

Załącznik 3A

Autoreferat

Dr inż. Marek Wojnicki

Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Metali Nieżelaznych



1. Imię i nazwisko:

Marek Paweł Wojnicki

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania, tytułu rozprawy doktorskiej i nazwisk osób, które pełniły funkcję promotora i recenzentów:

Doktor nauk technicznych

Kierunek: Metalurgia

Tytuł pracy: Kinetyka adsorpcji kompleksów chlorkowych Au, Pt, Pd na węglu aktywnym

Data obrony: 25 marca 2014

Miejsce: Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych

Promotor: prof. dr hab. inż. Krzysztof Fitzner

Recenzenci: dr hab. inż. Jerzy Łabaj, prof. nadzw., Politechnika Śląska

Dr hab. Konrad Szaciłowski, prof. nadzw., AGH w Krakowie

Magister inżynier

Kierunek: Metalurgia

Tytuł pracy: Kinetyka adsorpcji kompleksów chlorkowych złota(III) na węglu aktywnym

Data obrony: 10 lipca 2008

Miejsce: Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych

Promotor: dr inż. Krzysztof Paclawski

Inżynier

Kierunek: mechanika i budowa maszyn

Tytuł pracy: Wykorzystanie systemu informacji przestrzennej do tworzenia baz danych o środowisku

Data obrony: 4 kwietnia 2007

Miejsce: Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki

Promotor: dr inż. Wojciech Ciesielka

Magister

Kierunek: mechanika i budowa maszyn

Tytuł pracy: Wyznaczanie strat energii cieplnej na rurociągach parowych metodami termowizyjnymi

Data obrony: 3 lipca 2008

Miejsce: Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki

Promotor: dr inż. Włodzimierz Sobolewski

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Adiunkt:

Akademia Górniczo Hutnicza w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych, Katedra Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych

10.2014 – obecnie

Asystent:

Akademia Górniczo Hutnicza w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych, Katedra Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych

10.2012 – 10.2014

4. Wskazanie osiągnięcia naukowego, uzyskanego po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiącego znaczny wkład w rozwój dyscypliny Metalurgia zgodnie z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym

oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki

a. tytuł osiągnięcia naukowego

Odzysk metali szlachetnych w szczególności złota, platyny i palladu z silnie rozcieńczonych roztworów zawierających ich kompleksy w układzie Me(II,III,IV)-Cl⁻-H₂O.

b. wykaz prac naukowych, dokumentujących osiągnięcie (osiągnięcia) naukowe, stanowiące podstawę ubiegania się o stopień doktora habilitowanego

Wykaz prac naukowych, stanowiących podstawę ubiegania się o stopień doktora habilitowanego, przedstawiano w tabeli 1.

Tabela 1 Wykaz publikacji w czasopismach naukowych, wchodzących w skład cyklu monograficznego.

L.p.	Autorzy	tytuł	czasopismo	rok	vol.	iss.	strony	IF	MNiSW
A.1	Marek Wojnicki	Spectrophotometric analysis of the kinetic of Pd(II) chloride complex ions sorption process from diluted aqua solutions using commercially available activated carbon.	Archives of Metallurgy and Materials	2017	62	4	2405-2411	0.571	30
A.2	Marek Wojnicki	Kinetic studies of the sorption process of Pd(II) chloride complex ions from diluted aqua solutions using commercially available activated carbon.	Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis	2017	122	1	177-192	1.264	35
A.3	Agnieszka Podborska, Marek Wojnicki	Spectroscopic and theoretical analysis of $\text{Pd}^{2+}-\text{Cl}^-$ - H_2O system	Journal of Molecular Structure	2017	1128		117-122	1.753	20
A.4	Marek Wojnicki , Agnieszka Podborska	The mechanism of redox reaction between palladium(II) complex ions and potassium formate in acidic aqueous solution	Archives of Metallurgy and Materials	2017	62	2	737-745	0.571	30
A.5	Marek Wojnicki , Robert P. Socha,	The kinetic studies of Pt(IV) chloride complex ions adsorption	Reaction Kinetics	2017	120	2	715-734	1.264	35

	Krzysztof Fitzner	onto activated carbon Norit ROX 0.8	Mechanisms and Catalysis						
A.6	Marek Wojnicki , Ewa Rudnik, Robert P. Socha, Krzysztof Fitzner	Platinum(IV) chloride complex ions adsorption on activated carbon Organosorb 10CO 8x30	Australian Journal of Chemistry	2017	70	7	769- 775	1.328	30
A.7	Marek Wojnicki , Ewa Rudnik, Magdalena Luty- Błocho, Robert P. Socha, Zbigniew Pędzich, Krzysztof Fitzner, Krzysztof Mech	Kinetic studies of gold recovery from diluted chloride aqueous solutions using activated carbon Organosorb 10 CO	Australian Journal of Chemistry	2016	69	3	254- 261	1.328	25
A.8	Marek Wojnicki , Krzysztof Fitzner, Magdalena Luty- Błocho	Kinetic studies of gold recovery from dilute aqueous solutions using Fe ²⁺ chloride ions	Transactions of Nonferrous Metals Society of China	2015	25	6	2027- 2036	1.34	35
A.9	Marek Wojnicki , Magdalena Luty- Błocho, Robert P.	Kinetic studies of sorption and reduction of gold(III) chloride complex ions on activated carbon	Journal of Industrial and Engineering	2015	29		289- 297	4.179	35

		Norit ROX 0.8		Chemistry						
Socha, Krzysztof Mech, Zbigniew Pędzich, Krzysztof Fitzner, Ewa Rudnik										
A.10	Marek Wojnicki	Synteza nanocząstek palladu przy użyciu DMAB w kwaśnych chlorkowych roztworach wodnych		Rudy i Metale Nieżelazne Recykling	2015	60	2	68-72	-	8
A.11	Przemysław Kwolek, Marek Wojnicki	The kinetic study of photoreduction of tetrachloroaurate acid by methanol in acidic media		Journal of Photochemistry and Photobiology. A,	2014	286		47-54	2.495	25
A.12	Marek Wojnicki , Przemysław Kwolek	Reduction of hexachloroplatinate(IV) ions with methanol under UV radiation		Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	2016	314		133- 142	2.625	25

Ad A.1. W pracy przedstawiłem wyniki najnowszych badań kinetyki adsorpcji kompleksu chlorkowego Pd(II) na węglu aktywnym Organosorb 10 CO 8x30. Do określenia szybkości adsorpcji wykorzystałem metodę spektrofotometryczną. Dzięki temu możliwym było w trybie ciągłym monitorowanie stężenia jonów Pd(II) w roztworze. Wyzaczyłem izotermę adsorpcji oraz dystrybucję stężenia jonów Pd(II) na przekroju poprzecznym węgla aktywnego.

Ad A.2 Praca ta przedstawia wyniki badań dotyczących procesu adsorpcji jonów Pd(II) na węglu aktywnym Norit ROX 0.8. W pracy skupiłem się nad określeniem mechanizmu reakcji oraz jej dynamiki. Zaproponowałem model matematyczny uwzględniający wpływ podstawowych parametrów takich jak stężenia reagentów, temperatura, jak również szybkość mieszania.

Ad A.3 Praca dotyczy badania równowagi w układzie $\text{Pd}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$. W badaniach wykorzystano modelowanie numeryczne struktury molekularnej związków celem określenia geometrii ich struktury oraz wykonano obliczenie widm elektronowych powstających form równowagowych. W tym celu wykorzystano metody obliczeń kwantowo – mechanicznych (metoda DFT).

Oceńm swój wkład na 80%. Wykonałem wszystkie badania spektrofotometryczne, oraz analizy numeryczne widm. Pozostałe 20% to wkład dr Agnieszki Podborskiej, która wykonała symulacje DFT.

Ad A.4 Publikacja dotyczy mechanizmu reakcji redoks pomiędzy jonami Pd(II) oraz mrówczanem potasu. Wyznaczono podstawowe parametry kinetyczne takie jak energia aktywacji i stała szybkości. W pracy wykazano, że reakcja jest selektywna względem różnych form równowagowych jonów kompleksowych Pd(II). Podstawowa forma tj. kwas tetrachloro palladowy(II) nie bierze udziału w reakcji, a jedynie jego forma częściowo zhydrolizowana. Reakcja poprzedzona jest tworzeniem się kompleksu przejściowego mrówczanowo-palladowego. Reakcja redukcji ma charakter autokatalityczny. Powstająca faza metaliczna znacząco przyspiesza proces.

