



Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
KATEDRA CHEMII NIEORGANICZNEJ I ANALITYCZNEJ

e-mail: KChNA@zut.edu.pl
ul. Piastów 42, 70-065 SZCZECIN
NIP 852-254-50-56

Tel. (91) 449 45 63

Prof. dr hab. inż. Elżbieta Tomaszewicz
Katedry Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie
Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin
e-mail: tomela@zut.edu.pl

Szczecin, dnia 8.09.2025 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Szymona Ordy
pt. „Badania krystalizacji renianu(VII) amonu w celu poprawy wydajności procesu oraz
właściwości końcowych produktu”**

przygotowanej pod kierunkiem naukowym Pana dr hab. Marcina Lemanowicza, prof. PŚ oraz
Pana dr inż. Michała Drzazgi

*Podstawą wydania opinii o pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Szymona Ordy jest pismo
Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej Pani dr hab. inż.
Agaty Jakóbk-Kolon, prof. PŚ z dnia 9. lipca 2025 r.*

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Szymona Ordy stanowiąca podstawę w postępowaniu o uzyskanie stopnia doktora w dyscyplinie inżynieria chemiczna dotyczy opracowania nowatorskiej metody jednostopniowej rekrytalizacji, z udziałem soli amonu, renianu(VII) amonu w celu eliminacji jonów potasu, do stężenia umożliwiającego w kolejnym etapie uzyskanie metalicznego renu o pożądanej czystości. Pierwiastek ten charakteryzuje się bardzo wysoką temperaturą topnienia, dużą odpornością na korozję oraz działanie powszechnie stosowanych kwasów nieorganicznych, a dodatkowo wykazuje lepszą niż inne wysokotopliwe metale wytrzymałość na rozciąganie i pełzanie. Te cechy renu przyczyniły się do jego szerokiego zastosowania m.in. w produkcji superstopów odpornych na pełzanie w wysokich temperaturach. Stopy o takich właściwościach wykorzystywane są w przemyśle lotniczym, zbrojeniowym, a także w produkcji m.in. termopar, elementów grzewczych, styków elektrycznych czy elektromagnesów. Ren jest również składnikiem wielu katalizatorów stosowanych m.in. w produkcji wysokooktanowych benzyn bezołowiowych. Należy wspomnieć również o medycznych zastosowaniach dwu izotopach renu o liczbach masowych 186 i 188 wykorzystywanych w terapii antynowotworowej. Ze względu na szerokie zastosowania przemysłowe i medyczne metalicznego renu tematyka badawcza, którą podjął Pan mgr Orda jest niezwykle istotna i ważna, a tytuł Jego rozprawy jest poprawnie sformułowany w odniesieniu do celu oraz uzyskanych wyników badań.

Układ recenzowanej pracy doktorskiej jest typowy. Rozpoczyna ją Spis treści po, którym następuje Wykaz symboli i oznaczeń, Streszczenie w języku polskim i angielskim, Przegląd literatury, Cel i zakres pracy, Metodyka badawcza, Omówienie wyników, Założenia do wdrożenia, Podsumowanie i wnioski, Dorobek naukowy Doktoranta, Literatura, a kończy ją Spis rysunków i tabel oraz Załącznik 1.

W liczącej 37 stron Części literaturowej zawartych jest pięć rozdziałów, w których Autor omówił metody otrzymywania renu zarówno ze źródeł pierwotnych jak i wtórnych, szczegółowo charakteryzując takie metody jak: wymiana jonowa, ekstrakcja rozpuszczalnikowa oraz inne sposoby takie jak m.in. metody sorpcyjne z zastosowaniem węgla aktywnego i modyfikowanych kompozytów węglowych oraz metody strąceniowe. W rozdziale 4.3. zatytułowanym: Zanieczyszczenia w renianie(VII) amonu Doktorant szczegółowo opisał zanieczyszczenia, które mogą towarzyszyć tej soli wskazując jednocześnie, że najpoważniejszy problem stanowią jony potasu, które podczas wysokotemperaturowej redukcji wodorem soli NH_4ReO_4 osadzają się na powierzchni otrzymywanego renu w postaci tlenków potasu. Z kolei w rozdziale 4.4. Autor scharakteryzował metody oczyszczania renianu(VII) amonu takie jak: wymiana jonowa, elektrodializa membranowa oraz rekrytalizacja uwypuklając zalety i wady omawianych sposobów oczyszczania.

