



Politechnika Wroclawska

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii

Chemicznej

---

Prof. dr hab. Leszek Rycerz

Wroclaw, 8.11.2024

**RECENZJA**

**Rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Goc**

**pt. „Badania nad zastosowaniem metod sorpcyjnych w technologii odzysku i rozdziału metali szlachetnych”**

Podstawą formalną niniejszej recenzji jest pismo dr hab. inż. Agaty Jakóbiak-Kolon prof. PŚ - Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej w Gliwicach z dnia 11 września 2024 roku informujące o powołaniu mnie uchwałą Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Goc. Nadanie stopnia doktora przewiduje się w Dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w Dyscyplinie Inżynieria chemiczna.

W myśl zapisów ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. 2023. 742 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 doktorską 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).

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Goc została wykonana w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych pod kierownictwem dr hab. inż. Joanny Kluczki, prof. PŚ i dr inż. Grzegorza Benke jako opiekuna pomocniczego. Wykonana została w ramach IV edycji programu „Doktorat wdrożeniowy” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Jest to bardzo obszerna praca eksperymentalna, w której Doktorantka skupiła się na badaniach poświęconych zastosowaniu metod sorpcyjnych w technologiach odzysku i rozdziału metali szlachetnych takich jak platyna, pallad, rod i złoto. Temat badań jest niezwykle aktualny, bo wymienione metale szlachetne są metalami krytycznymi według ustaleń Unii Europejskiej. 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 wydobycia 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.

Praca doktorska łącznie ze streszczeniami w języku polskim i angielskim, spisem treści, założeniami do wdrożenia, spisem literatury i dorobku naukowego liczy 249 stron. Jej uzupełnieniem są 3 załączniki. Pierwszy z nich zawiera charakterystykę komercyjnych żywic jonowymiennych, zestawienie żywic jonowymiennych stosowanych w badaniach nad odzyskiem metali szlachetnych i uzyskane wyniki (dane literaturowe) oraz uzyskane przez Doktorantkę wyniki linearyzacji izoterm sorpcji w próbach wstępnych, w szczegółowych badaniach statycznych dla 3 wybranych żywic (Puromet MTS9200, Puromet MTS9850 i Lewatit Monoplus MP600) oraz wyniki prób ciągłych dla tych żywic. Załącznik nr 2 zawiera karty charakterystyki komercyjnych żywic jonowymiennych a załącznik nr 3 – polskie normy dotyczące badań jonitów (przygotowanie próbek, oznaczanie składu granulometrycznego, gęstości, wilgotności i odporności na uderzenie osmotyczne). W pracy umieszczono 66 rysunków i 69 tabel (bez tabel w załącznikach) ilustrujących omawiane zagadnienia. Praca jest dobrze udokumentowana, spis literatury obejmuje 162 pozycje. Zdecydowana większość cytowanych pozycji literaturowych została opublikowana po roku 2010, co świadczy o ich nowości i aktualności.

Układ ocenianej rozprawy doktorskiej jest typowy. Pracę rozpoczyna streszczenie w języku polskim i angielskim oraz spisem treści. Następnie Doktorantka wprowadza czytelnika w pracę wstępem, dokonuje przeglądu literaturowego i formułuje cel oraz zakres

pracy. W kolejnym kroku szczegółowo opisuje stosowane odczynniki chemiczne i stosowane metody badawcze, a później wyniki badań i ich dyskusję. Rozprawę kończy podsumowaniem i wnioskami oraz spisem cytowanej literatury i zestawieniem swojego dorobku naukowego. Nowością, wynikającą z faktu, że jest to doktorat wdrożeniowy, są założenia do wdrożenia zawierające wstępne parametry do zastosowania uzyskanych wyników w warunkach przemysłowych zarówno dla procesu prowadzonego w warunkach statycznych jak i dynamicznych.