Oceńm swój wkład na 80%. Wykonałem wszystkie badania kinetyczne oraz zaproponowałem model matematyczny opisujący przebieg reakcji. Pozostałe 20% to wkład dr Agnieszki Podborskiej, która wykonała symulacje DFT.

Ad A.5 Praca poświęcona jest badaniom kinetyki adsorpcji kompleksu chlorkowego platyny(VI) na powierzchni węgla aktywnego ROX 0.8. W pracy zaproponowano model

opisu mechanizmu reakcji w układzie dwufazowym. Badania XPS potwierdziły że na powierzchni węgla aktywnego zachodzi reakcja redukcji jonów Pt(IV) do Pt(II).

Oceniam swój wkład na 80%. Wykonałem wszystkie badania kinetyczne oraz zaproponowałem model matematyczny opisujący przebieg reakcji. Ponadto wykonałem analizy mikroskopowe otrzymanych próbek.

Ad A.6 Jest to kolejna praca przedstawiająca wyniki badań nad kinetyką adsorpcji kompleksu chlorkowego Pt(IV) na węglu aktywnym. W tym przypadku w badaniach wykorzystano węgiel aktywny Organosorb 10 CO 8x10. Węgiel ten w przeciwieństwie do ROX 0.8 jest w formie drobnoziarnistej. Ponadto osiada wyższe właściwości mechaniczne.

Oceniam swój wkład na 70%. Wykonałem wszystkie badania kinetyczne oraz zaproponowałem model matematyczny opisujący przebieg reakcji. Ponadto wykonałem analizy mikroskopowe oraz XRD otrzymanych próbek.

Ad A.7 Praca ta jest poświęcona badaniom kinetyki adsorpcji kompleksu chlorkowego złota(III) na powierzchni węgla aktywnego Organosorb 10 CO 8x30. W wyniku reakcji na powierzchni węgla tworzy się metaliczna warstwa złota. Umożliwia to łatwe odseparowanie otrzymanego metalu od roztworu. Zaproponowany model matematyczny pozwala zoptymalizować proces odzysku tego metalu z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych.

Oceniam swój wkład na 60%. Wykonałem wszystkie badania kinetyczne oraz zaproponowałem model matematyczny opisujący przebieg reakcji. Ponadto wykonałem analizy mikroskopowe oraz XRD otrzymanych próbek.

Ad A.8 Praca dotyczy badań kinetyki reakcji redukcji kompleksu chlorkowego złota(III) przy użyciu jonów Fe^{2+} . Badania prowadzone były w roztworach kwaśnych. Celem pracy było wykazanie czy możliwym jest odzysk złota z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych. W badaniach wykorzystano badania spektrofotometryczne do pomiaru zmiany stężenia jonów Au(III). Ze względu na dużą szybkość reakcji, niezbędnym było zastosowanie metody zatrzymanego przepływu.

Oceniam swój wkład na 85%. Wykonałem wszystkie badania kinetyczne oraz zaproponowałem model matematyczny opisujący przebieg reakcji. Ponadto wykonałem analizy mikroskopowe otrzymanych próbek.

Ad A.9 W pracy przedstawiono wyniki badań nad procesem adsorpcji i redukcji kompleksu chlorkowego złota(III) przy użyciu węgla aktywnego Norit ROX 0.8

Oceniam swój wkład na 65%. Wykonałem wszystkie badania kinetyczne oraz zaproponowałem model matematyczny opisujący przebieg reakcji. Ponadto wykonałem analizy mikroskopowe otrzymanych próbek, oraz analizy XRD.

Ad A.10 Praca ta odbiega nieznacznie od głównego nurtu publikacyjnego. Głównym celem tej pracy było otrzymanie koloidalnych cząstek palladu w wyniku reakcji redoks. Reduktorem w tym przypadku był dimetyloamino boran.

Ad A.11 Publikacja przedstawia wyniki badań mechanizmu reakcji fotoredukcji kompleksu chlorkowego złota przy użyciu metanolu w środowisku kwaśnym.

Oceniam swój wkład na 80%. Wykonałem większość badań kinetycznych oraz zaproponowałem model matematyczny opisujący przebieg reakcji.

Ad A.12 Publikacja przedstawia wyniki badań mechanizmu reakcji fotoredukcji kompleksu chlorkowego platyny(IV) przy użyciu metanolu w środowisku kwaśnym.

Oceniam swój wkład na 80%. Wykonałem większość badań kinetycznych oraz zaproponowałem model matematyczny opisujący przebieg reakcji.

Oświadczenia współautorów dotyczące ich udziału w publikacjach stanowią oddzielny załącznik (Z.4)



c. omówienie celu naukowego w/w pracy/prac i osiągniętych wyników, wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Odzysk metali szlachetnych w szczególności złota, platyny i palladu z silnie rozcieńczonych roztworów zawierających ich kompleksy w układzie Me(II,III,IV)-Cl-H₂O.

Odzysk metali szlachetnych tj. złota, platyny oraz palladu jest istotny głównie ze względów ekonomicznych ale również i ekologicznych. Wiadomym jest, że związki tych metali wykazują właściwości toksyczne, a w niektórych przypadkach również mutagenne. Dlatego procesy recyklingu tych metali muszą być prowadzone ze szczególną dbałością o środowisko naturalnego, którego częścią wszyscy jesteśmy.

Z punktu widzenia opłacalności prowadzonego procesu, odzysk powinien być przeprowadzony w możliwie najtańszy sposób umożliwiający wysoką efektywność przy niskich nakładach zarówno energetycznych jak i materiałowych. Ponadto otrzymywane w wyniku procesu odpady powinny być możliwe do utylizacji w równie prosty i bezpieczny sposób.

W procesach recyklingu stajemy przed dwoma podstawowymi wyzwaniami. Pierwszym z nich jest jak odseparować interesujące nas metale od pozostałych zanieczyszczeń (np. rozpuszczalnika). Drugim wyzwaniem jest sama separacji już odzyskanych metali na metale czyste. Wiadomym jest, że czystość metali ma kluczowy wpływ na ich cenę. Jednakże niejednokrotnie ze względów ekonomicznych (ale i nie tylko), korzystniejszym i ważniejszym jest sam odzysk i sprzedaż mieszaniny metali niż odzysk połączony z ich jednoczesną separacją. Najczęściej procesy oczyszczania są złożonymi i wieloetapowymi procesami. Obecnie wiele takich technologii zostało już opracowanych, dlatego też przedmiotem prowadzonych badań nie był sam proces oczyszczania metali, ale odzysk tych metali z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych. Odzysk z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych w dalszym ciągu stanowi wyzwanie naukowe. Znane są metody separacji platyny od palladu, bazujące na wykorzystaniu różnicy w iloczynie rozpuszczalności ich soli amonowych. Jednak w wyniku takiego procesu generowane są

odpady, które wciąż zawierają około 5g/L tych soli. Taka technologia jest obecnie stosowana w Mennicy Metale Szlachetne (Radzymin, Polska), gdzie do odzysku pozostałych w roztworze metali (tj. Pt, Pd oraz nieznacznych ilości Au) stosowanych jest kilka technologii, mimo to w dalszym ciągu firma notuje znaczące straty metali szlachetnych.

Poprzez silnie rozcieńczone roztwory należy rozumieć takie, w których stężenie poszczególnych metali jest niższe niż 10 mM, tj. np. dla Pt poniżej 2g/dm³. Warto tu zaznaczyć, iż w chemii zakłada się, iż składniki są trudno rozpuszczalne jeśli ich rozpuszczalność jest mniejsza niż 5g/dm³. Zatem, jak łatwo dostrzec, prace badawcze były prowadzone w obszarze stężeń tych metali, w którym klasyczne metody strącenie zawodzą.

