

**Recenzja rozprawy doktorskiej magister inż. Karolina PIANOWSKIEJ
pt. „Zastosowanie metod ekstrakcyjnych w technologii odzysku i rozdziału metali z
grupy platynowców”**

Przedstawione w recenzowanej pracy wyniki nawiązują do tematyki badań prowadzonych przez promotora oraz opiekuna pomocniczego rozprawy prof. Joannę Kluczkę oraz dra Grzegorza Benke, którzy zajmują się **technologiami** wydzielania i oczyszczania metali, w tym w szczególności metali szlachetnych. To także ważna tematyka badań Instytutu Metali Nieżelaznych działającego w ramach Sieci Badawczej Łukaszewicz. Trudno wskazać inne pierwiastki, które tak silnie wpłynęłyby na ludzką cywilizację, jak złoto i platyna. Alchemia postrzegała je jako wzorzec doskonałości oraz klucz do zrozumienia tajemnicy materii i jej przemian. Wielokrotnie próbowano uzyskać złoto przez transmutację pierwiastków lub po prostu falsyfikację. Do dzisiaj metale te są symbolem doskonałości. *Nie wszystko złoto co się świeci*. Fascynują nie tylko świat nauki, lecz także kulturę i sztukę. Wraz z rozwojem nauki i techniki okazało się, że stanowią one trudne do zastąpienia cenne surowce dla przemysłu elektronicznego, czy katalizy chemicznej. Jednocześnie platynowce są dostępne w przyrodzie jedynie w ograniczonym zakresie. Na wykresie 1 (str. 18) Doktorantka ilustruje geograficzny rozkład stanu rezerw. Większość platynowców znajduje się w RPA (6300 tys. ton) oraz Rosji (16000 tys. ton). Jednocześnie złoże charakteryzuje niska zawartość metali (Tabela 3 str. 18), na przykład najwyższa zawartość Pt w złożach RPA wynosi poniżej 3%. Przy takiej charakterystyce złóż atrakcyjny staje się recykling platynowców z surowców wtórnych. Tej właśnie tematyce poświęcona jest praca Doktorantki. Warto podkreślić, że recenzowana praca nawiązuje do rozprawy doktorskiej dr inż. Karoliny Goc pt. *Badania nad zastosowaniem metod sorpcyjnych w technologii odzysku i rozdziału metali szlachetnych*. Oba opracowania dotyczą recyklingu metali szlachetnych i wpisują się w problematykę gospodarki o obiegu zamkniętym. W tym kontekście chemia odgrywa istotną rolę jako dziedzina poszukująca nowych technologii sprzyjających **zrównoważonemu rozwojowi**, zaś w obliczu ostatnich zawirowań geopolitycznych tematyka pracy jeszcze bardziej zyskuje na znaczeniu. Ceny badanych metali szlachetnych w ostatnim roku do niebywałych wysokości (rysunki 1 – 3, str. 15). **Ponieważ zaś to ekonomia definiuje nasze miejsce w szeregu, praca zyskuje istotnie na znaczeniu.**

Przed szczegółową analizą pracy warto osadzić pracę właśnie w metodyce chemii. Ciekawą filozofię chemii proponują B. Bensaude-Vincent oraz J. Simon, w monografii *Chemistry: The impure science*, Imperial College Press, 2012. Za wieloma ludźmi nauki, twierdzą, że w przeciwieństwie do fizyki, chemia jest *nauką nieczystą*. Chemia, to nieprecyzyjne definicje, dychotomia cząsteczek i moli oraz **dominacja technologii nad nauką**. Taka właśnie

dominacja odciska piętno nad pracą Doktorantki, która zmaga się ze złożoną materią rozdziału metali. Wiele odkryć chemii poprzedzało właśnie wyodrębnianie pierwiastków z ich rud. Eksperyment pozostaje jedyną drogą do uzyskania odpowiedzi, jak najefektywniej prowadzić tytułowe procesy. Pod tym względem niewiele odbiegamy od tradycji alchemii. Czy może się mylę w takim twierdzeniu?

Formalnie jako cel pracy Doktorantka deklaruje testowanie *możliwości wykorzystania metod ekstrakcyjnych do wydzielania i rozdziału platynowców zawartych w roztworach technologicznych o obniżonej koncentracji tych metali oraz względnie wysokiej zawartości metali towarzyszących – głównie miedzi*. W ramach przeprowadzonych badań *oceniała selektywność ekstrahentów, wytypowanych na podstawie danych z literatury fachowej, oraz wpływ warunków prowadzenia ekstrakcji i reekstrakcji na wydajność procesu rozdziału platynowców*, który dzieli na trzy etapy: ekstrakcji, reekstrakcji oraz wytrącanie i redukcję Pt, Pd i Rh z otrzymanych reekstratów oraz rafinatu po selektywnej ekstrakcji Pd i Pt.