We wstępie Doktorantka dokonuje krótkiej charakterystyki metali szlachetnych opisując ich właściwości i zastosowanie oraz surowce do ich otrzymywania. Następnie przechodzi do opisu procesu wymiany jonowej, omawia budowę żywic jonowymiennych, etapy i mechanizm tej wymiany oraz jej wady i zalety. Ostatnia część przeglądu wstępu poświęcona jest zestawieniu istniejących danych literaturowych dotyczących zastosowania komercyjnych żywic jonowymiennych do odzysku metali szlachetnych. Doktorantka krytycznie analizuje te dane wskazując, że wielu badaczy skupia się jedynie na procesie sorpcji w warunkach statycznych na roztworach syntetycznych. Jej zdaniem jest to tylko wstępny etap badań, który powinien być kontynuowany dla roztworów przemysłowych, które zawierają znaczne ilości innych metali, a następnie weryfikowany w warunkach dynamicznych. Wskazuje ona również na fakt pomijania w znacznej mierze procesu elucji, który jest niezwykle istotny dla opracowania technologii.

Celem pracy jaki postawiła sobie Doktorantka było opracowanie technologii wydzielania i rozdziału metali szlachetnych (platyna, pallad, rod i złoto) z roztworów przemysłowych o ich niskim stężeniu przy użyciu metod sorpcyjnych wykorzystujących komercyjne żywice jonowymiennie. Zakres pracy pozwalający na osiągnięcie celu obejmował dobór sorbentów do odzysku i rozdziału metali szlachetnych, badania nad wydzielaniem i rozdziałem metali szlachetnych w warunkach statycznych i dynamicznych oraz próby wytrącania z eluatów tych metali w postaci koncentratów, związków lub metali. Badania te ukierunkowane były na opracowanie technologii, dlatego też do ich prowadzenia wykorzystane zostały komercyjne żywice jonowymiennie.

Cześć doświadczalna jest opisana klasycznie. Doktorantka szczegółowo opisuje każdy z etapów pracy i jasno nakreśla plan badań. W rozdziale „Metodyka prowadzenia badań i stosowane materiały” podaje dokładną charakterystykę stosowanych w badaniach odczynników chemicznych, opisuje stosowaną aparaturę chemiczną, sposób obliczeń oraz przygotowanie roztworu technologicznego do badań sorpcji. Badania sorpcji w warunkach statycznych prowadziła z zastosowaniem wytrząsarki obrotowej (Radner, USA), natomiast do

badan dynamicznych wykorzystywała szklane kolumny o średnicy wewnętrznej 1,5 cm i wysokości 25 cm, wyposażone w kielichy o średnicy wewnętrznej 2,5 cm i wysokości 10 cm oraz dna wykonane ze spieku G1. Stosowane przez nią metody analityczne to spektrometria masowa z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS), spektrometria optyczna z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-OES), płomieniowa spektrometria absorpcji atomowej (FAAS) oraz dyfrakcja rentgenowska. Roztwory technologiczne będące źródłem metali szlachetnych otrzymała z materiałów odpadowych powstałych po rafinacji metali szlachetnych w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych. Do badań procesu sorpcji wytypowała dziewięć komercyjnych żywic jonowymiennych, które poddała kondycjonowaniu w 10%-owym roztworze kwasu solnego.

