



# POLITECHNIKA WROCŁAWSKA

Wydział Chemiczny,  
Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych  
50-370 Wrocław Wybrzeże Wyspiańskiego 27,  
tel. (071) 320-34-40

---

Prof. dr hab. inż. Józef Hoffmann  
ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. (071) 320-39-30  
e-mail: [jozef.hoffmann@pwr.edu.pl](mailto:jozef.hoffmann@pwr.edu.pl)

---

Wrocław, 20 maj 2022

## RECENZJA

**Rozprawy doktorskiej Mgr Magdaleny Górskiej-Parat**

**pt. „*Badania procesu sorpcji jonów złota(III), platyny(IV) i palladu(II) na sorbentach polimerowych oraz impregnowanych*”**

**wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego w Katedrze Chemii Nieorganicznej Instytutu Nauk Chemicznych Wydziału Chemicznego Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej (UMCS) w Lublinie.**

Podstawą opracowania recenzji jest pismo dyrektora instytutu Prof. dr hab. Małgorzaty Grabarczyk przesłane w imieniu Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie zlecające opracowanie recenzji (L. dz. 404/WCHIC/2022).

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Magdaleny Górskiej-Parat wykonana została pod kierunkiem wybitnego polskiego uczonego z zakresu chemii nieorganicznej, Prof. dr hab. inż. Zbigniewa Hubickiego. Jej tematyka dotyczy realizacji prac naukowo-badawczych w zakresie możliwości pozyskiwania metali szlachetnych, bazując na ich odzysku z odpadów z różnych form elementów zużytego sprzętu elektronicznego. Ze względu na aktualną sytuację a przede wszystkim ograniczenia w możliwości pozyskiwania tych metali z dostępnych złóż surowcowych przy jednoczesnym wzroście zapotrzebowania w różnych dziedzinach gospodarczych, tematykę tę należy uznać za ważną i istotną w zakresie możliwości perspektywicznego wykorzystania w wdrażanych w praktyce technologiach. Metale szlachetne ze względu na wyjątkowe właściwości fizykochemiczne odgrywają coraz większą rolę w produkcji katalizatorów, specjalistycznego sprzętu medycznego, telefonów komórkowych, telewizorów, sprzętu komputerowego itp. Zapotrzebowanie rynkowe na te produkty w ostatnich dekadach intensywnie wzrasta. Statystyki czołowych instytucji światowych zajmujących się tym problemem wskazują, że niezbędne ilości metali szlachetnych do pokrycia potrzeb produkcyjnych nie można zrealizować bez uwzględnienia wprowadzanego w coraz większym zakresie recyklingu. Recykling tych metali przyczynia się również do spowolnienia niszczących działań środowiskowych realizowanych w celu pozyskiwania surowców naturalnych, charakteryzujących się przecież niewielką bezwzględną zawartością pozyskiwanego metalu, co powoduje konieczność przetwarzania a później



składowania ogromnych ilości materiałów towarzyszących. Poza kosztochłonnością tych operacji są to więc działania szczególnie niekorzystne dla środowiska naturalnego. Aby recykling metali szlachetnych był skuteczny niezbędne jest wytypowanie i sprawdzenie przydatności rozwiązań z różnych dziedzin. Jedną z tych możliwości są techniki separacji oparte na sorbentach.

Celem recenzowanej rozprawy doktorskiej Pani mgr M. Górskiej-Parat było wykonanie badań mających wykazać przydatność wybranych sorbentów polimerowych do selektywnego wydzielania z układów chlorkowych jonów Au(III), Pt(IV) i Pd(II) przy zastosowaniu takich sorbentów jak: Amberlit XAD 7HP, Purolit MN 202, Dowex Optipore L493 oraz sorbenta węglowego Lewatit AF5 przy czym dodatkowo wykonano oznaczenia przy użyciu ich modyfikacji poprzez impregnację ekstrahentami takimi jak Cyanex 272, Cyanex 301, Cyanex 302, Cyanex 471X oraz Cyphos IL 101.

W ramach realizacji badań zaprezentowanych w pracy doktorskiej przeprowadzono następujące oznaczenia:

1. Ocena selektywnego wydzielania jonów Au(III), Pt(IV) i Pd(II) przy użyciu wybranych sorbentów z układów chlorkowych (0.1 M HCl – 6.0 M HCl) oraz z roztworu chlorkowego o pH 3.
2. Ocena przydatności badanych sorbentów do wydzielania jonów Au(III), Pt(IV) i Pd(II) z mieszaniny tych jonów z układów chlorkowych (0.1 M HCl – 6.0 M HCl) oraz z roztworu chlorkowego o pH 3.
3. Ocena przydatności wybranych sorbentów do wydzielania jonów metali szlachetnych z roztworów otrzymanych przez roztwarzanie odpadów, katalizatora samochodowego, wtyków modularnych oraz mikroprocesora komputerowego przy użyciu wybranych sorbentów z układów chlorkowych (0.1 M HCl – 6.0 M HCl) oraz z roztworu chlorkowego o pH 3.
4. Zrealizowane badania uzupełniono poprzez określenie kinetyki procesu sorpcji, wyznaczenie izoterm sorpcji oraz określenie przydatności układów do realizacji skutecznego procesu desorpcji (tiomocznik, NaOH, NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

