

RECENZJA**ROZPRAWY DOKTORSKIEJ MGR INŻ. KAROLINY PIANOWSKIEJ
PT. „ZASTOSOWANIE METOD EKSTRAKCYJNYCH W
TECHNOLOGII ODZYSKU I ROZDZIAŁU METALI Z GRUPY
PLATYNOWCÓW”**

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

Rozprawa doktorska wykonana została w ramach 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 IMN.

Celem recenzowanej rozprawy było zbadanie możliwości wykorzystania metod ekstrakcyjnych do wydzielania i rozdzielania jonów platynowców (PGM), zawartych w roztworach technologicznych o obniżonym ich stężeniu



oraz względnie wysokiej zawartości jonów metali towarzyszących – głównie miedzi(II).

Za cel rozprawy, w aspekcie wdrożeniowym, postawiono sobie opracowanie skutecznej metody rozdzielania jonów platyny, palladu i rodu z roztworu technologicznego.

Zakres przeprowadzonych badań obejmował:

- Dobór ekstrahentów oraz składu fazy organicznej stosowanej do ekstrakcji jonów platynowców;
- Określenie wpływu istotnych parametrów na efektywność wydzielania jonów poszczególnych platynowców z roztworu technologicznego;
- Dobór roztworów do reekstrakcji jonów platynowców z fazy organicznej;
- Zbadanie wpływu wybranych parametrów na efektywność reekstrakcji jonów Pd i Pt;
- Analiza możliwości selektywnego rozdzielania jonów Pd i Pt z badanego roztworu;
- Zbadanie wpływu wybranych parametrów na efektywność redukcji jonów Pd, Pt i Rh z roztworów wodnych uzyskanych po serii ekstrakcji i reekstrakcji;
- Zbadanie możliwości bezpośredniej redukcji jonów Pd i Pt z ekstraktów;
- Określenie składu otrzymanych związków lub koncentratów PGM.

Platynowce oraz srebro i złoto są cenione od szeregu lat z powodu swoich specyficznych właściwości fizycznych oraz chemicznych. Znalazły szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach, od zastosowań użytkowych przez procesy chemiczne, katalizę do medycyny. Wzrastające zapotrzebowanie na te pierwiastki, a z drugiej strony ich małe zasoby, wysoki koszt produkcji zwróciły



uwagę na potrzebę poszukiwania ich nowych źródeł. Odpady elektryczne i elektroniczne to najczęściej zużyte telewizory, komputery, drukarki, sprzęt AGD, telefony komórkowe itp. Coraz więcej problemów nastręcza utylizacja odpadów pochodzących ze sprzętu komputerowego. Szacuje się, że w jednym komputerze znajduje się ok. 5.5 g metali szlachetnych. Jak wynika z danych literaturowych z roku 2009 w 1 tonie telefonów komórkowych (ok. 6000 sztuk) znajduje się 3.5 kg Ag, 340 g Au i 140 g Pd. Motoryzacyjne zapotrzebowanie na metale szlachetne ciągle wzrasta co wynika z zastosowania konwerterów spalin w samochodach oraz coraz większej ich produkcji. W USA zużywa się do produkcji katalizatorów 48% platyny wykorzystywanej w przemyśle. W porównaniu z procesem wydzielania platynowców ze złoża mineralnego ich zawartość w katalizatorze jest dość wysoka (z 2 ton można uzyskać ok. 1 kg Pt).

Kolejnym problemem są odpady szpitalne powstałe w trakcie leczenia pacjentów poddanych chemioterapii (leczenie kompleksami platyny).

Technologie hydrometalurgiczne pozwalają na przerób złóż ubogich oraz na odzysk metali szlachetnych m.in. ze zużytych konwerterów spalin, katalizatorów oraz sprzętu elektronicznego.

Praca doktorska zawiera 255 stron maszynopisu, karty charakterystyki ekstrahentów takich jak: Aliquat 336 TG, Mextral 63H, sulfid di-n-oktylu i TOA, streszczenie w języku polskim i angielskim, spis skrótów i symboli, 86 tabel, 19 rysunków, 99 wykresów oraz 137 dobrze dobranych odnośników literaturowych, z których 89 opublikowane jest w ciągu ostatnich dziesięciu lat. Cytowana literatura i jej właściwy dobór świadczy o tym, że Doktorantka bardzo dobrze orientuje się w aktualnym stanie wiedzy dotyczącej wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych. Jest Ona bowiem współautorką 12



wartościowych artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej (Crystals-3, IF=2.4, punkty MNiSW = 70, Industrial & Engineering Chemistry Research -1, IF=4.2, punkty MNiSW = 140, Materials -1, IF=3.9, punkty MNiSW= 140, Minerals -2, IF=2.2, punkty MNiSW = 100, Scientific Reports -2, IF=3.9, punkty MNiSW = 140 oraz Separation -3, IF= 2.7, punkty MNiSW = 20 o sumarycznym IF = 35.6, sumarycznej punktacji MNiSW = 1030, sumarycznej liczbie cytowań 69), 4 artykułów opublikowanych w Wydawnictwie Naukowym Tygiel, 3 artykułów opublikowanych w monografiach międzynarodowych konferencji, 4 zgłoszeń patentowych, 5 komunikatów prezentowanych na konferencjach krajowych (4) i międzynarodowych (1), 15 posterów prezentowanych na konferencjach krajowych oraz wykonawca 7 projektów badawczych.

Rozprawa doktorska jest oparta na wynikach zawartych w 2 artykułach (Scientific Reports – IF=3.9, punkty MNiSW = 140, cyt.=3, Materials –IF=3.2, punkty MNiSW=140, cyt.=30, (o sumarycznym IF=7.1, sumarycznej punktacji MNiSW =280 i sumarycznej liczbie cytowań =33), 3 artykułach w monografiach: „Nowe horyzonty w naukach technicznych i ścisłych- teorie, zastosowania i innowacje”, Tom 2, TYGIEL, Lublin 2025, Innowacje w naukach inżynieryjno-technicznych – wybrane aspekty, TYGIEL, Lublin 2023 i Nauka i przemysł –Lubelskie spotkania studenckie, UMCS, Lublin 2023, 2 zgłoszeniach patentowych (PL P.454899(2025) i PL P.451913 (2025)), 4 komunikatów prezentowanych na konferencjach krajowych, 1 komunikatem prezentowanym na konferencji międzynarodowej oraz 6 posterach prezentowanych na konferencjach krajowych. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka jest pierwszym autorem 5 artykułów oraz 2 zgłoszeń patentowych.



