu czasu reekstrakcji

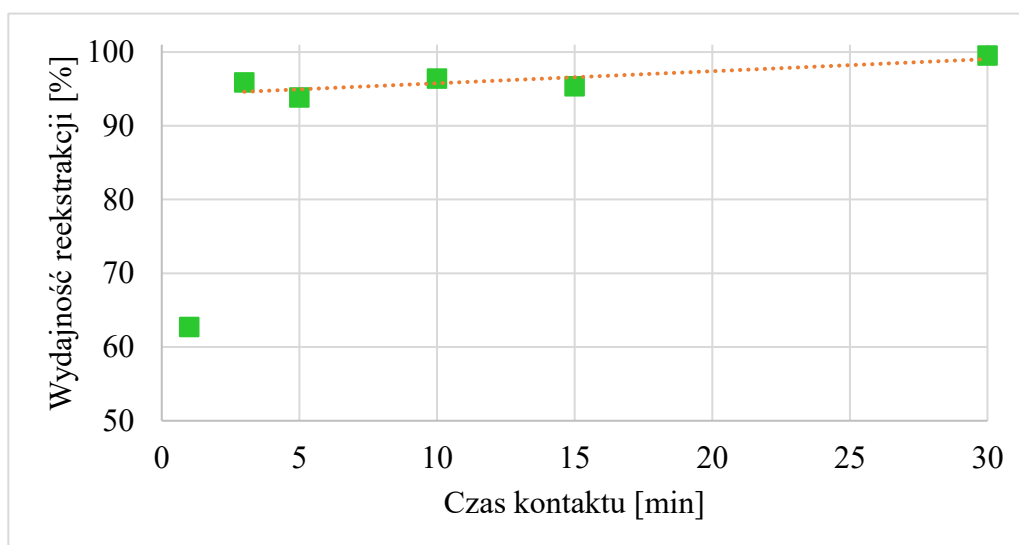
Mając na uwadze poprzednie problemy z wytrącaniem się kompleksu Cu, badania nad wpływem czasu kontaktu na wydajność reekstrakcji prowadzono w stosunkach $V_w:V_o$ równych 1:1 dla 1-krotnie i 3-krotnie nasyconej fazy organicznej oraz przy stosunku 3:1 dla fazy organicznej o stężeniu Pd 7,27 g/dm³. Wyniki przeprowadzonych prób zestawiono poniżej (**tab.55.**; **wyk. 55. - 57.**)

Tabela 55 - Wyniki badań wpływu czasu mieszania na wydajność reekstrakcji Pd z roztworów Mextral 63H

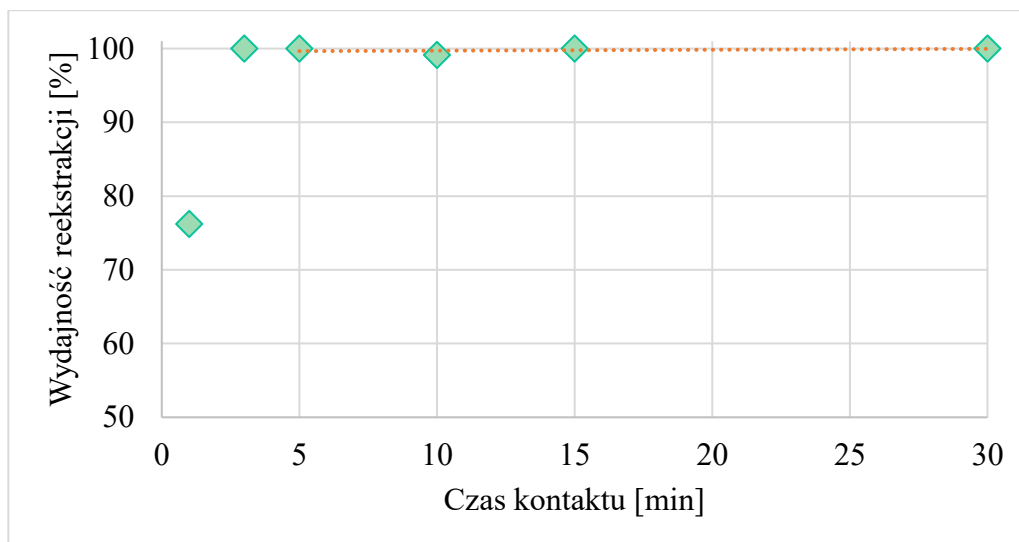
Czas kontaktu [min]	Objętość fazy wodnej [cm ³]	Objętość fazy organicznej [cm ³]	C ₀ Pd w roztworze SDO [g/dm ³]	C _k Pd w reekstrakcie [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W _{REX}) [%]
1	30	10	7,27	1,87	77,17
3				2,27	93,67
5				2,25	92,85
10				2,32	95,74
15				2,40	99,04
30				2,35	96,97
1	15	15	4,82	3,03	62,71
3				4,63	95,87
5				4,53	93,80
10				4,65	96,39
15				4,60	95,36
30				4,80	99,50
1	15	15	1,86	1,42	76,21
3				1,86	> 99,99
5				1,87	> 99,99
10				1,84	99,14
15				1,86	> 99,99
30				1,87	> 99,99



Wykres 55 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H od czasu kontaktu ($C_{Pd} = 7,27 \text{ g/dm}^3$)



Wykres 56 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H od czasu kontaktu ($C_{Pd} = 4,82 \text{ g/dm}^3$)



Wykres 57 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H od czasu kontaktu ($C_{Pd} = 1,86 \text{ g/dm}^3$)

Otrzymane dane eksperymentalne dla wszystkich 3 faz organicznych są spójne; zgodnie z otrzymanymi wynikami stan równowagi ustala się po przekroczeniu 3 minut czasu kontaktu.

5.2.2.2. Badania nad odzyskiem Pt z ekstraktów

Rafinaty pozostałe po selektywnej ekstrakcji Pd wykorzystano do przygotowania ekstraktów Pt do dalszych badań. W tym celu, pozbawiony Pd roztwór odpadowy kontaktowano z 10% (v/v) roztworami Aliquat 336 oraz 10% (v/v) roztworami trioktyloaminy w toluenie. Warunki każdej z ekstrakcji dobrano na podstawie wyników uzyskanych w części badań poświęconej ekstrakcji. Podobnie jak w przypadku Pd, badania prowadzono z zastosowaniem ekstraktów o różnym stężeniu Pt.

I. Odzysk Pt z 10% (v/v) roztworów Aliquat 336

a) Wpływ stężenia reekstrahenta na wydajność reekstrakcji

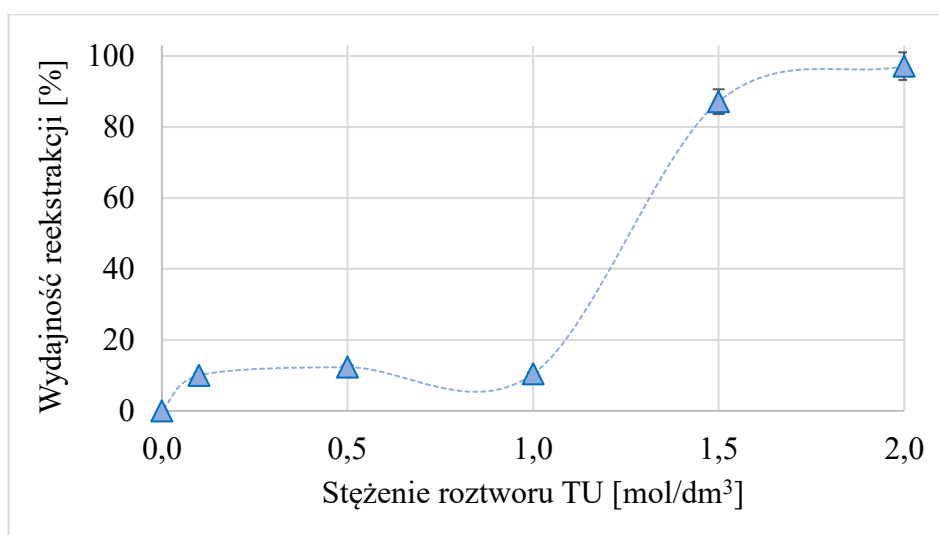
Wyniki eksperymentów przeprowadzonych w ramach prób wstępnych wskazały, że najskuteczniejszymi reekstrahentami Pt, pozwalającymi na uzyskanie wysokich wydajności podczas 1-stopniowej reekstrakcji, są roztwory tiomocznika oraz roztwory tiomocznika w 1 M kwasie cholorowodorowym. Badania nad doбором odpowiedniego stężenia roztworów tiomocznika, przeprowadzono z wykorzystaniem ekstraktów

po 3-krotnej ekstrakcji Pt ($C_{Pt} = 6,92 \text{ g/dm}^3$). Otrzymane wyniki porównano z danymi otrzymanymi dla faz organicznych po 1-krotnej ($C_{Pt} = 2,25 \text{ g/dm}^3$) oraz 5-krotnej ($C_{Pt} = 10,26 \text{ g/dm}^3$) ekstrakcji Pt.

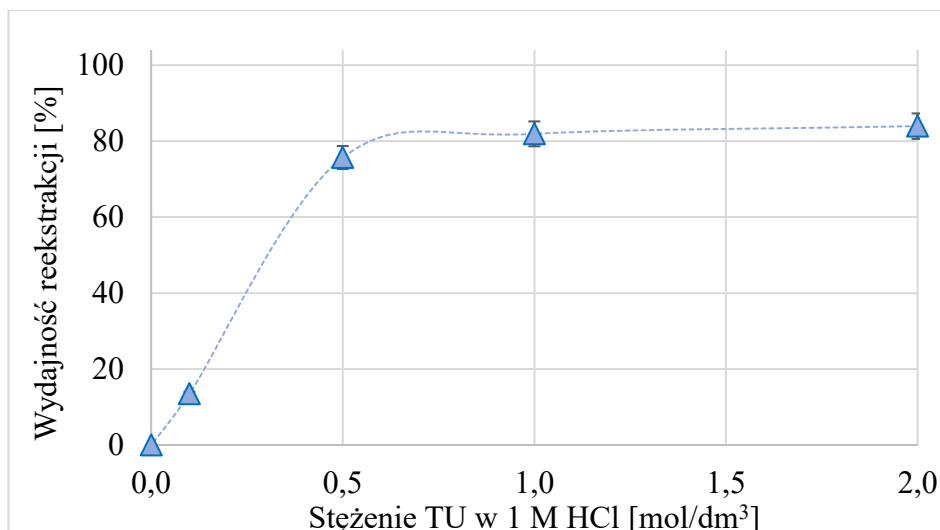
Tabela 56 - Wyniki badań wpływu stężenia tiomocznika na wydajność reekstrakcji Pt z roztworu Aliquat 336

Reekstrahent	Stężenie tiomocznika [mol/dm ³]	Stężenie Pt w ekstrakcie [g/dm ³]	Stężenie Pt w reekstrakcie [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W _{RE}) [%]	Masa wydzielonej Pt [mg]
TU	2,0	6,92	6,70	97,13	134,0
	1,5		6,01	87,13	120,2
	1,0		0,72	10,44	14,4
	0,5		0,85	12,32	17,0
	0,1		0,69	10,00	13,8
TU w 1 M HCl	2,0	6,92	5,79	83,94	115,8
	1,0		5,65	81,91	113,0
	0,5		5,22	75,68	104,4
	0,1		0,93	13,48	18,6

*objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 58 - Wpływ stężenia tiomocznika na wydajność reekstrakcji Pt



Wykres 59 - Wpływ stężenia tiomocznika w 1 M HCl na wydajność reekstrakcji Pt

Przytoczone dane (**tabela 56.; wykres 58. - 59.**) wskazują, iż dla badanej fazy organicznej najwyższą skuteczność, podczas 1-stopniowej reekstrakcji Pt, wykazują roztwory o stężeniach tiomocznika wynoszących 1,5 i 2,0 mol/dm³.

W przypadku roztworów zawierających dodatkowo kwas chlorowodorowy stan równowagi ustalał się po przekroczeniu stężenia tiomocznika równego 0,5 mol/dm³. Zgodnie z danymi przedstawionymi na **wykresie. 59.**, dalszy wzrost stężenia tego związku w reekstrakcie nie wpływał na zwiększenie wydajności odzysku platyny z fazy organicznej.

Zarówno w przypadku roztworów tiomocznika, jak i roztworów z dodatkiem 1 M HCl, najwyższe wydajności reekstrakcji platyny - odpowiednio 97,13% oraz 83,94% - otrzymano przy zastosowaniu stężenia tiomocznika wynoszącego 2 mol/dm³.

Podczas przeprowadzania reekstrakcji z zastosowaniem roztworów tiomocznika o stężeniach większych bądź równych 1 mol/dm³ obserwowano pojawianie się w fazie wodnej oraz na ściankach rozdzielacza niewielkich ilości żółto-pomarańczowego osadu, który ulegał częściowemu rozpuszczeniu po dodaniu niewielkich ilości wody (**rysunek 14.**). Co więcej, zauważono, iż w roztworach z dodatkiem HCl ilość wytrącającego się osadu każdorazowo była większa niż w przypadku roztworów bez dodatku tego kwasu.

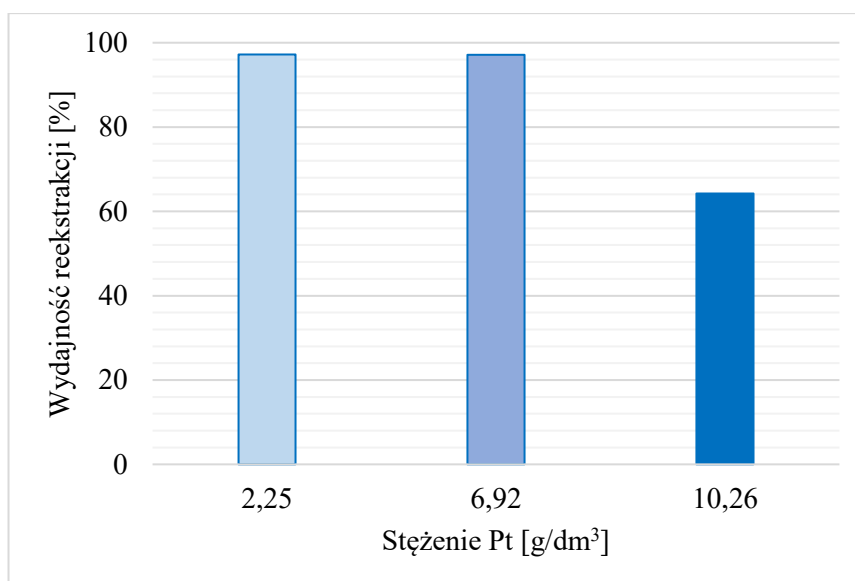


Rysunek 14 - Osad powstający podczas reekstrakcji Pt

Z uwagi na uzyskane wyniki, w następnym kroku przeprowadzono dodatkową próbę reekstrakcji, poprzez kontaktowanie równych objętości 2 M roztworu tiomocznika z ekstraktem o stężeniu Pt równym $10,26 \text{ g/dm}^3$. Tak jak w poprzednich próbach, ponownie obserwowano wytrącanie się pomarańczowego osadu, z jednoczesnym spadkiem wydajności reekstrakcji Pt do 64,24% (**tab. 57.**). Co więcej, przeprowadzona analiza XRF-SQX wskazała na zawartość Pt w otrzymywanych osadach na poziomie $\sim 20\%$.

Tabela 57 – Porównanie wyników reekstrakcji Pt dla ekstraktów o wybranych stężeniach wyjściowych Pt

Stężenie TU [mol/dm ³]	Stężenie Pt w ekstrakcie [g/dm ³]	Objętości fazy wodnej/organicznej [cm ³]	Stężenie Pt w reekstrakcie [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W _{RE}) [%]	Masa wydzielonego Pt [mg]
2,0	10,26	20	6,59	64,24	131,8
	6,92	20	6,70	97,13	134,0
	2,25	20	2,19	97,22	43,7



Wykres 60 – Wydajność reekstrakcji Pt z roztworów Aliquat 336 o różnych stężeniach Pt

Otrzymane wyniki wykazały, iż wraz ze wzrostem stężenia Pt w fazie organicznej tendencja do niepożądanego wytrącania się osadu wzrasta - w przypadku fazy organicznej o stężeniu 2,25 g/dm³ obserwowano jedynie cienką warstwę fazy stałej, zawieszoną na granicy faz oraz na ściankach rozdzielacza. Dla fazy organicznej o stężeniu platyny 6,92 g/dm³ ilość wytrącającego się osadu była wyraźnie większa, przy czym największy problem z wytrącaniem się osadu występował w przypadku fazy organicznej o stężeniu platyny 10,26 g/dm³, czego konsekwencją była konieczność wdrożenia dodatkowego etapu filtracji oraz straty Pt w uzyskiwanych reekstraktach.

Ponieważ ekstrakcja rozpuszczalnikowa jest często stosowaną techniką zateżniania ekstrahowanych metali, a w warunkach przemysłowych, dla zapewnienia maksymalnej opłacalności procesu, dąży się do ograniczenia liczby etapów i ilości powstających odpadów ciekłych, w dalszych badaniach skoncentrowano się na eksperymentach przeprowadzonych z udziałem fazy organicznej o najwyższym stężeniu Pt, wynoszącym 10,26 g/dm³, przy czym szczególną uwagę poświęcono poszukiwaniu możliwości eliminacji lub znaczącego ograniczenia problemu wytrącania się niepożądanego osadu Pt.

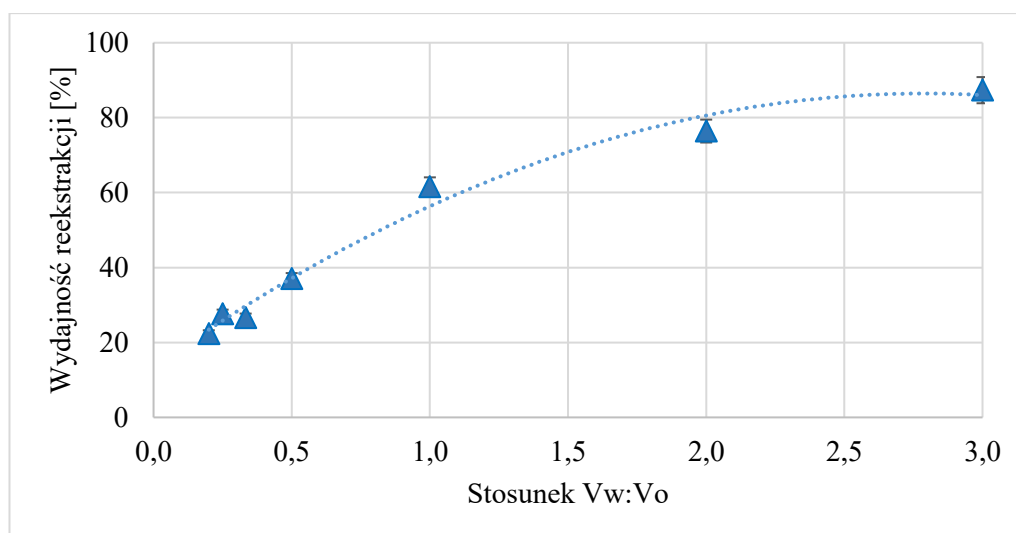
b) Badanie wpływu stosunku objętości faz Vw:Vo

Podobnie jak w poprzednich badaniach, wpływ zmiany stosunku objętości faz na efektywność wydzielania Pt z ekstraktu sprawdzano poprzez kontaktowanie określonych objętości fazy wodnej i ekstraktu, w czasie 30 min. Ponieważ w próbach o stosunkach Vo:Vw 1:1 - 5:1 na granicy faz obserwowano powstawanie żółto-pomarańczowego osadu, który utrudniał ich rozdział, próbki dodatkowo filtrowano przez sącze z włókna szklanego, a następnie oddzieloną i pozbawioną części stałych fazę wodną analizowano na zawartość Pt.

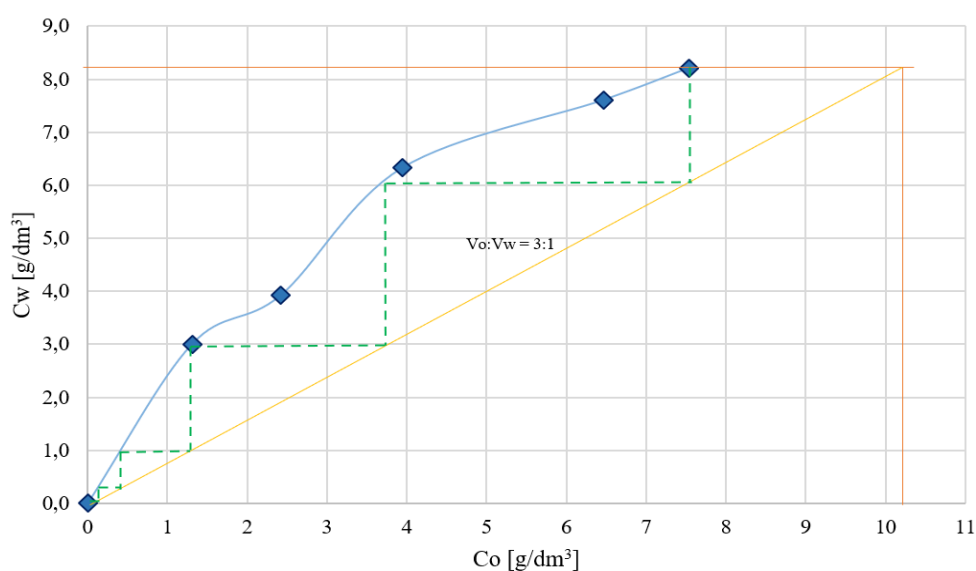
Dane uzyskane w tej części badań zamieszczono w poniższej tabeli 58., jak również przedstawiono w formie graficznej (wyk. 61.).

Tabela 58 - Badanie wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pt z roztworu Aliquat 336 ($C_0 \text{ Pt} = 10,26 \text{ g/dm}^3$)

Stosunek Vw:Vo	Objętość fazy wodnej [cm ³]	Objętość fazy organicznej [cm ³]	C _k Pt w reekstrakcji [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W _{RE}) [%]	Masa wydzielonej Pt [mg]
3:1	30	10	2,99	87,34	0,0896
2:1	20	10	3,92	79,42	0,0784
1:1	20	20	6,32	61,61	0,1264
1:2	20	40	7,6	37,04	0,152
1:3	20	60	8,2	26,64	0,164
1:4	20	80	11,35	27,66	0,227
1:5	20	100	11,47	22,36	0,2294



Wykres 61 - Wpływ stosunku fazowego na wydajność reekstrakcji Pt z roztworu Aliquat 336



Wykres 62 - Izoterma reekstrakcji Pt ($C_{Pt} = 10,26 \text{ g/dm}^3$; $T = 25^\circ\text{C}$)

Przytoczone dane wskazują, iż w badanym zakresie, zadowalające wyniki można uzyskać jedynie w przypadku zastosowania nadmiaru fazy wodnej w stosunku do fazy organicznej. Zastosowanie stosunków $V_w:V_o$ równych 3:1 oraz 2:1 pozwoliło nie tylko na zwiększenie masy Pt wydzielanej z fazy organicznej do fazy wodnej, ale również znacząco zredukowało problem z wytrącaniem się wspomnianego wcześniej osadu.

Stopniowy spadek wydajności reekstrakcji Pt wraz ze zwiększaniem różnicy objętości $V_w:V_o$, spowodowany jest głównie przez widoczny wzrost ilości

pojawiającego się osadu w fazie wodnej. Analiza składu chemicznego otrzymanych osadów, wskazała na zawartość badanego platynowca w przedziale 16,9 - 26,2%.

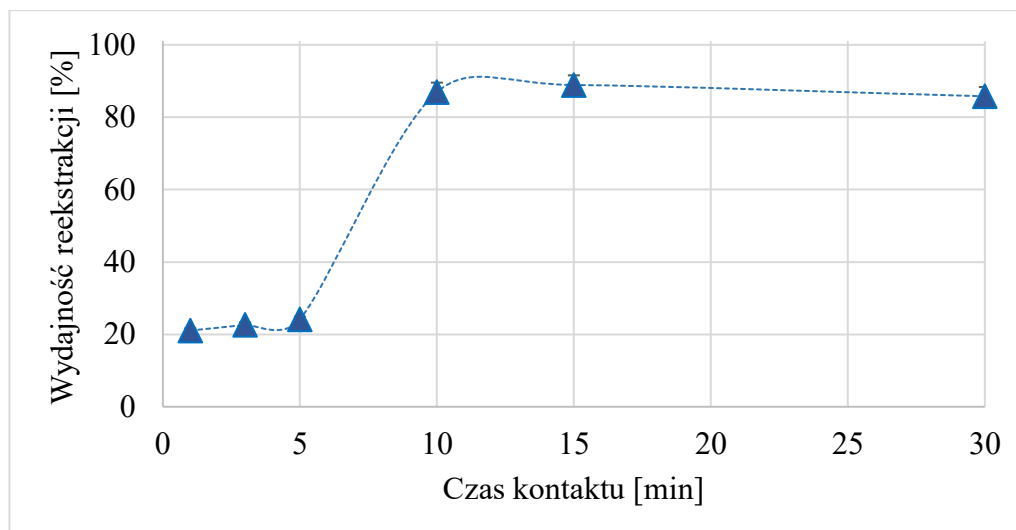
Otrzymane wyniki wykorzystano również do wykreślenia izotermy reekstrakcji i wyznaczenia niezbędnej liczby stopni reekstrakcji do ilościowego odzysku Pt z ekstraktu. W tym celu posłużono się metodą graficzną McCabe'a-Thielego. Analiza otrzymanego wykresu wskazuje, iż do ilościowego odzysku Pt z fazy organicznej niezbędne jest wykonanie aż sześciostopniowej reekstrakcji.

c) Badanie wpływu czasu reekstrakcji

Badanie szybkości reekstrakcji Pt wykonywano dla przedziału czasowego 1 - 30 minut. Aby uniknąć wytrącania osadów w fazie wodnej, w niniejszym punkcie pracy badania prowadzono przy zastosowaniu stosunku $V_w:V_o$ równego 2:1. Po upływie założonego czasu, mieszaninę rozdzielano, a następnie, po zmierzeniu objętości obu faz, reekstrakt analizowano na zawartość Pt w próbce. Uzyskane dane pozwoliły na wykreślenie zależności wydajności reekstrakcji od czasu kontaktu (**wyk. 63.**). Wyniki zestawiono również w **tabeli 59**.

Tabela 59 - Wyniki wpływu czasu kontaktu na wydajność reekstrakcji Pt
($C_0 \text{ Pt} = 10,26 \text{ g/dm}^3$)

Czas kontaktu [min]	Objętość fazy wodnej [cm ³]	Objętość fazy organicznej [cm ³]	$C_k \text{ Pt}$ w reekstrakcie [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W_{RE}) [%]	Masa wydzielonego Pd [mg]
1	20	10	0,54	21,05	21,6
3			0,58	22,61	23,2
5			0,62	24,17	24,8
10			2,23	86,95	89,2
15			2,28	88,90	91,2
30			2,20	85,78	88,0



Wykres 63 – Zależności wydajności reekstrakcji Pt od czasu kontaktu

W przeprowadzonych próbach uzyskano zadowalające wyniki wydajności reekstrakcji Pt z ekstraktów Aliquat 336. Obserwując przebieg krzywej, przedstawionej na **wykresie 63.**, można zauważyć, że stan równowagi ustala się po przekroczeniu 10 minut procesu. Po upływie tego czasu zmiany wydajności reekstrakcji są niewielkie. Podczas przeprowadzanych prób, dzięki zastosowaniu dwukrotnego nadmiaru fazy wodnej, nie zaobserwowano wytrącania się osadów w trakcie mieszania.

II. Odzysk Pt z 10% (v/v) roztworów trioktyloaminy

a) Wpływ stężenia reekstrahenta na wydajność reekstrakcji

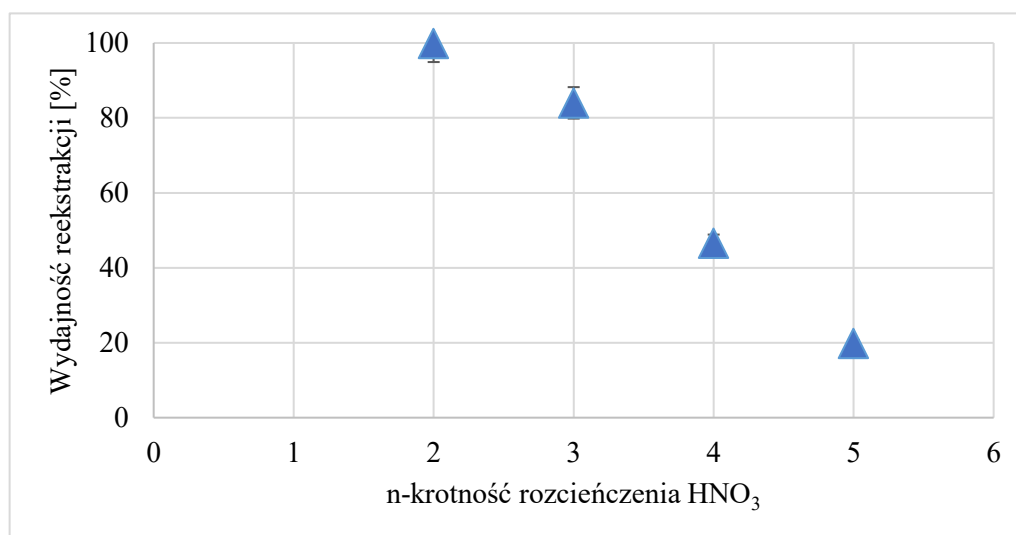
Podobnie jak w przypadku Aliquat 336, fazę wodną po ekstrakcji Pd wykorzystano do selektywnej ekstrakcji Pt względem Rh, a tym samym otrzymania ekstraktów o odpowiednich stężeniach. Podobnie jak w poprzednich przypadkach, roztwory do badań otrzymywano poprzez 1-, 3- i 5-krotne kontaktowanie fazy wodnej z fazą organiczną. W efekcie otrzymano ekstrakty, w których stężenie platyny wynosiło 2,43 g/dm³; 7,22 g/dm³; 11,00 g/dm³.

Przeprowadzone badania wstępne wykazały, że dwukrotnie rozcieńczony 65% kwas azotowy(V) jest skutecznym reekstrahentem Pt z 10% roztworu trioktyloaminy. Wpływ stężenia reekstrahenta na wydajność reekstrakcji badano zgodnie z przyjętą metodyką, każdorazowo kontaktując fazy organiczne o różnym stężeniu Pt z roztworami kwasu azotowego(V) o różnym stopniu rozcieńczenia. Czas kontaktu wynosił 30 minut,

a stosunek objętości obu faz był równy 1:1. Otrzymane wyniki zestawiono poniżej (tab. 60.; wyk.64.).

Tabela 60 - Wpływ rozcieńczenia 65% kwasu azotowego(V) na wydajność reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy ($C_0 \text{ Pt} = 2,43 \text{ g/dm}^3$)

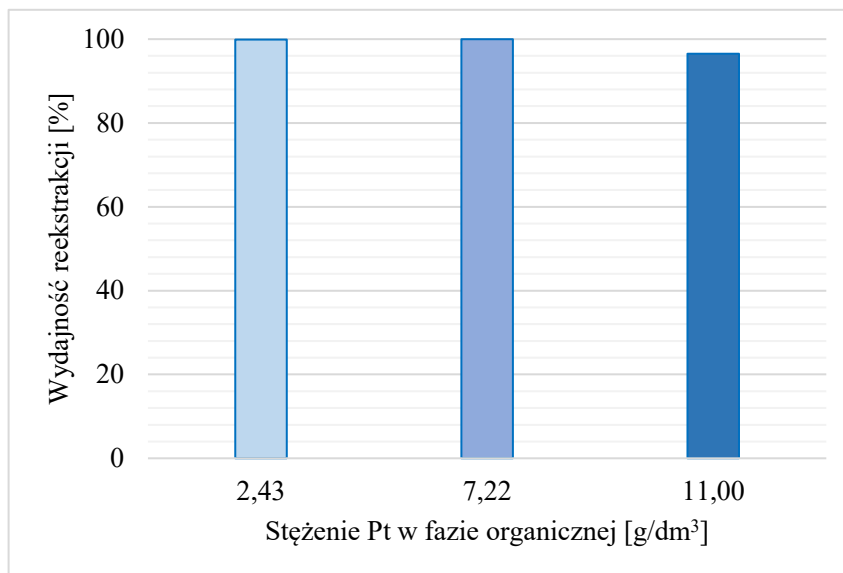
n-krotność rozcieńczenia HNO_3	$C_k \text{ Pt}$ w reekstrakcie [g/dm^3]	Wydajność reekstrakcji (W_{RE}) [%]
2	2,47	99,90
3	2,04	84,01
4	1,13	46,54
5	0,48	19,77



Wykres 64 - Zależność wydajności reekstrakcji Pt od rozcieńczenia HNO_3

Na podstawie analizy wyników otrzymanych dla fazy organicznej o stężeniu platyny $2,43 \text{ g/dm}^3$ stwierdzono, że jedynie 2-krotne rozcieńczenie stężonego kwasu azotowego(V) pozwala na niemal ilościową reekstrakcję Pt z fazy organicznej, przy jednostopniowej reekstrakcji. Trzykrotne rozcieńczenie kwasu azotowego(V) spowodowało spadek wydajności odzysku Pt z $> 99\%$ do $\sim 84\%$. Z kolei zastosowanie większych rozcieńczeń skutkowało obniżeniem wydajności reekstrakcji $< 50\%$.

Otrzymane wyniki dla 2-krotnie rozcieńczonego kwasu azotowego(V) porównano z wynikami uzyskanymi dla 2 pozostałych faz organicznych o wyższych stężeniach Pt (wyk.65.).



Wykres 65 - Zależność wydajności reekstrakcji Pt z zastosowaniem 2-krotnie rozcieńczonego kwasu azotowego(V) od stężenia Pt w roztworze trioktyloaminy

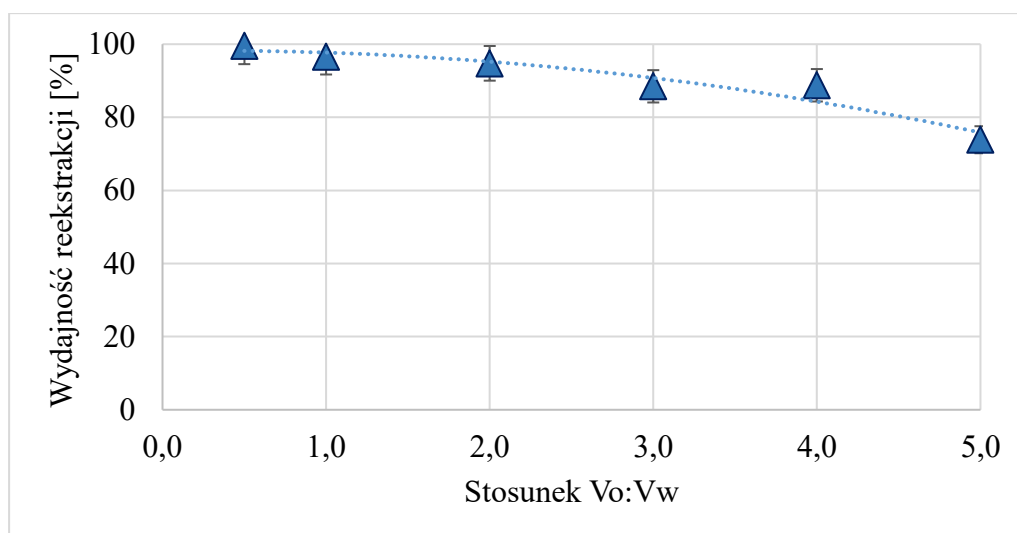
Zgodnie z powyższym wykresem, zastosowanie 32,5% kwasu azotowego(V) jako reekstrahenta Pt z 10% (v/v) roztworów trioktyloaminy zapewnia wysoką skuteczność reekstrakcji zarówno dla faz organicznych o relatywnie niskich, jak i wysokich stężeniach tego platynowca. W przypadku fazy organicznej po trzykrotnej ekstrakcji uzyskano 99,98% wydajności reekstrakcji, natomiast po pięciokrotnej – 96,52%. W związku z tym, w dalszych etapach pracy badania prowadzono z zastosowaniem 2-krotnie rozcieńczonego (tj. 32,5%) kwasu azotowego (V).

b) Badanie wpływu stosunku objętości faz Vw:Vo

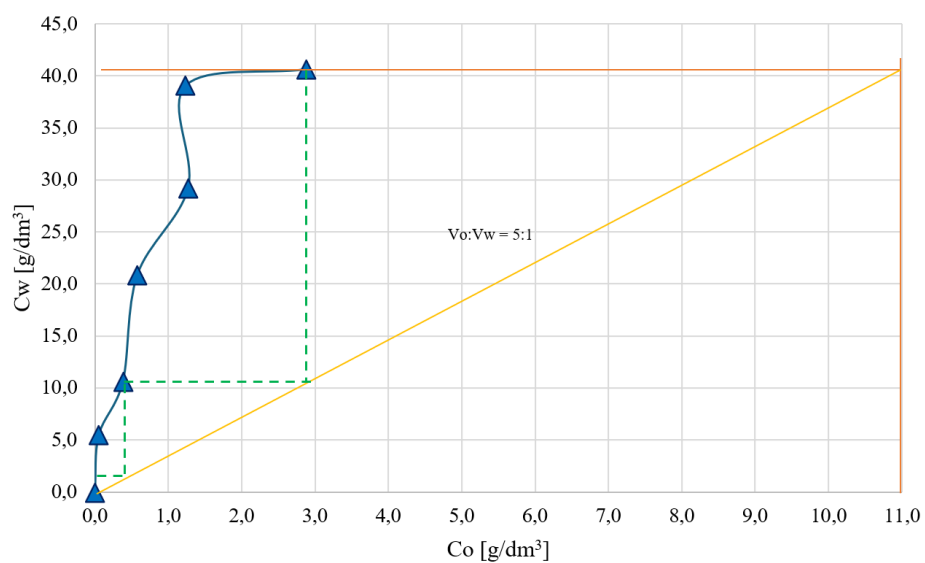
Badania wpływu stosunku objętości fazy wodnej do fazy organicznej prowadzono analogicznie, jak w przypadku poprzednich badań, tj. kontaktując odmierzone objętości obu faz w czasie 30 minut. Eksperymenty wykonano dla trzech faz organicznych o różnych stężeniach Pt odpowiednio: 2,43 g/dm³, 7,22 g/dm³ oraz 11,00 g/dm³. Uzyskane dane posłużyły do wykreślenia izoterm reekstrakcji. Wyniki przeprowadzonych prób przedstawiono poniżej w formie tabelarycznej (tab. 61. - 63.) oraz na wykresach 66. - 71.

Tabela 61 - Wyniki badań wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy ($C_{Pt} = 11,0 \text{ g/dm}^3$)

Stosunek Vw:Vo	Objętość fazy wodnej [cm ³]	Objętość fazy organicznej [cm ³]	C _k Pt w reekstrakcie [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W _{RE}) [%]
2:1	20	10	5,47	99,52
1:1	20	20	10,62	96,54
1:2	10	20	20,85	94,77
1:3	10	30	29,20	88,48
1:4	10	40	39,06	88,77
1:5	10	50	40,63	73,87



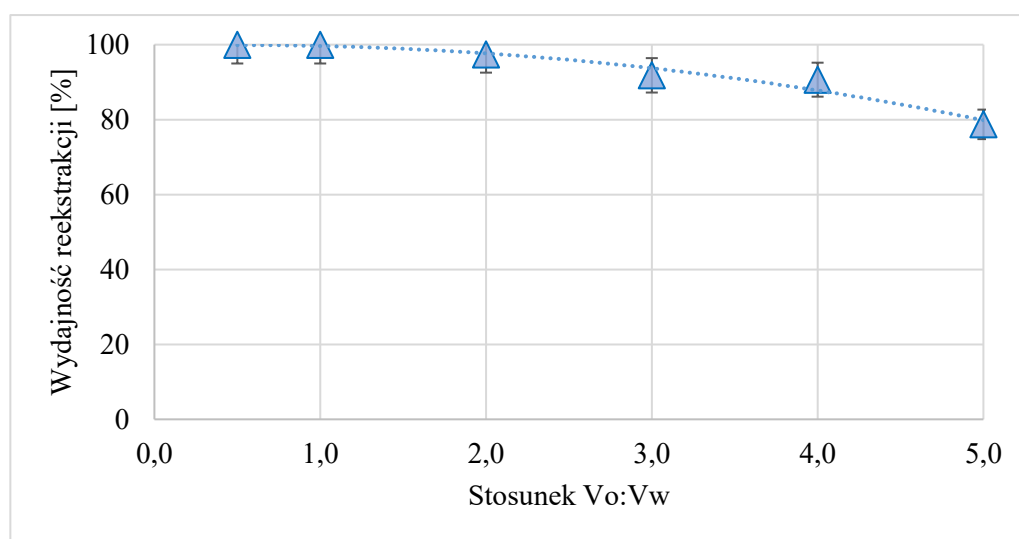
Wykres 66 - Zależność wydajności reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy od stosunku objętości faz ($C_{Pt} = 11,00 \text{ g/dm}^3$)



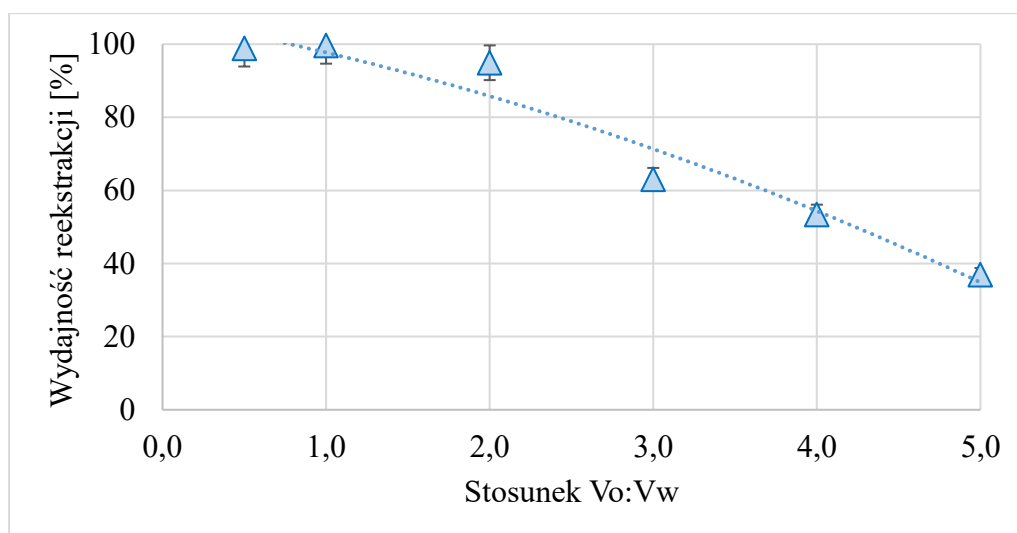
Wykres 67 - Izoterma reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy ($C_{Pt} = 11,00 \text{ g/dm}^3$; $T = 25^\circ\text{C}$)

Tabela 62 - Wyniki badań wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy ($C_{Pt} = 7,22 \text{ g/dm}^3$)

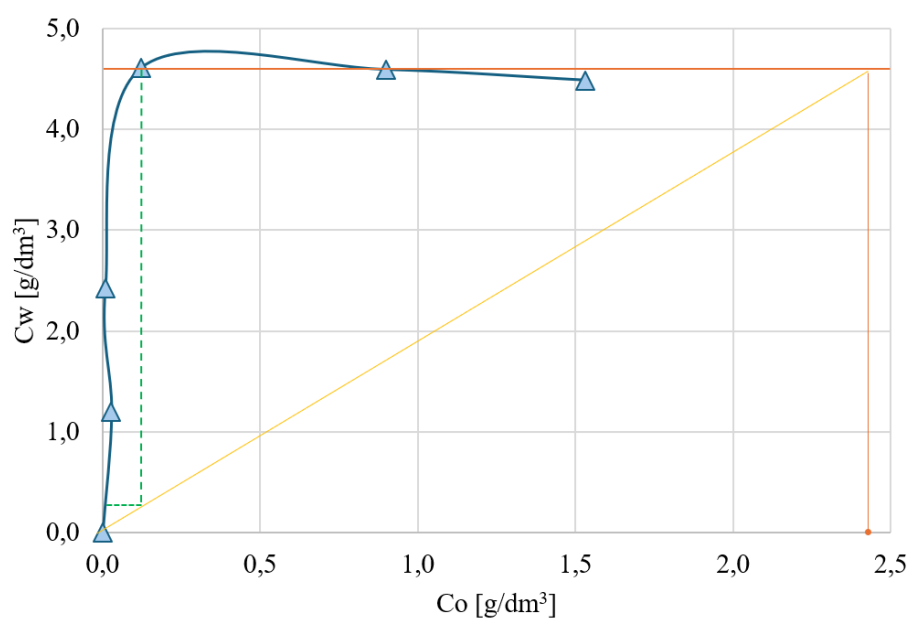
Stosunek $V_w:V_o$	Objętość fazy wodnej [cm^3]	Objętość fazy organicznej [cm^3]	C_k Pt w reekstrakcie [g/dm^3]	Wydajność reekstrakcji (W_{RE}) [%]
2:1	20	10	3,61	99,98
1:1	20	20	7,22	99,98
1:2	10	20	14,07	97,41
1:3	10	30	19,89	91,81
1:4	10	40	26,18	90,65
1:5	10	50	28,42	78,73



Wykres 68 - Zależność wydajności reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy od stosunku objętości faz ($C_{Pt} = 7,22 \text{ g/dm}^3$)



Wykres 70 - Zależność wydajności reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy od stosunku objętości faz ($C_{Pt} = 2,43 \text{ g/dm}^3$)



Wykres 71 - Izoterma reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy ($C_{Pt} = 2,43 \text{ g/dm}^3$; $T = 25^\circ\text{C}$)

Analiza wyników badań nad wpływem stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji potwierdziła, że niemal ilościowy odzysk Pt z fazy organicznej, możliwy jest przy reekstrakcji prowadzonej przy stosunku fazowym $V_o:V_w$ 1:1 lub 1:2. We wszystkich 3 przypadkach, wysokie wydajności reekstrakcji otrzymywano również przy zastosowaniu 2-krotnego nadmiaru fazy organicznej względem fazy wodnej ($W = 94 - 97\%$).