### **Rozprawa doktorska - opis**

Rozprawa doktorska, łącznie ze spisem treści, wykazem wybranych skrótów, spisem rysunków, tabel, wykazem cytowanej literatury, dorobkiem naukowym autorki liczy łącznie 330 stron. Zawiera 81 tabel, 207 rysunków. Opiniowana praca została zredagowana w klasyczny sposób. Składa się z części teoretyczno-literaturowej – 120 stron i części doświadczalnej, obejmującej metodologię przeprowadzanych pomiarów, opis eksperymentów, dyskusję wyników – 180 strony.

Część literaturowa obejmuje „Wstęp” oraz 4 rozdziały: „Metale szlachetne ogólna charakterystyka”, „Odzysk metali szlachetnych”, „Ekstrakcja jonów metali szlachetnych”, „Sorbenty impregnowane”. W rozdziałach tych zawarto przegląd literaturowy tematyki związanej z badanym zagadnieniem naukowym, na podstawie którego Doktorantka dokonała oceny problemu oraz sformułowała cel pracy a także zaplanowała realizację swoich prac badawczych. Cytowane piśmiennictwo łącznie liczy 287 pozycje. Są to publikacje, książki i monografie, strony internetowe, akty prawne, informacje techniczne producentów.

W rozdziale „Wstęp” Doktorantka skrótowo przedstawiła problematykę gospodarczego wykorzystywania pierwiastków szlachetnych, podkreślając znaczący wzrost ich zapotrzebowania w ostatnich dekadach oraz znaczenie wzrastającego ich recyklingu z zużytych materiałów elektrycznych i elektronicznych, stosowanego w celu istotnego znaczenie takiego źródła dla produkcji nowych produktów. Potencjalną bazą dla takiej działalności są odpady w postaci zużytego sprzętu komputerowego, telewizory,



samochodowe konwertory katalityczne, telefony, sprzęt medyczny itp. By takie procesy mogły być wdrażane w przemyśle muszą być oparte na efektywnych i skutecznych podstawach technologicznych. Badania zrealizowane w recenzowanej pracy są próbą oparcia tych przedsięwzięć na bazie właściwości wybranych sorbentów polimerowych.

W rozdziale pt. „Metale szlachetne ogólna charakterystyka” Autorka skoncentrowała się na przedstawieniu gospodarczego znaczenia metali szlachetnych. Zebrała szczegółowe dane dotyczące właściwości fizykochemicznych, pełniących w tej grupie metali znaczącą rolę gospodarczą złota, platyny oraz palladu. Zestawiła i scharakteryzowała występujące w skorupie ziemskiej minerały tych pierwiastków w tym aktualnie pozyskiwanych w procesach wydobywczych. Zawartość metali szlachetnych w pozyskiwanych z naturalnych złóż rudach z reguły mieści się w zakresie 0.0001 – 0.00030% mas., co unaocznia problemy techniczne jakie muszą być realizowane w celu ich koncentracji i znaczenie możliwości ich pozyskiwania ze źródeł alternatywnych. Istotne znaczenie ma również przedstawienie analizy ekonomicznej w zakresie światowego rynku tych metali, podkreślając ważną ich rolę w gospodarce światowej jak i polityce. Praktyczne wykorzystywanie metali szlachetnych intensywnie się zwiększa. Poza przemysłem jubilerskim aktualnie do głównych obszarów zastosowań można zaliczyć medycynę (dentystyka, produkcja leków), produkcję katalizatorów (samochody, przemysł chemiczny), urządzenia elektryczne i elektroniczne. Uwzględnienie możliwości częściowego pokrywania popytu metali szlachetnych drogą recyklingu jest więc bardzo racjonalne, a ponadto poza znaczeniem ekonomicznym wpływa na ograniczenie potrzeb energetycznych, zmniejszenie ilości powstających odpadów oraz obniżenie niekorzystnych zmian środowiskowych.