Dorobek naukowy Doktorantki jest godny uznania. Jest Ona członkiem społeczności naukowej rejestrowanym i rozpoznawanym przez światowe bazy danych (www.scopus.com.) Praca została zredagowana starannie pod względem edytorskim. Poszczególne rozdziały logicznie następują po sobie, z czego widać że pod względem konstrukcyjnym praca była głęboko przemyślana. Wyniki badań zaprezentowano w sposób komunikatywny, a omówienie ich jest wyczerpujące i dobrze udokumentowane.

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

Rozprawa doktorska składa się z wprowadzenia, części literaturowej, części eksperymentalnej oraz podsumowania wyników i wniosków.

Część literaturowa składa się z jednego rozdziału podzielonego na dwa podrozdziały. Podrozdział pierwszy poświęcony jest właściwościom i charakterystyce platynowców, zastosowaniu i znaczeniu strategicznym, źródłom występowania, produkcji i odzyskowi oraz przemysłowym metodom rozdzielania platynowców. Głównymi technikami znajdującymi zastosowanie w selektywnym odzysku jonów metali szlachetnych są metody strąceniowe, ekstrakcyjne oraz jonowymienne. Metody strąceniowe często okazywały się mało efektywne, głównie ze względu na niepożądane reakcje współstrącania oraz zanieczyszczenia osadów roztworem macierzystym. Z tego powodu wraz z rozwojem nowych technologii, coraz większe znaczenie mają techniki takie jak ekstrakcja rozpuszczalnikowa oraz wymiana jonowa. Metody te wyparły tradycyjne systemy odzysku platynowców i aktualnie stanowią podstawę



procesów technologicznych wielu światowych rafinerii pierwiastków szlachetnych. Zarówno ekstrakcja jak i wymiana jonowa charakteryzują się wysoką skutecznością i selektywnością rozdzielania oraz dużą szybkością procesu w porównaniu z klasycznymi metodami odzysku i rafinacji platynowców. Ze względu na możliwości regeneracji zarówno jonitów jak i ekstrahentów, mogą być ponownie stosowane w kolejnych cyklach produkcyjnych przez wiele miesięcy, a nawet lat, co znacznie obniża koszty technologii. Wszystkie w/w zalety, korzyści ekonomiczne oraz łatwość prowadzenia procesów i skrócenie czasu ich trwania sprawiły, iż techniki te są powszechnie stosowane w światowych rafineriach. W większości schematów technologicznych pierwszy etap rozdzielania jonów metali szlachetnych obejmuje usunięcie jonów srebra i złota z roztworu wyjściowego, ze względu na ich stosunkowo wysokie stężenie, zarówno w rudach jak i materiałach odpadowych. Po procesie ługowania koncentratów w środowisku chlorkowym, jony srebra usuwane są w postaci trudno rozpuszczalnego chlorku srebra. Z kolei pierwszym etapem rozdzielania wykorzystującym ekstrakcję jest zwykle usuwanie złota(III), przy użyciu ekstrahentów solwujących np. dibutylokarbitolu lub metyloizobutyloketonu. Ekstrahenty te selektywnie usuwają Au(III) względem innych jonów platynowców, a współekstrahowane jony metali podstawowych można oddzielić rozcieńczonym HCl.

Większość technologii stosuje ekstrakcję jonów Pd(II) za pomocą sulfidu-di-n-oktylu lub sulfidu-di-n-heksylu. Dane literaturowe wskazują, że ekstrahenty te są szeroko stosowane w technologiach przerobu metali szlachetnych znanych światowych rafinerii, tj. Vale, Lonrho, INCO, Degussa oraz MINTEK. Innym często stosowanym ekstrahentem Pd(II) jest β -hydroksyoksym z dodatkiem



amin jako katalizatorów przeniesienia międzyfazowego (Johnson Matthey, Anglo Platinum Corporation). W/w ekstrahenty pozwalają na selektywne wydzielanie Pd(II) względem innych jonów metali szlachetnych; wyjątkiem jest Au(III), które może być współekstrahowane razem z tym platynowcem. Dlatego selektywne wydzielanie jonów Au(III) z roztworu kierowanego do przerobu stanowi jeden z pierwszych operacji technologicznych. Jako reekstrahenty Pd(II) stosowane są roztwory amoniaku z których następnie wydzielany jest $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Końcowym etapem prowadzącym do otrzymania metalicznego palladu jest zwykle kalcynacja. Inną powszechnie stosowaną metodą jest redukcja związków Pd(II) za pomocą mrówczanu sodu lub kwasu mrówkowego.

Odzysk jonów platyny najczęściej prowadzony jest przy zastosowaniu TBP (INCO) oraz ciekłych anionitów np. TOA. (Johnson Matthey). W przypadku tego platynowca istotne znaczenie ma ścisła kontrola potencjału redukcyjnego ze względu na ryzyko współekstrakcji Ir(IV). Dlatego przed ekstrakcją Pt(IV) roztwór technologiczny traktowany jest często SO_2 , celem zredukowania Ir(IV).

Reekstrakcja jonów Pt z fazy organicznej jest trudniejsza niż w przypadku Pd(II); skuteczne jego usuwanie z ekstrahentów obejmuje zwykle stosowanie HNO_3 lub HClO_4 w celu rozbicia pary jonowej, lub wodorotlenków litowców- do deprotonowania soli amoniowej.

Niezależnie od użytych metod oraz przyjętej kolejności poszczególnych operacji jednostkowych, rozdzielanie prowadzi do otrzymania czystych roztworów każdego z platynowców. Uzyskane związki platynowców są następnie poddawane redukcji lub wytrącaniu, celem otrzymania proszku lub gąbki.