Konstrukcja rozprawy jest typowa dla pracy doktorskiej. Składa się z trzech części: (i) literaturowej, zatytułowanej analizą literaturową, gdzie Autorka omawia problemy chemii badanych metali szlachetnych, ich właściwościami, problemami związanymi z wydobywaniem, złożami, przemysłowymi metodami ich rozdziału, ekstrakcją rozpuszczalnikową jako metodą rozdziału tytułowych metali. Podaje tu szereg faktów związanych z ekonomią procesów związanych z rozdziałami, a także wymienia firmy związane z działaniem w tym obszarze. To bardzo interesujący przegląd, który stanowi cenne i unikatowe źródło informacji, szczególnie dla chemika, który nie jest związany z przemysłem metali szlachetnych. Widać tu głęboką wiedzę w przedmiocie badań. Technologia i ekonomia określać ma sposób postrzegania problemów przez czytelnika. Części (ii), formalnie rozdziały (4 do 6) prezentujące kolejno badania: (i) ekstrakcji Pd, Pt i Rh z roztworu technologicznego, (ii) reekstrakcji tytułowych platynowców z fazy organicznej, (iii) otrzymywania stałych produktów końcowych. Rozdziały te, który są opisem wykonanych eksperymentów są też dyskusją wyników. Część (iii) stanowią podsumowania (i) w aspekcie wdrożenia, (ii) podsumowanie badań uzupełniających (cementacja) oraz podsumowanie i wnioski (rozdz. 9). Praca liczy 256 stron. Autorka cytuje 127 pozycji literaturowe. Dodatkowo praca zawiera 4 załączniki obejmujące karty charakterystyk ekstrahentów. Dużym atutem pracy jest bardzo poprawny i dojrzały język opisu.

Jako model surowca poddawanego rozdziałowi Doktorantka wykorzystuje 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*. Jako potencjalne ekstrahenty Autorka wytypowała na podstawie przeglądu literatury naukowej oraz testowała 7 preparatów; z których 5 wykazało 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. W dalszym etapie Doktorantka wytypowane 5 ekstrahentów które poddaje próbom reekstrakcji Pd i Pt. Dla wszystkich przeprowadzanych prób bada szczegółowo wpływ pH, stężenia ekstrahenta oraz reekstrahenta, stosunków fazy wodnej do fazy organicznej oraz czasu kontaktu. Wyniki przedstawia w postaci tabel (88 tabel) i wykresów (99 wykresów). **Głównym osiągnięciem pracy jest opracowanie schematów technologicznych skutecznego selektywnego odzysku Pd, Pt i Rh z roztworu odpadowego, z wydajnością $> 95\%$. Ich założenia Autorka przedstawiła na schematach tab. 80 - 81; rys. 16 - 17.** Opracowane rozwiązania zostały również ujawnione zgłoszeniami patentowymi: (i) *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 oraz (ii) *Pianowska, K.;*

Benke, G.; Kluczka, J.; Goc, K.; Leszczyńska-Sejda, K. Sposób selektywnego rozdzielenia platyny od rodu z wieloskładnikowych roztworów technologicznych niezawierających innych metali szlachetnych. Zgłoszenie patentowe PL P.451913, 28.04.2025. To ważne osiągnięcie ponieważ pani Pianowska jest pierwszym autorem tych zgłoszeń. Tak więc patenty te świadczą o bezdyskusyjnym decydującym wkładzie Doktorantki w opracowaną technologię.

Pracę oceniam bardzo wysoko. Imponuje zakres przeprowadzonych eksperymentów. Eksperymenty chemiczne wymagają dużej dokładności, precyzji, wiedzy chemicznej oraz znajomości metod pracy laboratoryjnej. Konieczność skrupulatnej kontroli warunków eksperymentalnych, takich jak stężenia reagentów, temperatura prowadzonych procesów, aby uzyskać wiarygodne i powtarzalne wyniki. Precyzyjne opracowanie metod i procedur badawczych stanowiło kluczowy element sukcesu tych badań, a ich rezultaty mogą mieć istotne znaczenie dla dalszego rozwoju technologii związanych z odzyskiem metali szlachetnych. Praca stanowi cenne źródło informacji dla chemii metali szlachetnych. Wiele danych przedstawionych przez Autorkę ma unikatowy charakter i dotyczy współdziałania tytułowych metali.

W czasie lektury nasunęły mi się także pewne wątpliwości.

1. Praca powinna zawierać bezpośrednie odniesienie, może nawet krótkie omówienie, do pracy doktorskiej pani dr inż. Goc, która badała komercyjne żywice jonowymiennic: Puromet MTS9200, Puromet MTS9850 i Lewatit MonoPlus MP600. W ramach badań Doktorantka przeprowadziła wybór odpowiednich żywic, badania sorpcji w warunkach statycznych i dynamicznych oraz procesy elucji, cementacji, redukcji i strącania. Metodyka jest podobna. Rozumiem, że w sumie obie prace mieszczą się w jednym projekcie technologicznym.