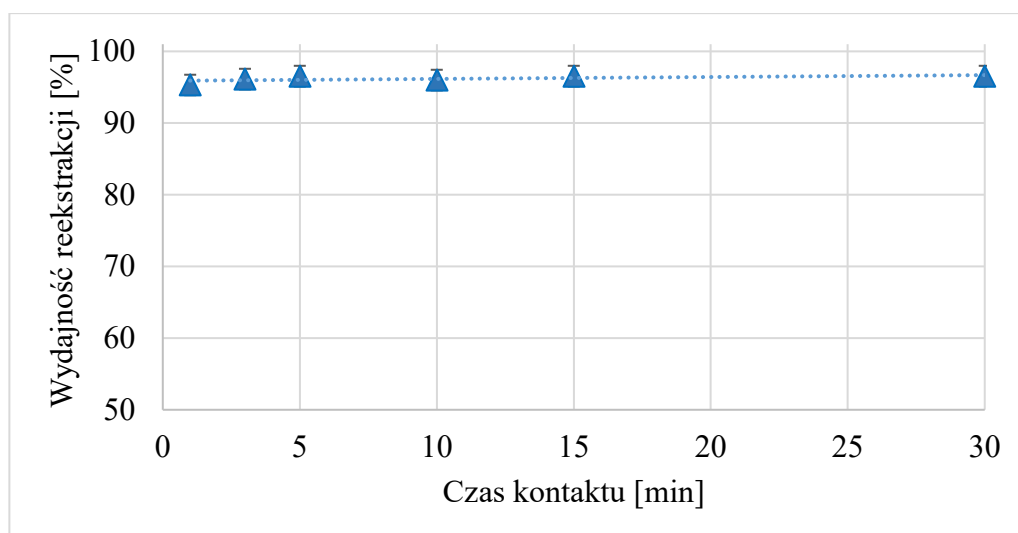
c) Badanie wpływu czasu reekstrakcji

Badania dotyczące wyznaczenia korzystnego czasu reekstrakcji prowadzono, podobnie jak w poprzednich doświadczeniach dla przedziału czasowego 1 - 30 minut, oraz z zachowaniem stosunku objętości faz 1:1. Otrzymane w tej części badań wyniki przedstawiono w **tabeli 64.** oraz na **wykresach 72. - 74.**

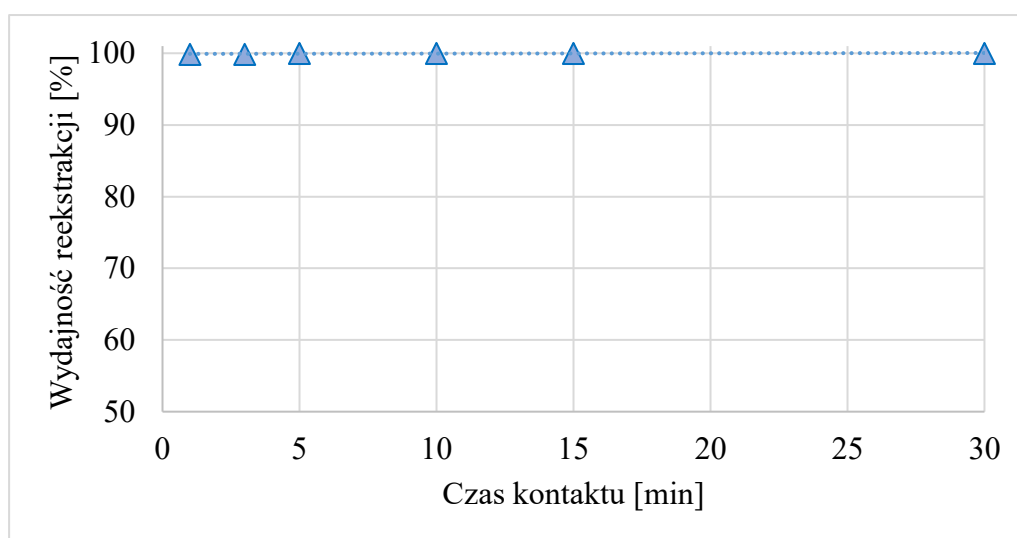
Tabela 64 - Wyniki badań wpływu czasu kontaktu na wydajność reekstrakcji Pt z roztworów trioktyloaminy

Czas kontaktu [min]	C ₀ Pt w fazie organicznej [g/dm ³]	C _k Pt w reekstrakcie [g/dm ³]	Wydajność reekstrakcji (W _{RE}) [%]
1	11,00	10,49	95,31
3		10,58	96,13
5		10,62	96,54
10		10,56	95,99
15		10,62	96,54
30		10,62	96,54
1	7,22	7,21	99,86
3		7,21	99,86
5		7,22	> 99,99
10		7,22	> 99,99
15		7,22	> 99,99
30		7,22	> 99,99
1	2,43	2,41	99,25
3		2,36	97,19
5		2,40	98,84
10		2,40	98,84
15		2,39	98,43
30		2,41	99,25

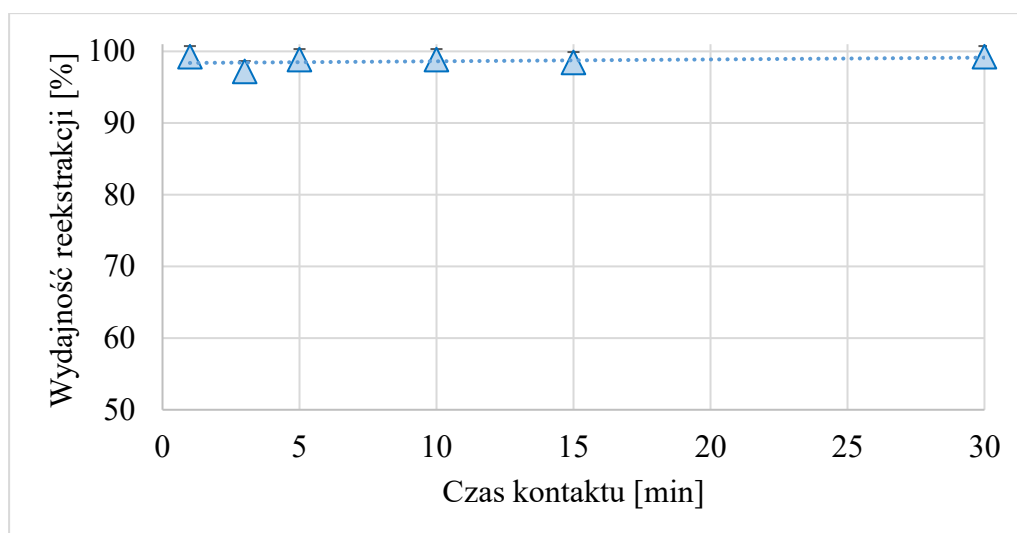
*objętości faz wodnej i organicznej – 20 cm³



Wykres 72 - Zależność wydajności reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy od czasu kontaktu ($C_{Pt} = 11,00 \text{ g/dm}^3$)



Wykres 73 - Zależność wydajności reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy od czasu kontaktu ($C_{Pt} = 7,22 \text{ g/dm}^3$)



Wykres 74 - Zależność wydajności reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy od czasu kontaktu ($C_{Pt} = 2,43 \text{ g/dm}^3$)

Otrzymane wyniki wskazują, że już 1 minuta czasu kontaktu, jest czasem wystarczającym do otrzymania wysokich wydajności reekstrakcji, co więcej zwiększenie stężenia Pt w fazie organicznej nie wpłynęło negatywnie na szybkość ustalenia się stanu równowagi. Podczas przeprowadzonych prób nie napotkano żadnych trudności z tworzeniem się emulsji bądź powstawaniem trzeciej fazy .

5.3. Dyskusja wyników reekstrakcji

W niniejszej części pracy przeprowadzono badania mające na celu wytypowanie skutecznych reekstrahentów palladu i platyny dla każdej z badanych faz organicznych oraz wykonanie serii prób, pozwalających ustalić najbardziej korzystne warunki prowadzenia reekstrakcji dla ekstraktów o różnych stężeniach Pd i Pt.

Analiza otrzymanych wyników wykazała, że optymalne warunki reekstrakcji Pd z 50% roztworu siarczku dioktylu, pozwalające na odzysk tego platynowca z wydajnością > 90%, obejmują reekstrakcję 25% roztworem amoniaku, przy zachowaniu stosunku Vo:Vw równego 1:1 i czasu kontaktu 10 - 30 minut. Wytypowane warunki pozwoliły na zapewnienie wysokich wydajności reekstrakcji Pd, zarówno w przypadku ekstraktów o stężeniach Pd 1,74 g/dm³ (95,16%), jak i 8,92 g/dm³ (99,99%), przy czym do ilościowego wydzielenia Pd z fazy organicznej wymagane jest przeprowadzenie minimum dwóch stopni reekstrakcji.

W przypadku ekstrahenta Mextral 63H skutecznym reekstrahentem okazał się 2,0 M wodny roztwór tiomocznika, pozwalający na odzysk 99,7 - 99,99% Pd podczas reekstrakcji jednostopniowej. Ze względu na zaistniałe problemy z wytrącaniem się uwodnionego kompleksu miedzi, ustalono, iż najbardziej korzystne warunki prowadzenia procesu obejmują reekstrakcję prowadzoną przy stosunku objętościowym 1:1 bądź nadmiarze fazy wodnej względem fazy organicznej. Podobnie jak w przypadku siarczku dioktylu, do ilościowego odzysku palladu z fazy organicznej konieczne jest przeprowadzenie co najmniej dwóch stopni reekstrakcji. Optymalny czas trwania procesu, zarówno dla ekstraktów o relatywnie niskim (1,86 g/dm³), jak i wysokim (7,27 g/dm³) stężeniu Pd, każdorazowo wyniósł 3 minuty.

W przypadku cieczy jonowej Aliquat 336 pozytywne wyniki odzysku Pt otrzymywano podczas reekstrakcji prowadzonej z zastosowaniem 2,0 M roztworu tiomocznika oraz czasu mieszania 10 - 30 minut. Ze względu na napotkane trudności, związane z wytrącaniem się osadu podczas reekstrakcji, przy wysokich stężeniach Pt w fazie organicznej, zalecana jest reekstrakcja z zastosowaniem nadmiaru fazy wodnej w stosunku do organicznej.

Z kolei reekstrakcja platyny za pomocą 32,5% wodnego roztworu kwasu azotowego(V), przeprowadzana przy stosunku objętościowym fazy wodnej do fazy

organicznej w zakresie 1:2 - 2:1, okazała się skuteczną metodą w przypadku 10% (v/v) roztworów trioktyloaminy. Badania wykazały, że do ilościowego odzysku Pt z fazy organicznej wystarczające jest przeprowadzenie 2 lub 3 stopni reekstrakcji, przy czym sam proces zachodzi bardzo szybko – wysokie wydajności reekstrakcji uzyskiwano już po 1 minucie trwania procesu.

Interesujące wyniki otrzymano podczas przeprowadzania prób reekstrakcji z zastosowaniem cieczy jonowej Cyphos IL 101. Badania prób wstępnych wykazały, że bardzo wysokie uzyski reekstrakcji palladu można osiągnąć przy zastosowaniu 0,1 M roztworu tiomocznika z jednoczesnym bardzo korzystnym współczynnikiem selektywności palladu względem platyny. Pomimo obiecujących wyników, w próbach kilkukrotnej reekstrakcji Pt z fazy organicznej przy pomocy 2,0 M tiomocznika, nie otrzymano satysfakcjonujących wydajności reekstrakcji Pt. Podczas przeprowadzonych prób wstępnych odzyskano łącznie 88,5% Pt, przy czym największą wydajność uzyskano w pierwszym stopniu reekstrakcji, natomiast w dwóch kolejnych wydajności odzysku Pt przyjmowały bardzo niskie wartości. Aby uzyskać zadowalające wyniki, konieczne byłoby zatem zastosowanie co najmniej kilku etapów reekstrakcji. Jednak znaczący spadek wydajności już na drugim etapie reekstrakcji, sugeruje, że ilościowy odzysk platyny z fazy organicznej może być trudny do osiągnięcia. Dodatkowym problemem zaobserwowanym w trakcie badań było mętnienie fazy wodnej oraz wytrącanie się osadu na granicy faz. Z tego względu badania dotyczące tego ekstrahenta postanowiono przeprowadzić jedynie w kontekście odzysku Pd z fazy organicznej, a ekstrahent ten został odrzucony z dalszych badań dotyczących opracowania technologii rozdziału Pd, Pt i Rh.

Pomimo zaistniałych trudności, pozytywne wyniki uzyskane dla większości wytypowanych ekstrahentów wskazują na ich wysoki potencjał aplikacyjny w kontekście odzysku Pt i Pd w skali większej niż laboratoryjna. Co więcej, niskie stężenia każdego z ekstrahentów w fazach organicznych, jak również krótki czas ekstrakcji oraz reekstrakcji stanowią ważny czynnik ekonomiczny. Ponieważ ekstrakcja rozpuszczalnikowa jest skuteczną techniką zateżniania odzyskiwanych metali z ubogich roztworów odpadowych, w badaniach sprawdzono również skuteczność reekstrakcji Pd i Pt z ekstraktów o względnie wysokich stężeniach platynowców w fazie organicznej. Na podstawie analizy otrzymanych danych eksperymentalnych potwierdzono, że wysokie wydajności ekstrakcji i reekstrakcji są możliwe do osiągnięcia zarówno w przypadku

ekstraktów o niskich stężeniach Pd i Pt, jak również w przypadku zatężonych ekstraktów, otrzymanych w wyniku kilkukrotnej ekstrakcji platynowców, z wykorzystaniem tych samych faz organicznych. Takie podejście pozwala na otrzymanie reekstraktów o wysokich stężeniach Pd i Pt, gotowych do dalszego przerobu. Eliminacja konieczności parowania roztworów po reekstrakcji wiąże się również ze znacznym ograniczeniem nakładów energetycznych, co jest szczególnie istotne w kontekście wdrożenia. Otrzymane w ten sposób roztwory mogą stanowić odpowiedni materiał do wytrącenia bogatych koncentratów oraz czystych metali Pt i Pd, co zostało zbadane w kolejnej części niniejszej pracy.

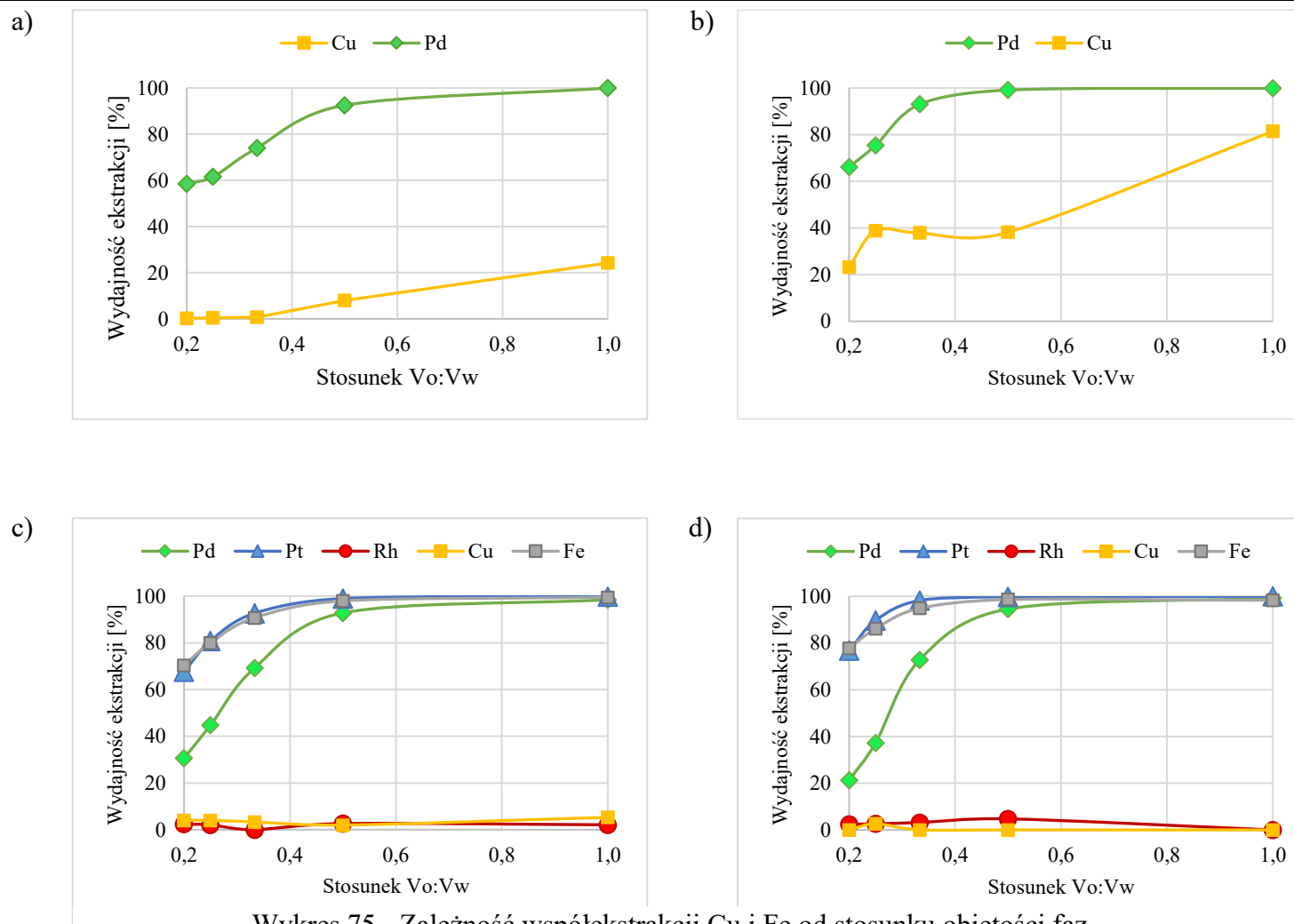
6. Badania nad otrzymywaniem stałych produktów końcowych Pd, Pt i Rh

Badania przeprowadzone w ramach poprzednich części pracy potwierdziły, że ekstrakcja jest skuteczną techniką umożliwiającą wydzielenie i rozdział platynowców z kwaśnych roztworów wieloskładnikowych, zawierających wysokie stężenia innych metali bazowych, takich jak Cu, Ni i Fe. Co istotne, przeprowadzane analizy rafinatów po ekstrakcji wykazały, że podczas ekstrakcji palladu za pomocą siarczku dioktylu, jak również Mextral 63H współekstrahowana jest również miedź, natomiast podczas ekstrakcji platyny trioktyloaminą oraz cieczą jonową Aliquat 336 – żelazo, co może wpływać na końcową jakość uzyskiwanych produktów. Wyniki współekstrakcji innych metali bazowych dla 4 wybranych ekstrahentów przedstawiono w poniższej **tabeli 65.** oraz na **wykresach 75. a - d.**

Tabela 65 - Wyniki współekstrakcji Cu i Fe

Ekstrahent	Stężenie. ekstrahenta w toluenie [% v/v]	Stężenie w rafinacie [g/dm ³]					Wydajność ekstrakcji (W _{EX}) [%]				
		Pd	Pt	Rh	Cu	Fe	Pd	Pt	Rh	Cu	Fe
Siarczek dioktylu	50	0,9×10 ⁻³	2,25	0,38	11,45	0,52	99,95	-	-	24,2	-
Mextral 63H	20	4,4×10 ⁻³	2,25	0,38	5,65	0,52	99,77	-	-	62,58	-
Trioktyloamina	10	29,3×10 ⁻³	3,57×10 ⁻³	0,37	14,30	2,8×10 ⁻³	98,42	99,84	2,11	5,30	99,46
Aliquat 336	10	14,3×10 ⁻³	0,7×10 ⁻³	0,38	15,10	0,9×10 ⁻³	99,23	99,97	-	-	99,83

*warunki ekstrakcji: stosunek objętości faz - 1:1; czas ekstrakcji - 30 minut



Wykres 75 - Zależność współekstrakcji Cu i Fe od stosunku objętości faz
(a -siarczek dioktylu; b - Mextral 63H; c - trioktyloamina; d - Aliquat 336)

6.1. Metodyka otrzymywania produktów końcowych

6.1.1. Aparatura wykorzystana w badaniach

Do badań wytrącania produktów stałych z uzyskanych roztworów po reekstrakcji, wykorzystano standardowe szkło laboratoryjne (w tym cylindry miarowe, zlewki o różnej objętości, pipety automatyczne, zestawy do filtracji próżniowej i inne), a także sprzęt laboratoryjny, taki jak:

- mieszadła magnetyczne z płytami grzewczymi serii RCT standard i C-MAG HS 7 (IKA, Staufen im Breisgau, Niemcy);
- mieszadła mechaniczne z zestawem prętów mieszających serii: R-50 (50 - 1600 obr./min.; CAT, Bellrechten-Dottingen, Niemcy), yellowline OST basic (50 - 2000 obr./min; IKA, Staufen im Breisgau, Niemcy) oraz RZR 2102 control (12 - 540 obr./min; Heidolph, Schwabach, Niemcy);
- pH-metry serii CP-411 waterproof zaopatrzone w elektrodę IJ44A (Elmetron, Zabrze, Polska);
- przyrząd wielofunkcyjny (konduktometr, pH-metr, tlenomierz) serii CX-705 (Elmetron, Zabrze, Polska);
- łaźnia olejowa z czujnikiem temperatury i mieszaniem serii DF-101 (Chemland, Stargard, Polska);
- pompy próżniowe serii MPC 090E oraz MPC 101 (WELCH, Fürstentfeldbruck, Niemcy);
- zestaw filtracyjny serii LAFIL 300 z pompą bezolejową (Chemland, Stargard, Polska);
- reaktor z mieszadłem do prowadzenia procesów w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury (Autoclave Engineers Group S/N 99250086-1).

6.1.2. Materiały wykorzystane w badaniach

W badaniach wytrącania produktów końcowych zastosowano następujące odczynniki chemiczne:

- wodny roztwór amoniaku (25%, cz.d.a., Avantor, Gliwice, Polska);
- kwas chlorowodorowy (35–38%, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- wodorotlenek sodu (cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- proszek cynkowy (przemysłowy – dostarczony przez ZGH „Bolesław”, Bukowno, Polska);
- wodzian hydrazyny (40%, cz., Chempur, Piekary Śląskie, Polska);
- woda demineralizowana, oczyszczona na terenie Łuksiewicz-IMN o przewodności elektrolitycznej wynoszącej $< 2 \mu\text{S/cm}$.

6.1.3. Sposób prowadzenia prób wytrącania i redukcji

6.1.3.1. Badania redukcji wyekstrahowanych metali z reekstraktów i rafinatów po ekstrakcji Pd i Pt

6.1.3.1.1. Badania wstępne

Pierwszy etap badań koncentrował się na próbach redukcji rozdzielonych wcześniej metali, tj. Pd oraz Pt z 2 M roztworów tiomocznika, uzyskanych po reekstrakcji obu platynowców. Jako reagenty postanowiono zastosować popularne i łatwo dostępne reduktory, takie jak pył cynkowy oraz 40% roztwór wodzianu hydrazyny. Do 100 cm^3 reekstraktów Pd i Pt, o stężeniach wynoszących odpowiednio $C_{\text{Pd}} = 0,46 \text{ g/dm}^3$ oraz $C_{\text{Pt}} = 2,13 \text{ g/dm}^3$, wprowadzano porcjami pył cynkowy oraz roztwór wodzianu hydrazyny. Jednocześnie obserwowano przebieg reakcji oraz zmiany pH mieszaniny z użyciem pH-metru. Po zakończeniu mieszania, otrzymane osady pozostawiano do sedymentacji, a następnie filtrowano przy użyciu zestawu do filtracji próżniowej. Oddzielone koncentraty suszono, ważono ich masy, po czym poddawano analizie po względem składu chemicznego oraz fazowego, metodą rentgenografii strukturalnej.

6.1.3.1.2. Badania wpływu wybranych parametrów na wydajność redukcji metali z reekstraktów i rafinatów po ekstrakcji Pd i Pt

a) Badanie wpływu pH roztworu początkowego

Badania dotyczące wpływu pH na wydajność redukcji platynowców przeprowadzono ustalając pH roztworu wyjściowego na poziomie 0, 1, 2, 3, 5 oraz 7. Odczyn kwasowo-zasadowy próbek regulowano poprzez dodatek amoniaku lub kwasu solnego. Następnie każdą z próbek mieszano z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego, po czym dodawano ustaloną ilość pyłu cynkowego, równą 2-krotnemu nadmiarowi stechiometrycznemu względem oznaczonej masy platynowca w próbce.

Podobną metodykę przyjęto w przypadku roztworu wodzianu hydrazyny, jednak w przypadku tego reduktora badania prowadzono przy pH roztworów wyjściowych równych 7, 8, 10, 11 i 13. Po ustaleniu wybranego pH, do każdej z próbek dodawano po 3 cm³ 40% wodzianu hydrazyny, a następnie mieszano przez 2 godziny z użyciem mieszadła mechanicznego. Po upływie zadanego czasu doświadczenia, próbki pozostawiano do odstania na całą noc. Kolejnego dnia otrzymane osady filtrowano oraz suszono, po czym analizowano na zawartość Pd i Pt.

b) Badanie wpływu nadmiaru reduktora

Wpływ nadmiaru stechiometrycznego reagentów na wzrost wydajności redukcji Pd i Pt z reekstraktów, prowadzono w oparciu o wcześniej uzyskane wyniki badań. W tym celu odmierzone objętości roztworów (po 50 cm³) doprowadzono do pH uznanego za najbardziej korzystne w badaniach wpływu pH (punkt a), a następnie do każdej z próbek wprowadzono pył cynkowy w ilościach odpowiadających stosunkowi stechiometrycznemu oraz jego 2-, 3-, 4- oraz 5-krotnemu nadmiarowi.

W przypadku drugiego z reduktorów, ustalone objętości 40% roztworu wodzianu hydrazyny równe 0,5; 1; 3 i 5 cm³ dozowano do 30 cm³ próbki za pomocą pipety automatycznej. Całość intensywnie mieszano przez 2 godziny, a następnie pozostawiano na kolejne 24 godziny. Otrzymane osady filtrowano, a następnie badano pod kątem zawartości Pd i Pt.

6.1.3.1.3. Redukcja ciśnieniowa rod

500 cm³ roztworu o stężeniu Rh 0,37 g/dm³ wykorzystano do zbadania efektywności redukcji jonu do metalu w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury.

Aparaturę badawczą stanowił reaktor ciśnieniowy o pojemności około 2 dm³, wyposażony w szklane mieszadło z kapilarą, zewnętrzne grzałki elektryczne do podgrzewania, a także system automatycznego dozowania i odprowadzania gazów z reaktora. Jako czynnik redukujący została użyta mieszanina N₂ i H₂, w której zawartość wodoru wynosiła 5%.

Użycie szklanego mieszadła zapewniało odpowiednią neutralność chemiczną i minimalizowało ryzyko reakcji rafinatu z materiałem mieszadła. Przed rozpoczęciem procesu, z układu usunięto pozostałe w objętości reaktora powietrze poprzez przedmuchiwanie mieszaniną azotu i wodoru. Następnie rozpoczęto podnoszenie temperatury mieszaniny reakcyjnej, a po osiągnięciu wymaganej temperatury przystąpiono do dozowania gazu redukującego, starając się utrzymać w układzie ciśnienie na poziomie ~ 20 bar. Całkowity czas procesu wynosił 6 godzin. Po zakończeniu procesu mieszaninę reakcyjną pozostawiono do ostygnięcia, a następnie poddano filtracji próżniowej. Otrzymany osad przemywano na sączku wodą demineralizowaną i analizowano na zawartość rod.

6.1.3.1.4. Wytwarzanie Pd(NH₃)₂Cl₂ z roztworu amoniakalnego

Roztwory amoniakalne otrzymane w wyniku reekstrakcji Pd z siarczku dioktylu, wykorzystano do otrzymania czystego Pd(NH₃)₂Cl₂, zgodnie z metodyką opracowaną w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach.

500 cm³ roztworu o stężeniu Pd równym 3,50 g/dm³ ilościowo przeniesiono do zlewki, po czym mieszano z za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie stopniowo wprowadzano stężony kwas chlorowodorowy do momentu uzyskania pH bliskiego 2 i wytrącenia się żółto-pomarańczowego osadu. Mieszaninę pozostawiano w zlewce pod przykryciem na całą noc, a następnie osad oddzielono poprzez filtrację próżniową. Kolejnego dnia osad razem z sączkiem przeniesiono do zlewki i zalano 25% wodnym roztworem amoniaku, celem ponownego rozpuszczenia otrzymanego osadu. Otrzymany roztwór przefiltrowano, aby usunąć zanieczyszczenia, a następnie zakwaszono kwasem solnym do uzyskania pH ~ 2 i ponownego wytrącenia Pd(NH₃)₂Cl₂.

Całą procedurę powtarzano jeszcze kilkakrotnie, w efekcie uzyskując czysty osad $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

6.1.4. Metody analityczne

Do pomiarów stężeń metali szlachetnych w rafinatach po ekstrakcji, reekstraktach oraz roztworach po wytrącaniu platynowców wykorzystano techniki: optycznej spektrometrii emisyjnej ze sprzężoną indukcyjnie plazmą (ICP-OES, spektrometr Agilent 5110 SVDV ICP-OES, Agilent Technologies, USA) oraz atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS, spektrometr iCE 3300 AAS, Thermo Scientific, USA) oraz analizy wagowej.

W przypadku analiz próbek stałych wykorzystane zostały metody analizy wagowej, rentgenografii strukturalnej (XRD, dyfraktometr Rigaku MiniFlex 600, Rigaku Co., Japonia) oraz rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej (XRF, spektrometr ZSX Primus, Rigaku Co., Japonia).

Pomiary przeprowadzone zostały w Centrum Chemii Analitycznej oraz Centrum Materiałów Funkcjonalnych na terenie Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych (Gliwice, Polska).

6.1.5. Obliczenia

Wydajności redukcji platynowców z reekstratów oraz rafinatów po ekstrakcji każdorazowo wyliczano zgodnie z poniższym wzorem:

$$W_{RED} = \frac{m_x}{C_{REx} \cdot V_{RE}} \cdot 100\% \quad (6)$$

gdzie,

m_x – masa metalu X w otrzymanym osadzie [g]

C_{REx} – stężenie metalu X w reekstrakcie lub rafinacie po ekstrakcji [g/dm^3]

V_{RE} – objętość reekstraktu lub rafinatu po ekstrakcji pobrana do badań [dm^3]

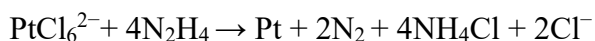
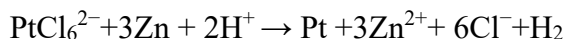
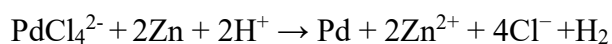
6.2. Przebieg i wyniki badań wytrącania stałych produktów końcowych

6.2.1. Badania wstępne

Pierwszy etap tej części pracy dotyczył sprawdzenia skuteczności wytypowanych do badań reduktorów, tj. pyłu cynkowego oraz 40% roztworu wodzianu hydrazyny, w redukcji Pd i Pt z reekstraktów. Jako materiał do badań wykorzystano 2 M roztwory tiomocznika, zawierające wyżej wymienione platynowce w stężeniach wynoszących odpowiednio $C_{Pd} = 0,46 \text{ g/dm}^3$ oraz $C_{Pt} = 2,13 \text{ g/dm}^3$. Roztwór palladu zawierał dodatkowo $0,91 \text{ g/dm}^3$ miedzi.

Próby prowadzono zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 6.1.3.

Reakcje ww. reduktorów z jonami palladu oraz platyny zaczerpnięto z literatury [125–127] i po rozważeniu ich poprawności zapisano poniżej:

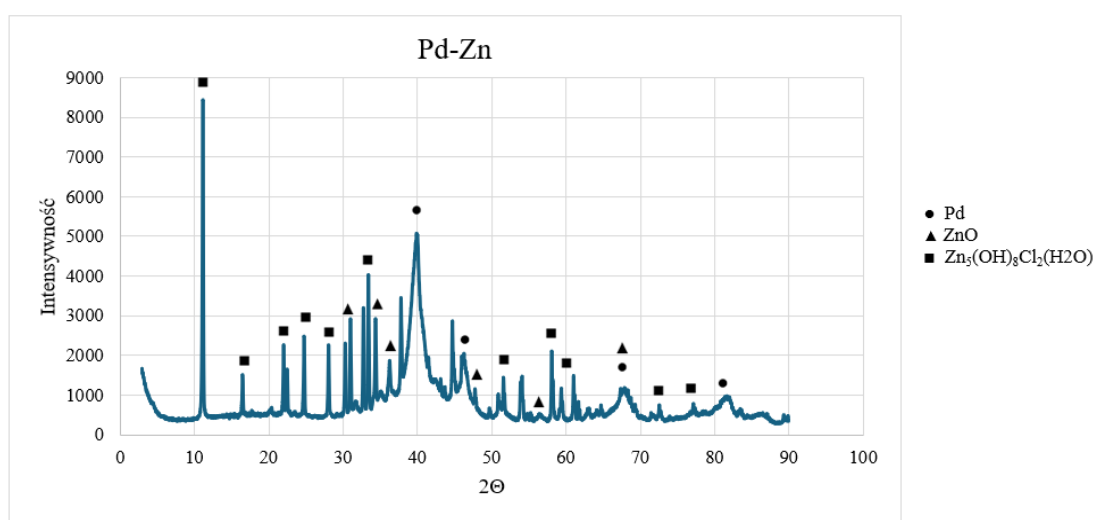


Dla obu roztworów uzyskano pozytywne wyniki doświadczenia; w przypadku cementacji Pd pyłem cynkowym, otrzymano 0,36 g ciemnoszarego osadu o zawartości palladu i miedzi na poziomie odpowiednio 11,8 i 25,2%. Za koniec doświadczenia uznawano moment odbarwienia się roztworu i wzrostu pH z 1,71 do 7,04. Wyliczona wydajność cementacji Pd wyniosła 98,5%.

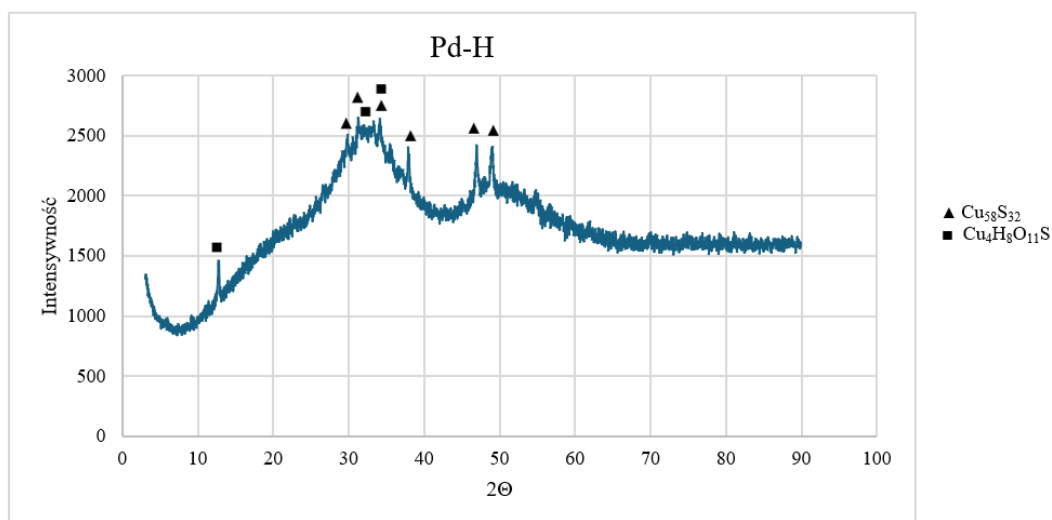
W przypadku redukcji prowadzonej z udziałem wodzianu hydrazyny do takiej samej objętości roztworu wprowadzono łącznie 6 cm^3 roztworu reduktora. Końcowe pH roztworu wyniosło 9,04.

Zawiesinę pozostawiono na 24 h, po czym przefiltrowano, a otrzymany osad zważono i zanalizowano jego skład. Finalnie otrzymano osad o zawartości 25% Pd z wydajnością przekraczającą 99,9%.

Analiza dyfraktogramów XRD uzyskanych osadów wykazała, że w wyniku stosowania pyłu cynkowego otrzymano nanokrystaliczny Pd w postaci metalicznej; natomiast w przypadku wodzianu hydrazyny główny produkt redukcji stanowił amorficzny osad, zawierający metaliczne pochodne tiomocznika (wyk. 76. i 77.). Ze względu na bezpostaciową strukturę osadu, nie udało się wyznaczyć sygnałów pochodzących od Pd.



Wykres 76 - Dyfraktogram XRD osadu Pd otrzymanego w wyniku redukcji cynkiem



Wykres 77 - Dyfraktogram XRD osadu Pd otrzymanego w wyniku redukcji wodzianem hydrazyny

Zbliżone do powyższych wyniki otrzymano w przypadku redukcji Pt, jednak w wyniku cementacji tego metalu pyłem cynkowym zmiana pH z kwaśnego (1,84) na neutralne (7,53), a co za tym idzie brak zauważalnych objawów reakcji, następowała bardzo szybko. Z tego względu oprócz dodawania pyłu Zn co pewien czas wkraplano do mieszaniny stężony kwas solny, utrzymując pH w zakresie 2 - 3. Sumarycznie do zlewki wprowadzono 8,8 g Zn, w wyniku czego otrzymano 1,84 g osadu, zawierającego 11,6% Pd. Wydajność redukcji wyniosła powyżej 99,9%

W przypadku badań z udziałem wodzianu hydrazyny, po wprowadzeniu do próbki 6 cm³ roztworu reduktora, pH roztworu podniosło się do 9, a po upływie 24 godzin na dnie zlewki pojawił się osad. Sumarycznie otrzymano 0,5 g osadu o zawartości Pt wynoszącej 42,2%.

Ze względu na satysfakcjonujące wyniki otrzymane w próbach wstępnych, w dalszej części badań sprawdzono dwa parametry: wpływ pH roztworu wyjściowego oraz stosunek stechiometryczny reagentów na wydajność wydzielenia Pd i Pt z reekstratów.

6.2.2. Wydzielanie Pd i Pt z roztworów tiomocznika

6.2.2.1. Redukcja z zastosowaniem pyłu cynkowego

a) Wpływ pH roztworu wyjściowego

Badania dotyczące wpływu pH na wydajność redukcji palladu i platyny przeprowadzono dla zakresu pH roztworu wyjściowego (reekstraktu) 0 - 7, zgodnie z opisaną metodyką w punkcie 6.1.3. Odczyn kwasowo-zasadowy każdej z próbek ustalano poprzez wkraplanie odpowiedniej ilości wodnego roztworu amoniaku oraz kwasu solnego do reekstraktu i mierzenie pH. Po ustabilizowaniu pH, do próbek wprowadzano ustaloną ilość pyłu cynkowego, równą 2-krotnemu nadmiarowi stechiometrycznemu. Otrzymane wyniki zestawiono poniżej w formie **tabel 66. i 67.** oraz **wykresów punktowych 78. i 79.**

Tabela 66 - Wyniki badań wpływu pH na wydajność cementacji Pd i Cu

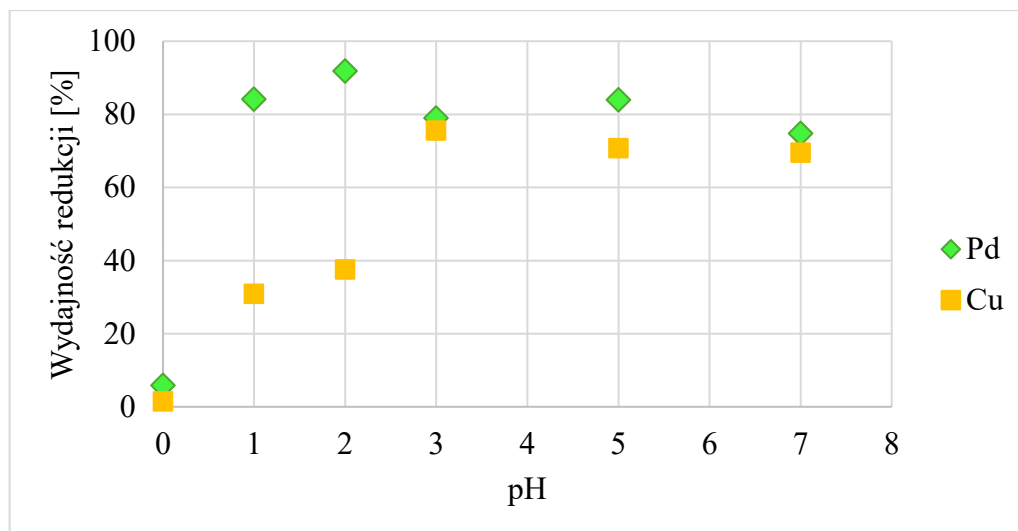
pH	Masa Pd w próbce [mg]	Masa Cu w próbce [mg]	Masa otrzymanego osadu [mg]	Zawartość Pd w osadzie [%]	Zawartość Cu w osadzie [%]	Wydajność wytrącania Pd [%]	Wydajność wytrącania Cu [%]
0	43,0	105,0	32,9	7,7	4,9	5,9	1,5
1			119,5	30,3	27,2	84,2	31,0
2			207,9	19,0	19,0	91,8	37,6
3			214,7	15,8	37,0	79,0	75,6
5			206,8	17,5	36,0	84,0	70,8
7			210,3	15,3	34,7	74,8	69,5

* objętość roztworu pobrana do badań – 50 cm³

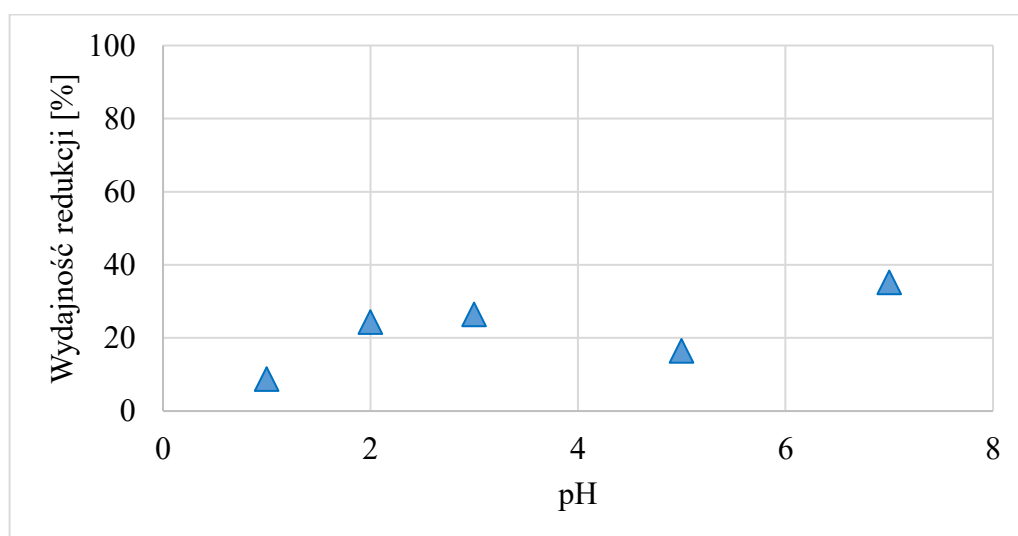
Tabela 67 - Wyniki badań wpływu pH na wydajność cementacji Pt

pH	Zawartość Pt w próbce [mg]	Masa otrzymanego osadu [mg]	Zawartość Pt w osadzie [%]	Wydajność wytrącania Pt [%]
0	106,5	422,0	25,2	99,99**
1		179,7	30,3	8,8
2		450,0	19,0	24,3
3		455,7	15,8	26,4
5		398,3	17,5	16,4
7		428,3	15,3	35,2

* objętość roztworu pobrana do badań – 50 cm³



Wykres 78 - Wpływ pH na wydajność cementacji Pd i Cu



Wykres 79 - Wpływ pH na wydajność cementacji Pt

Zgodnie z danymi przedstawionymi w powyższych tabelach 66. - 67. oraz na wykresach 78. - 79., w analizowanym zakresie pH reekstraktu nie zaobserwowano istotnych zmian wydajności redukcji palladu. Wyjątek stanowi punkt o pH 0, gdzie wydajność redukcji Pd przy zastosowaniu pyłu cynkowego wyniosła jedynie 5,9%. Dodatkowo, ze względu na wysokie stężenie Cu w próbce ($C_{Cu} = 2,1 \text{ g/dm}^3$) sprawdzono również zależność współstrącania miedzi razem z palladem.

W miarę wzrostu pH zauważono tendencję do zwiększonego wytrącania tego metalu przy stałym dodatku pyłu cynkowego, przy czym stan równowagi ustalił się po przekroczeniu pH 3, osiągając wydajność redukcji Cu na poziomie około 70%. Najlepsze wyniki w tej próbie uzyskano przy pH 2, gdzie osiągnięto najwyższą wydajność redukcji palladu wynoszącą 91,8%, przy jednocześnie stosunkowo niskiej wydajności współredukcji miedzi, tj. < 40%.

W przypadku prób redukcji platyny wyniki wykazały znacznie niższe wartości wydajności w porównaniu do tych uzyskanych przy zastosowaniu tego samego nadmiaru stechiometrycznego w badaniach z udziałem roztworu zawierającego pallad. Dodatkowo, podczas eksperymentu, w którym pH obniżono do wartości 0 za pomocą kwasu solnego, zaobserwowano wytrącanie się składników roztworu już na etapie zmiany pH. Mimo to do próbki postanowiono wprowadzić pył cynkowy i przeanalizować otrzymany osad. Otrzymane dane wykazały niemal całkowitą redukcję platyny. Jednak z powodu wystąpienia nieprzewidzianych reakcji chemicznych, które uniemożliwiły uzyskanie wiarygodnych rezultatów, zdecydowano o wykluczeniu tego wyniku z dalszych rozważań.

Najwyższą wydajność w tej próbie osiągnięto przy pH równym 7, uzyskując wartość 35,2%. Warto jednak zauważyć, że w zakresie pH od 2 do 7 nie zaobserwowano znaczących różnic wydajności redukcji platyny; otrzymane wartości były niskie i oscylowały w granicach od 20 do 30%.

b) Wpływ nadmiaru reduktora

W kolejnym punkcie pracy sprawdzano wpływ nadmiaru stechiometrycznego reagentów na wzrost wydajności redukcji Pd i Pt z reekstraktów. W tym celu, zgodnie z powyższymi badaniami wpływu pH, odmierzone objętości roztworów doprowadzono do pH ~ 2 - 3, a następnie do każdej z próbek wprowadzono pył cynkowy w ilościach odpowiadających stosunkowi stechiometrycznemu oraz jego 2-, 3-, 4- oraz 5-krotnemu nadmiarowi. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów przedstawiono poniżej (**tab. 68-69; wyk. 80. - 81.**).

Tabela 68 - Wyniki badań wpływu stechiometrycznego nadmiaru Zn na wydajność cementacji Pd i Cu

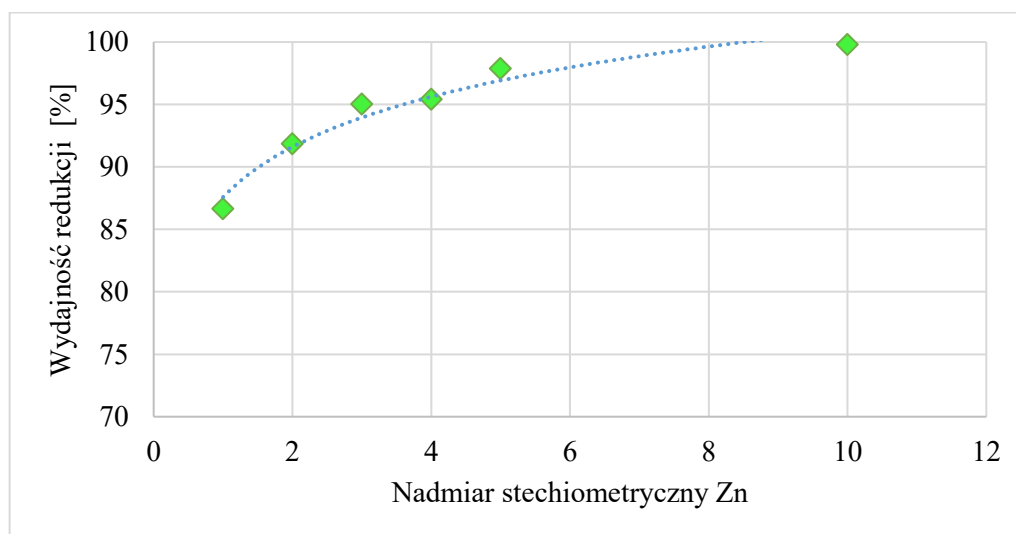
Nadmiar stech.	Masa Pd w próbce [mg]	Masa Cu w próbce [mg]	Masa otrzymanego osadu [mg]	Zawartość Pd w osadzie [%]	Zawartość Cu w osadzie [%]	Wydajność wytrącania Pd [%]	Wydajność wytrącania Cu [%]
-	43,0	105,0	116,7	31,9	36,1	86,6	41,3
2			207,9	19,0	19,0	91,8	37,6
3			201,5	20,3	19,0	95,0	37,7
4			308,0	13,3	33,0	95,4	> 99,9
5			280,3	15,5	37,4	97,9	> 99,9
10			337,1	12,7	31,1	99,8	> 99,9

* objętość roztworu pobrana do badań – 50 cm³

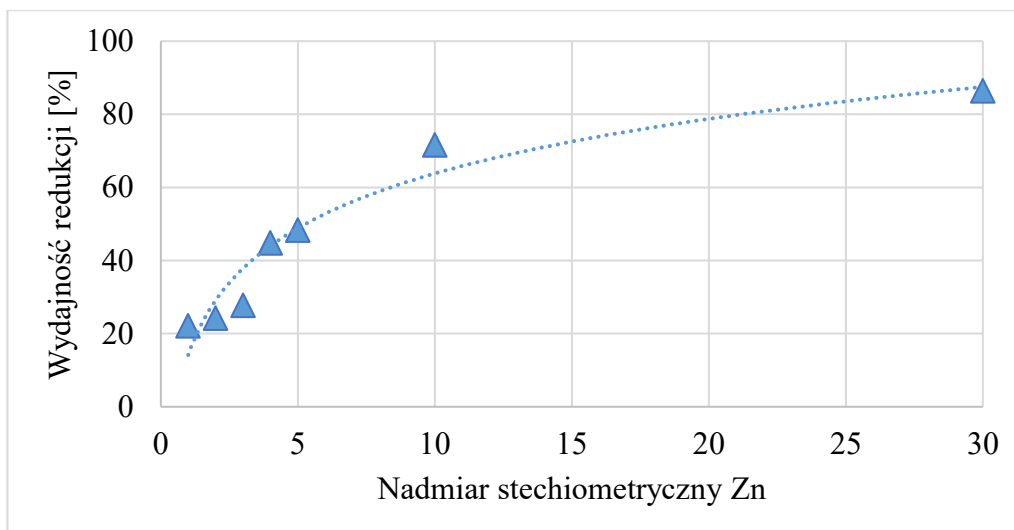
Tabela 69 - Wyniki badań wpływu stechiometrycznego nadmiaru Zn na wydajność cementacji Pt

Nadmiar stech.	Masa Pt w próbce [mg]	Masa otrzymanego osadu [mg]	Zawartość Pt w osadzie [%]	Wydajność wytrącania Pt [%]
-	106,5	331,0	7,1	22,1
2		512,8	5,6	24,3
3		577,3	5,1	27,7
4		837,5	5,7	44,8
5		968,5	5,3	48,3
10		1440,5	5,3	71,6
30		3839,0	2,4	86,4

* objętość roztworu pobrana do badań – 50 cm³



Wykres 80 - Wpływ nadmiaru stechiometrycznego Zn na wydajność cementacji Pt



Wykres 81 - Wpływ nadmiaru stechiometrycznego Zn na wydajność cementacji Pt

Zgodnie z przedstawionymi wynikami (**tab. 68., wyk. 80.**), wraz ze wzrostem nadmiaru stechiometrycznego Zn:Pt wydajność redukcji palladu wzrasta niemal liniowo. Najwyższą wydajność, bliską ilościowej, osiągnięto przy zastosowaniu 10-krotnego nadmiaru pyłu cynkowego, co skutkowało wydajnością przekraczającą 99%. Po przekroczeniu 4-krotnego nadmiaru pyłu cynkowego w stosunku do ilości stechiometrycznej, niemal ilościowo współstrącała się również miedź, co prowadziło do pogorszenia ilościowego udziału palladu w uzyskiwanych osadach.