W rozdziale II pt. „Odzysk metali szlachetnych” Autorka omówiła główne procesy i operacje jednostkowe niezbędne w procesach przemysłowych otrzymywania metali szlachetnych z odpadów. Dokonała analizy polskich i zagranicznych patentów dotyczących tego problemu. Zestawienie patentów polskich z lat 1974-2018 obejmuje 24 rozwiązania wśród których występuje patent pt. ”Sposób wydzielania palladu ze stałych materiałów o rozwiniętej powierzchni, zawierających śladowe ilości metali szlachetnych”, którego współtwórcą jest Autorka rozprawy doktorskiej ( twórcy: Z. Hubicki, G. Wójcik, M. Górka – tab. nr 9, str. 49). Ilość krajowych rozwiązań chronionych z tych zagadnień świadczy o istotnym znaczeniu problemu dla firm i instytucji naukowych. Analogiczny tematycznie przegląd patentów zagranicznych obejmuje lata 1984 – 2015 i zawiera 33 pozycje. Każde z zamieszczonych rozwiązań zawiera skrótowy opis metody, uwzględniający zazwyczaj pochodzenie odpadu, parametry procesu i wykorzystywane reagenty. Kolejnym zagadnieniem zawartym w tym rozdziale było przytoczenie opisów dostępnych w literaturze metod odzysku metali szlachetnych ze złomu elektronicznego. Odpady te charakteryzują się niejednokrotnie zasobnością metali szlachetnych przewyższającą tak znacząco poziom ich zawartości w rudach, że doczekały się rozwiązań przemysłowych. W składzie procesów technologicznych można kolejno wyróżnić operacje przygotowujące materiał odpadów (demontaż, rozdrabnianie), wzbogacanie zawartości metali szlachetnych (metody grawitacyjne, magnetyczne, elektrostatyczne), separacja zasadnicza (alternatywnie z wykorzystaniem ługowania chemicznego bądź procesu pirometalurgicznego) i końcowych procesów rafinacji ukierunkowanych na uzyskiwaną jakość produktu. Istotnymi operacjami procesów hydrometalurgicznych jest ługowanie metalu a następnie jego ekstrakcja z roztworów i kolejno wydzielenie metalu zazwyczaj poprzez reekstrakcję i redukcję do produktów mogących być wydzielonych np. na skutek przejścia do fazy stałej. Niska reaktywność metali szlachetnych powoduje że w ługowaniu niezbędne jest wykorzystywanie specyficznych reagentów. Dokonany przez Autorkę przegląd literaturowy metod ługowania metali szlachetnych wskazuje na konieczność obecności w tym procesie



cyjanków, halogenków, tiosiarczynu(VI) sodu oraz tiomocznika. Inną grupą odpadów o dużych perspektywach ilościowych w zakresie odzysku metali szlachetnych jest wykorzystywanie do tego celu zużytych katalizatorów samochodowych. Cechują się one zróżnicowaną budową opartą na bloku metalowym lub ceramicznym. Również w przypadku odzysku metali szlachetnych z tych odpadów dominują metody hydrometalurgiczne lub pirometalurgiczne, przy czym roztwarzanie realizowane jest przy użyciu wody królewskiej, mieszaniny chlorków i cyjanków w obecności utleniacza. Stosowane metody charakteryzują się wysoką wydajnością i ukierunkowane są na odzysk platyny, palladu i rodu. W ostatnim okresie wzrosło zainteresowanie wykorzystywaniem w procesie odzysku metali szlachetnych użycia materiałów biosorpcyjnych. W zakresie tej tematyki Autorka zestawiała dostępne w literaturze biosorbenty stosowane do wydzielania złota.

W rozdziale III pt. "Ekstrakcja jonów metali szlachetnych" opisano literaturowe uwarunkowania w realizowaniu w procesach odzysku metali szlachetnych procesu ekstrakcji, stanowiącej najważniejszy etap w przypadku wyboru technik hydrometalurgicznych. Decydujące znaczenie ma dobór układu ekstrahującego, charakteryzującego się odpowiednią skutecznością i selektywnością a także dobór parametrów fizykochemicznych realizacji procesu a także efektywność ekonomiczna potencjalnego projektowanego przedsięwzięcia technologicznego. Na podstawie doniesień literaturowych wykazano, że z roztworów chlorkowych, ekstrakcja jonów złota, palladu i platyny jest realizowana z udziałem takich związków zawierających atom siarki jak sulfid dioktylu, sulfotlenki dialkilowe, przy czym efektywność ekstrakcji zależy od zawartości kwasu chlorowodorowego. W grupie ekstrahentów z roztworów chlorkowych zawierających atom fosforu dobre właściwości wykazują fosfiny (Cyphos IL 104, Cyanex 923, Cyanex 925), przy czym wydajność uzależniona jest od stężenia HCl. Wśród kwasów fosforoorganicznych w których atom tlenu podstawiono siarkę wyróżniają się jako ekstrahenty metali szlachetnych Cyanex 301 i Cyanex 302. Inną grupą ekstrahentów do tego celu mogą być aminy alifatyczne oraz IV-rzędowe sole amoniowe. Przeprowadzone obszerne studia literaturowe badanych procesów ekstrakcji metali szlachetnych umożliwiły dokonanie wyboru ekstrahentów testowanych w części eksperymentalnej pracy.