Prace badawcze każdorazowo prowadzone były w modelowych roztworach wodnych zawierających jony metali szlachetnych o stężeniu poniżej 10mM w środowisku kwaśnym tj. pH poniżej 3 i zawierającym jony chlorkowe. Obecność jonów chlorkowych i odczyn kwaśny determinują formę występowania jonów tych metali. Każdorazowo występują one w formie kompleksów chlorkowych lub kompleksów mieszanych (akwa- lub hydrokso- kompleksy) w zależności od stężenia jonów chlorkowych oraz pH.

Badania nad odzyskiem metali szlachetnych tj. platyny, palladu oraz złota prowadzone były zarówno w układach homogenicznych jak i heterogenicznych. W układach homogenicznych reduktor występował w formie jonowej lub molekularnej. Natomiast w przypadku układu heterogenicznego, stosowano do odzysku tych metali różne rodzaje węgla aktywnych.

Metody odzysku metali szlachetnych z zastosowaniem różnych reduktorów są znane w świecie. Przykładem może być KGHM Polska Miedź S.A. gdzie w procesie produkcji złota oraz proszku platynowo-palladowego są właśnie stosowane reduktory w układzie homogenicznym.

W autorskich badaniach wykorzystano trzy różne reduktory tj. dimetyloamino boran (CH₃)₂NH·BH₃, metanol (CH₃OH) oraz jony Fe²⁺. Wytypowane reduktory są zaliczane do grupy związków organicznych (dimetyloamino boran, metanol) oraz nieorganicznych (FeCl₂).

Dimetyloamino boran, jest w literaturze światowej dobrze znanym i opisanym związkiem. Powszechnie wykorzystywany jest w procesach bezprądowego otrzymywania powłok zarówno miedzianych jak i niklowych. Ze względu na swoje silne właściwości redukujące z łatwością również redukuje metale szlachetne.

W pracy pt.: „Synteza nanocząstek palladu przy użyciu DMAB w kwaśnych chlorkowych roztworach wodnych” [A.10] analizowano wpływ warunków reakcji redoks na formowanie się koloidalnych cząstek palladu. Stwierdzono, iż niskie stężenia prekursora w tym przypadku jonów Pd(II) sprzyjają tworzeniu się małych cząstek metalicznych o rozmiarze rzędu 10nm. Filtracja takich roztworów jest praktycznie nieopłacalna ze względu na ogromne spadki ciśnienia w procesie filtracji, oraz cenę materiałów filtracyjnych. Powstająca w wyniku reakcji utleniania reduktora, dimetyloamina, prawdopodobnie ulega adsorpcji na powierzchni tworzących się zarodków krystalizacji, blokując w ten sposób efektywny rozrost ziarna. Należy wnioskować, iż ważnym czynnikiem mającym wpływ na efektywność odzysku metali ma również mechanizm formowania się fazy stałej. Szybkie tworzenie się dużej ilości zarodków krystalizacji sprzyja powstawaniu fazy koloidalnej, w szczególności gdy powierzchnia nowo utworzonej fazy jest blokowana przez produkty utleniania reduktora, co z kolei zapobiega rozrostowi tych ziaren. Przeprowadzone badania wskazały jednoznacznie, iż dimetyloamino boran, mimo iż jest reduktorem zarówno, platyny(IV), palladu(II) jak i złota(III) raczej nie może znaleźć praktycznego zastosowania w procesach recyklingu tych metali. Warto nadmienić, iż reduktor ten jest stosunkowo drogi oraz niebezpieczny dla środowiska. Poza tym, w przypadku odzysku zarówno platyny, palladu, złota, srebra oraz miedzi z roztworów wodnych w wyniku reakcji redukcji, sprzyja on tworzeniu koloidalnych zawiesin tych metali.

Przedstawione w pracy “The kinetic study of photoreduction of tetrachloroaurate acid by methanol in acidic media” [A.11] wyniki badań dotyczyły układu homogenicznego. Zarówno reduktor jak i prekursor znajdują się w fazie wodnej. Jako reduktor zastosowano metanol, który reagował z wzbudzonym foto-chemicznie kompleksem złota(III). Kompleks ten ulega wzbudzeniu (zgodnie z prawem Grotthussa-Drapera) promieniowaniem elektromagnetycznym, co powoduje wzrost jego reaktywności chemicznej. Jak wykazały badania mechanizmu, reakcja ta jest dwuetapowa. W pierwszym etapie, jony złota(III) absorbują promieniowanie elektromagnetyczne przechodząc na wyższy stan wzbudzenia. Taka cząsteczka dużo łatwiej ulega reakcji, zatem jest w stanie reagować np. z metanolem. Jak potwierdzono w pracy, reakcja ta nie przebiega w ciemności, lub szybkość tej reakcji jest zanedbywalnie mała. Po zredukowaniu złota(III) do złota(I) następuje powolny proces dysproporcjonacji kompleksu złota(I). Warto tu zaznaczyć, że jony Au(I) nie absorbują promieniowania elektromagnetycznego w zakresie długości fali 190-900nm. Po około 10min, ponownie odbudowuje się pik pochodzący od złota(III) (pasmo absorpcji z maksimum 314 nm) oraz pojawia się faza koloidalna złota. Faza koloidalnego złota również wykazuje

zdolność do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. Efekt ten jest powszechnie znany i nazywany efektem rezonansu plazmonowego.

Podobne badania mechanistyczne zostały przeprowadzone i opublikowane w pracy „Reduction of hexachloroplatinate(IV) ions with methanol under UV radiation” [A.12]. W pracy tej skupiono się nad matematycznym opisem mechanizmu reakcji kompleksu chlorkowego Pt(IV) z metanolem. Zbadano wpływ stężenia początkowego poszczególnych składników tj. metanolu oraz kompleksu chlorkowego Pt(IV). Ponadto wykazano liniową zależność między szybkością reakcji fotochemicznej, a natężeniem strumienia światła. W czasie reakcji, w pierwszym etapie powstają nanocząstki platyny. Następnie w wyniku dojrzewania Ostwalada, oraz koagulacji, powstaje proszek, który pod wpływem siły ciężenia opada na dno naczynia reakcyjnego. Umożliwia to łatą separację produktu reakcji od roztworu. Metanol ulega utlenianiu tworząc aldehyd mrówkowy.

Metoda fotochemicznej redukcji wydaje się być wyjątkowo interesująca z punktu widzenia możliwości separacji metali. Jak wykazały wyniki badań, możliwym jest odpowiedni wybór długości fali tak by wzbudzać jeden typ jonów metalu w ich mieszaninie. Dzięki temu selektywnie reaguje on z reduktorem. Ta obserwacja stała się podstawą przygotowania zgłoszenia patentowego (załącznik **Z.1 pozycja P.1**). W zgłoszeniu tym, przedstawiono sposób rozdziału platyny(IV) od palladu(II) przy użyciu metanolu z roztworów naświetlanych promieniowaniem UV-Vis. Proces rozdziału polegał na selektywnej fotochemicznej redukcji kompleksu chlorkowego platyny(IV) przy użyciu metanolu w obecności światła monochromatycznego. W opisie zgłoszenia przedstawiono następujący przykład:

Mieszaninę zawierającą jony PtCl_6^{2-} o stężeniu 5×10^{-4} mol/L oraz jony PdCl_4^{2-} o stężeniu 5×10^{-4} mol/L oraz metanol o stężeniu 10% oraz jony Cl^- o stężeniu 1×10^{-3} mol/L, naświetlano światłem o długości fali 375 ± 5 nm. Gęstość strumienia światła wynosiła 517 mW/cm². pH roztworu wynosiło 3. Po upływie 60 minut, roztwór przefiltrowano rozdzielając w ten sposób fazę metaliczną, stanowiącą platynę od roztworu, zawierającego jony kompleksowe palladu(II).

