



Politechnika Wrocławska

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii

Chemicznej

Prof. dr hab. Leszek Rycerz

Wrocław, 10.11.2025

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Pianowskiej
pt. „Zastosowanie metod ekstrakcyjnych w technologii odzysku i rozdziału metali z
grupy platynowców”

Podstawą formalną niniejszej recenzji jest pismo prof. dr hab. inż. Agaty Jakóbiak-Kolon - Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej w Gliwicach z dnia 17 września 2025 roku informujące o powołaniu mnie uchwałą Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Pianowskiej. Nadanie stopnia doktora przewiduje się w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna.

Promotorem pracy doktorskiej była Pani dr hab. inż. Joanna Kluczka, prof. Politechniki Śląskiej, a promotorem pomocniczym Pan dr inż. Grzegorz Benke - Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Pracę doktorską Pani mgr inż. Karolina Pianowska wykonała na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii. Praca ta wykonana została w ramach V edycji programu „Doktorat wdrożeniowy” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (nr projektu: 32/014/SDW/005-43).

Jest to bardzo obszerna praca eksperymentalna, w której Doktorantka skupiła się na badaniach poświęconych zastosowaniu metod ekstrakcyjnych w technologii odzysku i rozdziału metali z grupy platynowców (palladu, platyny i rodu). Tematyka ta jest niezwykle

ważna i jak najbardziej aktualna ze względu na fakt, że platynowce znajdują się na liście 34 surowców krytycznych Unii Europejskiej z roku 2024 (Europejski akt o surowcach krytycznych). Surowce krytyczne to surowce o dużym znaczeniu gospodarczym dla UE, których podaż może z dużym prawdopodobieństwem ulec zakłóceniom z powodu koncentracji źródeł oraz braku dobrych, przystępnych cenowo substytutów. Spośród 34 zidentyfikowanych surowców krytycznych 17, w tym platynowce, trafiło na listę surowców strategicznych. Popyt na nie ma rosnąć wykładniczo, a ich produkcja jest złożona, dlatego istnieje wyższe ryzyko wystąpienia problemów z podażą. W związku z ciągle rosnącym popytem na metale szlachetne, takie jak złoto, pallad, platyna, iryd, ruten i rod, oraz kurczącymi się pierwotnymi źródłami tych surowców wzrasta zainteresowanie odzyskiwaniem tych cennych metali z różnych zużytych materiałów, np. katalizatorów samochodowych czy elektroniki użytkowej. Ze względu na skutki emisji, rzadkość surowców i energochłonność wydobywania, recykling stał się koniecznością z punktu widzenia zarówno ekologii i ekonomii. Proces recyklingu jest istotnym źródłem pozyskiwania metali szlachetnych, zwłaszcza platynowców, przez co przyczynia się do ochrony zasobów naturalnych oraz stabilizacji cen. Badania przeprowadzone przez Doktorantkę w ramach pracy doktorskiej stanowią istotny fragment pozyskiwania platynowców zarówno ze źródeł pierwotnych jak i z recyklingu.

Praca doktorska łącznie ze streszczeniami w języku polskim i angielskim, spisem treści, założeniami do wdrożenia, spisem literatury i dorobku naukowego liczy 255 stron. Jej uzupełnieniem są 4 załączniki przedstawiające karty charakterystyki ekstrahentów wykorzystanych w opracowanych schematach technologicznych selektywnego odzysku palladu, platyny i rodu. Praca jest bardzo dobrze udokumentowana. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w 86 tabelach oraz na 19 rysunkach i 99 wykresach. Spis cytowanej literatury obejmuje 127 pozycji. Zdecydowana większość cytowanych pozycji literaturowych (88) została opublikowana po roku 2015, co świadczy o ich nowości i aktualności.

Opiniowana rozprawa doktorska została zredagowana w klasyczny sposób. Pracę rozpoczyna streszczenie w języku polskim i angielskim, spis treści, prowadzenie oraz cel i zakres pracy. We Wprowadzeniu Doktorantka opisuje zastosowanie platynowców, zwraca uwagę na ich rosnące zapotrzebowanie i konieczność prowadzenia recyklingu, czyli odzyskiwania platynowców ze źródeł wtórnych.