W przypadku platyny ponownie uzyskano znacznie niższe wydajności redukcji przy zastosowaniu tych samych nadmiarów stechiometrycznych, co w przypadku palladu. Zgodnie z otrzymanymi wynikami, aby osiągnąć satysfakcjonujące rezultaty, należałoby zastosować ponad 30-krotny nadmiar cynku w stosunku do ilości stechiometrycznej (**tab.69., wyk. 81.**).

6.2.2.2. Redukcja z zastosowaniem 40% roztworu wodzianu hydrazyny

a) Wpływ pH roztworu wyjściowego

Podobnie jak w przypadku badań z wykorzystaniem pyłu cynkowego, pierwszym etapem tej części pracy było sprawdzenie wpływu pH roztworów wyjściowych na wydajność redukcji Pd i Cu oraz Pt. Odczyn kwasowo-zasadowy próbek ponownie regulowano poprzez dodatek roztworu amoniaku lub kwasu solnego. Po ustaleniu wybranego pH do każdej próbki dozowano po 3 cm³ 40% roztworu wodzianu hydrazyny. Próbki mieszano przez 2 godziny, a następnie pozostawiano do następnego dnia. Jako

materiał wyjściowy wykorzystano roztwór zawierający 1,96 g/dm³ Pd i 1,05 g/dm³ Cu oraz roztwór zawierający 1,23 g/dm³ Pt. Badania prowadzono dla zakresu pH 7 - 13. Wyniki otrzymane w tej próbie zestawiono poniżej w formie **tabel 70. i 71.** oraz **wykresów 82. i 83.**

Tabela 70 - Wyniki wpływu pH na wydajność redukcji Pd i Cu 40% roztworem wodzianu hydrazyny

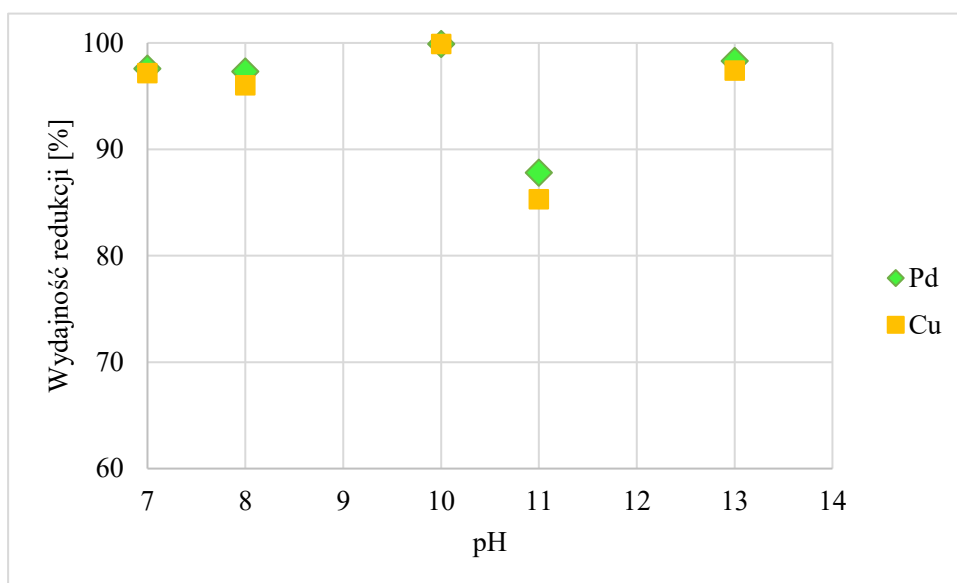
pH	Masa Pd w próbce [mg]	Masa Cu w próbce [mg]	Masa otrzymanego osadu [mg]	Zawartość Pd w osadzie [%]	Zawartość Cu w osadzie [%]	Wydajność wytrącania Pd [%]	Wydajność wytrącania Cu [%]
7	98,0	52,5	193,2	7,7	26,4	97,6	97,2
8			218,2	30,3	23,1	97,3	96,0
10			208,3	19,0	25,2	99,9	99,9
11			135,7	15,8	33,0	87,8	85,3
13			179,4	17,5	28,5	98,3	97,4

* objętość roztworu pobrana do badań – 50 cm³

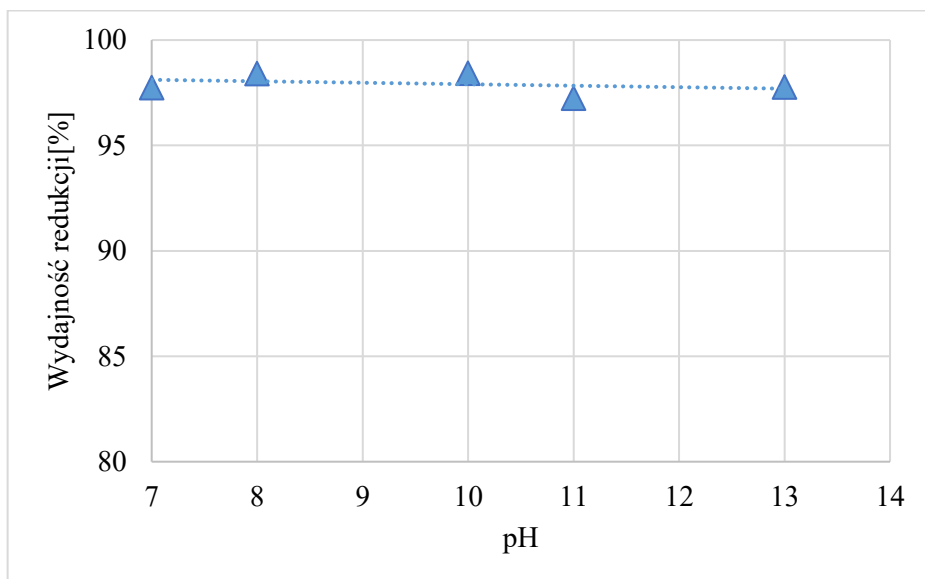
Tabela 71 - Wyniki wpływu pH na wydajność redukcji Pt 40% roztworem wodzianu hydrazyny

pH	Masa Pt w próbce [mg]	Masa otrzymanego osadu [mg]	Zawartość Pd w osadzie [%]	Wydajność [%]
7	61,5	273,9	21,9	97,7
8		245,1	24,7	98,4
10		263,8	23,0	98,4
11		201,3	29,7	97,2
13		185,5	32,4	97,8

* objętość roztworu pobrana do badań – 50 cm³

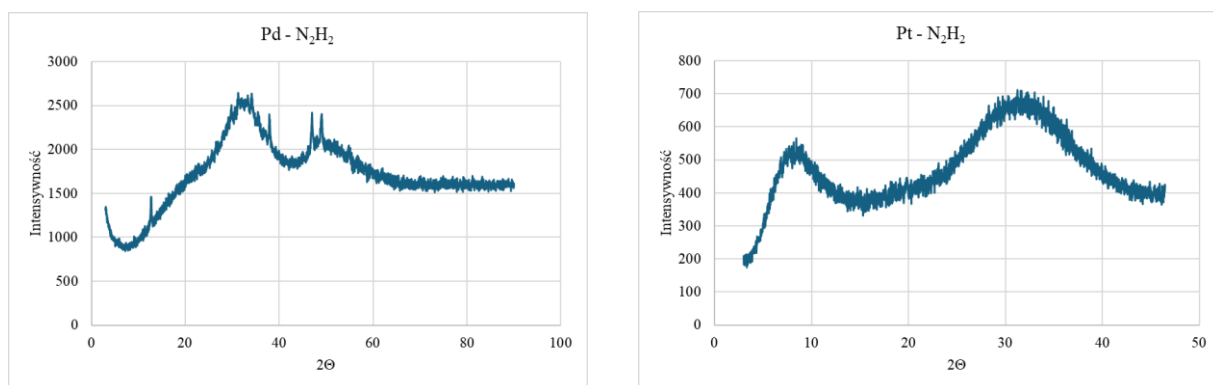


Wykres 82 - Wpływ pH na wydajność redukcji Pd i Cu wodzianem hydrazyny



Wykres 83 - Wpływ pH na wydajność redukcji Pt wodzianem hydrazyny

Otrzymane wyniki wskazują, że wodzian hydrazyny skutecznie redukuje oba platynowce w całym zbadanym zakresie pH. Należy jednak zauważyć, że redukcja palladu nie zachodzi selektywnie, ponieważ miedź w równym stopniu strąca się niemal ilościowo w całym badanym zakresie. W przypadku obu roztworów większość wyników przekraczała 97% wydajności redukcji, a zmiany pH roztworu wyjściowego nie miały istotnego wpływu na wydajność redukcji obu platynowców. Warto jednak podkreślić, że czas redukcji był zdecydowanie dłuższy w porównaniu do prób przeprowadzonych z zastosowaniem pyłu cynkowego. Po 2 godzinach mieszania obserwowano jedynie ciemnienie roztworu. Dodatkowo, forma otrzymywanych osadów sugeruje, że platynowce redukowane są do postaci amorficznej, co zostało potwierdzone poprzez przeprowadzenie analizy rentgenostrukturalnej XRD (wyk. 84.).



Wykres 84 - Analiza rentgenostrukturalna otrzymanych osadów

b) Wpływ stosunku objętości reduktora do reekstraktu

Następny etap pracy obejmował zbadanie wpływu objętości wprowadzanego reduktora na wydajność redukcji obu platynowców. Zgodnie z opisaną metodyką, do próbek o objętościach 30 cm³ dozowano po 0,5; 1; 3 i 5 cm³ roztworu wodzianu hydrazyny. Ze względu na stwierdzony w poprzednim punkcie badań brak znaczącego wpływu pH roztworu na wydajność redukcji, przeciwnie do badań z zastosowaniem pyłu cynkowego, etap ustalania pH roztworu przed redukcją pominięto.

Podobnie jak w poprzednich próbach, próbki intensywnie mieszano przez 2 godziny, a następnie pozostawiano na kolejne 24 godziny, celem całkowitego wytrącenia się osadu. Otrzymane wyniki zestawiono poniżej (tabela 72. i 73., wykres 85. i 86.).

Tabela 72 - Wyniki badań wpływu objętości dodawanej hydrazyny na wydajność redukcji Pd i Cu

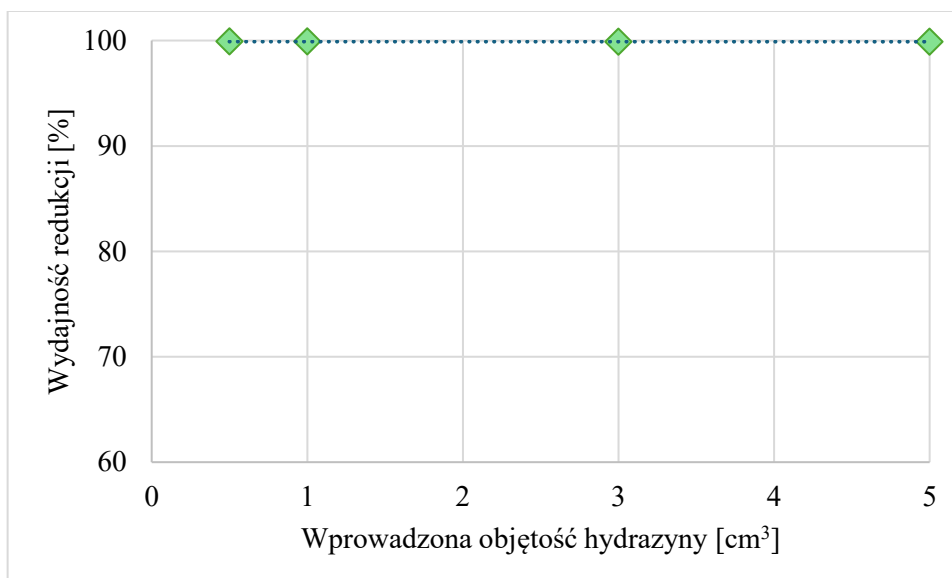
Stosunek objętości $V_H:V_R$	Masa Pd w próbce [mg]	Masa Cu w próbce [mg]	Masa otrzymanego osadu [mg]	Zawartość Pd w osadzie [%]	Zawartość Cu w osadzie [%]	Wydajność wytrącania Pd [%]	Wydajność wytrącania Cu [%]
1/60	58,8	31,5	410,1	14,3	7,7	> 99,9	> 99,9
1/30			525,5	11,1	6,0	> 99,9	> 99,9
1/10			289,1	20,3	10,9	> 99,9	> 99,9
1/6			310,5	18,9	10,1	> 99,9	> 99,9

* objętość roztworu pobrana do badań – 30 cm³

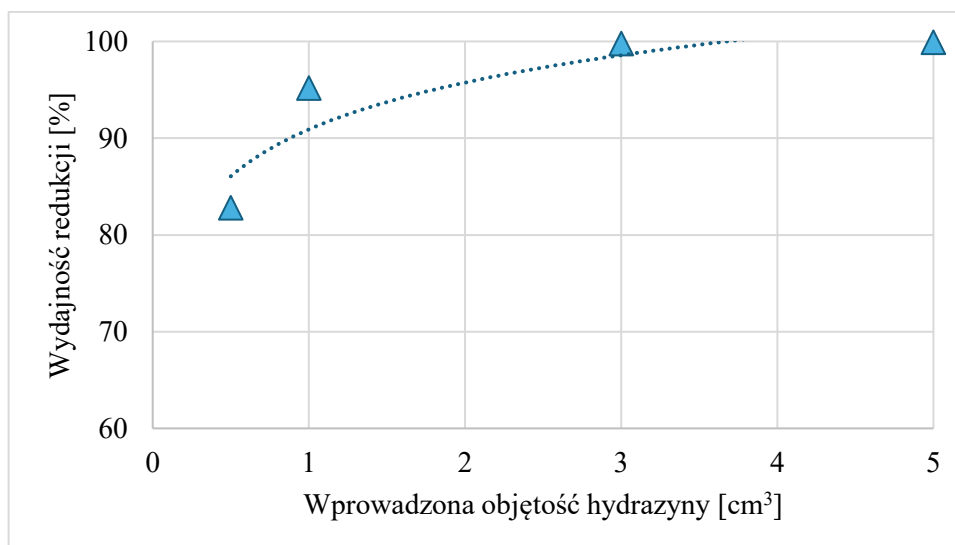
Tabela 73 - Wyniki badań wpływu objętości dodawanej hydrazyny na wydajność redukcji Pt

Stosunek objętości $V_H:V_R$	Masa Pt w próbce [mg]	Masa otrzymanego osadu [mg]	Zawartość Pt w osadzie [%]	Wydajność wytrącania Pt [%]
1/60	36,9	544,3	5,6	82,8
1/30		384,4	9,1	95,2
1/10		316,0	11,7	99,8
1/6		261,0	14,1	99,9

* objętość roztworu pobrana do badań – 30 cm³



Wykres 85 - Wpływ objętości wprowadzanej hydrazyny na wydajność redukcji Pd



Wykres 86 - Wpływ objętości wprowadzanej hydrazyny na wydajność redukcji Pt

6.2.3. Wydzielanie Pt z roztworu kwasu azotowego(V)

6.2.3.1. Redukcja z zastosowaniem pyłu cynkowego

W przypadku poprzedniej części badań, jako skuteczny reekstrahent platyny z 10% (v/v) roztworu trioktyloaminy w toluenie, wytypowano dwukrotnie rozcieńczony roztwór 65% kwasu azotowego(V). Zawartość platyny w tak otrzymanym roztworze, kierowanym do badań redukcji wynosiła $4,3 \text{ g/dm}^3$. Do badań wstępnych pobrano 40 cm^3 reekstraktu o pH_0 równym 0,32, do którego stopniowo wprowadzano pył cynkowy, obserwując jednocześnie zmiany pH za pomocą pH-metru. Proces prowadzono do momentu całkowitego odbarwienia roztworu. Końcowy odczyn kwasowo-zasadowy roztworu nad osadem wynosił 5,10. W trakcie badania do roztworu wprowadzono łącznie 5,2 g Zn, co stanowiło około 30-krotny nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznej. Otrzymany osad oddzielono metodą filtracji próżniowej, wysuszono i zważono. W efekcie otrzymano 2,14 g osadu o zawartości 9,10% Pt i 1,75% Fe. Analiza przesącza po filtracji osadu wykazała, że w roztworze nadal znajduje się $1,37 \text{ g/dm}^3$ Pt, co oznacza, że wprowadzona ilość czynnika cementującego jest niewystarczająca, a wydajność całego procesu wyniosła zaledwie 48%. Z tego względu, podobnie jak we wcześniejszych doświadczeniach, sprawdzono wpływ nadmiaru stechiometrycznego cynku na masę platyny obecnej w próbce oraz obserwowano postęp redukcji. (**tab.74., wyk. 87.**).

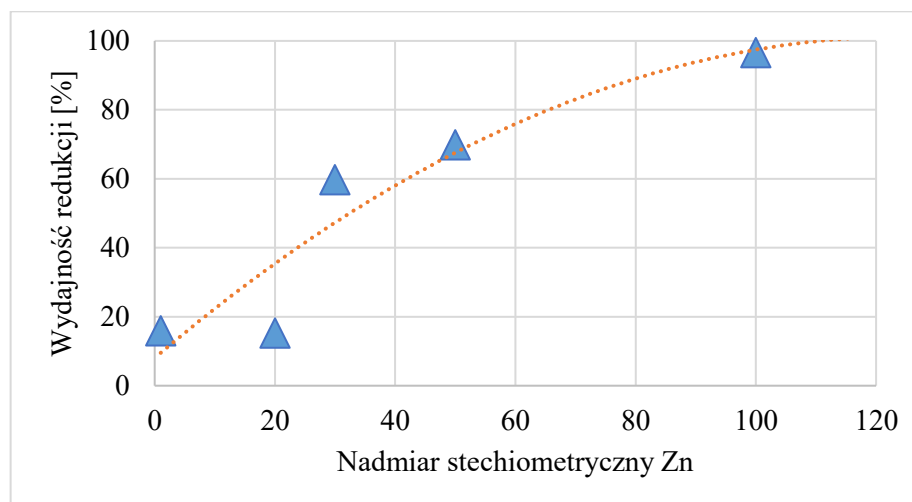
a) Wpływ nadmiaru reduktora

Badania mające na celu oszacowanie optymalnej ilości pyłu cynkowego, niezbędnej do zredukowania platyny z zadowalającą wydajnością, przeprowadzono analogicznie, jak w przypadku badań z użyciem 2 M roztworów tiomocznika. Z uwagi na wynik przeprowadzonej próby wstępnej, ustalone nadmiary stechiometryczne wprowadzanego reduktora były wyższe niż w przypadku poprzednio prowadzonych badań. Dodatkowo, ze względu na stosunkowo wysokie zużycie pyłu cynkowego, zdecydowano również o zmniejszeniu objętości próbek kierowanych do badań. Wyniki otrzymane w ramach tego doświadczenia przedstawiono w poniższej **tabeli 74.** oraz na **wykresie punktowym 87.**

Tabela 74 - Wyniki wpływu nadmiaru stechiometrycznego Zn na wydajność cementacji Pt z roztworu kwasu azotowego(V)

Nadmiar stech.	Masa Pt w próbce [mg]	Masa otrzymanego osadu [mg]	Zawartość Pt w osadzie [%]	Wydajność wytrącania Pt [%]
1	87,8	1007,5	1,4	15,9
20		984,6	1,4	15,3
30		997,4	5,3	59,7
50		1024,6	6,0	69,8
100		1334,2	6,4	96,6

* objętość roztworu pobrana do badań – 20 cm³

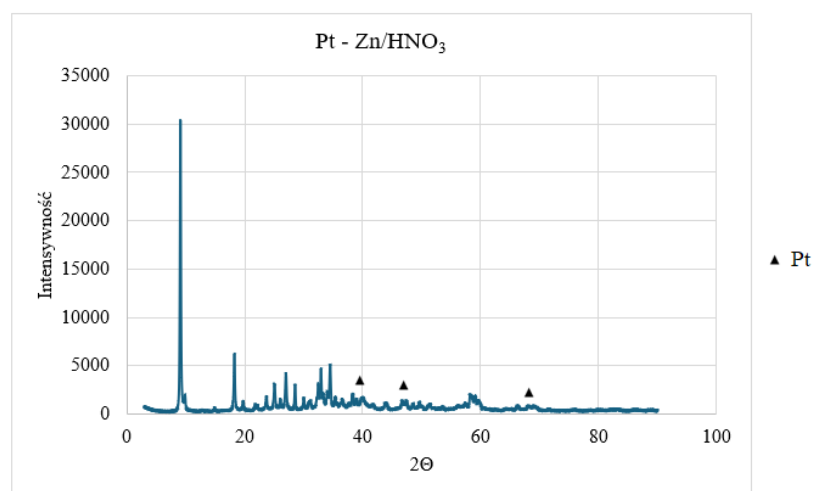


Wykres 87 - Wpływ nadmiaru stechiometrycznego Zn na wydajność cementacji Pt z roztworu kwasu azotowego(V)

Z przytoczonych powyżej danych wynika, że do wydzielenia platyny z reekstraktu z wydajnością powyżej 90% konieczne jest zastosowanie bardzo wysokich nadmiarów stechiometrycznych reduktora, tj. > 100. Dla porównania, w przypadku roztworów tiomocznika, opisanych w podrozdziale 6.2.2., wymagane nadmiary były znacznie niższe; na przykład, już 30-krotny nadmiar skutkowało osiągnięciem wydajności przekraczającej 86%. W omawianych warunkach procesu redukcji, zwiększone zużycie pyłu cynkowego związane jest z neutralizacją kwasu azotowego(V).

Zastosowanie tak dużej ilości reduktora może być problematyczne w przypadku bardziej stężonych roztworów oraz większych objętości próbki. Ponadto, uzyskiwane

produkty stanowią koncentrat cynkowo-platynowy, który zawiera również pewne ilości żelaza. Dlatego aby otrzymać czystą metaliczną platynę, konieczne jest zastosowanie dodatkowego etapu roztwarzania metali towarzyszących. Mimo to, osad platyny uzyskany w wyniku cementacji, a następnie przemywany rozcieńczonym kwasem solnym na gorąco, charakteryzował się pożądaną postacią metaliczną oraz nanokrystaliczną strukturą, co zostało potwierdzone za pomocą analizy rentgenowskiej XRD (**wyk. 88.**). Co istotne, oprócz Pt nie wykryto innych metali obecnych w otrzymanym osadzie.



Wykres 88 - Dyfraktogram XRD osadu Pt po redukcji pyłem Zn z roztworu HNO₃

6.2.4. Wydzielanie Rh z rafinatu po ekstrakcji Pd i Pt

Rafinaty otrzymane w trakcie badań ekstrakcji Pd oraz Pt połączono, otrzymując roztwór zawierający $0,27 \text{ g/dm}^3$ rodu. Badania wytwarzania koncentratów Rh prowadzono z wykorzystaniem tych samych reduktorów oraz metodyki, co w przypadku redukcji Pd i Pt. Dodatkowo sprawdzono możliwość ciśnieniowej redukcji Rh w autoklawie.

6.2.4.1. Redukcja z zastosowaniem pyłu cynkowego

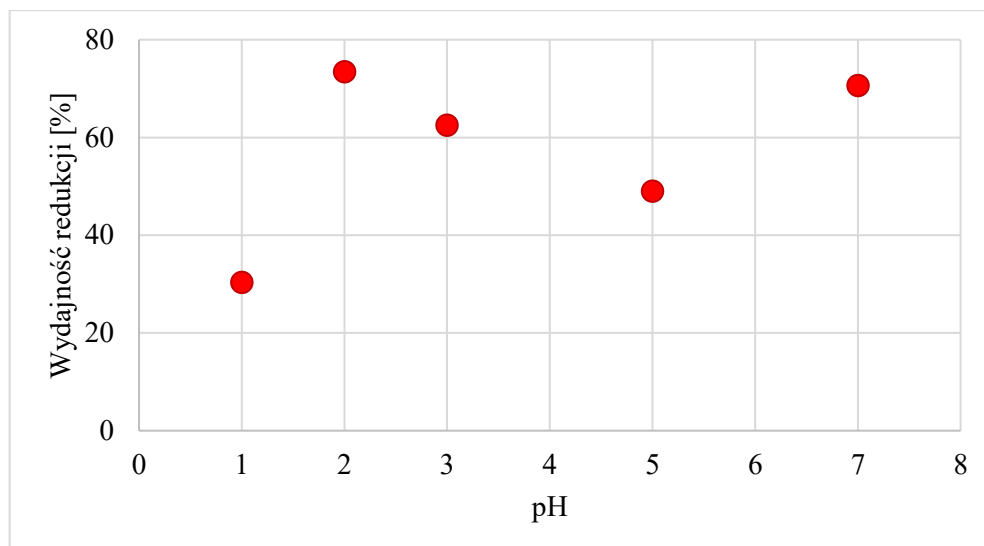
a) Wpływ pH roztworu wyjściowego

Badania wpływu odczynu kwasowo-zasadowego rafinatu na wydajność cementacji Rh prowadzono w zakresie pH od 0 do 7, ustalając założone pH za pomocą roztworów amoniaku i kwasu chlorowodorowego. Początkowe pH roztworu wyjściowego wynosiło 0,59. Do odmierzonej objętości roztworu o odpowiednim pH wprowadzano pył cynkowy w ilości odpowiadającej dwukrotnemu nadmiarowi stechiometrycznemu. Całość intensywnie mieszano do momentu ustania objawów reakcji, a następnie oddzielano otrzymane osady poprzez filtrację. Wyniki uzyskane w trakcie tych badań zestawiono poniżej (tab. 75., wyk. 89.).

Tabela 75 - Wyniki badań wpływu pH na wydajność cementacji Rh

pH	Masa Rh w próbce [mg]	Masa otrzymanego osadu [mg]	Zawartość Rh w osadzie [%]	Wydajność wytrącania Rh [%]
0	13,5	-	-	-
1		19,7	20,8	30,3
2		110,7	8,9	73,5
3		92,0	9,2	62,5
5		91,8	7,2	49,0
7		107,3	8,9	70,7

* objętość roztworu pobrana do badań – 50 cm^3

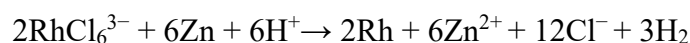


Wykres 89 - Wpływ pH na wydajność cementacji Rh

Wyniki uzyskane w tej części pracy wskazują, że najlepsze rezultaty redukcji Rh osiągnięto przy pH równym 2 oraz 7, gdzie uzyskano odpowiednio ponad 73% i ponad 70% wydajności. Otrzymane wartości sugerują, że wprowadzona ilość pyłu cynkowego była niewystarczająca do całkowitego wytrącenia tego platynowca z rafinatu – w żadnej z przeprowadzonych prób nie uzyskano wydajności powyżej 90%. Dodatkowo, w przypadku próbki o pH równym 0 nie zaobserwowano wytrąconego osadu; analiza roztworu po redukcji również nie wykazała zmiany stężenia rodu w otrzymanym roztworze.

b) Wpływ nadmiaru reduktora

Kolejne eksperymenty, dotyczące wpływu nadmiaru stechiometrycznego, przeprowadzono w zakresie 30 - 150 nadmiaru, obliczonego w stosunku do ilości stechiometrycznej, zgodnie z poniższą reakcją [125].

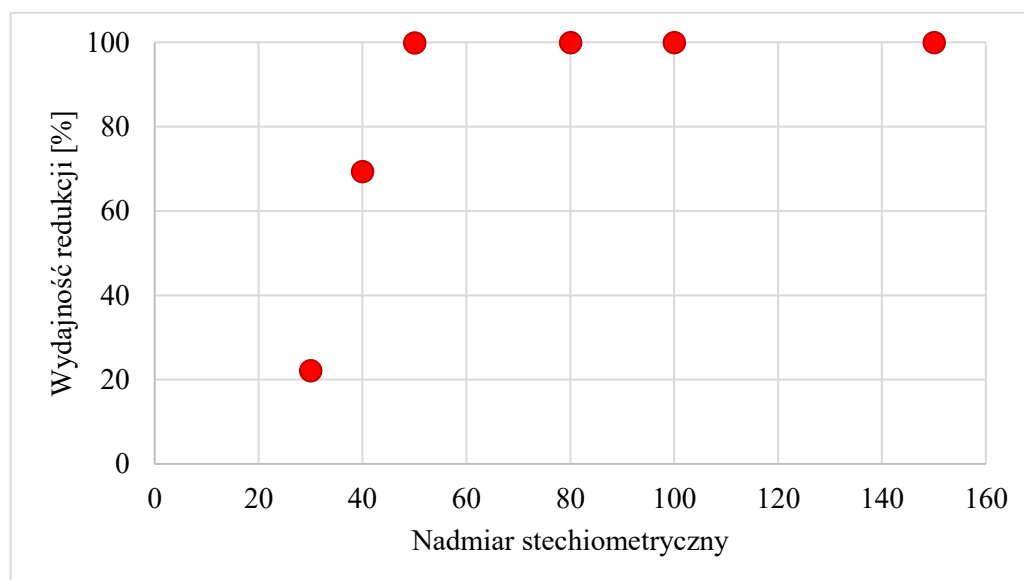


Podobnie jak w poprzednich próbach, do roztworu wyjściowego (tym razem bez zmiany pH) wprowadzono ustalone ilości pyłu cynkowego. Próbki intensywnie mieszano, a po ustaniu reakcji otrzymane osady odfiltrowywano, przemywano wodą destylowaną i suszono w suszarce laboratoryjnej. Wyniki uzyskane w tych eksperymentach zestawiono w **tabeli 76.** oraz na **wykresie 90.**

Tabela 76 - Wyniki badań wpływu nadmiaru stechiometrycznego Zn na wydajność cementacji Rh

Nadmiar stech.	Masa Rh w próbce [mg]	Masa otrzymanego osadu [mg]	Zawartość Rh w osadzie [%]	Wydajność wytrącania Rh [%]
30	13,5	46,2	5,9	22,1
40		338,1	2,8	69,3
50		625,5	2,2	99,9
80		1477,9	0,9	99,9
100		2059,5	0,7	99,9
150		3,465,5	0,4	99,9

* objętość roztworu pobrana do badań – 50 cm³



Wykres 90 - Wpływ nadmiaru stechiometrycznego Zn na wydajność cementacji Rh

Zgodnie z przytoczonymi wynikami eksperymentalnymi, 50-krotny nadmiar cynku jest wystarczający do ilościowego wydzielenia rodu z rafinatu, bez zmiany pH. Dla tej próbki oraz przy wyższych masach wprowadzanego Zn zaobserwowano wyraźne odbarwienie roztworu nad osadem. Ponadto w otrzymanym osadzie rod stanowił 2,2%, przy czym resztę masy osadu stanowiła miedź, nieprzereagowany cynk oraz nieszlachetne metale bazowe, które były obecne w roztworze wyjściowym.

6.2.4.2. Redukcja z zastosowaniem 40% roztworu wodzianu hydrazyny

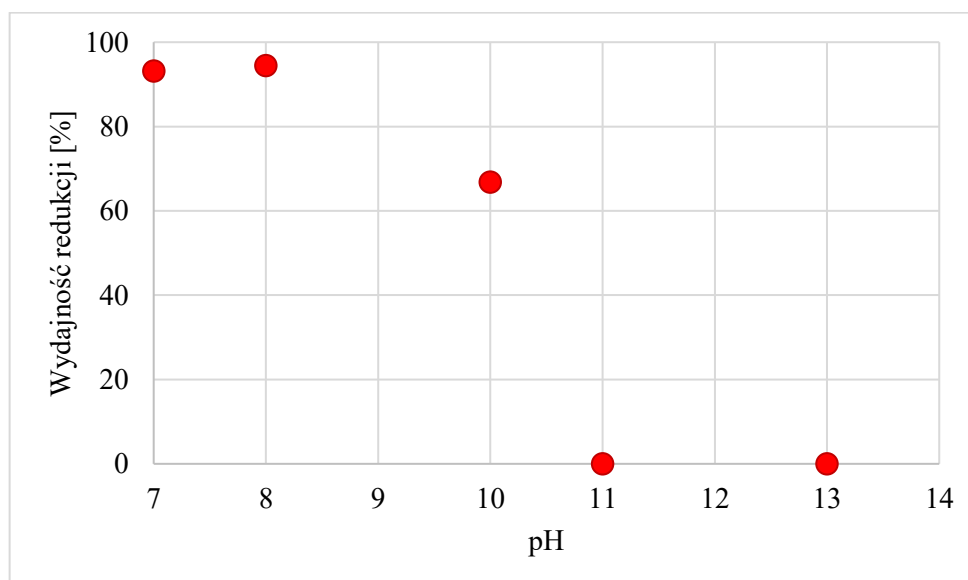
a) Wpływ pH roztworu wyjściowego

Badania prowadzono podnosząc pH rafinatu do ustalonych wartości w zakresie 7 - 13, mierzonych za pomocą pH-metru. Następnie do każdej z próbek wprowadzono 40% roztwór wodzianu hydrazyny w ilości odpowiadającej stosunkowi objętościowemu hydrazyny do próbki równym 1/10. Całość intensywnie mieszano przez 2 h, a następnie pozostawiano na 48 h do całkowitego wytrącenia się osadu.

Tabela 77 - Wyniki badań wpływu pH rafinatu na wydajność redukcji Rh

pH	Objętość roztworu [cm ³]	Masa Rh w próbce [mg]	Masa otrzymanego osadu [mg]	Zawartość Rh w osadzie [%]	Wydajność wytrącania Rh [%]
7	30	11,07	578,0	1,78	93,2
8			480,0	2,18	94,5
10			327,2	2,26	66,8
11			-	-	-
13			-	-	-

* objętość roztworu pobrana do badań – 50 cm³



Wykres 91 - Wpływ pH na wydajność redukcji Rh

Otrzymane wyniki (**tabela 77.**, **wykres 91.**) sugerują, że redukcja rodu powinna być prowadzona po zneutralizowaniu kwaśnego pH rafinatu do wartości 7 - 8. W przypadku

próbki o pH równym 10 wydajność redukcji spadła z ponad 90% do 66%. Ponadto, w roztworach o wyższym pH nie doszło do wytrącenia osadu; zamiast tego zaobserwowano jedynie zmętnienie oraz zmianę zabarwienia roztworu. Frakcja stała, która przyczyniła się do zmiany klarowności roztworu była bardzo drobna; „przechodziła” zarówno przez twardy sączek, jak i sączek z włókna szklanego; z tego względu wydajność redukcji w próbkach o $\text{pH} \geq 11$ przyjęto jako 0.

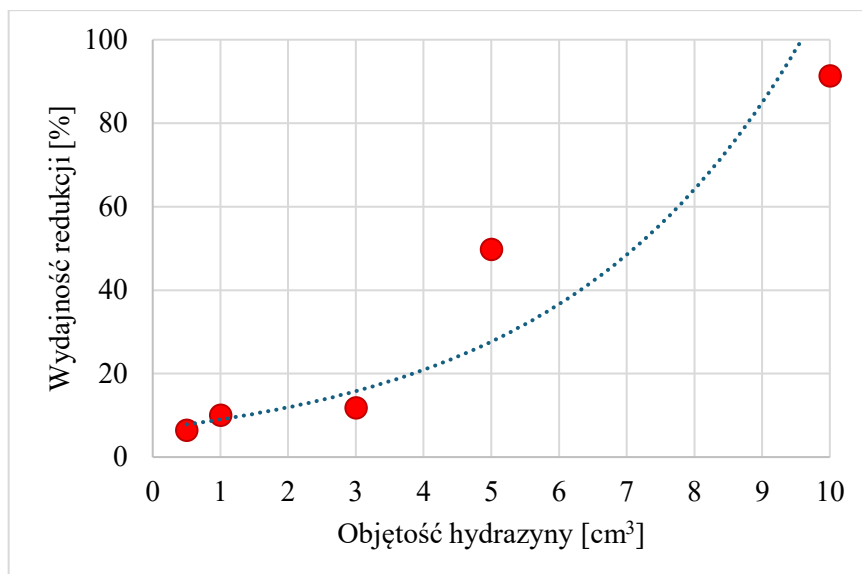
b) Wpływ stosunku objętości reduktora do reekstraktu

Mając na uwadze powyższe trudności, w kolejnym badaniu postanowiono sprawdzić wpływ objętości dodatku roztworu wodzianu hydrazyny, bez korekty pH. W tym celu podobnie jak we wcześniejszych badaniach, założone objętości dozowano za pomocą pipety automatycznej i po przekroczeniu odpowiedniego czasu mieszania, próbki pozostawiono na 48h.

Tabela 78 - Wyniki badań wpływu objętości dodawanej hydrazyny na redukcję Rh

Stosunek objętości $V_H:V_R$	Masa Rh w próbce [mg]	Masa otrzymanego osadu [mg]	Zawartość Rh w osadzie [%]	Wydajność wytrącania Rh [%]
1/60	11,07	5,8	12,2	6,4
1/30		12,6	8,8	10,1
1/10		30,8	4,4	11,8
1/6		220,8	2,5	49,8
1/3		512,0	2,0	91,3

* objętość roztworu pobrana do badań – 30 cm^3



Wykres 92 - Wpływ objętości hydrazyny na wydajność redukcji Rh

Założone objętości dodawanej hydrazyny dla większości próbek okazały się niewystarczające, co skutkowało uzyskaniem jedynie niewielkich ilości osadów oraz niską wydajnością wytrącania (tabela 14, rysunek 22). Przy stosunku objętościowym hydrazyny do objętości próbki wynoszącym 1/6 wydajność wyniosła znacznie poniżej 50%. Wyniki te sugerują, że aby osiągnąć satysfakcjonujące rezultaty, przed przystąpieniem do wytrącania należy zneutralizować kwaśne środowisko do pH bliskiego obojętnemu – na przykład przy użyciu amoniaku, jak miało to miejsce w poprzedniej próbie – a następnie stopniowo wprowadzać wodzian hydrazyny w ilości 1/10 objętości próbki lub odpowiednio większej.

6.2.4.3. Redukcja ciśnieniowa

Roztwór o stężeniu rodu $0,37 \text{ g/dm}^3$, wykorzystany we wcześniejszych próbach, posłużył również do zbadania efektywności redukcji w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury, zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 6.1.3.

Próbie prowadzono z zastosowaniem zautomatyzowanego autoklawu ciśnieniowego, w czasie 6 godzin oraz pod ciśnieniem około 20 bar.

Ogólny przebieg redukcji został przedstawiony w formie poniższej **tabeli 79**.

Tabela 79 - Przebieg i warunki redukcji Rh w autoklawie

Czas procesu [min]	Temperatura [°C]	Ciśnienie [bar]	Uwagi dodatkowe
-	25	-	Ogrzewanie układu do 150°C
70	170	6,8	Rozpoczęcie dozowania gazu N ₂ + H ₂
100	182,8	14,1	-
150	186,0	18,6	-
190	186,5	19,1	-
250	186,2	20,3	Wyłączenie ogrzewania reaktora
260	160,0	15,0	Dozowanie gazu do 20 bar
290	135,0	17,0	Dozowanie gazu do 20 bar
360	73,0	-	Obniżenie ciśnienia i zakończenie procesu

W przeprowadzonym doświadczeniu otrzymano niewielką ilość czarno-srebrzystego osadu o masie 3,08 i zawartości rodu 6,01%. Oznaczona zawartość rodu w przesączu wynosiła 0,1 mg/dm³, a wyliczona wydajność całego procesu redukcji Rh 99,96%.

6.2.5. Wytwarzanie czystego Pd(NH₃)₂Cl₂ z roztworu amoniakalnego

Roztwory amoniakalne otrzymane w wyniku reekstrakcji Pd z siarczku dioktylu połączono uzyskując roztwór o stężeniu Pd równym 3,50 g/dm³. Ze względu na wcześniej wspomnianą współekstrakcję miedzi reekstrakt zawierał również stosunkowo wysokie stężenie tego metalu (na poziomie ~ 1,5 g/dm³).

Celem otrzymania czystego związku palladu, posłużono się metodą opracowaną przez Centrum Hydroelektrometalurgii Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwicach, w ramach wcześniej prowadzonych, licznych projektów badawczych nad odzyskiem i rafinacją metali szlachetnych. Opis wspomnianej metody przedstawiono w punkcie 6.1.3.

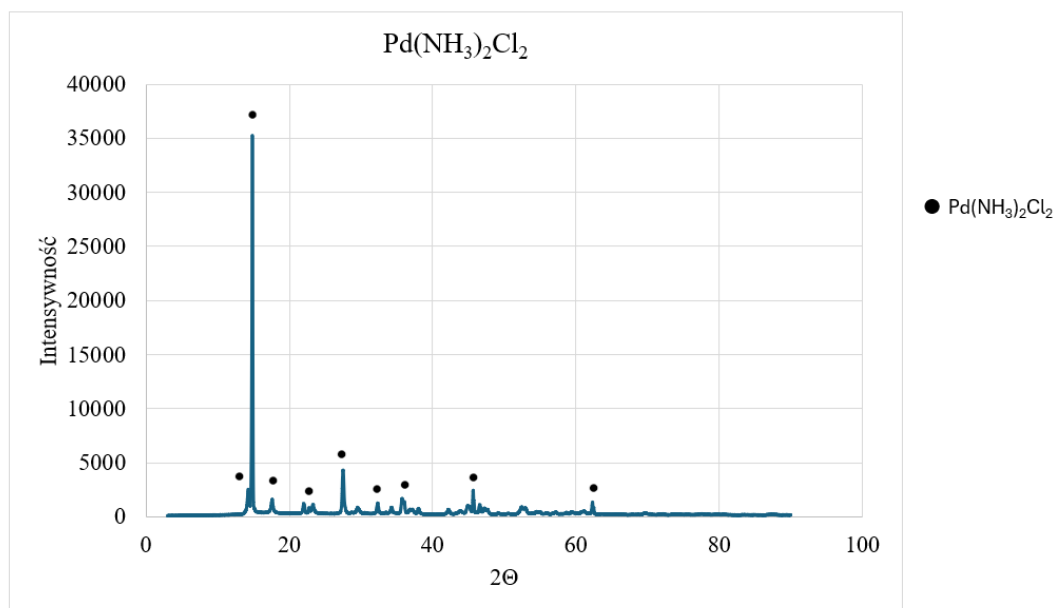
Zgodnie z opisaną metodyką, w badaniach wykorzystano 500 cm³ roztworu, który stopniowo zakwaszano do pH bliskiego 2 z użyciem stężonego kwasu chlorowodorowego. W miarę dodawania kwasu solnego zabarwienie roztworu zmieniło się z granatowego na żółte; zaobserwowano również pojawienie

się żółto-pomarańczowego osadu. Osad pozostawiono w zlewce na całą noc, a następnie oddzielono poprzez filtrację próżniową, otrzymując w efekcie 3,22 g suchego osadu. Następnego dnia osad razem z sączkiem przeniesiono do zlewki i zalano 25% wodnym roztworem amoniaku. Otrzymany bezbarwny roztwór filtrowano, celem usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń, po czym ponownie zakwaszono kwasem solnym do uzyskania $\text{pH} \sim 2$ i wytrącenia $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (rys.15.). Opisaną procedurę rafinacji powtórzono jeszcze 2-krotnie, otrzymując w efekcie 3,21 g osadu zawierającego Pd. Analiza rentgenostrukturalna potwierdziła otrzymanie oczekiwanego związku (wyk. 93.). Co więcej, wyniki analizy pólnościowej wskazują na brak innych zanieczyszczeń metalicznych w otrzymanym osadzie. Wydajność całego procesu wyniosła 90,5%.

Roztwory pozostałe po filtracji połączono i zatężono, a następnie, po wstępnym zakwaszeniu, poddano redukcji pyłem cynkowym, celem maksymalnego odzysku Pd.



Rysunek 15 - Osad $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$



Wykres 93 - Dyfraktogram XRD otrzymanego osadu

6.3. Dyskusja wyników otrzymywania produktów końcowych platynowców

W trzeciej części niniejszej pracy sprawdzono możliwość wydzielenia Pd, Pt i Rh z roztworów otrzymywanych w wyniku reekstrakcji Pd i Pt oraz z rafinatu po ekstrakcji Pd i Pt. Jako materiały badawcze wykorzystano reekstrakty, otrzymane w trakcie realizacji poprzednich części pracy doktorskiej, takie jak:

- roztwory tiomocznika zawierające Pd bądź Pt, otrzymane podczas reekstrakcji Pd z Mextral 63H oraz Cyphos IL 101 oraz Pt z Aliquat 336;
- roztwór kwasu azotowego(V) zawierający Pt, uzyskany w wyniku reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy;
- amoniakalny roztwór otrzymany podczas reekstrakcji Pd z siarczku dioktylu.

Jako reduktory do badań wykorzystano powszechnie stosowane czynniki redukujące, tj. pył cynkowy oraz 40% roztwór wodzianu hydrazyny.

Główna część badań koncentrowała się na zbadaniu wpływu wybranych parametrów, takich jak pH roztworu wyjściowego, stosunek stechiometryczny czy – w przypadku wodzianu hydrazyny – stosunek objętości reagentów, na efektywność redukcji badanych platynowców.

Analiza otrzymanych danych eksperymentalnych jednoznacznie potwierdziła wysoką skuteczność obu reduktorów do wydzielania PGM z wodnych roztworów po reekstrakcji platynowców.

Stwierdzono, że zarówno pył cynkowy, jak i wodzian hydrazyny pozwalają na odzysk powyżej 90% wszystkich badanych platynowców, przy czym w przypadku cementacji PGM pyłem cynkowym, platynowce redukują się do postaci nanokrystalicznych metali; zaś w przypadku 40% roztworu wodzianu hydrazyny otrzymywany jest amorficzny osad, w którym główną część masy stanowią metaliczne pochodne tiomocznika.

Najlepsze wyniki otrzymano podczas redukcji palladu z reekstraktów, gdzie do wytrącenia ponad 99% Pd wymagane było relatywnie niskie zużycie reduktorów w porównaniu z pozostałymi platynowcami.

Najkorzystniejsze warunki redukcji Pd (dla badanych roztworów), zapewniające niemal całkowity odzysk tego metalu, obejmowały zastosowanie pyłu cynkowego

w ilości odpowiadającej 10-krotnemu nadmiarowi stechiometrycznemu, przy pH roztworu wyjściowego utrzymywanym na poziomie 1 - 2. Dla uzyskania podobnych efektów, w przypadku roztworów tiomocznika zawierających platynę należy zastosować ponad 30-krotny nadmiar pyłu cynkowego; zaś w przypadku rafinatu Rh – minimum 50-krotny nadmiar.

Co istotne, wyznaczone parametry redukcji platyny przy użyciu pyłu cynkowego okazały się niewystarczające w przypadku roztworów kwasu azotowego(V), uzyskanych w wyniku reekstrakcji platyny z roztworów trioktyloaminy, gdzie wymagane nadmiary tego reduktora wynosiły co najmniej 100. Tak duży nadmiar pyłu cynkowego związany jest z neutralizacją wolnego kwasu azotowego(V).

Znacznie niższe zużycie czynnika redukującego w odniesieniu do wszystkich trzech platynowców zaobserwowano przy zastosowaniu 40% roztworu wodzianu hydrazyny. W tym przypadku, do uzyskania koncentratu palladu o wydajności przekraczającej 99,9% wystarczyły nawet bardzo małe objętości dodawanej hydrazyny w stosunku do objętości roztworu, co było widoczne w całym badanym zakresie.

W przypadku redukcji Pt za pomocą hydrazyny jako najkorzystniejszy stosunek objętości dodanej hydrazyny do objętości roztworu ($V_H:V_R$) wytypowano 1/10.

Najmniej korzystne wyniki w przypadku redukcji hydrazyną uzyskano podczas redukcji rodu z rafinatu po ekstrakcji, gdzie do uzyskania oczekiwanych rezultatów konieczna jest dość ścisła kontrola pH bądź zastosowanie względnie dużych objętości wodzianu hydrazyny. Dodatkową wadą zastosowania tego reduktora jest bardzo długi czas redukcji, gdyż do wytrącenia koncentratów konieczne było pozostawienie próbek na minimum 24h. Otrzymywane osady charakteryzowały się również amorficzną strukturą, co może niekorzystnie wpływać na ich dalsze przetwarzanie.

W przypadku redukcji palladu zarówno pyłem cynkowym, jak i hydrazyną, problemem była współekstrakcja miedzi podczas pierwszego etapu rozdziału PGM, tj. ekstrakcji palladu. Występowanie stosunkowo wysokich stężeń tego metalu w roztworach po reekstrakcji, prowadziło każdorazowo do uzyskiwania koncentratów Cu-Pd z roztworów tiomocznika. W trakcie badań nie udało się selektywnie rozdzielić obu tych metali, co wpływało na jakość otrzymywanych koncentratów.