Wyniki badań i ich dyskusja stanowią kolejny etap pracy. Doktorantka bardzo sensownie podzieliła swoje wyniki na 6 podrozdziałów w zależności od rodzaju prowadzonych badań. Pierwszym etapem były badania wstępne związane z doбором sorbentów do badań odzysku i rozdziału metali szlachetnych. W tym celu Doktorantka wybrała, w oparciu o studia literaturowe, 9 żywic jonowymiennych polecanych do sorpcji metali szlachetnych i wykonała eksperymenty sorpcji tych metali z roztworu technologicznego zarówno metodą statyczną jak i dynamiczną. Uzysk sorpcji platyny, palladu i złota przekraczał w przypadku 6 żywic 99%, natomiast najwyższy uzysk sorpcji rodu to 80,26%. Głównym kryterium selekcji, który Doktorantka zastosowała do wyeliminowania żywic z dalszych badań, była wysoka sorpcja miedzi i cynku z roztworu technologicznego w porównaniu do badanych metali szlachetnych. Za wynik pozytywny w odniesieniu do metali szlachetnych przyjęła sorpcję powyżej 86% jednego z nich lub powyżej 50% dwu metali. Kierując się tym kryterium wykluczyła z dalszych badań Lewatit MonoPlus TP214 (sorpcja 69,31% Zn i 99,17% Cu), Puromet MTA5000 (sorpcja 88,99% Zn) i Puromet MTS91,40 (sorpcja 72,45% Zn, 98,65% Cu). Puromet MTS9100 został odrzucony ze względu na niski uzysk sorpcji platyny (74,18%) i rodu (43,26%). Do dalszych badań wstępnych wytypowała 5 żywic jonowymiennych (**Puromet MTS9200, Puromet MTS9850, Lewatit MonoPlus MP600, Lewatit K6362 i Diaion CR20**). Dla tych żywic przeprowadziła pomiary sorpcji w warunkach statycznych. Wyznaczyła wpływ stosunku objętości faz na uzyski sorpcji poszczególnych metali. Pomiary przeprowadzone zostały dla stosunku objętości żywicy do objętości roztworu zmieniającego się w granicach od 1:10 do 2:1. Uzyskane wyniki wskazują, że ze wzrostem objętości żywicy do stałej objętości roztworu uzysk sorpcji metali szlachetnych wzrasta. W przypadku platyny, palladu i złota można otrzymać uzysk sorpcji przekraczający 99% dla każdej badanej żywicy. Zadowolające wyniki uzyskano już przy zachowaniu stosunku objętościowego żywicy do roztworu wynoszącego 1:10 (uzysk

sorpcji Pt, Pd i Au powyżej 97%). Dla uzyskania sorpcji rodu powyżej 90% konieczne było zastosowanie wyższych stosunków objętościowych żywicy do roztworu (1:1 lub 2:1). Taki stosunek objętościowy jest nieakceptowalny w warunkach przemysłowych co skłoniło Doktorantkę do wniosku, że być może konieczne będzie dodanie kolejnego stopnia sorpcji rodu.

Kolejnym krokiem było wyznaczenie czasu kontaktu żywicy z roztworem technologicznym zawierającym badane metale szlachetne. Analiza uzyskanych wyników wykazała, że równowaga procesu sorpcji platyny, palladu i złota ustala się już po 5 minutach (uzysk sorpcji przekraczający 98%). Wydłużanie czasu kontaktu żywicy z roztworem praktycznie nie ma wpływu na dalszy uzysk sorpcji. W przypadku rodu równowaga ustala się dopiero po 15 minutach a uzysk sorpcji wynosi około 80%. Doktorantka przeprowadziła również próby całkowitej sorpcji rodu i platyny przyjmując za kryterium otrzymanie roztworu posorpcyjnego o stężeniu Pt i Rh wynoszącym poniżej 5 mg/dm<sup>3</sup>. Okazało się, że całkowite wydzielenie platyny możliwe jest już po dodaniu drugiej porcji świeżej kondycjonowanej żywicy, natomiast w przypadku rodu nawet po dodaniu 7 porcji świeżej żywicy nie udało się osiągnąć całkowitej sorpcji.

Wyniki wstępnych badań w warunkach dynamicznych nie doprowadziły do wyznaczenia roboczej i całkowitej zdolności wymiennej żywic ze względu na nieosiągnięcie stanu równowagi procesu. Stężenia metali szlachetnych w roztworach opuszczających kolumnę nawet w końcowym etapie procesu były bardzo niskie co oznacza, że żywica ma jeszcze zdolność sorpcji kolejnych jonów. Przeprowadzone badania wstępne wykazały, że badane żywice jonowymienne mogą być użyte do bardziej szczegółowych testów w warunkach dynamicznych w skali laboratoryjnej i ewentualnych prób w skali przemysłowej. Wstępne próby elucji wykazały, że najlepszym czynnikiem jest roztwór tiomocznika o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup> w roztworze kwasu solnego o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>. Ze względu na niski uzysk elucji z dalszych badań wykluczono żywice **Lewatit K6362 i Diaion CR20**.