Analizy spektrofotometryczne wykazały, brak kompleksu chlorkowego platyny(IV) w roztworze jak również brak zmiany stężenia kompleksu chlorkowego palladu(II) co jest potwierdzeniem selektywnego rozdziału tych dwóch metali. Dzięki temu, iż metal bardziej elektrododatni usuwany jest z roztworu w pierwszej kolejności (w tym wypadku platyna),

brak jest efektu cementacji. Jest to bardzo istotne biorąc pod uwagę fakt, że wytrącony pallad jako metal mniej szlachetny mógłby cementować platynę, co w efekcie uniemożliwiłoby selektywny rozdział tych metali. Badania wykazały, że kompleks chlorkowy Pd(II) w tych warunkach pH oraz stężenia początkowego jego jonów, niezależnie od długości fali elektromagnetycznej użytej do wzbudzenia nie ulega reakcji z metanolem. Dalsze prace badawcze przyniosły częściowe wyjaśnienie tego zjawiska. W pracy zatytułowanej „Spectroscopic and theoretical analysis of Pd²⁺-Cl⁻-H₂O system” [A.3] przedstawiono wyniki analiz widm elektronowych kompleksów Pd(II) w roztworach wodnych. Symulacje struktur molekularnych oraz ich widm elektronowych, wykazały, iż w tych warunkach pH oraz stężenia jonów Cl⁻ w roztworze występują kompleksy mieszane w tym akwakompleksy. Zatem wzbudzenie takiej struktury nie skutkuje typowym przeniesieniem ładunku metal-ligand, co może być wyjaśnieniem braku fotoredukcji w badanym układzie.

Z praktycznego punktu widzenia, metoda fotoredukcji może być zastosowana jedynie do separacji metali z silnie rozcieńczonych roztworów. Wadą tej metody jest fakt tworzenia się koloidu złota oraz platyny w przypadku silnie rozcieńczonych roztworów. Filtracja zawiesin koloidalnych jest kłopotliwa i niejednokrotnie mało wydajna, co może być przyczyną pogorszenia selektywności oraz wydajności procesu. Ponadto, w przypadku wysokich stężeń reagentów, obserwuje się tzw. efekt filtra wewnętrznego. Cząsteczki, które są inertami, w tym przypadku związki palladu(II) absorbują część promieniowania, obniżając tym samym efektywność kwantową całej reakcji. Warto tu zaznaczyć, że zarówno metanol jak i powstający w wyniku reakcji formaldehyd są toksyczne, a usuwanie tych substancji z roztworów wodnych jest kłopotliwe. Mając powyższe na uwadze prowadzono dalsze poszukiwania odpowiedniego reduktora umożliwiającego odzysk metali szlachetnych.

W kolejnej pracy wykorzystano reduktor nieorganiczny. Sytuacja wyglądała zgoła inaczej, w przypadku zastosowania jako reduktora jonów Fe²⁺. W pracy zatytułowanej „Kinetic studies of gold recovery from dilute aqueous solutions using Fe²⁺ chloride ions [A.8]. Wykazano że jony Fe²⁺ mogą być efektywnym reduktorem jonów Au(III) w środowisku kwaśnym. Badania prowadzono dla dwóch pH odpowiednio równym 0 oraz 1. W każdym z tych przypadków zachodziła reakcja redukcji prowadziła do powstawania fazy metalicznego złota. W przypadku zastosowania jako reduktora jonów żelaza(II), nie obserwowano tworzenia się fazy koloidalnej. Może to być związane z dużą siłą jonową elektrolitu, która niszczy stabilizację ładunkową formujących się zarodków krystalizacji. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań nie można wykluczyć, iż reakcja redukcji jest

autokatalityczna, co również sprzyjałoby tworzeniu się gruboziarnistego osadu. Zatem, kluczowym w procesach recyklingu metali jest właściwy dobór reduktora, w taki sposób, aby jego obecność oraz produkty jego utlenienia, nie zaburzała formowania się dużych aglomeratów. Takie aglomeraty są łatwe do separacji w procesie filtracji. Niestety, reduktor ten nadaje się jedynie do odzysku złota. W przypadku kompleksów chlorkowych platyny(IV) czy też palladu(II) ich potencjały redoks są wyższe niż potencjał redoks Fe(II)/Fe(III), zatem z termodynamicznego punktu widzenia brak jest możliwości użycia Fe(II) jako reduktora.

Jak już zaznaczono wcześniej, większe trudności stanowi odzysk platyny i palladu z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych. Metale te powszechnie stosowane są w katalizie, zatem ich zużycie w tej dziedzinie przemysłu jest znaczące. Natomiast średni czas życia katalizatora w zależności od procesu oraz warunków prowadzenia procesu może być krótszy niż rok (np. produkcja amoniaku). Odzysk tych metali z zużytych katalizatorów prowadzi między innymi Mennica Metali Szlachetnych z zakładem przetwórczym zlokalizowanym w Radzyminie. Zakład ten boryka się z problemami przerobu tego typu roztworów. Powszechnie stosuje się do redukcji jonów Pt(IV) oraz Pd(II) cynk lub pył cynkowy. Niestety wydajność tego procesu cementacji jest niska. Na podstawie uzyskanych z zakładu informacji, ilość zużywanego cynku powoduje, że proces odzysku śladowych ilości jest na granicy opłacalności. Od kilku lat w zakładzie prowadzone są prace z zastosowaniem różnych żywic jonowymiennych umożliwiających odzysk Pt oraz Pd. Niestety ze względu na dużą zawartość, azotanów, chlorków, oraz innych metali, żywice te nie w pełni spełniają swoje zadania.

Mając na uwadze problemy technologiczne występujące na lokalnym rynku, zwrócono szczególną uwagę właśnie na odzysk metali z grupy platynowców, tj. na Pt oraz Pd.

Badania kinetyki redukcji kompleksu chlorkowego Pd(II) przy użyciu mrówczanu potasu przedstawiono w pracy pt. „The mechanism of redox reaction between palladium(II) complex ions and potassium formate in acidic aqueous solution” [A.4]. Wybór reduktora nie jest przypadkowy. Mrówczan sodu jest obecnie stosowany przez KGHM Polska Miedź, w jednym z procesów hydrometalurgicznych, właśnie w celu odzysku platyny, palladu i złota z roztworów wodnych zawierających mieszaniny związków tych metali.

Do obserwacji zaniku stężenia jonów Pd(II) wykorzystano metodę spektrofotometryczną. Dzięki tej metodzie możliwym było obserwacja widma w zakresie od 190-900 nm. Zaobserwowano, że proces redukcji jest wieloetapowy. W pierwszym kroku

następuje utworzenie kompleksu przejściowego Pd(II)-mrówczan. Następnie, zachodzi reakcja redukcji Pd(II) \rightarrow Pd(0). Powstająca faza metaliczna jest katalizatorem i przyspiesza reakcję redukcji. W efekcie otrzymuje się koloid lub drobno proszkowy osad palladu. Charakter osadu, zależy od stężenia początkowego jonów Pd(II). Wyższe stężenia początkowe jonów Pd(II) sprzyjają tworzeniu się gruboziarnistego osadu. Niestety w przypadku niskich stężeń powstaje koloid palladu, którego separacja jest utrudniona. Wg. danych opublikowanych w monografii KGHM, stosując tą metodę odzysku, firma również notuje pewne straty metali szlachetnych podając, iż stężenie tych metali spada do poziomu poniżej 10ppm. Warto tu zaznaczyć, iż w przypadku KGHM, stężenia początkowe Pd, Pd są 10.000 razy wyższe niż w badanym układzie, dzięki czemu otrzymywany osad w KGHM jest gruboziarnisty.

Reasumując tą część prac związanych z układami homogenicznymi można stwierdzić, iż niezwykle trudnym zadaniem jest znalezienie odpowiedniego reduktora, umożliwiającego redukcję jonów Au, Pd, Pt w silnie rozcieńczonych roztworach wodnych. Zastosowanie reduktorów organicznych zarówno w formie jonowej jak i molekularnej najczęściej prowadzi do tworzenia się fazy koloidalnej. Faza ta jest stabilizowana albo samym reduktorem lub produktami utleniania reduktora. Jest to przyczyną obniżenia wydajności procesu odzysku tych metali. Najlepsze wyniki otrzymano po zastosowaniu jonów Fe(II) jako reduktora, niestety reduktor ten może znaleźć zastosowanie wyłącznie w przypadku recyklingu złota(III) z roztworów wodnych.

Mając na uwadze doświadczenia zebrane w czasie badań w układach homogenicznych, w których głównym problemem okazało się tworzenie fazy koloidalnej jako produktu finalnego, postanowiłem zastosować do odzysku metali szlachetnych sorbenty węglowe.