Celem pracy jaki postawiła sobie Doktorantka było zbadanie możliwości wydzielania i rozdzielenia platynowców (platyna, pallad, rod) zawartych w roztworach technologicznych o obniżonej zawartości tych metali oraz o względnie wysokiej zawartości metali towarzyszących (głównie miedzi) za pomocą metod ekstrakcyjnych. Zakres pracy pozwalający

na osiągnięcie celu obejmował dobór ekstrahentów oraz składu fazy organicznej w procesie ekstrakcji, zbadanie wpływu istotnych parametrów procesu ekstrakcji, dobór roztworów do reekstrakcji platynowców z fazy organicznej i zbadanie wpływu parametrów reekstrakcji na jej efektywność, określenie możliwości selektywnego rozdziału badanych platynowców, dobór odczynników do redukcji Pt, Pd i Rh z roztworów wodnych otrzymanych w procesie reekstrakcji, zbadanie możliwości bezpośredniej redukcji platynowców z fazy organicznej oraz przeprowadzenie próby rozdziału i wydzielania poszczególnych platynowców w powiększonej skali laboratoryjnej (próba bilansowa). Cel i zakres pracy został przedstawiony w sposób jasny, precyzyjny i wynikający z tematu pracy. Był on realny do osiągnięcia w wyznaczonym czasie w ramach dostępnych zasobów i posiadanych umiejętności. Jedyna uwaga dotyczy kryterium konkretności. Zamiast określenia „zbadanie możliwości” moim zdaniem lepiej było użyć stwierdzenia „wykorzystanie metod ekstrakcyjnych do...”.

Zasadnicza część pracy składa się z części teoretyczno-literaturowej – 31 stron i części doświadczalnej, obejmującej metodologię przeprowadzonych pomiarów, opis eksperymentów, uzyskane wyniki i ich dyskusję – 186 strony.

W części literaturowej Doktorantka przedstawiła właściwości i charakterystykę grupy platynowców, ich zastosowania i znaczenie strategiczne, źródła występowania i metody otrzymywania oraz przemysłowe metody rozdziału platynowców. Istotnym elementem części teoretycznej jest rozdział dotyczący zastosowania ekstrakcji rozpuszczalnikowej w procesach rozdziału i odzysku metali z grupy platynowców, w którym znajduje się charakterystyka ekstrahentów stosowanych w tych procesach.

Cześć doświadczalna jest opisana klasycznie. Zasadnicze trzy rozdziały tej części dotyczą badania procesu ekstrakcji platynowców (Pt, Pd i Rh) z roztworu technologicznego, reekstrakcji z fazy organicznej i otrzymywania stałych produktów końcowych Pt, Pd i Rh. Każdy z tych rozdziałów rozpoczyna się opisem aparatury i materiałów wykorzystanych w badaniach, sposobu prowadzenia eksperymentów, stosowanych metod analitycznych i metod obliczeniowych.

Stosowane przez Doktorantkę metody analityczne to optyczna spektrometria emisyjna z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-OES), atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS), dyfrakcja rentgenowska (XRD), rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna (XRF) i analiza wagowa. Jako roztwór wyjściowy do badań wykorzystany został roztwór technologiczny powstały w wyniku ługowania materiałów odpadowych (koncentraty metali szlachetnych, zużyte części elektroniki, zużyte jonity po sorpcji platynowców). Roztwór ten zawierał pallad,

platynę i rod o stężeniach wynoszących odpowiednio 1,86; 2,25 i 0,38 g/dm³. Jego głównym zanieczyszczeniem była miedź (ok. 13 g/dm³).

Pierwszym etapem pracy eksperymentalnej były badania wstępne związane z doбором ekstrahentów i rozpuszczalników do badań procesu ekstrakcji wytypowanych platynowców. W tym celu Doktorantka wybrała, w oparciu o studia literaturowe, 9 ekstrahentów (fosforan tributylu, trioktyloamina, siarczek dioktylu, 4-metylopenta-2-on, kwas bis(2,4,4 trimetylopentylo)fosfinowy, Cyphos IL 101, Aliquat 336, Alamina 336 i Mextral 63H) oraz trzy rozpuszczalniki (toluen, Exxsol D80 i chlorek metylenu). Próby mieszalności wytypowanych ekstrahentów i rozpuszczalników wykazały, że zmieszanie rozpuszczalnika Exxsolu D80 z ekstrahentami będącymi cieczami jonowymi (Aliquat 336 i Cyphos IL 101) prowadzi do utworzenia się dwóch faz organicznych i dlatego zrezygnowano z tego rozpuszczalnika. Pozostałe dwa rozpuszczalniki wykazywały dobrą mieszalność z ekstrahentami. Niemniej jednak ze względu na wysoką lotność chlorku metylenu do badań procesu ekstrakcji wybrany został toluen.