Drugim etapem realizacji pracy doktorskiej było przeprowadzenie rozszerzonych badań sorpcji metali szlachetnych na trzech wytypowanych żywicach jonowymiennych (**Puromet MTS9200, Puromet MTS9850, Lewatit MonoPlus MP600**) w warunkach statycznych. Badania te obejmowały określenie wpływu różnych czynników na uzysk sorpcji. Czynniki te to: stężenie metali szlachetnych, stosunek objętościowy żywicy do roztworu, modyfikacja żywic, zwiększone stężenie miedzi i cynku, pH roztworu technologicznego, stężenie kwasu azotowego(V) i temperatura. Jednocześnie Doktorantka przeprowadziła badania procesu elucji metali szlachetnych określając wpływ stężenia tiomocznika i kwasu chlorowodorowego oraz

stosunku objętościowego żywicy do eluenta na przebieg procesu elucji. Wykonała również eksperymenty mające na celu określenie wpływu liczby cykli sorpcja-elucja na wydajność tych procesów i stabilność badanych żywic w warunkach statycznych. Badania te pozwoliły na określenie parametrów sorpcji i elucji. Optymalny stosunek objętościowy żywicy do roztworu zapewniający maksymalny uzysk sorpcji wynosi 1:10, a czas kontaktu faz minimum 30 minut. Stosunek taki zapewnia zadowalający uzysk sorpcji wszystkich metali szlachetnych (Pt >99%, Pd > 99%, Rh > 50%, Au >97%) dla każdej ze stosownych żywic. Stężenie metali szlachetnych w roztworze kierowanym do sorpcji nie ma wpływu na wydajność procesu. Zwiększenie stężenia w roztworze miedzi i cynku powoduje, że sorpcja tych metali staje się procesem konkurencyjnym dla sorpcji metali szlachetnych. Ze wzrostem stężenia tych metali spada uzysk sorpcji rodu, ale uzysk sorpcji platyny, palladu i złota nie ulega zmianie. W przypadku żywicy Puromet MTS9200 uzysk sorpcji miedzi wynosi powyżej 20%, zatem jonit ten nie powinien być stosowany do roztworów o wysokim stężeniu miedzi. Z podobnych względów żywica Lewatit MonoPlus MP600 nie powinna być stosowana do roztworów o wysokim stężeniu cynku. Najlepszym rozwiązaniem w przypadku roztworów o wysokim stężeniu miedzi i cynku jest wykorzystanie żywicy Puromet MTS9850. Modyfikacja żywic nie wpłynęła korzystnie na uzysk sorpcji metali szlachetnych. Jedynie w przypadku impregnacji żywicy Puromet MTS9200 za pomocą Aliquat 336 uzyskano zmniejszenie uzysku sorpcji miedzi przy niezmiennym uzysku sorpcji metali szlachetnych. Uzysk sorpcji platyny, palladu i złota nie zależy od pH roztworu, a dla rodu uzysk ten zależy od rodzaju żywicy i pH. W przypadku żywicy Lewatit MonoPlus MP600 uzysk sorpcji wyraźnie wzrasta ze wzrostem pH, dla żywicy Puromet MTS9200 rośnie nieznacznie ze wzrostem pH, a dla żywicy Puromet MTS9850 utrzymuje się na stałym poziomie do pH wynoszącego 5, po czym gwałtownie spada. Badania wpływu stężenia kwasu azotowego(V) wykazały, że jedyną żywicą, która może być zastosowana do roztworów o dużym stężeniu tego kwasu jest Puromet MTS9200. Próby elucji metali szlachetnych prowadzone za pomocą roztworu tiomocznika w kwasie chlorowodorowym wykazały, że optymalne stężenie tych reagentów to odpowiednio 2 mol/dm<sup>3</sup> i 1 mol/dm<sup>3</sup> natomiast stosunek objętościowy żywicy do roztworu eluenta wynosi 1:10.