Z tego względu, aby uzyskać czysty produkt, bardziej korzystne jest odzyskiwanie palladu z amoniakalnych roztworów po reekstrakcji Pd z 50% roztworu siarczku dioktylu

w toluenie. W trakcie przeprowadzonych badań udało się wytrącić $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ z wydajnością przekraczającą 90%, przy czym procentowy udział palladu i chloru w uzyskanym związku był zbliżony do składu stechiometrycznego. Przeprowadzona analiza ilościowa wykazała, iż trzykrotna rafinacja jest wystarczająca do uzyskania związku wolnego od innych zanieczyszczeń metalicznych, w szczególności miedzi. Dodatkowo, analiza rentgenostrukturalna potwierdziła uzyskanie związku o oczekiwanej strukturze krystalograficznej.

7. Podsumowanie wyników badań w aspekcie wdrożenia

Dotychczas uzyskane wyniki badań potwierdziły wysoką skuteczność wytypowanych faz organicznych, tj. roztworów siarczku dioktylu, Mextral 63H, Aliquat 336 oraz trioktyloaminy, zarówno na etapie ekstrakcji, jak i reekstrakcji platynowców, co wskazuje na ich duży potencjał aplikacyjny. Głównym celem realizowanego projektu doktorskiego było ustalenie optymalnych warunków prowadzenia procesu, zapewniających selektywny rozdział Pd, Pt oraz Rh. Z uwagi na charakterystyczne podobieństwo fizycznych i chemicznych właściwości metali należących do tej grupy oraz złożony skład badanego roztworu, etap ten stanowił największe wyzwanie opracowywanej technologii.

Wytypowane parametry reekstrakcji okazały się skuteczne zarówno dla ekstraktów o niskich stężeniach palladu i platyny, jak i bardziej stężonych, uzyskanych w wyniku wielokrotnej ekstrakcji obu platynowców. Eliminacja etapu parowania roztworów po reekstrakcji korzystnie wpływa na ograniczenie nakładów energetycznych, a także umożliwia uzyskanie wysokostężonych wodnych roztworów platynowców, gotowych do dalszych etapów wytrącania i rafinacji, co ma szczególne znaczenie w kontekście wdrożenia. Co więcej, przeprowadzenie badań z wykorzystaniem roztworu technologicznego, a nie – jak w większości tego typu prac – roztworu syntetycznego, umożliwiło wierne odwzorowanie rzeczywistych warunków przemysłowych, dzięki czemu opracowane metody mają realne szanse na skuteczne zastosowanie w praktyce.

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono, że istnieją przynajmniej dwie możliwe drogi postępowania prowadzące do selektywnego odzysku Pd, Pt i Rh z roztworu odpadowego, z wydajnością $> 95\%$. Otrzymane wyniki posłużyły do opracowania założeń oraz schematów proponowanej technologii rozdziału platynowców z badanego roztworu (**tab. 80. - 81.; rys. 16. - 17.**). Co więcej, opracowanie rozwiązania zostały objęte zgłoszeniami patentowymi o numerach P.451899 oraz P.451913.

Metoda I

Sposób postępowania, przedstawiony na **rysunku 16**, zakłada, w pierwszym etapie, selektywną ekstrakcję Pd 50% roztworem siarczku dioktylu w toluenie. Badania wykazały, że roztwory siarczku dioktylu przed skierowaniem do ekstrakcji, wymagają wstępnego przygotowania, polegającego na przemywaniu ich 10% roztworem $\text{NH}_{3\text{aq}}$, a następnie wodą. Tak przygotowane roztwory siarczku dioktylu pozwalają na selektywne wyekstrahowanie Pd względem Pt i Rh, z wydajnością przekraczającą 99%. Otrzymany **Ekstrakt I** zawierający Pd i pewne ilości Cu oraz innych metali podstawowych, poddawany jest następnie reekstrakcji z zastosowaniem 25% wodnego roztworu amoniaku. Tak otrzymany **Reekstrakt I** kierowany jest następnie do etapu wytrącania oraz rafinacji $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ pozwalającej uzyskać produkt o czystości handlowej.

Kolejny etap obejmuje ekstrakcję platyny za pomocą 10% roztworu cieczy jonowej Aliquat336 w toluenie. W trakcie badań potwierdzono, że takie stężenie ekstrahenta w fazie organicznej pozwala na niemal ilościową ekstrakcję Pt z **Rafinatu I**, z zachowaniem wysokiego współczynnika selektywności $\alpha_{\text{Pt/Rh}}$. W efekcie w **Rafinacie II** pozostaje Rh w towarzystwie innych metali nieszlachetnych. Otrzymany **Ekstrakt II** poddaje się reekstrakcji z wykorzystaniem 2 M wodnego roztworu tiomocznika, przy zachowaniu stosunku objętości faz $V_w:V_o$ równych 3:1 - 2:1 oraz czasu kontaktu minimum 10 minut. Otrzymane roztwory wodne Pt i Rh kierowane są następnie do redukcji celem otrzymania czystej Pt oraz koncentratu Rh.

W trakcie badań stwierdzono, że na II etapie rozdziału oprócz Pt ekstrahowane jest również obecne w roztworze Fe, jednak utrudnienie to może zostać łatwo zniwelowane na etapie oczyszczania i zateżniania koncentratu Pt, przez roztworzenie metali nieszlachetnych w gorącym, rozcieńczonym kwasie solnym, a następnie filtrację i przemywanie pozostałej masy osadu wodą demineralizowaną do neutralnego pH.

Rafinat II pozostały po ekstrakcji Pt kierowany jest następnie do redukcji w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury w wyniku czego uzyskiwany jest produkt końcowy w postaci koncentratu Rh.

Szczegółowe założenia i warunki prowadzenia procesu zostały zestawione w **tabeli 80**.

Metoda II

Druga z rozważanych metod przebiega według podobnego schematu, jednak jako selektywny ekstrahent Pd wykorzystuje 20% (v/v) roztwór Mextral 63H w toluenie, z kolei do ekstrakcji Pt – 10% (v/v) roztwór trioktyloaminy w toluenie.

Roztwór odpadowy zawierający Pd, Pt i Rh kierowany jest do selektywnej ekstrakcji Pd, z zachowaniem stosunku objętościowego faz Vo:Vw równego 1:1 - 1:2 oraz czasu kontaktu 3 - 5 minut. W efekcie otrzymywany jest **Ekstrakt I**, z którego Pd odzyskiwany jest poprzez reekstrakcję z zastosowaniem 2 M roztworu tiomocznika, w stosunku objętościowym Vw:Vo wynoszącym 1:1 - 2:1 oraz czasie mieszania równym 3 minuty. Następnie otrzymana faza wodna (**Reekstrakt I**) jest separowana od fazy organicznej i kierowana do etapu wytrącania koncentratu Pd. Koncentrat Pd jest uzyskiwany w wyniku redukcji za pomocą pyłu cynkowego, w warunkach pH reekstraktu utrzymywanego na poziomie 1 - 2. Faza organiczna pozostała po ekstrakcji Pd jest przemywana 2-krotnie wodą, a następnie zwracana do kolejnego cyklu ekstrakcji.

Rafinat I, zawierający Pt i Rh, kierowany jest do kolejnego etapu ekstrakcji z zastosowaniem 10% (v/v) roztworu trioktyloaminy, podczas którego obie fazy są intensywnie mieszane przez okres 3 minut, z zachowaniem stosunku objętościowego Vo:Vw równego 1:1 - 1:2. Następnie z oddzielonej fazy organicznej (**Ekstrakt II**) reekstrahuje się Pt, z zastosowaniem 32,5% roztworu kwasu azotowego(V), a pozostałą fazę wodną (**Rafinat II**) kieruje się do ciśnieniowej redukcji rodu w autoklawie. Warunki prowadzenia reekstrakcji Pt obejmują zachowanie stosunku objętościowego 1:1 oraz czasu kontaktu minimum 1 minuty. Pozostały po reekstrakcji roztwór trioktyloaminy jest następnie przemywany wodą i zwracany do kolejnego cyklu ekstrakcji.

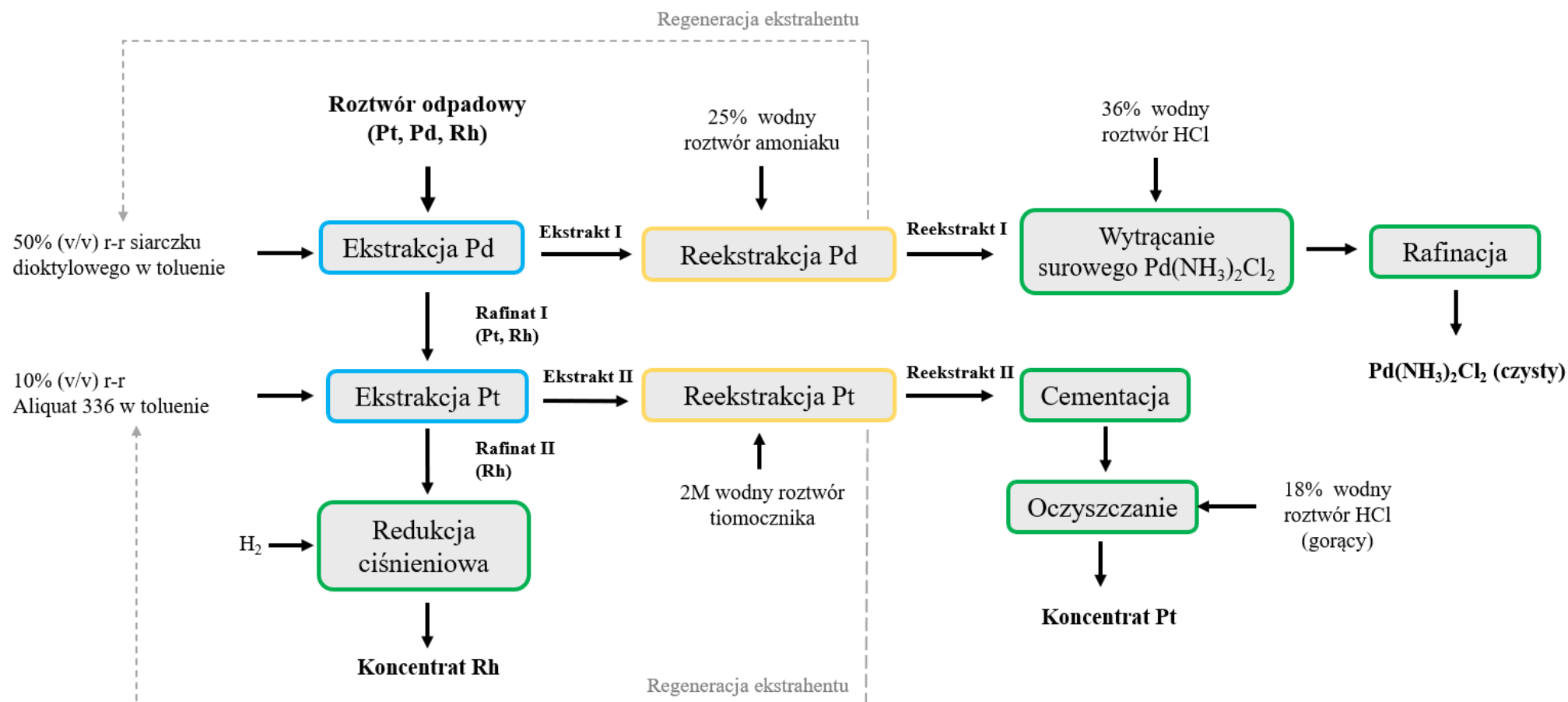
Z uzyskanego **Reekstraktu II** strącany jest koncentrat Pt poprzez cementację pyłem cynkowym, do osiągnięcia stężenia Pt w roztworze $< 100 \text{ mg/dm}^3$. Następnie otrzymany w wyniku redukcji osad jest wstępnie oczyszczany poprzez roztwarzanie innych metali nieszlachetnych, głównie żelaza, z zastosowaniem 2-krotnie rozcieńczonego, gorącego kwasu solnego. Pozostała, nieroztworzalna masa osadu jest następnie filtrowana i przemywana wodą demineralizowaną do neutralnego pH przesączu.

Tabela 80 – Warunki prowadzenia procesu dla metody I

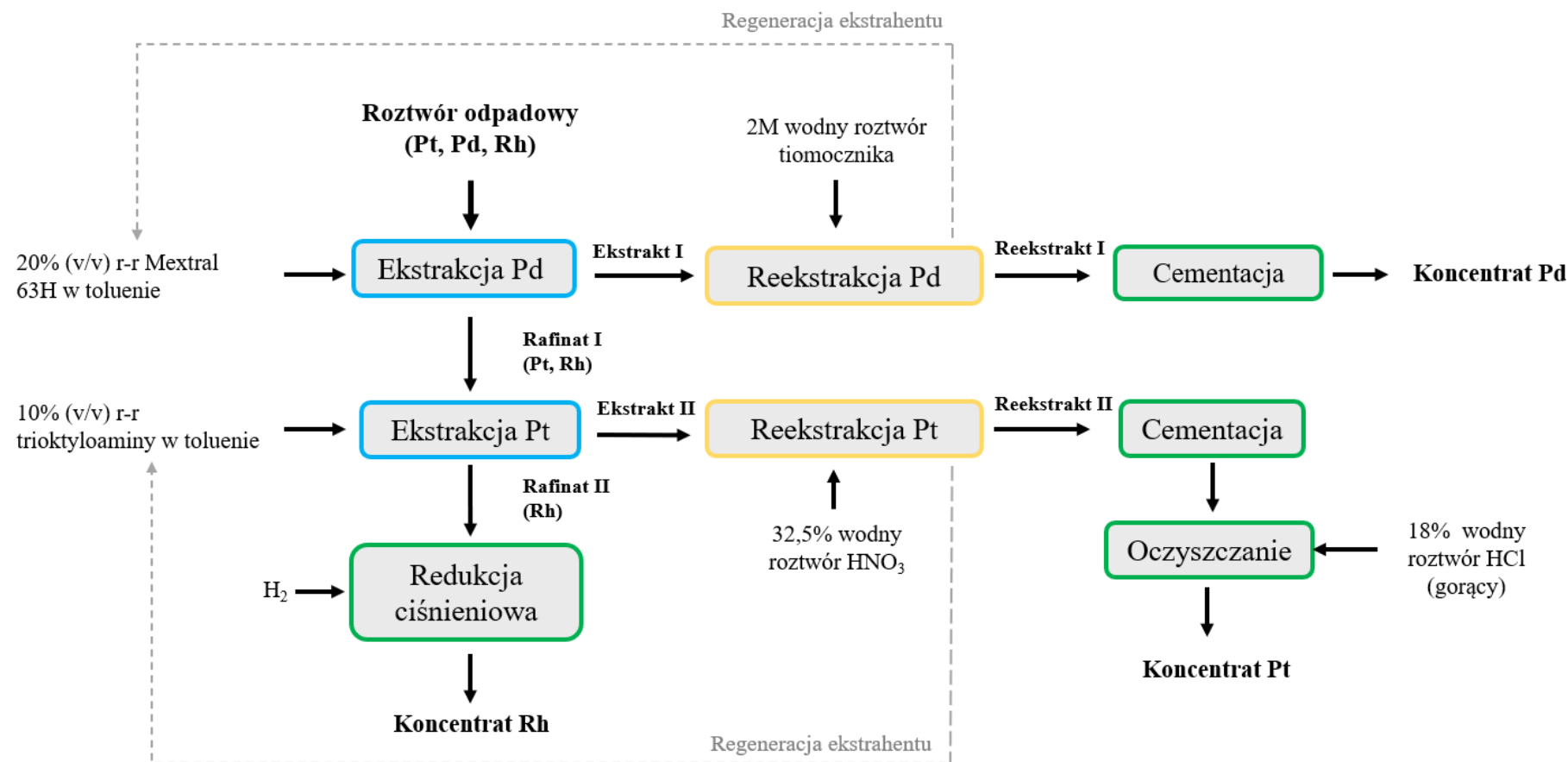
Parametr			Opis
Rodzaj surowca			Roztwór technologiczny, zawierający > 4,0 g/dm ³ Pd, Pt i Rh
Kontrola parametrów			Monitorowanie pH; zapewnienie odpowiedniej prędkości mieszania obu faz; kontrola czasu kontaktu i stosunku objętości faz
Aparatura			Reaktory z mieszadłem o odpowiedniej pojemności, ekstraktory typu mieszalnik-odstojnik, kolumny ekstrakcyjne
Odzysk Pd	Ekstrakcja	Ekstrahent	50% (v/v) roztwór siarczku dioktylu w toluenie
		Przygotowanie fazy organicznej	Przemywanie 10 - 15% wodnym roztworem amoniaku a następnie wodą
		Zakres pH	0 - 1,5
		Stosunek Vw:Vo	1:1
		Czas kontaktu	15 - 30 minut
		Temperatura	25°C
		Wydajność procesu	98,0 - 99,9%
	Reekstrakcja	Reekstrahent	25% wodny roztwór amoniaku
		Stosunek Vo:Vw	1:1
		Czas kontaktu	10 - 30 min
		Temperatura	25°C
		Wydajność procesu	85,0 - 99,9%
Odzysk Pt	Ekstrakcja	Ekstrahent	10% (v/v) roztwór Aliquat 336 w toluenie
		Przygotowanie fazy organicznej	Niewymagane
		Zakres pH	0 - 1,5
		Stosunek Vw:Vo	1:1 - 2:1
		Czas kontaktu	3 minuty
		Temperatura	25°C
		Wydajność procesu	99,7 - 99,9%
	Reekstrakcja	Reekstrahent	2 M roztwór tiomocznika
		Stosunek Vo:Vw	1:1 - 1:3
		Czas kontaktu	10 - 30 min
		Temperatura	25°C
		Wydajność procesu	85,0 - 97,2%

Tabela 81 - Warunki prowadzenia procesu dla metody II

Parametr			Opis
Rodzaj surowca			Roztwór technologiczny, zawierający > 4,0 g/dm ³ Pd, Pt i Rh
Kontrola parametrów			Monitorowanie pH; zapewnienie odpowiedniej prędkości mieszania obu faz; kontrola czasu kontaktu i stosunku objętości faz
Aparatura			Reaktory z mieszadłem o odpowiedniej pojemności, ekstraktory typu mieszalnik-odstojnik, kolumny ekstrakcyjne
Odzysk Pd	Ekstrakcja	Ekstrahent	20% (v/v) roztwór Mextral 63H w toluenie
		Przygotowanie fazy organicznej	Niewymagane
		Zakres pH	0 - 1,5
		Stosunek Vw:Vo	1:1 - 2:1
		Czas kontaktu	3 - 5 minut
		Temperatura	25°C
		Wydajność procesu	99,0 - 99,9%
	Reekstrakcja	Reekstrahent	2 M roztwór tiomocznika
		Stosunek Vo:Vw	1:1 - 1:2
		Czas kontaktu	3 min
		Temperatura	25°C
		Wydajność procesu	95,0 - 99,9%
Odzysk Pt	Ekstrakcja	Ekstrahent	10% (v/v) roztwór trioktyloaminy w toluenie
		Przygotowanie fazy organicznej	Niewymagane
		Zakres pH	0 - 1,5
		Stosunek Vw:Vo	1:1 - 2:1
		Czas kontaktu	3 minuty
		Temperatura	25°C
		Wydajność procesu	99,0 - 99,9%
	Reekstrakcja	Reekstrahent	32,5% roztworu kwasu azotowego(V)
		Stosunek Vo:Vw	1:1
		Czas kontaktu	1 min
		Temperatura	25°C
		Wydajność procesu	95,0 - 99,9%



Rysunek 16 - Rozdział Pd, Pt i Rh z roztworów odpadowych z wykorzystaniem siarczku dioktylu oraz Aliquat 336 (metoda I)



Rysunek 17 - Rozdział Pd, Pt i Rh z roztworów odpadowych z wykorzystaniem Mextral 63H oraz trioktyloaminy (metoda II)

8. Badania uzupełniające

8.1. Próba bilansowa

Wyniki uzyskane w ramach realizacji poprzednich części projektu doktorskiego, zostały zweryfikowane w przeprowadzonej próbie bilansowej. Aby lepiej odzwierciedlić skalę przemysłową, badania prowadzono z zastosowaniem 10-krotnie powiększonej skali względem badań laboratoryjnych. Jako roztwór badawczy zastosowano inną partię roztworu odpadowego, o zbliżonych stężeniach Pd, Pt i Rh, wynoszących odpowiednio 3,35; 2,44; 0,62 g/dm³. Szczegółowy skład roztworu przedstawiono w poniższej tabeli 82.

Tabela 82 - Skład roztworu skierowanego do próby bilansowej

Analit	Pd	Pt	Rh	Au	Ir	Ag	Cu
Stężenie [g/dm ³]	3,35	2,44	0,62	0,6×10 ⁻³	0,8×10 ⁻³	0,01	0,4
Analit	Fe	Ni	Te	Si	Cr	Sn	Al
Stężenie [g/dm ³]	0,5×10 ⁻²	0,5×10 ⁻²	5,0×10 ⁻³	0,01	9,0×10 ⁻³	2,3×10 ⁻²	5,0×10 ⁻³

W badaniu wykorzystano pierwszy z opracowanych modeli rozdziału, opisany w poprzednim punkcie pracy (**rys 16.**).

Zgodnie z proponowanym schematem postępowania pierwszym etapem rozdziału była selektywna ekstrakcja palladu 50% (v/v) roztworem siarczku dioktylu. Wcześniejsze badania wykazały, iż ekstrahent ten jest selektywnym ekstrahentem Pd w stosunku do Pt i Rh, jednak roztwory tego ekstrahenta wymagają wcześniejszego przygotowania fazy organicznej poprzez przemywanie jej 10% roztworem amoniaku, a następnie wodą. Tak przygotowaną fazę organiczną wykorzystano do przeprowadzenia selektywnej ekstrakcji Pd w oparciu o wyznaczone parametry procesu – tj. zachowując stosunek objętościowy faz 1:1 oraz czas kontaktu wynoszący 15 minut. W tym celu odmierzone ilości fazy wodnej oraz organicznej (po 500 cm³ każda) mieszano z użyciem mieszadła mechanicznego. Po upływie zadanego czasu ekstrakcji, fazy separowano, uzyskując **Ekstrakt I** i **Rafinat I**. Następnie mierzono objętości obu faz oraz oznaczano stężenie Pd

w rafinacji po ekstrakcji. Ekstrakt Pd dwukrotnie kontaktowano z równymi objętościami 25% roztworu amoniaku, a uzyskane roztwory połączono, otrzymując **Reekstrakt I** o stężeniu Pd równym $1,64 \text{ g/dm}^3$. Czas każdej reekstrakcji, zgodnie z założeniami, wynosił 10 minut.

Rafinat I poddano ekstrakcji z użyciem 10% (v/v) roztworu cieczy jonowej Aliquat 336 w toluenie, przy zachowaniu stosunku objętości faz 1:1 oraz czasu kontaktu wynoszącego 5 minut. Podobnie jak w poprzednim przypadku, obie fazy kontaktowano poprzez intensywne mieszanie z użyciem mieszadła mechanicznego, przez zadany czas trwania doświadczenia. Następnie obie fazy separowano, uzyskując **Ekstrakt II** i **Rafinat II**. Końcowe stężenie Pt w rafinacji po ekstrakcji oznaczono na poziomie $1,4 \text{ mg/dm}^3$.

Następnie **Ekstrakt II** poddano reekstrakcji poprzez dwukrotne kontaktowanie równych objętości 2 M roztworu tiomocznika z fazą organiczną przez 10 minut.

Otrzymane w ten sposób fazy wodne połączono, uzyskując **Reekstrakt II** o stężeniu Pt równym $1,26 \text{ g/dm}^3$.

Reekstrakty I i II oraz **Rafinat II** skierowano do wytrącania metali szlachetnych. W tym celu, amoniakalny roztwór palladu (**Reekstrakt I**) zatężono do objętości około 500 cm^3 , otrzymując roztwór o pH wynoszącym ~ 7 . Następnie do roztworu dodano 70 cm^3 amoniaku, uzyskując w efekcie pH równe 13. Otrzymany roztwór filtrowano, celem usunięcia zanieczyszczeń, a następnie zakwaszono, poprzez stopniowe wprowadzanie 40 cm^3 stężonego kwasu chlorowodorowego. Odczyn roztworu kontrolowano aż do osiągnięcia pH 1 - 2 oraz zaobserwowania wyraźnego zmętnienia. Wytrącony osad o żółtym zabarwieniu pozostawiono na następny dzień.

Otrzymany osad odfiltrowano, a następnie przeniesiono do zlewki i zalano 25% amoniakiem, uzyskując klarowny roztwór, który następnie poddano kolejnej filtracji. Otrzymany przesącz przeniesiono do zlewki i zakwaszono do pH około 1, używając stężonego kwasu solnego. W efekcie ponownie wytrącono żółto-pomarańczowy osad o bardziej intensywnym kolorze i drobnokrystalicznej strukturze (**Rafinacja I**). Filtraty pozostałe z poszczególnych sączeń zachowano i zatężano, aby zminimalizować potencjalne straty metali szlachetnych. Całą procedurę rafinacji powtórzono jeszcze dwukrotnie otrzymując w efekcie żółto-pomarańczowy osad o intensywnym zabarwieniu i masie 2,98 g.

Następnie pozostałe roztwory wodne, tj. **Reekstrakt II** i **Rafinat II**, poddano redukcji z wykorzystaniem pyłu cynkowego. W tym celu **Reekstrakt II** zatężono do połowy objętości, otrzymując około 500 cm³ roztworu, po czym stopniowo wprowadzano pył cynkowy, utrzymując pH na poziomie ~ 2 - 3 i obserwując przebieg reakcji. Sumarycznie do zlewki wprowadzono 65 g pyłu cynkowego. Otrzymany osad następnie zważono, po czym przeniesiono do zlewki i roztwarzano na gorąco w rozcieńczonym kwasie solnym. W efekcie otrzymano 1,53 g nieprzereagowanego osadu, w którym zawartość Pt wynosiła 72,5%.

Podobny schemat postępowania zastosowano w przypadku **Rafinatu II**, otrzymując 6,52 g suchego koncentratu Zn-Rh. Następnie 0,5 g otrzymanego osadu przeniesiono do zlewki, podobnie jak w przypadku osadu Pt, i roztwarzano na gorąco w rozcieńczonym kwasie solnym. Nieprzereagowaną pozostałość przemyto na sączku wodą destylowaną i zważono. Otrzymano 33 mg osadu o zawartości Rh ~ 39%.

Wyniki przeprowadzonej próby zebrano w poniższych **tabelach 83. i 84.**

Tabela 83 - Wyniki ekstrakcji i reekstrakcji platynowców w próbie bilansowej

Etap	Stężenia metali w fazie wodnej przed ekstrakcją [g/dm ³]			Stężenia metali w fazie organicznej przed reekstrakcją [g/dm ³]			Objętości odebranych faz [cm ³]		Stężenia metali w rafinacie po ekstrakcji [g/dm ³]			Stężenia metali w roztworze po reekstrakcji [g/dm ³]			Wydajność ekstrakcji/reekstrakcji [%]		
	Pd	Pt	Rh	Pd	Pt	Rh	Faza organiczna	Faza wodna	Pd	Pt	Rh	Pd	Pt	Rh	Pd	Pt	Rh
Ekstrakcja I	3,35	2,44	0,62	-	-	-	493	~ 500	0,01	2,38	0,60	-	-	-	99,7	2,5	3,2
Reekstrakcja I	-	-	-	3,39	0,06	0,02	486	960	-	-	-	1,64	<0,05	<0,01	94,6	-	-
Ekstrakcja II	0,01	2,38	0,60	-	-	-	490	~ 500	<0,005	0,001	0,343	-	-	-	51,0	99,9	42,8
Reekstrakcja II	-	-	-	<0,01	2,43	0,26	482	910	-	-	-	<0,01	1,26	<0,01	-	96,7	-

Tabela 84 - Wyniki wytrącania PGM w próbie bilansowej

Osad	Objętość roztworu [cm ³]	Masa platynowca w próbce [g]			Masa otrzymanego osadu [g]	Zawartość platynowca w osadzie [%]			Ubytek masy po roztwarzaniu [%]	Zawartość platynowca w osadzie po roztwarzaniu [%]			Wydajność wytrącania platynowców [%]
		Pd	Pt	Rh		Pd	Pt	Rh		Pd	Pt	Rh	
Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂	500	1,58	<0,05	<0,01	2,98	49,2	<<0,01	<<0,01	-	-	-	-	92,6
Koncentrat Zn-Pt	500	<0,02	1,15	<0,01	15,12	0,02	7,34	0,01	89,9	0,20	72,5	<0,05	96,9
Koncentrat Zn-Rh	500	<0,01	<0,01	0,17	6,52	0,03	0,01	2,50	93,4	0,5	0,1	39,3	98,4

8.2. Cementacja Pd i Pt bezpośrednio z ekstraktów

Ostatnią podjętą częścią badań było sprawdzenie możliwości odzysku wyekstrahowanych platynowców, tj. Pd i Pt, poprzez ich bezpośrednią redukcję z fazy organicznej. Takie podejście mogłoby znacząco ograniczyć liczbę niezbędnych do przeprowadzenia operacji jednostkowych, a jednocześnie skrócić czas całego procesu. Dodatkowo możliwość zredukowania platynowców oraz innych metali obecnych w fazie organicznej mogłoby stanowić interesującą metodę oczyszczania przepracowanych roztworów ekstrahentów.

W celu otrzymania odpowiedniego materiału badawczego, przeprowadzono 5-krotną ekstrakcję Pd 50% roztworem siarczku dioktylu oraz Pt i Pd 10% roztworem cieczy jonowej Aliquat 336, uzyskując w efekcie ekstrakty organiczne o stężeniach odpowiednio 4,62 g/dm³ Pd (ekstrakcja siarczkiem dioktylum) oraz 10,66 g/dm³ Pt i 2,76 g/dm³ Pd (ekstrakcja Aliquat 336).

Jako czynniki redukujące ponownie wykorzystano 40% wodny roztwór hydrazyny i pył cynkowy; dodatkowo sprawdzono również kwas szczawiowy oraz miedź metaliczną.

Skuteczność każdego z reduktorów sprawdzano zgodnie z metodyką opisaną poniżej:

1) Wodzian hydrazyny

Do zlewki o pojemności 100 cm³ wprowadzono po 15 cm³ ekstraktu oraz po 15 cm³ 20% roztworu NaOH. Następnie kroplami stopniowo wprowadzano 40% roztwór wodzianu hydrazyny. Całość intensywnie mieszano z użyciem mieszadła magnetycznego i obserwowano przebieg reakcji.

2) Pył cynkowy

Do zlewki o pojemności 100 cm³ wprowadzono po 15 cm³ ekstraktu oraz po 15 cm³ 20% kwasu chlorowodorowego. Następnie całość intensywnie mieszano z użyciem mieszadła magnetycznego i stopniowo dodawano niewielkie ilości pyłu Zn i obserwowano przebieg reakcji.

3) Kwas szczawiowy

Do zlewki o pojemności 100 cm³ wprowadzono po 15 cm³ ekstraktu oraz po 15 cm³ 20% roztworu NaOH. Następnie, ogrzewając i intensywnie mieszając, wprowadzano porcjami niewielkie ilości stałego kwasu szczawiowego i obserwowano przebieg reakcji.

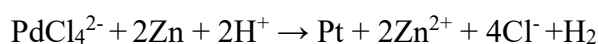
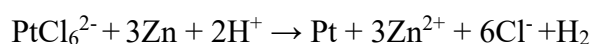
4) Miedź metaliczna

Do zlewki o pojemności 100 cm³ wprowadzono po 15 cm³ ekstraktu oraz po 15 cm³ 20% roztworu kwasu chlorowodorowego. Następnie wewnątrz zlewki zawieszono blaszkę miedzaną oraz rozpoczęto mieszanie obu faz z użyciem mieszadła magnetycznego.

Każdą ze zlewek mieszano przez ok. 2 h, po czym próbki pozostawiono na 24 godziny.

Zarówno w przypadku ekstraktów palladu, jak i platyny, pozytywny wynik doświadczenia zaobserwowano dla prób przeprowadzonych z udziałem hydrazyny i pyłu cynkowego, gdzie każdorazowo obserwowano wytrącanie znacznych ilości czarnego osadu, zawieszonego w fazie organicznej. W przypadku próbek z płytką miedzaną zaobserwowano jedynie lekkie szernienie na powierzchni płytki; nie nastąpił jednak znaczący wzrost cienkiej warstwy osadu na powierzchni metalu ani ubytek masy płytki miedzianej. Z kolei próby z zastosowaniem kwasu szczawiowego, pomimo ogrzewania, nie dały pozytywnego wyniku – nie zaobserwowano żadnych zmian w fazie organicznej ani na dnie zlewki.

Ponieważ zadowalające efekty doświadczenia osiągnięto tylko w 2 próbach, w kolejnej serii doświadczeń sprawdzano postęp reakcji poprzez dodatek różnych ilości pyłu cynkowego i hydrazyny. Ilości potrzebnego do badań pyłu cynkowego przyjęto w oparciu o przedstawione poniżej reakcje redukcji, tj. odważając masę odpowiadającą ilości stechiometrycznej (próbka ZN-1), jak również stosując 1-, 3- i 4-krotny namiar (próbki od ZN-2 do ZN-4), podobnie, jak miało to miejsce w przypadku wytwarzania koncentratów Pd, Pt i Rh w poprzedniej części pracy.

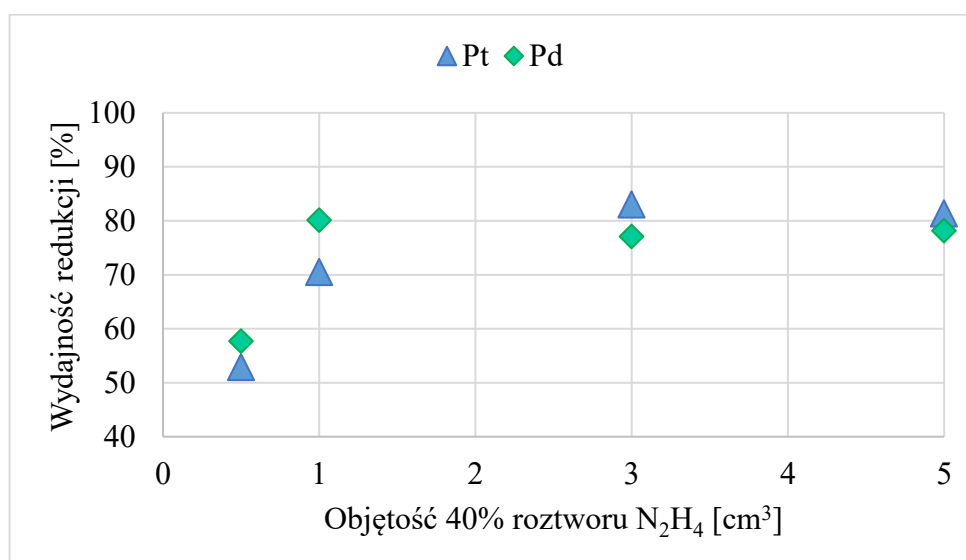


W przypadku próbek redukowanych za pomocą hydrazyny (próbki H-1 - H-4) wprowadzano następujące objętości 40% roztworu wodzianu hydrazyny: 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 cm³.

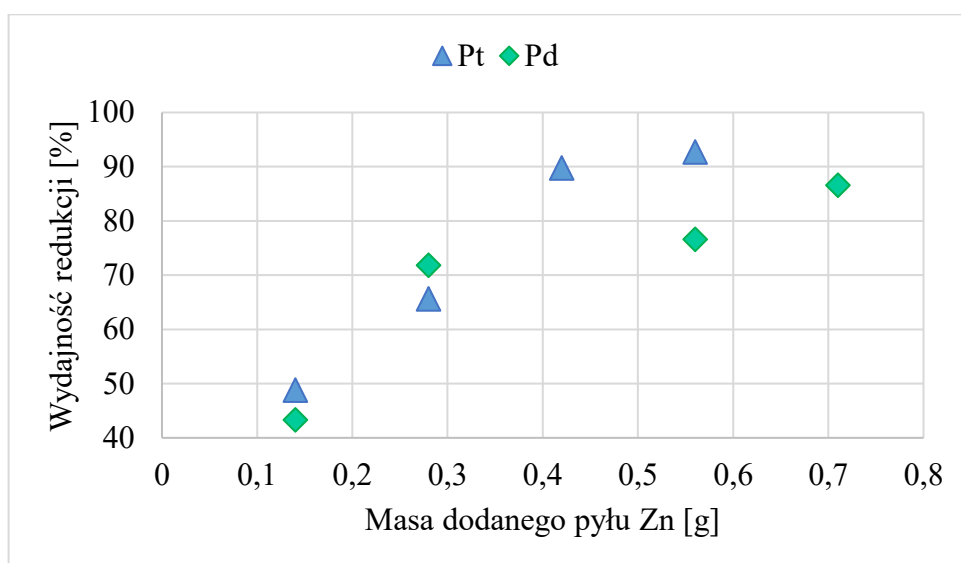
Tabela 85 - Wyniki badań redukcji PGM z zastosowaniem hydrazyny i pyłu cynkowego z ekstraktów cieczy jonowej Aliquat 336

Próba	Dodatek reduktora	Masa osadu [mg]	Zawartość poszczególnych metali w osadzie [%]				Pt		Pd	
			Pt	Pd	Fe	Cu	Masa [mg]	Wydajność [%]	Masa [mg]	Wydajność [%]
H-1	0,5 ml	113,2	49,78	28,26	18,90	0,12	56,4	52,9	15,94	57,69
H-2	1,0 ml	143,9	52,24	29,45	14,97	-	75,17	70,53	22,14	80,13
H-3	3,0 ml	151,3	58,48	24,08	14,86	0,03	88,48	83,01	21,31	77,11
H-4	5,0 ml	148,1	58,55	24,90	13,03	-	86,71	81,35	21,59	78,14
ZN-1	0,14 g	74,4	69,96	22,99	1,53	0,05	52,05	48,83	11,97	43,31
ZN-2	0,28 g	104,7	66,82	28,38	0,12	0,05	69,96	65,64	19,85	71,86
ZN-3	0,56 g	130,9	73,09	22,13	0,82	0,04	95,67	89,76	21,17	76,63
ZN-4	0,71 g	140,4	70,39	24,21	0,27	0,04	98,83	92,72	23,93	86,59

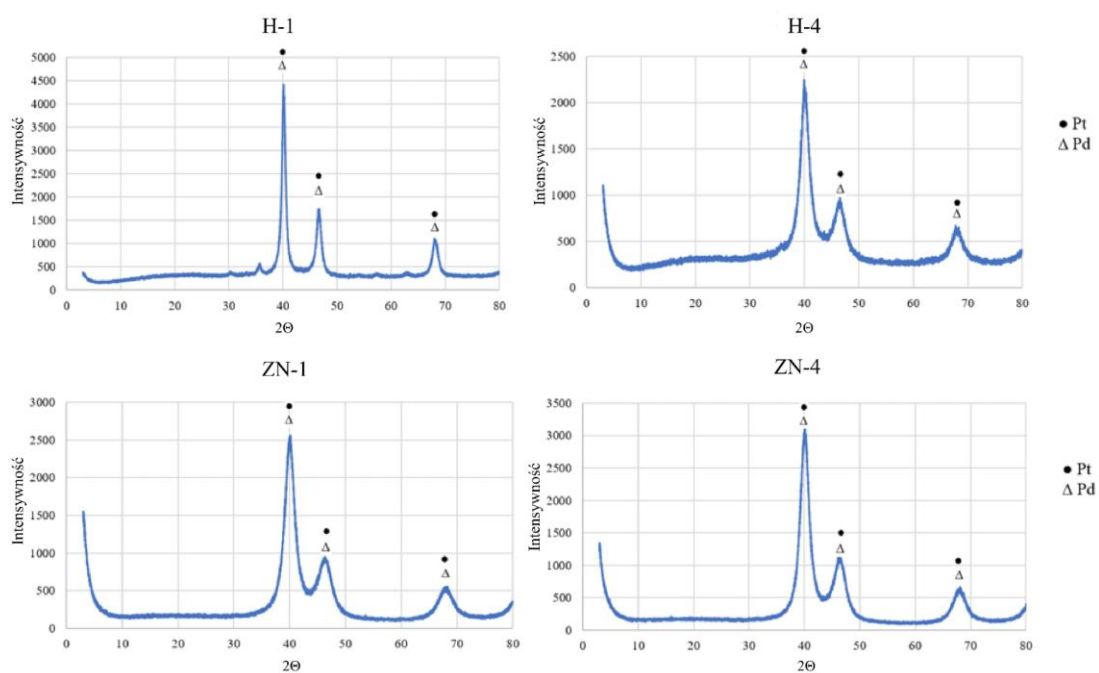
* Zawartość początkowa Pt i Pd w ekstrakcie: 10,66 g/dm³; 2,76 g/dm³



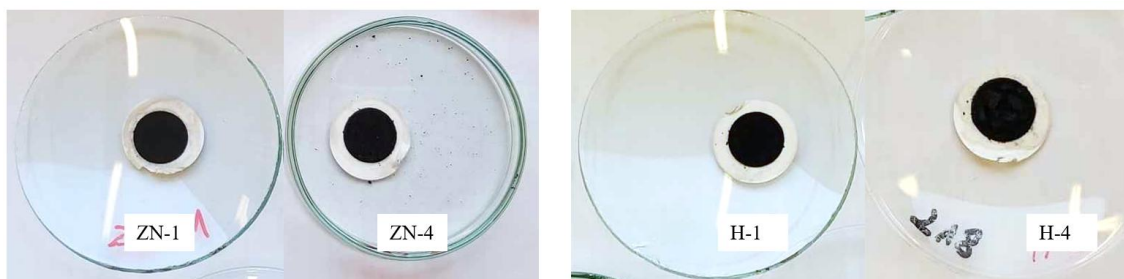
Wykres 94 - Redukcja Pt i Pd z zastosowaniem hydrazyny – Aliquat 336



Wykres 95 - Redukcja Pt i Pd z zastosowaniem pyłu Zn – Aliquat 336



Wykres 96 - Wybrane dyfraktogramy XRD – Aliquat 336

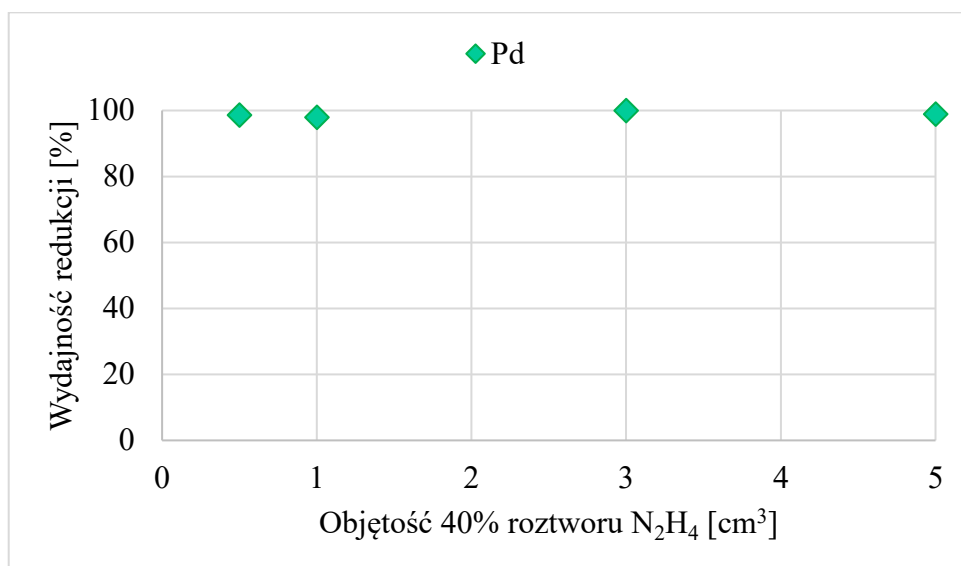


Rysunek 18 - Wybrane osady otrzymane w wyniku redukcji PGM z ekstraktów Aliquat 336

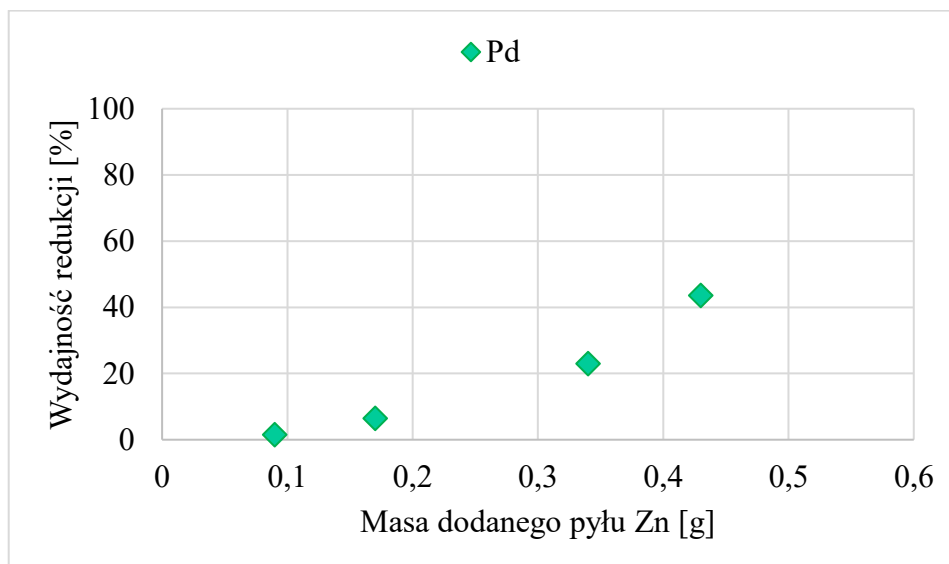
Tabela 86 - Wyniki badań redukcji PGM z zastosowaniem hydrazyny i pyłu cynkowego z ekstraktów siarczku dioktylu

Próba	Dodatek reduktora	Masa osadu [mg]	Zawartość poszczególnych pierwiastków w osadzie [%]				Pd	
			Pd	Cu	Au	S	Masa [mg]	Wydajność [%]
H-1	0,5 ml	73	93,6	0,7	3,36	2,08	68,33	98,60
H-2	1,0 ml	72,1	94,1	0,73	2,49	2,44	67,85	97,90
H-3	3,0 ml	75,2	92,1	0,63	5,15	1,86	69,26	99,94
H-4	5,0 ml	74,9	91,5	0,78	5,95	1,41	68,53	98,89
ZN-1	0,11 g	10,7	9,80	1,81	86,5	1,39	1,05	1,51
ZN-2	0,22 g	14,9	29,9	1,71	63,7	1,93	4,46	6,43
ZN-3	0,43 g	37,3	42,6	5,21	47,8	3,89	15,89	22,93
ZN-4	0,54 g	44,9	67,2	2,06	27,4	3,33	30,17	43,54

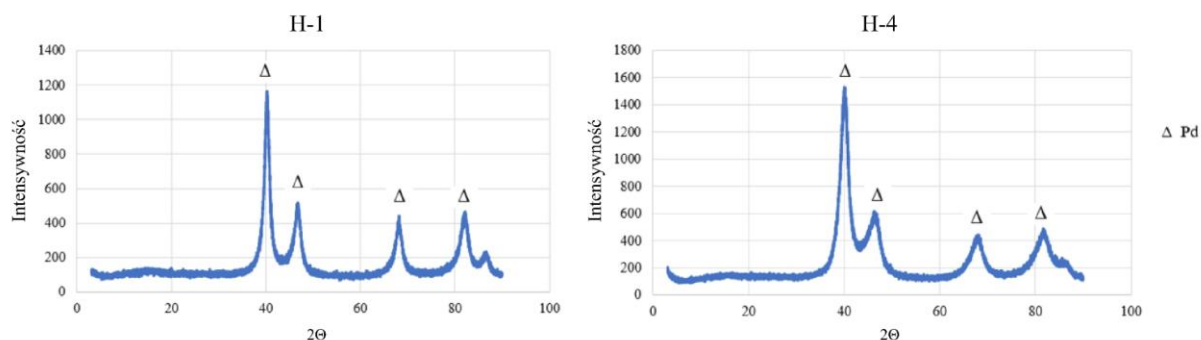
* Zawartość początkowa Pd w ekstrakcie: 4,62 g/dm³



Wykres 97 - Redukcja Pd z zastosowaniem hydrazyny – siarczek dioktylu



Wykres 98 - Redukcja Pd z zastosowaniem pyłu cynkowego – siarczek dioktylu



Wykres 99 - Wybrane dyfraktogramy XRD – siarczek dioktylu



Rysunek 19 - Wybrane osady otrzymane w wyniku redukcji Pd z ekstraktów siarczku dioktylu

Przedstawione wyniki (**tabela 85. - 86.**) wskazują, że bezpośrednia redukcja z fazy organicznej jest możliwa i może stanowić alternatywną drogę otrzymywania wysokoprocentowych koncentratów Pt i Pd.

W przypadku cieczy jonowej Aliquat 336 najlepsze wyniki otrzymano dla próbek traktowanych 3- i 4-krotnym nadmiarem cynku metalicznego (ZN-3; ZN-4) oraz 3 i 5 ml wodzianu hydrazyny (H-3; H-4), gdzie wydajności odzysku Pt wynosiły 81 - 93%, a Pd 77 - 87%.