Wstępne próby ekstrakcji palladu, platyny i rodu zostały przeprowadzone przy pH wynoszącym 0 (pH roztworu platynowców po ługowaniu) i pH podniesionym do wartości 1,5 (maksymalne pH niepowodujące wytrącania jonów metali zawartych w roztworze). Eksperymenty prowadzono przy stosunku objętościowym ekstrahenta i toluenu oraz fazy wodnej i organicznej 1:1. Próby te pozwoliły na wykluczenie z dalszych badań fosforanu tributylu, kwasu bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowego i 4-metylopenta-2-onu, które nie wykazywały zdolności ekstrakcji platynowców.

Do dalszych badań procesu ekstrakcji Doktorantka wykorzystała 5 ekstrahentów (trioktyloamina, siarczek dioktylu, Cyphos IL 101, Aliquat 336 i Mextral 63H), które w badaniach wstępnych wykazały się znacznymi zdolnościami ekstrakcyjnymi. Badania te obejmowały określenie wpływu pH roztworu wyjściowego, stężenia objętościowego ekstrahenta w fazie organicznej, stosunku objętościowego fazy organicznej i wodnej oraz czasu kontaktu obu faz na wydajność ekstrakcji platynowców (Pd, Pt i Rh).

Przeprowadzone badania potwierdziły wysoką skuteczność wytypowanych ekstrahentów. Dla większości z nich uzyskano wydajność ekstrakcji Pd i Pt przekraczającą 99%. Jedynie w przypadku rodu wydajności ekstrakcji były niskie, co może być z powodzeniem wykorzystane do jego rozdziału od palladu i platyny (Pd i Pt przechodzą do fazy organicznej, Rh pozostaje w fazie wodnej). Zmiany pH roztworu wyjściowego nie miały znaczącego wpływu na skuteczność ekstrakcji Pd i Pt. Siarczek dioktylu i Mextral 63H wykazywały pełną selektywność ekstrakcji palladu względem platyny i rodu. Dla większości

badanych ekstrahentów wysokie wydajności ekstrakcji Pd i Pt (powyżej 99%) uzyskano przy relatywnie niskich stężeniach ekstrahenta w toluenie (10-20 % objętościowych). Jedynie w przypadku siarczku dioktylu wysoka wydajność ekstrakcji Pd (99.9%) wymagała zastosowania 50% roztworu tego reagenta w toluenie. Największą skutecznością przy niskich stężeniach ekstrahenta w fazie organicznej charakteryzował się Aliquat 336 i Cyphos IL 101 (wydajność ekstrakcji Pd i Pt powyżej 99% przy stężeniu wynoszącym 5-10% objętościowych). Stosunek objętości fazy wodnej do fazy organicznej (badane ekstrahenty) zapewniający wydajność ekstrakcji powyżej 90% wynosił od 1:1 do 2:1 dla palladu i od 1:1 do 3:1 dla platyny. Badania wpływu czasu na wydajność ekstrakcji wykazały, że proces ten zarówno w przypadku palladu jak i platyny zachodzi bardzo szybko (3-15 minut). Zastosowanie optymalnych parametrów procesu ekstrakcji pozwoliło na pozostawienie praktycznie całego rodu w fazie wodnej.

Po zakończeniu prób ekstrakcji w wykorzystaniu toluenu jako rozpuszczalnika Doktorantka postanowiła przeprowadzić próby mające na celu jego zastąpienie innym rozpuszczalnikiem, zachowując parametry ekstrakcji wyznaczone dla toluenu. Powróciła więc do idei zastosowania jako rozpuszczalnika Exxsolu D80, który jest mieszaniną węglowodorów alifatycznych charakteryzującą się niskim poziomem toksyczności oraz wysoką temperaturą wrzenia. Problemy związane z pojawieniem się trzeciej fazy w przypadku tego rozpuszczalnika i trioktyloaminy oraz Cyphosu IL 101 i Aliquatu 336 rozwiązała poprzez dodatek 20% objętościowych fosforanu tributylu. Drugim rozpuszczalnikiem, który zastosowała zamiast toluenu była benzyna lakowa. Przeprowadzone próby wykazały, że dla wszystkich ekstrahentów, z wyjątkiem siarczku dioktylu, zmiana rozpuszczalnika nie wpływa negatywnie na ekstrakcję palladu i platyny.