W kolejnym rozdziale pt. „Sorbenty impregnowane” Doktorantka przeanalizowała doniesienia literaturowe dotyczące wykorzystywania do wydzielania metali szlachetnych sorbentów impregnowanych substancją ekstrahującą. Produkty takie wykorzystywane stosunkowo od niedawna odpowiednio dobrane mogą łączyć w sobie zalety ekstrakcji ciecz-ciecz oraz wymiany jonowej co umożliwia uzyskiwanie wysokiej selektywności i wydajności w procesach. W publikacjach opisano wykorzystanie Amberlitu XAD 7 HP impregnowanego Cyphosem IL 101 do wydzielania Au(III) oraz Pd(II), stwierdzając powiększoną pojemność sorpcyjną oraz możliwość skutecznej desorpcji roztworem tiomocznika a także możliwość dalszego wykorzystywania impregnowanego sorbentu w 5 kolejnych cyklach. Wykazano również, że tego typu ekstrahenty mogą być wykorzystywane w warunkach występowania mieszaniny wielu kationów metali w roztworach. Doktorantka opisała metodologię preparacji takich sorbentów jak i mechanizm ich działania w procesach wydzielania metali.

Przedstawiona w pracy analiza literaturowa została wykorzystana do sformułowania celu pracy doktorskiej obejmującego ocenę przydatności grupy sorbentów w tym po impregnacji ekstrahentami do wydzielania wybranych metali szlachetnych. W ramach realizacji celu pracy zrealizowano w kilku cyklach badania obejmujące ocenę przydatności wydzielania kationów metali szlachetnych w warunkach laboratoryjnych przy zastosowaniu wybranej grupy sorbentów, które modyfikowano poprzez impregnację komercyjnymi ekstrahentami, wyselekcjonowanymi na podstawie przestudiowanej



literatury. Jako ekstrahenty wykorzystywano związki fosforoorganiczne (nazwy komercyjne Cyanex 272, Cyanex 301, Cyanex 302, Cyanex 471 X oraz Cyphos IL 101). W pracy zamieszczono ich charakterystyki i właściwości fizykochemiczne. W celu przygotowania impregnowanych sorbentów (Amberlit XAD 7HP, Purolit MN 202, Dowex Optipore L 493, Lewatit AF5) nasycano je ekstrahentami przy zachowaniu stosunku mas 1:0.4 i suszono. Przygotowywane do badań roztwory metali szlachetnych uzyskiwano przy wykorzystywaniu roztworów  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  oraz  $\text{PdCl}_2$  i dodatku kwasu chlorowodorowego w ilościach odpowiadających stężeniom: 0.1M, 1 M, 3 M, 6M. Założony w badaniach poziom  $\text{pH}=3$  uzyskiwano przy pomocy NaOH. Testowane w badaniach roztwory z roztwarzania katalizatora samochodowego, styków oraz mikroprocesora przygotowano wykorzystując reakcję z kwasem chlorowodorowym z dodatkiem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Roztwory po roztwarzaniu przeanalizowano na zawartość metali szlachetnych. Stopień ekstrakcji metali określano wyznaczając różnicę w ich zawartości w eksperymentach w stosunku do ilości początkowych. Ocenę szybkości zachodzących w eksperymentach procesów oceniano poprzez wyznaczenie współczynników równań kinetycznych pierwszego i pseudo-drugiego rzędu na podstawie pomiarów w warunkach statycznych. Ponadto do oceny eksperymentów określano izotermy sorpcji Langmuira i Freundlicha. Ocenę desorpcji prowadzono na podstawie różnicy w zawartości badanego metalu po desorpcji w stosunku do zawartości po sorpcji. Jako odczynniki desorbujące wykorzystywano roztwory tiomocznika (5% mas.) oraz 1M NaOH, 1M  $\text{NH}_4\text{OH}$  i 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Niezbędne do pracy analizy chemiczne zawartości poszczególnych metali wykonywano przy zastosowaniu atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) i atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP-OES).