W próbkach po ekstrakcji siarczkiem dioktylu wysokie wydajności wydzielania Pd, tj. > 97%, otrzymano w całym badanym zakresie objętości wprowadzanej hydrazyny. Natomiast niskimi wydajnościami redukcji Pd z siarczku dioktylu charakteryzowały się próbki, w których jako reduktor wykorzystano pył cynkowy. Analiza otrzymanych osadów, wykonana za pomocą metody XRF-SQX, wskazała na obecność złota w badanych próbkach, co było związane z niewielką ilością tego metalu szlachetnego w roztworze kierowanym do badań. Ponieważ złoto uległo zatężeniu w fazie organicznej

(w wyniku kilkukrotnej ekstrakcji), odważona ilość pyłu cynkowego okazała się niewystarczająca do wydzielenia Pd z satysfakcjonującą wydajnością.

Z uwagi na napotkane problemy, każdorazowo przed przeprowadzeniem ekstrakcji palladu siarczkiem dioktylu, zaleca się przeprowadzenie selektywnej ekstrakcji złota za pomocą innego ekstrahenta, np. dibutylokarbitolu, bądź wydzielenie tego metalu innymi znanymi metodami.

Podczas prób redukcji każdorazowo obserwowano czernienie oraz wzrost lepkości fazy organicznej. Zjawisko to skutkowało trudnościami w sączeniu otrzymanych osadów oraz mogło wskazywać na wrażliwość obu ekstrahentów na działanie czynników redukujących. Z tego względu fazy organiczne po redukcji poddano analizie chromatograficznej GC-MS (chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem masowym GC-MS; Agilent Technologies 7890A/5975C), jednak otrzymane wyniki nie wykazały istotnych różnic składu faz poredukcyjnych w stosunku do świeżo przygotowanego roztworu ekstrahentów oraz świeżych roztworów ekstrahentów poddanych działaniu reduktorów.

9. Podsumowanie i wnioski

W ramach niniejszej pracy doktorskiej przeprowadzono badania dotyczące możliwości wykorzystania ekstrakcji typu ciecz-ciecz do selektywnego rozdziału palladu, platyny i rodu z roztworów technologicznych.

Jako materiał badawczy wykorzystano roztwór rzeczywisty, pochodzący z ługowania materiałów odpadowych, o relatywnie niskich stężeniach Pd, Pt i Rh, wynoszących odpowiednio 1,86; 2,25 oraz 0,38 g/dm³, a także wysokich stężeniach innych metali bazowych – głównie miedzi.

Część eksperymentalna niniejszego projektu doktorskiego została podzielona na trzy zasadnicze części:

- badania ekstrakcji,
- badania reekstrakcji,
- badania otrzymywania stałych produktów końcowych,

przy czym główna część pracy koncentrowała się na doborze odpowiednich parametrów prowadzenia każdego z wyżej wymienionych etapów.

Próby prowadzono dla 7 ekstrahentów, wytypowanych na podstawie przeglądu literatury naukowej, z których każdy został zbadany pod kątem selektywności i wydajności ekstrakcji platynowców.

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów ekstrakcji stwierdzono, że 5 z 7 testowanych ekstrahentów wykazuje wysoką skuteczność ekstrakcji Pd i Pt już w przypadku ekstrakcji jednostopniowej; były to: siarczek dioktylu, Mextral 63H, Aliquat 336, trioktyloamina oraz Cyphos IL 101. Ponadto, 2 z testowanych ekstrahentów, tj. siarczek dioktylu oraz Mextral 63H, selektywnie ekstrahują Pd względem pozostałych platynowców obecnych w badanym roztworze odpadowym. Wytypowane 5 ekstrahentów skierowano do dalszych etapów badań, podczas których dobrano odpowiednie reekstrahenty Pd i Pt, jak również zbadano wpływ istotnych parametrów na wydajność i selektywność procesów ekstrakcji oraz reekstrakcji – w tym wpływu pH, stężenia ekstrahenta oraz reekstrahenta, stosunków fazy wodnej do fazy organicznej oraz czasu kontaktu.

Na etapie badań ekstrakcji nie udało się wytypować skutecznych ekstrahentów Rh, co znajduje potwierdzenie w większości źródeł literaturowych, dotyczących rozdziału metali szlachetnych. Z tego względu w badaniach skupiono się na selektywnej ekstrakcji palladu oraz platyny, przy jednoczesnym ograniczaniu współekstrakcji rodu. Pozostawienie tego platynowca w rafinacie stanowiło jeden z etapów selektywnego rozdziału tych metali, co było głównym celem niniejszego projektu doktorskiego.

W badaniach dotyczących wytwarzania stałych produktów końcowych potwierdzono wysoką skuteczność zarówno pyłu cynkowego, jak i 40% roztworu wodzianu hydrazyny w wydzielaniu Pd, Pt i Rh z rafinatów oraz wodnych roztworów po reekstrakcji. Co więcej, przeprowadzona analiza rentgenostrukturalna otrzymanych osadów wykazała, że redukcja przy użyciu pyłu cynkowego prowadzi do powstania nanokrystalicznych proszków metali, natomiast w przypadku zastosowania wodzianu hydrazyny bezpostaciowego osadu, którego główną część masy stanowią metaliczne pochodne tiomocznika.

W ramach podjętych badań przeprowadzono również próby wytrącania i rafinacji $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, w oparciu o metodykę opracowaną przez Centrum Hydroelektrometalurgii Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Przeprowadzona analiza ilościowa otrzymanego osadu wykazała, że trzykrotna rafinacja jest wystarczająca do uzyskania osadu pozbawionego innych zanieczyszczeń metalicznych.

Wyniki badań pozwoliły na przygotowanie założeń do wdrożenia oraz opracowanie dwóch modeli technologii rozdziału palladu, platyny i rodu z roztworów odpadowych o zbliżonym składzie.

Ważnym punktem pracy było przeprowadzenie próby bilansowej, w oparciu o parametry wyznaczone w ramach wcześniejszych etapów projektu. W tym celu wykonano serię ekstrakcji i reekstrakcji, uzyskując w efekcie amoniakalny roztwór zawierający $1,64 \text{ g/dm}^3$ palladu oraz 2 M roztwór tiomocznika o stężeniu platyny równym $1,26 \text{ g/dm}^3$. Wydajności ekstrakcji i reekstrakcji dla ekstrahowanych platynowców wyniosły odpowiednio:

- Pallad: 99,7% (ekstrakcja), 94,6% (reekstrakcja);
- Platyna: 99,9% (ekstrakcja), 96,7% (reekstrakcja).

Z uzyskanego reekstraktu palladu wydzielono łącznie 2,98 g czystego $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, z kolei reekstrakt platyny oraz rafinat pozostały po ekstrakcji palladu i platyny zostały skierowane do cementacji z zastosowaniem pyłu cynkowego. W wyniku tego procesu otrzymano 15,12 g koncentratu platyny oraz 6,52 g koncentratu rod. Wydajności wydzielania $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ oraz obu koncentratów wyniosły kolejno: 92,6% dla palladu, 96,9% dla platyny i 98,4% dla rod.

Biorąc pod uwagę pozytywne wyniki, uzyskane w trakcie realizacji niniejszej pracy – zarówno na etapie ekstrakcji, reekstrakcji, jak i badań wytwarzania koncentratów oraz przeprowadzonej próby bilansowej – można jednoznacznie stwierdzić, iż ekstrakcja rozpuszczalnikowa z użyciem wytypowanych roztworów ekstrahentów w toluenie jest skuteczną techniką, pozwalającą na selektywny rozdział palladu, platyny i rod z wydajnością 94 - 99,9%. Co więcej możliwość zatężania platynowców w fazie organicznej, w wyniku kilkukrotnej ekstrakcji, z wykorzystaniem tej samej fazy organicznej stwarza możliwość uzyskania bogatych reekstraktów, stanowiących odpowiedni materiał do wytwarzania wysokoprocentowych koncentratów platynowców, ich związków bądź czystych metali. Przeprowadzona próba bilansowa w skali 10-krotnie powiększonej względem badań laboratoryjnych potwierdziła skuteczność opracowanej metodyki rozdzielu, a uzyskane wysokie wyniki wydajności na każdym etapie były spójne z wynikami uzyskiwanymi w badaniach laboratoryjnych. Otrzymane rezultaty mogą stanowić potwierdzenie, iż dobrane na podstawie badań warunki procesu oraz założenia były prawidłowe i mogą znaleźć zastosowanie w warunkach przemysłowych. Co więcej, wysoka skuteczność proponowanej metody, selektywność, krótki czas procesu, możliwość zwracania i regeneracji ekstrahentów stanowią ważne aspekty w kontekście planowanego zastosowania przemysłowego.

Na podstawie uzyskanych wyników badań sformułowano następujące wnioski:

- siarczek dioktylu oraz Mextral 63H są selektywnymi ekstrahentem Pd wobec Pt i Rh;
- roztwory trioktyloaminy oraz Aliquat 336 pozwalają na skuteczny rozdział Pt od Rh z roztworów po wcześniejszym usunięciu Pd;
- roztwory amoniaku oraz tiomocznika są skutecznymi reekstrahentami w procesie reekstrakcji Pd z siarczku dioktylu;
- 2 M roztwór tiomocznika jest skutecznym reekstrahentem Pt z roztworu Aliquat 336;

- 1-krotnie rozcieńczony roztwór stężonego kwasu azotowego(V) jest skutecznym reekstrahentem Pt z roztworu trioktyloaminy;
- ciecz jonowa Cyphos IL 101 pozwala na selektywne wydzielenie Pd i Pt względem Rh;
- 0,1 M roztwór tiomocznika jest selektywnym reekstrahentem Pd wobec Pt, w przypadku reekstrakcji z roztworu Cyphos IL 101;
- 25% roztwory amoniaku są skutecznymi reekstrahentami w procesie reekstrakcji Pd z 50% roztworu siarczku dioktylu w toluenie;
- 2 M roztwór tiomocznika jest selektywnym reekstrahentem Pt, w przypadku reekstrakcji z roztworu cieczy jonowej Aliquat 336;
- pył cynkowy oraz wodzian hydrazyny są skutecznymi reduktorami Pd, Pt, Rh z otrzymanych roztworów;
- 40% roztwór wodzianu hydrazyny oraz pył cynkowy umożliwiają bezpośrednią redukcję Pt i Pd z roztworów siarczku dioktylu oraz cieczy jonowej Aliquat 336;
- wytwarzanie $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ z reekstraktu amoniakalanego, a następnie jego 3-krotna rafinacja pozwala na skuteczne rozdzielenie palladu od miedzi;
- wyznaczone w ramach badań parametry ekstrakcji, reekstrakcji oraz redukcji, pozwalają na skuteczny rozdział badanych platynowców oraz wytworzenie wartościowych produktów końcowych.

Osiągnięte efekty badawcze są w pełni zgodne z założeniami podjętego projektu doktorskiego; każdy z zaplanowanych etapów pracy został zrealizowany, a uzyskane rezultaty wskazują na wysoki potencjał aplikacyjny opracowanych metod rozdziału.

Jednocześnie dalsze badania nad optymalizacją formy oraz czystości finalnych produktów końcowych mogą wymagać kontynuacji i poszerzenia. W szczególności istotne jest uwzględnienie rzeczywistego składu roztworów, do których proponowane metody miałyby zostać zastosowane, a także precyzyjne zdefiniowanie potrzeb i oczekiwań potencjalnych odbiorców. Należy mieć jednak na uwadze, iż głównym celem projektu było opracowanie metody rozdziału Pd, Pt i Rh. Selektywny rozdział tych metali, ze względu na swoje specyficzne właściwości, formę występowania w roztworach wodnych oraz wzajemne podobieństwo, stanowi istotne wyzwanie technologiczne, szczególnie w kontekście złożonych roztworów odpadowych. Badania nad otrzymywaniem koncentratów platynowców zostały przeprowadzone

dodatkowo, jako rozszerzenie i uzupełnienie podjętej tematyki badawczej, a także w celu przygotowania kompletnych modeli schematów technologicznych. Zatem, główny cel badawczy (opracowanie metody rozdzielenia i wydzielenia trzech platynowców z roztworu technologicznego), podjęty w ramach pracy doktorskiej, został osiągnięty.

Efektem przeprowadzonych badań było opublikowanie 4 publikacji naukowych, zaprezentowanie 5 wystąpień na konferencjach naukowych, 5 posterów oraz wysłanie 2 zgłoszeń patentowych.

Bibliografia

1. Hughes, A.E.; Haque, N.; Northey, S.A.; Giddey, S., Platinum Group Metals: A Review of Resources, Production and Usage with a Focus on Catalysts, *Resources*, **2021**, 10, 1–40, doi:10.3390/resources10090093.
2. Bielański, A., Podstawy Chemii Nieorganicznej Tom III, *PWN*, Warszawa, **1994**, s. 930–939.
3. Pianowska, K.; Kluczka, J.; Benke, G.; Goc, K.; Malarz, J.; Ochmański, M.; Leszczyńska-Sejda, K., *Zastosowanie Ekstrakcji Cieczowej w Technologii Odzysku i Rozdziału Metali z Grupy Platynowców*, Innowacje w naukach Inżynierijsko-Technicznych – wybrane aspekty, red. Mołdoch-Mendoń, I.; Kalbarczyk, K., Wydawnictwo Naukowe TYGIEL, Lublin **2023**, s. 184–200.
4. Pianowska, K.; Kluczka, J.; Benke, G.; Goc, K.; Malarz, J.; Ochmański, M.; Leszczyńska-Sejda, K., Solvent Extraction as a Method of Recovery and Separation of Platinum Group Metals, *Materials*, **2023**, 16, 4387, doi:10.3390/ma16124387.
5. Gunn, G.U.S., Platinum-Group Metals, w: *Critical Metals Handbook*, red. G. Gunn, *John Wiley & Sons*, Chichester, **2014**, s. 284–311, ISBN: 9780470671719.
6. Panda, R.; Jha, M.K.; Pathak, D.D., Commercial Processes for the Extraction of Platinum Group Metals (PGMs), w: *Processing of Precious Metals, Minerals, Metals and Materials Series*, Springer, Cham, **2018**, s. 119–130, doi:10.1007/978-3-319-56322-0_7.
7. Bernardis, F.L.; Grant, R.A.; Sherrington, D.C., A Review of Methods of Separation of the Platinum-Group Metals through Their Chloro-Complexes, *Reactive and Functional Polymers*, **2005**, 65(1), 7–25, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.011.
8. Merker, J.; Lupton, D.; Töpfer, M.; Knake, H., High Temperature Mechanical Properties of the Platinum Group Metals, *Platinum Metals Review*, **2001**, 45(2), 70–77, doi:10.1595/147106701X452748.
9. Mingos, D.M.P., Chemistry of the Platinum Group Metals: Recent Developments, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1992**, 434(1-2), 1–11, doi:10.1016/0022-328X(92)83311-5.
10. Mosai, A.K.; Tutu, H., Adsorption of Platinum Group Elements (Pd(II), Ir(III) and Rh(III)) from Aqueous Solutions Using 3-Aminopropyl(Diethoxy)Methylsilane (APDEMS) Functionalised Bentonite, *Minerals Engineering*, **2022**, 176, 107342, doi:10.1016/j.mineng.2021.107342.
11. Yakoumis, I.; Panou, M.; Moschovi, A.M.; Pantias, D., Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automotive Catalysts: A Review, *Clean Engineering and Technology*, **2021**, 3, 100102, doi:10.1016/j.clet.2021.100102.
12. Seetharaman, S., Treatise on Process Metallurgy Volume 3: Industrial Processes, *Elsevier*, Amsterdam, **2014**, vol. 3, ISBN 9780444637876.
13. Sinisalo, P.; Lundström, M., Refining Approaches in the Platinum Group

- Metal Processing Value Chain—A Review, *Metals*, **2018**, 8(4), 203, doi:10.3390/met8040203.
14. Sole, K.C., Solvent Extraction in the Hydrometallurgical Processing and Purification of Metals: Process Design and Selected Applications, w: *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York, **2008**, s. 141–200, ISBN 9781420014112.
 15. Rzelewska-Piekut, M.; Regel-Rosocka, M., Separation of Pt(IV), Pd(II), Ru(III) and Rh(III) from Model Chloride Solutions by Liquid-Liquid Extraction with Phosphonium Ionic Liquids, *Separation and Purification Technology*, **2019**, 212, 702–713, doi:10.1016/j.seppur.2018.11.091.
 16. Karim, S.; Ting, Y.P., Recycling Pathways for Platinum Group Metals from Spent Automotive Catalyst: A Review on Conventional Approaches and Bio-Processes, *Resources, Conservation and Recycling*, **2021**, 170, 105588, doi:10.1016/j.resconrec.2021.105588.
 17. Xia, J.; Ghahreman, A., Platinum Group Metals Recycling from Spent Automotive Catalysts: Metallurgical Extraction and Recovery Technologies, *Separation and Purification Technology*, **2023**, 311, 123357, doi:10.1016/j.seppur.2023.123357.
 18. Zheng, H.; Ding, Y.; Wen, Q.; Liu, B.; Zhang, S., Separation and Purification of Platinum Group Metals from Aqueous Solution: Recent Developments and Industrial Applications, *Resources, Conservation and Recycling*, **2021**, 167, 105344, doi:10.1016/j.resconrec.2020.105344.
 19. Wiecka, Z.; Rzelewska-Piekut, M.; Regel-Rosocka, M., Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automotive Converters by Leaching with Organic and Inorganic Acids and Extraction with Quaternary Phosphonium Salts, *Separation and Purification Technology*, **2022**, 280, 119933, doi:10.1016/j.seppur.2021.119933.
 20. Sole, K.C., Solvent Extraction in the Hydrometallurgical Processing and Purification of Metals: Process Design and Selected Applications, w: *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials*, Marcel Dekker, New York, **2008**, s. 141–200, ISBN 9781420014112.
 21. Taghvaie Nakhjiri, A.; Sanaeepur, H.; Ebadi Amooghin, A.; Shirazi, M.M.A., Recovery of Precious Metals from Industrial Wastewater towards Resource Recovery and Environmental Sustainability: A Critical Review, *Desalination*, **2022**, 527, 115510, doi:10.1016/j.desal.2021.115510.
 22. Seymour, R.J.; O'Farrelly, J.I.; Potter, L.C., Platinum-Group Metals, w: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, **2000**, doi:10.1002/0471238961.1112071706071716.a01.pub2.
 23. Cornish, L.A.; Süß, R.; Douglas, A.; Chown, L.H.; Glaner, L., The Platinum Development Initiative: Platinum-Based Alloys for High Temperature and Special Applications: Part I, *Platinum Metals Review*, **2009**, 53(4), 223–230, doi:10.1595/147106709X393299.

24. Cornish, L.A., Platinum-Based Superalloys: Combating High Temperatures and Aggressive Environments, w: *Processing of Precious Metals, Minerals, Metals and Materials Series*, Springer, Cham, **2022**, s. 1–19, doi:10.1007/978-3-030-98744-4_13.
25. Johnson Matthey, Platinum Group Metals: the Unsung Heroes of Our Modern World [online], <https://matthey.com/documents/161599/404086/Platinum+Group+Metals+the+unsung+heroes+of+our+modern+world.pdf>. (dostęp: 10.07.2025)
26. Rao, C.R.M.; Reddi, G.S., Platinum Group Metals (PGM); Occurrence, Use and Recent Trends in Their Determination, *Trends in Analytical Chemistry*, **2000**, 19(7), 437–456, doi:10.1016/S0165-9936(00)00031-5.
27. Tang, H.; Peng, Z.; Tian, R.; Ye, L.; Zhang, J.; Rao, M.; Li, G., Platinum-Group Metals: Demand, Supply, Applications and Their Recycling from Spent Automotive Catalysts, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2023**, 11(2), 109029, doi:10.1016/j.jece.2023.109029.
28. Basova, T.V.; Vikulova, E.S.; Dorovskikh, S.I.; Hassan, A.; Morozova, N.B., The Use of Noble Metal Coatings and Nanoparticles for the Modification of Medical Implant Materials, *Materials & Design*, **2021**, 204, 109644, doi:10.1016/j.matdes.2021.109644.
29. Desoize, B., Metals and Metal Compounds in Cancer Treatment, *Anticancer Research*, **2004**, 24(3), 1039–1052.
30. Markowska, A.; Kasprzak, B.; Jaszczyńska-Nowinka, K.; Lubin, J.; Markowska, J., Noble Metals in Oncology, *Współczesna Onkologia*, **2015**, 19(3), 188–191.
31. McCown, J.R.; Shaw, R., Investment Potential and Risk Hedging Characteristics of Platinum Group Metals, *Quarterly Review of Economics and Finance*, **2017**, 63, 202–221, doi:10.1016/j.qref.2016.06.001.
32. Odularu, A.T.; Ajibade, P.A.; Mbese, J.Z.; Oyediji, O.O., Developments in Platinum-Group Metals as Dual Antibacterial and Anticancer Agents, *Journal of Chemistry*, **2019**, 2019, Article ID 4906437, 17 pages, doi:10.1155/2019/4906437.
33. Zhang, S.; He, X.; Ding, Y.; Shi, Z.; Wu, B., Supply and Demand of Platinum Group Metals and Strategies for Sustainable Management, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2024**, 204, 114821, doi:10.1016/j.rser.2024.114821.
34. Mudd, G.M.; Jowitt, S.M.; Werner, T.T., Global Platinum Group Element Resources, Reserves and Mining – A Critical Assessment, *Science of The Total Environment*, **2018**, 622–623, 914–927, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.11.350.
35. Johnson Matthey, PGM Management, *Johnson Matthey* [online], <https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-management> (dostęp: 10.07.2025)

36. Cowley, A., Johnson Matthey PGM Market Report, **2025**, Johnson Matthey [wydanie online], (brak numeru stron i DOI).
37. International Energy Agency, Global Critical Minerals Outlook 2024, *IEA* [online], https://www.iea.org/reports/global-critical-minerals-outlook-2024?utm_content=buffer3599f&utm_medium=social&utm_source=linkedin.com&utm_campaign=buffer. (dostęp: 10.07.2025)
38. Burlakovs, J.; Vincevica-Gaile, Z.; Krievans, M.; Jani, Y.; Horttanainen, M.; Pehme, K.M.; Dace, E.; Setyobudi, R.H.; Pilecka, J.; Denafas, G.; et al., Platinum Group Elements in Geosphere and Anthroposphere: Interplay among the Global Reserves, Urban Ores, Markets and Circular Economy, *Minerals*, **2020**, 10(2), 172, doi:10.3390/min10020172.
39. Makvandi, S.; Pagé, P.; Tremblay, J.; Girard, R., Exploration for Platinum-Group Minerals in till: A New Approach to the Recovery, Counting, Mineral Identification and Chemical Characterization, *Minerals*, **2021**, 11(3), 264, doi:10.3390/min11030264.
40. Schulte, R.F., U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2025, U.S. Geological Survey, Reston, VA, **2025**. (Publikacja rządowa, bez DOI)
41. Langa, M.M.; Jugo, P.J.; Leybourne, M.I.; Grobler, D.F.; Adetunji, J.; Skogby, H., Chromite Chemistry of a Massive Chromitite Seam in the Northern Limb of the Bushveld Igneous Complex, South Africa: Correlation with the UG-2 in the Eastern and Western Limbs and Evidence of Variable Assimilation of Footwall Rocks, *Mineral Deposits*, **2021**, 56, 1183–1203, doi:10.1007/s00126-020-00964-y.
42. Korges, M.; Junge, M.; Borg, G.; Oberthür, T., Supergene Mobilization and Redistribution of Platinum-Group Elements in the Merensky Reef, Eastern Bushveld Complex, South Africa, *Canadian Mineralogist*, **2021**, 59, 711–735, doi:10.3749/canmin.2100023.
43. Prevec, S.A.; Largatzis, S.A.; Brownscombe, W.; Salge, T., PGE Distribution in Merensky Wide-Reef Facies of the Bushveld Complex, South Africa: Evidence for Localized Hydromagmatic Control, *Canadian Mineralogist*, **2021**, 59, 737–761, doi:10.3749/canmin.2100033.
44. Smith, W.; Maier, W.; Barnes, S.; Moorhead, G.; Reid, D.; Karykowski, B., Element Mapping the Merensky Reef of the Bushveld Complex, *Geoscience Frontiers*, **2021**, 12(1), 101028, doi:10.1016/j.gsf.2020.11.001.
45. Oszczepalski, S.; Paślowski, P.; Rydzewski, A., Geochemiczno-Analityczne Wzorce (Materiały Odniesienia) Rud Au-Pt-Pd w Cechsztyńskiej Serii Miedzionośnej, *Przegląd Geologiczny*, **2000**, 48(11), 1019–1022.
46. Oszczepalski, S.; Chmielewski, A., Zasoby Przewidywane Surowców Metalicznych Polski Na Mapie w Skali 1:200 000 - Miedź, Srebro, Złoto, Platyna i Pallad w Utworach Cechsztyńskiej Serii Miedzionośnej, *Przegląd Geologiczny*, **2015**, 63(6), (brak stron).

47. Wyżykowski, J., Cechsztyńska Formacja Miedzionośna w Polsce, *Instytut Geologiczny*, Warszawa, **1971**, s. 117–122.
48. KGHM Polska Miedź S.A., Metale Szlachetne, <https://kgbm.com/pl/biznes/produkty/metale-szlachetne>. (dostęp: 10.07.2025)
49. KGHM Polska Miedź S.A., Raport produkcyjno-sprzedażowy grudzień 2024, https://kgbm.com/sites/default/files/2025-01/Raport%20produkcyjno-sprzedażowy_grudzień%202024.pdf (dostęp: 10.07.2025)
50. Saguru, C.; Ndlovu, S.; Moropeng, D., A Review of Recent Studies into Hydrometallurgical Methods for Recovering PGMs from Used Catalytic Converters, *Hydrometallurgy*, **2018**, 182, 44–56, doi:10.1016/j.hydromet.2018.10.012.
51. Nguyen, V.T.; Riaño, S.; Aktan, E.; Deferm, C.; Fransaer, J.; Binnemans, K., Solvometallurgical Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automotive Catalysts, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2021**, 9(4), 1679–1691, doi:10.1021/acssuschemeng.0c07355.
52. Ding, Y.; Zhang, S.; Liu, B.; Zheng, H.; Chang, C.; Ekberg, C., Recovery of Precious Metals from Electronic Waste and Spent Catalysts: A Review, *Resources, Conservation and Recycling*, **2019**, 141, 98–113, doi:10.1016/j.resconrec.2018.10.009.
53. Chakraborty, S.C.; Zaman, M.W.U.; Hoque, M.; Qamruzzaman, M.; Zaman, J.U.; Hossain, D.; Pramanik, B.K.; Nguyen, L.N.; Nghiem, L.D.; Mofijur, M.; et al., Metals Extraction Processes from Electronic Waste: Constraints and Opportunities, *Environmental Science and Pollution Research*, **2022**, 29(13), 18971–18991, doi:10.1007/s11356-022-19372-0.
54. Wang, M.; Tan, Q.; Chiang, J.F.; Li, J., Recovery of Rare and Precious Metals from Urban Mines—A Review, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, **2017**, 11(4), 1–17, doi:10.1007/s11783-017-0963-1.
55. Paiva, A.P.; Piedras, F.V.; Rodrigues, P.G.; Nogueira, C.A., Hydrometallurgical Recovery of Platinum-Group Metals from Spent Auto-Catalysts – Focus on Leaching and Solvent Extraction, *Separation and Purification Technology*, **2022**, 286, 120474, doi:10.1016/j.seppur.2022.120474.
56. Trucillo, P.; Lancia, A.; D’Amore, D.; Brancato, B.; Di Natale, F., Selective Leaching of Precious Metals from Electrical and Electronic Equipment through Hydrometallurgical Methods, *Chemical Engineering Transactions*, **2021**, 86, 1039–1044, doi:10.3303/CET2186174.
57. Rydberg, J.; Cox, M.; Musikas, C.; Choppin, G.R., Solvent Extraction: Principles and Practice, Second Edition, Revised and Expanded, *CRC Press*, Boca Raton, FL, **2004**, Vol. 1, ISBN 9788578110796.
58. Goc, K.; Kluczka, J.; Benke, G.; Malarz, J.; Pianowska, K.; Leszczyńska-Sejda, K., Application of Ion Exchange for Recovery of Noble Metals, *Minerals*, **2021**, 11(11), 1188, doi:10.3390/min11111188.

59. Perez, J.P.H.; Folens, K.; Leus, K.; Vanhaecke, F.; Van Der Voort, P.; Du Laing, G., Progress in Hydrometallurgical Technologies to Recover Critical Raw Materials and Precious Metals from Low-Concentrated Streams, *Resources, Conservation and Recycling*, **2019**, 142, 51–64, doi:10.1016/j.resconrec.2018.12.031.
60. Crundwell, F.K.; Moats, M.S.; Ramachandran, V.; Robinson, T.G.; Davenport, W.G., Refining of the Platinum-Group Metals, w: *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, Elsevier, Amsterdam, **2011**, s. 421–458, ISBN 9780444527186.
61. Feather, A.; Sole, K.C.; Bryson, L.J., Gold Refining by Solvent Extraction—the Minataur™ Process, *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, **1997**, 97(6), 277–280.
62. Scott, S.A.; Matchett, K., Minataur™: The Mintek Alternative Technology to Gold Refining, *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, **2004**, 104(1), 9–12.
63. Jha, M.K.; Gupta, D.; Lee, J.C.; Kumar, V.; Jeong, J., Solvent Extraction of Platinum Using Amine Based Extractants in Different Solutions: A Review, *Hydrometallurgy*, **2014**, 142, 35–51, doi:10.1016/j.hydromet.2013.11.009.
64. Nguyen, T.H.; Sonu, C.H.; Lee, M.S., Separation of Pt(IV), Pd(II), Rh(III) and Ir(IV) from Concentrated Hydrochloric Acid Solutions by Solvent Extraction, *Hydrometallurgy*, **2016**, 164, 71–77, doi:10.1016/j.hydromet.2016.05.014.
65. Lee, J. Chun; Kurniawan, K.; Kim, S.; Nguyen, V.T.; Pandey, B.D., Ionic Liquids-Assisted Solvent Extraction of Precious Metals from Chloride Solutions, *Separation and Purification Reviews*, **2022**, doi:10.1080/15422119.2022.2058876.
66. Narita, H.; Suzuki, T.; Motokawa, R., Recent Research in Solvent Extraction of Platinum Group Metals, *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals*, **2017**, 81(7), 291–300.
67. Swain, B.; Jeong, J.; Kim, S.K.; Lee, J.C., Separation of Platinum and Palladium from Chloride Solution by Solvent Extraction Using Alamine 300, *Hydrometallurgy*, **2010**, 104(3-4), 363–368, doi:10.1016/j.hydromet.2010.03.013.
68. Rane, M.V., PGM Ore Processing: LIX Reagents for Palladium Extraction & Platinum Stripping from Alamine 336 Using NaOH-NaCl, *Minerals Engineering*, **2019**, 138, 105–110, doi:10.1016/j.mineng.2019.04.044.
69. Raju, B.; Kumar, J.R.; Lee, J.Y.; Kwon, H.S.; Kantam, M.L.; Reddy, B.R., Separation of Platinum and Rhodium from Chloride Solutions Containing Aluminum, Magnesium and Iron Using Solvent Extraction and Precipitation Methods, *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, 227–228, 173–180, doi:10.1016/j.jhazmat.2012.05.025.

70. Rudik, I.S.; Katasonova, O.N.; Mokhodoeva, O.B.; Maryutina, T.A.; Spivakov, B.Y.; Ilyukhin, I.V., Separation of Pt(IV), Pd(II) and Rh(III) from Chloride Solutions by Multistage Solvent Extraction Using Nitrogen-Containing Extractants, *Industrial Laboratory Diagnostics and Materials*, **2019**, 85(4), 5–10, doi:10.26896/1028-6861-2019-85-4-5-10.
71. Kumar, J.R.; Choi, I.H.; Lee, J.Y., Precious Metals Extraction Processing in Chloride Media by Using Ionic Liquids as Novel Extractant Systems, *Korean Chemical Engineering Research*, **2017**, 55(4), 503–509, doi:10.9713/kcer.2017.55.4.503.
72. Nguyen, T.H.; Sonu, C.H.; Lee, M.S., Separation of Platinum(IV) and Palladium(II) from Concentrated Hydrochloric Acid Solutions by Mixtures of Amines with Neutral Extractants, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2015**, 32, 238–245, doi:10.1016/j.jiec.2015.08.022.
73. Nguyen, V.N.H.; Song, S.J.; Lee, M.S., Separation of Palladium and Platinum Metals by Selective and Simultaneous Leaching and Extraction with Aqueous/Non-Aqueous Solutions, *Hydrometallurgy*, **2022**, 208, 105814, doi:10.1016/j.hydromet.2021.105814.
74. Nguyen, V.N.H.; Song, S.J.; Lee, M.S., Dissolution of Palladium Metal in Solvent Leaching System with the Presence of Oxidizing Agent, *Metals (Basel)*, **2021**, 11(4), 575, doi:10.3390/met11040575.
75. Sanuki, S.; Matsumoto, Y.; Majima, H., Preparation of Ammonium Chloroplatinate by a Precipitation Stripping of Pt(IV)-Loaded Alamine 336 or TBP, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **1999**, 30(2), 197–203, doi:10.1007/s11663-999-0048-z.
76. Sato, T.; Takayanagi, T.; Sato, K., Liquid-Liquid Extraction of Palladium (II) from Hydrochloric Acid Solutions by Dihexyl-Sulphide and -Sulphoxide, *Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*, **2011**, 127(6), 526–531, doi:10.2473/journalofmmij.127.526.
77. Reddy, B.R.; Raju, B.; Lee, J.Y.; Park, H.K., Process for the Separation and Recovery of Palladium and Platinum from Spent Automobile Catalyst Leach Liquor Using LIX 84I and Alamine 336, *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 180(1-3), 253–258, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.022.
78. Song, S.J.; Nguyen, V.N.H.; Lee, M.S., Separation of Pd(II) and Zn(II) from Sulfuric Acid Solution by Commercial Extractants, *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials*, **2022**, 60(2), 132–138, doi:10.3365/KJMM.2022.60.2.132.
79. Truong, H.T.; Lee, M.S.; Son, S.H., Extraction of Palladium(II) from Hydrochloric Acid Solutions by Solvent Extraction with Mixtures Containing Either Cyanex 301 or LIX 63, *Metals (Basel)*, **2017**, 7(12), 541, doi:10.3390/met7120541.
80. Xing, W.D.; Lee, M.S.; Kim, Y.H., Separation of Gold(III) from Hydrochloric Acid Solution Containing Platinum(IV) and Palladium(II) by

- Solvent Extraction with Cyanex 272 and LIX 63, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2018**, 59, 33–38, doi:10.1016/j.jiec.2017.10.039.
81. Lee, J.Y.; Raju, B.; Kumar, B.N.; Kumar, J.R.; Park, H.K.; Reddy, B.R., Solvent Extraction Separation and Recovery of Palladium and Platinum from Chloride Leach Liquors of Spent Automobile Catalyst, *Separation and Purification Technology*, **2010**, 73(3), 349–354, doi:10.1016/j.seppur.2010.04.003.
 82. Duclos, L.; Svecova, L.; Laforest, V.; Mandil, G.; Thivel, P.X., Process Development and Optimization for Platinum Recovery from PEM Fuel Cell Catalyst, *Hydrometallurgy*, **2016**, 160, 123–130, doi:10.1016/j.hydromet.2015.12.013.
 83. Mhaske, A.A.; Dhadke, P.M., Extraction Separation Studies of Rh, Pt and Pd Using Cyanex 921 in Toluene - A Possible Application to Recovery from Spent Catalysts, *Hydrometallurgy*, **2001**, 61(1), 27–36, doi:10.1016/S0304-386X(01)00152-9.
 84. Jaree, A.; Khunphakdee, N., Separation of Concentrated Platinum(IV) and Rhodium(III) in Acidic Chloride Solution via Liquid-Liquid Extraction Using Tri-Octylamine, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2011**, 17(3), 457–463, doi:10.1016/j.jiec.2011.02.013.
 85. Welton, T., Ionic Liquids: A Brief History, *Biophysical Reviews*, **2018**, 10(3), 691–706, doi:10.1007/s12551-018-0419-2.
 86. Dresler, E.; Kula, K.; Nowakowska-Bogdan, E.R.J., 1.4 Ciecze Jonowe Jako Nowoczesne i Przyjazne Środowisku Medium Dla Syntezy Organicznej, w: *I Konferencja Naukowo-Techniczna "Innowacje w przemyśle chemicznym"*, A. Zalewska (red.), Polska Izba Przemysłu Chemicznego, Warszawa, **2018**, s. 55–80, ISBN 9788391636121.
 87. Firmansyah, M.L.; Yoshida, W.; Hanada, T.; Goto, M., Application of Ionic Liquids in Solvent Extraction of Platinum Group Metals, *Solvent Extraction Research and Development*, **2020**, 27(1), 8–15.
 88. Kubota, F.; Goto, M., Application of Ionic Liquids to Solvent Extraction, *Solvent Extraction Research and Development Japan*, **2006**, 13(1), 7–14.
 89. Zhao, H.; Xia, S.; Ma, P., Use of Ionic Liquids as “green” Solvents for Extractions, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2005**, 80(10), 1089–1096, doi:10.1002/jctb.1325.
 90. Angell, C.A.; Ansari, Y.; Zhao, Z., Ionic Liquids: Past, Present and Future, *Faraday Discussions*, **2012**, 154, 9–27, doi:10.1039/C2FD20045A.
 91. Makanyire, T.; Sanchez-Segado, S.; Jha, A., Separation and Recovery of Critical Metal Ions Using Ionic Liquids, *Advanced Manufacturing*, **2016**, 4(4), 319–326, doi:10.1007/s40436-015-0132-3.
 92. Ghandi, K., A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications, *Green and Sustainable Chemistry*, **2014**, 4(1), 1–20, doi:10.4236/gsc.2014.41008.

93. Greer, A.J.; Jacquemin, J.; Hardacre, C., Industrial Applications of Ionic Liquids, *Molecules*, **2020**, 25(17), 3934, doi:10.3390/molecules25173934.
94. Pająk, M.; Hubkowska, K.; Czerwiński, A., Improved Hydrogen Sorption Properties of Pd in Protic and Aprotic Ionic Liquids Effected by Superacid Addition, *Journal of Alloys and Compounds*, **2022**, 903, 163853, doi:10.1016/j.jallcom.2022.163853.
95. Pernak, J.; Rzemieniecki, T., O Cieczach Jonowych “w Pigułce” (Historia, Właściwości i Rozwój), *Chemik*, **2016**, 70(7-8), 471–480.
96. Neofotistos, S.P.; Tzani, A.; Detsi, A., Ionic Liquids: Advances and Applications in Phase Transfer Catalysis, *Catalysts*, **2023**, 13(1), 115, doi:10.3390/catal13010115.
97. Borikhonov, B.; Berdimurodov, E.; Kholikov, T.; Katin, K.P.; Demir, M.; Sapaev, F.; Turaev, S.; Jurakulova, N., Developing New Sustainable Pyridinium Ionic Liquids: From Reactivity Studies to Mechanism-Based Activity Predictions, **2023**, doi: 10.21203/rs.3.rs-3398070/v1.
98. Stettner, T.; Balducci, A., Protic Ionic Liquids in Energy Storage Devices: Past, Present and Future Perspective, *Energy Storage Materials*, **2021**, 40, 225–244, doi:10.1016/j.ensm.2021.01.033.
99. Abe, H.; Ohkubo, T.; Miike, T., PH Variation in Protic and Pseudo-Protic Ionic Liquid–Water Solutions, *Results in Chemistry*, **2023**, 6, 101045, doi:10.1016/j.rechem.2023.101045.
100. Sun, W.; Wang, M.; Zhang, Y.; Ding, W.; Huo, F.; Wei, L.; He, H., Protic vs Aprotic Ionic Liquid for CO₂ Fixation: A Simulation Study, *Green Energy & Environment*, **2020**, 5(4), 429–439, doi:10.1016/j.gee.2020.04.004.
101. Morais, E.M.; Abdurrokhman, I.; Martinelli, A., Solvent-Free Synthesis of Protic Ionic Liquids. Synthesis, Characterization and Computational Studies of Triazolium Based Ionic Liquids, *Journal of Molecular Liquids*, **2022**, 360, 119358, doi:10.1016/j.molliq.2022.119358.
102. Regel-Rosocka, M.; Cieszyńska, A.; Wiśniewski, M., Extraction of Palladium (II) Ions from Chloride Solutions with Phosphonium Ionic Liquid Cyphos IL101, *Polish Journal of Chemical Technology*, **2007**, 9(1), 99–101.
103. Ilyas, S.; Kim, H.; Srivastava, R.R., Separation of Platinum Group Metals from Model Chloride Solution Using Phosphonium-Based Ionic Liquid, *Separation and Purification Technology*, **2022**, 278, 119577, doi:10.1016/j.seppur.2021.119577.
104. Papaiconomou, N.; Svecova, L.; Bonnaud, C.; Cathelin, L.; Billard, I.; Chainet, E., Possibilities and Limitations in Separating Pt(IV) from Pd(II) Combining Imidazolium and Phosphonium Ionic Liquids, *Dalton Transactions*, **2015**, 44(53), 20131–20138, doi:10.1039/c5dt03791c.
105. Regel-Rosocka, M.; Rzelewska, M.; Baczynska, M.; Janus, M.; Wiśniewski, M., Removal of Palladium(II) from Aqueous Chloride Solutions with Cyphos Phosphonium Ionic Liquids as Metal Ion Carriers for Liquid-Liquid

- Extraction and Transport across Polymer Inclusion Membranes, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **2015**, 51(2), 690–702, doi:10.5277/ppmp150221.
106. Firmansyah, M.L.; Kubota, F.; Yoshida, W.; Goto, M., Application of a Novel Phosphonium-Based Ionic Liquid to the Separation of Platinum Group Metals from Automobile Catalyst Leach Liquor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2019**, 58(31), 14678–14685, doi:10.1021/acs.iecr.8b05848.
 107. Fraser, K.J.; MacFarlane, D.R., Phosphonium-Based Ionic Liquids: An Overview, *Australian Journal of Chemistry*, **2009**, 62(6), 623–632.
 108. Rzelewska-Piekut, M.; Pauksza, D.; Regel-Rosocka, M., Hydrometallurgical Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automotive Converters, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **2021**, 57(1), 83–94, doi:10.37190/ppmp/132779.
 109. Wei, W.; Cho, C.W.; Kim, S.; Song, M.H.; Bediako, J.K.; Yun, Y.S., Selective Recovery of Au(III), Pt(IV), and Pd(II) from Aqueous Solutions by Liquid-Liquid Extraction Using Ionic Liquid Aliquat-336, *Journal of Molecular Liquids*, **2016**, 216, 240–248, doi:10.1016/j.molliq.2016.01.016.
 110. Vereycken, W.; Rianõ, S.; Van Gerven, T.; Binnemans, K., Extraction Behavior and Separation of Precious and Base Metals from Chloride, Bromide, and Iodide Media Using Undiluted Halide Ionic Liquids, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2020**, 8(15), 5913–5921, doi:10.1021/acssuschemeng.0c01181.
 111. Nguyen, V.T.; Rianõ, S.; Binnemans, K., Separation of Precious Metals by Split-Anion Extraction Using Water-Saturated Ionic Liquids, *Green Chemistry*, **2020**, 22(19), 6318–6328, doi:10.1039/d0gc02356f.
 112. Song, S.J.; Nguyen, V.N.H.; Lee, M.S., Separation of Pd(II) and Zn(II) by Solvent Extraction Using Commercial Extractants from Hydrochloric Acid Leaching Solution of Cemented Pd from Spent Electroplating Solutions, *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials*, **2022**, 60(3), 188–197, doi:10.3365/KJMM.2022.60.3.188.
 113. Nguyen, V.T.; Lee, J.C.; Chagnes, A.; Kim, M.S.; Jeong, J.; Cote, G., Highly Selective Separation of Individual Platinum Group Metals (Pd, Pt, Rh) from Acidic Chloride Media Using Phosphonium-Based Ionic Liquid in Aromatic Diluent, *RSC Advances*, **2016**, 6(89), 85794–85802, doi:10.1039/c6ra09328k.
 114. Firmansyah, M.L.; Kubota, F.; Goto, M., Solvent Extraction of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) with the Ionic Liquid Trioctyl(Dodecyl) Phosphonium Chloride, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2018**, 93(7), 1714–1721, doi:10.1002/jctb.5544.
 115. Nguyen, V.T.; Riaño, S.; Aktan, E.; Deferm, C.; Fransaer, J.; Binnemans, K., Solvometallurgical Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automotive Catalysts, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2021**, 9(1), 337–350, doi:10.1021/acssuschemeng.0c07355.

116. Nguyen, T.N.H.; Song, S.J.; Lee, M.S., Solvent Extraction Separation of Au(III) from Pd(II), Cu(II), Ni(II) in HCl Solution Using Cationic, Neutral and Basic Extractants, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2024**, 99(3), 724–734, doi:10.1002/jctb.7541.
117. Papaiconomou, N.; Svecova, L.; Bonnaud, C.; Cathelin, L.; Billard, I.; Chainet, E., Possibilities and Limitations in Separating Pt(IV) from Pd(II) Combining Imidazolium and Phosphonium Ionic Liquids, *Dalton Transactions*, **2015**, 44(53), 20131–20138, doi:10.1039/c5dt03791c.
118. Pianowska, K.; Kluczka, J.; Benke, G.; Goc, K.; Malarz, J.; Leszczyńska-Sejda, K., Separation of Pd from Pt and Rh by Solvent Extraction Method from Waste Solution, *Scientific Reports*, **2024**, 14, 10344, doi:10.1038/s41598-024-68687-y.
119. Rzelewska-Piekut, M.; Pauksza, D.; Regel-Rosocka, M., Hydrometallurgical Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automotive Converters, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **2021**, 57(1), 83–94, doi:10.37190/ppmp/132779.
120. Cieszyńska, A.; Wiśniewski, M., Extractive Recovery of Palladium(II) from Hydrochloric Acid Solutions with Cyphos®IL 104, *Hydrometallurgy*, **2012**, 113–114, 41–46, doi:10.1016/j.hydromet.2011.12.006.
121. Kubota, F.; Shigyo, E.; Yoshida, W.; Goto, M., Extraction and Separation of Pt and Pd by an Imidazolium-Based Ionic Liquid Combined with Phosphonium Chloride, *Solvent Extraction Research and Development*, **2017**, 24(2), 97–103, doi:10.15261/serdj.24.97.
122. El Hajjaji, F.; Salim, R.; Taleb, M.; Benhiba, F.; Rezki, N.; Chauhan, D.S.; Quraishi, M.A., Pyridinium-Based Ionic Liquids as Novel Eco-Friendly Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Molar Hydrochloric Acid: Experimental & Computational Approach, *Surfaces and Interfaces*, **2021**, 22, 100881, doi:10.1016/j.surfin.2020.100881.
123. Svecova, L.; Papaiconomou, N.; Billard, I., Quantitative Extraction of Rh(III) Using Ionic Liquids and Its Simple Separation from Pd(II), *Dalton Transactions*, **2016**, 45(40), 15827–15834, doi:10.1039/c6dt02384c.
124. Marinho, R.S.; Afonso, J.C.; da Cunha, J.W.S.D., Recovery of Platinum from Spent Catalysts by Liquid-Liquid Extraction in Chloride Medium, *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 179(1-3), 1124–1130, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.03.029.
125. Kim, M.-S.; Kim, B.-S.; Kim, E.-Y.; Kim, S.-K.; Ryu, J.-W.; Lee, J.-C., Recovery of Platinum Group Metals from the Leach Solution of Spent Automotive Catalysts by Cementation, *Journal of the Korean Institute of Resources Recycling*, **2011**, 20(4), 36–41, doi:10.7844/kirr.2011.20.4.036.
126. Chen, J.P.; Lim, L.L., Key Factors in Chemical Reduction by Hydrazine for Recovery of Precious Metals, *Chemosphere*, **2002**, 49(5), 641–647, doi:10.1016/S0045-6535(02)00305-3.

127. Kim, M.S.; Kim, B.S.; Yoo, J.M.; Yoo, K.K.; Lee, J.C.; Kim, W.B., Reductive Precipitation of Platinum and Palladium with Hydrazine in Hydrochloric Acid Solution, *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials*, **2008**, 46(1), 49–54.