Kolejnym etapem pracy prowadzonej przez Doktorantkę było przeprowadzenie rozszerzonych badań w warunkach dynamicznych dla trzech wyselekcjonowanych żywic. Obejmowały one określenie wpływu czasu kontaktu, wysokości złoża, stężenia kwasu azotowego(V), stężenia miedzi i cynku oraz pH na proces sorpcji. Doktorantka przeprowadziła również badania mające na celu określenie wpływu czasu kontaktu eluenta ze złożem na proces elucji, wielokrotności cykli sorpcja-elucja oraz próby ciągłej sorpcji. W oparciu o uzyskane

wyniki stwierdziła, że czas kontaktu roztworu ze złożem żywicy powinien wynosić minimum 5 minut co odpowiada przepływowi  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Kolumna jonowymienna powinna być dobrana tak aby stosunek wysokości złoża do jego średnicy wynosił około 5,6. Żywice Puromet MTS9850 i Lewatit MonoPlus MP600 nie mogą być stosowane do sorpcji z roztworów o stężeniu kwasu azotowego(V) przekraczającym  $150 \text{ g}/\text{dm}^3$ , a żywica Puromet MTS9200 do przerobu roztworów o podwyższonej zawartości miedzi z uwagi na niską selektywność sorpcji metali szlachetnych względem Cu. Z podobnego powodu żywica Lewatit MonoPlus MP600 nie powinna być stosowana do przerobu roztworów o podwyższonej zawartości cynku. Jako czynnik do procesu elucji metali szlachetnych wybrała roztwór tiomocznika w kwasie chlorowodorowym o stężeniach odpowiednio  $2 \text{ mol}/\text{dm}^3$  i  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ . Stosunek objętościowy żywicy do roztworu eluenta wynosił 1:10 a czas kontaktu eluenta z żywicą od 10 do 30 minut, co odpowiada prędkości przepływu  $1,67\text{-}5,00 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Uzyskany przy tych parametrach uzysk elucji wynosi: dla Puromet MTS9200 – Pt 68,9%, Pd 84,1%, Rh 22,5%, Au 99,9%: dla Puromet MTS9850 - Pt 41,6%, Pd 83,4%, Rh 0,6%, Au 99,9%, dla Lewatit MonoPlus MP600 – Pt 77,8%, Pd 77,2%, Rh 43,3%, Au 99,9%.

Przeprowadzona przez Doktorantkę próba wielokrotności cykli sorpcja-elucja obejmująca 5 cykli wykazała, że w przypadku wykorzystania żywicy Puromet MTS9200 uzysk sorpcji wszystkich metali szlachetnych utrzymuje się na stałym poziomie (powyżej 97,7% dla Pt, Pd i Au, 69,8% dla Rh). Uzysk elucji rośnie natomiast z każdym cyklem. W przypadku sorpcji z użyciem żywicy Puromet MTS9850 widoczna jest tendencja spadkowa uzysku sorpcji złota oraz nieznaczny spadek uzysku sorpcji rodu i platyny. W procesie elucji widoczna jest tendencja spadkowa uzysku złota i wzrostowa platyny. Dla żywicy Lewatit MonoPlus MP600 uzysk metali w procesie sorpcji utrzymuje się na stałym poziomie, podobnie jak w procesie elucji (z wyjątkiem rodu, dla którego obserwowany jest wzrost uzysku). Dla każdej ze stosowanych żywic Doktorantka przeprowadziła próbę ciągłą sorpcji i wyznaczyła pojemność roboczą i pojemność całkowitą względem metali szlachetnych obecnych w roztworze.