W ramach części eksperymentalnej (rozdział VIII pt. „Wyniki badań”) Doktorantka przedstawiła wyniki badań dotyczących oceny wpływu impregnacji na właściwości wykorzystywanych w pracy sorbentów. Porównała w tym celu takie ich właściwości jak powierzchnia właściwa, objętość porów i rozmiary porów. Okazało się że impregnowanie wpływa na obniżenie powierzchni właściwej sorbentów. Przykładowo Dowex Optipore L493, cechujący się powierzchnią właściwą powyżej  $1100 \text{ m}^2/\text{g}$  w wyniku impregnowania obniżał ten parametr do wartości  $700\text{-}800 \text{ m}^2/\text{g}$ . W wyniku impregnowania redukcji ulegała również objętość porów, natomiast ich rozmiary się zwiększały. Potwierdzono analitycznie obecność ekstrahentów w impregnowanych sorbentach. Przydatność wybranych ekstrahentów do wydzielania  $\text{Au(III)}$ ,  $\text{Pt(IV)}$  i  $\text{Pd(II)}$  przetestowano dla analogicznych stężeń w identycznych warunkach dla każdego z roztworów tych metali.

Stwierdzono, że przy wykorzystywaniu w eksperymentach Cyanexu 272, wysoki stopień wyekstrahowania złota (70 – 90%) uzyskiwano dla układów zawierających 3 i 6 M HCl. Ekstrakcja jonów platyny była niższa (30-40%) i nieznacznie malała ze wzrostem pH. Ekstrakcja jonów palladu była znacznie niższa i nie przekraczała 10% w warunkach realizacji eksperymentów.

W przypadku realizacji pomiarów z użyciem Cyanexu 301 stopień wyekstrahowania złota w obecności kwasu chlorowodorowego wynosił blisko 100%. Znacznie mniej efektywny był eksperyment w którym uregulowano wartość  $\text{pH}=3$ . Ekstrakcja jonów platyny i palladu przy użyciu tego układu nie zależała od ilości kwasu chlorowodorowego i wynosiła około 50% dla  $\text{Pt(IV)}$  i 95-99% dla  $\text{Pd(II)}$ .

Ekstrakcja za pomocą Cyanexu 302 wykazała jego wysoką efektywność w przypadku jonów złota i niską dla jonów platyny (maksymalnie około 20% dla układu w którym  $\text{pH}=3$ ). Stopień wyekstrahowania jonów palladu zmniejszał się wraz z wzrostem zawartości HCl.

Przy wykorzystywaniu w eksperymentach Cyanexu 471 X wykazano jego wysoką efektywność w przypadku jonów złota i niską dla jonów platyny, poza układem w którym



pH=3. Stopień wyekstrahowania jonów palladu zmniejszał się wraz z wzrostem zawartości HCl.

Eksperymenty z użyciem Cyphos IL 101 wykazały przydatność ekstrahenta do wydzielania badanych metali szlachetnych niezależnie od warunków realizacji doświadczeń.

W kolejnych pomiarach testowano wydzielanie tych samych kationów metali szlachetnych w doświadczeniach realizowanych w analogicznych warunkach przy stosowaniu wybranych sorbentów oraz sorbentów po impregnacji. Wykonano w tym celu 57 eksperymentów wymagających czasochłonnej realizacji pomiarów i przeprowadzenia niezbędnych oznaczeń analitycznych. Dodatkowo określono dla każdego układu ekstrahującego parametry kinetyczne przebiegu procesów. Nieimpregnowany Amberlit XAD 7 HP wykazał się efektywnym wydzielaniem jonów złota, wzrastającym wraz z stężeniem HCl. Zróżnicowana efektywność ekstrakcji testowanych roztworów metali wykazana przy stosowaniu Purolitu MN 202 sprawia, że może być przydatny do selektywnego wydzielania jonów Au(III) i Pt(IV) z roztworów zawierających Pd(II). Podobnie można wnioskować o przydatności Dowex Optipore L493 do wydzielania jonów Au(III) z roztworów zawierających jony Pt(IV) i Pd(II), natomiast Lewatit AF 5 można by użyć do selektywnego wydzielania Au(III). Zaobserwowane zróżnicowanie modyfikuje zastosowanie w eksperymentach sorbentów impregnowanych. W wyniku przeprowadzonych badań takich układów wykazano że Amberlit XAD 7HP impregnowany Cyanexem 272 w analizowanych warunkach charakteryzował się przydatnością do wydzielania jonów złota, ekstrahował w ograniczony stopniu jony platyny, natomiast w przypadku jonów palladu ekstrakcja nie była obserwowana. Ten sam sorbent impregnowany Cyanexem 301 najwyższą efektywność wykazywał w stosunku do jonów złota i palladu natomiast brak efektywności w stosunku do jonów platyny. Dodatkowe zróżnicowanie efektywności ekstrakcji ulegało zmianom dla sorbentów impregnowanych przy wykorzystywaniu zróżnicowanej zawartości HCl w układach. Dotyczyło to również zmian w ocenie parametrów kinetyki sorpcji jonów, co również potencjalnie może być wykorzystane do rozdziału i odzysku metali szlachetnych z układów zawierających złożony skład chemiczny odpadowego produktu wyjściowego, opracowywanego nowego procesu technologicznego. Selektywnością w stosunku tylko do jonów złota okazało się wykorzystanie w eksperymentach Dowex Optipore L493 impregnowanego Cyanexem 272, co może być brane pod uwagę przy selektywnym wydzielaniu tego metalu z roztworów zawierających również jony Pt(IV) i Pd(II). Ponadto na podstawie uzyskanych rezultatów można wnioskować że niektóre użyte do impregnacji ekstrahenty selektywnie oddziałują na efektywność wydzielania tylko jednego z metali. Wniosek taki można stwierdzić np. w przypadku Cyanexu 301, którego obecność wpływa na wzrost skuteczności wydzielania w badanych procesach palladu.