Dorobek naukowy

a. Publikacje w czasopismach naukowych ujętych w rejestrze JCR

- związane z tematyką projektu doktorskiego:

1. **Pianowska, K.**; Kluczka, J.; Benke, G.; Goc, K.; Leszczyńska-Sejda, K. " Selective Separation of Pd, Pt, and Rh from Wastes Using Commercial Extractants for the Sustainable Development of Critical Metals Management. *Sustainability* **2025**. – manuskrypt w trakcie recenzji
2. **Pianowska, K.**; Kluczka, J.; Benke, G.; Goc, K.; Malarz, J.; Leszczyńska-Sejda, K. Separation of Pd from Pt and Rh by Solvent Extraction Method from Waste Solution. *Scientific Reports*. **2024**, *14*, 17806.
Punkty MNiSW: 140; Liczba cytowań wg bazy Scopus: 4
3. **Pianowska, K.**; Kluczka, J.; Benke, G.; Goc, K.; Malarz, J.; Ochmański, M.; Leszczyńska-Sejda, K. Solvent Extraction as a Method of Recovery and Separation of Platinum Group Metals. *Materials* **2023**, *16*, 4681.
Punkty MNiSW: 140; Liczba cytowań wg bazy Scopus: 24

- niezwiązane z tematyką projektu doktorskiego:

1. Goc, K.; Benke, G.; Kluczka, J.; **Pianowska, K.**; Malarz, J.; Leszczyńska-Sejda, K. Application of Ion-Exchange Dynamic Conditions in the Recovery of Precious Metals from Refining Waste. *Scientific Reports*. **2024**, *14*, 15026.
Punkty MNiSW: 140
2. Goc, K.; Kluczka, J.; Benke, G.; Malarz, J.; **Pianowska, K.**; Leszczyńska-Sejda, K. Precipitation of Precious Metals Concentrates from Post-Elution Solutions from Ion-Exchange Processes. *Minerals* **2024**, *14*, 625.
Punkty MNiSW: 100
3. **Pianowska, K.**; Benke, G.; Goc, K.; Malarz, J.; Kowalik, P.; Leszczyńska-Sejda, K.; Kopyto, D. Production of Perrhenic Acid by Solvent Extraction. *Separations* **2024**, *11*, 224.
Punkty MNiSW: 20
4. Ciszewski, M.; **Pianowska, K.**; Malarz, J.; Leszczyńska-Sejda, K.; Hawelek, L. Mechanically Mixed Thermally Expanded Graphite/Cobalt(II) Perrhenate—Co(ReO₄)₂—As Electrodes in Hybrid Symmetric Supercapacitors. *Crystals* **2024**, *14*, 627.
Punkty MNiSW: 70
5. Kopyto, D.; Ciszewski, M.; Orda, S.; Leszczyńska-Sejda, K.; Malarz, J.; Kowalik, P.; **Pianowska, K.**; Goc, K.; Benke, G.; Grzybek, A.; et al. A Comparison of

Production Methods of High-Purity Perrhenic Acid from Secondary Resources. *Separations* **2024**, *11*, 225.

Punkty MNiSW: 20

6. Leszczyńska-Sejda, K.; Malarz, J.; Kopyto, D.; Goc, K.; Grzybek, A.; Ciszewski, M.; Palmowski, A.; Benke, G.; **Pianowska, K.** Recovery of Zinc and Rhenium for the Production of Zinc Perrhenates. *Crystals* **2024**, *14*, 725.

Punkty MNiSW: 70

7. Leszczyńska-Sejda, K.; Malarz, J.; Ciszewski, M.; Kopyto, D.; Goc, K.; Grzybek, A.; Kowalik, P.; Orda, S.; **Pianowska, K.**; et al. Hydrometallurgical Technology for Producing Rhenium(VII) and Cobalt(II) from Waste. *Crystals* **2024**, *14* (9), 783.

Punkty MNiSW: 70

8. Kowalik, P.; Kopyto, D.; Benke, G.; Ciszewski, M.; Grzybek, A.; Malarz, J.; **Pianowska, K.**; Goc, K.; et al. Application of Electrodialysis to Production of High Purity Perrhenic Acid. *Separations* **2024**, *11* (9), 253.

Punkty MNiSW: 20

9. Goc, K.; Benke, G.; Kluczka, J.; **Pianowska, K.**; Malarz, J.; Babiński, M.; Leszczyńska-Sejda, K. Influence of Static Sorption Parameters on the Recovery of Precious Metals from Wastes of the Refining Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2023**, *62*, 8163–8173.

Punkty MNiSW: 140

10. Goc, K.; Benke, G.; Kluczka, J.; Malarz, J.; **Pianowska, K.**; Leszczyńska-Sejda, K. Application of Ion Exchange for Recovery of Noble Metals *Minerals* **2021**, *11* (11), 1188.

Punkty MNiSW: 100

b. Publikacje pozostałe:

- związane z tematyką projektu doktorskiego:

1. **Pianowska, K.**; Benke, G.; Kluczka, J.; Goc, K.; Malarz, J.; Leszczyńska-Sejda, K. Zastosowanie cieczy jonowych w procesach ekstrakcji metali z grupy platynowców. Nowe horyzonty w naukach technicznych i ścisłych – teorie, zastosowania i innowacje. Tom 2; red. Danielewska, A.; Maciąg, K., Wydawnictwo Naukowe TYGIEL: Lublin, **2025**. – przyjęte do publikacji, planowana data wydania monografii: 18.09.2025 r.

Punkty MNiSW: 20

2. **Pianowska, K.**; Kluczka, J.; Benke, G.; Goc, K.; Malarz, J.; Ochmański, M.; Leszczyńska-Sejda, K. Zastosowanie ekstrakcji cieczowej w technologii odzysku i rozdziału metali z grupy platynowców. Innowacje w naukach inżyniersko-technicznych – wybrane aspekty; red. Mołdoch-Mendoń, I.; Kalbarczyk, K.,

Wydawnictwo Naukowe TYGIEL: Lublin, **2023**; s. 184–200; ISBN 978-83-67104-79-1.

Punkty MNiSW: 20

3. **Pianowska, K.**; Kluczka, J.; Benke, G.; Goc, K.; Ochmański, M.; Malarz, J.; Leszczyńska-Sejda, K. Ekstrakcja cieczowa jako selektywna metoda odzysku Pt i Pd z roztworów odpadowych o dużej ilości zanieczyszczeń. Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie; red. Kołodyńska, D., Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej: Lublin, **2023**; s. 301-304; ISBN: 978-83-227-9701-3. Punkty MNiSW: 20

• niezwiązane z tematyką projektu doktorskiego:

1. Leszczyńska-Sejda, K.; Goc, K.; Kopyto, D.; Malarz, J.; **Pianowska, K.**; Babiński, M.; Kowalik, P.; Ciszewski, M.; Ochmański, M.; Palmowski, A.; Benke, G. Hydrometallurgical Methods of Producing Perrhenates of Selected Metals from Waste. *Proceedings of EMC 2023 European Metallurgical Conference*, Vol. 2; GDMB Gesellschaft der Metallurgen und Bergleute: Düsseldorf, **2023**; ISBN 978-3-935797-36-8.
2. Goc, K.; Kluczka, J.; Benke, G.; **Pianowska, K.**; Malarz, J.; Leszczyńska-Sejda, K. Metody sorpcyjne w technologii odzysku metali szlachetnych. *Rozwiązania technologiczne XXI wieku – skutki i perspektywy rozwoju, T.1.*; red. Maciąg, K.; Kozłowska, J. Wydawnictwo Naukowe TYGIEL, Lublin **2022**, s. 25–56; ISBN 978-83-67104-63-0.
3. Malarz, J.; Benke, G.; Chmielarz, A.; Kortyka, Ł.; Goc, K.; **Bugła, K.¹**; Leszczyńska-Sejda, K. Leaching of Cobalt from Cu-Fe-Pb-Co Alloy. *Proceedings of EMC 2021 European Metallurgical Conference*; **2021**; ISBN 978-3-940276-96-4.
4. Leszczyńska-Sejda, K.; Benke, G.; Kopyto, D.; Chmielarz, A.; Wrona, A.; Malarz, J.; Drzazga, M.; Ciszewski, M.; Kowalik, P.; Goc, K.; **Bugła, K.¹**; Grabowski, T.; Domagała, A.; Deryło, J.; Pająk, F.; Skoczylas, A.; Śmieszek, J. Development of Rhenium Technologies in Poland. *Proceedings of EMC 2021 European Metallurgical Conference*; **2021**; ISBN 978-3-940276-96-4.

¹ Nazwisko panięskie

c. Zgłoszenia patentowe

- związane z tematyką projektu doktorskiego:

1. **Pianowska, K.**; Benke, G.; Kluczka, J.; Goc, K.; Leszczyńska-Sejda, K. Sposób selektywnej ekstrakcji palladu względem platyny i rodu roztworami siarczku dioktylu w toluenie. Zgłoszenie patentowe PL P.454899, 28.04.2025
2. **Pianowska, K.**; Benke, G.; Kluczka, J.; Goc, K.; Leszczyńska-Sejda, K. Sposób selektywnego rozdziału platyny od rodu z wieloskładnikowych roztworów technologicznych niezawierających innych metali szlachetnych. Zgłoszenie patentowe PL P.451913, 28.04.2025

- niezwiązane z tematyką projektu doktorskiego:

1. Leszczyńska-Sejda, K.; Mulawa, L.; Benke, G.; Kowalik, P.; Kopyto, D.; Grzybek, A.; Goc, K.; Malarz, J.; Ciszewski, M.; **Pianowska, K.**; Orda, S.; Dydo P. Sposób otrzymywania kwasu renowego(VII) wysokiej czystości z wykorzystaniem procesu elektrodializy i membran bipolarnych. Zgłoszenie patentowe P.449117, data zgłoszenia: 24.06.2024, data przyjęcia: 03.07.2024.
2. Goc, K.; Kluczka, J.; Benke, G.; Malarz, J.; **Pianowska, K.**; Leszczyńska-Sejda, K. Sposób rozdziału metali szlachetnych z roztworów tiomocznika z kwasem chlorowodorowym. Zgłoszenie patentowe PL P.448742, 29.05.2024

d. Konferencje:

- związane z tematyką projektu doktorskiego:

1. Selektywny rozdział palladu, platyny i rodu z zastosowaniem wybranych ekstrahentów organicznych. Międzynarodowy Kongres Górnictwa i Hutnictwa Miedzi 2025, Lubin, czerwiec 2025 r. (poster)
2. Odzysk metali szlachetnych z roztworów technologicznych. Międzynarodowy Kongres Górnictwa i Hutnictwa Miedzi 2025, Lubin, czerwiec 2025 r. (współautor prezentacji)
3. Badania wydzielania palladu i platyny z wybranych ekstraktów organicznych. XVI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa Tygiel 2025, Lublin, marzec 2025 r. (wystąpienie ustne)
4. Selektywny rozdział Pd, Pt i Rh z roztworów pochodzących z ługowania materiałów odpadowych. XV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa Tygiel 2024, Lublin, marzec 2024 r. (wystąpienie ustne)
5. Selective extraction of Pd and Pt from solutions obtained during the processing of waste materials. 2nd World Congress on Materials Science & Engineering,

Londyn, maj 2024. (wystąpienie ustne)

6. Zastosowanie wybranych ekstrahentów w odzysku i rozdziale metali z grupy platynowców. Międzynarodowa Konferencja „Kierunki i problemy rozwoju przemysłu metali nieżelaznych”, Wrocław, listopad 2023 r. (poster)
 7. Wpływ wybranych parametrów na efektywność ekstrakcji Pd i Pt z roztworów odpadowych. 65. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Toruń, wrzesień 2023 r. (wystąpienie ustne)
 8. Zastosowanie ekstrakcji rozpuszczalnikowej w selektywnym rozdziale Pd od Pt i Rh z roztworów po ługowaniu materiałów odpadowych. XV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa Tygiel 2023, Lublin, marzec 2023 r. (wystąpienie ustne)
 9. Ekstrakcja cieczowa jako selektywna metoda odzysku Pt i Pd z roztworów odpadowych o dużej ilości zanieczyszczeń. Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i Przemysł – lubelskie spotkania studenckie”, Lublin, czerwiec 2023 r. (poster)
 10. Znaczenie ekstrakcji rozpuszczalnikowej i wymiany jonowej w odzysku metali szlachetnych. XIV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa Tygiel, Lublin, marzec 2022 r. (poster)
 11. Ekstrakcja rozpuszczalnikowa jako metoda odzysku i rozdziału wybranych metali szlachetnych. X Kongres Technologii Chemicznej, Wrocław, maj 2022 r. (poster)
- pozostałe konferencje:
1. Ekstrakcja cieczowa jako metoda otrzymywania kwasu renowego(VII) i jego związków. Konferencja „Gospodarka Obiegu Zamkniętego”, maj 2024 r. (główny autor posteru)
 2. Innowacyjne technologie renowe opracowane w ramach projektu RenMet. Konferencja „Gospodarka Obiegu Zamkniętego”, maj 2024 r. (współautor posteru)
 3. Metody wytwarzania kwasu renowego(VII) z odpadów renowych pochodzących z recyklingu. Konferencja „Gospodarka Obiegu Zamkniętego”, maj 2024 r. (współautor posteru)
 4. Wykorzystanie prądowej techniki membranowej – elektrodializy do otrzymywania kwasu renowego(VII). Konferencja „Gospodarka Obiegu Zamkniętego”, maj 2024 r. (współautor posteru)
 5. Reniany(VII) niklu(II) i kobaltu(II) w osnowie węglowej w superkondensatorach. Konferencja „Gospodarka Obiegu Zamkniętego”, maj 2024 r. (współautor posteru)

6. Badania nad możliwością wykorzystania wytworzonych związków renu w katalizie. Konferencja „Gospodarka Obiegu Zamkniętego”, maj 2024 r. (współautor posteru)
7. Rozwój technologii wytwarzania kwasu renowego(VII). Konferencja „Gospodarka Obiegu Zamkniętego”, maj 2024 r. (współautor prezentacji)
8. Możliwości zastosowania renianów(VII) wybranych metali w układach gromadzących energię. Konferencja „Gospodarka Obiegu Zamkniętego”, maj 2024 r. (współautor prezentacji)
9. Badania możliwości usuwania arsenu z roztworów przemysłowych z zastosowaniem wymiany jonowej, XIII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2021 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, marzec 2021 r. (główny autor posteru)

e. Projekty badawcze:

- 1) Program Operacyjny Inteligentny Rozwój 2014-2020, Konkurs 1/4.1.4/2020 - Projekty Aplikacyjne, **NanoRen**, *Innowacyjna technologia wytwarzania nanokomponentów Re z odpadów pochodzących z recyklingu*, nr POIR.04.01.04-00-0008/2, **2020 - 2023** – wykonawca prac badawczych w projekcie
- 2) Projekt 1.1.2 – **Demonstrator**, *Weryfikacja w oparciu o linię pilotażową nowej technologii ZGH Bolesław do elektrowydzielania cynku wysokiej czystości celem zwiększenia udziału surowców wtórnych w procesie produkcji cynku elektrolitycznego do poziomu stanowiącego przełom w branży* - projekt realizowany z firmą ZGH „Bolesław”, nr POIR.01.01.02-00-0159/16-00, **2017 - 2021** – wykonawca prac badawczych w projekcie
- 3) Projekt Innowacyjny Recykling, **InRen**, *Intensyfikacja odzysku renu i innych metali z odpadów złomów superstopów*, Nr POIR.01.02.00-00-0075/17, **2018 - 2020** – wykonawca prac badawczych w projekcie
- 4) Program Operacyjny Inteligentny Rozwój 2014-2020, **CopperCynk**, *Innowacyjny odzysk cennych i krytycznych metali poprzez recykling odpadów powstających w hydrometalurgii cynku*, nr POIR.01.02.00-00-0090/19, **2020 - 2023** – wykonawca prac badawczych w projekcie
- 5) Programme 'Applied Research', SMALL GRANT SCHEME, **RenMet**, *Innovative hydrometallurgical technologies for the production of rhenium compounds from recycled waste materials for catalysis, electromobility, aviation and defense industry*, nr NOR/SGS/RenMet/0049/2020, 01.09, **2021 - 2024** – Lider zadania 3
- 6) Horyzont Europa, **METALLICO**, *Demonstration of battery metals recovery from primary and secondary resources through a sustainable processing*

methodology, nr 101091682, 2023 - 2026 – wykonawca prac badawczych w projekcie

- 7) EIT RawMaterials, **RIS-DustRec-II**, *Zero waste reprocessing of EAF and CF dust with competence build-up, nr 22009, 2023 - 2024* – wykonawca działań komunikacyjnych i upowszechniających w projekcie.

Spis skrótów i symboli

PGM	metale z grupy platynowców
SDO	siarczek dioktylu
TOA	trioktyloamina
TU	tiomocznik
W_{Ex}	wydajność ekstrakcji
C_0	stężenie początkowe pierwiastka X w fazie wodnej [g/dm ³]
V_0	objętość początkowa fazy wodnej [dm ³]
C_1	stężenie pierwiastka X w fazie wodnej po ekstrakcji [g/dm ³]
V_1	objętość fazy wodnej po ekstrakcji [dm ³]
D_{Ex}	współczynnik ekstrakcji
C_{Xfo}	stężenie pierwiastka X w fazie organicznej [g/dm ³]
C_{Xfw}	stężenie pierwiastka X w fazie wodnej [g/dm ³]
α_{Ex}	współczynnik selektywności ekstrakcji
D_I	współczynnik ekstrakcji platynowca I
D_{II}	współczynnik ekstrakcji platynowca II
W_{REx}	wydajność reekstrakcji
C_{0REx}	stężenie początkowe pierwiastka X w fazie organicznej [g/dm ³]
V_{0REx}	objętość początkowa fazy organicznej [dm ³]
C_{1REx}	stężenie pierwiastka X w fazie wodnej po reekstrakcji [g/dm ³]
V_{1REx}	objętość fazy wodnej po reekstrakcji [dm ³]
D_{REx}	współczynnik reekstrakcji
C_{XfoREx}	stężenie pierwiastka X w fazie organicznej [g/dm ³]
C_{XfwREx}	stężenie pierwiastka X w fazie wodnej [g/dm ³]
α_{REx}	współczynnik selektywności reekstrakcji
D_{IREx}	współczynnik reekstrakcji D_{RE} platynowca I
D_{IIREx}	współczynnik reekstrakcji D_{RE} platynowca II
W_{RED}	wydajność redukcji
m_x	masa metalu X w otrzymanym osadzie [g]
C_{REx}	stężenie metalu X w reekstrakcie lub rafinacie po ekstrakcji [g/dm ³]
V_{RE}	objętość reekstraktu lub rafinatu po ekstrakcji pobrana do badań [dm ³]
C_w	stężenie platynowca w fazie wodnej po ekstrakcji lub reekstrakcji [g/dm ³]
C_o	stężenie platynowca w fazie organicznej po ekstrakcji lub reekstrakcji [g/dm ³]
C_0	stężenie początkowe metalu w fazie organicznej lub wodnej [g/dm ³]
C_k	stężenie końcowe metalu w fazie organicznej lub wodnej [g/dm ³]
V_H	objętość roztworu wodzianu hydrazyny [cm ³]
V_R	objętość roztworu pobranego do badań [cm ³]

Spis rysunków

Rysunek 1 - Zmiany cen platyny w okresie od 1 stycznia 2024 r. do 18 lipca 2025 r.	15
Rysunek 2 - Zmiany cen palladu w okresie od 1 stycznia 2024 r. do 18 lipca 2025 r.	16
Rysunek 3 - Zmiany cen rodu w okresie od 1 stycznia 2024 r. do 18 lipca 2025 r.	16
Rysunek 4 - Platyna rodzima	17
Rysunek 5 - Schemat przerobu rudy PGM	20
Rysunek 6 - Schemat odzysku PGM na drodze przerobu surowców wtórnych	22
Rysunek 7 - Ogólny schemat rozdziału platynowców	27
Rysunek 8 - Schemat blokowy rozdziału platynowców – INCO	28
Rysunek 9 - Schemat blokowy rozdziału platynowców – Matthey Rustenberg.....	29
Rysunek 10 - Schemat blokowy rozdziału platynowców – Lonrho	30
Rysunek 11 - Reekstrakcja Pd z roztworu siarczku dioktylu.....	108
Rysunek 12 - Osad powstały podczas reekstrakcji Pd z roztworu siarczku dioktylu....	122
Rysunek 13 - Osad wytrącający się podczas reekstrakcji Pd.....	135
Rysunek 14 - Osad powstający podczas reekstrakcji Pt	147
Rysunek 15 - Osad $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	198
Rysunek 16 - Rozdział Pd, Pt i Rh z roztworów odpadowych z wykorzystaniem siarczku dioktylu oraz Aliquat 336 (metoda I)	208
Rysunek 17 - Rozdział Pd, Pt i Rh z roztworów odpadowych z wykorzystaniem Mextral 63H oraz trioktyloaminy (metoda II).....	209
Rysunek 18 - Wybrane osady otrzymane w wyniku redukcji PGM z ekstraktów Aliquat 336	219
Rysunek 19 - Wybrane osady otrzymane wyniki redukcji Pd z ekstraktów siarczku dioktylu	221

Spis tabel

Tabela 1 - Podstawowe właściwości fizykochemiczne platynowców	12
Tabela 2 - Zastosowania platynowców w wybranych sektorach gospodarczych	14
Tabela 3 - Zawartość platynowców w najbogatszych rudach południowoafrykańskich	18
Tabela 4 - Chlorokompleksy platynowców	32
Tabela 5 - Mechanizmy ekstrakcji chlorokompleksów	33
Tabela 6 - Popularne ekstrahenty metali z grupy platynowców	36
Tabela 7 - Ciecze jonowe w ekstrakcji platynowców	40
Tabela 8 - Wyniki stężeń pierwiastków w roztworze wyjściowym uzyskane metodą analizy półościowej ICP-OES	43
Tabela 9 - Wyniki ilościowej analizy stężeń metali w roztworze wyjściowym (ICP-OES, AAS)	43
Tabela 10 - Charakterystyka ekstrahentów wybranych do badań	45
Tabela 11 - Wyniki badań wstępnych ekstrakcji prowadzonych przy pH = 0	55
Tabela 12 - Wyniki badań wstępnych ekstrakcji prowadzonych przy pH = 1,5	57
Tabela 13 - Wyniki badań nad wpływem pH roztworu wyjściowego na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – trioktyloamina	62
Tabela 14 - Wyniki badań nad wpływem stężenia ekstrahenta w fazie organicznej na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – trioktyloamina	63
Tabela 15 - Wyniki badań nad wpływem stosunku objętości faz (Vo:Vw) na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – trioktyloamina	65
Tabela 16 - Wyniki badań nad wpływem czasu kontaktu na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – trioktyloamina	68
Tabela 17 - Wyniki badań nad wpływem pH roztworu wyjściowego na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – siarczek dioktylu	70
Tabela 18 - Wyniki badań nad wpływem przygotowania roztworu siarczku dioktylu do ekstrakcji	72
Tabela 19 - Wyniki badań nad wpływem stężenia ekstrahenta w fazie organicznej na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – siarczek dioktylu	73
Tabela 20 - Wyniki badań nad wpływem stosunku objętości faz (Vo:Vw) na wydajność i selektywność ekstrakcji Pd – siarczek dioktylu	75
Tabela 21 - Wyniki badań nad wpływem czasu kontaktu na wydajność i selektywność ekstrakcji Pd – siarczek dioktylu	77
Tabela 22 - Wyniki badań nad wpływem pH roztworu wyjściowego na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Cyphos IL 101	78
Tabela 23 - Wyniki badań nad wpływem stężenia ekstrahenta w fazie organicznej na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Cyphos IL 101	80
Tabela 24 - Wyniki badań nad wpływem stosunku objętości faz (Vo:Vw) na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Cyphos IL 101	82
Tabela 25 - Wyniki badań nad wpływem czasu kontaktu na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Cyphos IL 101	84
Tabela 26 - Wyniki badań nad wpływem pH roztworu wyjściowego na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Aliquat 336	86
Tabela 27 - Wyniki badań nad wpływem stężenia ekstrahenta w fazie organicznej na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Aliquat 336	88
Tabela 28 - Wyniki badań nad wpływem stosunku objętościowego faz (Vo:Vw) na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Aliquat 336	89

Tabela 29 – Wyniki badań nad wpływem czasu kontaktu na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Aliquat 336.....	92
Tabela 30 - Wyniki badań nad wpływem pH roztworu wyjściowego na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Mextral 63H	94
Tabela 31 - Wyniki badań nad wpływem stężenia ekstrahenta w fazie organicznej na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Mextral 63H	95
Tabela 32 - Wyniki badań nad wpływem stosunku objętości faz (Vo:Vw) na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Mextral 63H	97
Tabela 33 - Wyniki badań nad wpływem czasu kontaktu na wydajność i selektywność ekstrakcji platynowców – Mextral 63H.....	99
Tabela 34 - Optymalne parametry ekstrakcji Pd i Pt wyznaczone dla wytypowanych ekstrahentów	103
Tabela 35 - Wpływ rodzaju rozpuszczalnika ekstrahenta na wydajność ekstrakcji Pd i Pt oraz czas separacji faz.....	104
Tabela 36 - Wyniki badań wstępnych reekstrakcji z udziałem 2 M roztworu tiomocznika	112
Tabela 37 - Wpływ stężenia tiomocznika na selektywność reekstrakcji Pd względem Pt	114
Tabela 38 - Wyniki badań wstępnych doboru odpowiednich reekstrahentów Pd i Pt ..	115
Tabela 39 - Wyniki wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pd – Cyphos IL 101 – 0,1 M TU.....	117
Tabela 40 - Wyniki badań kinetyki reekstrakcji Pd – Cyphos IL 101 – 0,1 M TU.....	119
Tabela 41 - Wyniki wpływu stężenia amoniaku na wydajność reekstrakcji Pd	121
Tabela 42 - Wyniki analizy ilościowej powstałych osadów (XRF-SQX)	123
Tabela 43 - Wyniki wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pd dla ekstraktu o $C_{Pd} = 8,92 \text{ g/dm}^3$	123
Tabela 44 - Wyniki wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pd dla ekstraktu o $C_{Pd} = 1,64 \text{ g/dm}^3$	124
Tabela 45 - Wyniki badań nad wpływem czasu reekstrakcji Pd	126
Tabela 46 - Wyniki badań wpływu stężenia roztworu tiomocznika na wydajność reekstrakcji Pd z siarczku dioktylu	128
Tabela 47 - Wyniki badań wpływu stężenia roztworu tiomocznika w 1 M HCl na wydajność reekstrakcji Pd z siarczku dioktylu	129
Tabela 48 - Badanie wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pd ($C_0 \text{ Pd} = 1,79 \text{ g/dm}^3$).....	131
Tabela 49 - Badanie wpływu czasu mieszania na wydajność reekstrakcji Pd z roztworu siarczku dioktylu ($C_0 \text{ Pd} = 1,79 \text{ g/dm}^3$)	132
Tabela 50 - Wyniki badań wpływu stężenia roztworu tiomocznika na wydajność reekstrakcji Pd z roztworów Mextral 63H	134
Tabela 51 - Wyniki badań wpływu stężenia roztworu tiomocznika w 1 M HCl na wydajność reekstrakcji Pd z roztworów Mextral 63H	135
Tabela 52 - Wyniki badań wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H ($C_{Pd} = 7,27 \text{ g/dm}^3$).....	137
Tabela 53 - Wyniki badań wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H ($C_{Pd} = 4,82 \text{ g/dm}^3$).....	138
Tabela 54 - Wyniki badań wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H ($C_{Pd} = 1,86 \text{ g/dm}^3$)	139
Tabela 55 - Wyniki badań wpływu czasu mieszania na wydajność reekstrakcji Pd z roztworów Mextral 63H.....	142
Tabela 56 - Wyniki badań wpływu stężenia tiomocznika na wydajność reekstrakcji Pt	

z roztworu Aliquat 336	145
Tabela 57 - Porównanie wyników reekstrakcji Pt dla ekstraktów o wybranych stężeniach wyjściowych Pt	147
Tabela 58 - Badanie wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pt z roztworu Aliquat 336 ($C_0 \text{ Pt} = 10,26 \text{ g/dm}^3$)	149
Tabela 59 - Wyniki wpływu czasu kontaktu na wydajność reekstrakcji Pt ($C_0 \text{ Pt} = 10,26 \text{ g/dm}^3$).....	151
Tabela 60 - Wpływ rozcieńczenia 65% kwasu azotowego(V) na wydajność reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy ($C_0 \text{ Pt} = 2,43 \text{ g/dm}^3$)	153
Tabela 61 - Wyniki badań wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy ($C_{\text{Pt}} = 11,0 \text{ g/dm}^3$)	155
Tabela 62 - Wyniki badań wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy ($C_{\text{Pt}} = 7,22 \text{ g/dm}^3$)	157
Tabela 63 - Wyniki badań wpływu stosunku objętości faz na wydajność reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy ($C_{\text{Pt}} = 2,43 \text{ g/dm}^3$)	158
Tabela 64 - Wyniki badań wpływu czasu kontaktu na wydajność reekstrakcji Pt z roztworów trioktyloaminy	160
Tabela 65 - Wyniki współekstrakcji Cu i Fe	167
Tabela 66 - Wyniki badań wpływu pH na wydajność cementacji Pd i Cu	177
Tabela 67 - Wyniki badań wpływu pH na wydajność cementacji Pt.....	177
Tabela 68 - Wyniki badań wpływu stechiometrycznego nadmiaru Zn na wydajność cementacji Pd i Cu	180
Tabela 69 - Wyniki badań wpływu stechiometrycznego nadmiaru Zn na wydajność cementacji Pt.....	181
Tabela 70 - Wyniki wpływu pH na wydajność redukcji Pd i Cu 40% roztworem wodzianu hydrazyny	183
Tabela 71 - Wyniki wpływu pH na wydajność redukcji Pt 40% roztworem wodzianu hydrazyny.....	183
Tabela 72 - Wyniki badań wpływu objętości dodawanej hydrazyny na wydajność redukcji Pd i Cu	186
Tabela 73 - Wyniki badań wpływu objętości dodawanej hydrazyny na wydajność redukcji Pt.....	186
Tabela 74 - Wyniki wpływu nadmiaru stechiometrycznego Zn na wydajność cementacji Pt z roztworu kwasu azotowego(V).....	189
Tabela 75 - Wyniki badań wpływu pH na wydajność cementacji Rh.....	191
Tabela 76 - Wyniki badań wpływu nadmiaru stechiometrycznego Zn na wydajność cementacji Rh	193
Tabela 77 - Wyniki badań wpływu pH rafinatu na wydajność redukcji Rh	194
Tabela 78 - Wyniki badań wpływu objętości dodawanej hydrazyny na redukcję Rh...	195
Tabela 79 - Przebieg i warunki redukcji Rh w autoklawie	197
Tabela 80 - Warunki prowadzenia procesu dla metody I.....	206
Tabela 81 - Warunki prowadzenia procesu dla metody II	207
Tabela 82 -Skład roztworu skierowanego do próby bilansowej	210
Tabela 83 - Wyniki ekstrakcji i reekstrakcji platynowców w próbie bilansowej.....	213
Tabela 84 - Wyniki wytrącania PGM w próbie bilansowej	214
Tabela 85 - Wyniki badań redukcji PGM z zastosowaniem hydrazyny i pyłu cynkowego z ekstraktów cieczy jonowej Aliquat 336	217
Tabela 86 - Wyniki badań redukcji PGM z zastosowaniem hydrazyny i pyłu cynkowego z ekstraktów siarczku dioktylu	219

Spis wykresów

Wykres 1 - Aktualny stan rezerw platynowców na świecie.....	18
Wykres 2 - Wyniki badań wstępnych ekstrakcji przeprowadzonych przy pH = 0	54
Wykres 3 - Wyniki badań wstępnych ekstrakcji prowadzonych przy pH = 1,5	54
Wykres 4 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od pH roztworu wyjściowego – – trioktyloamina.....	62
Wykres 5 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od stężenia ekstrahenta w fazie organicznej - trioktyloamina	64
Wykres 6 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od stosunku objętości faz (Vo:Vw) – trioktyloamina	66
Wykres 7 - Izoterma ekstrakcji Pt (T = 25°C) – trioktyloamina.....	66
Wykres 8 - Izoterma ekstrakcji Pd (T = 25°C) – trioktyloamina.....	67
Wykres 9 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od czasu kontaktu – trioktyloamina.....	69
Wykres 10 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od pH roztworu wyjściowego – siarczek dioktylu	71
Wykres 11 - Wpływ kondycjonowania roztworu siarczku dioktylu (SDO) na wydajność ekstrakcji Pd.....	72
Wykres 12 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd od stężenia ekstrahenta w fazie organicznej – siarczek dioktylu	74
Wykres 13 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd od stosunku objętości faz (Vo:Vw) – siarczek dioktylu	75
Wykres 14 - Izoterma ekstrakcji Pd (T = 25°C) – siarczek dioktylu	76
Wykres 15 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd od czasu kontaktu – siarczek dioktylu	77
Wykres 16 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od pH roztworu wyjściowego – Cyphos IL 101.....	79
Wykres 17 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od stężenia ekstrahenta w fazie organicznej – Cyphos IL 101	81
Wykres 18 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd od stosunku objętości faz (Vo:Vw) – Cyphos IL 101.....	82
Wykres 19 - Izoterma ekstrakcji Pt (T = 25°C) – Cyphos IL 101.....	83
Wykres 20 - Izoterma ekstrakcji Pd (T = 25°C) – Cyphos IL 101.....	83
Wykres 21 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd i Pt od czasu kontaktu – Cyphos IL 101	85
Wykres 22 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od pH roztworu wyjściowego – Aliquat 336.....	87
Wykres 23 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od stężenia ekstrahenta w fazie organicznej – Aliquat 336	88
Wykres 24 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od stosunku objętościowego faz (Vo:Vw) – Aliquat 336.....	90
Wykres 25 - Izoterma ekstrakcji Pd (T = 25°C) – Aliquat 336.....	90
Wykres 26 - Izoterma ekstrakcji Pt (T = 25°C) – Aliquat 336.....	91
Wykres 27 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od czasu kontaktu – Aliquat 336	93
Wykres 28 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od pH roztworu wyjściowego – Mextral 63H.....	94

Wykres 29 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od stężenia ekstrahenta w fazie organicznej – Mextral 63H	96
Wykres 30 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd od stosunku objętości faz ($V_o:V_w$) – Mextral 63H	97
Wykres 31 - Izoterma ekstrakcji Pd ($T = 25^{\circ}\text{C}$) – Mextral 63H	98
Wykres 32 - Zależność wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh od czasu kontaktu – Mextral 63H	100
Wykres 33 - Wydajności reekstrakcji Pt, Pd i Rh z zastosowaniem 2 M tiomocznika.	113
Wykres 34 - Zależność wydajności reekstrakcji od stosunku objętościowego $V_w:V_o$ – Cyphos IL 101 – 0,1 M TU	118
Wykres 35 - Izoterma reekstrakcji Pd ($T = 25^{\circ}\text{C}$) – Cyphos IL 101 – 0,1 M TU	118
Wykres 36 – Zależność wydajności reekstrakcji Pd i Pt od czasu kontaktu – Cyphos IL 101 – 0,1 M TU	120
Wykres 37 - Wpływ stężenia amoniaku na wydajność reekstrakcji dla ekstraktów o różnych stężeniach Pd – siarczek dioktylu	122
Wykres 38 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd od stosunku objętości faz dla ekstraktu o $C_{Pd} = 8,92 \text{ g/dm}^3$	124
Wykres 39 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd od stosunku objętości faz dla ekstraktu o $C_{Pd} = 1,64 \text{ g/dm}^3$	125
Wykres 40 - Izoterma reekstrakcji Pd dla ekstraktu o $C_{Pd} = 8,92 \text{ g/dm}^3$	125
Wykres 41 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd od czasu kontaktu ($C_{Pd} = 8,92 \text{ g/dm}^3$)	127
Wykres 42 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd od czasu kontaktu ($C_{Pd} = 1,79 \text{ g/dm}^3$)	127
Wykres 43 - Zależność wpływu stężenia tiomocznika na wydajność reekstrakcji Pd z roztworu siarczku dioktylu	129
Wykres 44 - Zależność wpływu stężenia tiomocznika w 1 M HCl na wydajność reekstrakcji Pd z roztworu siarczku dioktylu	130
Wykres 45 - Zależność wydajności ekstrakcji od stosunku objętości faz dla Pd	131
Wykres 46 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd od czasu kontaktu	133
Wykres 47 – Wpływ stężenia tiomocznika na wydajność reekstrakcji Pd z roztworów Mextral 63H	134
Wykres 48 - Dyfraktogram XRD otrzymanego podczas reekstrakcji osadu Cu	136
Wykres 49 – Zależność wydajności reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H od stosunku objętości faz ($C_{Pd} = 7,27 \text{ g/dm}^3$)	137
Wykres 50 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H od stosunku objętości faz ($C_{Pd} = 4,82 \text{ g/dm}^3$)	138
Wykres 51 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H od stosunku objętości faz ($C_{Pd} = 1,86 \text{ g/dm}^3$)	139
Wykres 52 - Izoterma reekstrakcji Pd – Mextral 63 H ($C_{Pd} = 1,86 \text{ g/dm}^3$; $T = 25^{\circ}\text{C}$)..	140
Wykres 53 - Izoterma reekstrakcji Pd – Mextral 63 H ($C_{Pd} = 4,82 \text{ g/dm}^3$; $T = 25^{\circ}\text{C}$)..	140
Wykres 54 - Izoterma reekstrakcji Pd – Mextral 63 H ($C_{Pd} = 7,27 \text{ g/dm}^3$; $T = 25^{\circ}\text{C}$)..	141
Wykres 55 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H od czasu kontaktu ($C_{Pd} = 7,27 \text{ g/dm}^3$)	143
Wykres 56 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H od czasu kontaktu ($C_{Pd} = 4,82 \text{ g/dm}^3$)	143
Wykres 57 - Zależność wydajności reekstrakcji Pd z roztworu Mextral 63H od czasu kontaktu ($C_{Pd} = 1,86 \text{ g/dm}^3$)	144
Wykres 58 - Wpływ stężenia tiomocznika na wydajność reekstrakcji Pt	145
Wykres 59 - Wpływ stężenia tiomocznika w 1 M HCl na wydajność reekstrakcji Pt..	146

Wykres 60 – Wydajność reekstrakcji Pt z roztworów Aliquat 336 o różnych stężeniach Pt	148
Wykres 61 - Wpływ stosunku fazowego na wydajność reekstrakcji Pt z roztworu Aliquat 336	150
Wykres 62 - Izoterma reekstrakcji Pt ($C_{Pt} = 10,26 \text{ g/dm}^3$; $T = 25^\circ\text{C}$)	150
Wykres 63 - Zależności wydajności reekstrakcji Pt od czasu kontaktu.....	152
Wykres 64 - Zależność wydajności reekstrakcji Pt od rozcieńczenia HNO_3	153
Wykres 65 - Zależność wydajności reekstrakcji Pt z zastosowaniem 2-krotnie rozcieńczonego kwasu azotowego(V) od stężenia Pt w roztworze trioktyloaminy	154
Wykres 66 - Zależność wydajności reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy od stosunku objętości faz ($C_{Pt} = 11,00 \text{ g/dm}^3$).....	156
Wykres 67 - Izoterma reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy ($C_{Pt} = 11,00 \text{ g/dm}^3$; $T = 25^\circ\text{C}$).....	156
Wykres 68 - Zależność wydajności reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy od stosunku objętości faz ($C_{Pt} = 7,22 \text{ g/dm}^3$).....	157
Wykres 69 - Izoterma reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy ($C_{Pt} = 7,22 \text{ g/dm}^3$; $T = 25^\circ\text{C}$).....	158
Wykres 70 - Zależność wydajności reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy od stosunku objętości faz ($C_{Pt} = 2,43 \text{ g/dm}^3$).....	159
Wykres 71 – Izoterma reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy ($C_{Pt} = 2,43 \text{ g/dm}^3$; $T = 25^\circ\text{C}$)	159
Wykres 72 - Zależność wydajności reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy od czasu kontaktu ($C_{Pt} = 11,00 \text{ g/dm}^3$).....	161
Wykres 73 - Zależność wydajności reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy od czasu kontaktu ($C_{Pt} = 7,22 \text{ g/dm}^3$)	161
Wykres 74 - Zależność wydajności reekstrakcji Pt z roztworu trioktyloaminy od czasu kontaktu ($C_{Pt} = 2,43 \text{ g/dm}^3$)	162
Wykres 75 - Zależność współekstrakcji Cu i Fe od stosunku objętości faz	168
Wykres 76 - Dyfraktogram XRD osadu Pd otrzymanego w wyniku redukcji cynkiem	175
Wykres 77 - Dyfraktogram XRD osadu Pd otrzymanego w wyniku redukcji wodzianem hydrazyny.....	175
Wykres 78 - Wpływ pH na wydajność cementacji Pd i Cu	178
Wykres 79 - Wpływ pH na wydajność cementacji Pt.....	178
Wykres 80 - Wpływ nadmiaru stechiometrycznego Zn na wydajność cementacji Pd ..	181
Wykres 81 - Wpływ nadmiaru stechiometrycznego Zn na wydajność cementacji Pt ..	182
Wykres 82 - Wpływ pH na wydajność redukcji Pd i Cu wodzianem hydrazyny	184
Wykres 83 - Wpływ pH na wydajność redukcji Pt wodzianem hydrazyny.....	184
Wykres 84 - Analiza rentgenostrukturalna otrzymanych osadów.....	185
Wykres 85 - Wpływ objętości wprowadzanej hydrazyny na wydajność redukcji Pd ..	187
Wykres 86 - Wpływ objętości wprowadzanej hydrazyny na wydajność redukcji Pt ...	187
Wykres 87 - Wpływ nadmiaru stechiometrycznego Zn na wydajność cementacji Pt z roztworu kwasu azotowego(V)	189
Wykres 88 - Dyfraktogram XRD osadu Pt po redukcji pyłem Zn z roztworu HNO_3 ..	190
Wykres 89 - Wpływ pH na wydajność cementacji Rh	192
Wykres 90 - Wpływ nadmiaru stechiometrycznego Zn na wydajność cementacji Rh.	193
Wykres 91 - Wpływ pH na wydajność redukcji Rh.....	194
Wykres 92 - Wpływ objętości hydrazyny na wydajność redukcji Rh	196
Wykres 93 - Dyfraktogram XRD otrzymanego osadu.....	199
Wykres 94 - Redukcja Pt i Pd z zastosowaniem hydrazyny – Aliquat 336	217

Wykres 95 - Redukcja Pt i Pd z zastosowaniem pyłu Zn – Aliquat 336.....	218
Wykres 96 - Wybrane dyfraktogramy XRD – Aliquat 336.....	218
Wykres 97 - Redukcja Pd z zastosowaniem hydrazyny – siarczek dioktylu	220
Wykres 98 - Redukcja Pd z zastosowaniem pyłu cynkowego – siarczek dioktylu	220
Wykres 99 - Wybrane dyfraktogramy XRD – siarczek dioktylu	221

Załączniki

Karty charakterystyk ekstrahentów wykorzystanych w opracowanych schematach technologicznych:

Załącznik I – siarczek di-n-oktylu (97%, Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA);

Załącznik II – Aliquat 336 (> 90%, Sigma-Aldrich, Saint Louis, USA);

Załącznik III – Mextral 63H (Kopper Chemical Industry Corp., Chongqing, China);

Załącznik IV – trioktyloamina (98%, Sigma-Aldrich, Saint Louis, USA).

SEKCJA 1: IDENTYFIKACJA SUBSTANCJI/MIESZANINY I IDENTYFIKACJA PRZEDSIĘBIORSTWA**1.1. Identyfikator produktu**

Opis produktu:	<u>Di-n-octyl sulfide</u>
Cat No. :	A17955
Nr. CAS	2690-08-6
Wzór cząsteczkowy	[CH ₃ (CH ₂) ₇] ₂ S

1.2. Istotne zidentyfikowane zastosowania substancji lub mieszaniny oraz zastosowania odradzane

Zalecane zastosowanie	Laboratoryjne substancje chemiczne.
Zastosowania odradzane	Brak dostępnej informacji

1.3. Dane dotyczące dostawcy karty charakterystyki

Firma/Przedsiębiorstwo	Thermo Fisher (Kandel) GmbH Erlenbachweg 2 76870 Kandel Germany Tel: +49 (0) 721 84007 280 Fax: +49 (0) 721 84007 300
Adres e-mail	begel.sdsdesk@thermofisher.com

1.4. Numer telefonu alarmowego

W celu uzyskania informacji w Stanach Zjednoczonych, proszę zadzwonić pod nr telefonu: 001-800-227-6701
W celu uzyskania informacji w Europie, proszę zadzwonić pod nr telefonu: +32 14 57 52 11

Awaryjny numer telefonu, Europa: +32 14 57 52 99
Awaryjny numer telefonu, Stany Zjednoczone: 201-796-7100

Numer telefonu do CHEMTREC, Stany Zjednoczone: 800-424-9300
Numer telefonu do CHEMTREC, Europa: 703-527-3887

SEKCJA 2: IDENTYFIKACJA ZAGROŻEŃ**2.1. Klasyfikacja substancji lub mieszaniny****CLP klasyfikacji - rozporządzenia (WE) nr 1272/2008****Zagrożenia fizyczne**

W oparciu o dostępne dane, kryteria klasyfikacji nie są spełnione

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Di-n-octyl sulfide

Data aktualizacji 17-lut-2024

Zagrożenia dla zdrowia

Działanie żrące/drażniące na skórę
Poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy
Toksyczność systemowa dla określonego organu - (narazenie jednokrotne)

Kategoria 2 (H315)
Kategoria 2 (H319)
Kategoria 3 (H335)

Zagrożenia dla środowiska

W oparciu o dostępne dane, kryteria klasyfikacji nie są spełnione

Pełen tekst zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia: patrz sekcja 16

2.2. Elementy oznakowania



Hasło Ostrzegawcze

Uwaga

Zwroty wskazujące Rodzaj Zagrożenia

H315 - Działa drażniąco na skórę
H319 - Działa drażniąco na oczy
H335 - Może powodować podrażnienie dróg oddechowych

Zwroty wskazujące na środki ostrożności

P302 + P352 - W PRZYPADKU KONTAKTU ZE SKÓRĄ: Umyć dużą ilością wody z mydłem
P337 + P313 - W przypadku utrzymywania się działania drażniącego na oczy: Zasięgnąć porady/zgłosić się pod opiekę lekarza
P304 + P340 - W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO DRÓG ODDECHOWYCH: wyprowadzić lub wynieść poszkodowanego na świeże powietrze i zapewnić mu warunki do swobodnego oddychania
P312 - W przypadku złego samopoczucia skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub z lekarzem
P280 - Stosować rękawice ochronne/odzież ochronną/ochronę oczu/ochronę twarzy
P332 + P313 - W przypadku wystąpienia podrażnienia skóry: Zasięgnąć porady/zgłosić się pod opiekę lekarza

2.3. Inne zagrożenia

Smród

Niniejszy produkt nie zawiera żadnych znanych lub podejrzewanych dysruptorów wydzielania wewnętrznego

SEKCJA 3: SKŁAD/INFORMACJA O SKŁADNIKACH

3.1. Substancje

Składnik	Nr. CAS	Ne WE	Procent wagowy	CLP klasyfikacji - rozporządzenia (WE) nr 1272/2008
Octane, 1,1'-thiobis-	2690-08-6	EEC No. 220-259-5	<=100	Skin Irrit. 2 (H315) Eye Irrit. 2 (H319) STOT SE 3 (H335)

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Di-n-octyl sulfide

Data aktualizacji 17-lut-2024

Pełen tekst zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia: patrz sekcja 16

SEKCJA 4: ŚRODKI PIERWSZEJ POMOCY

4.1. Opis środków pierwszej pomocy

Wskazówka ogólna	Jeśli objawy nie ustępują, wezwać lekarza.
Kontakt z oczyma	Bezzwłocznie przepłukiwać dużą ilością wody przez co najmniej 15 minut, także pod powiekami. Uzyskać pomoc medyczną.
Kontakt ze skórą	Bezzwłocznie zmywać dużą ilością wody przez co najmniej 15 minut. Jeśli podrażnienie skóry nie ustępuje, należy wezwać lekarza.
Spożycie	Przepłukać usta i popić dużą ilością wody.
Wdychanie	Usunąć na świeże powietrze. W przypadku braku oddychania zastosować sztuczne oddychanie. Uzyskać pomoc medyczną, jeśli wystąpią objawy.
Ochrona osoby udzielającej pierwszej pomocy	Wymagane żadne specjalne środki ostrożności.

4.2. Najważniejsze ostre i opóźnione objawy oraz skutki narażenia

Brak możliwych do przewidzenia.

4.3. Wskazania dotyczące wszelkiej natychmiastowej pomocy lekarskiej i szczególnego postępowania z poszkodowanym

Uwagi dla lekarza Leczyć objawowo.

SEKCJA 5: POSTĘPOWANIE W PRZYPADKU POŻARU

5.1. Środki gaśnicze

Odpowiednie środki gaśnicze

Należy stosować środki gaśnicze odpowiednie dla miejscowych warunków oraz otaczającego środowiska. Rozpylona woda, dwutlenek węgla (CO₂), sucha substancja chemiczna, piany odporne na alkohol.

Środki gaśnicze, których nie wolno stosować ze względów bezpieczeństwa
Brak danych.

5.2. Szczegółne zagrożenia związane z substancją lub mieszaniną

Rozkład termiczny może prowadzić do uwolnienia drażniących gazów i oparów.

Niebezpieczne produkty spalania

Żadne w normalnych warunkach stosowania.

5.3. Informacje dla straży pożarnej

Podobnie jak w przypadku każdego innego pożaru, stosować odpowiedni niezależny aparat oddechowy o ciśnieniowym zasilaniu, z homologacją MSHA/NIOSH lub równorzędną i pełny sprzęt ochronny.

SEKCJA 6: POSTĘPOWANIE W PRZYPADKU NIEZAMIERZONEGO UWOLNIENIA DO ŚRODOWISKA

6.1 Indywidualne środki ostrożności, wyposażenie ochronne i procedury w sytuacjach awaryjnych

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Di-n-octyl sulfide

Data aktualizacji 17-lut-2024

Zapewnić odpowiednią wentylację. Stosować wymagane środki ochrony indywidualnej.