Kolejnym etapem badań prowadzonych przez Doktorantkę była reekstrakcja platynowców z fazy organicznej uzyskanej w poprzednim etapie badań. Próby prowadzono dla faz organicznych o wybranych stężeniach uzyskanych przez 1-, 2-, 3- i 5-krotne kontaktowanie fazy organicznej ze świeżą objętością roztworu wyjściowego. Pierwszym z reekstrahentów był 2M roztwór tiomocznika. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazały, że roztwór ten jest skutecznym reekstrahentem palladu. Dla siarczku dioktylu, Mextralu 63H, trioktyloaminy i Aliquatu 336 uzyskana wydajność reekstrakcji palladu przekraczała 99%, dla Cyphosu IL 101 91%. W przypadku tego ostatniego ekstrahenta wydajność reekstrakcji platyny wyniosła tylko około 27% co wskazywało na możliwość rozdziału platyny i palladu w procesie reekstrakcji. Obniżenie stężenia tiomocznika do wartości 0,1 mol/dm³ rzeczywiście pozwoliło na niemal całkowite oddzielenie palladu od platyny (wydajność reekstrakcji odpowiednio 99,99%

i 0,57%). Próby reekstrakcji platyny po uprzednim usunięciu palladu nie zakończyły się sukcesem. Uzyskano wydajność reekstrakcji wynoszącą około 88%. Dodatkowo obserwowano mętnienie fazy wodnej. Dlatego w dalszych badaniach pallad ekstrahowano z roztworów wyjściowych za pomocą siarczku dioktylu i Mextralu 63H, a z uzyskanych rafinatów selektywnie ekstrahowano platynę roztworami Aliquat 336 i trioktyloaminy. Najskuteczniejszym reekstrahentem palladu z fazy organicznej siarczku dioktylu i Mextralu 63H okazał się 2M roztwór tiomocznika pozwalający na uzyskanie wydajności reekstrakcji przekraczającej 99%. Również zastosowanie 25%-owego roztworu wodnego amoniaku pozwala na reekstrakcję ponad 92% palladu z fazy organicznej zawierającej siarczki dioktylu. W przypadku reekstrakcji platyny najskuteczniejszym reekstrahentem był 2M roztwór tiomocznika z fazy organicznej zawierającej Aliquat 336 (wydajność powyżej 97%) i 32,5% - ovy roztwór kwasu azotowego(V) z fazy organicznej zawierającej trioktyloaminę (wydajność powyżej 99%). Pozytywne wyniki uzyskane dla wytypowanych ekstrahentów wskazują na ich wysoki potencjał aplikacyjny. Analiza wyników eksperymentalnych pozwoliła Doktorantce na wyciągnięcie wniosku, że wysoka wydajność reekstrakcji palladu i platyny jest możliwa do osiągnięcia nie tylko w przypadku ekstraktów o niskich stężeniach Pd i Pt, ale również w przypadku zatężonych faz organicznych otrzymanych w wyniku kilkukrotnej ekstrakcji platynowców z wykorzystaniem tych samych faz organicznych. Pozwala to na otrzymanie reekstratów o wysokich stężeniach Pd i Pt, gotowych do dalszego przerobu bez ich dodatkowego zatężania. Otrzymane w ten sposób roztwory stanowią odpowiedni materiał do wytrącania bogatych koncentratów oraz czystych metali (Pd, Pt, Rh).

Po zakończeniu badań ekstrakcji i reekstrakcji Doktorantka przystąpiła do kolejnego etapu pracy jakim było wydzielanie stałych produktów końcowych palladu, platyny i rodu z roztworów uzyskanych w procesie reekstrakcji. Roztwory te oprócz platynowców zawierały wysokie stężenia innych metali, głównie miedzi i żelaza. Do badań wykorzystane zostały roztwory tiomocznika zawierające pallad otrzymane podczas reekstrakcji z Mextral 63H i Cyphos IL 101 oraz platynę (reekstrakcja z Aliquat 336), roztwory kwasu azotowego(V) zawierające platynę (reekstrakcja z trioktyloaminy) oraz amoniakalny roztwór zawierający pallad (reekstrakcja z siarczku dioktylu). Jako reduktory do wydzielania platynowców Doktorantka wykorzystwała pył cynkowy i 40%-owy roztwór hydrazyny. Zbadała wpływ pH i nadmiaru reduktora na wydajność procesu redukcji. Stwierdziła, że zarówno pył cynkowy jak i wodnian hydrazyny pozwalają na odzysk powyżej 90% w odniesieniu do wszystkich platynowców. Cementacja pyłem cynkowym prowadzi do otrzymania nanokrystalicznych metali, natomiast redukcja hydrazyną do amorficznego osadu. Najkorzystniejsze warunki

redukcji jonów palladu z roztworów tiomocznika zapewniające praktycznie całkowity odzysk to 10-krotny nadmiar reduktora i pH utrzymywane na poziomie 1-2. Dla uzyskania podobnych efektów redukcji jonów platyny i rodu z roztworów tiomocznika należałoby zastosować odpowiednio 30- i 50-krotny nadmiar pyłu cynkowego. Wydaje się, że w przypadku rodu znacznie korzystniejsze jest jego odzyskiwanie metodą redukcji ciśnieniowej wodorem, która to metoda pozwoliła doktorantce na uzyskanie 6%-owego koncentratu rodu z wydajnością powyżej 99,9%. Znacznie niższe zużycie czynnika redukującego w odniesieniu do palladu i platyny zaobserwowano w przypadku 40%-owego roztworu wodzianu hydrazyny.