Obiecującym sposobem na odzysk śladowych ilości np. jonów złota jest proces adsorpcji. W pracy „Kinetic studies of sorption and reduction of gold(III) chloride complex ions on activated carbon Norit ROX 0.8” [A.9] przedstawiono wyniki badań kinetyki adsorpcji kompleksów chlorkowych złota(III) na węglu aktywnym. Badania wykazały, iż proces ten jest kontrolowany dyfuzyjnie. Zatem efektywne przyspieszenie procesu obserwowane jest przy zmianie warunków hydrodynamicznych w układzie. W tej sytuacji, przy zastosowaniu układu przepływowego, korzystniejszym jest stosowanie wyższych

szybkości przepływu, co niestety skutkuje koniecznością stosowania dłuższych kolumn. W przypadku reaktorów cyklicznych z mieszaniem mechanicznym, korzystniejszym jest stosowanie wyższych szybkości mieszania. Na powierzchni węgla obserwowane jest metaliczne złoto. Badania XPS oraz XRD potwierdziły obecność metalicznego złota. W przypadku badań XPS wykazały one również obecność niewielkich ilości złota w formie Au(III). Równoczesna adsorpcja i redukcja umożliwia efektywny odzysk złota. Proces filtracji i separacji węgla aktywnego od roztworu nie jest kłopotliwy. Proces odzysku złota może być prowadzony z dużą wydajnością. Jak pokazały analizy spektrofotometryczne możliwym jest obniżenie zawartości złota poniżej progu detekcji dla tej metody, który dla metody spektrofotometrycznej dla jonów złota(III) wynosi około 5ppm. Analizy metodami AAS, potwierdziły, iż stężenie jonów złota(III) jest niższe niż poziom detekcji tej metody tj. poniżej 1ppm.

Podobne wyniki uzyskano w przypadku zastosowania węgla aktywnego Organosorb 10-CO 8x30 do procesu odzysku złota z silnie rozcieńczonych roztworów. W tej serii badań, stężenie początkowe złota nie przekraczało $5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Wyniki przedstawione zostały w pracy pt. „Kinetic studies of gold recovery from diluted chloride aqueous solutions using activated carbon organosorb 10 CO” [A.7]. Do opisu dynamiki procesu zastosowano złożony model uwzględniający zarówno reakcję pierwszego rzędu względem substratu jak i również kontrolę dyfuzyjną na granicy faz. Wyznaczono moduł Thielego, który jako wartość bezwymiarowa, łączy w sobie stałe szybkość dyfuzji i reakcji w jedno wyrażenie. Na podstawie otrzymanych wyników w pracy [A.7] oraz [A.9] zaobserwowano korelację pomiędzy porowatością węgla, a obserwowaną szybkością adsorpcji. Im materiał jest bardziej porowaty, tym szybkość adsorpcji-redukcji jest wyższa. Warto tu zaznaczyć, iż stopień porowatości nie jest wprost skorelowany z powierzchnią właściwą. W literaturze powszechnie spotyka się błędne założenie, iż sorbenty o większej powierzchni właściwej będą wykazywać lepsze właściwości sorpcyjne.

Reasumując, odzysk złota z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych nie następuje dużych trudności, w przypadku zastosowania węgla aktywnego jako sorbentu. Badania wykazały, że adsorpcja jest jedną z najlepszych metod, głównie dzięki łatwości w separacji węgla od roztworu po zakończonym procesie. Złoto zaś może zostać odzyskane z węgla np. przy użyciu procesów pirometalurgicznych.

Na podstawie zgromadzonej wiedzy i wyników doświadczeń, opracowano zgłoszenie patentowe (załącznik **Z.1 pozycja P.2**) dotyczące selektywnego odzysku złota. Wynalazek

dotyczy nowej metody separacji złota z roztworów wodnych zawierających jony chlorkowe i/lub siarczanowe i/lub azotanowe, oraz kationy innych metali i/lub ich kompleksów. Metoda ta dedykowana jest do odzysku złota w procesach hydrometalurgicznego przerobu odpadów zawierających złoto, takich jak zużyta elektronika (telewizory, komputery etc.) oraz przerobu odpadów górniczych i hutniczych zawierających złoto oraz inne metale. W zgłoszonym opisie patentowym proces separacji złota od innych mniej szlachetnych metali polega na wykorzystaniu efektu adsorpcji jonów tych metali na węglu aktywnym z równoczesną redukcją selektywną jonów złota(III) do formy metalicznej.

Badania wykazały, iż możliwym jest usunięcie do 99% złota (stężenie początkowe $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) z równoczesnym oddzieleniem go od innych metali mniej szlachetnych takich jak, Cu, Fe, Ni, Zn, Al, Pb, Sn etc. Złoto od węgla aktywnego może zostać odseparowane w procesie spalania węgla, ługowania wodą królewską lub też inną technologią. W zależności od oczekiwanej czystości złota, może zostać ono poddane dalszym procesom rafinacji.

Najnowsze wyniki badań, potwierdziły, iż proces adsorpcji złota(III) i redukcji do formy metalicznej jest procesem selektywnym względem takich jonów metali jak miedź(II) czy nikiel(II). Przeprowadzono badania, w których użyto syntetycznych roztworów zawierających do 1 mol/dm^3 miedzi(II) oraz 0.1 mol/dm^3 niklu(II) oraz $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ złota(III). Wyniki potwierdziły, możliwość selektywnego usunięcia złota z takiej mieszaniny przy użyciu węgla aktywnego (załącznik **Z.1 pozycja 1**).

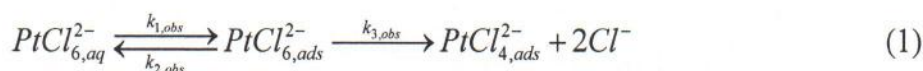
Bazując na doświadczeniach zdobytych w czasie badań nad procesami odzysku złota, wykonano serię pomiarów kinetyki adsorpcji zarówno Pd(II) ([A.1] i [A.2]) jak i Pt(IV) ([A.6] oraz [A.5]). Zaobserwowano, iż mechanizm adsorpcji jest zgoła odmienny dla tych dwóch jonów. W przypadku adsorpcji kompleksów chlorkowych platyny, obserwuje się redukcję tego kompleksu z Pt(IV) do Pt(II). Wyniki te zostały potwierdzone analizami XPS. Analizy mikroskopowe oraz XRD nie ujawniły fazy metalicznej na powierzchni węgla aktywnego.

Kształt krzywych kinetycznych ma przebieg wykładniczy. Każdorazowo obserwowano spadek stężenia jonów Pt(IV) do poziomu poniżej zakresu detekcji dla metod spektrofotometrycznych. W badaniach uzyskano udział 7% Pt w stosunku do masy węgla aktywnego. Zasugerowano, iż kompleksy chlorkowe platyny ulegają chemisorpcji. Równowaga w tym układzie jest silnie przesunięta w kierunku produktów, dlatego

każdorzazowo obserwowano obniżenie stężenia jonów Pt(IV) w roztworze poniżej poziomu detekcji dla stosowanej metody.

W pracy [A.5], przedstawiono między innymi wyniki badań wpływu pH roztworu na proces adsorpcji jonów Pt(IV) na węglu aktywnym Norit ROX 0.8. Stosując metodę spektrofotometryczną zaobserwowano istnienie oscylacji poziomu absorbancji piku przypisywanego do kompleksu chlorkowego Pt(IV). W pierwszym etapie rejestracji krzywych kinetycznych obserwowano obniżanie się poziomu absorbancji piku przypisanego do Pt(IV) po czym (po upływie około 30 minut) obserwowano ponowne jego odbudowanie (przez kolejne 30 minut), oraz po upływie tego czasu ponowny jego powolny zanik. Celem rozwikłania niejednoznaczności otrzymanych wyników przeprowadzono badania kinetyczne z użyciem metody AES oraz UV-Vis. Badania AES potwierdziły, iż stężenie jonów Pt w roztworze monotonicznie maleje. Stwierdzono, iż kluczowym czynnikiem mającym wpływ na pojawienie się pseudo oscylacji ma stężenie jonów chlorkowych. Potwierdza to iż forma kompleksu chlorkowego Pt(IV) ma kluczowy wpływ na mechanizm reakcji biegnącej na powierzchni węgla aktywnego. Badania wykazały, iż możliwym jest częściowa desorpcja jonów platyny wcześniej zaadsorbowanych. W ramach przeprowadzonych badań udało się zdesorbować około 6.4% zaadsorbowanej platyny. W pracy nie przeprowadzono procesu optymalizacji etapu desorpcji. Sam fakt, iż desorpcja jest możliwa świadczy o mechanizmie całego procesu, a dokładniej o istnieniu silnie przesuniętej równowagi w układzie w kierunku produktów.