2. Czy nie można było zastosować jakiś metod chemometrii, np. planowania eksperymentu? W dobie triumfu metod obliczeniowych i sztucznej inteligencji chemometria staje się ważnym narzędziem także w analizie chemicznej. Chętnie poznałbym opinię Doktorantki w tej sprawie. W epoce AI to ważne by pokazać współdziałanie metod AI oraz klasycznego eksperymentu chemicznego. Ciekaw jestem, czy są jakieś metody badań HTS (high-throughput screening) lub aplikacje robotyki w zakresie podobnych badań. Z drugiej strony można przytoczyć wiele argumentów wykluczających zastosowania AI w podobnych badaniach.

3. Moje wątpliwości budzi aproksymacja krzywych na niektórych wykresach. Na przykład wykres 9, dla badanych próbek wydajność ekstrakcji nie zależy od czasu kontaktu w badanym zakresie. Zastosowana skala dodatkowo wyklucza możliwość ujawnienia zmian wydajności ekstrakcji. Analiza danych z Tabeli 16 pozwala zrozumieć, że niewielkie wahania wydajność ekstrakcji związane są najpewniej z drobnymi fluktuacjami lub błędami pomiarowymi. Może lepiej było podać średnią dla wszystkich pomiarów, a w celu wyznaczenia wpływu czasu kontaktu zmniejszyć jego wartość. Rysunek 46 – krzywa dopasowana do punktów pomiarowych idealizuje rzeczywisty przebieg zależności wydajności reekstrakcji od czasu kontaktu, szczególnie dla czasu 10 minut. Z pewnością także tutaj drobne błędy mogą mieć wpływ na drobne odchylenie wyniku pomiaru. Czy dopasowanie przeprowadzono *ręcznie*, czy przy pomocy jakiegoś programu? W takich przypadkach znacznie lepiej nie łączyć punktów pomiarowych, co zresztą w wielu wypadkach Doktorantka robi.

4. Informatyka stosuje pojęcie heurystyki, chemia nauki nieczystej. Ciekaw jestem opinii Doktorantki o chemii jako nauce nieczystej i jak ma się to pojęcie do jej pracy.

5. W końcu ciekaw jestem, czy Autorka realizuje planowane wdrożenie. To najtrudniejszy etap każdej pracy technologicznej, który wymaga wielu działań pozanaukowych. Ciekaw też jestem wyników wdrożeniowych poprzedniej pracy w zbliżonym temacie opisanym w doktoracie p. dr inż. Karoliny Goc.

Liczę na atrakcyjną dyskusję w czasie obrony.

Autorka posiada znaczący dorobek naukowy, będąc współautorką **3 publikacji związanych z pracą doktorską** (str. 240) oraz 10 dalszych, które nie są bezpośrednio związane z pracą. Na szczególne podkreślenie zasługują dwa zgłoszenia patentowe związane bezpośrednio z pracą. Doktorantka jest tu pierwszym autorem, co stanowi istotny element charakteryzujący jej dominujący wkład w przeprowadzone badania. Dzisiaj o wartości badań, świadczy zainteresowanie wyrażane liczbą cytowań. Praca: Pianowska, K., Kluczka, J., Benke, G., Goc, K., Malarz, J., Ochmański, M., & Leszczyńska-Sejda, K. (2023). Solvent extraction as a method of recovery and separation of platinum group metals. *Materials*, 16(13), 4681 **posiada już 42 cytowania, mimo w sumie nie najwyższej renomy czasopisma MDPI. To wynik imponujący, który dowodzi jak ważne są badania pani Pianowskiej.** Decydujące znaczenie ma tutaj aktualne znaczenie tematu, ekonomiczna atrakcyjność odzysku platynowców wobec ich stale rosnącej ceny, konieczność rozwoju gospodarki cyrkularnej. Wszystkie te czynniki działają na korzyść Doktorantki. Podsumowując, *zdobyte dane są na wagę złota.*

Konkludując, wyniki uzyskane w rozprawie doktorskiej stanowią istotny wkład w rozwój chemii i technologii metali szlachetnych. Po analizie przedstawionych treści rozprawy potwierdzam ścisły związek pomiędzy przedstawionym celem pracy, a wnioskami końcowymi. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Pianowskiej spełnia wszystkie warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późniejszymi zmianami). Wnioskuję zatem o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Pianowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie biorąc pod uwagę znaczenie wyników pracy jako źródła unikatowych danych współoddziaływania metali szlachetnych, precyzję oraz zakres wykonanych badań, bardzo dobry dorobek Doktorantki, zainteresowanie jaki budzi jej dorobek w aktualnej literaturze oraz potencjalne aplikacyjne znaczenie pracy, myślę, że warto rozważyć wniosek o wyróżnienie pracy, jeżeli praca spełnia formalne wymogi wyróżniania prac Szkoły Doktorów Politechniki Śląskiej.

Podpisano odręcznie
przez autora

Dokument
podpisany przez
Jarosław Polański
Data: 2025.10.19
11:02:23 CEST