Kolejnym etapem zrealizowanych przez Doktorantkę badań była ocena wydzielania metali szlachetnych z roztworów zawierających mieszaninę jonów Au(III), Pt(IV) i Pd(II) w obecności analogicznych zawartości HCl do warunków występujących w wcześniej zrealizowanych doświadczeniach. Pomiary zrealizowano przy stosowaniu sorbentów nie impregnowanych jak i impregnowanych. W ramach tego etapu badań zrealizowano 30 eksperymentów dla których wyznaczono efektywność wydzielania wybranego metalu szlachetnego i dokonano oceny kinetyki procesu poprzez wyznaczenie parametrów równań. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić że wykorzystując zróżnicowanie efektywności procesu ekstrakcji, nie impregnowany Amberlit XAD 7 HP, Dowex Optipore L493 oraz Purolit MN 202 można wykorzystać do selektywnego wydzielania złota z roztworów zawierających pozostałe jony stosowanych w eksperymentach metali. Z analizy parametrów równania pseudo-drugiego rzędu opisującego kinetykę procesu można natomiast wnioskować, że z uwagi na szybkość



procesu do wydzielania Au(III) z takich roztworów można zastosować Lewatit AF 5. Pogłębione zróżnicowanie efektywności i szybkości procesów ekstrakcji obserwuje się w przypadku zastosowania w doświadczeniach sorbentów impregnowanych. Do selektywnego wydzielania jonów Au(III) z badanych wieloskładnikowych roztworów można np. wykorzystać impregnowane Cyanexem 272, Purolit MN 202 lub Dowex Optipore L493. Przy zastosowaniu Amberlitu XAD 7 HP impregnowanego Cyanexem 301 można uzyskać wysoką selektywność w stosunku do wydzielania Au(III) i Pd(II). Niewątpliwie więc impregnowanie sorbentów stwarza możliwość dokonywania modyfikacji założeń w koncepcji technologicznej ewentualnej technologii umożliwiających wzrost efektywności i selektywności w zakresie odzyskiwanych metali szlachetnych.

Kolejnym etapem prowadzonych badań było wyznaczenie pojemności sorpcyjnej dla badanych sorbentów (przed i po impregnacji) w stosunku do badanych jonów Au(III), Pt(IV), Pd(II) w warunkach realizowanych doświadczeń. W tym celu na podstawie dokonywanych oznaczeń wyznaczono parametry równań izoterm adsorpcji Langmuira i Freunlich'a. Poza wykorzystaniem dla celów planowania bilansowania procesów uzyskane wyniki, z uwagi na zróżnicowane stopnie dopasowania izoterm, optymalne w wielu przypadkach dla izotermi Langmuira a w innych dla izotermi Freunlich'a, wskazują na zróżnicowany mechanizm zachodzących w eksperymentach procesów sorpcji.

Interesującym etapem zrealizowanych prac badawczych jest etap w którym Doktorantka badane układy sorpcyjne wykorzystwała do testowania procesu ekstrakcji metali szlachetnych dla produktów roztwarzania rzeczywistych odpadów je zawierających. W tym celu uzyskiwała roztwory o złożonym składzie chemicznym uzyskane z katalizatora samochodowego, styków modularnych oraz procesora komputerowego. Stopień wyekstrahowania jonów metali szlachetnych z roztworu z roztwarzania katalizatora samochodowego okazał się w przypadku wybranych układów ekstrahujących bardzo wysoki. Przykładowo dla jonów Pd(II) stopień odzysku wynosił dla sorbentów Dowex Optipore oraz Amberlit XAD 7 HP impregnowanych Cyanexem 301 odpowiednio 97 i 99%, co pozwala wnioskować o możliwości skutecznego wydzielania tego metalu z takich odpadów. Z roztworów styków modularnych stwierdzono, że można w ten sposób odzyskać Au(III) przy pomocy impregnowanych sorbentów z wydajnością co najmniej 90% stosując Dowex Optipore L493, Purolit MN 202 oraz Amberlit XAD 7 HP impregnowane Cyanexem 301 i Cyanexem 272. Nieco gorsze rezultaty uzyskano dla sorbentów nie impregnowanych. Bardzo podobne rezultaty uzyskano w doświadczeniach w których odzyskiwano Au(III) z roztworów z roztwarzania procesora komputerowego. Również w tym przypadku sorbenty impregnowane okazały się skuteczniejsze od nieimpregnowanych.