W pracy [A.6] przedstawiono szczegółowo wyniki badań nad procesem adsorpcji kompleksu chlorkowego Pt(IV) na węglu aktywnym Organosorb 10 CO 8x30. Do opisu procesu użyto dwuetapowego modelu, zakładającego istnienie równowagi wstępnej między jonami Pt(IV) w roztworze, a zaadsorbowanymi na powierzchni, a następnie redukcji na powierzchni węgla aktywnego zaadsorbowanych jonów Pt(IV). Mechanizm ten został zapisany w następujący sposób:



gdzie:

$PtCl_{6,aq}^{2-}$ - kompleks chlorkowy platyny(IV) w roztworze wodnym

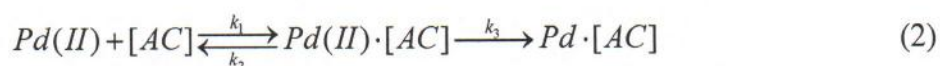
$PtCl_{6,ads}^{2-}$ - zaadsorbowany kompleks chlorkowy platyny(IV)

$PtCl_{4,ads}^{2-}$ - kompleks chlorkowy platyny(II) powstały w wyniku reakcji na powierzchni węgla aktywnego.

Zaproponowany model znakomicie opisuje przebieg procesu. Stwierdzono, iż reakcja jest kontrolowana dyfuzyjnie. Wyznaczono energię aktywacji dla wymienionych dwóch etapów (trzech stałych szybkości), która wynosi odpowiednio 18 kJ/mol (etap adsorpcji), 8kJ/mol (etap desorpcji) oraz 31 kJ/mol etap reakcji redukcji na powierzchni węgla aktywnego.

W przypadku badań nad odzyskiem palladu z roztworów silnie rozcieńczonych zaobserwowano istnienie równowagi w układzie Pd(II) – węgiel aktywny (prace [A.2] i [A.1]). Wyznaczono izotermy adsorpcji. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż izoterma Freundlicha najlepiej opisuje proces adsorpcji. Z praktycznego punktu widzenia, istnienie równowagi w roztworze jest niekorzystne oznacza to bowiem konieczność prowadzenia procesu adsorpcji wieloetapowo w reaktorach cyklicznych lub w reaktorze przepływowym. Ponadto kinetyka tego procesu w porównaniu z szybkością adsorpcji platyny oraz złota jest znacznie wolniejsza.

Charakter obserwowanych krzywych kinetycznych sugeruje, iż badany proces składa się z co najmniej dwóch etapów. W pierwszym z nich tworzy się wstępna równowaga między jonami Pd(II) a węglem aktywnym, zaś w drugim zachodzi reakcja na powierzchni. Ze względu na niską wartość stałej szybkości dla drugiego (nieodwracalnego) etapu, obserwuje się równowagę w układzie. Schematycznie reakcja ta może być zapisana w następujący sposób:



gdzie:

[AC] – węgiel aktywny

k_1, k_2, k_3 stałe szybkości poszczególnych etapów.

Ponadto stwierdzono, iż właściwy dobór pH oraz stężenia początkowego jonów Cl^- , może znacząco zmienić ten mechanizm. W sytuacji, gdy stężenie jonów wodorowych oraz chlorkowych wynosi zaledwie $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, obserwuje się również formowanie fazy metalicznego palladu na powierzchni węgla aktywnego. Jest to z pewnością związane ze zmianą formy kompleksów występujących w roztworze, a co za tym idzie zmiany potencjału redoks. Z praktycznego punktu widzenia, ta obserwacja nie posiada większego zastosowania,

albowiem na skalę przemysłową praktycznie nie stosuje się procesów selektywnego usuwania jonów chlorkowych celem przesunięcia równowagi w układzie.

W pracy „Kinetic studies of the sorption proces of Pd(II) chloride complex ions from diluted aqua solutions using commercially available activated carbon” [A.2], w szczegółach przedstawiono metodologię badawczą oraz otrzymane wartości stałych szybkości dla wieloetapowego mechanizmu wyżej omówionego procesu. Wiadomym jest, iż na podstawie stałych szybkości reakcji, możliwym jest wyznaczenie stałej równowagi zgodnie z zależnością:

$$K = \frac{V_1}{V_2} \approx \frac{k_1}{k_2} \quad (3)$$

gdzie:

V_1, V_2 szybkości poszczególnych procesów

Na podstawie tak wyznaczonej stałej równowagi, wyznaczono podstawowe parametry termodynamiczne procesu, takie jak energia swobodna Gibbsa oraz zmianę entalpii i zmianę entropii. Badania wykazały, iż wyznaczona wartość zmiany entalpii jest dodatnia co sugeruje, że badany proces jest endotermiczny. Wyznaczona wartość zmiany entropii jest zaś ujemna sugerując, że mamy do czynienia z samoorganizacją układu. Efekt ten jest powszechnie znany i opisywany w literaturze. Przyjmuje się, iż jest to związane z ograniczeniem stopni swobody zaadsorbowanych cząstek na powierzchni węgla aktywnego. Związane z powierzchnią cząstki, nie mogą wykonywać ruchów rotacyjnych ani translacyjnych, co jest manifestowane zmniejszeniem entropii w układzie.

Podsumowanie:

Przedstawione w pracach [A.1]-[A.12] oraz (załącznik Z.1 pozycje P.1 i P.2) wyniki badań, stanowią zarys możliwości odzysku metali szlachetnych tj. Pt, Pd oraz Au z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych. W pracach położony jest szczególny nacisk na analizę mechanizmu procesów zachodzących w badanych układach. Wiedza ta daje możliwości zaprojektowania całego rozwiązania technologicznego dzięki znajomości podstawowych parametrów takich jak energia aktywacji, stała szybkości, rząd reakcji względem poszczególnych reagentów etc.

W pracy wykazano, iż większość z przebadanych reduktorów powoduje formowanie się fazy koloidalnej w układzie. Nanometryczne rozdrobnienie powoduje duże trudności w procesach filtracyjnych i może być przyczyną strat metali.

Warto tu zaznaczyć, iż pojemność adsorpcyjna węgla jest porównywalna lub większa niż powszechnie znanych i wykorzystywanych wymiennicy jonowych. Dla węgla aktywnego Norit ROX 0.8 wyznaczona pojemność adsorpcyjna wynosi 371mg palladu na gram węgla, gdzie dla komercyjnej żywicy jonowymiennej purolite A830 pojemność ta wynosi 356.88 mg/g (Wołowicz A, Hubicki Z, 2012, Ind Eng Chem Res, 51(20)7223-7230), natomiast dla żywicy jonowymiennej lewatit MonoPlus SR-7 wynosi zaledwie 197 mg/g (Wołowicz A, Hubicki Z, 2012, Ind Eng Chem Res, 51(51):16688-16696).

Właściwy dobór sorbentów węglowych umożliwia odzysk śladowych ilości zarówno platyny, palladu jak i złota. Metoda ta jest stosunkowo tania, biorąc pod uwagę cenę jednostkową kilograma żywicy jonowymiennej, a węgla aktywnego. Dla porównania, cena 1kg, węgla aktywnego to około 1PLN, natomiast żywicy, za zależności od producenta oraz właściwości chemicznych około 10 PLN/kg. Ponadto, węgle aktywne są powszechnie produkowane również w Polsce, co dodatkowo posiada ważny wydźwięk ekonomiczny. Dostępne na rynku polskim żywice, są importowane z takich krajów jak Niemcy, Indie, Chiny.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5.1. Informacje ogólne

Jestem absolwentem Wydziału Metali Nieżelaznych (kierunek: Metalurgia) oraz Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Robotyki (kierunek: Mechanika i Budowa Maszyn). Pracę magisterską, pt.: „Kinetyka adsorpcji kompleksów chlorkowych złota(III) na węglu aktywnym” realizowałem pod opieką naukową dr inż. Krzysztofa Paćlowskiego. Wynikiem tej pracy jest publikacja opublikowana w czasopiśmie z tzw. listy JCR (Kinetics of the adsorption of gold(III) chloride complex ions onto activated carbon). Ponadto prezentując te wyniki badań na Sesji Kół Naukowych AGH, otrzymałem I miejsce. Wyniki pracy inżynierskiej, realizowanej na Wydziale Inżynierii Mechanicznej, były również prezentowane na Sesji Kół Naukowych, za które otrzymałem wyróżnienie.