W podrozdziale drugim dotyczącym wykorzystania ekstrakcji w rozdzielaniu i odzysku jonów platynowców omówiono chemie chlorkowych kompleksów platynowców, mechanizmy ekstrakcji, popularne ekstrahenty oraz ciecze jonowe. Jak wynika z danych literaturowych platynowce tworzą szeroką gamę kompleksów chlorkowych, przy czym na formę występowania platynowca w roztworach wodnych wpływają czynniki takie jak: pH, stężenie jonów chlorkowych, potencjał redoks oraz efekt starzenia roztworu. Ten efekt odpowiada głównie za tworzenie się tzw. akwakompleksów w roztworach o niewielkiej kwasowości oraz niskim stężeniu jonów chlorkowych. Prace nad mechanizmami ekstrakcji jonów platynowców wykazały, że forma chlorokompleksów ściśle koreluje z efektywnością ekstrakcji, co wynika zarówno z różnic w geometrii jak i gęstości ładunku poszczególnych kompleksów chlorkowych. Czynniki te wpływają na różnice w ich reaktywności, a co za tym idzie, różną kinetyką procesu przeniesienia kompleksu chlorkowego platynowca z fazy wodnej do fazy organicznej. Stwierdzono, że niskie temperatury oraz długi czas przechowywania wodnych roztworów kompleksów chlorkowych platynowców negatywnie wpływają na efektywność ekstrakcji, ze względu na sprzyjające warunki do tworzenia się kinetycznie obojętnych uwodnionych form chlorokompleksów. W zależności od rodzaju użytego ekstrahenta do wydzielania jonów platynowców wyróżnia się trzy główne typy mechanizmów ekstrakcji tj.: wymiana anionowa, solwatacja oraz tworzenie związku. Amoniowe i zawierające fosfor ekstrahenty działają zwykle poprzez mechanizmy anionowymienne lub solwatujące. Nieco bardziej złożone w porównaniu z tradycyjnymi ekstrahentami są procesy przebiegające w układach faza woda-ciecz jonowa. W przypadku tego typu reagentów



ekstrakcja może przebiegać zarówno według mechanizmu jonowymiennego, w tym anion cieczy jonowej zostaje wymieniony na anionowy kompleks platynowca jak i poprzez koordynację, asocjację lub inne reakcje związane z wymianą jonów.

W przypadku popularnych ekstrahentów jonów platynowców, można wyodrębnić cztery główne klasy tj. fosforoorganiczne, aminy i sole amoniowe, ekstrahenty zawierające siarkę oraz oksymy.

Przedstawicielami ekstrahentów fosforoorganicznych są TBP, tlenki tri-n-oktylofosfiny o liniowej (TOPO, Cyanex 921) lub rozgałęzionej budowie łańcucha (Cyanex 923, Cyanex 925) oraz kwasy tiofosfinowe (Cyanex 301, Cyanex 302). Drugą grupę ekstrahentów stanowią: aminy pierwszorzędowe, drugorzędowe, trzeciorzędowe oraz czwartorzędowe sole amoniowe. Do trzeciej grupy należą ekstrahenty sulfidowe, takie jak sulfid di-n-oktylu i sulfid di-n-heksylu, które są stosowane głównie do selektywnej ekstrakcji jonów palladu(II). Do czwartej grupy zalicza się ekstrahenty hydroksyoksymowe charakteryzujące się obecnością dwóch grup funkcyjnych fenolowej i hydroksyiminowej. W grupach tych są dwa elektrodonorowe atomy tlenu posiadające po dwie wolne pary elektronowe oraz jeden elektrodonorowy atom azotu z grupy hydroksyiminowej, posiadający jedną wolną parę elektronową. Ekstrahenty te są selektywne na jony Pd(II). W tabeli 6 zamieszczono najczęściej stosowane ekstrahenty do wydzielania i rozdzielania jonów platynowców z układów chlorkowych, oraz również reekstrahenty stosowane do usuwania jonów platynowców z fazy organicznej. Część literaturową rozprawy kończą informacje dotyczące zastosowania cieczy jonowych w ekstrakcji jonów platynowców. Ciecze jonowe są to sole, które dzięki swym właściwościom



takim jak m.in. szeroki zakres występowania w stanie ciekłym, niska prężność par w temperaturze pokojowej, stabilność termiczna, hydrofobowy lub hydrofilowy charakter oraz zdolność rozpuszczania różnorodnych substancji znalazły szerokie zastosowanie. Podano przykłady zastosowania cieczy jonowych fosfoniowych (chlorek triheksylo(tetradecylo) fosfoniowy – Cyphos IL 101, bromek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy- Cyphos IL 102, bis (2,4,4-trimetylopentylo)fosfinian triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy – Cyphos IL 104 i chlorek trioktylo(dodecylo)fosfoniowy [P₈₈₈₁₂] [Cl] oraz amoniowych (mieszanina chlorku tri-n-oktylometyloamoniowego z chlorkiem tri-n-decyloamoniowym – Aliquat 336), do ekstrakcyjnego wydzielania i rozdzielania jonów platynowców z roztworów chlorkowych.

Obszerna część eksperymentalna (licząca aż 185 stron) składa się z sześciu rozdziałów.

Metodyka badań przedstawiona w części doświadczalnej jest dokładnie opisana i pod względem merytorycznym nie budzi najmniejszych zastrzeżeń. W oparciu o dane literaturowe do przeprowadzenia wstępnych badań ekstrakcji jonów metali szlachetnych z roztworu technologicznego zawierającego jony metali (o stężeniu: g/dm³ ; Pd-1.86, Pt-2.25 Rh – 0.38, Au-9.39 · 10⁻², Ir- 8.46 · 10⁻², Ag- 5.33 · 10⁻², Cu- 16.8, Fe – 0.53, Ni-0.13, Te-0.26, Si-0.01, Cr-0.11, Sn-0.05, Al-0.01) o pH~0 wybrano dziewięć ekstrahentów: fosforan tributylu, tri-n-oktyloamina, sulfid di-n-oktylu, 4-metylopentan-2-on, kwas bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowy (Cyanex 272), Cyphos IL 101, Aliquat 336 i Alamine 336 (tri-n-oktyloamina) i Mextral 63 H (oksym 5,8 – dietylo-7-hydroksy-6-dodekan). Jako rozcieńczalniki ekstrahentów zastosowano Exxsol D80, toluen oraz chlorek metylenu. Wykazano, że najlepszym



rozcieńczalnikiem w/w ekstrahentów okazał się toluen. Zbadano wpływ wybranych parametrów takich jak: pH roztworu wyjściowego, stężenie ekstrahenta, stosunku objętości fazy wodnej do organicznej oraz czasu kontaktu faz na wydajność ekstrakcji jonów Pt, Pd i Rh. W celu określenia wpływu odczynu na wydajność i selektywność ekstrakcji jonów platynowców, roztwór wyjściowy o $\text{pH} = 0$ alkalizowano stałym NaOH do osiągnięcia wybranej wartości $\text{pH} = 0.5, 1.0$ lub 1.5 . $\text{pH} = 1.5$ było wartością graniczną związaną z ryzykiem strącania składników roztworu przy wyższych wartościach pH. Z tak przygotowanych roztworów wydzielono jony platynowców za pomocą 50% roztworów w/w ekstrahentów w toluenie przy stosunku objętościowym 1:1 oraz czasu kontaktu faz wynoszącego 30 minut.