Po przeprowadzeniu badań sorpcji i elucji. Doktorantka przystąpiła do eksperymentów mających na celu wydzielenie metali szlachetnych z otrzymanych eluatów. Eksperymenty te obejmowały cementację metali szlachetnych z eluatów za pomocą proszków metalicznych (cynk, magnez, glin, miedź, nikiel i kobalt), redukcji (wodzian hydrazyny, kwas szczawiowy, kwas askorbinowy, kwas mrówkowy) i wytrącanie (NaOH, wodny roztwór amoniaku, chlorek amonu). W wyniku przeprowadzonych badań Doktorantka stwierdziła, że najlepszym czynnikiem do cementacji Pt, Pd, Rh i Au jest proszek cynkowy, dla którego wydajność cementacji wynosi ponad 99% w odniesieniu do wszystkich badanych metali szlachetnych.

Wykazała też, że handlowy proszek cynkowy można zastąpić proszkiem przemysłowym. Proszek magnezowy jest zdecydowanie gorszym czynnikiem do cementacji metali szlachetnych. Najwyższy uzysk cementacji uzyskano w przypadku złota, natomiast wydajność cementacji pozostałych metali szlachetnych jest wyraźnie niższa (Pt 59,4%, Pd 88,3%, Rh 70,5%). W przypadku zastosowania proszku glinu jako czynnika cementującego widoczna jest tendencja do selektywnego wydzielenia złota i palladu w formie koncentratu (uzysk cementacji Au 98,8%, Pd 99,0%, Pt 10,7%, Rh 22,7%). Cementacja za pomocą proszku miedzi prowadzi do selektywnego rozdziału złota i palladu od platyny i rodu (wydajność cementacji Au 98,8%, Pd 92,0%, Pt 1,0%, Rh 6,8%). Oznacza to, że proszek metalicznego glinu i miedzi może być użyty do selektywnej cementacji złota i palladu, co pozwala na oddzielenie tych metali od platyny i rodu. Proszek niklu może być wykorzystany do selektywnej cementacji złota.

Najlepszym czynnikiem redukującym okazał się wodzian hydrazyny, dla którego wydajność redukcji wynosiła odpowiednio Pt 86,3%, Pd 99,5%, Rh 79,8% i Au 92,6%. Wysokie wydajności redukcji uzyskano również przy zastosowaniu jako reduktora kwasu mrówkowego.

W przypadku zastosowania jako czynnika strącającego wodnego roztworu amoniaku wydajność strącania złota (98,2%), palladu (99,4%) i rodu (86,9%) jest zdecydowanie wyższa w porównaniu z platyną (55,8%). Wykorzystanie wodnego roztworu nadtlenu wodoru jako czynnika strącającego pozwala na wydzielenie platyny i palladu z wydajnością około 90% i selektywne ich oddzielenie od złota i rodu (wydajność poniżej 20%).

Przeprowadzone badania wydzielenia metali szlachetnych pozwoliły Doktorantce na zaproponowanie koncepcji rozdziału metali szlachetnych. Pierwszym etapem rozdziału jest wydzielenie koncentratu Ni-Au za pomocą proszku metalicznego niklu i pozostawienie w roztworze Pd, Pt i Rh. Kolejnym krokiem jest wydzielenie koncentratu Cu-Pd za pomocą proszku metalicznej miedzi i pozostawienie w roztworze Pt i Rh. Z roztworu tego wydziela się platynę za pomocą 30% roztworu nadtlenu wodoru. Pozostały w roztworze rod wydziela się metodą cementacji za pomocą proszku cynku.

Zrealizowanie planu badawczego pozwoliło Doktorantce na określenie parametrów do potencjalnego zastosowania żywic **Puromet MTS9200**, **Puromet MTS9850**, **Lewatit MonoPlus MP600** w skali przemysłowej zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych. Dla każdej żywicy jonowymiennej Doktorantka przygotowała schemat technologiczny procesu sorpcji i elucji metali szlachetnych w warunkach dynamicznych imitujących warunki przemysłowe. Zamieściła również szczegółowe informacje ważne dla potencjalnego wdrożenia proponowanej technologii.