Omawiane w Przeglądzie literatury zagadnienia, ich wybór i kolejność prezentacji tworzą zwartą logiczną całość dobrze podbudowaną przeprowadzone w rozprawie badania oraz interpretację i dyskusję otrzymanych wyników. Cytowana literatura (ok. 120 pozycji literaturowych) pozwoliła Autorowi przedstawić aktualny stan wiedzy na temat zagadnień związanych z tematem rozprawy.

Poniżej przedstawiam kilka uwag szczegółowych i pytań dotyczących tej części pracy:

1. Na stronie 50 pracy Doktorant napisał zdanie: *„Efekt wspólnego jonu został również opisany w zgłoszeniu patentowym Ten i współautorów [120]. W patencie zaproponowano metodę rekrytalizacji obejmującą: rozpuszczenie zanieczyszczonego renianu(VII) amonu w roztworze kwasu azotowego(V), korekcję pH wodnym roztworem amoniaku oraz krystalizację przez chłodzenie”*.

Pragnę zwrócić uwagę, że określenia: zgłoszenie patentowe i patent nie są tożsame i nie można ich stosować zamiennie. Zgłoszenie patentowe to oficjalny wniosek, który składają autorzy w urzędzie patentowym danego kraju o udzielenie ochrony prawnej ich wynalazkowi. Z kolei patent to wyłączne prawo do korzystania z wynalazku w sposób zarobkowy przez autorów, w określonym czasie i na określonym terytorium. Rozumiem, że Autor nie chciał powtarzać w następujących po sobie zdaniach tego samego zwrotu: zgłoszenie patentowe. Słowo patent można zastąpić zwrotami: opis wynalazku lub opis zgłoszonego rozwiązania.

Dodatkowo, odwiedziłam stronę <https://worldwide.espacenet.com/patent/search> chcąc przeczytać zgłoszenie patentowe, które Autor zacytował w pozycji literaturowej 120. Znalazłam adnotację, że w 2023 r. odmówiono autorom wynalazku udzielenia prawa wyłącznego.

2. Generalnie, w całej rozprawie Autor stosuje prawidłowe nazwy omawianych związków nieorganicznych. Jednakże, w kilku miejscach pojawiły się nazwy błędne, np. nadtlenuk wodoru. Zwracam uwagę, że prawidłowa nazwa związku o wzorze H_2O_2 to ditlenek diwodoru.
3. W równaniach reakcji nr 1 (str. 27) oraz 5 (str. 30), a także na rysunkach 5 (str. 22) oraz 9 (str. 28) przedstawiających schematy blokowe pojawia się wzór NH_4OH . Czy Autor chciał wiernie odwzorować schematy blokowane z cytowanej w podpisie literatury i zgodnie z autorami tych publikacji właśnie taki zapis zastosować ?

Chciałam zwrócić uwagę, że wzór NH_4OH funkcjonował w starszych podręcznikach do chemii, ale zapis ten jest nieprawidłowy i we współczesnych opracowaniach unika się takiego wzoru. W wodnych roztworach amoniaku obecne są cząsteczki amoniaku, które są silnie solwatowane cząsteczkami wody, jak również jony amonu i jony wodorotlenowe. Prawidłowy zapis jest zatem następujący: NH_3 (aqua) lub $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4. Zaobserwowałam również pewną niekonsekwencję w prezentowaniu składów roztworów zamieszczonych w tabelach 5, 6, 7, 8, 9 i 11. Tylko w tabeli 9 Autor zaznaczył, że chodzi o stężenia objętościowe jonów podając ich ładunki. Zabrakło tego w pozostałych wymienionych tabelach.
5. Zauważyłam ponadto:
 - kilka niefortunnie sformułowanych pod względem językowym zdań, np. str. 26, cytuję: „Wykonana analiza XRD soli renowej ujawniła obecność występowanie siarczanu(VI) amonu”,
 - błąd w nagłówku tabeli 4. Tytuł tabeli brzmi: *Promień atomowy i energia hydratacji anionów [43-45]*. W tabeli podano promienie jonowe.
 - stosowanie przez Doktoranta przymiotnika kwaśny do określenia odczynu roztworów. Co prawda Słownik języka polskiego podaje, że obie formy kwaśny i kwasowy są prawidłowe, jednakże w piśmiennictwie chemicznym wyłącznie stosowana jest forma kwasowy.