Wyniki ekstrakcji otrzymane dla roztworu wyjściowego o $\text{pH} = 0$ wykazały, że najwyższą wydajnością wydzielania jonów platynowców tj. powyżej 90% charakteryzowały się:

- TOA, która wyekstrahowała $> 99.8\%$ jonów Pt i Pd oraz powyżej 53% Rh;
- Cyphos IL101, który wyekstrahował jony Pd z niemal 100% wydajnością i Pt z wydajnością 94.82%;
- Aliquat 336, który wyekstrahował ponad 99.90% jonów Pt i Pd;
- Sulfid di-n-oktylu, który selektywnie wyekstrahował 99,86% Pd(II).

Stwierdzono również, iż tylko jeden z badanych ekstrahentów Cyanex 272 – nie wykazuje możliwości wydzielania jonów platynowców z badanego roztworu; w przypadku pozostałych reagentów wykazano znaczący ubytek stężenia jonów platynowców w fazie wodnej. Niezadawalające rezultaty uzyskano, również w przypadku TBP, który wykazywał selektywność ekstrakcji jonów platyny względem palladu i rodu ale wydajność ekstrakcji wynosiła 6%.



Stosunkowo niską efektywnością i selektywnością charakteryzował się także 4-metylopentan-2-on, który dla każdego z badanych jonów platynowców dawał wyniki poniżej 45% wydajności ekstrakcji.

Wykazano, że w przypadku jonów rodu, żaden z testowanych ekstrahentów nie dawał wysokich wydajności ekstrakcji, najlepsze wyniki otrzymano za pomocą Alamine 336 oraz TOA, osiągając odpowiednio 53.82% i 54.80%. Zbliżone wyniki otrzymane dla tych ekstrahentów są spowodowane stopniem ich czystości.

Stwierdzono, że przy podwyższonym pH roztworu wyjściowego 4 z 8 stosowanych ekstrahentów takich jak TOA, Alamine 336, Cyphos IL 101 i Aliquat 336 umożliwiły niemal całkowite wydzielenie jonów platyny i palladu z fazy wodnej, a w przypadku Mextral 63H wydzielono 99,9% Pd(II). W większości badanych układów wzrost pH roztworu wyjściowego spowodował obniżenie wydajności ekstrakcji jonów Rh co ma duże znaczenie w procesach selektywnego odzysku jonów Pt i Pd. Wyjątkiem jest sulfid di-n-oktylu w przypadku, którego wzrost pH negatywnie wpływa na wydajność i selektywność ekstrakcji Pd(II). W oparciu o wyniki otrzymane w ramach wstępnych eksperymentów do dalszych badań wytypowano 5 ekstrahentów tj.: TOA, sulfid di-n-oktylu, Cyphos IL 101, Aliquat 336 oraz Mextral 63H, które charakteryzowały się najwyższą skutecznością ekstrakcji w/w jonów platynowców. Dla tych reagentów określono wpływ pH roztworu wyjściowego ($\text{pH}=0-1.5$), stężenia ekstrahenta (1-50%), stosunku objętości $V_o:V_w$ (1:1 do 1:5) oraz czasu kontaktu faz (1-30 min). Przeprowadzone badania nad wpływem poszczególnych parametrów na efektywność ekstrakcji potwierdziły wysoką skuteczność wyselekcjonowanych reagentów gdyż dla większości z nich



uzyskano ponad 99% wydajności ekstrakcji jonów Pd i Pt już w przypadku ekstrakcji jednostopniowej. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że sulfid di-n-oktylu oraz Mextral 63H wykazały pełną selektywność ekstrakcji Pd(II) w stosunku do jonów Pt i Rh. Wykazano, że w przypadku sulfidu di-n-oktylu do otrzymania satysfakcjonujących wydajności konieczne było przemywanie fazy organicznej 10% roztworem amoniaku, a następnie wodą. Takie postępowanie pozwoliło na zwiększenie wydajności ekstrakcji jonów Pd(II) z 68.89 do 99.86%, z utrzymaniem pełnej selektywności jego wydzielania wobec jonów Pt i Rh. Badania nad wpływem pH roztworu wyjściowego wykazały, że w przypadku testowanych ekstrahentów parametr ten ma znikomy wpływ na efektywność ekstrakcji jonów Pd i Pt. Nieco większe odchylenia wykazano w przypadku jonów Rh, jednak dla żadnego z stosowanych reagentów nie udało się otrzymać $\geq 50\%$ wydajności ekstrakcji tego platynowca pomimo zwiększenia pH.

Dla większości w/w reagentów wysokie wydajności ekstrakcji jonów Pd i Pt otrzymano już przy niskim ich stężeniu w toluenie. Najmniej wydajny okazał się sulfid di-n-oktylu, w przypadku którego do uzyskania zadawalających wydajności ekstrakcji Pd(II) wymagane jest użycie 50% v/v roztworu tego ekstrahenta aktywowanego amoniakiem w toluenie. Z kolei największą efektywnością przy niskich stężeniach ekstrahenta w toluenie charakteryzowały się ciecze jonowe tj.: Aliquat 336 oraz Cyphos IL 101 których 5-10% v/v roztwory ekstrahowały $> 99\%$ jonów Pd i Pt. Bardzo dobre wyniki otrzymano także dla TOA oraz Mextral 63H w przypadku których stężenia 10% lub 20% v/v były wystarczające. Stwierdzono, że dla większości w/w ekstrahentów zadawalające wyniki ekstrakcji jonów Pd tj. $> 90\%$ uzyskano dla stosunku faz



$V_o: V_w$ 1:1 -1:2, zaś w przypadku Pt-1:1 – 1:3. Wyniki wykorzystano do wyznaczenia izoterm ekstrakcji i niezbędnej liczby stopni ekstrakcji do ilościowego odzysku jonów Pd i Pt z roztworu technologicznego. Otrzymane dane wskazują, że dla większości badanych ekstrahentów do ilościowego wydzielania obu platynowców z fazy wodnej konieczne jest zastosowanie minimum 2 stopni ekstrakcji.