W latach 2009-2014 byłem studentem studiów doktoranckich na Wydziale Metali Nieżelaznych AGH. W tym czasie otrzymałem dwa stypendia finansowane ze środków Unii Europejskiej tj. „Doctus” oraz „Małopolskie Stypendium Doktoranckie”.

Od 2014 roku jestem pracownikiem Wydziału Metali Nieżelaznych AGH. W tym czasie uzyskałem dwa projekty badawcze. Pierwszy finansowany ze środków MNiSW w ramach konkursu Iuventus Plus w latach 2014-2017. Tytuł projektu „Synteza nanocząstek srebra w mikroreaktorze przepływowym w mikrokroplach”. W roku 2017 otrzymałem grant z NCN w ramach konkursu Sonata. Tytuł projektu „Walidacja nowego modelu izoterm adsorpcji, na wybranych przykładach adsorpcji jonów metali z roztworów wodnych”.

Po uzyskaniu stopnia doktora byłem na trzech stażach krajowych. Pierwszy w 2014 - (od 09.07.2014 do 09.08.2014) miesięczny staż w firmie "Tacon Chem sp. z o.o. Następnie (2014.11.16-2015.5.17) - 6 miesięczny staż w ramach projektu pt. "Innowacyjny Transfer", współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach EFS, oraz (2015.04.01-2015.06.30) - 3 miesięczny staż w ramach projektu "Innowacyjność szansą na rozwój małopolskich przedsiębiorstw" realizowany przez Euro – Konsult Sp. z o.o. w ramach Priorytetu VIII Regionalne kadry gospodarki, Działania 8.2 Transfer wiedzy, Podziałania 8.2.1 Wsparcie dla współpracy sfery nauki i przedsiębiorstw Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki. Trzeci staż (zagraniczny) realizowany był w okresie od 01.07.2016-31.07.2016 w Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf w Niemczech (załącznik Z.7). Ponadto, w roku 2017 (wrzesień), prowadziłem badania w dwóch seriach (dwa pobyty jednotygodniowe) w

instytucie Hemholtza, nad zastosowaniem pola magnetycznego w procesach mieszania reagentów w mikroreaktorach przepływowych.

W 2017 otrzymałem Stypendium dla Wybitnych Młodych Naukowców ufundowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

5.2. Działalność naukowo-badawcza i ekspercka

Od wielu lat współpracuję z zespołem prof. Volkera Hessela z Technische Universiteit Eindhoven. Współpraca dotyczy głównie zastosowania mikroreaktorów przepływowych do syntezy nanomateriałów oraz nanokompozytów (wspólna publikacja w Chemical Engineering Journal, 2011). Obecnie trwają prace nad kolejnymi dwoma publikacjami dotyczącymi formowania się mikro kropli w układach dwufazowych, oraz syntezy nanocząstek srebra w mikro kroplach.

Ponadto w ramach projektu „Entwicklung Einer Institutionellen Kooperation Zwischen HZDR und AGH zum Zweck der Wissenschaftlichen Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Erforschung Elektrochemischer Prozesse unter dem Einfluss Magnetischer Felder (ECMAG)” nawiązana została współpraca z dr. Gerd Mutschke z Hemholtz Zentrum Dresden Rossendorf, w zakresie zastosowania mikroreaktorów przepływowych do separacji jonów w silnym polu magnetycznym. Komplementarne obszary wiedzy zespołów badawczych z Krakowa i Dreźnie dają nadzieję na przełom w dziedzinie recyklingu i separacji metali krytycznych (metale ziem rzadkich). Ich rozdział proponowany jest poprzez wykorzystanie różnic we właściwościach fizycznych (podatność magnetyczna). W ramach tej współpracy odbyłem staż w instytucie Hemholtza w Dreźnie na zaproszenie partnera niemieckiego. W trakcie stażu wspólnie z naukowcami z Niemiec badałem wpływ pola magnetycznego na transport jonów w mikroprzepływowych celach pomiarowych zaprojektowanych i wykonanych przeze mnie w Krakowie. W roku 2017 w ramach konkursu Beethoven 2, zespół naukowców Niemieckich reprezentowanych przez prof. Dr. Kerstin Eckert z TU Dresden oraz dr hab. Piotra Żabińskiego prof. AGH WMN otrzymał finansowanie na badania w zakresie „magnetic-field assisted single-step electrodeposition of Co-Fe-Ni nano-structures. Jestem głównym wykonawcą w ramach tego projektu.

Za pośrednictwem dr Mutschke oraz dr hab. Żabińskiego liderów partnerskich grup badawczych w projekcie ECMAG nawiązałem współpracę z dr Andrea Cristofolini z University of Bologna. Zajmuje się on oddziaływań silnych pól elektromagnetycznych na jony metali przejściowych – badania prowadzone we Włoszech bazują na symulacjach

komputerowych ruchu cząstek i jonów w niehomogenicznym polu magnetycznym. W efekcie tej współpracy powstały już dwie publikacje (załącznik **Z.1 pozycje 19 oraz 20**).

Działalność naukową na polu międzynarodowym rozwijam również w ramach współpracy na styku partnerstwa uczelni z przemysłem. Biorę aktywny udział jako główny wykonawca zadania w projekcie sponsorowanym przez KIC Innoenergy z Eindhoven w Holandii. Ze uwagi na doskonałą znajomość problematyki kinetyki reakcji chemicznych w ramach tego projektu współpracuje z partnerami przemysłowymi z Francji (ATMOSTAT Francja, Paryż) oraz wiodącymi ośrodkami naukowo-badawczymi - CEA (Francja, Grenoble). Wspólnie z partnerami przemysłowymi z Polski (Tauron Wytwarzanie S.A., Rafako S.A.) i Francji prowadzimy prace zmierzające do komercjalizacji procesu konwersji CO₂ do syntetycznego metanu w wyniku reakcji katalitycznej redukcji dwutlenku węgla. Prace są zaawansowane, a w 2017 roku uruchomiona zostanie pierwsza w Polsce instalacja pilotowa na terenie Elektrowni w Łaziskach. Wyniki tych prac, nie mogą być publikowane ze względu na toczącą się procedurę przygotowania odpowiednich zgłoszeń patentowych.

Od wielu lat współpracuję z Mennicą Metale Szlachetne (Radzymin), w zakresie minimalizacji strat metali szlachetnych w procesach ich recyklingu z zużytych siatek katalitycznych. Badania te są udokumentowane licznymi publikacjami i sześcioma zgłoszeniami patentowymi, które dotyczą właśnie odzysku i separacji metali szlachetnych. Problem jest bardzo istotny głównie ze względu na fakt, iż generowane ścieki zawierające śladowe ilości związków metali szlachetnych wykazują silne właściwości toksyczne w tym także mutagenne. Eliminacja emisji tych związków, pozwoli z jednej strony na obniżenie zagrożeń dla środowiska, z drugiej zaś strony pozwoli na podniesienie efektywności ekonomicznej prowadzonej działalności.

Ponadto w roku 2017, rozpocząłem współpracę z firmą PKN Orlen S.A. w zakresie przetwórstwa odpadów powstających w procesach przetwórstwa ropy naftowej. Efektem tej współpracy jest obecnie realizowane zlecenie badawcze mające na celu określenie możliwości odzysku wanadu i kobaltu z lotnych popiołów powstających w wyniku spalania ciężkich olejów opałowych. Drugim obecnie analizowanym przeze mnie i moich kolegów zagadnieniem jest odzysk katalizatorów na bazie kobaltu i manganu z materiałów odpadowych.