Wymienione powyżej uwagi w żaden sposób nie wpływają na moją pozytywną ocenę tej części pracy doktorskiej.

Prawie trzykrotnie obszerniejsza od Przeglądu literatury część doświadczalna rozprawy składa się z czterech rozdziałów. W pierwszym z nich (rozdz. 6) Autor m.in. scharakteryzował stosowane w pracy odczynniki chemiczne, przedstawił sposób przygotowania do badań próbek renianu(VII) amonu oraz warunki, w których prowadził badania takimi technikami analitycznymi jak m.in.: optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-OES), proszkowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD) oraz skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM). Ponadto Doktorant scharakteryzował stanowisko pomiarowe do zasadniczych badań rekrytalizacji renianu(VII) amonu oraz omówił metodologię badań. W następnym rozdziale (rozdz. 7) omówione zostały wyniki badań. W rozdziale 8 pracy Autor przedstawił założenia do wdrożenia opracowanej przez siebie metody. Rozdział 9 to podsumowanie i wnioski. Do najistotniejszych osiągnięć badawczych należy zaliczyć:

1. wykazanie, że w zakresie temperatur od 10 do 60°C rozpuszczalność renianu(VII) amonu w wodzie jest znacznie większa niż analogicznej soli potasu, wyznaczenie zależności rozpuszczalności soli amonowej w funkcji temperatury oraz wskazanie na możliwość otrzymywania tej soli stosując krystalizację poprzez ochładzanie roztworu,
2. wyznaczenie pełnych charakterystyk nasyconych wodnych roztworów obu renianów(VII),
3. przygotowanie diagramów fazowych układów $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{X} - \text{H}_2\text{O}$ dla trzech wytypowanych soli amonu, tj. azotanu(V), chlorku oraz siarczanu(VI), które sporządzono w oparciu o badania wzajemnej rozpuszczalności renianu(VII) amonu z każdą z trzech wymienionych soli,
4. wykazanie, że zwiększenie stężenia jonu amonu poprzez wprowadzenie do roztworu renianu(VII) amonu wytypowanych soli zwiększa rozpuszczalność trudno rozpuszczalnego renianu(VII) potasu zmniejszając tym samym jego zawartość w końcowym produkcie otrzymywanym po rekrytalizacji,

5. ustalenie optymalnych warunków procesu jednostopniowej rekrytalizacji tj. wybór azotanu(V) amonu oraz określenie jego stężenia, umożliwiających otrzymanie renianu(VII) amonu zawierającego poniżej 10 ppm potasu.

Do tej części pracy doktorskiej mam następujące pytania i uwagi:

1. Na stronie 93 Autor rozprawy napisał cytując: „*Przy wyznaczaniu krzywych nasycenia analiza dyfrakcji rentgenowskiej w każdym przypadku wskazywała na występowanie w osadzie krystalicznej fazy renianu(VII) amonu (rysunek 36). W wyniku działania efektu wspólnego jonu, po rozpuszczeniu naważki soli amonowej w nasyconym roztworze renianu(VII) amonu, w ilości nie przekraczającej masy wyznaczonej przez punkt eutoniczny, ulega ona całkowitemu rozpuszczeniu, powodując krystalizację fazy stałej z roztworu – renianu(VII) amonu. Wszystkie piki na dyfraktogramach, otrzymanych w wyniku wyznaczania krzywych nasycenia wytypowanych soli amonowych wskazywały na występowanie tylko i wyłącznie krystalicznej fazy soli renowej.*”
 - Pragnę zwrócić uwagę, że pierwsze zdanie w tym akapicie jest niefortunnie sformułowane, ponieważ Autor nie wykonywał analizy dyfrakcji rentgenowskiej tylko przeprowadzał analizę otrzymanych osadów krystalicznych metodą dyfrakcji rentgenowskiej. W cytowanym zdaniu zabrakło słowa metoda. Analogiczny błąd pojawił się również w podobnie brzmiącym zdaniu na str. 68.
 - Czy Autor wyznaczył progi wykrywalności azotanu(V) amonu, chlorku amonu oraz siarczynu(VI) amonu w mieszaninie z renianem(VII) amonu ? To, że na dyfraktogramie proszkowym jakiejś substancji krystalicznej rejestruje się wyłącznie linie dyfrakcyjne charakteryzujące tę substancję nie oznacza wcale, że nie zawiera ona jakiś zanieczyszczeń krystalicznych. Metoda dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego niestety nie jest właściwą techniką badawczą do kontroli czystości materiałów wówczas, gdy zawierać one będą bardzo małe (śladowe) ilości krystalicznych domieszek. Zatem ostatnie zdanie w tym akapicie: „*Wszystkie piki na dyfraktogramach, otrzymanych w wyniku wyznaczania krzywych nasycenia wytypowanych soli amonowych wskazywały na występowanie tylko i wyłącznie krystalicznej fazy soli renowej*” może być nieprawdziwe, ponieważ możemy nie rejestrować refleksów, które pochodzą od domieszek bo będą one miały bardzo małą intensywność, na poziomie tła. Szacuje się, że próg wykrywalności fazy krystalicznej w mieszaninie substancji stosując metodę XRD wynosi 2-5 % mas.
 - Czy podczas rejestracji dyfraktogramów proszkowych stosowano monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie ? Jakiej obróbce analitycznej (odcięcie składowej $K\alpha_1$, odcięcie tła) były poddawane zarejestrowane obrazy dyfrakcyjne ?
2. str. 117, tabela 44: niewłaściwy jest jej nagłówek w stosunku do tego jakie wartości w tej tabeli Autor zestawiał. We wspomnianej tabeli przedstawiono wyłącznie wartości szybkości chłodzenia oraz szybkości obrotów mieszadła, które stosowano podczas badań.
3. str. 117, zdanie cytując: „*Spośród siedmiu klas klasyfikacji struktur krystalograficznych, kryształu renianu(VII) amonu można zaliczyć do grupy o kształcie bipiramidy tetragonalnej [141]. Struktura krystalograficzna soli APR jest typową formą kryształów monomerycznych, występując w izostrukturalnej formie z szelitem ($CaWO_4$), który posiada taki sam układ krystalograficzny.*”

Konstrukcja tego zdania jest bardzo skomplikowana, wręcz „karkołoma”, a powyższe informacje dotyczące struktury renianu(VII) amonu można znacznie prościej zapisać, np.

Renian(VII) amonu krystalizuje w układzie tetragonalnym, w strukturze typu szelitu (CaWO_4).

4. str. 119, zdanie: „*Struktura kryształów znacznie odbiega od regularnego kształtu...*”.

Pragnę zwrócić uwagę, że Autor nie badał struktury krystalicznej renianu(VII) amonu, a tylko i wyłącznie morfologię kryształów tej soli. Tak więc prawidłowo powyższe zdanie powinno brzmieć: Pokrój kryształów znacznie odbiega od regularnego kształtu...

5. str. 119, zdanie: „*W wyniku powierzchniowego ścierania się (kryształ-kryształ lub kryształ-mieszadło) w roztworze występują...*”.

Nie należy zapominać również o powierzchniowym ścieraniu kryształów zderzających się ze ścianą reaktora.

Spełniając obowiązek recenzenta chciałabym zwrócić Autorowi rozprawy na pewne niezręczne sformułowania i zwroty oraz błędy literowe:

- str. 63, zdanie: „*W badaniach przeprowadzono również analizę dyfrakcji rentgenowskiej...*”

To zdanie powinno brzmieć: „W badaniach przeprowadzono również analizę metodą dyfrakcji rentgenowskiej...”

- str. 63, zdanie: „*Zarejestrowano wzory dyfrakcji promieni rentgenowskich wytrąconych faz stałych...*”

To zdanie prawidłowo powinno brzmieć: „Zarejestrowano dyfraktogramy proszkowe wytrąconych faz stałych...”

- str. 80, zdanie: „*...układ był chłodzony ze stałą prędkością...*”

Prawidłowo powinno być: „...układ był chłodzony ze stałą szybkością...”