6.2. Środki ostrożności w zakresie ochrony środowiska

Substancja nie powinna być uwalniana do środowiska. Patrz Sekcja 12, aby uzyskać dodatkowe informacje ekologiczne.

6.3. Metody i materiały zapobiegające rozprzestrzenianiu się skażenia i służące do usuwania skażenia

Absorbować obojętnym materiałem absorbującym. Trzymać w zamkniętych i odpowiednich pojemnikach w celu utylizacji.

6.4. Odniesienia do innych sekcji

Sprawdź środki ochronne w sekcjach 8 i 13.

SEKCJA 7: POSTĘPOWANIE Z SUBSTANCJAMI I MIESZANINAMI ORAZ ICH MAGAZYNOWANIE

7.1 Środki ostrożności dotyczące bezpiecznego postępowania

Stosować środki ochrony indywidualnej/ochronę twarzy. Zapewnić odpowiednią wentylację. Unikac połknięcia i narażenia przez drogi oddechowe. Nie wprowadzać do oczu, na skórę lub na odzież.

Środki higieny

Postępować zgodnie z ogólnie przyjętymi zasadami BHP. Nie przechowywać razem z żywnością, napojami i paszami dla zwierząt. Nie jeść, nie pić i nie palić podczas używania produktu. Przed ponownym użyciem zdjąć i wyprać zanieczyszczoną odzież i rękawiczki, również od środka. Myć ręce przed posiłkami i po zakończeniu pracy.

7.2. Warunki bezpiecznego magazynowania, w tym informacje dotyczące wszelkich wzajemnych niezgodności

Trzymać pojemnik szczelnie zamknięty w dobrze wentylowanym miejscu.

7.3. Szczególne zastosowanie(-a) końcowe

Zastosowanie w laboratoriach

SEKCJA 8: KONTROLA NARAŻENIA/ŚRODKI OCHRONY INDYWIDUALNEJ

8.1. Parametry dotyczące kontroli

Wartości graniczne narażenia

Niniejszy produkt, w dostarczonej postaci, nie zawiera żadnych materiałów niebezpiecznych objętych ograniczeniami dotyczącymi narażenia zawodowego ustanowionymi przez właściwe dla regionu organy sprawujące nadzór

Biologiczne wartości graniczne

Niniejszy produkt w dostarczonej postaci, nie zawiera żadnych materiałów stwarzających zagrożenie, objętych ograniczeniami dotyczącymi dopuszczalnej wartości biologicznej ustanowionymi przez właściwe dla regionu organy nadzorcze

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Di-n-octyl sulfide

Data aktualizacji 17-lut-2024

Metody monitorowania

EN 14042:2003 Identyfikator tytułu: Atmosfery miejsca pracy. Poradnik stosowania i zastosowania procedur służących do oceny narażenia na środki chemiczne i biologiczne.

Pochodny poziom niepowodujący zmian (DNEL) / Pochodny minimalny poziom efektu (DMEL)

Brak danych

Przewidywane stężenie niepowodujące zmian w środowisku (PNEC)

Brak danych.

8.2. Kontrola narażenia

Środki techniczne

Żadne w normalnych warunkach stosowania. Dopilnować, by stanowiska płukania oczu oraz prysznice bezpieczeństwa znajdowały się blisko miejsca pracy.

Wypożyczenie ochrony indywidualnej

Ochrona oczu Gogle (Norma UE - EN 166)

Ochrona rąk Rękawice ochronne

Materiał rękawic	Czas przebicia	Grubość rękawic	Norma UE	Komentarze rękawica
Kauczuk nitylowy	Zobacz zaleceń producentów	-	EN 374	(minimalny wymóg)
Neopren				
Kauczuk naturalny				
PCW				

Ochrona skóry i ciała Odzież z długimi rękawami.

Sprawdzić rękawice przed użyciem

Prosimy przestrzegać instrukcji dotyczących przepuszczalności i czasu przebicia dostarczonych przez dostawcę rękawic.

Przestrzegać wskazówek producenta lub dostawcy

Zadbać rękawice nadają się do tego zadania; Kompatybilność chemiczna, zręczność, warunki pracy, Podatność użytkownika, np. efektów uczulających

Również wziąć pod uwagę specyficzne warunki lokalne stosowania produktu, takie jak niebezpieczeństwo przecięcia, scierania

Usuń rękawice z opieki uniknąć zanieczyszczenia skóry

Ochrona dróg oddechowych Nie potrzebne jest wyposażenie ochronne w normalnych warunkach użytkowania.

Duża skala / użycie awaryjnego

Stosować aparat oddechowy aprobowany przez NIOSH/MSHA lub europejska norme EN 136 w przypadku przekroczenia progu narażenia lub w przypadku podrażnienia lub wystąpienia innych objawów

Zalecany rodzaj filtra: Cząstki stałe filtr

Mała skala / urządzeń laboratoryjnych

Zachowywać właściwą wentylację.

Zalecana maska pół: - Zawór filtrowanie: EN405; lub; Półmaska: EN140; oraz filtr, PL141

Środki kontrolne narażenia środowiska

Brak danych.

SEKCJA 9: WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Di-n-octyl sulfide

Data aktualizacji 17-lut-2024

9.1. Informacje na temat podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych

Stan fizyczny	Płyn	
Wygląd	Bezbarwny(-a,-e)	
Zapach	Smród	
Próg wyczuwalności zapachu	Brak danych	
Temperatura topnienia/zakres temperatur topnienia	Brak danych	
Temperatura mięknięcia	Brak danych	
Temperatura wrzenia/Zakres temperatur wrzenia	179 - 181 °C / 354.2 - 357.8 °F	
Palność (Płyn)	Brak danych	
Palność (ciała stałego, gazu)	Nie dotyczy	Płyn
Granice wybuchowości	Brak danych	
Temperatura zapłonu	> 110 °C / > 230 °F	Metoda - Brak danych
Temperatura samozapłonu	Brak danych	
Temperatura rozkładu	Brak danych	
pH	Brak danych	
Lepkość	Brak danych	
Rozpuszczalność w wodzie	Brak danych	
Rozpuszczalność w innych rozpuszczalnikach	Brak danych	
Współczynnik podziału (n-oktanol/woda)		
Ciśnienie pary	Brak danych	
Gęstość / Ciężar właściwy	0.842 g/cm3	@ 20 °C
Gęstość nasypowa	Nie dotyczy	Płyn
Gęstość pary	Brak danych	(Powietrze = 1.0)
Charakterystyka cząstek	Nie dotyczy (ciecz)	

9.2. Inne informacje

Wzór cząsteczkowy	[CH3 (CH2)7]2 S
Masa cząsteczkowa	258.51

SEKCJA 10: STABILNOŚĆ I REAKTYWNOŚĆ

10.1. Reaktywność

Nie znane na podstawie posiadanych informacji

10.2. Stabilność chemiczna

Substancja stabilna w normalnych warunkach.

10.3. Możliwość występowania niebezpiecznych reakcji

Niebezpieczna polimeryzacja	Brak danych.
Niebezpieczne reakcje	Brak w normalnych warunkach procesu technologicznego.

10.4. Warunki, których należy unikać

Produkty niezgodne. Nadmierne ciepło.

10.5. Materiały niezgodne

Brak znanych.

10.6. Niebezpieczne produkty rozkładu

Żadne w normalnych warunkach stosowania.

SEKCJA 11: INFORMACJE TOKSYKOLOGICZNE

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Di-n-octyl sulfide

Data aktualizacji 17-lut-2024

11.1. Informacje na temat klas zagrożenia zdefiniowanych w rozporządzeniu (WE) nr 1272/2008

Informacje o produkcie

a) toksyczność ostra;

Doustny(-a,-e)

Brak danych

Skórny(-a,-e)

Brak danych

Wdychanie

Brak danych

b) działanie żrące/drażniące na skórę;

Kategoria 2

c) poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy;

Kategoria 2

d) działanie uczulające na drogi oddechowe lub skórę;

Oddechowy(-a,-e)

Brak danych

Skóra

Brak danych

e) działanie mutagenne na komórki rozrodcze;

Brak danych

f) rakotwórczość;

Brak danych

Niniejszy produkt nie zawiera znanych substancji rakotwórczych

g) szkodliwe działanie na rozrodczość;

Brak danych

h) działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe;

Kategoria 3

Wyniki / Narażone organy

Układ oddechowy.

i) działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie powtarzane;

Brak danych

Narządy docelowe

Brak danych.

j) zagrożenie spowodowane aspiracją;

Brak danych

Objawy / efekty, ostre i opóźnione

Brak danych.

11.2. Informacje o innych zagrożeniach

Właściwości zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego

Oceny właściwości zaburzających funkcjonowanie układu hormonalnego dla zdrowia ludzkiego. Niniejszy produkt nie zawiera żadnych znanych lub podejrzewanych dysruptorów wydzielania wewnętrznego.

SEKCJA 12: INFORMACJE EKOLOGICZNE

12.1. Toksyczność

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Di-n-octyl sulfide

Data aktualizacji 17-lut-2024

Działanie ekotoksyczne	Nie zawiera żadnych substancji znanych jako niebezpieczne dla środowiska lub nierozkładalnych w oczyszczalniach ścieków.
-------------------------------	--

<u>12.2. Trwałość i zdolność do rozkładu</u>	Brak danych
---	-------------

<u>12.3. Zdolność do bioakumulacji</u>	Brak danych
---	-------------

<u>12.4. Mobilność w glebie</u>	Brak danych
--	-------------

<u>12.5. Wyniki oceny właściwości PBT i vPvB</u>	Brak dostępnych danych dla oceny.
---	-----------------------------------

<u>12.6. Właściwości zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego</u> Informacje o dyzruptorze wydzielania wewnętrznego	Niniejszy produkt nie zawiera żadnych znanych lub podejrzewanych dysruptorów wydzielania wewnętrznego
--	---

<u>12.7. Inne szkodliwe skutki działania</u> Trwałe zanieczyszczenie organiczne Potencjał niszczenia ozonu	Niniejszy produkt nie zawiera żadnych znanych lub przypuszczalnych substancji Niniejszy produkt nie zawiera żadnych znanych lub przypuszczalnych substancji
---	--

SEKCJA 13: POSTĘPOWANIE Z ODPADAMI

13.1. Metody unieszkodliwiania odpadów

Odpady z pozostałości/niezużytych produktów	Odpady są klasyfikowane jako niebezpieczne. Usuwać zgodnie z europejskim dyrektywami dotyczącymi odpadów i odpadów niebezpiecznych. Usuwać do zgodnie z lokalnymi przepisami.
--	---

Skażone opakowanie	Pozbyć się tego pojemnika na niebezpieczne lub składowisko odpadów.
---------------------------	---

Europejski Katalog Odpadów	Zgodnie z Europejskim Katalogiem Odpadów, kody odpadów nie są specyficzne dla produktu, a dla zastosowań.
-----------------------------------	---

Inne informacje	Użytkownik powinien przyporządkowywać kody odpadów w oparciu o cel, do którego zastosowano produkt. Nie wprowadzać do kanalizacji.
------------------------	--

SEKCJA 14: INFORMACJE DOTYCZĄCE TRANSPORTU

<u>IMDG/IMO</u>	Nie podlega regulacji
------------------------	-----------------------

<u>14.1. Numer UN lub numer identyfikacyjny ID</u>	
---	--

<u>14.2. Prawidłowa nazwa przewozowa UN</u>	
--	--

<u>14.3. Klasa(-y) zagrożenia w transporcie</u>	
--	--

<u>14.4. Grupa pakowania</u>	
-------------------------------------	--

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Di-n-octyl sulfide

Data aktualizacji 17-lut-2024

ADR

Nie podlega regulacji

14.1. Numer UN lub numer

identyfikacyjny ID

14.2. Prawidłowa nazwa

przewozowa UN

14.3. Klasa(-y) zagrożenia w
transportie

14.4. Grupa pakowania

IATA

Nie podlega regulacji

14.1. Numer UN lub numer

identyfikacyjny ID

14.2. Prawidłowa nazwa

przewozowa UN

14.3. Klasa(-y) zagrożenia w
transportie

14.4. Grupa pakowania

14.5. Zagrożenia dla środowiska

Brak zagrożeń zidentyfikowanych

14.6. Szczególne środki ostrożności Wymagane żadne specjalne środki ostrożności.
dla użytkowników

14.7. Transport morski luzem
zgodnie z instrumentami IMO

Nie dotyczy, pakowane towary

SEKCJA 15: INFORMACJE DOTYCZĄCE PRZEPISÓW PRAWNYCH

15.1. Przepisy prawne dotyczące bezpieczeństwa, zdrowia i ochrony środowiska specyficzne dla substancji lub mieszaniny

Listy międzynarodowe

Europa (EINECS/ELINCS/NLP), Chiny (IECSC), Taiwan (TCSI), Korea (KECL), Japan (ENCS), Japan (ISHL), Kanada (DSL/NDSL), Australia (AICS), New Zealand (NZIoC), Filipiny (PICCS). US EPA (TSCA) - Toxic Substances Control Act, (40 CFR Part 710)

Składnik	Nr. CAS	EINECS	ELINCS	NLP	IECSC	TCSI	KECL (koreański wykaz istniejący ch substancji chemiczn ych)	ENCS	ISHL
Octane, 1,1'-thiobis-	2690-08-6	220-259-5	-	-	X	X	-	X	X

Składnik	Nr. CAS	Ustawa o kontroli substancji toksycznych (TSCA)	TSCA Inventory notification - Active-Inactive	DSL	NDSL	AICS	NZIoC	PICCS (Filipiński wykaz chemikali ów i substancji chemiczn ych)
Octane, 1,1'-thiobis-	2690-08-6	X	ACTIVE	-	X	X	-	X

Legenda: X - Wyszczególniony(-a,-e) '-' - **KECL** - NIER number or KE number (<http://ncis.nier.go.kr/en/main.do>)
Not Listed

Zezwolenie/Ograniczenia zgodnie z EU REACH

Nie dotyczy

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Di-n-octyl sulfide

Data aktualizacji 17-lut-2024

Składnik	Nr. CAS	REACH (1907/2006) - załącznik XIV - substancji podlegających zezwoleniu	REACH (1907/2006) - załącznik XVII - ograniczenia w niektórych substancjach niebezpiecznych	Artykuł 59 rozporządzenia REACH (WE 1907/2006) — Lista kandydacka substancji wzbudzających szczególnie duże obawy (SVHC)
Octane, 1,1'-thiobis-	2690-08-6	-	-	-

Seveso III Directive (2012/18/EC)

Składnik	Nr. CAS	Dyrektywa Seveso III (2012/18/EU) - Kwalifikacja Ilości do majora powiadamiania o wypadkach	Dyrektywa Seveso III (2012/18/WE) - Kwalifikacja Ilości do wymagań raportu bezpieczeństwa
Octane, 1,1'-thiobis-	2690-08-6	Nie dotyczy	Nie dotyczy

Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 649/2012 z dnia 4 lipca 2012 r. dotyczącego wywozu i przywozu niebezpiecznych chemikaliów

Nie dotyczy

Zawiera składniki, które spełniają „definicję” substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS)?

Nie dotyczy

Należy zwrócić uwagę na dyrektywę 98/24/WE w sprawie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracowników przed zagrożeniem związanym z czynnikami chemicznymi w miejscu pracy .

Przepisy krajowe

Klasyfikacja WGK

Klasa zagrożenia wód = 3 (klasyfikacja własna)

Ustawa z dnia 25 lutego 2011r. o substancjach chemicznych i ich mieszaninach (tekst jednolity - Dz.U. 2022, poz. 1816). Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE (sprostowanie Dz. Urz. L 136 z 29.5.2007r. z późn. zmianami). Rozporządzenie Komisji (UE) 2020/878 z dnia 18 czerwca 2020 r. zmieniające załącznik II do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) (Dz.U. L 203 z 26.6.2020). Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (Dz. U. UE L Nr 353 z 31.12.2008r. z późn. zmianami). Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 lutego 2011r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (tekst jednolity - Dz.U. 2023, poz. 419). Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2016/425 z dnia 9 marca 2016r. w sprawie środków ochrony indywidualnej oraz uchylenia dyrektywy Rady 89/686/EWG (Dz.U. L 81 z 31.3.2016). Rozporządzenie Ministra Zdrowia i opieki Społecznej z dnia 30 maja 1996r. w sprawie przeprowadzania badań lekarskich pracowników, zakresu profilaktyki opieki zdrowotnej oraz orzeczeń lekarskich wydawanych do celów przewidzianych w Kodeksie pracy (Dz. U. z 1996r. nr 69, poz. 332; z 1997r. nr 60, poz. 375; z 1998r. nr 159, poz. 1057; z 2001r. nr 37, poz. 451; nr 128, poz. 1405 z 2010r. nr 240, poz. 1611, obwieszczenie MZ z dnia 4 listopada 2016 r. - Dz. U. z 2016r. poz. 2067). Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 26 września 1997r. w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy (tekst jednolity Dz. U. z 2003r. Nr 169, poz. 1650; z 2007r. Nr 49, poz. 330; z 2008r. Nr 108, poz. 690; z 2011r. Nr 173 poz. 1034). Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (tekst jednolity - Dz. U. 2016, poz. 1488) Ustawa z dnia 24 sierpnia 1991 r. o ochronie przeciwpożarowej (tekst jednolity Dz. U. 2022, poz. 2057). Ustawa z dnia 19 sierpnia 2011r. o przewozie towarów niebezpiecznych (tekst jednolity - Dz. U. z 2022, poz. 2147) Obwieszczenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 28 sierpnia 2003 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Pracy i Polityki Socjalnej w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy (Dz. U. z 2003r. Nr 169 poz. 1650 z późn. zmianami). Oświadczenie rządowe z dnia 13 marca 2023 r. w sprawie wejścia w życie zmian do załączników A i B do Umowy dotyczącej międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych (ADR), sporządzonej w Genewie dnia 30 września 1957 r. (Dz.U. 2023 poz. 891)

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Di-n-octyl sulfide

Data aktualizacji 17-lut-2024

15.2. Ocena bezpieczeństwa chemicznego

Bezpieczeństwa chemicznego Ocena / Report (CSA / CSR) nie zostały przeprowadzone

SEKCJA 16: INNE INFORMACJE

Pełna treść odnośnych zwrotów H w sekcji 2 i 3

H315 - Działa drażniąco na skórę

H319 - Działa drażniąco na oczy

H335 - Może powodować podrażnienie dróg oddechowych

Legenda

CAS - Chemical Abstracts Service

EINECS/ELINCS - Europejski wykaz istniejących przemysłowych substancji chemicznych/Wykaz UE notyfikowanych substancji chemicznych

PICCS - Filipiński wykaz chemikaliów i substancji chemicznych

IECSC - Chiński wykaz istniejących substancji chemicznych

KECL - Koreański wykaz istniejących i badanych substancji chemicznych

WEL - Ograniczone w miejscu pracy

ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists (Amerykańska Konferencja Państwowych Higienistów Pracy)

DNEL - Pochodny niepowodujący efektów poziom

RPE - Środki ochrony dróg oddechowych

LC50 - Stężenie śmiertelne 50%

NOEC - Stężenie bez obserwowanego Effect

PBT - Trwały, Bioakumulacji, toksyczne

TSCA - ustawa Stanów Zjednoczonych o kontroli substancji toksycznych, sekcja 8(b) Wykaz

DSL/NDL - Kanadyjski wykaz substancji krajowych / Kanadyjski wykaz substancji zagranicznych

ENCS - Japán létező és új vegyi anyagok

AICS - Australijski wykaz substancji chemicznych (Australian Inventory of Chemical Substances)

NZIoC - Nowozelandzki wykaz substancji chemicznych

TWA - Średnia ważona w czasie

IARC - Międzynarodowa Agencja ds. Badań nad Rakiem

Przewidywane stężenie niepowodujące zmian w środowisku (PNEC)

LD50 - Zabójcza Dawka 50%

EC50 - Skuteczne stężenie 50%

POW - Współczynnik podziału oktanol: woda

vPvB - bardzo trwałe, bardzo bioakumulacji

ADR - Umowy europejskiej dotyczącej międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych

IMO/IMDG - International Maritime Organization/International Maritime Dangerous Goods Code

OECD - Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju

BCF - Współczynnika biokoncentracji (BCF)

Najważniejsze odnośniki do literatury i źródeł danych

<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals>

<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals>

Dostawcy karty charakterystyki, Chemadvisor - Loli, Merck indeks RTECS

ICAO/IATA - International Civil Aviation Organization/International Air Transport Association

MARPOL - Międzynarodowa konwencja o zapobieganiu zanieczyszczaniu morza przez statki

ATE - Szacunkowa toksyczność ostra

VOC - (Lotny związek organiczny)

Porady dotyczące szkoleń

Szkolenie związane ze świadomością o zagrożeniach, łącznie z oznakowaniami, kartami charakterystyki produktu (SDS), indywidualny wyposażeniem ochronnym i higiena w miejscu pracy.

Opracowano przez

Data aktualizacji

Podsumowanie aktualizacji

Wydział Bezpieczeństwa Produkcji (BHP) Tel. ++049(0)7275 988687-0

17-lut-2024

Nowy dostawca usług telefonicznego reagowania w sytuacjach awaryjnych.

Niniejsza karta charakterystyki odpowiada wymaganiom Rozporządzeniu (WE) No. 1907/2006. ROZPORZĄDZENIE KOMISJI (UE) 2020/878 zmieniające załącznik II do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006

Oświadczenie

Informacje podane w niniejszej karcie charakterystyki (SDS) są właściwe według naszej wiedzy, posiadanych informacji i

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Di-n-octyl sulfide

Data aktualizacji 17-lut-2024

wiary w dniu ich publikacji. Podane informacje zostały stworzone jedynie jako wytyczne co do bezpiecznego postępowania, stosowania, przetwarzania, przechowywania, transportu, utylizacji i uwolnienia i nie mogą być uważane za jakąkolwiek gwarancję lub specyfikację jakościową. Niniejsze informacje odnoszą się do szczególnego i określonego materiału i mogą być nieważne, jeśli niniejszy materiał jest stosowany wraz z jakimkolwiek innym materiałem/innymi materiałami lub w jakimkolwiek procesie technologicznym, jeśli nie zostało to określone w niniejszym tekście

Koniec karty charakterystyki

Data przygotowania 24-sty-2018

Data aktualizacji 30-lis-2024

Wersja Nr 4

**SEKCJA 1: IDENTYFIKACJA SUBSTANCJI/MIESZANINY I IDENTYFIKACJA
SPÓŁKI/PRZEDSIĘBIORSTWA****1.1. Identyfikator produktu**

Opis produktu: **Aliquat® 336 TG**
Cat No. : **A17247**

1.2. Istotne zidentyfikowane zastosowania substancji lub mieszaniny oraz zastosowania odradzane

Zalecane zastosowanie: Laboratoryjne substancje chemiczne.
Zastosowania odradzane: Brak dostępnej informacji

1.3. Dane dotyczące dostawcy karty charakterystyki

Firma/Przedsiębiorstwo: Thermo Fisher (Kandel) GmbH
Erlenbachweg 2
76870 Kandel
Germany
Tel: +49 (0) 721 84007 280
Fax: +49 (0) 721 84007 300

Adres e-mail: begin.sdsdesk@thermofisher.com

1.4. Numer telefonu alarmowego

W celu uzyskania informacji w Stanach Zjednoczonych, proszę zadzwonić pod nr telefonu:
001-800-227-6701

W celu uzyskania informacji w Europie, proszę zadzwonić pod nr telefonu: +32 14 57 52 11

Awaryjny numer telefonu, Europa: +32 14 57 52 99

Awaryjny numer telefonu, Stany Zjednoczone: 201-796-7100

Numer telefonu do CHEMTREC, Stany Zjednoczone: 800-424-9300

Numer telefonu do CHEMTREC, Europa: 703-527-3887

OŚRODKIEM ZATRUĆ - Kontaktowe +48 42 25 38 400
służb powiadamianych w nagłych przypadkach <https://www.chemikalia.gov.pl/>

Sekcja 2: IDENTYFIKACJA ZAGROŻEŃ**2.1. Klasyfikacja substancji lub mieszaniny****CLP klasyfikacji - rozporządzenia (WE) nr 1272/2008****Zagrożenia fizyczne**

W oparciu o dostępne dane, kryteria klasyfikacji nie są spełnione

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Aliquat® 336 TG

Data aktualizacji 30-lis-2024

Zagrożenia dla zdrowia

Toksyczność ostra, doustna
Działanie żrące/drażniące na skórę
Poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy
Działanie szkodliwe na rozrodczość
Działanie toksyczne na narządy docelowe - (wielokrotne narażenie)

Kategoria 3 (H301)
Kategoria 1 C (H314)
Kategoria 1 (H318)
Kategoria 1B (H360FD)
Kategoria 2 (H373)

Zagrożenia dla środowiska

Toksyczność ostra dla środowiska wodnego
Przewlekła toksyczność dla środowiska wodnego

Kategoria 1 (H400)
Kategoria 1 (H410)

Pełen tekst zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia: patrz sekcja 16

2.2. Elementy oznakowania



Hasło Ostrzegawcze

Niebezpieczeństwo

Zwroty wskazujące Rodzaj

Zagrożenia

H301 - Działa toksycznie po połknięciu
H314 - Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu
H360FD - Może działać szkodliwie na płodność. Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki
H373 - Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub narażenie powtarzane
H410 - Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki

Zwroty wskazujące na środki ostrożności

P280 - Stosować rękawice ochronne/odzież ochronną/ochronę oczu/ochronę twarzy
P301 + P330 + P331 - W PRZYPADKU POŁKNIĘCIA: wypłukać usta. NIE wywoływać wymiotów
P305 + P351 + P338 - W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać
P310 - Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub lekarzem
P303 + P361 + P353 - W PRZYPADKU KONTAKTU ZE SKÓRĄ (lub z włosami): Natychmiast zdjąć całą zanieczyszczoną odzież. Spłukać skórę pod strumieniem wody lub prysznicem

Dodatkowe etykieta UE

Zastrzeżono dla użytkowników zawodowych

2.3. Inne zagrożenia

Niniejszy produkt nie zawiera żadnych znanych lub podejrzewanych dysruptorów wydzielania wewnętrznego

SEKCJA 3: Skład/informacja o składnikach

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Aliquat® 336 TG

Data aktualizacji 30-lis-2024

3.2. Mieszaniny

Składnik	Nr. CAS	Ne WE	Procent wagowy	CLP klasyfikacji - rozporządzenia (WE) nr 1272/2008
Quaternary ammonium compounds, tri-C8-10-alkylmethyl, chlorides	63393-96-4	EEC No. 264-120-7	91	Acute Tox. 3 (H301) Skin Corr. 1C (H314) Eye Dam. 1 (H318) Acute 1 (H400) Aquatic Chronic 1 (H410)
1-Octanol	111-87-5	EEC No. 203-917-6	4	Eye Irrit. 2 (H319) Aquatic Chronic 3 (H412)
1-Decanol	112-30-1	EEC No. 203-956-9	4	Eye Irrit. 2 (H319) Aquatic Chronic 3 (H412)
Amines, tri-C8-10-alkyl	68814-95-9	EEC No. 272-347-8	1	Skin Irrit. 2 (H315) Eye Irrit. 2 (H319) Repr. 1B (H360FD) STOT RE 1 (H372) Aquatic Chronic 2 (H411)

Składnik	Specyficzne stężenia graniczne (SCL)	Czynnik M	Uwagi dotyczące komponentów
Quaternary ammonium compounds, tri-C8-10-alkylmethyl, chlorides	-	10	-

Pełen tekst zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia: patrz sekcja 16

SEKCJA 4: Środki pierwszej pomocy

4.1. Opis środków pierwszej pomocy

Wskazówka ogólna	Pokazać niniejszą kartę charakterystyki substancji lekarzowi prowadzącemu badanie. Konieczna jest natychmiastowa pomoc medyczna.
Kontakt z oczyma	Bezzwłocznie przepłukiwać dużą ilością wody przez co najmniej 15 minut, także pod powiekami. W razie kontaktu z oczyma, bezzwłocznie przepłukać oczy dużą ilością wody i zasięgnąć porady medycznej.
Kontakt ze skórą	Bezzwłocznie zmywać dużą ilością wody przez co najmniej 15 minut. Konieczna jest natychmiastowa pomoc medyczna.
Spożycie	NIE wywoływać wymiotów. Bezzwłocznie wezwać lekarza lub ośrodek kontroli zatruć.
Wdychanie	W przypadku braku oddychania zastosować sztuczne oddychanie. Nie stosować metody usta-usta, jeśli osoba poszkodowana spożyła lub wdychała substancję; zastosować sztuczne oddychanie za pomocą maski wyposażonej w jednokierunkowy zawór lub innego odpowiedniego medycznego aparatu oddechowego. Usunąć na świeże powietrze. Konieczna jest natychmiastowa pomoc medyczna.
Ochrona osoby udzielającej pierwszej pomocy	Należy się upewnić, że personel medyczny jest świadomy zastosowanego(ych) materiału(ów) i podejmie środki zaradcze, aby zabezpieczyć siebie oraz zapobiegać rozprzestrzenianiu się skażenia.

4.2. Najważniejsze ostre i opóźnione objawy oraz skutki narażenia

Powoduje oparzenia przez wszystkie drogi narażenia. Produkt jest materiałem zracym. Istnieją przeciwwskazania dla płukania żołądka lub wywoływania wymiotów. Należy sprawdzić czy nie doszło do perforacji żołądka lub przełyku: Połknięcie powoduje ciężki obrzęk, ciężkie uszkodzenia tkanek miękkich oraz niebezpieczeństwo perforacji

4.3. Wskazania dotyczące wszelkiej natychmiastowej pomocy lekarskiej i szczególnego postępowania z poszkodowanym

ALFAAA17247

Uwagi dla lekarza

Leczyć objawowo.

SEKCJA 5: Postępowanie w przypadku pożaru**5.1. Środki gaśnicze****Odpowiednie środki gaśnicze**

Rozpylona woda, dwutlenek węgla (CO₂), sucha substancja chemiczna, piany odpornej na alkohol.

Środki gaśnicze, których nie wolno stosować ze względów bezpieczeństwa

Brak danych.

5.2. Szczególne zagrożenia związane z substancją lub mieszaniną

Rozkład termiczny może prowadzić do uwolnienia drażniących gazów i oparów. Produkt powoduje oparzenia oczu, skóry i błon śluzowych. Nie zezwalać, aby ściek pogaśniczy przedostał się do kanalizacji lub cieków wodnych.

Niebezpieczne produkty spalania

Tlenek węgla (CO), Dwutlenek węgla (CO₂), Tlenki azotu (NO_x).

5.3. Informacje dla straży pożarnej

Podobnie jak w przypadku każdego innego pożaru, stosować odpowiedni niezależny aparat oddechowy o ciśnieniowym zasilaniu, z homologacją MSHA/NIOSH lub równorzędną i pełny sprzęt ochronny. Rozkład termiczny może prowadzić do uwolnienia drażniących gazów i oparów.

Sekcja 6: POSTĘPOWANIE W PRZYPADKU NIEZAMIERZONEGO UWOLNIENIA DO ŚRODOWISKA**6.1 Indywidualne środki ostrożności, wyposażenie ochronne i procedury w sytuacjach awaryjnych**

Zapewnić odpowiednią wentylację. Stosować wymagane środki ochrony indywidualnej. Ewakuować personel w bezpieczne miejsca. Nie dopuszczać kogokolwiek pod wiatr od miejsca uwolnienia/wycieku.

6.2. Środki ostrożności w zakresie ochrony środowiska

Nie splukiwać do wód powierzchniowych ani kanalizacji sanitarnej. Nie dopuścić aby materiał skażył wody gruntowe. Zapobiec przedostaniu się produktu do kanalizacji. W razie braku możliwości zatrzymania poważnego uwolnienia, należy powiadomić lokalne władze.

6.3. Metody i materiały zapobiegające rozprzestrzenianiu się skażenia i służące do usuwania skażenia

Absorbować obojętnym materiałem absorbującym. Trzymać w zamkniętych i odpowiednich pojemnikach w celu utylizacji.

6.4. Odniesienia do innych sekcji

Sprawdź środki ochronne w sekcjach 8 i 13.

SEKCJA 7: Postępowanie z substancjami i mieszaninami oraz ich magazynowanie**7.1 Środki ostrożności dotyczące bezpiecznego postępowania**

Stosować środki ochrony indywidualnej/ochronę twarzy. Nie wprowadzać do oczu, na skórę lub na odzież. Stosować jedynie pod okapem wyciągu chemicznego. Nie wdychać mgły/par/rozpylonej cieczy. Nie połykać. W razie połknięcia niezwłocznie zasięgnąć porady lekarza.

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Aliquat® 336 TG

Data aktualizacji 30-lis-2024

Środki higieny

Postępować zgodnie z ogólnie przyjętymi zasadami BHP. Nie przechowywać razem z żywnością, napojami i paszami dla zwierząt. Nie jeść, nie pić i nie palić podczas używania produktu. Przed ponownym użyciem zdjąć i wyprać zanieczyszczoną odzież i rękawiczki, również od środka. Myć ręce przed posiłkami i po zakończeniu pracy.

7.2. Warunki bezpiecznego magazynowania, w tym informacje dotyczące wszelkich wzajemnych niezgodności

Przestrzeń korodująca. Przechowywać w obojętnej atmosferze. Trzymać pojemniki szczelnie zamknięte w chłodnym, dobrze wentylowanym miejscu.

7.3. Szczegółne zastosowanie(-a) końcowe

Zastosowanie w laboratoriach

SEKCJA 8: Kontrola narażenia/środki ochrony indywidualnej

8.1. Parametry dotyczące kontroli

Wartości graniczne narażenia

źródło lista

Składnik	Włochy	Niemcy	Portugalia	Holandia	Finlandia
1-Octanol		TWA: 10 ppm (8 Stunden). AGW - exposure factor 1 TWA: 54 mg/m ³ (8 Stunden). AGW - exposure factor 1 TWA: 10 ppm (8 Stunden). MAK can occur as vapor and aerosol at the same time TWA: 54 mg/m ³ (8 Stunden). MAK can occur as vapor and aerosol at the same time Höhepunkt: 10 ppm Höhepunkt: 54 mg/m ³			
1-Decanol		TWA: 10 ppm (8 Stunden). AGW - exposure factor 1 TWA: 66 mg/m ³ (8 Stunden). AGW - exposure factor 1 TWA: 10 ppm (8 Stunden). MAK can occur as vapor and aerosol at the same time TWA: 66 mg/m ³ (8 Stunden). MAK can occur as vapor and aerosol at the same time Höhepunkt: 10 ppm Höhepunkt: 66 mg/m ³			

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Aliquat® 336 TG

Data aktualizacji 30-lis-2024

Składnik	Austria	Dania	Szwajcaria	Polska	Norwegia
1-Octanol			STEL: 20 ppm 15 Minuten STEL: 106 mg/m³ 15 Minuten TWA: 20 ppm 8 Stunden TWA: 106 mg/m³ 8 Stunden		
1-Decanol			STEL: 10 ppm 15 Minuten STEL: 66 mg/m³ 15 Minuten TWA: 10 ppm 8 Stunden TWA: 66 mg/m³ 8 Stunden		

Składnik	Bulgaria	Chorwacja	Irlandia	Cypr	Republika Czeska
1-Octanol	TWA: 10.0 mg/m³				
1-Decanol	TWA: 10 mg/m³				

Składnik	Łotwa	Litwa	Luksemburg	Malta	Rumunia
1-Octanol	TWA: 10 mg/m³	TWA: 10 mg/m³ IPRD			Skin notation TWA: 28 ppm 8 ore TWA: 150 mg/m³ 8 ore STEL: 47 ppm 15 minute STEL: 250 mg/m³ 15 minute
1-Decanol	TWA: 10 mg/m³	TWA: 10 mg/m³ IPRD			TWA: 15 ppm 8 ore TWA: 100 mg/m³ 8 ore STEL: 30 ppm 15 minute STEL: 200 mg/m³ 15 minute

Składnik	Rosja	Republika Słowacka	Słowenia	Szwecja	Turcja
1-Octanol	MAC: 10 mg/m³		TWA: 106 mg/m³ 8 urah TWA: 20 ppm 8 urah STEL: 20 ppm 15 minutah STEL: 106 mg/m³ 15 minutah		
1-Decanol	MAC: 10 mg/m³				

Biologiczne wartosci graniczne

Niniejszy produkt w dostarczonej postaci, nie zawiera żadnych materiałów stwarzających zagrożenie, objętych ograniczeniami dotyczącymi dopuszczalnej wartości biologicznej ustanowionymi przez właściwe dla regionu organy nadzorcze

Metody monitorowania

EN 14042:2003 Identyfikator tytułu: Atmosfery miejsca pracy. Poradnik stosowania i zastosowania procedur służących do oceny narażenia na środki chemiczne i biologiczne.

Pochodny poziom niepowodujący zmian (DNEL) / Pochodny minimalny poziom efektu (DMEL)

Zobacz tabelę dla wartości

Component	Ostra efekt lokalny	Ostra efekt ogólnie	Przewlekłe skutki	Przewlekłe skutki
-----------	---------------------	---------------------	-------------------	-------------------

ALFAAA17247

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Aliquat® 336 TG

Data aktualizacji 30-lis-2024

	(Skórnienie)	(Skórnienie)	lokalny (Skórnienie)	ogólnie (Skórnienie)
1-Octanol 111-87-5 (4)			DNEL = 190µg/cm ²	DNEL = 50mg/kg bw/day
1-Decanol 112-30-1 (4)			DNEL = 190µg/cm ²	DNEL = 250mg/kg bw/day
Amines, tri-C8-10-alkyl 68814-95-9 (1)				DNEL = 0.17mg/kg bw/day

Component	Ostra efekt lokalny (Wdychanie)	Ostra efekt ogólnie (Wdychanie)	Przewlekłe skutki lokalny (Wdychanie)	Przewlekłe skutki ogólnie (Wdychanie)
Quaternary ammonium compounds, tri-C8- 10-alkylmethyl, chlorides 63393-96-4 (91)				DNEL = 0.42mg/m ³
1-Octanol 111-87-5 (4)			DNEL = 106mg/m ³	DNEL = 176mg/m ³
1-Decanol 112-30-1 (4)			DNEL = 129mg/m ³	DNEL = 176mg/m ³
Amines, tri-C8-10-alkyl 68814-95-9 (1)				DNEL = 0.12mg/m ³

Przewidywane stężenie niepowodujące zmian w środowisku (PNEC)

Zobacz wartości poniżej.

Component	świeża woda	Świeża woda osad	Woda przerywany	Mikroorganizmy w oczyszczalniach ścieków	Gleba (rolnictwo)
Quaternary ammonium compounds, tri-C8- 10-alkylmethyl, chlorides 63393-96-4 (91)	PNEC = 0.15µg/L	PNEC = 0.63µg/kg sediment dw	PNEC = 1.5µg/L	PNEC = 0.44mg/L	PNEC = 38ng/kg soil dw
1-Octanol 111-87-5 (4)	PNEC = 0.1mg/L	PNEC = 1.6mg/kg sediment dw			PNEC = 0.26mg/kg soil dw
1-Decanol 112-30-1 (4)	PNEC = 0.021mg/L	PNEC = 3.2mg/kg sediment dw			PNEC = 0.63mg/kg soil dw
Amines, tri-C8-10-alkyl 68814-95-9 (1)	PNEC = 0.032mg/L		PNEC = 0.032mg/L	PNEC = 100mg/L	PNEC = 0.78mg/kg soil dw

Component	Wody morska	Osadzie morskim wody	Wody morska przerywany	Łańcuch żywnościowy	Powietrze
Quaternary ammonium compounds, tri-C8- 10-alkylmethyl, chlorides 63393-96-4 (91)	PNEC = 15ng/L	PNEC = 63ng/kg sediment dw	PNEC = 0.15µg/L	PNEC = 1.66mg/kg food	
1-Octanol 111-87-5 (4)	PNEC = 0.01mg/L	PNEC = 0.16mg/kg sediment dw			
1-Decanol 112-30-1 (4)	PNEC = 0.0021mg/L	PNEC = 0.32mg/kg sediment dw			
Amines, tri-C8-10-alkyl 68814-95-9 (1)	PNEC = 0.0032mg/L				

8.2. Kontrola narażenia

Środki techniczne

Dopilnować, by stanowiska płukania oczu oraz prysznice bezpieczeństwa znajdowały się blisko miejsca pracy. Gdziekolwiek jest to możliwe, powinny być przyjęte techniczne środki ochronne kontroli źródeł niebezpiecznych materiałów, takie jak odizolowanie lub zamknięcie procesu technologicznego, wprowadzenie procesu technologicznego lub zmiany urządzeń, aby minimalizować możliwości uwolnienia lub kontaktu oraz stosowanie odpowiednio zaprojektowanego układu wentylacyjnego

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Aliquat® 336 TG

Data aktualizacji 30-lis-2024

Wyposażenie ochrony indywidualnej

Ochrona oczu Gogle (Norma UE - EN 166)

Ochrona rąk Rękawice ochronne

Materiał rękawic	Czas przebicia	Grubość rękawic	Norma UE	Komentarze rękawica
Kauczuk nitrylowy Neopren Kauczuk naturalny PCW	Zobacz zaleceń producentów	-	EN 374	(minimalny wymóg)

Ochrona skóry i ciała Odzież z długimi rękawami.

Sprawdzić rękawice przed użyciem

Prosimy przestrzegać instrukcji dotyczących przepuszczalności i czasu przebicia dostarczonych przez dostawcę rękawic.

Przestrzegać wskazówek producenta lub dostawcy

Zadbać rękawice nadają się do tego zadania; Kompatybilność chemiczna, zręczność, warunki pracy, Podatność użytkownika, np. efektów uczulających

Również wziąć pod uwagę specyficzne warunki lokalne stosowania produktu, takie jak niebezpieczeństwo przecięcia, scierania

Usuń rękawice z opieki uniknąć zanieczyszczenia skóry

Ochrona dróg oddechowych Jeśli pracownicy stykają się ze stężeniami powyżej limitu narażenia, muszą stosować właściwe, certyfikowane aparaty oddechowe. Aby zabezpieczyć użytkownika, ochronne wyposażenie oddechowe musi być właściwie dopasowane i stosowane oraz konserwowane we właściwy sposób

Duża skala / użycie awaryjnego Stosować aparat oddechowy aprobowany przez NIOSH/MSHA lub europejską normę EN 136 w przypadku przekroczenia progu narażenia lub w przypadku podrażnienia lub wystąpienia innych objawów

Zalecany rodzaj filtra: Gazy i pary organiczne filtr Typ A Brązowy zgodny z EN14387

Mała skala / urządzeń laboratoryjnych Stosować aparat oddechowy aprobowany przez NIOSH/MSHA lub europejską normę EN 149:2001 w przypadku przekroczenia progu narażenia lub w przypadku podrażnienia lub wystąpienia innych objawów

Zalecana maska pół: - Zawór filtrowanie: EN405; lub; Półmaska: EN140; oraz filtr, PL141 Kiedy RPE jest stosowany test Fit maski powinny być prowadzone

Środki kontrolne narażenia środowiska Zapobiec przedostaniu się produktu do kanalizacji. Nie dopuścić aby materiał skażył wody gruntowe. W razie braku możliwości zatrzymania poważnego uwolnienia, należy powiadomić lokalne władze.

SEKCJA 9: Właściwości fizyczne i chemiczne

9.1. Informacje na temat podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych

Stan fizyczny	Płyn Lepka ciecz	
Wygląd		
Zapach	Brak danych	
Próg wyczuwalności zapachu	Brak danych	
Temperatura topnienia/zakres temperatur topnienia	Brak danych	
Temperatura mięknięcia	Brak danych	
Temperatura wrzenia/Zakres temperatur wrzenia	240 °C / 464 °F	
Palność (Płyn)	Brak danych	
Palność (ciała stałego, gazu)	Nie dotyczy	Płyn
Granice wybuchowości	Brak danych	
Temperatura zapłonu	132 °C / 269.6 °F	Metoda - Brak danych

ALFAAA17247

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Aliquat® 336 TG

Data aktualizacji 30-lis-2024

Temperatura samozapłonu	Brak danych	
Temperatura rozkładu	Brak danych	
pH	Brak danych	
Lepkość	Brak danych	
Rozpuszczalność w wodzie	Substancja nie mieszająca się	
Rozpuszczalność w innych rozpuszczalnikach	Brak danych	
Współczynnik podziału (n-oktanol/woda)		
Składnik	Logarytm Pow	
Quaternary ammonium compounds, tri-C8- 10-alkylmethyl, chlorides	6.13	
1-Octanol	2.8	
1-Decanol	4.5	
Amines, tri-C8-10-alkyl	>6.2	
Ciśnienie pary	Brak danych	
Gęstość / Ciężar właściwy	0.88	
Gęstość nasypowa	Nie dotyczy	Płyn
Gęstość pary	Brak danych	(Powietrze = 1.0)
Charakterystyka cząstek	Nie dotyczy (ciecz)	

9.2. Inne informacje

SEKCJA 10: Stabilność i reaktywność

10.1. Reaktywność

Nie znane na podstawie posiadanych informacji

10.2. Stabilność chemiczna

Substancja higroskopijna.

10.3. Możliwość występowania niebezpiecznych reakcji

Niebezpieczna polimeryzacja	Brak danych.
Niebezpieczne reakcje	Brak w normalnych warunkach procesu technologicznego.

10.4. Warunki, których należy unikać

Wystawienie na wilgoc lub wodę.

10.5. Materiały niezgodne

Woda. Silne czynniki utleniające.

10.6. Niebezpieczne produkty rozkładu

Tlenek węgla (CO). Dwutlenek węgla (CO2). Tlenki azotu (NOx).

SEKCJA 11: Informacje toksykologiczne

11.1. Informacje na temat klas zagrożenia zdefiniowanych w rozporządzeniu (WE) nr 1272/2008

Informacje o produkcie

a) toksyczność ostra;	
Doustny(-a,-e)	Kategoria 3
Skórny(-a,-e)	W oparciu o dostępne dane, kryteria klasyfikacji nie są spełnione
Wdychanie	W oparciu o dostępne dane, kryteria klasyfikacji nie są spełnione

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Aliquat® 336 TG

Data aktualizacji 30-lis-2024

Dane toksykologiczne dla składników

Składnik	LD50 doustnie	LD50 skórnie	LC50 przez wdychanie
Quaternary ammonium compounds, tri-C8-10-alkylmethyl, chlorides	300-2000 mg/kg 223 mg/kg (Rat)	-	-
1-Octanol	LD50 > 3200 mg/kg (Rat)	LD50 > 5 g/kg (Rabbit)	-
1-Decanol	LD50 = 4720 mg/kg (Rat)	LD50 = 3560 mg/kg (Rabbit)	-
Amines, tri-C8-10-alkyl	LD50 = 5600 mg/kg (Rat)	-	-

b) działanie żrące/drażniące na skórę; Kategoria 1 C

c) poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy; Kategoria 1

d) działanie uczulające na drogi oddechowe lub skórę;
Oddechowy(-a,-e) Brak danych
Skóra Brak danych

e) działanie mutagenne na komórki rozrodcze; Brak danych

f) rakotwórczość; Brak danych
Niniejszy produkt nie zawiera znanych substancji rakotwórczych

g) szkodliwe działanie na rozrodczość; Kategoria 1B

h) działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe; Brak danych

i) działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie powtarzane; Kategoria 2

Narządy docelowe Serce.

j) zagrożenie spowodowane aspiracją; Brak danych

Objawy / efekty, ostre i opóźnione Produkt jest materiałem zracym. Istnieją przeciwwskazania dla płukania żołądka lub wywoływania wymiotów. Należy sprawdzić czy nie doszło do perforacji żołądka lub przelyku. Połknięcie powoduje ciężki obrzęk, ciężkie uszkodzenia tkanek miękkich oraz niebezpieczeństwo perforacji.

11.2. Informacje o innych zagrożeniach

Właściwości zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego Oceny właściwości zaburzających funkcjonowanie układu hormonalnego dla zdrowia ludzkiego. Niniejszy produkt nie zawiera żadnych znanych lub podejrzewanych dysruptorów wydzielania wewnętrznego.

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Aliquat® 336 TG

Data aktualizacji 30-lis-2024

SEKCJA 12: Informacje ekologiczne

12.1. Toksyczność

Działanie ekotoksyczne

Produkt zawiera następujące, niebezpieczne dla środowiska substancje. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.

Składnik	Ryby słodkowodne	pchła wodna	Algi słodkowodne
Quaternary ammonium compounds, tri-C8-10-alkylmethyl, chlorides	LC50: 0.1-1 mg/L 96h	EC50: 0.16 mg/L 48h (Daphnia magna)	
1-Octanol	LC50: 17.68 mg/L, 96h static (Oncorhynchus mykiss) LC50: 11.4 - 12.9 mg/L, 96h flow-through (Pimephales promelas)		
1-Decanol	Pimephales promelas: LC50=2.2-2.5 mg/L 96h	EC50: 11 mg/L, 24h (Daphnia magna) EC50: 3 mg/L, 48h (Daphnia magna)	

Składnik	Substancja mikrotoksyczna	Czynnik M
Quaternary ammonium compounds, tri-C8-10-alkylmethyl, chlorides		10
1-Octanol	EC50 = 32.7 - 51.1 mg/L 48 h EC50 = 3.4 mg/L 5 min EC50 = 3.71 mg/L 30 min EC50 = 4.73 mg/L 15 min	
1-Decanol	EC50 = 1.31 mg/L 5 min EC50 = 1.47 mg/L 30 min EC50 = 8.83 mg/L 48 h	

12.2. Trwałość i zdolność do

rozkładu

Trwałość

Degradacja w oczyszczalni ścieków

może utrzymywać się.