Ostatnimi zaprezentowanymi w pracy wynikami przeprowadzonych doświadczeń były rezultaty badań procesu desorpcji przeprowadzone z wykorzystaniem takich eluentów jak roztwór tiomocznika (5 % mas.) w 0.1 M HCl, 1M NH<sub>4</sub>OH, 1M NaOH oraz 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Badania przeprowadzono zarówno dla sorbentów nieimpregnowanych jak i impregnowanych, analizując zawartość Au(III), Pt(IV) oraz Pd(II) przed i po desorpcji. Wykazano przydatność obecności tiomocznika w procesach desorpcji jonów metali szlachetnych zarówno dla produktów sorpcji uzyskanych w testowanych eksperymentach laboratoryjnych jak i przy wykorzystywaniu roztworów z odpadów. Stopień desorpcji jest jednak zróżnicowany i zależy od rodzaju stosowanego sorbentu co również powinno być uwzględnione przy doborze operacji i procesów jak i warunków realizacji potencjalnego procesu odzysku tych metali.

W rozdziale VII pt. „Podsumowanie wyników badań i wnioski” zawarto uogólnione wnioski z opisanych powyżej eksperymentów, koncentrując się na ocenie sorpcji dla testowanych sorbentów przed i po impregnacji dla każdego z badanych etapów realizacji



eksperymentów, zestawiając kolejność ich przydatności dla zróżnicowanych zawartości HCl oraz pH. Jak słusznie stwierdzono uzyskane wyniki mogą być wykorzystane w procesach przetwarzania materiałów odpadowych realizowanych w celu recyklingu metali szlachetnych.

### Ocena merytoryczna

Założony cel pracy doktorskiej Pani mgr Magdaleny Górskiej-Parat należy uznać za wykonany. W ramach realizacji ocenianej pracy wykonano ogromną ilość eksperymentów w efekcie uzyskując dane poznawcze, istotne dla możliwości wyboru układów sorpcyjnych w tym wykorzystujących sorbenty impregnowane komercyjnymi ekstrahentami. Badania zrealizowano również dla złożonych układów w których występowała obecność kilku jonów metali szlachetnych a nawet dla roztworów uzyskanych poprzez roztwarzanie rzeczywistych odpadów je zawierających. Można więc uważać, że badania zrealizowano również w warunkach symulacji przebiegu procesów w warunkach rzeczywistych co przybliży uzyskane rezultaty do możliwości ich wykorzystywania w przedsięwzięciach technologicznych. Tak należy traktować również rezultaty pomiarów dotyczących np. kinetyki procesów i wyznaczania pojemności sorpcyjnej. Na pozytywne wyróżnienie zasługuje zaangażowanie osobiste Doktorantki w realizację założonego planu badawczego i niewątpliwe duże doświadczenie w realizacji eksperymentów jak i wykonywania oznaczeń analitycznych.

Do uwag krytycznych, nie umniejszających wartości naukowej rozprawy, zaliczyłbym:

1. W opracowaniu nie zamieszczono streszczenia w języku polskim i angielskim. Aktualnie jest to wymagane według aktualnie obowiązującej ustawy (Dz. U. 2018 poz. 1668, Rozdział 2, Oddział 1, art. 187 punkt 4).
2. W opracowaniu zamieszczono ogromną ilość wyników przeprowadzanych badań. Wartości liczbowe uzyskiwanych wyników tych eksperymentów są często zbliżone w stosunku do analogicznych pomiarów wykonywanych eksperymentów z użyciem innych testowanych substancji. Sprawia to ogromną trudność w ich analizie i wnioskowaniu. Sugerowałbym użycie do opracowywania wyników procedur np. modelowania matematycznego.
3. Użyte sformułowania w tab. 8 chyba są zbyt dużym uproszczeniem: „Katalizator do produkcji azotu lub atmosfery azot-wodór” oraz „Katalizator do usuwania tlenu z  $H_2$ ”.
4. Zamieszczone opisy patentów (tab. 9 i 10) są istotną wartością recenzowanego opracowania, wskazującą na uwarunkowania dotyczące ewentualnego wykorzystania rezultatów przeprowadzanych eksperymentów. Niestety przytaczane opisy różnią się szczegółowością co sprawia że w kilku przypadkach nie spełniają tego celu.
5. W tab. 13 w czterech kolejnych wierszach użyto jako typu odpadu tego samego terminu: „Płyty TV”.
6. Przedstawiając wyniki badań w rozdz. VII właściwie wszystkie wykresy są podpisywane przy użyciu sformułowania „Wpływ czasu kontaktu faz na ...” podczas gdy parametr czasu pomimo, że jego wpływ istotnie różnicuje przebieg wykresów, zdaniem recenzenta, tylko w niewielkim stopniu wykorzystywany jest przy omawianiu rezultatów doświadczeń.
7. W tytułach podrozdziałów VII.4.1., VII.4.2. brakuje chyba „z” przed „mieszaniny”. W tej części pracy zamieszczono przecież badania nad wydzielaniem jonu jednego metalu szlachetnego z roztworu zawierającego mieszaninę jonów tych metali.