Problemem pojawiającym się w trakcie redukcji jonów palladu była redukcja jonów miedzi i otrzymywanie koncentratów Pd-Cu. Dlatego też Doktorantka postanowiła prowadzić odzysk palladu z amoniakalnych roztworów uzyskiwanych w procesie reekstrakcji palladu z siarczku dioktylu. Zakwaszanie tych roztworów do pH wynoszącego 2 za pomocą stężonego kwasu solnego prowadzi do wytrącania się osadu $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ z wydajnością przekraczającą 90% a jego skład jest zbliżony do składu stechiometrycznego.

Przeprowadzone kompleksowe badania ekstrakcji, reekstrakcji oraz wydzielania platynowców i otrzymane wyniki pozwoliły Doktorantce na opracowanie założeń i schematów proponowanej technologii wydzielania i rozdzielania platynowców. Stwierdziła ona, że możliwe są dwie metody przerobu roztworów technologicznych i odzyskiwania z nich Pd, Pt i Rh z wydajnością przekraczającą 95%.

W pierwszej metodzie pierwszą operacją jednostkową jest ekstrakcja palladu 50%-owym roztworem siarczku dioktylu w toluenie z wydajnością przekraczającą 99%. Otrzymany **Ekstrakt I** zawierający pallad i pewne ilości Cu oraz innych metali poddawany jest reekstrakcji za pomocą 25%-owego wodnego roztworu amoniaku. Otrzymany **Reekstrakt I** kierowany jest do procesu wytrącania oraz rafinacji $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ pozwalającej uzyskać produkt o czystości handlowej. **Rafinat I** otrzymany po ekstrakcji palladu kierowany jest do procesu ekstrakcji platyny za pomocą 10%-owego roztworu Aliquat 336 w toluenie z wydajnością powyżej 99%. W **Rafinacie II** po ekstrakcji platyny pozostaje rod. Z otrzymanego **Ekstraktu II** dokonuje się reekstrakcji platyny za pomocą 2 M wodnego roztworu tiomocznika otrzymując wodny roztwór zawierający platynę (**Reekstrakt II**), który poddaje się redukcji celem otrzymania platyny metalicznej. **Rafinat II** kierowany jest do redukcji ciśnieniowej wodorem, w której uzyskuje się koncentrat rodu.

W drugiej z opracowanych metod pierwszym etapem jest ekstrakcja palladu 20%-owym roztworem Mekstralu 63H w toluenie. Reekstrakcja palladu do fazy wodnej prowadzona jest

za pomocą 2 M roztworu wodnego tiomocznika. Koncentrat palladu jest otrzymywany poprzez redukcję pyłem cynkowym fazy wodnej uzyskanej w procesie reekstrakcji. Rafinat z procesu ekstrakcji palladu kierowany jest do ekstrakcji platyny za pomocą 10%-owego roztworu trioktyloaminy. Reekstrakcję platyny z fazy organicznej prowadzi się za pomocą 32%-owego roztworu kwasu azotowego(V). Uzyskany roztwór poddaje się redukcji pyłem cynkowym, a rafinat z procesu ekstrakcji platyny poddaje się redukcji ciśnieniowej wodorem.

Dla obydwu opracowanych metod Doktorantka podała dokładne parametry procesu (rodzaj ekstrahentów i reekstrahentów, zakres pH, stosunek fazy organicznej do fazy wodnej, czas kontaktu i temperaturę). Należy podkreślić, że obydwa opracowane rozwiązania zostały objęte zgłoszeniami patentowymi. Celem weryfikacji opracowanej metody Doktorantka przeprowadziła próbę bilansową w powiększonej skali laboratoryjnej (10 krotne powiększenie skali laboratoryjnej). Zastosowanie pierwszej z opracowanych i opisanych powyżej metod pozwoliło na uzyskanie wydajności ekstrakcji i reekstrakcji palladu i platyny odpowiednio 99,7% i 94,6% oraz 99,9% i 96,7%. W próbie tej Doktorantka otrzymała 2,98 g $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, 1,53 g koncentratu o zawartości platyny wynoszącej 72,5% oraz 6,52 g koncentratu o zawartości rodu wynoszącej około 2,50%, co odpowiada odzyskowi Pd, Pt i Rh z roztworu wyjściowego odpowiednio 92,6%, 96,9% i 98,4%. Według moich obliczeń wydajność odzysku Pd, Pt i Rh jest nieco inna i wynosi odpowiednio 88,5%, 90,9% i 52,6%. Przeprowadzona próba bilansowa potwierdza więc słuszność i użyteczność za proponowanych metod odzysku platynowców z roztworów technologicznych.