Badania nad wpływem czasu kontaktu faz na wydajność wydzielania jonów platynowców wykazują, że zarówno w przypadku Pd jak i Pt ekstrakcja zachodzi bardzo szybko. Stwierdzono, że optymalny czas ekstrakcji Pd(II) dla większości badanych ekstrahentów wynosił 3 minuty natomiast w przypadku TOA lub Aliquat 336 już po minucie otrzymano ponad 98.9% wydajności ekstrakcji. Najdłuższym czasem ekstrakcji Pd(II) charakteryzował się sulfid di-n-oktylu, gdzie stan równowagi osiągnąć było po przekroczeniu 15 minut. kontaktowania faz. Podobne rezultaty uzyskano dla jonów platyny dla której w przypadku TOA oraz Aliquat 336 do wydzielania z fazy wodnej ok. 99% tego metalu czas kontaktu wynosił 1-3 minut. W przypadku Cyphos IL 101 stan równowagi ustalony został po 15 minutach kontaktu faz.

Ze względu, że w przeprowadzonych eksperymentach otrzymano niskie wydajności wydzielania jonów Rh, badania skoncentrowano na skutecznej ekstrakcji jonów Pd i Pt, przy jednoczesnym ograniczaniu współekstrakcji Rh. Pozostawienie jonów rodu w roztworze wyjściowym oraz wydzielenie z niego Pt i Pd stanowiło jeden z etapów selektywnego rozdzielania platynowców, co jest głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej.

Toluen ze względów ekonomicznych, toksycznych oraz technologicznych, rzadko znajduje zastosowanie w skali przemysłowej. W



ramach tego etapu badań postanowiono sprawdzić możliwości zastąpienia go innymi rozcieńczalnikami (takimi jak Exxsol D80 i benzyna lakowa), przy zachowaniu warunków ekstrakcji wyznaczonych dla toluenu. Mimo licznych zalet stosowania Exxsolu D80 i TOA, Cyphos IL 101 lub Aliquat 336 stwierdzono tworzenie się trzeciej fazy. Utrudnienie to zniwelowało 20% v/v dodatkiem TBP, który poprawił właściwości hydrodynamiczne mieszanin oraz skrócił czas separacji ekstraktu i rafinatu.

Drugim testowanym rozcieńczalnikiem była benzyna lakowa. Stwierdzono, że przy jej zastosowaniu także konieczny był dodatek modyfikatora fazowego ze względu na tworzenie się układu 3-fazowego. Eksperymenty porównawcze przeprowadzono przy stosunku objętości faz 1:1. W przypadku tych trzech rozcieńczalników określono wydajność ekstrakcji jonów platynowców, szybkość rozdziału faz oraz skłonność do tworzenia emulsji. Stwierdzono, że dla niemal wszystkich ekstrahentów zmiana rozcieńczalnika nie wpływa negatywnie na wydajność ekstrakcji jonów palladu i platyny. Wykazano największe rozbieżności w przypadku sulfidu di-n-oktylu, gdzie pomimo wcześniejszego kondycjonowania fazy organicznej zmiana rozcieńczalnika skutkowałą znaczącym obniżeniem wydajności ekstrakcji Pd(II) (toluen-99,95%, benzyna lakowa -52,83% oraz ExxsolD80-30,17%). W celu wyjaśnienia tych różnic interesujące by było otrzymanie związku palladu(II) z sulfidem di-n-oktylowym oraz określenie jego rozpuszczalności w w/w rozcieńczalnikach.

Dużą wartość mają badania dotyczące wyselekcjonowania reekstrahent jonów palladu i platyny dla każdych ze stosowanych faz organicznych oraz wykonanie serii eksperymentów, pozwalających określić optymalne warunki



przewodzenia reekstrakcji w przypadku ekstraktów o różnych stężeniach jonów palladu i platyny. Wykazano, że optymalne warunki reekstrakcji Pd(II) z 50% roztworu siarczku di-n-oktylu, pozwalające na jego odzysk z wydajnością >90% obejmują reekstrakcję 25% roztworem amoniaku, przy zachowaniu stosunku $V_o : V_w = 1:1$ i czasu kontaktu faz 10-30 minut.

Wykazano, że zarówno w przypadku ekstraktów o stężeniach Pd(II) - 1.74g/dm^3 (95.16%) jak i 8.92g/dm^3 (99.99%), do ilościowego usunięcia Pd(II) z fazy organicznej wymagane jest przeprowadzenie minimum dwóch stopni reekstrakcji.

Stwierdzono, że dla Mextral 63H efektywnym reekstrahentem okazał się 2.0M roztwór tiomocznika, pozwalający na odzysk 99.7-99.99% Pd(II) za pomocą reekstrakcji jednostopniowej. Ze względu na problemy związane z wytrącaniem się związku koordynacyjnego miedzi, ustalono iż optymalne warunki prowadzenia procesu obejmują reekstrakcję przy stosunku objętościowym 1:1 lub nadmiarze fazy wodnej względem fazy organicznej. Analogicznie jak w przypadku siarczku di-n-oktylu, do ilościowego usunięcia Pd(II) z fazy organicznej konieczne jest przeprowadzenie co najmniej dwóch stopni reekstrakcji. Wykazano, że optymalny czas reekstrakcji zarówno dla ekstraktów o niskim (1.86g/dm^3) jak i wysokim (7.27g/dm^3) stężeniu Pd(II) wyniósł 3 minuty.