Współpracuję również z krajowymi ośrodkami badawczymi w tym z Uniwersytetem Jagiellońskim w zakresie toksyczności nanomateriałów (załącznik **Z.1 pozycje 7, 29 i 43**),

Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie w zakresie właściwości fizykochemicznych nowych nanokompozytów (załącznik **Z.1 pozycje 1, 2, 12, 13, 17, 25 i 36**), Instytutem Chemicznej Przeróbki Węgla w zakresie recyklingu metali z popiołów, oraz Politechniką Rzeszowską w zakresie fotokatalizy oraz fotoelektrochemii półprzewodników (załącznik **Z.1 pozycje 15, 34**).

Reasumując, do chwili obecnej jestem współautorem i autorem 52 prac naukowych z listy MNiSW, z czego 37 z spośród tych prac należy do czasopism z listy JCR.

Dane dotyczące liczby cytowani, indeks Hirscha oraz sumaryczny Impact Factor publikacji zestawiono w tabeli 2:

Tabela 2 Wskaźniki bibliometryczne.

Dane na dzień: 04.01.2018			
	Scopus	Web of Science	
Liczba cytowani	250	239	
1. cyt. Bez autocytowań	165	156	
Indeks Hirscha	11	11	
	Przed uzyskaniem stopnia doktora	Po uzyskaniu stopnia doktora	razem
Liczba publikacji	19	30	49
Sumaryczny IF	23.871	42.54	66.411
Sumaryczna punktacja MNiSW	424	693	1117

W tabeli 4 przedstawiono, wykaz projektów oraz prac badawczych realizowanych przeze mnie w okresie po uzyskaniu stopnia doktora.

Tabela 3 Wykaz projektów oraz prac badawczych realizowanych po uzyskaniu stopnia doktora

Lp.	Numer projektu	Tytuł projektu	Kierownik/ Wykonawca	Nazwa programu i źródło finansowania
1.	UMO-2016/23/D/ST8/00668	Walidacja nowego modelu izotermi adsorpcji, na wybranych przykładach adsorpcji jonów metali z	Kierownik	NCN

		roztworów wodnych.		
2.	IP2014051773	Synteza nanocząstek srebra w mikroreaktorze przepływowym w mikrokroplach	Kierownik	Iuventus Plus, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
3.	Prace wdrożeniowe/2015	Tor pomiarowy do ciągłego monitoringu stężenia jonów Cu(II) w silnie kwaśnych roztworach siarczanu(IV) miedzi(II) w procesie produkcji pięciowodnego siarczanu(IV) miedzi(II) (wdrożenie objęte zgłoszeniem patentowym nr P. 414142)	Kierownik	Tacon Sp. z o.o. ul. Domagały 9, 30-741 Kraków
4.	05.05.180.822/15 - prace badawcze zlecone	Obliczanie efektu energetycznego reakcji chemicznych materiału wieloskładnikowego	Kierownik	AMK Kraków S.A; AL.Jana Pawła II 41; 31-864 Kraków; NIP: 6760056469; REGON:008073079
5.	05.05.180.830/15 - prace badawcze zlecone	Określenie warunków syntezy tlenku niklu (II) z kwaśnych roztworów siarczanowych	Kierownik	Tacon Sp. z o.o Domagały 9; 30-741 Kraków; NIP:6793029414; REGON: 121164535
6.	KIC30_2014_IP108_CO2_SNG	CO2 methanation system for electricity storage through SNG production	Wykonawca	KIC InnnoEnergy SE
7.	ECMAG Kick-Off	Auf- und Ausbau gemeinsamer Forschungsstrukturen in Europa	Wykonawca	des Bundesministeriums für Bildung und Forschung, Niemcy
8.	11.11.180.654-statut AGH/WMN/KFIMMN	Chemiczna modyfikacja struktur węglowych celem uzyskania hybrydowych materiałów funkcjonalnych na bazie węgla i rodu.	Kierownik zadania	Finansowanie Działalności Statutowej, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
9.	POIG.01.01.02-00-015/09	Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania	Wykonawca	Projekt realizowany w ramach Programu Innowacyjna Gospodarka, lata 2007-2013, Priorytet 1 Badania i Rozwój Nowoczesnych Technologii, Działanie 1.1 Wsparcie badań naukowych dla budowy

				gospodarki opartej na wiedzy, Poddziałanie 1.1.2 Strategiczne programy badań naukowych i prac rozwojowych
10.	UMO-2014/15/B/ST8/01528	Rozdział jonów pierwiastków krytycznych w jednorodnym i niejednorodnym polu magnetycznym	Wykonawca	NCN, OPUS 15
11.	05.05.180.831/15 - prace badawcze zlecone	Opracowanie metody pomiaru stężenia par kwasu siarkowego w powietrzu	Wykonawca	Tacon Sp. z o.o Domagały 9; 30-741 Kraków; NIP:6793029414; REGON: 121164535
12.	K2/IN2/18/181960/NCBR/13	Opracowanie metody odzysku metali ze złomu elektronicznego	Wykonawca	Innotech; Narodowe Centrum Badań i Rozwoju
13.	5.5.694.022 - prace badawcze zlecone	Wykonanie koncepcji zagospodarowania popiołów powstających w trakcie spalania ciężkiego oleju opałowego w Elektrociepłowni Polskiego Koncernu Naftowego Orlen S.A. w Płocku w celu wyodrębnienia związków chemicznych o potencjale handlowym	Wykonawca	Projekt Naukowo-Badawczy, Polski Koncern Naftowy ORLEN S.A. w Płocku

Od 2013 roku do chwili obecnej byłem recenzentem 18 publikacji z grupy czasopism JCR. Wśród nich należy wymienić takie tytuły jak Nanoscale, Hydrometalurgy, Chemical Engineering Journal.

5.3. Działalność organizacyjna

Byłem współorganizatorem konferencji 11 International Symposium on Electrochemical Reactivity of Metastable Materials, „Chemistry for Materials Science”, która odbyła się na Wydziale Metali Nieżelaznych, AGH w 2012.

Od roku 2010 jestem uczestnikiem i współorganizatorem Festiwalu Nauki w Krakowie z ramienia Wydziału Metali Nieżelaznych (załącznik **Z.5 A-H**). Od roku 2014 jestem organizatorem Małopolskiej Nocy Naukowców na Wydziale Metali Nieżelaznych (załącznik **Z.6**). Dodatkowo, w latach 2013, 2015, organizowałem pokazy chemiczne dla

dzieci zarówno na terenie Uczelni, jak i w placówkach zapraszających. Celem tych pokazów było rozbudzenie ciekawości i chęci poznawania otaczającego nas świata wykraczające poza ramy programu szkolnego. Realizowane było to poprzez pokazanie i przybliżenie sposobów badania otoczenia na drodze obserwacji i prostych eksperymentów chemicznych bazujących na środkach chemicznych spotykanych powszechnie w każdym domu (ocet, kwasek cytrynowy, proszek do pieczenia). Dalekosiężnym celem tych działań jest zachęcenie młodzieży do podejmowania studiów technicznych w przyszłości.

Za działalność organizacyjną i upowszechnianie nauki, otrzymałem w 2017 roku Nagrodę Rektora AGH [załącznik **Z.2**].

5.4. Działalność dydaktyczna

W trakcie pracy na Wydziale Metali Nieżelaznych, AGH, prowadziłem zajęcia laboratoryjne, ćwiczeniowe, projekty oraz wykłady z kilkunastu przedmiotów. Między innymi z: transportu masy i ciepła, mechaniki płynów, chemii ogólnej, informatyki, technologii informatycznych, hydrometallurgical methods for transition metals, nanomaterials and nanocomposites. W przypadku tego ostatniego przedmiotu, jestem autorem zarówno sylabusu z zakresu wykładów jak i również ćwiczeń laboratoryjnych. Byłem autorem i współautorem, materiałów i opracowań dydaktycznych dla studentów (instrukcje ćwiczeń laboratoryjnych) oraz stanowisk badawczych.

Byłem promotorem pięciu prac magisterskich oraz sześciu prac inżynierskich (załącznik **Z.3**). Obecnie jestem promotorem pomocniczym rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Kołczyk. Tematem rozprawy doktorskiej jest „Analiza transportu jonów metali ziem rzadkich w niejednorodnym polu magnetycznym”. Przewód doktorski został otwarty na Wydziale Metali Nieżelaznych AGH w dniu 29.11.2016.



Dr inż. Marek Wojnicki