Ostatnim etapem pracy były próby bezpośredniej redukcji platyny i palladu z faz organicznych uzyskanych w procesie ekstrakcji. W badaniach tych wykorzystana została faza organiczna uzyskana w procesie ekstrakcji palladu za pomocą siarczku dioktylu i faza organiczna uzyskana w procesie ekstrakcji palladu i platyny za pomocą cieczy jonowej Aliquat 336. Jako reduktory wykorzystano 40%-owy roztwór hydrazyny i pył cynkowy. Wykorzystanie jako reduktorów kwasu szczawiowego i miedzi zakończyło się niepowodzeniem. Skutecznym reduktorem dla palladu znajdującego się w fazie organicznej siarczku dioktylu okazał się roztwór hydrazyny (wydajność powyżej 97%). W przypadku cieczy jonowej Aliquat 336 redukcja hydrazyną pozwalała na uzyskanie wydajności dla palladu i platyny wynoszącej odpowiednio 78 % i 83%, natomiast redukcja pyłem cynkowym około 86% i 93 %. Metoda bezpośredniej redukcji z fazy organicznej może być interesującą alternatywą mogącą ograniczyć liczbę operacji jednostkowych i skrócić czas całego procesu.

Pracę doktorską kończy rozdział „Podsumowanie i wnioski”, w którym Doktorantka zestawia najważniejsze osiągnięcia badawcze uzyskane w trakcie realizacji badań. Do osiągnięć tych należy zaliczyć wykazanie, że:

- możliwa jest selektywna ekstrakcja palladu względem platyny i rodu za pomocą siarczku dioktylu i Mextralu 63, a następnie selektywna ekstrakcja platyny względem rodu za pomocą roztworów trioktyloaminy i Aliquat 336, co po procesach reekstrakcji pozwala na otrzymanie roztworów zawierających indywidualne platynowce,
- roztwory amoniaku i tiomocznika są skutecznymi reekstrahentami palladu odpowiednio z roztworów siarczku dioktylu i Mextralu 63 w toluenie,
- roztwory 32,5% kwasu azotowego(V) i tiomocznika są skutecznymi reekstrahentami platyny z roztworów odpowiednio trioktyloaminy i Aliquat 336 w toluenie,
- pył cynkowy i roztwór wodny hydrazyny są skutecznymi reduktorami Pd, Pt i Rh zarówno z roztworów wodnych jak i organicznych.

Do osiągniętych efektów badawczych należy moim zdaniem dodać niewątpliwe efekty użytkowe jakimi było opracowanie założeń i schematów dwu możliwych technologii odzysku palladu, platyny i rodu z rzeczywistych roztworów technologicznych oraz weryfikacja jednej z tych technologii w powiększonej skali wielkolaboratoryjnej. Potwierdzeniem skuteczności zaproponowanej technologii był odzysk palladu, platyny i rodu wynoszący odpowiednio 88,5%, 90,9% i 52,6%.

Po dokładnej analizie recenzowanej, niezwykle obszernej, pracy doktorskiej nasuwają mi się uwagi zarówno merytoryczne jak i formalno-językowe nie umniejszające jednak wartości naukowej i technologicznej rozprawy.

Uwagi merytoryczne:

1. str. 62 Tab. 13 – dlaczego dla takiego samego stężenia rodu w fazie wodnej wynoszącego $0,26 \text{ g/dm}^3$ (pH = 0 i 0,5) wydajność ekstrakcji jest różna?
2. str. 70-71 (Tab. 17, Wykres 10) – czy wynik dotyczący ekstrakcji Pt przy pH wynoszącym 0,5 nie jest błędem? Jeżeli nie to jak wytłumaczyć, że przy innych wartościach pH ekstrakcja nie następuje?
3. str. 74 – stwierdzenie, że wyniki ekstrakcji palladu siarczkiem dioktylu o stężeniach objętościowych 40% i 30% (wydajność 76,11% i 63,89%) są zadowalające nie wydaje się prawdziwe