## Uwagi redakcyjne

1. Praca została zredagowana w zasadzie poprawnie i nie stwarza problemów w studiowaniu zawartej treści, tym niemniej chciałbym zwrócić uwagę odnośnie utrudnienia jej czytelności spowodowanej np. doбором kolorów wykorzystywanych w tworzeniu:
  - tabel – tab. 1,
  - wykresów – część wykresów w rozdz. VII (np. 68, 69, 70, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 190)
2. Rys. 16 zawiera niedokończone sformułowania opisujące jego fragmenty: „separacja w”, „materiał zawierający”
3. Sformułowanie „... wpływu stężenie kwasu...” – str. 110
4. Brak konsekwencji i błędne stosowanie jednostek: % zamiast % mas. „...ppm  $\mu\text{g}/\text{A(III)}/\text{cm}^3$ ...”, „...%wag./obj. ...”
5.  $\text{K}_2$  zamiast  $k_2$  (str. 148)
6. Sposób przedstawienia rezultatów badań procesów desorpcji (rozdz. VII.9) niestety pomimo wykorzystania interesujących wykresów nie pozwala na dokładniejszą analizę uzyskiwanych rezultatów (np. rys. 202).

## Najważniejsze osiągnięcia Doktorantki

Recenzowana praca przedstawia rezultaty badań przeprowadzonych w skali laboratoryjnej ale dotyczące symulacji operacji i procesów jakie niezbędne byłyby do realizacji w rzeczywistych procesach, w których w praktyce możliwe byłoby odzyskiwanie metali szlachetnych z odpadów zawierających te metale. Wyniki dotyczą nie tylko samego procesu ekstrakcji ale również właściwości sorpcyjnych wykorzystywanych układów, kinetyki, procesu desorpcji. Uwzględniając doświadczenia, w których wykorzystywano rzeczywiste odpady metali szlachetnych obejmujące również etap wstępnego przygotowania odpadów przed procesem, można rezultaty pracy uznać za właściwie wyczerpujące wymagania w opracowywaniu wstępnych danych poznawczych dla celów projektowania takich przedsięwzięć. Jednocześnie uwzględnienie w badaniach polimerowych sorbentów impregnowanych ekstrahentami z grupy związków fosforoorganicznych stanowi istotne osiągnięcie naukowe tych prac. Jest więc oryginalnym, dotychczas nie zbadanym zagadnieniem o dużych perspektywach w zakresie możliwości zainteresowania i wykorzystania przez instytucje angażujące się w ten problem.

Osiągnięciem naukowym Doktorantki są również wyniki badań w których wykorzystywano nowe układy ekstrahujące, które powinny być publikowane.

Doktorantka dzięki studiom literaturowym zaprojektowała zrealizowanie złożonego zagadnienia badawczego, przeprowadziła niezbędne badania i opracowała ich rezultaty. Wykazała się więc dojrzałością i samodzielnością do rozwiązywania takich zagadnień. Opracowanie może być ponadto podstawą do osiągania dalszych postępów naukowych i technologicznych w tym temacie.

## Ocena końcowa

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska **Mgr Magdaleny Górskiej-Parat** pt. **„Badania procesu sorpcji jonów złota(III), platyny(IV) i palladu(II) na sorbentach polimerowych oraz impregnowanych”** spełnia wymagania formalne i



zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim w Ustawie z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595) i Rozporządzenia Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15 stycznia 2004r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z dnia 3 lutego 2004) jak i aktów późniejszych.

Analiza recenzowanej pracy, ocena wiedzy teoretycznej i praktycznej, szczegółowość badanych zagadnień, umiejętność interpretacji wyników, a także wykorzystanie nowoczesnych metod badań wskazują że Pani **Mgr Magdalena Górską-Parat** posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w dziedzinie *Nauki chemiczne*.

**Wnoszę do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie Pani Mgr Magdaleny Górskiej-Parat do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**