Przedstawiona do recenzji rozprawa jest ciekawym opracowaniem naukowym o charakterze technologicznym. Jest ona bardzo logicznie zaplanowana i zrealizowana. 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.

Analizując recenzowaną pracę doktorską nie zauważyłem istotnych błędów czy pomyłek. Niemniej jednak z obowiązku recenzenta pozwolę sobie na kilka uwag:

1. Moim zdaniem rozdział 8 „Właściwości żywic jonowymiennych” powinien poprzedzać rozdział 4 „Dobór sorbentów do badań i rozdziału metali szlachetnych”
2. Fragment pracy „Wyniki badań możliwości wydzielania metali szlachetnych metodami stosowanymi w Sieci Lukaszewicz-IMNT (Tabela 62 i 63) mógłby być pominięty bez szkody dla wartości pracy
3. Str.13 – niezręczne sformułowanie „Jedyna produkcja występuje na Dolnym Śląsku....”
4. Str. 18 i inne – polskim odpowiednikiem pochodzącego z języka angielskiego słowa precypitacja jest strącanie
5. Str. 19 – określenie „dalej kontynuowane” to pleonazm
6. Str.21 –  $[PdCl_4]^{2-}$  to kompleks tetrachloropalladanu(II) a nie tetrachloropalladu(II)
7. Str.21 – żargonowe określenie „wyłapywanie metali szlachetnych przez grupy funkcyjne żywicy”
8. Str. 23 – anionity nie posiadają ładunku dodatniego tylko anion, który może być wymieniany na inny anion pochodzący z roztworu, podobnie kationity nie posiadają ujemnego ładunku tylko kation, który może być wymieniany na inny kation pochodzący z roztworu
9. Str. 31-35 – moim zdaniem odnośnik do cytowanej literatury powinien być umieszczony bezpośrednio po nazwiskach autorów a nie na końcu paragrafu
10. Str.37 – enigmatyczna informacja o roztworze technologicznym stosowanym w badaniach. Jakie odpady porafinacyjne poddawano ługowaniu?
11. Str. 56 – W zdaniu „Aby osiągnąć uzysk sorpcji powyżej 90%.....” brakuje słowa „rodu”
12. Str. 62 – Stwierdzenie „Dane wskazują, że jeśli przeprowadzono by proces wystarczająco długo, udałoby się osiągnąć wyniki uzysku sorpcji powyżej 90%” nie wydaje się prawdziwe w przypadku żywicy PuronetMTS9200 i Lewatit MonoPlus MP600 (patrz Rys. 18).

### Wniosek końcowy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska leży w obszarze badań technologicznych. Zawiera ona w swojej treści elementy nowości naukowej i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Doktorantka wykazała się znajomością licznych technik badawczych, a co najważniejsze umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. 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 4 publikacji z listy JCR związanych z tematem pracy doktorskiej i 11 innych publikacji z tej listy, jednego rozdziału w monografii związanego z pracą doktorską i 4 innych rozdziałów w monografiach, 2 publikacji w materiałach z międzynarodowych konferencji naukowych związanych z tematem pracy doktorskiej i 3 innych publikacji w tych materiałach. Wyniki swoich badań związanych z pracą doktorską prezentowała na 9 konferencjach naukowych. Ponadto jest współautorką jednego patentu i 7 zgłoszeń patentowych. Moja ocena pracy jest jednoznacznie pozytywna. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Goc spełnia wymogi stawiane pracy doktorskiej, o których mowa w stosownej ustawie. Wnoszę zatem do Rady dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie Pana mgr inż. Karoliny Goc do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę niezwykle szeroki zakres badań i wysoką jakość pracy oraz znaczący dorobek naukowy, wnoszę o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej.