4. str. 92 – dlaczego przy badaniu wpływu czasu na wydajność ekstrakcji 10%-owym roztworem Aliquat 336 pojawia się wydajność ekstrakcji rodu (Tabela 29), skoro w Tabeli 27 dla takiego samego stężenia ekstrahenta wydajność ekstrakcji rodu wynosi 0%
5. str. 99 – dlaczego w Tabeli 33 dotyczącej ekstrakcji za pomocą Mextralu 63 H pojawia się wydajność ekstrakcji rodu dla czasu kontaktu 3 min, skoro przy badaniu wpływu pH (Tab. 30) i stężenia ekstrahenta (Tab. 31) wydajność ekstrakcji rodu wynosi 0%.
6. str. 112 – dlaczego w Tabeli 36 pojawia się wydajność reekstrakcji rodu z fazy organicznej Mextral 63H skoro przy optymalnych parametrach ekstrakcji rod nie przechodzi do fazy organicznej (Tab. 31).
7. str. 123 – Tabela 42 – skąd w osadzie pojawia się platyna i to w znacznej ilości, skoro nie ulega ona ekstrakcji siarczkiem dioktylu (jest on selektywnym ekstrahentem palladu)?
8. str. 214 – Tabela 84 - w próbie bilansowej Doktorantka otrzymała 2,98 g $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, 1,53 g koncentratu o zawartości platyny wynoszącej 72,5% oraz 6,52 g koncentratu o zawartości rodu wynoszącej 2,50 %, co według Jej obliczeń odpowiada odzyskowi Pd, Pt i Rh z roztworu wyjściowego z wydajnością odpowiednio 92,6%, 96,9% i 98,4%. Według moich obliczeń wydajność odzysku Pd, Pt i Rh jest nieco inna i wynosi odpowiednio 89,5%, 90,9% i 54,1%. Do obliczeń przyjąłem objętość roztworu wyjściowego wynoszącą 500 cm^3 i stężenia Pd, Pt i Rh zamieszczone w Tabeli 82.
9. Niejasny jest sposób obliczania współczynnika ekstrakcji/reekstrakcji (przynajmniej w części wyników). Przykład - Tabela 12 – wyniki ekstrakcji palladu i platyny roztworem trioktyloaminy. Jak obliczono współczynnik ekstrakcji, jeżeli nie ma podanego stężenia Pd i Pt w fazie wodnej (wynik $< 0,01$ nie jest jednoznaczny). Czy Doktorantka dysponowała dokładnymi wynikami? Jaki był błąd oznaczenia i czy nie mógł on znacznie wpływać na wartość współczynnika ekstrakcji? Wyniki ekstrakcji Pd i Pt wskazują, że nie ma żadnej selektywności tego procesu (odpowiednio 99,84% i 99.85%). W prezentowanych wynikach, zwłaszcza dotyczących współczynników ekstrakcji i współczynników selektywności pojawia się zbyt duża liczba cyfr znaczących.

Uwagi formalno-językowe

1. Cel pracy powinien być konkretny. Zamiast „zbadanie możliwości...” powinno być np. „wykorzystanie metod...”
2. W paragrafie „Cel pracy” Doktorantka niepotrzebnie wylicza co zostało zrobione. To jest opisane w akapicie „Zakres przeprowadzonych prac badawczych”
- 3 str. 11 – zamiast „są najgęstszymi znanymi metalami” powinno być „są metalami o największej gęstości”

4. str.13- niezręczne zdanie: "Tabela 2 przedstawia najważniejsze dane...". Lepiej byłoby napisać „Najważniejsze zastosowania platynowców przedstawiono w Tabeli 2”.
 5. str. 13 i inne - w tekście po słowie tabela, rysunek, wykres nie stawia się kropki, jeżeli nie jest to koniec zdania
 6. str. 17 i inne – zamiast „Na poniższym wykresie 1” powinno być „Na wykresie 1”. To samo dotyczy odesłania do tabel i rysunków
 7. str.19 – To nie badania geologiczne, ale ich wyniki zostały opublikowane
 8. str. 22 powinno być „metody hydrometalurgiczne jako jedyne”
 9. str. 23, czwarty akapit – zamiast „rozpuszczania i wytrącania” powinno być „roztwarzania i wytrącania”
 10. str. 25, pierwszy akapit – co Doktorantka rozumie pod pojęciem metale podstawowe?
 11. Rysunki 8-10 nie zawierają informacji o materiale jaki poddawany jest ługowaniu
 12. str. 31 – zamiast „ściśle koreluje” powinno być „pozostaje w ścisłej korelacji”
 13. str. 35 – zamiast rekstrahentów powinno być reekstrahentów
 14. str. 38 – drugi akapit dotyczący podziału cieczy jonowych powinien zostać przeniesiony na stronę 39 i umieszczony po akapicie nr 3
 15. str. 50 – zamiast „...wzrostu wydajności wydzielania Pd oraz Pt” powinno być „...wzrostu wydajności ekstrakcji Pd oraz Pt”
 16. str. 64 – brak odsyłacza do tabeli 15 i wykresu 6 po słowach „Uzyskane wyniki...”
 17. str. 75 – Powinno być „wyniki wykazały, że Pt i Rh nie ulegają ekstrakcji”
 18. str. 79 – w zdaniu „Z przedstawionych danych wynika, że wysoki poziom Pd i Pt...” brakuje słowa ekstrakcji
 19. str. 81 – zamiast „Dane otrzymane w tym punkcie pracy wskazują...” powinno być „Uzyskane dane wskazują...”
 20. str. 82 - w podpisie pod wykresem 18 brakuje słowa „platyny”
 21. str. 103 – w tabeli 34 powinny być zamieszczone wydajności ekstrakcji Pd, Pt i Rh.
- Przedstawione wyżej uwagi nie zmieniają mojej pozytywnej opinii o pracy.