- str. 84, prawidłowa nazwa: tiosiarczan(VI) amonu

- str. 90, zdanie: „*Energia hydratacji jonów ReO_4^- (-340 kJ/mol) jest podobna...*”

Prawidłowo to zdanie powinno brzmieć: „Energia hydratacji jonów ReO_4^- (-340 kJ/mol) jest zbliżona...”

- na rysunkach 43, 44, 45, 52, 53 oraz 54 nie ma podziałki na osiach x i y

- str. 102, prawidłowa nazwa: siarczan(VI) amonu

- str. 108, zdanie: „*Z dany przedstawionych w tabeli 39...*”

Powinno być: „Z danych przedstawionych w tabeli 39...”

- str. 108, zdanie: „*Zdysocjowane jony tworzą wokół siebie...*”

Nie ma „zdysocjowanych jonów” i to zdanie powinno brzmieć: „Jony tworzą wokół siebie...”

- str. 108, zdanie: „*Z kolei jony SO_4^{2-} charakteryzują się najniższą spośród wymienionych jonów wartością...*”

To zdanie powinno prawidłowo brzmieć: „Z kolei jony SO_4^{2-} charakteryzują się najwyższą spośród wymienionych jonów wartością...”

- str. 112, zdanie: „*Na tej podstawie wyznaczono procentowy skład roztworów przez krystalizacją...*”

To zdanie powinno brzmieć: „Na tej podstawie wyznaczono procentowy skład roztworów przed krystalizacją...”

- str. 114, zdanie: „*W odniesieniu do całkowitej masy potasu prowadzonego...*”

Powinno być: „W odniesieniu do całkowitej masy potasu wprowadzonego...”

- str. 114, zdanie: „*Dla dwu pozostałych soli amonowych (chloru amonu oraz...*”

Powinno być: „Dla dwu pozostałych soli amonowych (chlorku amonu oraz...”

- str. 129, zdanie: „*Wszystkie modyfikacje oraz badania są prowadzone we ścisłej...*”

Powinno być: „Wszystkie modyfikacje oraz badania są prowadzone w ścisłej...”

- str. 129, zdanie: „*W swoim portfolio Instytut posiada wiele publikacji o tematyce otrzymywania związków renu jak również kilka przydzielonych aktywnych patentów...*”

To zdanie powinno brzmieć: „W swoim portfolio Instytut posiada wiele publikacji o tematyce otrzymywania związków renu jak również kilka udzielonych patentów...”

Ocena końcowa

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Szymona Ordy opisuje metodę oczyszczania renianu(VII) amonu z potasu poprzez zastosowanie jednostopniowej rekrytalizacji tej soli z dodatkiem azotanu(V) amonu. Zaproponowane rozwiązanie stanowi nowatorskie podejście do problemu oczyszczenia soli renowej, ponieważ umożliwia skuteczne usunięcie najbardziej uciążliwego zanieczyszczenia jakim jest potas w jednym etapie. Zastosowanie jednoetapowego procesu oczyszczania zmniejszy zużycie energii i materiałów obniżając w ten sposób koszty produkcji renianu(VII) amonu, a w końcowym etapie metalicznego renu.

Praca doktorska skonstruowana jest w sposób logiczny i konsekwentny dowodząc sprawności badawczej Kandydata, Jego umiejętności planowania eksperymentu oraz sprawnego stosowania wielu metod badawczych. Postawione w pracy cele zostały w pełni zrealizowane, a wnioski wypływające z przeprowadzonych badań dobrze udokumentowane. Przyjęty sposób postępowania i realizacji badań wskazuje na dużą wiedzę teoretyczną i praktyczną Doktoranta w zakresie fizykochemii równowag w roztworach wodnych.

Bez wątplenia mogę stwierdzić, że przedstawiona do oceny rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr. Szymona Ordy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę nowatorski charakter rozprawy, ogrom pracy laboratoryjnej, którą wykonał Doktorant w krótkim okresie realizacji pracy (niespełna 4 lata), a także biorąc pod uwagę imponujący dorobek publikacyjny Kandydata, dużą liczbę zgłoszeń patentowych oraz Jego udział w projektach i pracach zleconych dla przemysłu wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Szymona Ordy.

Elżbieta Tomaszewicz