Dla Aliquatu 336 pozytywne rezultaty odzysku jonów Pt otrzymano podczas reekstrakcji 2.0M roztworem tiomocznika oraz czasu mieszania 10-30 minut. Ze względu na trudności związane z wytrącaniem się osadu podczas reekstrakcji fazy organicznej zawierającej wysokie stężenie jonów platyny, zalecana jest reekstrakcja za pomocą nadmiaru fazy wodnej do organicznej.



Stwierdzono, że reekstrakcja jonów platyny za pomocą 32,5% HNO_3 przeprowadzona przy stosunku objętościowym $V_o : V_w = 2:1 - 1:2$, okazała się skuteczna w przypadku 10% v/v roztworów TOA. W tym przypadku jony $\text{H}(\text{NO}_3)_2^-$ wypierają kompleksy chlorkowe platyny z fazy organicznej. Badania wykazały, że do ilościowego odzysku jonów z fazy organicznej konieczne jest przeprowadzenie 2 lub trzech stopni reekstrakcji. Moim zdaniem wykorzystanie silnie utleniającego 32,5% HNO_3 do reekstrakcji jonów platyny w skali przemysłowej jest ryzykowne i wymagające dodatkowych badań.

Wykazano, że wysokie uzyski reekstrakcji Pd(II) z Cyphos IL101 można osiągnąć przy zastosowaniu 0.1M roztworu tiomocznika z jednoczesnym korzystnym współczynnikiem selektywności jonów palladu względem platyny. W wyniku przeprowadzonych prób otrzymano łącznie 88.5% Pt przy czym największą wydajność uzyskano w pierwszym stopniu reekstrakcji. Dodatkową niewygodnością było mętnienie fazy wodnej oraz wytrącanie się osadu na granicy faz. Dlatego eksperymenty dotyczące Cyphos IL 101 przeprowadzono jedynie w kontekście odzysku Pd(II) z fazy organicznej. Pozytywne wyniki otrzymane dla większości wytypowanych ekstrahentów wskazują na ich wysoki potencjał aplikacyjny w kontekście odzysku jonów Pt i Pd w skali makro. Ponadto niskie stężenie tych ekstrahentów oraz krótki czas ekstrakcji i reekstrakcji stanowią istotny czynnik ekonomiczny. Na podstawie analizy uzyskanych wyników potwierdzono, że wysokie wydajności ekstrakcji i reekstrakcji są możliwe do osiągnięcia zarówno w przypadku ekstraktów o niskich jak i wysokich stężeniach jonów Pd i Pt.



Następny rozdział dotyczył określenia możliwości redukcyjnego wydzielania Pd, Pt i Rh z roztworów otrzymanych w wyniku reekstrakcji jonów Pd i Pt oraz z rafinatów po ekstrakcji Pd i Pt. Do tego celu wykorzystano:

- Roztwory tiomocznika zawierające Pd lub Pt uzyskane podczas reekstrakcji jonów Pd(II) z Mextral 63H oraz Cyphos IL 101 i Pt z Aliquat 336;
- Roztwór HNO_3 zawierający jony Pt, otrzymany w wyniku reekstrakcji jonów platyny z roztworu TOA;
- Amoniakalny roztwór uzyskany w wyniku reekstrakcji Pd(II) z sulfidu di-n-oktylu.

Jako reduktory do badań zastosowano pył cynkowy oraz 40% roztwór hydrazyny. Określono wpływ parametrów takich jak: pH roztworu wyjściowego, stosunek stechiometryczny czy w przypadku hydrazyny – stosunek objętości reagentów, na efektywność redukcji badanych jonów platynowców. Analiza wyników potwierdziła skuteczność obu reduktorów do wydzielania PGM z wodnych roztworów po reekstrakcji. Stwierdzono, że w/w reduktory pozwalają na odzysk powyżej 98% Pd, Pt i Rh, przy czym w przypadku ich cementacji pyłem cynkowym, związki platynowców redukują się do monokrystalicznych metali, natomiast w przypadku N_2H_4 otrzymano bezpostaciowy osad w którym główną część masy stanowią związki jonów metali z pochodnymi tiomocznika. Najlepsze wyniki uzyskano podczas redukcji palladu(II) z reekstraktów, gdzie do wytrącania ponad 99% Pd wymagane było stosunkowo niskie zużycie reduktorów w porównaniu z jonami Pt i Rh. Najkorzystniejsze warunki redukcji Pd(II) zapewniające niemal całkowity odzysk tego metalu obejmowało wykorzystanie 10-krotnego nadmiaru



stechiometrycznego pyłu cynkowego przy wartości pH roztworu wyjściowego 1-2. Dla uzyskania analogicznych rezultatów w przypadku roztworów tiomocznika zawierających kompleksy platyny należy zastosować ponad 30-krotny nadmiar cynku, a w przypadku rafinatu rodowego – minimum 50-krotny nadmiar. Wykazano, że określone parametry redukcji jonów platyny są niewystarczające dla roztworów HNO_3 otrzymanych w wyniku reekstrakcji Pt(IV) z roztworów TOA, gdzie wymagane nadmiary pyłu cynkowego wynosiły co najmniej 100. Tak wysoki nadmiar cynku związany jest z neutralizacją HNO_3 . Moim zdaniem przed redukcją jonów platyny należało doprowadzić roztwór HNO_3 za pomocą stałego NaOH lub stężonego amoniaku do wartości $\text{pH}=1-2$. Stwierdzono, że znacznie niższe zużycie reduktora w odniesieniu do trzech jonów platynowców zaobserwowano przy zastosowaniu 40% roztworu N_2H_4 . Wykazano, że do otrzymania koncentratu palladu z wydajnością przekraczającą 99.9% wystarczały nawet niewielkie objętości dodanej N_2H_4 w stosunku do objętości roztworu. Dla redukcji jonów platyny za pomocą N_2H_4 jako najkorzystniejszy stosunek objętości dodanej N_2H_4 do objętości roztworu wytypowano 1/10. Stwierdzono najmniej korzystne rezultaty redukcji hydrazyną jonów rodu z rafinatu, gdzie do otrzymania oczekiwanych wyników konieczne jest stosowanie kontroli pH lub zastosowanie stosunkowo dużego nadmiaru reagenta. Dodatkową niedogodnością użycia N_2H_4 jest długi czas redukcji (minimum 24 godzin.). Otrzymane osady są bezpostaciowe, co może niekorzystnie wpływać na ich dalsze przetwarzanie. Wykazano, że w przypadku redukcji Pd(II) zarówno cynkiem jak i N_2H_4 problemem była współekstrakcja miedzi(II) podczas pierwszego etapu rozdzielania PGM (tj. ekstrakcji Pd(II)). Występowanie stosunkowo dużych stężeń miedzi(II) w roztworach po



reekstrakcji, prowadziło do uzyskania koncentratów Cu-Pd z roztworów tiomocznika, z tego powodu, aby otrzymać czysty produkt, korzystne jest odzyskiwanie Pd(II) z amoniakalnych roztworów po jego reekstrakcji z 50% roztworu siarczku di-n-oktylu. W trakcie przeprowadzonych badań wytrącono $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ z wydajnością ponad 90%. Wykazano, że trzykrotna rafinacja jest wystarczająca do uzyskania tego związku o czystości odczynnikowej.