Wniosek końcowy

Założony cel pracy doktorskiej Pani Karoliny Pianowskiej należy uznać za osiągnięty. Przedstawiona do recenzji rozprawa jest ciekawym opracowaniem naukowym o charakterze technologicznym. Jest ona bardzo logicznie zaplanowana i zrealizowana. Zawiera ona w swojej treści elementy nowości naukowej i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego

i technologicznego. Doktorantka wykazała się znajomością licznych technik badawczych, a co najważniejsze umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Realizacja założonego i do tego bardzo obszernego programu badań z pewnością wymagała dużego zaangażowania i wkładu pracy Doktorantki. Badania przez Nią prowadzone są niezwykle ważne dla inżynierii chemicznej, ale też żmudne i czasochłonne.

Wyniki Jej pracy, a także te powstałe w wyniku współpracy z innymi naukowcami, zostały opublikowane zarówno w krajowych jak i zagranicznych czasopismach. Jest ona współautorem 3 publikacji z listy JCR związanych z tematem pracy doktorskiej i 10 innych publikacji z tej listy, 3 rozdziałów w monografiach związanego z pracą dokorską i jednego niezwiązanego z pracą oraz 3 publikacji w materiałach z międzynarodowych konferencji naukowych. Wyniki swoich badań związanych z pracą dokorską prezentowała na 11 konferencjach naukowych. Ponadto jest współautorką 4 zgłoszeń patentowych (dwa związane z tematem pracy doktorskiej). Brała również udział w realizacji 7 projektów badawczych.

Moja ocena pracy i Doktorantki jest jednoznacznie pozytywna. W myśl zapisów ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U.2024.1571 t.j.

„Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej” (art.187 ust. 1);

„Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej albo oryginalne dokonanie artystyczne (art. 187 ust. 2);

„Rozprawę dokorską może stanowić praca pisemna, w tym monografia naukowa, zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, praca projektowa, konstrukcyjna, technologiczna, wdrożeniowa lub artystyczna, a także samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej (art. 187 ust. 3);

„Do rozprawy doktorskiej dołącza się streszczenie w języku angielskim (...)” (art.187 ust. 4).

Wszystkie powyższe wymagania ustawy zostały spełnione przez Doktorantkę, która posiada wiedzę teoretyczną w dyscyplinie inżynieria chemiczna i wykazała się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Efektem tej pracy było przygotowanie rozprawy doktorskiej w postaci pracy pisemnej, która jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego jakim jest odzysk platynowców z roztworów technologicznych pochodzących z recyklingu. Efektem końcowym było opracowanie założeń oraz schematów proponowanej technologii odzysku i rozdziału platynowców (Pd, Pt i Rh) z rzeczywistych roztworów technologicznych, które zostały objęte zgłoszeniami patentowymi. Weryfikacja jednej z proponowanych technologii w powiększonej skali wielkolaboratoryjnej potwierdziła jej skuteczność czego dowodem był odzysk palladu, platyny i rodu wynoszący odpowiednio 88,5%, 90,9% i 52,6%.

W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Pianowskiej spełnia wymogi stawiane pracy doktorskiej, o których mowa w wymienionej wyżej ustawie. Wniosuję zatem do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie Pana mgr inż. Karoliny Pianowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę niezwykle szeroki zakres badań i wysoką jakość pracy oraz znaczący dorobek naukowy, wniosuję o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Podpisano odręcznie przez autora