Zawiera substancje znane są niebezpieczne dla środowiska lub nie degradacji w oczyszczalniach ścieków.

12.3. Zdolność do bioakumulacji

Product has a high potential to bioconcentrate

Składnik	Logarytm Pow	Współczynnik biokoncentracji (BCF)
Quaternary ammonium compounds, tri-C8-10-alkylmethyl, chlorides	6.13	Brak danych
1-Octanol	2.8	Brak danych
1-Decanol	4.5	Brak danych
Amines, tri-C8-10-alkyl	>6.2	Brak danych

12.4. Mobilność w glebie

Rozlanie się penetrować glebę. Przewiduje się niską ruchliwość w środowisku

12.5. Wyniki oceny właściwości PBT i vPvB

Brak dostępnych danych dla oceny.

12.6. Właściwości zaburzające

funkcjonowanie układu

hormonalnego

Informacje o dysruptorze wydzielania wewnętrznego

Niniejszy produkt nie zawiera żadnych znanych lub podejrzewanych dysruptorów wydzielania wewnętrznego

12.7. Inne szkodliwe skutki działania

Trwałe zanieczyszczenie organiczne Niniejszy produkt nie zawiera żadnych znanych lub przypuszczalnych substancji
Potencjał niszczenia ozonu Niniejszy produkt nie zawiera żadnych znanych lub przypuszczalnych substancji

SEKCJA 13: Postępowanie z odpadami**13.1. Metody unieszkodliwiania odpadów**

Odpady z pozostałości/niezużytych produktów	Substancja nie powinna być uwalniana do środowiska. Odpady są klasyfikowane jako niebezpieczne. Usuwać zgodnie z europejskimi dyrektywami dotyczącymi odpadów i odpadów niebezpiecznych. Usuwać do zgodnie z lokalnymi przepisami.
Skażone opakowanie	Pozbyć się tego pojemnika na niebezpieczne lub składowisko odpadów.
Europejski Katalog Odpadów	Zgodnie z Europejskim Katalogiem Odpadów, kody odpadów nie są specyficzne dla produktu, a dla zastosowań.
Inne informacje	Nie spłukiwać do kanalizacji. Użytkownik powinien przyporządkowywać kody odpadów w oparciu o cel, do którego zastosowano produkt. Nie wprowadzać do kanalizacji. Duże ilości wpłyną na pH i zaszkodzą organizmom wodnym. Nie dopuścić, aby niniejszy produkt chemiczny przedostał się do środowiska.

SEKCJA 14: Informacje dotyczące transportu**IMDG/IMO**

14.1. Numer UN lub numer identyfikacyjny ID	UN2922
14.2. Prawidłowa nazwa przewozowa UN	Materiał żrący ciekły, trujący, i.n.o.
Właściwa nazwa techniczna	Quaternary ammonium compounds, tri-C8- 10-alkylmethyl, chlorides
14.3. Klasa(-y) zagrożenia w transporcie	8
Podrzędna klasa zagrożenia	6.1
14.4. Grupa pakowania	III

ADR

14.1. Numer UN lub numer identyfikacyjny ID	UN2922
14.2. Prawidłowa nazwa przewozowa UN	Materiał żrący ciekły, trujący, i.n.o.
Właściwa nazwa techniczna	Quaternary ammonium compounds, tri-C8- 10-alkylmethyl, chlorides
14.3. Klasa(-y) zagrożenia w transporcie	8
Podrzędna klasa zagrożenia	6.1
14.4. Grupa pakowania	III

IATA

14.1. Numer UN lub numer identyfikacyjny ID	UN2922
14.2. Prawidłowa nazwa	Materiał żrący ciekły, trujący, i.n.o.

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Aliquat® 336 TG

Data aktualizacji 30-lis-2024

przewozowa UN

Właściwa nazwa techniczna Quaternary ammonium compounds, tri-C8- 10-alkylmethyl, chlorides
14.3. Klasa(-y) zagrożenia w transporcie 8

Podrzędna klasa zagrożenia 6.1
14.4. Grupa pakowania III

14.5. Zagrożenia dla środowiska Produkt niebezpieczny dla środowiska
 Produkt jest substancją powodującą skażenie środowiska morskiego według kryteriów ustalonych przez IMDG/IMO

14.6. Szczególne środki ostrożności dla użytkowników Wymagane żadne specjalne środki ostrożności.

14.7. Transport morski luzem zgodnie z instrumentami IMO Nie dotyczy, pakowane towary

SEKCJA 15: Informacje dotyczące przepisów prawnych

15.1. Przepisy prawne dotyczące bezpieczeństwa, zdrowia i ochrony środowiska specyficzne dla substancji lub mieszaniny

Listy międzynarodowe

Europa (EINECS/ELINCS/NLP), Chiny (IECSC), Taiwan (TCSI), Korea (KECL), Japan (ENCS), Japan (ISHL), Kanada (DSL/NDSL), Australia (AICS), New Zealand (NZIoC), Filipiny (PICCS). US EPA (TSCA) - Toxic Substances Control Act, (40 CFR Part 710)

Składnik	Nr. CAS	EINECS	ELINCS	NLP	IECSC	TCSI	KECL (koreański wykaz istniejący ch substancji chemiczn ych)	ENCS	ISHL
Quaternary ammonium compounds, tri-C8- 10-alkylmethyl, chlorides	63393-96-4	264-120-7	-	-	X	X	KE-30035	-	-
1-Octanol	111-87-5	203-917-6	-	-	X	X	KE-26656	X	X
1-Decanol	112-30-1	203-956-9	-	-	X	X	KE-09483	X	X
Amines, tri-C8-10-alkyl	68814-95-9	272-347-8	-	-	X	X	-	X	X

Składnik	Nr. CAS	Ustawa o kontroli substancji toksycznych (TSCA)	TSCA Inventory notification - Active-Inactive	DSL	NDSL	AICS	NZIoC	PICCS (Filipiński wykaz chemikali ów i substancji chemiczn ych)
Quaternary ammonium compounds, tri-C8- 10-alkylmethyl, chlorides	63393-96-4	X	ACTIVE	X	-	X	X	X
1-Octanol	111-87-5	X	ACTIVE	X	-	X	X	X
1-Decanol	112-30-1	X	ACTIVE	X	-	X	X	X
Amines, tri-C8-10-alkyl	68814-95-9	X	ACTIVE	X	-	X	-	-

Legenda: X - Wyszczególniony(-a,-e) '-' - KECL - NIER number or KE number (<http://ncis.nier.go.kr/en/main.do>)
 Not Listed

Zezwolenie/Ograniczenia zgodnie z EU REACH

Nie dotyczy

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Aliquat® 336 TG

Data aktualizacji 30-lis-2024

Składnik	Nr. CAS	REACH (1907/2006) - załącznik XIV - substancji podlegających zezwoleniu	REACH (1907/2006) - załącznik XVII - ograniczenia w niektórych substancjach niebezpiecznych	Artykuł 59 rozporządzenia REACH (WE 1907/2006) — Lista kandydata substancji wzbudzających szczególnie duże obawy (SVHC)
Quaternary ammonium compounds, tri-C8- 10-alkylmethyl, chlorides	63393-96-4	-	-	-
1-Octanol	111-87-5	-	-	-
1-Decanol	112-30-1	-	-	-
Amines, tri-C8-10-alkyl	68814-95-9	-	-	-

Seveso III Directive (2012/18/EC)

Składnik	Nr. CAS	Dyrektywa Seveso III (2012/18/EU) - Kwalifikacja ilości do majora powiadamiania o wypadkach	Dyrektywa Seveso III (2012/18/WE) - Kwalifikacja ilości do wymagań raportu bezpieczeństwa
Quaternary ammonium compounds, tri-C8- 10-alkylmethyl, chlorides	63393-96-4	Nie dotyczy	Nie dotyczy
1-Octanol	111-87-5	Nie dotyczy	Nie dotyczy
1-Decanol	112-30-1	Nie dotyczy	Nie dotyczy
Amines, tri-C8-10-alkyl	68814-95-9	Nie dotyczy	Nie dotyczy

Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 649/2012 z dnia 4 lipca 2012 r. dotyczącego wywozu i przywozu niebezpiecznych chemikaliów

Nie dotyczy

Zawiera składniki, które spełniają „definicję” substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS)?

Nie dotyczy

Należy zwrócić uwagę na dyrektywę 98/24/WE w sprawie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracowników przed zagrożeniem związanym z czynnikami chemicznymi w miejscu pracy .

Wziąć pod uwagę dyrektywę 94/33/WE dotyczącą ochrony młodzieży w miejscu pracy

Zapoznać się z Dir 92/85/WE w sprawie ochrony kobiet w ciąży i karmiących piersią w pracy

Przepisy krajowe

Klasyfikacja WGK

Klasa zagrożenia wód = 1 (klasyfikacja własna)

Składnik	Klasyfikacja wody w Niemcy (AwSV)	Niemcy - TA-Luft Klasa
1-Octanol	WGK1	
1-Decanol	WGK1	

Składnik	Francja - INRS (tabele chorób zawodowych)
1-Octanol	Tableaux des maladies professionnelles (TMP) - RG 84

Ustawa z dnia 25 lutego 2011r. o substancjach chemicznych i ich mieszaninach (tekst jednolity - Dz.U. 2022, poz. 1816). Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE (sprostowanie Dz. Urz. L 136 z 29.5.2007r. z późn. zmianami). Rozporządzenie Komisji (UE) 2020/878 z dnia 18 czerwca 2020 r. zmieniające załącznik II do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) (Dz.U. L 203 z 26.6.2020). Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE)

nr1907/2006 (Dz. U. UE L Nr 353 z 31.12.2008r. z późn. zmianami). Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 lutego 2011r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (tekst jednolity - Dz.U. 2023, poz. 419). Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2016/425 z dnia 9 marca 2016r. w sprawie środków ochrony indywidualnej oraz uchylenia dyrektywy Rady 89/686/EEG (Dz.U. L 81 z 31.3.2016). Rozporządzenie Ministra Zdrowia i opieki Społecznej z dnia 30 maja 1996r. w sprawie przeprowadzania badań lekarskich pracowników, zakresu profilaktyki opieki zdrowotnej oraz orzeczeń lekarskich wydawanych do celów przewidzianych w Kodeksie pracy (Dz. U. z 1996r. nr 69, poz. 332; z 1997r. nr 60, poz. 375; z 1998r. nr 159, poz. 1057; z 2001r. nr 37, poz. 451; nr 128, poz. 1405 z 2010r. nr 240, poz. 1611, obwieszczenie MZ z dnia 4 listopada 2016 r. - Dz. U. z 2016r poz. 2067). Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 26 września 1997r. w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy (tekst jednolity Dz. U. z 2003r. Nr 169, poz. 1650; z 2007r. Nr 49, poz. 330; z 2008r. Nr 108, poz. 690; z 2011r. Nr 173 poz. 1034). Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (tekst jednolity - Dz. U. 2016, poz. 1488) Ustawa z dnia 24 sierpnia 1991 r. o ochronie przeciwpożarowej (tekst jednolity Dz. U. 2022, poz. 2057). Ustawa z dnia 19 sierpnia 2011r. o przewozie towarów niebezpiecznych (tekst jednolity Dz. U. z 2022, poz. 2147) Obwieszczenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 28 sierpnia 2003 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Pracy i Polityki Socjalnej w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy (Dz. U. z 2003r. Nr 169 poz. 1650 z późn. zmianami). Oświadczenie rządowe z dnia 13 marca 2023 r. w sprawie wejścia w życie zmian do załączników A i B do Umowy dotyczącej międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych (ADR), sporządzonej w Genewie dnia 30 września 1957 r. (Dz.U. 2023 poz. 891)

15.2. Ocena bezpieczeństwa chemicznego

Ocena bezpieczeństwa chemicznego / Raporty (CSA / CSR) nie są wymagane w przypadku mieszanin

SEKCJA 16: Inne informacje

Pełna treść odnośnych zwrotów H w sekcji 2 i 3

H301 - Działa toksycznie po połknięciu
H314 - Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu
H318 - Powoduje poważne uszkodzenie oczu
H360FD - Może działać szkodliwie na płodność. Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki
H360Fd - Może działać szkodliwie na płodność. Podejrzewa się, że działa szkodliwie na dziecko w łonie matki
H373 - Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub narażenie powtarzane
H400 - Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne
H410 - Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki
H315 - Działa drażniąco na skórę
H319 - Działa drażniąco na oczy
H372 - Powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie
H411 - Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki
H412 - Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki

Legenda

CAS - Chemical Abstracts Service

EINECS/ELINCS - Europejski wykaz istniejących przemysłowych substancji chemicznych/Wykaz UE notyfikowanych substancji chemicznych

PICCS - Filipiński wykaz chemikaliów i substancji chemicznych

IECSC - Chiński wykaz istniejących substancji chemicznych

KECL - Koreański wykaz istniejących i badanych substancji chemicznych

TSCA - ustawa Stanów Zjednoczonych o kontroli substancji toksycznych, sekcja 8(b) Wykaz

DSL/NDL - Kanadyjski wykaz substancji krajowych / Kanadyjski wykaz substancji zagranicznych

ENCS - Japán létező és új vegyi anyagok

AICS - Australijski wykaz substancji chemicznych (Australian Inventory of Chemical Substances)

NZIO - Nowozelandzki wykaz substancji chemicznych

WEL - Ograniczone w miejscu pracy

ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists (Amerykańska Konferencja Państwowych Higienistów Pracy)

DNEL - Pochodny niepowodujący efektów poziom

RPE - Środki ochrony dróg oddechowych

TWA - Średnia ważona w czasie

IARC - Międzynarodowa Agencja ds. Badań nad Rakiem

Przewidywane stężenie niepowodujące zmian w środowisku (PNEC)

LD50 - Zabójcza Dawka 50%

KARTA CHARAKTERYSTYKI

Aliquat® 336 TG

Data aktualizacji 30-lis-2024

LC50 - Stężenie śmiertelne 50%

NOEC - Stężenie bez obserwowanego Effect

PBT - Trwały, Bioakumulacji, toksyczne

EC50 - Skuteczne stężenie 50%

POW - Współczynnik podziału oktanol: woda

vPvB - bardzo trwałe, bardzo bioakumulacji

ADR - Umowy europejskiej dotyczącej międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych

IMO/IMDG - International Maritime Organization/International Maritime Dangerous Goods Code

OECD - Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju

BCF - Współczynnika biokoncentracji (BCF)

Najważniejsze odnośniki do literatury i źródeł danych

<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals>

<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals>

Dostawcy karty charakterystyki, Chemadvisor - Loli, Merck indeks RTECS

ICAO/IATA - International Civil Aviation Organization/International Air Transport Association

MARPOL - Międzynarodowa konwencja o zapobieganiu zanieczyszczaniu morza przez statki

ATE - Szacunkowa toksyczność ostra

VOC - (Lotny związek organiczny)

Klasyfikacja i procedura wykorzystana w celu dokonania klasyfikacji mieszanin zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008 [CLP]:

Zagrożenia fizyczne

Na podstawie danych z badań

Zagrożenia dla zdrowia

Metoda obliczeniowa

Zagrożenia dla środowiska

Metoda obliczeniowa

Porady dotyczące szkoleń

Szkolenie związane ze świadomością o zagrożeniach, łącznie z oznakowaniami, kartami charakterystyki produktu (SDS), indywidualny wyposażeniem ochronnym i higiena w miejscu pracy.

Stosowanie indywidualnego wyposażenia ochronnego, łącznie z odpowiednim wyborem, kompatybilnością, progów przebicia, konserwacją, dopasowywaniem i standardami EN.

Pierwsza pomoc w przypadku narażenia chemicznego, łącznie ze stosowaniem myjek do oczu i prysznicy odkażających.

Szkolenie związane z reakcją na incydent chemiczny.

Opracowano przez

Wydział Bezpieczeństwa Produkcji (BHP) Tel. ++049(0)7275 988687-0

Data przygotowania

24-sty-2018

Data aktualizacji

30-lis-2024

Podsumowanie aktualizacji

Nie dotyczy.

Niniejsza karta charakterystyki odpowiada wymaganiom Rozporządzeniu (WE) No. 1907/2006. ROZPORZĄDZENIE KOMISJI (UE) 2020/878 zmieniające załącznik II do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006

Oświadczenie

Informacje podane w niniejszej karcie charakterystyki (SDS) są właściwe według naszej wiedzy, posiadanych informacji i wiary w dniu ich publikacji. Podane informacje zostały stworzone jedynie jako wytyczne co do bezpiecznego postępowania, stosowania, przetwarzania, przechowywania, transportu, utylizacji i uwolnienia i nie mogą być uważane za jakąkolwiek gwarancję lub specyfikację jakościową. Niniejsze informacje odnoszą się do szczególnego i określonego materiału i mogą być nieważne, jeśli niniejszy materiał jest stosowany wraz z jakimkolwiek innym materiałem/innymi materiałami lub w jakimkolwiek procesie technologicznym, jeśli nie zostało to określone w niniejszym tekście

Koniec karty charakterystyki



www.kopperchem.com

Mextral[®] 63H

Product and Company Identification

1

Product Name:	Mextral [®] 63H
<i>Relevant Identified Uses of The Substance or Mixture and Uses Advised Against</i>	
Relevant Identified Uses:	Ion Exchangers
<i>Details of The Supplier of The Safety Data Sheet</i>	
Company:	Kopper Chemical Industry Corp., Ltd. Address: No.7 Hua Zhong Road, Changshou District, Chongqing, China Tel: +86-23-67030808; Fax: +86-23-67030809; E-Mail: Info@kopperchem.com
Emergency Telephone Number:	Emergency Telephone Number: Tel: +86-23-67030808

Hazards Identification

2

Emergency Overview:			
Physical State/Appearance:	Liquid	Odor:	Mineral oil
Color:	Amber		
Potential Health Effects:			
Eye Contact:	May cause eye irritation on prolonged or repeated exposure		
Skin Contact:	May cause skin irritation, and may be harmful if absorbed through skin.		
Inhalation:	May be harmful if inhaled in large amounts or for prolonged periods.		
Ingestion:	May be harmful if swallowed.		

Composition/Information on Ingredients

3

Hydroxyalkyloxime:	Concentration (W/W): ≥ 60% - ≤ 80 %
Petroleum distillate hydrotreated light:	Concentration (W/W): ≥ 20% - ≤ 40 %

First Aid Measures

4

<i>Description of First Aid Measures</i>	
Eye Contact:	Flush at once with large amounts of water for at least 15 minutes holding lids apart. Washing within one minute is essential to achieve maximum effectiveness. Get medical attention.



www.kopperchem.com

Skin Contact:	Wash thoroughly with soap and water. If irritation should develop, get medical attention.
Inhalation:	Move to fresh air. If symptoms develop, seek medical attention.
Ingestion:	Do not induce vomiting. If vomiting should occur spontaneously, keep airway clear. Get medical attention. Never give anything by mouth to an unconscious person.

Fire and Explosion Data

5

Extinguishing Media:	Carbon dioxide, Dry chemical, Foam, Water spray
Protective Equipment:	Wear full protective clothing; Wear self-contained breathing apparatus.

Accidental Release Measures

6

Spill Cleanup Measures:	Clean up spills immediately. Sweep up, then place into a suitable container for disposal. Refer to section 13 for disposal requirements.
Environmental Precautions:	Do not allow material to enter drains or streams.

Handling and Storage

7

Handling Advice:	Use proper grounding procedures when handling near flammable or explosive materials. Ensure good ventilation/suction at the workplace.
Fire and Explosion Protection:	Keep away from heat, spark, and open flames.
Storage:	Store in a cool, dry, well ventilated area away from sources of heat and incompatible substances. Keep container tightly closed when not in use.
Hygiene Practices:	Wash thoroughly after handling. Avoid contact with eyes and skin.

Exposure Controls / Personal Protection

8

<i>Exposure Controls</i>			
Engineering Measures:	Where this material is not used in a closed system, good enclosure and local exhaust ventilation should be provided to control exposure.		
Eye Protection:	Avoid eye contact.	Skin protection:	Avoid skin contact.
Additional Advice:	Food, beverages, and tobacco products should not be carried, stored, or consumed where this material is in use. Before eating, drinking, or smoking, wash face and hands thoroughly with soap and water.		



www.kopperchem.com

SDS-
SAFETY DATA SHEET

Physical and Chemical Properties

9

Physical State/Appearance:	Liquid	Odor:	Mineral Oil
Color:	Amber	Specific Gravity:	0.86-0.88
Solubility in Water:	Negligible (< 0.1 %)		

Stability and Reactivity

10

Normal Stability:	Stable under normal temperatures and pressures.
Conditions to Avoid:	High temperatures, flames and sparks.
Hazardous decomposition products:	Decomposition may produce oxides of carbon and nitrogen.
Incompatibilities with Other Materials:	Oxidizers; Strong acids.

Toxicological Information

11

No toxicity information available or testing conducted on this product.

Any health or toxicological information included in Section 3 was based on data associated with the components or an analogous product.

Ecological Information

12

ECOLOGICAL TOXICITY:

Ecotoxicity for this product has not been determined.

ENVIRONMENTAL FATE:

Environmental fate has not been evaluated for this product.

Disposal Considerations

13

Wear suitable personal protective clothing

Dispose of contents/container in accordance with local/regional/national/international regulations. If the substance is burned for disposal, it should be burned in a furnace equipped with an after-burner and a scrubber after diluting it with a combustible solvent.

Empty the contents thoroughly before disposing of a container.

If the substance is difficult to be disposed of, (e.g. by reason that there is no waste disposal facility), it should be committed to an authorized industrial waste processing agent.



www.kopperchem.com

SDS-
SAFETY
DATA
SHEET

Transport Information

14

DOT Hazard Class	Not Regulated
DOT Identification Number	Not Regulated

Regulatory Information

15

DOT	Not a DOT controlled material (United States).
ADR	Not controlled under ADR (Europe).

Other Information

16

The information above is believed to be accurate and represents the best information currently available to us. However, we make no warranty of merchantability or any other warranty, express or implied, with respect to such Information, and we assume no liability resulting from its use. Users should make their own investigations to determine the suitability of the information for their particular purposes. In no way shall the company be liable for any claims, losses, or damages of any third party or for lost profits or any special, indirect, incidental, consequential or exemplary damages, howsoever arising, even if the company has been advised of the possibility of such damages.

KARTA CHARAKTERYSTYKI

zgodnie z Rozporządzeniem WE 1907/2006

Wersja 7.6

Aktualizacja 17.07.2024

Wydrukowano dnia 23.11.2024

SEKCJA 1: Identyfikacja substancji/mieszaniny i identyfikacja przedsiębiorstwa**1.1 Identyfikatory produktu**

Nazwa wyrobu : Trioctylamine

Numer produktu : T81000

Marka : Aldrich

Nr REACH : Dla tej substancji numer rejestracji nie jest dostępny, ponieważ substancja lub jej zastosowania są zwolnione z rejestracji lub roczna wielkość obrotu nie wymaga rejestracji.

Nr CAS : 1116-76-3

1.2 Istotne zidentyfikowane zastosowania substancji lub mieszaniny oraz zastosowania odradzane

Zastosowania zidentyfikowane : Chemikalia laboratoryjne, Produkcja substancji

1.3 Dane dotyczące dostawcy karty charakterystyki

Firma : Merck Life Science Sp.z.o.o.
Szelągowska 30
PL-61-626 POZNAN

Numer telefonu : +48 61 8290-100

Faks : +48 61 8290-120

Adres e-mail : TechnicalService@merckgroup.com

1.4 Numer telefonu alarmowego

Numer telefonu alarmowego : +(48)-223988029 (CHEMTREC) 112
(numer alarmowy)

SEKCJA 2: Identyfikacja zagrożeń**2.1 Klasyfikacja substancji lub mieszaniny**

Drażniące na skórę, (Kategoria 2) H315: Działa drażniąco na skórę.

Działanie drażniące na oczy, H319: Działa drażniąco na oczy.

(Kategoria 2)

Szkodliwe działanie na
rozrodczość, (Kategoria 1B)

H360FD: Może działać szkodliwie na
płodność. Może działać szkodliwie na
dziecko w łonie matki.

Działanie toksyczne na narządy
docelowe - powtarzane
narażenie, (Kategoria 1), Serce

H372: Powoduje uszkodzenie narządów
poprzez długotrwałe lub wielokrotne
narażenie drogą pokarmową.

Zagrożenie długotrwałe
(przewlekłe) dla środowiska
wodnego, (Kategoria 2)

H411: Działa toksycznie na organizmy
wodne, powodując długotrwałe skutki.

2.2 Elementy oznakowania

Oznakowanie zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Piktogram



Hasło ostrzegawcze

Niebezpieczeństwo

Zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia

H315

Działa drażniąco na skórę.

H319

Działa drażniąco na oczy.

H360FD

Może działać szkodliwie na płodność. Może działać szkodliwie na
dziecko w łonie matki.

H372

Powoduje uszkodzenie narządów (Serce) poprzez długotrwałe
lub wielokrotne narażenie drogą pokarmową.

H411

Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe
skutki.

Zwroty wskazujące środki ostrożności

P202

Nie używać przed zapoznaniem się i zrozumieniem wszystkich
środków bezpieczeństwa.

P260

Nie wdychać mgły lub par.

P273

Unikać uwolnienia do środowiska.

P302 + P352

W PRZYPADKU KONTAKTU ZE SKÓRĄ: Umyć dużą ilością wody.

P305 + P351 + P338

W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać
wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i
można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

P308 + P313

W przypadku narażenia lub styczości: Zasięgnąć porady/
zgłosić się pod opiekę lekarza.

Uzupełniające zwroty
wskazujące rodzaj
zagrożenia

żaden

Oznakowanie zredukowane (<= 125 ml)

Aldrich- T81000

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and
Canada

Strona 2 z 15

MERCK

Piktogram



Hasło ostrzegawcze

Niebezpieczeństwo

Zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia

H372

Powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub wielokrotne narażenie drogą pokarmową.

H360FD

Może działać szkodliwie na płodność. Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki.

Zwroty wskazujące środki ostrożności

P202

Nie używać przed zapoznaniem się i zrozumieniem wszystkich środków bezpieczeństwa.

P260

Nie wdychać mgły lub par.

P308 + P313

W przypadku narażenia lub styczności: Zasięgnąć porady/zgłosić się pod opiekę lekarza.

Uzupełniające zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia

żaden

2.3 Inne zagrożenia

Ta substancja/mieszanina nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne, albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji (vPvB) na poziomie 0,1% bądź powyżej.

Informacje ekologiczne:

Ta substancja/mieszanina nie zawiera składników uważanych za posiadające właściwości zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego według Artykułu 57(f) REACH Rozporządzenia Komisji (UE) 2018/605 lub Rozporządzenia Delegowanego Komisji (UE) 2017/2100 przy poziomach 0,1% lub wyższych.

Informacje toksykologiczne:

Ta substancja/mieszanina nie zawiera składników uważanych za posiadające właściwości zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego według Artykułu 57(f) REACH Rozporządzenia Komisji (UE) 2018/605 lub Rozporządzenia Delegowanego Komisji (UE) 2017/2100 przy poziomach 0,1% lub wyższych.

SEKCJA 3: Skład/informacja o składnikach

3.1 Substancje

Wzór chemiczny : $C_{24}H_{51}N$
Masa cząsteczkowa : 353,67 g/mol
Nr CAS : 1116-76-3
Nr WE : 214-242-1

Składniki		Klasyfikacja	Stężenie
N,N-Dioctyl-1-octanamine			
Nr CAS	1116-76-3	Skin Irrit. 2; Eye Irrit. 2;	<= 100 %
Nr WE	214-242-1	Repr. 1B; STOT RE 1;	

Aldrich- T81000

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

Strona 3 z 15

MERCK

	Aquatic Chronic 2; H315, H319, H360FD, H372, H411 Współczynnik M - Aquatic Acute: 1	
--	--	--

Pełny tekst zwrotów H przytoczonych w tej Sekcji znajduje się w Sekcji 16.

SEKCJA 4: Środki pierwszej pomocy

4.1 Opis środków pierwszej pomocy

Zalecenia ogólne

Przedstawić lekarzowi dołączoną Kartę Charakterystyki Substancji Niebezpiecznej.

W przypadku wdychania

Po narażeniu drogą oddechową: świeże powietrze. Wezwać lekarza/pogotowie.

W przypadku kontaktu ze skórą

W przypadku kontaktu ze skórą: Natychmiast zdjąć całą zanieczyszczoną odzież. Spłukać skórę pod strumieniem wody/ prysznicem. Zasięgnąć porady medycznej.

W przypadku kontaktu z oczami

Po zanieczyszczeniu oczu: wypłukać dużą ilością wody. Wezwać okulistę. Usunąć szkła (szkło) kontaktowe.

W przypadku połknięcia

W razie połknięcia: natychmiast podać poszkodowanemu wodę do picia (przynajmniej dwie szklanki) Zasięgnąć porady medycznej.

4.2 Najważniejsze ostre i opóźnione objawy oraz skutki narażenia

Najważniejsze znane objawy i skutki są opisane w Sekcji 2.2 (elementy etykiety) i/lub w Sekcji 11

4.3 Wskazania dotyczące wszelkiej natychmiastowej pomocy lekarskiej i szczególnego postępowania z poszkodowanym

Brak dostępnych danych

SEKCJA 5: Postępowanie w przypadku pożaru

5.1 Środki gaśnicze

Odpowiednie środki gaśnicze

Dwutlenek węgla (CO2) Piana gaśnicza Suchy proszek gaśniczy

Niewłaściwe środki gaśnicze

Dla tej substancji/mieszaniny nie ma ograniczeń dla środków gaszących.

5.2 Szczególne zagrożenia związane z substancją lub mieszaniną

Tlenki węgla

Tlenki azotu (NOx)

Substancja palna.

Pary są cięższe od powietrza i mogą zalegać przy powierzchni gruntu.
Przy intensywnym ogrzewaniu tworzy wybuchowe mieszaniny z powietrzem.
W razie pożaru możliwe powstawanie niebezpiecznych palnych gazów lub par.

5.3 Informacje dla straży pożarnej

Nie należy przebywać w strefie zagrożonej bez aparatu tlenowego. Należy unikać kontaktu ze skórą czynnika niebezpiecznego, trzymać bezpieczny dystans oraz należy nosić ubranie ochronne.

5.4 Dalsze informacje

Stłumić (zbić) gazy/pary/mgły rozpylonym strumieniem wody. Zapobiegać przedostawaniu się wody pogaśniczej do wód powierzchniowych lub gruntowych.

SEKCJA 6: Postępowanie w przypadku niezamierzonego uwolnienia do środowiska

6.1 Indywidualne środki ostrożności wyposażenie ochronne i procedury w sytuacjach awaryjnych

Wskazówka dla personelu nieratowniczego Nie wdychać pary, rozpylonej cieczy. Unikać zanieczyszczenia substancją. Zapewnić wystarczającą wentylację. Ewakuować strefę zagrożenia, podjąć natychmiastowe kroki zapobiegawcze, skonsultować się z ekspertem. Środki ochrony indywidualnej: patrz sekcja 8.

6.2 Środki ostrożności w zakresie ochrony środowiska

Nie dopuścić do przedostania się do kanalizacji.

6.3 Metody i materiały zapobiegające rozprzestrzenianiu się skażenia i służące do usuwania skażenia

Uszczelnianie kanalizacji. Wyłapywanie, obwałowanie i pompowanie. Przestrzegać możliwych ograniczeń materiałowych (patrz rozdziały 7 i 10). Starannie zebrać z materiałem pochłaniającym ciecz (np. Chemisorb®). Przekazać do usunięcia. Oczyszczyć skażone miejsce.

6.4 Odniesienia do innych sekcji

Usuwanie - patrz Sekcja 13.

SEKCJA 7: Postępowanie z substancjami i mieszaninami oraz ich magazynowanie

7.1 Środki ostrożności dotyczące bezpiecznego postępowania

Sposoby bezpiecznego postępowania

Pracować pod wyciągiem. Nie wdychać substancji/mieszaniny. Unikać tworzenia par/aerozoli.

Środki higieny

Natychmiast zmienić skażoną odzież. Stosować krem ochronny do skóry. Po pracy z substancją umyć ręce i twarz.

Środki ostrożności - patrz Sekcja 2.2.

7.2 Warunki bezpiecznego magazynowania, w tym informacje dotyczące wszelkich wzajemnych niezgodności **Warunki magazynowania**

Szczelnie zamknięte. Przechowywać w dobrze wentylowanym miejscu. Przechowywać pod zamknięciem w miejscu dostępnym jedynie dla osób uprawnionych lub upoważnionych.

Magazynowanie

Niemiecka klasa przechowywania (TRGS 510): 6.1C: Palne, toksyczność ostra Cat. 3 / toksyczne związki lub związki powodujące skutki chroniczne

7.3 Szczegółne zastosowanie(-a) końcowe

Oprócz zastosowań wymienionych w Sekcji 1.2 żadne inne konkretne zastosowania nie są przewidywane

SEKCJA 8: Kontrola narażenia/środki ochrony indywidualnej

8.1 Parametry dotyczące kontroli

Składniki o parametrach podlegających kontroli na stanowisku pracy.

Nie zawiera substancji mających wartości stężeń dopuszczalnych w środowisku pracy.

8.2 Kontrola narażenia

Środki ochrony indywidualnej.

Ochrona oczu lub twarzy

Do ochrony oczu stosować sprzęt atestowany zgodnie z odpowiednimi normami takimi jak NIOSH (USA) lub EN 166 (WE). Okulary ochronne

Ochrona skóry

Zalecenia te znajdują zastosowanie jedynie do produktów określonych w Kartach Charakterystyki, dostarczanych przez nas oraz do zastosowań zgodnych z naszymi zaleceniami. W przypadku rozpuszczania lub mieszania z innymi substancjami w innych warunkach niż te określone w normie EN 16523-1 prosimy o kontakt z producentem rękawiczek spełniających wymagania normy i oznakowania znakiem CE (np: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

Pełny kontakt

Materiał: Kauczuk nitrylowy

Minimalna grubość: 0,4 mm

Czas wytrzymałości: 480 min

Materiał zbadano: Camatril® (KCL 730 / Aldrich Z677442, Rozmiar M)

Zalecenia te znajdują zastosowanie jedynie do produktów określonych w Kartach Charakterystyki, dostarczanych przez nas oraz do zastosowań zgodnych z naszymi zaleceniami. W przypadku rozpuszczania lub mieszania z innymi substancjami w innych warunkach niż te określone w normie EN 16523-1 prosimy o kontakt z producentem rękawiczek spełniających wymagania normy i oznakowania znakiem CE (np: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

Kontakt przez ochłapanie

Materiał: Kauczuk nitrylowy

Minimalna grubość: 0,11 mm

Czas wytrzymałości: 10 min

Materiał zbadano: KCL 741 Dermatril® L

Ochrona ciała

odzież ochronną

Ochrona dróg oddechowych

Zalecany typ filtra: Filtr A (według DIN 3181) do par związków organicznych

Przedsiębiorca musi zapewnić, że konserwacja, czyszczenie i testowanie urządzeń ochrony dróg oddechowych prowadzi się zgodnie z instrukcjami producenta. Odpowiednie środki powinny być właściwie udokumentowane.

Kontrola narażenia środowiska

Nie dopuścić do przedostania się do kanalizacji.

SEKCJA 9: Właściwości fizyczne i chemiczne

9.1 Informacje na temat podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych

a) Stan skupienia	ciecz
b) Barwa	Brak dostępnych danych
c) Zapach	Brak dostępnych danych
d) Temperatura topnienia/krzepnięcia	Temperatura topnienia: -34,6 °C
e) Początkowa temperatura wrzenia i zakres temperatur wrzenia	164 - 168 °C w 0,9 hPa - lit. 365 - 367 °C - lit.
f) Palność (ciała stałego, gazu)	Brak dostępnych danych
g) Dolna/górna granica palności lub wybuchowości	Brak dostępnych danych
h) Temperatura zapłonu	168 °C - zamknięty tygiel - c.c.
i) Temperatura samozapłonu	Brak dostępnych danych
j) Temperatura rozkładu	Brak dostępnych danych
k) pH	alkaliczny
l) Lepkość	Lepkość kinematyczna: Brak dostępnych danych Lepkość dynamiczna: 15 mPa.s w 20 °C
m) Rozpuszczalność w wodzie	0,0001 g/l w 25 °C
n) Współczynnik podziału: n-oktanol/woda	log Pow: 10,35 - Należy oczekiwać znacznej bioakumulacji (log pow >3), (Lit.)

- | | |
|----------------------------|--|
| o) Prężność par | < 0,01 hPa w 20 °C |
| p) Gęstość | 0,809 g-cm ³ w 25 °C - lit. |
| Gęstość względna | Brak dostępnych danych |
| q) Gęstość względna par | Brak dostępnych danych |
| r) Charakterystyka cząstek | Brak dostępnych danych |
| | |
| s) Właściwości wybuchowe | Nie zaklasyfikowano do wybuchowych. |
| t) Właściwości utleniające | brak |

9.2 Inne informacje dotyczące bezpieczeństwa

Brak dostępnych danych

SEKCJA 10: Stabilność i reaktywność

10.1 Reaktywność

Przy intensywnym ogrzewaniu tworzy wybuchowe mieszaniny z powietrzem.
Zakres temperatury od ok. 15 Kelvin poniżej punktu zapłonu ocenia się jako krytyczny.

10.2 Stabilność chemiczna

W standardowych warunkach otoczenia (temperatura pokojowa) produkt jest stabilny chemicznie.

10.3 Możliwość występowania niebezpiecznych reakcji

Ostrożnie! W kontakcie z zotynami, azotanami, kwasem azotawym możliwe wydzielanie nitrozoamin!

Może gwałtownie reagować z następującymi substancjami:

Silne utleniacze

halogenki kwasowe

Bezwodniki kwasowe

kwasy

10.4 Warunki, których należy unikać

Mocne ogrzewanie.

10.5 Materiały niezgodne

Brak dostępnych danych

10.6 Niebezpieczne produkty rozkładu

W przypadku pożaru: patrz Sekcja 5

SEKCJA 11: Informacje toksykologiczne

11.1 Informacje na temat klas zagrożenia zdefiniowanych w rozporządzeniu (WE) nr 1272/2008

Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - > 2.000 mg/kg

Uwagi: (zewnątrzna Karta Charakterystyki)

Objawy: Możliwe uszkodzenia:, podrażnienie błon śluzowych

Skórnice: Brak dostępnych danych

Działanie żrące/drażniące na skórę

Skóra - Królik

Wynik: drażniący

(Dyrektywa ds. testów 404 OECD)

Uwagi: Wartość jest podawana w analogii do następujących substancji: Amines, tri-C8-10-

alkylWartość jest podawana w analogii do następujących substancji: N,N-Dioctyl-1-octanamine

Poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy

Oczy - Królik

Wynik: Działanie drażniące na oczy

(Dyrektywa ds. testów 405 OECD)

Uwagi: Wartość jest podawana w analogii do następujących substancji: Amines, tri-C8-10-

alkylWartość jest podawana w analogii do następujących substancji: N,N-Dioctyl-1-octanamine

Działanie uczulające na drogi oddechowe lub skórę

Brak dostępnych danych

Działanie mutagenne na komórki rozrodcze

Brak dostępnych danych

Rakotwórczość

Brak dostępnych danych

Szkodliwe działanie na rozrodczość

Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki.

Może działać szkodliwie na płodność.

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe

Brak dostępnych danych

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie

Doustnie - Powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie.

- Serce

Zagrożenie spowodowane aspiracją

Brak dostępnych danych

11.2 Informacje o innych zagrożeniach

Właściwości zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego

Produkt:

Ocena

Ta substancja/mieszanina nie zawiera składników uważanych za posiadające właściwości zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego według Artykułu 57(f) REACH Rozporządzenia Komisji (UE) 2018/605 lub Rozporządzenia Delegowanego Komisji (UE) 2017/2100 przy poziomach 0,1% lub wyższych.

RTECS: RG8225000

Zgodnie z naszą najlepszą wiedzą, właściwości chemiczne, fizyczne i toksykologiczne nie zostały dokładnie zbadane.

W danych warunkach zanieczyszczenie azotynami lub kwasem azotowym może prowadzić do tworzenia nitrozoamin, które w doświadczeniach na zwierzętach okazały się rakotwórcze.

Inne właściwości niebezpieczne nie mogą być wykluczone.

Stosować zgodnie z zasadami bezpieczeństwa i higieny pracy.

SEKCJA 12: Informacje ekologiczne

12.1 Toksyczność

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

próba statyczna EC50 - Daphnia magna (rozwiłitka) - 55,7 mg/l - 48 h
(Dyrektywa ds. testów 202 OECD)
Uwagi: Wartość jest podawana w analogii do następujących substancji: Amines, tri-C8-10-alkyl

Toksyczność dla alg

próba statyczna ErC50 - Desmodesmus subspicatus (algi zielone) - 17 mg/l - 72 h
(Przepis (WE) Nr 440/2008, Aneks, C.3)
Uwagi: Wartość jest podawana w analogii do następujących substancji: Amines, tri-C8-10-alkyl

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych (Toksyczność chroniczna)

próba półstatyczna NOEC - Daphnia magna (rozwiłitka) - 12,35 mg/l - 21 d
(Wytyczne OECD 211 w sprawie prób)
Uwagi: Wartość jest podawana w analogii do następujących substancji: Amines, tri-C8-10-alkyl

Biodegradowalność	Wynik: 0 % - Niełatwo ulega biodegradacji. (Dyrektywa ds. testów 301F OECD)
-------------------	--

Brak dostępnych danych

Brak dostępnych danych

Ta substancja/mieszanina nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne, albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji (vPvB) na poziomie 0,1% bądź powyżej.

Produkt:

Ocena	: Ta substancja/mieszanina nie zawiera składników uważanych za posiadające właściwości zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego według Artykułu 57(f) REACH Rozporządzenia Komisji (UE) 2018/605 lub Rozporządzenia Delegowanego Komisji (UE) 2017/2100 przy poziomach 0,1% lub wyższych.
-------	---

Brak dostępnych danych

Produkt

Odpady należy utylizować zgodnie z krajowymi i lokalnymi przepisami. Pozostawić chemikalia w oryginalnych pojemnikach. Nie mieszać z innymi odpadami. Nieoczyszczone pojemniki traktować tak samo, jak produkt. Obwieszczenie sprawie dyrektywy odpadów 2008/98 / WE

ADR/RID: 3082

IMDG: 3082

IATA: 3082

ADR/RID: MATERIAŁ ZAGRAŻAJĄCY ŚRODOWISKU CIEKŁY I.N.O. (N,N-Dioctyl-1-octanamine)

sposobu klasyfikacji substancji chemicznych i ich mieszanin (Dz. U. 2015, poz. 208, z późn. zm.).

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2012 roku w sprawie oznakowania opakowań substancji niebezpiecznych i mieszanin niebezpiecznych oraz niektórych mieszanin (Dz. U. 2015, poz. 450, z późn. zm.).

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 lutego 2011 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz. U. 2011, nr 33, poz. 166).

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (Dz. U. z 2005 r. nr 11, poz. 86 z późn. zm.).

Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U 2018 poz. 1286 wraz z późn. zm.).

Ustawa z dnia 19 sierpnia 2011 r. o przewozie towarów niebezpiecznych (Dz. U. nr 227, poz. 1367, z późn. zm.).

Ustawa z dnia 25 lutego 2011 r. o substancjach chemicznych i ich mieszaninach (t.j. Dz. U. z 2020 r. poz. 2289)

Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. z 2013 r. poz. 21, z późn. zm.).

Ustawa z dnia 13 czerwca 2013 r. o gospodarce opakowaniami i odpadami opakowaniowymi (Dz. U. z 2013 r., poz. 888, z późn. zm.).

15.2 Ocena bezpieczeństwa chemicznego

Dla tego produktu nie przeprowadzono oceny bezpieczeństwa chemicznego

SEKCJA 16: Inne informacje

Pełny tekst Zwrotów H

H315	Działa drażniąco na skórę.
H319	Działa drażniąco na oczy.
H360FD	Może działać szkodliwie na płodność. Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki.
H372	Powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub wielokrotne narażenie drogą pokarmową.
H411	Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Pełny tekst innych skrótów

ADN - Europejska umowa dotycząca międzynarodowego przewozu towarów niebezpiecznych drogami wodnymi śródlądowymi; ADR - Umowa dotycząca międzynarodowego przewozu towarów niebezpiecznych transportem drogowym; AIIC - Australijski wykaz substancji chemicznych; ASTM - Amerykańskie Towarzystwo Badania Materiałów; bw - Masa ciała; CMR - Karcynogen, mutagen lub środek toksyczny reprodukcyjnie; DIN - Norma Niemieckiego Instytutu Standaryzacji; DSL - Krajowa lista substancji (Kanada); ECx - Stężenie związane z x% reakcji; ELx - Wskaźnik obciążenia związany z x% reakcji; EmS - Harmonogram awaryjny; ENCS - Istniejące i nowe substancje chemiczne (Japonia); ErCx - Stężenie związane z x% wzrostu prędkości reakcji; GHS - System Globalnie Zharmonizowany; GLP - Dobra praktyka laboratoryjna; IARC - Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem; IATA - Międzynarodowe Stowarzyszenie Transportu Lotniczego; IBC - Międzynarodowy kod dla budowy i wyposażania statków do przewozu niebezpiecznych chemikaliów luzem; IC50 - Połowa maksymalnego stężenia inhibitującego; ICAO - Międzynarodowa Organizacja Lotnictwa Cywilnego; IECSC - Spis istniejących substancji chemicznych w Chinach; IMDG - Międzynarodowy morski kodeks towarów niebezpiecznych; IMO - Międzynarodowa Organizacja Morska; ISHL - Prawo o bezpieczeństwie przemysłowym i zdrowiu (Japonia); ISO - Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna; KECI - Koreański spis istniejących substancji chemicznych; LC50 - Stężenie substancji toksycznej powodujące śmierć 50% grupy populacji organizmów testowych; LD50 - Dawka potrzebna do spowodowania śmierci 50% populacji testowej (średnia dawka śmiertelna); MARPOL - Międzynarodowa Konwencja na rzecz Zapobiegania Zanieczyszczeniu przez Statki; n.o.s. - Nieokreślone w inny sposób; NO(A)EC - Brak zaobserwowanych (niekorzystnych) efektów stężenia; NO(A)EL - Poziomu, przy którym nie zaobserwowano występowania szkodliwego efektu; NOELR - Wskaźnik obciążenia, przy którym nie obserwowano szkodliwego efektu; NZIoC - Nowozelandzki spis chemikaliów; OECD - Organizacja ds. Współpracy Gospodarczej i Rozwoju; OPPTS - Biuro Bezpieczeństwa Chemicznego i Zapobiegania Skażeniom; PBT - Substancja trwała, wykazująca zdolność do bioakumulacji i toksyczna; PICCS - Filipiński spis chemikaliów i substancji chemicznych; (Q)SAR - Modelowanie zależności struktura-aktywność; REACH - Przepis (UE) Nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady, dotyczący rejestracji, oceny, autoryzacji i ograniczenia chemikaliów.; RID - Przepisy dotyczące międzynarodowego przewozu towarów niebezpiecznych koleją; SADT - Samoprzyspieszająca temperatura rozkładu; SDS - Karta Charakterystyki Bezpieczeństwa Materiału; TCSI - Tajwański spis substancji chemicznych; TECI - Tajlandzki Spis Istniejących Chemikaliów; TSCA - Ustawa o kontroli substancji toksycznych (Stany Zjednoczone); UN - Narody Zjednoczone; UNRTDG - Zalecenia ONZ w sprawie transportu towarów niebezpiecznych; vPvB - Bardzo trwałe i wykazujące dużą zdolność do bioakumulacji

Dalsze informacje

Powyższe informacje uważa się za prawidłowe, ale nie wyczerpujące i należy je traktować wyłącznie jako zalecane środki ostrożności podczas pracy z produktem. Podane informacje odzwierciedlają aktualny stan wiedzy Sigma-Aldrich, ale nie uwzględniają wszystkich sytuacji i nie stanowią żadnej gwarancji właściwości produktu. Sigma-Aldrich Corporation i jej Filie nie ponoszą odpowiedzialności za jakiegokolwiek szkody spowodowane pracą lub kontaktem z produktem. Dodatkowe warunki sprzedaży

podano na stronie www.sigma-aldrich.com i/lub odwrotnej stronie faktury lub w specyfikacji przesyłki.

Copyright 2020 Sigma-Aldrich Co. LLC. Udzielono licencji na wydrukowanie nieograniczonej liczby kopii tylko do użytku wewnętrznego.

Oznaczenia marki w nagłówku i/lub stopce tego dokumentu mogą tymczasowo różnić się wizualnie od tych, które znajdują się na zakupionym produkcie, gdyż przechodzimy właśnie proces zmiany marki. Niemniej, wszystkie informacje o produkcie zawarte w dokumencie pozostają niezmienione i dotyczą zamówionego produktu. W celu uzyskania dalszych informacji prosimy o kontakt z mlsbranding@sial.com.