W rozdziale 7 na podstawie przeprowadzonych badań ustalono, że istnieją dwie drogi postępowania prowadzące do selektywnego odzysku Pd, Pt i Rh z roztworu odpadowego z wydajnością 95%. Otrzymane wyniki pozwoliły na opracowanie założeń (objętych zgłoszeniami patentowymi) oraz schematów proponowanej technologii rozdzielania jonów PGM z badanego roztworu.

Metoda I zakłada, w pierwszym etapie przeprowadzenie selektywnej ekstrakcji Pd(II) 50% roztworem aktywowanego siarczku di-n-oktylu w toluenie. Aktywowane roztwory siarczku di-n-oktylu pozwalają na selektywne wydzielenie Pd(II) względem jonów Pt i Rh z wydajnością przekraczającą 99%. Uzyskany Ekstrakt I zawierający Pd(II) i pewne ilości Cu(II) oraz innych jonów metali podstawowych, poddawany jest następnie reekstrakcji za pomocą 25% roztworu amoniaku. Tak otrzymany Reekstrakt I poddany jest procesowi wytrącania za pomocą HCl i rafinacji $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ pozwalającej na otrzymanie produktu o czystości handlowej. Kolejny etap obejmuje niemal ilościową ekstrakcję jonów Pt z Rafinatu I za pomocą 10% roztworu Aliquotu 336 w toluenie. W wyniku takiego postępowania w Rafinacie II pozostają jony rodu z innymi metalami nieszlachetnymi. Uzyskany Ekstrakt II poddaje się reekstrakcji za pomocą 2M roztworu tiomocznika przy stosunku objętości faz $V_o : V_w = 1:3 - 1:2$ i czasu kontaktu minimum 10 minut. Wykazano w trakcie badań, że na II etapie



rozdzielania oprócz jonów Pt ekstrahowane jest również Fe(III), jednak zanieczyszczenie to może zostać usunięte na etapie oczyszczania i zatężania koncentratu platynowego. Rafinat II pozostały po ekstrakcji jonów platyny kierowany jest do redukcji w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury w wyniku której uzyskiwany jest koncentrat rod.

Metoda II przebiega wg podobnego schematu, jednak jako selektywny ekstrahent Pd(II) stosuje się 20% v/v roztwór Mextral 63 H w toluenie, z kolei do wydzielania jonów Pt -10% v/v TOA w toluenie. Roztwór wyjściowy kierowany jest do selektywnej ekstrakcji Pd(II) z zachowaniem stosunku objętościowego faz $V_o : V_w = 1:1 - 1:2$ oraz czasu kontaktu 3-5 minut. W rezultacie wydzielania uzyskany jest Ekstrakt I z którego Pd(II) reekstrahowano 2 M roztworem tiomocznika, o stosunku objętościowym $V_o : V_w = 1:1 - 1:2$ oraz czasie kontaktu faz wynoszącym 3 minuty. Następnie otrzymana faza wodna (Reekstrakt I) jest oddzielona od fazy organicznej i kierowana do etapu wytrącania koncentratu palladu metodą redukcyjną za pomocą pyłu cynkowego przy pH reekstraktu wynoszącym 1-2. Fazę organiczną po ekstrakcji Pd(II) przemywano 2- krotnie wodą, a następnie zawracano do procesu. Rafinat I zawierający jony Pt i Rh kierowany jest do następnego etapu ekstrakcji z wykorzystaniem 10% v/v roztworu TOA o stosunku objętościowym $V_o:V_w = 1:1 - 1:2$ i czasu kontaktu wynoszącym 3 minuty. Następnie z fazy organicznej (Ekstrakt II) reekstrahuje się jony Pt za pomocą 32.5% roztworu HNO_3 , a pozostałą fazę wodną (Rafinat II) kieruje się do ciśnieniowej redukcji jonów rod w autoklawie. Warunki prowadzenia reekstrakcji Pt(IV) obejmują zachowanie stosunku objętościowego 1:1 oraz czasu kontaktu minimum 1 minuta. Pozostały po reekstrakcji roztwór TOA przemywano wodą i zawracano



do kolejnego cyklu ekstrakcji. Z otrzymanego Reekstraktu II metodą cementacji Zn strącony jest koncentrat Pt. Następnie osad jest oczyszczany przez roztwarzanie innych metali nieszlachetnych głównie żelaza w gorącym HCl. Pozostała masa osadu jest następnie filtrowana i przemywana wodą demineralizowaną do obojętnego pH przesączu. Rozprawę kończą badania uzupełniające dotyczące prób bilansowych oraz redukcji jonów Pd i Pt bezpośrednio z fazy organicznej. Jako reduktory jonów Pd i Pt zastosowano hydrazynę, pył cynkowy, kwas szczawiowy oraz miedź (blaszka). Wykazano, że w przypadku ekstraktów zarówno Pd(II) jak i Pt(IV), pozytywne rezultaty uzyskano dla prób przeprowadzonych z udziałem N_2H_4 lub Zn. Stwierdzono, że w przypadku Aliquotu 336 najlepsze rezultaty wydzielania w/w platynowców uzyskano w przypadku próbek traktowanych 3- i 4-krotnym nadmiarem Zn lub 3 lub 5 cm³ 40% roztworem N_2H_4 , gdzie wydajność wydzielania Pt wynosiły 81-93% a Pd 77-87%. W próbkach po ekstrakcji Pd(II) sulfidem di-n-oktylu wysokie wydajności jego wydzielania tj. > 97% uzyskano w całym badanym zakresie objętości dozowanej N_2H_4 . Natomiast niskimi wydajnościami redukcji Pd(II) z sulfidu di-n-oktylu charakteryzowały się próbki w których jako reduktor stosowano pył cynkowy. Analiza otrzymanych osadów, wykonana za pomocą XRF-SQX, wykazała obecność złota w badanych próbkach, co wynikało z niewielkich jego ilości w roztworze wyjściowym. Ze względu na fakt, że jony złota ulegały koncentracji w fazie organicznej dlatego ona okazała się niewystarczająca do wydzielania Pd(II) z odpowiednią wydajnością. Z tego powodu przed przeprowadzeniem ekstrakcji Pd(II) sulfidem di-n-oktylu należy usunąć Au(III) za pomocą dibutylokarbitolu lub innymi znanymi metodami. Po procesie redukcji fazy organiczne poddano analizie chromatograficznej GC-MS,



która nie wykazała istotnych różnic w ich składzie w stosunku do świeżo przygotowanych roztworów ekstrahentów.

W recenzowanej rozprawie Doktorantka oparła się na bardzo dużym materiale eksperymentalnym (który mógłby być przedmiotem dwóch rozpraw doktorskich), a otrzymane wyniki przeanalizowała systematycznie i wnikliwie z dużą znajomością przedmiotu wyciągając istotne wnioski dotyczące ekstrakcyjnego wydzielania i rozdzielania jonów platynowców. Rozprawę doktorską należy ocenić pod kątem zawartych w niej wyników jako źródło dobrze opracowanych danych, które wraz z przedstawioną interpretacją oraz szeroko widzianą perspektywą dalszych badań przyczynią się do opracowania i wdrożenia nowych technologii wydzielania i rozdzielania jonów platynowców. Doktorantka przeprowadziła szeroko zakrojone badania i uzyskała nowe wyniki.

Uważam, że praca doktorska Pani mgr inż. Karoliny Pianowskiej jest rozprawą bardzo wartościową i stanowi cenny wkład do technologii wydzielania i rozdzielania jonów platynowców z różnych roztworów technologicznych.

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

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

Jednocześnie w przekonaniu o bardzo wysokiej wartości opracowanej technologii ekstrakcyjnej wydzielania i rozdzielania jonów wybranych



platynowców z roztworów technologicznych popartej 2 artykułami w czasopismach z listy filadelfijskiej (o sumarycznym IF=7.1, sumarycznej punktacji MNiSW IF=280 i sumarycznej liczbie cytowań 33) oraz 2 zgłoszeniami patentowymi wnioskuje o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Podpisano odręcznie przez autora

Lublin 14.XI.2025

Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki



WNIOSEK O WYRÓŻNIENIE PRACY DOKTORSKIEJ MGR INŻ.
KAROLINY PIANOWSKIEJ PT. ZASTOSOWANIE METOD EKSTRAKCJI
W TECHNOLOGII ODZYSKU I ROZDZIAŁU METALI Z GRUPY
PLATYNOWCÓW

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest pracą wartościową wnosząca wiele elementów nowości naukowej i stanowi istotny wkład zarówno do fizykochemii procesów ekstrakcyjnych i redukcyjnych jak i technologii wydzielania i rozdzielania jonów platynowców z roztworów technologicznych. Doktorantka w oparciu o dane literaturowe do przeprowadzenia wstępnych badań ekstrakcyjnego wydzielania jonów platynowców z roztworu technologicznego wybrała 9 ekstrahentów: Alamine 336 (tri-n-oktyloamina), Aliquat 336 (mieszanina chlorku tri-n-oktylometyloamoniowego z chlorkiem tri-n-decyloamoniowym), Cyphos IL 101 (chlorek tri-n-heksylo(tetradecylo)fosfoniowy, Cyanex 272 (kwas bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowy), fosforan tributylu, 4-metylopentan-2-on, Mextral 63H (oksy-5,8-dietylo-7-hydroksy-6 dodekan), sulfid di-n-oktylu oraz tri-n-oktyloamina. Jako rozcieńczalniki w/w ekstrahentów zastosowano chlorek metylenu, Exxsol D80 i toluen. Wykazano, że najlepszym rozcieńczalnikiem w/w ekstrahentów jest toluen. Zbadano wpływ wybranych parametrów takich jak: pH roztworu wyjściowego, stężenie ekstrahenta, stosunku objętości fazy



wodnej do organicznej oraz czasu kontaktu faz na wydajność ekstrakcji jonów Pt, Pd i Rh. Przeprowadzone wstępne badania pozwoliły na wytypowanie 5 ekstrahentów tj.: Aliquat 336, Cyphos IL 101, Mextral 63H, sulfid di-n-oktylu oraz TOA, które charakteryzowały się najwyższą skutecznością ekstrakcji w/w jonów platynowców. Doktorantka określiła optymalne warunki zarówno procesu ekstrakcji jak i reekstrakcji jonów platynowców. Na szczególne podkreślenie zasługuje opracowana metoda redukcyjna wydzielania jonów metali szlachetnych z faz organicznych. W oparciu o przeprowadzone badania zaproponowano dwie drogi postępowania prowadzące do selektywnego odzysku Pd, Pt i Rh z roztworu odpadowego z wydajnością 95%. Uzyskane wyniki pozwoliły na opracowanie założeń (objętych zgłoszeniami patentowymi) oraz schematów proponowanej technologii wydzielania i rozdzielania jonów PGM z badanego roztworu.

W przekonaniu o wysokiej wartości recenzowanej rozprawy doktorskiej zawierającej bardzo duży materiał eksperymentalny (opracowaną technologię przygotowaną do wdrożenia w IMN) dobrze udokumentowany i poparty 2 artykułami, 2 zgłoszeniami patentowymi, 3 artykułami w monografiach, 4 komunikatami prezentowanymi na krajowych konferencjach, 1 komunikatem prezentowanym na międzynarodowej konferencji oraz 6 posterami prezentowanymi na krajowych konferencjach, wnioskuje o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Podpisano odręcznie przez autora

Lublin 14.XI.2025

Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki

