

ZAŁĄCZNIK NR 2

**Politechnika Częstochowska
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów**

AUTOREFERAT

dr Beata Pośpiech

Częstochowa 2015

1. Imię i nazwisko: Beata Pośpiech

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

- **2000** – magister, Wyższa Szkoła Pedagogiczna (obecnie Akademia im. J. Długosza) w Częstochowie, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, kierunek studiów: chemia
- **2005** – doktor nauk technicznych w zakresie metalurgii, Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej (obecnie Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów).
 - Tytuł rozprawy doktorskiej: *Selektywne wydzielanie metali z roztworów po chlorkowym ługowaniu polimetalicznych koncentracji oceanicznych metodami ekstrakcyjnymi i membranowymi.*
 - Promotor: prof. dr hab. inż. Władysław Walkowiak, Politechnika Wrocławska.
 - Recenzenci: prof. dr hab. Lidia Burzyńska, Akademia Górniczo-Hutnicza; prof. dr hab. Maciej Wiśniewski, Politechnika Poznańska.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- **2001-2005** – asystent, Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Katedra Chemii
- **2005-2008** – starszy wykładowca, Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Katedra Chemii
- **2008** – obecnie – adiunkt, Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej (obecnie Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów), Katedra Chemii.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dn. 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm.), zaprezentowane w autoreferacie

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

Cykl 10 publikacji naukowych:

„Procesy transportowo-separacyjne jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych przy zastosowaniu związków fosforoorganicznych, aminowych oraz cieczy jonowych”

b) Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego* (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, nazwa czasopisma, rok wydania, nazwa wydawnictwa)

- [H1] **Beata Pospiech**: Separation of silver(I) and copper(II) from aqueous solutions by transport through polymer inclusion membranes with Cyanex 471X. *Separation Science and Technology* 47 (2012) 1413-1419. **IF₂₀₁₂=1,164**
- [H2] **Beata Pospiech**: Hydrometallurgical recovery of cobalt(II) from acidic chloride solutions by transport through polymer inclusion membranes, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 49 (2013) 641-649. **IF₂₀₁₃=0,862**
- [H3] **Beata Pospiech**: Synergistic solvent extraction and transport of Zn(II) and Cu(II) across polymer inclusion membranes with a mixture of TOPO and Aliquat 336, *Separation Science and Technology* 49 (2014) 1706-1712. **IF₂₀₁₄=1,171**
- [H4] **Beata Pospiech**: Selective recovery of cobalt(II) towards lithium(I) from chloride media by transport across polymer inclusion membrane with triisooctylamine, *Polish Journal of Chemical Technology* 16 (2014) 15-20. **IF₂₀₁₄=0,536**
- [H5] **Beata Pospiech**: Studies on extraction and permeation of cadmium(II) using Cyphos IL 104 as selective extractant and ion carrier, *Hydrometallurgy* 154 (2015) 88-94. **IF₂₀₁₄=2,224**
- [H6] **Beata Pospiech**: Highly efficient facilitated membrane transport of palladium(II) ions from hydrochloric acid solutions through plasticizer membranes with Cyanex 471X, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 51 (2015) 281-291. **IF₂₀₁₅=0,926**
- [H7] **Beata Pospiech, Alexandre Chagnes**: Highly selective solvent extraction of Zn(II) and Cu(II) from acidic aqueous chloride solutions with mixture of Cyanex 272 and Aliquat 336, *Separation Science and Technology* 50 (2015) 1302-1309. **IF₂₀₁₄=1,71**
- [H8] **Beata Pospiech**: Application of phosphonium ionic liquids as ion carriers in polymer inclusion membranes (PIMs) for separation of cadmium(II) and copper(II) from aqueous solutions, *Journal of Solution Chemistry* 44 (2015) 2431-2447. **IF₂₀₁₅=1,177**
- [H9] **Beata Pospiech**: Separation of cadmium(II), cobalt(II) and nickel(II) by transport through polymer inclusion membranes with phosphonium ionic liquid as ion carrier *Archives of Metallurgy and Materials* 60 (2015) DOI: 10.1515/amm-2015-0468- POSPIECH. **IF₂₀₁₄=0,763**
- [H10] **Beata Pospiech**: Synergistic solvent extraction of Co(II) and Li(I) from aqueous chloride solutions with mixture of Cyanex 272 and TBP, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 52 (2016) 353-364. **IF₂₀₁₅=0,926**

*[H] – Symbolem [H] oznaczono publikacje z cyklu, wskazanego jako osiągnięcie naukowe

c) Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wprowadzenie

Przedmiotem moich zainteresowań naukowo-badawczych są ekstrakcyjne i membranowe procesy separacji jonów metali z roztworów wodnych. Kluczowym celem przeprowadzanych przeze mnie badań w zakresie hydrometalurgicznych metod selektywnego wydzielania metali jest zaprojektowanie układów ekstrakcyjno-membranowych pozwalających w sposób efektywny rozdzielać jony metali z ich mieszanin oraz doskonalić procesy separacji pod względem ich selektywności.

Skład chemiczny roztworów wodnych, z których pozyskiwane są metale jest zwykle bardzo zróżnicowany, a zawartość poszczególnych składników użytecznych w roztworze, koszty procesu, a także jakość wydzielonego produktu determinuje wybór optymalnej metody odzyskiwania metali z różnych źródeł [1-4]. Proces separacji to bardzo istotny etap w hydrometalurgicznych technologiach wytwarzania metali nieżelaznych warunkujący otrzymanie produktu końcowego o odpowiedniej czystości [5, 6]. Rozwojowi procesów hydrometalurgicznych sprzyja wzrastające zapotrzebowanie na metale oraz pojawiająca się konieczność przetwarzania coraz uboższych rud oraz surowców wtórnych [7-10]. Ważnym źródłem wielu cennych metali mogą być nie tylko roztwory uzyskiwane w wyniku ługowania materiałów metalicznych, ale także roztwory odpadowe powstające jako efekt uboczny procesów przemysłowych. Podejmowanie badań prowadzących do kompleksowego wykorzystania ubocznych produktów procesów technologicznych jest korzystne, zarówno ze względów ekologicznych, jak i ekonomicznych [11-13]. W celu otrzymania produktu końcowego w postaci metalu o wysokiej czystości konieczne jest przeprowadzenie skutecznego procesu separacji jonów metali [5]. Biorąc pod uwagę konieczność selektywnego wydzielania jonów metali z roztworów o bardzo zróżnicowanym składzie, pojawia się potrzeba dalszego doskonalenia procesów separacji pod względem ich efektywności i selektywności.

Spośród wielu znanych fizykochemicznych metod separacji jonów metali z roztworów wodnych szczególne miejsce zajmują techniki ekstrakcyjne i membranowe, które umożliwiają odzysk metali z rozcieńczonych roztworów wodnych, charakteryzujących się ich niską zawartością. Proces ekstrakcji ciecz-ciecz posiada ugruntowaną pozycję jako klasyczna metoda separacji, wydzielania i zateżania jonów metali z roztworów i należy do nadal rozwijających się technik rozdzielczych [H3, H5, H7, H10]. Obecnie moje prace badawcze

ukierunkowane są na poszukiwanie związków organicznych, które posiadałyby wysokie właściwości separacyjne i które można byłoby także zastosować w roli przenośników jonów metali w procesach transportu membranowego.

Szansą na zwiększenie selektywności i wydajności procesów rozdzielania jonów metali jest także stosowanie mieszanin już znanych ekstrahentów. Czynniki synergetyczne, tzw. modyfikator, występujący obok właściwego ekstrahenta może w zróżnicowany sposób wpływać na ekstrakcję jonów poszczególnych metali występujących w fazie wodnej, wpływając tym samym na selektywność ich rozdziału [H3, H7, H10].

Ostatnio szczególnym zainteresowaniem naukowców na całym świecie cieszą się procesy wykorzystujące ciekłe membrany, a w szczególności procesy transportu przez polimerowe membrany inkluzyjne (ang. *Polymer Inclusion Membranes, PIM*). Obecnie membrany te nie są jeszcze stosowane w skali przemysłowej, ale najnowsze wyniki badań wskazują, że mają one szansę stać się technologią alternatywną w stosunku do innych klasycznych metod separacji jonów metali [5, 6, 9, 10, 13-19]. Procesy membranowe należą do dynamicznie rozwijających się metod separacji jonów metali z roztworów wodnych, a ich intensywny rozwój związany jest z syntezą nowych i skutecznych związków organicznych, pełniących rolę przenośników jonów metali.

Polimerowe membrany inkluzyjne to membrany ciekłe wyróżniające się znaczną trwałością, odpornością chemiczną, jak również wytrzymałością mechaniczną i stabilnością działania [14-16]. Są one formowane metodą wylewania roztworu stanowiącego mieszaninę polimeru, plastyfikatora i przenośnika [14, 15]. Istotną cechą polimerowych membran inkluzyjnych jest możliwość modyfikacji ich składu. Jest to bardzo ważne, gdyż dzięki temu można wpływać na efektywność i selektywność separacji jonów metali, dokonując syntezy membrany przy zastosowaniu optymalnego składu uwzględniającego warunki procesowe. Właściwości transportowo-separacyjne, jak również wydajność i selektywność prowadzonej pertracji zależą nie tylko od składu membrany, ale także od szeregu innych czynników, takich jak: skład wodnej fazy zasilającej i odbierającej. Ustalenie optymalnych warunków procesu wymaga wnikliwych badań doświadczalnych w zakresie poprawy efektywności i selektywności procesów transportu jonów metali. Modyfikacja składu polimerowych membran inkluzyjnych jest realną szansą na zwiększenie możliwości ich potencjalnych zastosowań w przyszłości. W tym celu konieczne są badania ukierunkowane na zastosowanie skutecznych przenośników jonowych, które zapewnią odpowiednią selektywność procesu.

Ostatnio obserwuje się wzrastające zainteresowanie możliwością zastosowania cieczy jonowych (*ang.: Ionic Liquids, ILs*) w procesach separacyjnych, zarówno w charakterze ekstrahentów, jak również w roli przenośników jonów metali. Ciecze jonowe są zaliczane do substancji przyjaznych dla środowiska naturalnego ze względu na wyjątkowo niską prężność par, stabilność termiczną, chemiczną i niepalność [16]. Modyfikacja budowy kationu i możliwość wyboru anionu w cieczach jonowych umożliwia syntezę wielu pochodnych, wykazujących pożądane właściwości fizykochemiczne, a w szczególności odpowiednie właściwości hydrofilowo-lipofilowe, które są ważnym kryterium wyboru odpowiednich przenośników jonów. Zastąpienie tradycyjnych ekstrahentów ekologicznymi i przyjaznymi dla środowiska cieczami jonowymi w roli selektywnych przenośników jonów lub modyfikatorów jest szansą na zwiększenie perspektyw zastosowania procesów transportu przez membrany na szerszą skalę.

Niezbędne są również badania nad optymalizacją procesów membranowych prowadzące do podwyższenia efektywności transportu. Możliwe jest wykorzystanie w tym celu klasycznej ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Jest to znana i skuteczna metoda rozdzielania jonów metali z roztworów wodnych. Jej zastosowanie pozwala na charakterystykę zdolności kompleksotwórczych ekstrahenta, który następnie może być zastosowany w roli przenośnika jonowego do syntezy PIM. Podejmowane przeze mnie badania ekstrakcyjne pozwalają w sposób komplementarny uzupełniać wyniki badań uzyskane przy zastosowaniu procesów membranowych, a dotychczasowe wyniki badań potwierdzają, że zastosowanie ekstrakcyjnych i membranowych procesów separacji może być korzystne z wielu względów.

Cel naukowy badań

Celem naukowym przeprowadzonych przeze mnie badań było określenie zdolności separacyjno-transportowych oraz możliwości zastosowania wybranych substancji chemicznych z grupy związków fosforoorganicznych, aminowych oraz cieczy jonowych w roli selektywnych przenośników wybranych jonów metali nieżelaznych. Kluczowym celem podejmowanych przeze mnie badań była charakterystyka wzajemnych zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi związków amfifilowych stosowanych w roli przenośników jonowych/ekstrahentów a mechanizmem i kinetyką procesów transportowych. Badania te obejmowały analizę właściwości kompleksujących przenośników w stosunku do wybranych jonów metali, obecnych w roztworach wodnych o zróżnicowanym składzie

chemicznym. Znajomość wzajemnych zależności pozwala na prawidłowy dobór związków organicznych do syntezy PIM, co uwarunkowane jest ich wysoką skutecznością w selektywnym wydzielaniu jonów metali w danym układzie. Należy podkreślić, że istnieje potrzeba dogłębnej analizy zjawisk fizykochemicznych zachodzących podczas procesu rozdzielania jonów metali z roztworów wodnych w różnych układach fizykochemicznych w celu ustalenia optymalnych warunków procesowych, zapewniających wysoką selektywność i efektywność procesu separacji.

Zastosowane związki wykazują zróżnicowane właściwości fizykochemiczne. Dlatego też istotnym celem moich badań była charakterystyka czynników determinujących właściwości transportowo-separacyjne polimerowych membran inkluzyjnych, takich jak: rodzaj i stężenie przenośnika, rodzaj i stężenie plastyfikatora, pH wodnej fazy zasilającej, jej skład chemiczny oraz rodzaj wodnej fazy odbierającej.

Szczególną uwagę poświęcono ocenie właściwości transportowo-separacyjnych fosfoniowych cieczy jonowych zastosowanych w roli zarówno w roli ekstrahentów, jak i przenośników jonowych oraz wyjaśnienie mechanizmu reakcji chemicznych zachodzących na granicach międzyfazowych, determinujących szybkość procesu przenoszenia jonów metali z roztworów wodnych. Ważnym celem badań była również kompleksowa ocena możliwości ich zastosowania, zarówno w roli ekstrahentów, jak i przenośników jonowych w procesach selektywnego wydzielania wybranych jonów metali nieżelaznych.

Omówienie wyników badań

Ważną grupą organicznych związków chemicznych stosowanych w roli czynników kompleksujących do wydzielania i separacji jonów metali z roztworów wodnych są *związki fosforoorganiczne*. Należą do nich pochodne kwasu fosforowego, kwasy fosfonowe i fosfinowe. Klasyfikacja ekstrahentów/przenośników jonowych związana jest ściśle z ich właściwościami i charakterem oddziaływań z jonami metali. Są to tzw. związki amfifilowe, które posiadają w swojej cząsteczce alkilowe ugrupowanie hydrofobowe oraz funkcyjne grupy hydrofilowe [20]. Dzięki takiej budowie wykazują one zdolność adsorpcji na granicach międzyfazowych, a to umożliwia im kompleksowanie jonów metali w fazie wodnej, w wyniku czego powstają hydrofobowe kompleksy metal-przenośnik. W badanych przeze mnie układach ekstrakcyjnych i membranowych spośród związków fosforoorganicznych w roli selektywnych ekstrahentów/przenośników jonowych oraz modyfikatorów zastosowano:

- siarczek tri(izobutylo)fosfiny (Cyanex 471X) [H1],
- kwas di(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowy (Cyanex 272) [H7, H10],
- kwas di(2,4,4-trimetylopentylo)ditiofosfinowy (Cyanex 301) [H2],
- fosforan tributylu (TBP) [H10],
- tlenek trioktylofosfiny (TOPO) [H3].

Procesy transportowo-ekstrakcyjne przy zastosowaniu komercyjnych ekstrahentów fosforoorganicznych były przedmiotem badań wielu autorów [21-34], aczkolwiek większość tych prac dotyczy wydzielania i separacji jonów metali z roztworów siarczanowych(VI), a tylko nieliczne odnoszą się do procesów selektywnego wydzielania jonów metali w układach chlorkowych. W związku z powyższym podjęto systematyczne badania mające na celu charakterystykę ich zdolności kompleksujących w procesach ekstrakcyjnych i membranowych w układach prostych – zawierających jeden ekstrahent lub złożonych z dwóch ekstrahentów w procesach separacji jonów Co(II) i Li(I) [H2, H10] oraz Zn(II) i Cu(II) z roztworów chlorkowych [H3, H7].

Baza surowcowa, zarówno kobaltu, jak i litu jest bardzo ograniczona, a metale te dzięki swoim cennym właściwościom fizykochemicznym znalazły szereg zastosowań, m.in. do produkcji ogniw litowo-jonowych [H2, H10]. Dlatego też recykling materiałów odpadowych zawierających lit i kobalt może stanowić jedno z istotnych źródeł ich pozyskiwania [4, 11, 34-37], a ustalenie warunków selektywnego wydzielania jonów tych metali z roztworów wodnych stanowi jeden z kluczowych etapów ich wytwarzania w procesach hydrometalurgicznych.

Do badań selektywnego wydzielania jonów Co(II) i Li(I) z wodnych roztworów chlorkowych zastosowano ekstrahenty kationowymienne, tj. Cyanex 301 [H2] i Cyanex 272 [H10], solwatuujące, tj. TBP [H10], a także ich mieszaniny [H10]. W wyniku reakcji kwasów fosfinowych z jonami metali odłączany jest proton, stąd kwasowość fazy wodnej jest istotnym czynnikiem wpływającym na wydajność i selektywność ekstrakcji przy ich zastosowaniu. Związki te wykazują doskonałe właściwości ekstrakcyjne w stosunku do jonów wielu metali, dlatego też istotne było opracowanie warunków procesowych zapewniających wysoką selektywność rozdzielania jonów Co(II) względem jonów Li(I). W celu zwiększenia efektywności i selektywności ekstrakcyjnego procesu wydzielania jonów metali z roztworów wodnych stosowane są mieszaniny reagentów, tzw. *mieszaniny synergetyczne*. W wyniku ich zastosowania w układzie ekstrakcyjnym możemy obserwować zwiększenie lub obniżenie

wydajności ekstrakcji jonów metali w stosunku do ekstrakcji w układach prostych wskutek wzajemnych oddziaływań między ekstrahentami [38-42]. Efektem tych oddziaływań jest powstawanie bardziej hydrofobowych kompleksów z jonami metalu. Korzystną cechą zastosowania tego typu mieszanin binarnych jest możliwość uzyskania większej selektywności procesu przy zastosowaniu znanych i dostępnych ekstrahentów komercyjnych, bez konieczności poszukiwania i syntezy nowych związków, których cena mogłaby znacząco ograniczać możliwości ich zastosowania w skali przemysłowej.

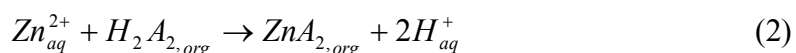
Dla separacji jonów Co(II) i Li(I) z roztworów chlorkowych porównano efekty ekstrakcji uzyskane za pomocą pojedynczych ekstrahentów, tj. Cyanex 272 oraz TBP, jak i za pomocą ich mieszaniny, zawierającej różne stężenia poszczególnych związków [H10]. W wyniku tych badań uwzględniających kwasowość roztworów ustalono, że jony Co(II) są skutecznie wydzielane za pomocą mieszaniny synergetycznej zawierającej 0,1 M Cyanex 272 i 0,05 M TBP w kerozynie. Ze wzrostem równowagowego pH fazy wodnej w zakresie od 3,5 do 5,8 obserwowano znaczny wzrost wydajności ekstrakcji Co(II) przy zastosowaniu mieszaniny zawierającej 0,1 M Cyanex 272 i 0,05 M TBP w kerozynie. Wydajność ekstrakcji jonów Co(II) była zdecydowanie wyższa w porównaniu z wynikami uzyskanymi za pomocą pojedynczych ekstrahentów, tj. 0,1 M Cyanex 272 lub 0,05 M TBP. Jednocześnie, współczynnik selektywności wydzielania jonów Co(II) względem Li(I) ($S_{Co/Li}$) uzyskany przy zastosowaniu mieszaniny ekstrahentów był znacznie wyższy w porównaniu z wartościami, które uzyskano przy użyciu 0,1 M Cyanex 272 lub 0,05 M TBP. Ponadto, przy zastosowaniu mieszaniny ekstrahentów zaobserwowano ujemny efekt synergetyczny w stosunku do jonów Li(I), co w znaczącym stopniu wpłynęło na podwyższenie selektywności tego procesu. Wyjaśnienia efektów synergetycznych zaobserwowanych w badanych układach ekstrakcyjnych można dokonać w oparciu o założenie, że ligandy chlorkowe tworzą z jonami metalu odpowiednie kompleksy, w których kobalt(II) dysponuje jeszcze wolnymi miejscami koordynacyjnymi, co umożliwia przyłączenie kationowymiennego ekstrahenta (Cyanex 272) oraz obojętnych cząsteczek ekstrahenta solwatacyjnego, tj. TBP. W ten sposób może powstać koordynacyjnie nasycony lipofilowy kompleks w formie adduktu CoACIS, w którym A⁻ – oznacza anion organicznego kwasu, tj. Cyanex 272, Cl⁻ – jon chlorkowy, a S – cząsteczkę ekstrahenta solwatacyjnego, tj. TBP. Tworzenie hydrofobowych kompleksów kobaltu(II) z ligandami obecnymi w układzie ekstrakcyjnym jest w rzeczywistości procesem bardzo złożonym i wieloetapowym, który w uproszczeniu można zapisać w postaci następującego równania reakcji [H10]:



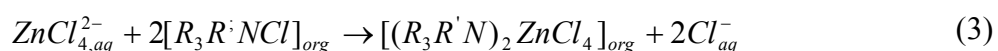
Obecność modyfikatora w postaci TBP, który zawiera w swoim składzie fosforylowy atom tlenu posiadający dwie wolne pary elektronowe ułatwia proces ekstrakcji jonów Co(II). W układzie tym, dzięki addycji obojętnych cząsteczek TBP do powstałego wcześniej kompleksu, powstaje hydrofobowy addukt. Umożliwia to ekstrakcję Co(II) do fazy organicznej.

Kolejną rozdzielaną parą metali nieżelaznych za pomocą mieszanin synergetycznych były jony cynku(II) i miedzi(II) [H3, H7]. Źródłem tych metali mogą być zarówno roztwory powstałe podczas trawienia wyrobów mosiężnych, zawierających miedź i cynk, jak również roztwory powstałe w wyniku hydrometalurgicznych procesów recyklingu materiałów zawierających stopy miedzi i cynku, stosowane w przemyśle motoryzacyjnym i maszynowym. Do separacji jonów Zn(II) i Cu(II) użyto dwóch mieszanin synergetycznych, tj. Cyanex 272 i Aliquat 336 [H7] oraz TOPO i Aliquat 336 w kerozynie [H3]. W literaturze nie opisano dotychczas efektów ekstrakcji tej pary metali za pomocą wymienionych mieszanin, mimo tego, iż liczną grupę ekstrahentów złożonych stosowanych do wydzielania jonów metali nieżelaznych w układach synergetycznych stanowiły mieszaniny ekstrahentów kwasowych i zasadowych w rozpuszczalnikach organicznych [44].

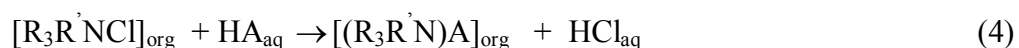
W pierwszym układzie synergetycznym zaobserwowano, że jony Zn(II) są efektywnie wydzielane za pomocą mieszaniny synergetycznej zawierającej 0,1 M Cyanex 272 i 0,06 M Aliquat 336. Ze wzrostem równowagowego pH fazy wodnej od 0,5 do 3,8 obserwuje się wzrost wydajności ekstrakcji metali w układzie prostym za pomocą 0,1 M Cyanex 272 w kerozynie. Jest to ekstrahent kationowymienny, a związku z tym wydajność ekstrakcji jonów metali jest silnie uzależniona od pH fazy wodnej. Wynika to z mechanizmu reakcji, który przedstawia następujące równanie reakcji [H7]:



Drugi zastosowany ekstrahent, tj. Aliquat 336, będący czwartorzędową solą amoniową, należy do ekstrahentów zasadowych. Mechanizm reakcji anionów metali za pomocą Aliquat 336 jest podobny do mechanizmu tworzenia kompleksów przez aminy i polega na tworzeniu pary jonowej z anionowymi chlorkowymi kompleksami jonów metali, takimi jak na przykład $ZnCl_4^{2-}$, według równania [H7]:



W układzie ekstrakcyjnym zastosowałam mieszaninę zawierającą Cyanex 272 i Aliquat 336 w celu zbadania efektów synergetycznych w procesie selektywnego wydzielania jonów Zn(II) i Cu(II) z wodnych roztworów chlorkowych zależnie od pH fazy wodnej, jak również od stężenia jonów chlorkowych w roztworze. W wyniku badań stwierdziłam, że zastosowanie mieszaniny ekstrahentów tj. 0,1 M Cyanex 272 i 0,06 M Aliquat 336 w kerozynie umożliwia uzyskanie wyższej wydajności ekstrakcji jonów Zn(II) przy znacznie niższych wartościach pH, w porównaniu z procesem ekstrakcji za pomocą 0,1 M Cyanex 272 w kerozynie. W związku z tym, że jednocześnie nie zaobserwowano istotnego wpływu zastosowania mieszaniny ekstrahentów na zwiększenie wydajności ekstrakcji jonów Cu(II) w funkcji pH – również uzyskany współczynnik selektywności Zn(II) względem Cu(II) ($S_{Zn/Cu}$) w układzie złożonym był znacznie wyższy, w porównaniu z wartościami uzyskanymi przy użyciu pojedynczych ekstrahentów, tj. 0,1 M Cyanex 272 lub 0,06 M Aliquat 336. W badanym układzie ekstrakcyjnym, Aliquat 336 może tworzyć parę jonową z Cyanex 272, podobnie, jak w przypadku Cyanex 272 i cieczy jonowej Cyphos IL 101 (chlorek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy), która podobnie jak Aliquat 336 jest również ekstrahentem anionowym [45, 46]. Mechanizm tej reakcji można przedstawić za pomocą następującego równania [H7]:



gdzie: R – łańcuch alifatyczny, R' – grupa metylowa, HA – Cyanex 272

W wyniku wzajemnych oddziaływań, właściwości ekstrakcyjne badanego układu złożonego uległy modyfikacji, co w konsekwencji umożliwiło znaczne zwiększenie wydajności procesu ekstrakcyjnego jonów Zn(II). Drugim korzystnym zjawiskiem w tym układzie był zaobserwowany ujemny efekt synergetyczny w stosunku do jonów Cu(II), co spowodowało jednocześnie zdecydowany wzrost selektywności tego procesu [H7]. Uzyskane wartości współczynników selektywności w układach prostych za pomocą indywidualnych ekstrahentów – Cyanex 272 lub Aliquat 336 są znacznie niższe w porównaniu z wartościami uzyskanymi za pomocą ich mieszaniny. Prowadząc badania ekstrakcyjne za pomocą 0,06 M Aliquat 336 i mieszaniny ekstrahentów, tj. 0,1 M Cyanex 272 i 0,06 M Aliquat 336 zależnie od stężenia jonów chlorkowych w roztworze wodnym w zakresie stężeń od 0,1 do 2 mol·dm⁻³, zaobserwowano, że współczynnik selektywności $S_{Zn/Cu}$ uzyskany za pomocą Aliquat 336 był znacznie niższy, niż w przypadku zastosowania mieszaniny ekstrahentów. Pozwala to zatem

stwierdzić, że ekstrakcyjna separacja jonów Zn(II) i Cu(II) w zaproponowanym układzie może być rekomendowana do zastosowania w hydrometalurgicznych technologiach odzysku tych metali z roztworów wodnych.

Drugi badany układ ekstrakcyjny zastosowany do rozdzielania jonów Zn(II) i Cu(II) z roztworów chlorkowych zawierał TOPO i Aliquat 336 w kerozynie [H3]. Była to mieszanina ekstrahenta solwującego i anionowymiennego za pomocą której wydzielono jony Zn(II) z roztworów kwasu solnego ze znacznie wyższą selektywnością, niż w przypadku użycia indywidualnych ekstrahentów. Świadczyły o tym wysokie wartości uzyskanych współczynników selektywności ($S_{Zn/Cu}$). W wyniku badań eksperymentalnych ustaliłam optymalny skład mieszaniny synergetycznej, stwierdzając, że jony Zn(II) były skuteczniej i selektywniej wydzielane z roztworów chlorkowych w procesie ekstrakcji za pomocą fazy organicznej zawierającej 0,025 M TOPO i 0,060 M Aliquat 336 w kerozynie. Uzyskany efekt można przypisać wzajemnym oddziaływaniom między cząsteczkami ekstrahentów w układzie prowadzącym do wytworzenia złożonego kompleksu mieszanego jonów metalu o dużej hydrofobowości. Pozwala to uzyskać znacznie korzystniejsze warunki procesowe niezbędne do selektywnej ekstrakcji jonów Zn(II) względem jonów Cu(II) w środowisku kwasu solnego. Jest to bardzo istotne, gdyż umożliwia uzyskanie wysokiej wydajności procesu, jak również podwyższenie selektywności w porównaniu z procesem prowadzonym za pomocą indywidualnych ekstrahentów. Zastosowanie ekstrahenta solwującego TOPO z dodatkiem Aliquat 336 ma szansę wdrożenia do praktyki przemysłowej w zakresie hydrometalurgii chlorkowej.

Prowadzone przeze mnie badania w dużej części dotyczą procesów transportu przez polimerowe membrany inkluzyjne. Wobec uzyskania interesujących wyników dotyczących zastosowania ekstrahentów fosforoorganicznych w procesie ekstrakcji ciecz-ciecz do rozdzielania jonów metali nieżelaznych, podjęto próbę zastosowania ich do syntezy PIM w roli przenośników jonowych metali. Procesy separacji jonów metali wykorzystujące polimerowe membrany inkluzyjne opierają się na systemie trójfazowym, w którym hydrofobowa faza organiczna (membrana) rozdziela dwie fazy wodne, tzw. fazę zasilającą (donorową) i fazę odbierającą (akceptorową) [5, 17]. Membrany te wykazują wysoką odporność na wymywanie przenośnika, a tym samym znaczną stabilność działania.

Do badań procesów membranowych posłużył zestaw badawczy składający się z pompy perystaltycznej oraz modułu membranowego, w którym wodną fazę zasilającą i odbierającą rozdzielała umieszczona pomiędzy nimi membrana [H1-H6, H8-H9]. Przenośnik jonów

znajdujący się w polimerowej matrycy to istotny składnik membrany odpowiadający za transport jonów metali i decydujący zarówno o szybkości, jak selektywności całego procesu. Jego rolą jest ułatwienie transportu separowanych jonów przez membranę [14, 15]. W roli przenośników stosowane są te same związki chemiczne, które pełnią rolę ekstrahentów w klasycznym procesie ekstrakcji cieczowej, a ich wspólną cechą jest obecność grupy hydrofilowej i hydrofobowej w cząsteczce. Taka budowa zapewnia im właściwości hydrofilowo-lipofilowe [2, 20]. Transport jonów metali przez ciekłe membrany jest zwykle transportem przenośnikowym sprzężonym (ang. *facilitated transport*), podczas którego cząsteczka przenośnika reaguje z jonem metalu na granicy faz: roztwór zasilający-membrana, tworząc hydrofobowy kompleks [15]. Powstały kompleks dyfunduje w kierunku fazy odbierającej, gdzie na granicy faz membrana-roztwór odbierający ulega rozpadowi, a uwolnione cząsteczki przenośnika ponownie dyfundują przez membranę do fazy zasilającej, aby powtórnie uczestniczyć w reakcji przenoszenia jonów metali [14]. Transport przez ciekłe membrany jest procesem złożonym, składającym się z etapu ekstrakcji substancji z fazy zasilającej, dyfuzji powstałego kompleksu przez membranę i reekstrakcji do fazy odbierającej [15-17]. Proces pertrakcji membranowej ma zatem charakter ciągły, a poszczególne etapy odpowiadające procesowi ekstrakcji i reekstrakcji zachodzą jednocześnie [13-17]. Z doniesień literaturowych wynika, że związki organiczne będące dobrymi ekstrahentami, nie zawsze sprawdzają się w roli przenośników w procesie pertrakcji membranowej. Dopiero wnikliwe badania eksperymentalne pozwalają zweryfikować właściwości transportowo-separacyjne potencjalnych przenośników jonowych i ustalić, w jakich warunkach pozwalają one na selektywne i efektywne przenoszenie wybranych jonów metali lub grupy metali z roztworu wodnego. Systematyczne badania nad wpływem ekstrahentów fosforoorganicznych na właściwości transportowo-separacyjne polimerowych membran dotyczyły wydzielania i separacji jonów Co(II) i Li(I) [H2], Zn(II) i Cu(II) [H3], jak również wybranych jonów metali szlachetnych, tj. Ag(I) [H1] i Pd(II) [H6].

W przypadku transportu przenośnikowego ze względu na reakcje chemiczne zachodzące na granicy faz pomiędzy przenoszonymi jonami metalu a cząsteczką przenośnika, parametry kinetyczne procesu transportu jonów metali, tj. stała szybkości (k), przepuszczalność (P) i strumień przenoszenia jonów metalu (J_i) zależą od wielu czynników. Jednym z nich jest skład membrany, a w szczególności stężenie przenośnika. W procesach membranowych mających na celu efektywne i selektywne wydzielanie jonów metali z roztworów wodnych,

do syntezy polimerowych membran w roli fosforoorganicznych przenośników jonowych zastosowałam:

- Cyanex 471X [H1, H6],
- Cyanex 301 [H2],
- TOPO [H3].

W badanych membranach rolę polimerowej matrycy pełnił trioctan celulozy. Właściwości fizykochemiczne tego polimeru sprawiają, że membrany są termoplastyczne i wykazują znaczną odporność chemiczną oraz trwałość mechaniczną. Miętkość i elastyczność uzyskują dzięki obecności plastyfikatora, który pełni jednocześnie rolę rozpuszczalnika dla przenośnika jonowego. W procesie transportu jonów Zn(II) i Cu(II) z roztworów kwasu solnego zastosowałam membranę zawierającą mieszaninę dwóch przenośników, tj. TOPO i Aliquat 336 [H3]. W literaturze można odnaleźć doniesienia na temat zastosowania Aliquat 336 w roli przenośnika jonów Zn(II). Nie jest to jednak przenośnik zapewniający wysoką selektywność podczas wydzielania jonów tego metalu z roztworów chlorkowych w obecności jonów Cu(II). Celem prowadzonych badań było podwyższenie efektywności i selektywności procesu poprzez zastosowanie mieszaniny w/w przenośników. W wyniku badań stwierdziłam, że szybkość procesu transportu ściśle zależała od wzajemnych stężeń TOPO i Aliquat 336, a membrana zawierająca: 16,4 % CTA, 45,5 % ONPOE (eter *o*-nitrofenylooktylowy), 25,0 % TOPO oraz 13,1 % Aliquat 336 umożliwiła selektywny transport ponad 87% Zn(II) do fazy odbierającej, którą był 0,5 M roztwór kwasu siarkowego(VI), przy całkowitym pozostawieniu jonów Cu(II) w fazie zasilającej. Proces membranowy okazał się więc w tym przypadku bardziej selektywny w porównaniu z klasyczną metodą ekstrakcji ciecz-ciecz [H3], jak również w porównaniu z procesami transportu z Aliquat 336 w roli przenośnika. Bardzo istotny jest również fakt, że zastosowanie mieszaniny TOPO i Aliquat 336 pozwoliło na znaczną poprawę efektywności wydzielania jonów Zn(II), o czym świadczyła wysoka wartość uzyskanej stałej szybkości, współczynnika przepuszczalności i strumienia początkowego.

Wpływ stężenia przenośnika na parametry kinetyczne procesu był również przedmiotem badań procesu transportu jonów Co(II) względem jonów Li(I) [H2]. Przeprowadzone badania wykazały, że podczas procesu jony Co(II) były selektywnie transportowane z wodnej fazy zasilającej zawierającej jony Li(I), a optymalne stężenie Cyanex 301, którego użyto w roli przenośnika wynosiło $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, w przeliczeniu na objętość plastyfikatora w PIM.

Przyczyną obniżania się wartości współczynnika przepuszczalności i strumienia początkowego jonów Co(II) ze wzrostem stężenia Cyanex 301 powyżej 3 mol·dm⁻³, była ograniczona rozpuszczalność tego przenośnika w plastyfikatorze, co spowodowało efekt nasycenia (*saturację*). Konsekwencją dalszego zwiększania zawartości przenośnika był również wzrost grubości i lepkości membrany, a w efekcie obniżenie także szybkości dyfuzji jonów Co(II) przez PIM.

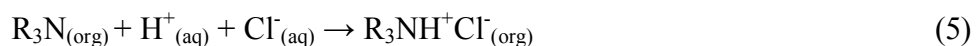
Wpływ stężenia przenośnika na proces transportu scharakteryzowano również w badaniach wydzielania jonów Ag(I) [H1] i Pd(II) [H6] za pomocą membrany zawierającej siarczki tri(izobutylo)fosfiny (Cyanex 471X), należący do grupy przenośników solwatujących. Prowadzone przeze mnie badania dotyczyły określenia wpływu stężenia tego przenośnika w fazie membranowej na parametry kinetyczne procesu transportu jonów Ag(I) [H1] oraz Pd(II) [H6]. Cyanex 471X został wybrany w roli przenośnika jonowego z uwagi na jego doskonale właściwości kompleksujące w stosunku do jonów Ag(I) i Pd(II) [47]. Przenośnik ten posiada w swojej cząsteczce elektrodonorowe atomy siarki, które dysponując wolną parę elektronową pozwalają na tworzenie asocjatów z obojętnymi kompleksami metali. Związek ten nie był dotychczas zbadany jako przenośnik do syntezy polimerowych membran inkluzyjnych do transportu jonów Ag(I) [H1] i Pd(II) [H6]. Stąd uzasadnione było podjęcie badań mających na celu ustalenie warunków umożliwiających efektywne wydzielanie wybranych jonów metali szlachetnych z roztworów wodnych przy jego zastosowaniu. Cyanex 471X należy do tzw. miękkich zasad Lewisa. Jest on ligandem z donorowym atomem siarki, co pozwala na tworzenie kompleksów z jonami metali, takimi jak pallad(II) i srebro(I), które są miękkimi kwasami, zgodnie z teorią twardych i miękkich kwasów i zasad (*ang. Hard and Soft Acids and Bases, HSAB*) [43, 47]. Na podstawie wyników badań ustaliłam, że początkowo, ze wzrostem stężenia Cyanex 471X w zakresie od 0,5 do 3 mol·dm⁻³ wzrastała wartość stałej szybkości i strumienia przenoszenia jonów Ag(I) [H1]. Efektem dalszego zwiększania stężenia przenośnika w membranie było obniżenie szybkości procesu wskutek pojawienia się efektu nasycenia membrany przenośnikiem, co było związane z ograniczoną rozpuszczalnością Cyanex 471X w eterze *o*-nitrofenylopropylowym (ONPPE). W przypadku transportu jonów Pd(II) z wodnych roztworów chlorkowych przez membranę zawierającą eter *o*-nitrofenylopropylowy (ONPOE), optymalne stężenie Cyanex 471X wynosiło 2 mol·dm⁻³.

Wyniki przeprowadzonych badań dowodzą również, że rodzaj zastosowanego plastyfikatora i jego stężenie w membranie w istotny sposób wpływa na właściwości transportowo-separacyjne PIM. Dotychczas przeprowadzono szereg badań dotyczących

ustalenia roli plastyfikatora i jego właściwości fizykochemicznych decydujących o jego przydatności do syntezy tego rodzaju membran [48-53]. Prowadzone przez mnie badania mające na celu poszerzenie wiedzy na temat wzajemnych zależności pomiędzy rodzajem zastosowanego przenośnika i plastyfikatora, a ich wpływem na właściwości transportowe membrany, pozwoliły na charakterystykę warunków procesowych umożliwiających efektywny i selektywny odzysk jonów wybranego metalu w danym układzie membranowym [H1, H2, H4]. Podczas procesu transportu jonów Ag(I) [H1] oraz Co(II) [H4] porównano wpływ dwóch eterów *o*-nitrofenyloalkilowych, tj.: eteru *o*-nitrofenylopentyłowego (ONPPE) i eteru *o*-nitrofenylooktyłowego (ONPOE) na właściwości transportowo-separacyjne PIM z Cyanex 471X oraz PIM z TIOA (triizooktyloamina) w roli przenośnika. Pomimo tego, że zastosowane etery *o*-nitrofenyloalkilowe wykazują podobne właściwości fizykochemiczne (lepkość, stałą dielektryczną) to uzyskane wartości stałych szybkości oraz współczynników przepuszczalności jonów Ag(I), jak również Co(II) były wyższe w przypadku membrany zawierającej ONPPE w roli plastyfikatora. Wartość strumienia początkowego przenoszenia jonów Co(II) zmniejszała się ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce eteru, pełniącego rolę plastyfikatora. Wyniki prac innych autorów [50, 51, 54] również potwierdzają, że szybkość procesu transportu jonów metali zmniejsza się ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce zastosowanego eteru *o*-nitrofenyloalkilowego. W procesie transportu jonów Co(II) [H2] ustalono, że spośród zbadanych plastyfikatorów, takich jak: eter nitrofenyloalkilowy (ONPOE), adypinian bis(2-etyloheksylu) (adypinian dioktylu, DEHA) oraz fosforan tris(2-etyloheksylu) (TEHP), najlepsze efekty transportu jonów Co(II) uzyskano za pomocą membrany zawierającej eter ONPOE oraz Cyanex 301 w roli przenośnika. Zastosowane plastyfikatory wykazywały odmienne właściwości fizykochemiczne, różniąc się nie tylko lepkością, ale również wartościami stałej dielektrycznej, co w istotny sposób wpływało na właściwości transportowe membrany. Uzyskane wyniki wskazują na obniżanie się wartości strumienia początkowego jonów Co(II) w następującym szeregu plastyfikatorów: ONPOE>TEHP~DEHA. Sugeruje to istotny wpływ polarności plastyfikatora na dyfuzję jonów Co(II) przez PIM z Cyanex 301 do fazy zasilającej. Spośród zbadanych plastyfikatorów ONPOE posiada najwyższą wartość stałej dielektrycznej ($\epsilon = 23,1$) w porównaniu z pozostałymi plastyfikatorami, tj. TEHP ($\epsilon = 4,8$) i DEHA ($\epsilon = 5,1$) [H2]. Jednocześnie stosunkowo niska lepkość ONPOE zaowocowała uzyskaniem doskonałych właściwości transportowo-separacyjnych membrany z przenośnikiem Cyanex 301, który umożliwił efektywny i selektywny transport jonów Co(II) względem jonów Li(I) z roztworów chlorkowych. W wyniku badań ustalono, że membrana

zawierająca 32% Cyanex 301, 50% ONPOE i 18% CTA pozwala na wydzielenie ponad 98% Co(II) z roztworu zawierającego jony Li(I) w czasie 12 godzin, ze współczynnikiem selektywności $S_{Co/Li}$ wynoszącym 48,1.

W procesach separacyjnych jonów metali z roztworów chlorkowych z dużym powodzeniem w roli przenośników jonowych stosowane są tzw. ekstrahenty anionowymienne. Spośród tej licznej grupy związków do badań transportowo-separacyjnych mających na celu selektywne wydzielenie jonów Co(II) zastosowałam triizooktyloaminę (TIOA) w roli przenośnika jonowego [H4]. Pomimo licznych doniesień literaturowych dotyczących procesów transportu jonów Co(II), niewiele jest informacji na temat procesów membranowych z udziałem polimerowych membran inkluzyjnych zawierających TIOA. Aby możliwy był proces transportu przy użyciu tego przenośnika jonowego musi nastąpić wcześniej proces jego protonowania, który zachodzi według równania (5). Dopiero wówczas możliwe jest tworzenie hydrofobowych kompleksów jon metalu-przenośnik na granicy faz roztwór zasilający-membrana. Reakcję tę ilustruje następujące równanie [H4]:



W przypadku zastosowania membrany z TIOA w roli przenośnika, istotnym czynnikiem wpływającym na efektywność procesu transportu jonów Co(II) jest stężenie jonów chlorkowych w fazie zasilającej, co wynika z mechanizmu procesu przenoszenia jonów tego metalu z roztworów chlorkowych. Przeprowadzone badania pozwoliły ustalić, że wzrost stężenia kwasu chlorowodorowego w zakresie od 1 do 4 mol·dm⁻³, w decydujący sposób determinuje stopień wydzielenia jonów Co(II) z roztworu [H4]. Ponadto zaobserwowano istotny wzrost selektywności procesu wydzielenia Co(II) względem jonów Li(I). W wyniku badań ustalono skład membrany pozwalającej na efektywny transport jonów Co(II) transportu. Była to membrana zawierająca: 22% CTA, 32% TIOA i 46% ONPPE, której zastosowanie umożliwiło przeniesienie do fazy odbierającej 74,5 % Co(II) oraz 5,3 % Li(I). Opracowane warunki procesowe wskazują na możliwość zastosowania tego typu układu do wydzielenia jonów Co(II) z roztworów silnie kwaśnych, o wysokim stężeniu jonów chlorkowych, co jest szczególnie istotne, gdyż tego typu roztwory powstają w wyniku ługowania surowców metalicznych za pomocą kwasu solnego.

Ważnym zagadnieniem w zakresie możliwości zastosowania PIM w skali przemysłowej jest zagadnienie związane ze stabilnością ich działania. W literaturze możemy odnaleźć liczne

prace, które potwierdzają, że membrany typu PIM wykazują dużą trwałość w porównaniu z innymi typami ciekłych membran [5, 14, 15]. Charakterystyka stabilności PIM w różnych warunkach procesowych jest bardzo istotnym zagadnieniem, gdyż pozwala na określenie możliwości zastosowania PIM w skali przemysłowej.

Podczas transportu jonów Co(II) zastosowana membrana wykazywała wysoką stabilność i odporność na wymywanie przenośnika w postaci Cyanex 301, o czym świadczyły wysokie wartości współczynników przepuszczalności jonów Co(II) uzyskane w wyniku transportu za pomocą tej samej membrany w 4 cyklach badań, przy czym każdy z nich trwał 12 h [H2]. Równie wysoką stabilnością odznaczała się membrana z przenośnikiem solwującym Cyanex 471X, zastosowana do wydzielania jonów Ag(I) [H1] oraz membrana zawierająca TOPO i Aliquat 336 użyta w procesie rozdzielania jonów Zn(II) i Cu(II) [H3].

Obecnie w dalszym ciągu trwają poszukiwania nowych, skutecznych i jednocześnie przyjaznych dla środowiska naturalnego związków chemicznych wykazujących właściwości kompleksujące jony metali. Wiele prac badawczych ukierunkowanych jest na poszukiwanie nowych ekologicznych, nietoksycznych związków, które posiadałyby wysokie właściwości separacyjne i które można byłoby zastosować w roli przenośników jonów metali. Do takich związków chemicznych można zaliczyć ciecze jonowe. Są to sole, które ze względu na swoje szczególne właściwości fizykochemiczne zostały uznane za rozpuszczalniki przyjazne dla środowiska naturalnego. Są one nietlotne i ciekłe w temperaturze umiarkowanej, stabilne termicznie (nawet w temperaturze powyżej 300°C), a ich prężność par jest wyjątkowo niska [55]. Właściwości hydrofilowo-lipofilowe cieczy jonowej, a także charakter kwasowy lub zasadowy zależą przede wszystkim od wielkości grupy hydrofobowej, a także od rodzaju anionu znajdującego się w cząsteczce [H5, H8, H9]. Niektóre właściwościami cieczy jonowych można modyfikować poprzez zmianę długości łańcuchów alkilowych w kationach oraz poprzez dobór odpowiedniego rodzaju anionu [55, 56]. Jedną z ich najważniejszych zalet jest możliwość dostosowania właściwości tych związków (tj. lepkości, rozpuszczalności w wodzie, właściwości hydrofobowych) do procesów, w których będą wykorzystywane.

W pracach [H5, H8, H9] zbadano możliwości zastosowania wybranych fosfoniowych cieczy jonowych w procesach ekstrakcyjno-membranowych do wydzielania jonów Cd(II) z wodnych roztworów chlorkowych. Do badań użyto:

- Cyphos IL 101 (chlorek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy),
- Cyphos IL 104 (bis(2,4,4-trimetylopentylo) fosfinian triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy).

W wyniku przeprowadzonych badań dokonałam charakterystyki właściwości kompleksujących w/w cieczy jonowych w procesach ekstrakcji i transportu jonów Cd(II) [H5], jak i w procesach selektywnego wydzielania jonów tego metalu względem jonów Cu(II) [H8] oraz jonów Ni(II) i Co(II) [H9]. W pracy [H5] wykazano, że Cyphos IL 104 jest skutecznym ekstrahentem jonów Cd(II) z roztworów kwasu solnego, pozwalającym na ekstrakcję 99,9% Cd(II). Wyniki badań pozwalają także stwierdzić, że ekstrahent ten może być również zastosowany jako przenośnik jonowy. Proces transportu przy użyciu membrany zawierającej 15,6 % CTA, 41,2% Cyphos II 104 oraz 43,2% ONPOE umożliwił wydzielenie ponad 92% Cd(II) z 1 M roztworu kwasu solnego. Jednocześnie proces ten odznaczał się wysoką selektywnością, o czym świadczyły wartości uzyskanych współczynników selektywności wydzielenia jonów Cd(II) względem pozostałych jonów metali tj. Cu(II), Co(II) i Ni(II). Wynosiły one odpowiednio: $S_{Cd/Cu} = 13,5$; $S_{Cd/Co} = 22,3$ oraz $S_{Cd/Ni} = 44,6$. Oznacza to, że proces transportu przez membrany zawierające Cyphos IL 104 w roli przenośnika może być zastosowany jako alternatywna metoda wydzielenia i separacji Cd(II) z wodnych roztworów chlorkowych. W pracy [H8] dokonano również szczegółowej analizy procesu separacji jonów Cd(II) i Cu(II) z roztworów kwasu solnego i obojętnych roztworów chlorkowych w procesach ekstrakcyjnych i transportowych przy zastosowaniu Cyphos IL 101 oraz Cyphos IL 104 w roli ekstrahentów/przenośników jonowych. Selektywność transportu zmniejszała się ze wzrostem stężenia kwasu solnego w fazie wodnej. Najwyższą wartość współczynnika selektywności uzyskano dla procesu transportu w/w jonów metali z 0,1 M roztworu kwasu solnego za pomocą membrany z Cyphos IL 104 w roli przenośnika ($S_{Cd/Cu} = 28,1$). Ze wzrostem stężenia kwasu solnego w roztworze zasilającym wzrastała wartość przepuszczalności badanych jonów metali oraz ich współczynnik odzysku.

W pracy [H9] przeprowadzono badania transportu jonów Cd(II), Ni(II) i Co(II) z wodnych roztworów kwasu solnego przez polimerowe membrany inkluzyjne zawierające fosfoniową ciecz jonową – Cyphos IL 101 w roli przenośnika jonowego. Rolę polimerowej matrycy w membranie pełnił trioctan celulozy (CTA). Jako plastyfikatora użyto eteru *o*-nitrofenylopentylowego (ONPPE). W wyniku badań określono wpływ różnych czynników, takich jak stężenie kwasu solnego w fazie zasilającej, jak również stężenie przenośnika w polimerowej membranie na selektywność i efektywność transportu badanych jonów metali. Jony kadmu(II) były selektywnie transportowane z roztworów kwasu solnego zawierającego jony niklu(II) i kobaltu(II) do fazy odbierającej. Uzyskane wyniki wskazują, że istnieje możliwość zastosowania procesów transportu przez polimerowe membrany inkluzyjne

z cieczą jonową w roli selektywnego przenośnika do rozdzielania jonów Cd(II) od jonów Cu(II), Ni(II) i Co(II) z roztworów kwasu solnego w odpowiednich warunkach procesowych.

Procesy separacji jonów metali oparte na procesach transportu przez polimerowe membrany inkluzyjne zawierające fosfoniowe ciecze jonowe, takie jak: Cyphos IL 101 oraz Cyphos IL 104 otwierają nowe perspektywy zastosowania związków przyjaznych dla środowiska naturalnego, wykazujących jednocześnie silne właściwości kompleksujące jony Cd(II) [H5, H8, H9]. Otrzymane rezultaty mogą zostać wykorzystane do opracowywania hydrometalurgicznych technologii rozdzielania i usuwania toksycznych jonów metali ze ścieków przemysłowych. Wyniki te mogą być również przydatne w procesach mających na celu separację jonów metali użytecznych z roztworów technologicznych, uzyskanych w wyniku procesów ługowania surowców metalicznych i surowców wtórnych, na przykład ogniw niklowo-kadmowych. Efekty przeprowadzonych badań podstawowych stanowią także podstawę do opracowania innowacyjnej metody selektywnego wydzielenia jonów metali ciężkich ze ścieków pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin.

Podsumowanie

Dzięki zastosowaniu polimerowych membran inkluzyjnych, zawierających aktywny przenośnik, możliwe jest sterowanie selektywnością procesu separacji jonów metali, co potwierdzają przedstawione przeze mnie wyniki badań, a najnowsze osiągnięcia w zakresie syntezy nowych związków organicznych, takich jak ciecze jonowe, mogą mieć ogromny wpływ na dalszy rozwój technik separacyjnych, jak również zachęcają do podejmowania dalszych badań, których nadrzędnym celem będzie zastosowanie procesów transportu przez polimerowe membrany inkluzyjne w instalacjach przemysłowych. Ważnym krokiem podjętym przeze mnie w tym kierunku jest nawiązanie współpracy z firmą EDF Polska S.A., która zajmuje czołowe miejsce w sektorze produkcji energii elektrycznej i ciepła w Polsce. Efektem tej współpracy jest realizacja od 2015 r. projektu badawczego *R&D*, pt. *Selektywne wydzielenie jonów metali ze ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS) w procesach transportu przez polimerowe membrany inkluzyjne (PIM)*, którego jestem kierownikiem. Efektem końcowym badań będzie opracowanie innowacyjnej, hydrometalurgicznej technologii wydzielenia i zateżnienia jonów metali ze ścieków w procesach transportu przez polimerowe membrany inkluzyjne (PIM).

Wnioski

- ❖ Badania przeprowadzone w zakresie wykorzystania związków fosforoorganicznych i aminowych w roli selektywnych przenośników jonów Ag(I) [**H1**], Co(II) [**H2**, **H4**], Zn(II) [**H3**] i Pd(II) [**H6**] wskazują, że zbadana grupa przenośników (Cyanex 471X, Cyanex 301, TIOA) oraz mieszaniny ekstrahentów (TOPO i Aliquat 336) charakteryzują się dobrymi właściwościami kompleksującymi jony badanych metali, a efektywność i selektywność procesu odzysku metali determinowana jest w znacznym stopniu składem membrany. Opracowane w wyniku badań warunki procesowe umożliwiają skuteczny i selektywny transport badanych jonów metali.
- ❖ Zastosowanie złożonego układu ekstrakcyjnego w postaci mieszaniny ekstrahentów, takich jak: TOPO i Aliquat 336 [**H3**], Cyanex 272 i Aliquat 336 [**H7**] oraz Cyanex 272 i TBP [**H10**] umożliwia zwiększenie selektywności ekstrakcyjnej separacji jonów metali Co(II) i Li(I) oraz Zn(II) i Cu(II) z wodnych roztworów chlorkowych. Dodatkowy ekstrahent wprowadzony do układu ekstrakcyjnego – modyfikator procesu ekstrakcji – pełnił rolę czynnika synergetycznego. Jego obecność wpływała na przesunięcie krzywych ekstrakcyjnych wydzielanych jonów metali, co umożliwiało skuteczną ekstrakcję badanych metali przy niższych wartościach pH fazy wodnej. Ponadto, obecność czynnika synergetycznego powodowała wzrost współczynników separacji rozdzielanych jonów metali, tj. Co(II) i Li(I) oraz Zn(II) i Cu(II) w badanych układach ekstrakcyjnych. Otrzymane wyniki badań mogą w znaczącym stopniu wpłynąć na opracowanie założeń przemysłowej hydrometalurgicznej technologii przeróbki roztworów wodnych zawierających lit i kobalt oraz cynk i miedź.
- ❖ Zastosowanie badanych fosfoniowych cieczy jonowych, tj.: Cyphos IL 101 [**H8**, **H9**] oraz Cyphos IL 104 [**H5**, **H8**] w procesach membranowych i ekstrakcyjnych w roli selektywnych ekstrahentów/przenośników jonów Cd(II) z roztworów wodnych umożliwia rozdzielanie mieszaniny jonów metali, takich jak: Cd(II), Cu(II), Ni(II) i Co(II) w ustalonych warunkach procesowych, uwzględniających skład wodnej fazy zasilającej, skład membrany i rodzaj fazy odbierającej. Zastosowanie fosfoniowych cieczy jonowych stwarza ogromne możliwości w zakresie efektywnego wydzielania i separacji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych.

- ❖ Efekty przeprowadzonych badań podstawowych stanowią podstawę do opracowania innowacyjnej metody selektywnego wydzielania jonów metali ze ścieków pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS). Zastosowanie proponowanych metod usuwania metali ciężkich pozwoli jednocześnie w sposób efektywny i selektywny wydzielać metale użyteczne, uznane za pierwiastki strategiczne.
- ❖ Usuwanie zanieczyszczeń w postaci metali ciężkich w procesach membranowych przy zastosowaniu PIM może istotnie usprawnić najważniejsze technologicznie operacje odzysku metali z roztworów wodnych i rozwiązać problem usuwania toksycznych zanieczyszczeń, zarówno w aspekcie technologiczno-ekonomicznym, jak i również z korzyścią dla środowiska naturalnego.
- ❖ Zastosowanie optymalnych warunków selektywnego wydzielania jonów metali z roztworów wodnych pozwoli otrzymać produkty w postaci soli metali, bądź czystych metali w kolejnych etapach procesu hydrometalurgicznego.

LITERATURA CYTOWANA

1. J. Szymanowski, Ekstrakcja miedzi hydrooksymami, Wyd. PWN, Warszawa-Poznań, 1990.
2. M. Bogacki, Procesy ekstrakcyjne w hydrometalurgii, Wyd. Politechniki Poznańskiej 2012.
3. D.S. Flett, Solution purification, Hydrometallurgy 30, 1992, 327-344.
4. A. Chagnes, **B. Pospiech**, A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries, J. Chem. Technol. Biotechnol. 88, 2013, 1191–1199.
5. J. Gęga, Perspektywy zastosowania ciekłych membran w procesach hydrometalurgicznych, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2012.
6. W. Apostoluk, W. Walkowiak, Rola procesów rozdzielczych we współczesnej hydrometalurgii, Mat. XII Seminarium Metody Hydrometalurgiczne a rozwój produkcji w KGHM „Polska Miedź”S.A., Lubin 2009, 77-100.
7. **B. Pospiech**, Studies on platinum recovery from solutions after leaching of spent catalysts by solvent extraction, Physicochem. Probl. Min. Process. 48, 2012, 239-246.
8. **B. Pośpiech**, J. Gęga, Wykorzystanie technologii hydrometalurgicznych w procesie odzysku i separacji srebra, Hutnik – Wiad. Hut. 5, 2009, 525-526.
9. M. Ulewicz, Separacja jonów metali nieżelaznych w procesie transportu przez ciekłe membrany zawierające związki makrocycliczne, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2011.
10. J. Gęga, W. Walkowiak, Zastosowanie ciekłych membran do koncentrowania i rozdzielania jonów metali z roztworów wodnych, Wiad. Chem. 47 (1993) 83-96.
11. M. Ulewicz, J. Siwka, Procesy odzysku i recyklingu wybranych materiałów, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2010.
12. **B. Pośpiech**, Hydrometalurgiczne technologie odzysku metali szlachetnych i nieżelaznych ze zużytych katalizatorów, Przem. Chem. 10, 2012, 2008-2010.
13. **B. Pospiech**, W. Walkowiak., M.J. Woźniak, Application of TBP in selective removal of iron(III) in solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes, Physicochem. Probl. Min. Process. 39, 2005, 89-98.
14. W. Walkowiak, C. Kozłowski, W. Pellowski, Zastosowanie polimerowych membran inkluzyjnych do wydzielania i separacji jonów metali, [w] Membrany – Teoria i Praktyka,

- (red.) R. Wódzki, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2003, 47-78.
15. C. Kozłowski, J. Kończyk, Zastosowanie ciekłych membran zawierających kaliksareny do separacji jonów litowców i berylowców, [w] Membrany –Teoria i Praktyka Zeszyt IV, (red.) R. Wódzki, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2014, 79-98.
 16. **B. Pospiech**, W. Kujawski, Ionic liquids as selective extractants and ion carriers of heavy metal ions from aqueous solutions utilized in extraction and membrane separation, *Rev. Chem. Engineering* 31, 2015, 179-191.
 17. P. Wieczorek, Membrany ciekłe w wydzieleniu i zateżaniu aminokwasów i ich pochodnych, Wydawnictwo Uniwersytetu Opolskiego, Opole 2001.
 18. **B. Pospiech**, W. Walkowiak, Separation of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions by polymer inclusion membranes, *Sep. Purif. Technol.* 57 (2007) 461-465.
 19. **B. Pospiech**, W. Walkowiak, Studies on iron(III) removal from chloride aqueous solutions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA, *Physicochem. Probl. Min. Process.* 44, 2010, 195-204.
 20. A. J. Szymanowski, Wybrane fizykochemiczne aspekty wydzielenia jonów metali, [w] Membrany – Teoria i Praktyka Zeszyt I (red.) R. Wódzki, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2003, 79-98.
 21. J. Gęga, W. Walkowiak, Związki fosforoorganiczne w ekstrakcji jonów metali, *Przegląd Wiadomości, Rudy i Metale* 1, 1991, 27-32.
 22. W.A. Rickelton, R.J. Boyle, Solvent extraction with organophosphines commercial & potential applications, *Sep. Sci. Technol.* 23 1998, 227-1250.
 23. J.S. Preston, Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorus acids. Comparison of phosphoric, phosphonic and phosphinic acid systems, *Hydrometallurgy* 9, 1982, 115-133.
 24. D.S. Flett, Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants, *J. Organomet. Chem.* 690, 2005, 2426–2438.
 25. B. Devi, K.C. Nathsarma, V. Chakravorty, Sodium salts of D2EHPA, PC-88A and Cyanex 272 and their mixtures as extractants for cobalt(II), *Hydrometallurgy* 34, 1994, 331-342.
 26. B. Swain, J. Jeong, J. Lee, G.H. Lee, Separation of cobalt and lithium from mixed sulphate solution using Na-Cyanex 272, *Hydrometallurgy* 84, 2006, 130-138.
 27. B. Swain, J. Jeong, J. Lee, G. Lee, Extraction of Co(II) by supported liquid membrane and solvent extraction using Cyanex 272 as an extractant: A comparison study. *J. Membr. Sci.*, 288, 2007, 139-148.
 28. J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, S.M. Shin, Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272, *Hydrometallurgy* 100, 2010, 168-171.
 29. J. Gęga, B. Gajda, W. Walkowiak, Separation of Co(II) and Ni(II) ions by supported and hybrid liquid membrane, *Sep. Purif. Technol.* 22-23, 2001, 551-558.
 30. M.N. Gandhi, N.V. Deorkar, S.M. Khopkar, Solvent extraction separation of cobalt(II) from nickel(II) and other metals with Cyanex 272, *Talanta* 40, 1993, 1535-1539.
 31. P.R. Danesi, L. Reichleyinger, G. Mason, L. Kaplan, E.P. Horwitz, H. Diamond, Selectivity-structure trends in the extraction of Co(II) and Ni(II) by dialkyl phosphoric, alkyl alkyl phosphonic, and dialkylphosphinic acids, *Solvent Extr. Ion Exch.* 3, 1985, 435-452.
 32. A. Cerpa, F.J. Alguacil, Separation of cobalt and nickel from acidic sulfate solutions using mixtures of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DP-8R) and hydroxyoxime (ACORGA M5640), *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 2004, 455-460.
 33. C. Bourget, B. Jakovljevic, D. Nucciarone, CYANEX 301 binary extractant systems in cobalt/nickel recovery from acidic sulphate solutions, *Hydrometallurgy* 77, 2005, 203–218.
 34. P. Zhang P, T. Yokoyama, O. Itabashi, T. Suzuki, K. Inoue, Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy* 47, 1998, 259-271.
 35. T. Sato, J. Horie, M. Ueda, Liquid–liquid extraction of divalent manganese, copper and zinc from hydrochloric acid solutions by 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl-phosphonic acid, *Solvent Extr. Res. Dev* 12, 2005, 189-201.

36. B. Swain, J. Jeong, J. Lee, G.H. Lee, J. Sohn, Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries, *J. Power Sour.* 167, 2007, 536-544.
37. Y. Pranolo, W. Zhang, C.Y. Cheng, Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system, *Hydrometallurgy* 102, 2010, 37-42.
38. P. Zhang, T. Yokoyama, T.M. Suzuki, K. Inoue, The synergistic extraction of nickel and cobalt with a mixture of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and 5-dodecylsalicylaldehyde. *Hydrometallurgy* 61, 2001, 223-227.
39. K. Osseo-Asare, D.R. Renninger, Synergic extraction of nickel and cobalt by LIX63-dinonylnaphthalene sulfonic acid mixtures, *Hydrometallurgy* 13, 1984, 45-62.
40. D. Darvishi, D.F. Haghshenas, E. Keshavarz Alamdari, S.K. Sadrezaad, M. Halali, Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA, *Hydrometallurgy* 77, 2005, 227--238.
41. N.K. Batchu, Ch.H. Sonu, M.S. Lee, Solvent extraction equilibrium and modeling studies of manganese from sulfate solutions by a mixture of Cyanex 301 and TBP. *Hydrometallurgy*, 144-145, 2014, 1-6.
42. P. Rafiqhi, M.R. Yaftian, N. Noshiranzadeh, Solvent extraction of cobalt(II) ions; cooperation of oximes and neutral donors, *Sep. Purif. Technol.* 75, 2010, 32-38.
43. R.G. Pearson, Qualitative HSAB-concept with examples of molecules, ligands and fragments grouping roughly together, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1963, 3533-3539.
44. B.K. Tait, The extraction of some base metal ions by Cyanex 301, Cyanex 302 and their binary extractant mixtures with Aliquat 336, *Solvent Extr, Ion Exch.*, 10(5) (1992) 799-809.
45. D. Cholico Gonzalez, M. Avila-Rodriguez, J. Antonio Reyes-Aguilerad, G. Cote, A. Chagnes, Rheological behaviour of Cyphos IL101-Cyanex 272 binary mixtures between 288.15K and 343.15 K", *J. Molecular Liquids* 169, 2012, 27-32.
46. D. Cholico-Gonzalez, M. Avila-Rodrigues, G. Cote, A. Chagnes, Chemical properties of trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride and bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid mixtures: interactions study by FT-IR and NM spectroscopies. *J. Molecular Liquids* 187, 2013, 165-170.
47. Z. Hubicki, H. Hubicka, Studies on extractive removal of silver(I) from nitrate solutions by Cyanex 471X, *Hydrometallurgy* 37 (1995) 207-214.
48. N. Pereira, A. John, R.W. Cattrall, Influence of the composition of polymer inclusion membranes on their homogeneity and flexibility, *Desalination* 236, 2009, 327-333.
49. M. O'Rourke, N. Duffy, R. De Marco, I. Potter, Electrochemical impedance spectroscopy – a simple method for the characterization of polymer inclusion membranes containing Aliquat 336. *Membranes*, 2011, 132-148.
50. L.D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.* 281, 2006, 7-41.
51. M. Ines, G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Membr. Sci.* 415-416, 2012, 9-23.
52. M.A. Perez, L.P. Marin, J.C. Quintana, M. Yazdani-Pedram, Influence of different plasticizers on the response of chemical sensors based on polymeric membranes for nitrate ion determination, *Sensors and Actuators B* 89, 2003, 262-268.
53. G. Salazar-Alvarez, A.N. Bautista-Flores, E. Rodríguez de San Miguel, Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb(II) using D2EHPA as carrier. *J. Membr. Sci.* 240, 2005, 247-257.
54. W. Walkowiak, R.A. Bartach, C. Kozłowski, J. Gega, W. Charewicz, B. Amiri-Eliasi, Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246, 2000, 643-650.
55. J. Pernak, Ciecze jonowe jako związki wielofunkcyjne, *Przem. Chem.* 11, 2010, 1499-1503.
56. M. Regel-Rosocka, Extractive removal of zinc(II) from chloride liquors with phosphonium ionic liquids/toluene mixtures as novel extractants, *Sep. Purif. Technol.* 66, 2009, 19-24.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5.1. Informacje ogólne

W 1995 roku ukończyłam IX LO im. C.K. Norwida w Częstochowie. Następnie rozpoczęłam studia magisterskie na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym w Wyższej Szkole Pedagogicznej w Częstochowie. W 2000 roku uzyskałam tytuł magistra chemii z wynikiem bardzo dobrym. W tym samym roku podjęłam studia doktoranckie na Wydziale Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej (obecnie Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów). W dniu 27 września 2005 roku obroniłam pracę doktorską pt. *Selektywne wydzielanie metali z roztworów po ługowaniu polimetalicznych konkrecji oceanicznych metodami ekstrakcyjnymi i membranowymi*. Promotorem tej pracy był prof. dr hab. inż. Władysław Walkowiak z Politechniki Wrocławskiej, a recenzentami – prof. dr hab. inż. Lidia Burzyńska z Akademii Górniczo-Hutniczej oraz prof. dr hab. Maciej Wiśniewski z Politechniki Poznańskiej.

Po obronie pracy doktorskiej, od 1.10.2005 roku zostałam zatrudniona na stanowisku starszego wykładowcy, a od 1.10.2008 na stanowisku adiunkta w Katedrze Chemii, gdzie obecnie pracuję.

5.2. Działalność naukowo-badawcza

Przedmiotem moich badań są głównie procesy mające na celu selektywne wydzielanie jonów metali z roztworów wodnych. Jest to bardzo istotny etap w technologiach hydrometalurgicznych, których zastosowanie umożliwia efektywny odzysk metali z roztworów odpadowych, ścieków, ubogich surowców metalicznych i surowców wtórnych. Prowadzona przeze mnie działalność naukowa jest kontynuacją zagadnień podjętych w pracy doktorskiej, ale wzbogaconych o nowe elementy w zakresie metodyki badań procesów separacji jonów metali z roztworów wodnych oraz przy zastosowaniu nowych związków lub układów złożonych.

Początkowo, badania eksperymentalne przy zastosowaniu fizykochemicznych metod separacji jonów metali nieżelaznych prowadziłam pod kierunkiem **prof. Władysława Walkowiaka**, który jest znanym autorytetem naukowym w zakresie fizykochemicznych metod rozdzielania i koncentrowania jonów metali z roztworów wodnych. Współpraca ta

zaowocowała opublikowaniem prac naukowych po obronie pracy doktorskiej, m.in. w czasopismach, takich jak: *Separation and Purification Technology*, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, *Przemysł Chemiczny* i innych. Po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych w zakresie metalurgii rozpoczęłam samodzielne badania w zakresie zastosowania ekstrakcyjnych i membranowych procesów separacyjnych.

W 2012 roku rozpoczęłam współpracę z **prof. Alexandre Chagnes** z Chimie ParisTech – Institut de Recherche de Chimie Paris (France). Współpraca ta dotyczy procesów recyklingu zużytych ogniw litowo-jonowych przy zastosowaniu metod hydrometalurgicznych, takich jak: ługowanie surowców wtórnych za pomocą kwasów nieorganicznych oraz ekstrakcja rozpuszczalnikowa. Wzajemna aktywna współpraca zaowocowała dotychczas opublikowaniem wspólnych prac naukowych, m.in. w czasopismach takich jak: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2013) oraz *Separation Science and Technology* (2015). Wspólnie dokonaliśmy również opracowania wniosków o finansowanie badań naukowych w ramach projektów Narodowego Centrum Badań oraz Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, m.in. wniosek pt. *Hydrometalurgiczny recykling baterii litowo-jonowych* (Program Badań Stosowanych, 2012), *Badania podstawowe rozdzielania jonów metali przejściowych z wykorzystaniem polimerowych membran inkluzyjnych (PIM) zawierających cieczy jonowe (TSIL) jako selektywne przenośniki* (2013). Obecnie prowadzimy badania w zakresie zastosowania nowych niskotemperaturowych cieczy jonowych w fizykochemicznych procesach separacji jonów metali.

Jednocześnie nawiązałam współpracę naukową z **prof. Wojciechem Kujawskim** z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu w zakresie zastosowania fizykochemicznych metod separacyjnych, ze szczególnym uwzględnieniem metod membranowych w aspekcie technologicznym i ochrony środowiska. Efektem tej współpracy są opracowania i publikacje naukowe, m.in. w czasopismach takich jak: *Polish Journal of Chemical Technology* (2014) oraz *Reviews in Chemical Engineering* (2015).

W latach **2005-2006** byłam **głównym wykonawcą** projektu badawczego finansowanego przez Komitet Badań Naukowych: 3 TO9C 019 26, pt. *Selektywne wydzielanie metali po chlorkowym ługowaniu polimetalicznych koncentracji oceanicznych w hydrometalurgicznych procesach ekstrakcji i polimerowych membran inkluzyjnych*, kierownik – prof. dr hab. inż. Władysław Walkowiak (2004-2005).

Zarówno przed uzyskaniem stopnia doktora, jak i obecnie biorę czynny udział w badaniach statutowych i własnych realizowanych w Katedrze Chemii Politechniki Częstochowskiej, pracując przy realizacji prac takich jak:

BS-207-301/09, Badania właściwości strukturalnych, elektrochemicznych oraz mechanizmu procesów korozyjnych zaawansowanych technologicznie materiałów polimetalicznych (2009-2010), kierownik – prof. dr hab. Henryk Bala.

BW-207-201/98, Hydrometalurgiczne metody odzysku jonów metali z roztworów wodnych (2009-2010), kierownik – dr inż. Jerzy Gęga.

Obecnie jestem **kierownikiem projektu badawczego R&D**, pt. *Selektywne wydzielanie jonów metali ze ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS) w procesach transportu przez polimerowe membrany inkluzyjne (PIM) (2015-2016)*, realizowanego we współpracy z EDF Polska S.A. Kluczowym celem projektu jest opracowanie innowacyjnej, hydrometalurgicznej technologii selektywnego wydzielania jonów metali ze ścieków pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS).

Wynikiem mojej działalności naukowo-badawczej jest opracowanie i opublikowanie artykułów w renomowanych czasopismach naukowych indeksowanych w bazie JCR, do których należą: *Hydrometallurgy, Separation and Purification Technology, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Separation Science and Technology, Reviews in Chemical Engineering, Journal of Solution Chemistry, Physicochemical Problems of Mineral Processing, Archives of Metallurgy and Materials, Polish Journal of Chemical Technology*. Po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych w zakresie metalurgii jestem autorem i współautorem **19** artykułów w w/w czasopismach z listy filadelfijskiej (JCR), a w **11** z nich jestem jedynym autorem. Indeks Hirscha moich publikacji wg bazy *Web of Science* wynosi **7**. Rezultaty mojej pracy naukowo-badawczej zostały również opublikowane w czasopismach takich jak: *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Przemysł Chemiczny, Hutnik – Wiadomości Hutnicze, Rudy i Metale Nieżelazne* oraz w materiałach międzynarodowych i krajowych konferencji naukowych. W okresie swojej działalności naukowej byłam wielokrotnie wyróżniana i nagradzana, m.in. przez Rektora Politechniki Częstochowskiej (**7 nagród**, w tym jedna **indywidualna I stopnia za osiągnięcia naukowe** (2013 r.)). Wykaz znaczących nagród znajduje się poniżej:

- ❖ **I miejsce** w VI Międzynarodowej Sesji Naukowej ‘*Materiały i Technologie XXI wieku*’, referat pt. *Application of polymer inclusion membranes transport for separation of iron(III) from aqueous chloride solution*, Politechnika Śląska, Katowice 2004
- ❖ **I miejsce** w VII Międzynarodowej Sesji Naukowej ‘*Materiały i Technologie XXI wieku*’, referat pt. *Separation study of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) in transport across polymer inclusion membranes with triisooctylamine as an ion carrier*, Politechnika Śląska, Katowice 2005
- ❖ **Nagroda Zespołowa III stopnia JM Rektora Politechniki Częstochowskiej** za osiągnięcia naukowe, 2008
- ❖ **Nagroda Zespołowa III stopnia JM Rektora Politechniki Częstochowskiej** za osiągnięcia naukowe, 2010
- ❖ **Nagroda Zespołowa III stopnia JM Rektora Politechniki Częstochowskiej** za osiągnięcia naukowe, 2012
- ❖ **Nagroda Indywidualna I stopnia JM Rektora Politechniki Częstochowskiej** za osiągnięcia naukowe, 2013
- ❖ **Nagroda Zespołowa II stopnia JM Rektora Politechniki Częstochowskiej** za działalność organizacyjną, 2014
- ❖ **Nagroda Indywidualna III stopnia JM Rektora Politechniki Częstochowskiej** za osiągnięcia naukowe, 2015
- ❖ **Nagroda Zespołowa II stopnia JM Rektora Politechniki Częstochowskiej** za działalność organizacyjną, 2015

Wyniki swoich badań prezentowałam na licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych, m.in. *42nd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering*, Tatranske Matliare, Slovakia (2015); *XXIV International Scientific Conference Iron and Steelmaking*, Horni Bečva, Česká Republika, (2014); *International Scientific Conference Metallurgy of Nonferrous Metals*, Kraków (2014); *Nauka i Przemysł – Metody Spektroskopowe w Praktyce, Nowe Wyzwania i Możliwości*, Lublin (2015); *57. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego*, Częstochowa (2014); *IX Konferencja Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemysle i Rolnictwie*, Międzyzdroje (2013); *International Scientific Conference New Technologies and Achievements in Metallurgy, Materials Engineering and Production Engineering*, Częstochowa; *Membrany i Procesy Membranowe*

w *Ochronie Środowiska*, Zakopane (2012); *Produkcja i Zarządzanie w Hutnictwie*, Zakopane (2009); *Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries*, Polanica (2005) i innych.

Byłam recenzentem wielu artykułów w czasopismach indeksowanych w bazie *Journal Citation Reports*. W latach 2009-2015 recenzowałam **24 manuskrypty** w następujących czasopismach:

1. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* (2013, 2014)
2. *Chemical Engineering Journal* (2012, 2014)
3. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* (2013)
4. *Chemical and Process Engineering* (2015)
5. *Chemical Papers* (2015)
6. *Hydrometallurgy* (2014, 2015)
7. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2013, 2014)
8. *International Journal of Environmental Research and Public Health* (2013)
9. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* (2013, 2014)
10. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2015)
11. *Journal of Membrane Science* (2014, 2015)
12. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* (2013, 2014)
13. *Polish Journal of Chemical Technology* (2014)
14. *Separation and Purification Technology* (2012, 2013)
15. *Separation and Science Technology* (2012, 2013)

Recenzowałam również prace publikowane w wielu materiałach konferencyjnych, m.in. XXXVI i XXXVIII Międzynarodowej Sesji Studenckiej – *Rozwój Technologii i Metod Informatycznych w Inżynierii Produkcji i Inżynierii Materiałowej* (2012, 2014) oraz podczas cyklicznej Międzynarodowej Konferencji Naukowej *Nowe Technologie i Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej* (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Politechnika Częstochowska 2012, 2014).

W 2005 roku byłam uczestnikiem szkolenia pt. *‘Membrany i techniki membranowe – od teorii do nanotechnologii’*. W roku akademickim 2010/2011 obyłam szkolenie dla pracowników dydaktycznych Politechniki Częstochowskiej *‘e-Nauczanie w praktyce szkoły wyższej’*. Wzięłam także udział w warsztatach pt. *‘Skuteczne planowanie projektów*

badawczych i rozwojowych, organizowanych w ramach projektu „B+R= Przyszłość” z cyklu *’Od idei do patentu’* (Katowice, Politechnika Śląska, 2013).

W 2014 roku uczestniczyłam w konferencji pod patronatem Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, pt. *Horyzont 2020 – wyzwania i szanse dla polskiej nauki. Praktyczne podejście do programu HORYZONT 2020*, która odbyła się w Centrum Edukacyjno-Kongresowym Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

5.3. Działalność dydaktyczna

W ramach pracy w Politechnice Częstochowskiej prowadzę również działalność dydaktyczną. Dotychczas prowadziłam zajęcia na studiach stacjonarnych i niestacjonarnych I i II stopnia z następujących przedmiotów:

a) Wykłady

Chemia (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, kierunki: metalurgia, inżynieria materiałowa, inżynieria bezpieczeństwa, inżynieria biomedyczna; Wydz. Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, kierunek: inżynieria biomedyczna)

Wybrane zagadnienia z chemii procesów metalurgicznych (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, kierunek: metalurgia)

Własności, wykrywanie i neutralizacja substancji toksycznych (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, kierunki: inżynieria bezpieczeństwa, inżynieria biomedyczna)

Toksykologia przemysłowa i środowiska (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, kierunek: inżynieria bezpieczeństwa)

Utylizacja odpadów komunalnych i przemysłowych (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, kierunek: metalurgia)

Utylizacja i neutralizacja roztworów przemysłowych (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, kierunek: metalurgia)

b) Ćwiczenia audytoryjne i seminaria

Chemia (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, kierunki: metalurgia, inżynieria materiałowa, bezpieczeństwo i higiena pracy, inżynieria bezpieczeństwa, inżynieria biomedyczna, inżynieria materiałowa, inżynieria chemiczna i procesowa; Wydz. Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, kierunek: inżynieria biomedyczna)

Własności, wykrywanie i neutralizacja substancji toksycznych (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, kierunki: inżynieria bezpieczeństwa, inżynieria biomedyczna)

Toksykologia przemysłowa i środowiska (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, kierunki: inżynieria bezpieczeństwa)

Wybrane zagadnienia z chemii procesów metalurgicznych (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, kierunek: metalurgia)

Utylizacja i neutralizacja roztworów przemysłowych (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, kierunek: metalurgia)

Współczesne chemiczne zagrożenia środowiska (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, kierunek: bezpieczeństwo i higiena pracy)

c) Ćwiczenia laboratoryjne

Chemia (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, kierunki: metalurgia, inżynieria materiałowa, bezpieczeństwo i higiena pracy, inżynieria bezpieczeństwa, inżynieria biomedyczna; Wydz. Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, kierunek: inżynieria biomedyczna)

Chemia organiczna (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, kierunek: inżynieria chemiczna i procesowa)

Utylizacja i neutralizacja roztworów przemysłowych (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, kierunek: metalurgia)

Warstwy dekoracyjne i ochronne na metalach nieżelaznych (Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, kierunek: inżynieria materiałowa)

W trakcie mojej pracy na uczelni brałam także udział w opracowaniu programów zajęć z przedmiotów: *Wybrane zagadnienia z chemii procesów metalurgicznych* (dla kierunku metalurgia), *Własności, wykrywanie i neutralizacja substancji toksycznych* (dla kierunku inżynieria bezpieczeństwa, inżynieria biomedyczna), *Chemia* (dla kierunku inżynieria biomedyczna, inżynieria bezpieczeństwa). W ramach prowadzonych zajęć dydaktycznych zorganizowałam również wycieczki dla studentów do *Częstochowskiego Przedsiębiorstwa Komunalnego* w Sobuczynie (2005 r.) oraz *Oczyszczalnia Ścieków 'Warta' S.A.* w Częstochowie (2009 r.).

W latach 2012/2013 oraz 2014/2015 pełniłam obowiązki **opiekuna dla pierwszego roku studiów** na kierunku *inżynieria chemiczna i procesowa*.

Jestem także **promotorem** następujących prac inżynierskich i magisterskich:

1. **Praca inżynierska:** *Możliwości oczyszczania ścieków pogalwanicznych*, Mariusz Gloc, Wydz. IPMiFS, Politechnika Częstochowska, 2006

2. **Praca magisterska:** *Selektywne wydzielanie jonów miedzi(II) z roztworów wodnych w procesach membranowych*, Krzysztof Zbrożek, Wydz. IPMiFS, Politechnika Częstochowska, 2011
3. **Praca magisterska:** *Możliwości odzysku srebra z roztworów odpadowych*, Michał Golc, Wydz. IPMiFS, Politechnika Częstochowska, 2011
4. **Praca inżynierska:** *Rola substancji toksycznych w powstawaniu chorób zawodowych*, Anna Wachowicz, Wydz. IPiTM, Politechnika Częstochowska, 2014
5. **Praca inżynierska:** *Toksyczne substancje chemiczne w odpadach przemysłowych*, Tomasz Kujawski, Wydz. IPiTM, Politechnika Częstochowska, 2014
6. **Praca inżynierska:** *Chemiczne skażenia gleby*, Artur Kołek, Wydz. IPiTM, Politechnika Częstochowska, 2014
7. **Praca inżynierska:** *Toksyczność wybranych metali ciężkich oraz metody ich identyfikacji*, Mariusz Łopaciński, Wydz. IPiTM, Politechnika Częstochowska, 2014
8. **Praca inżynierska:** Marcin Lech, *Chemiczne zanieczyszczenia atmosfery*, Wydz. IPiTM, Politechnika Częstochowska, 2014
9. **Praca inżynierska:** *Rola procesów fermentacji w przemyśle spożywczym*, Marta Glińska, Wydz. IPiTM, Politechnika Częstochowska (planowany termin obrony pracy: luty 2016 r.)

5.4. Działalność organizacyjna

Jestem członkiem *Europejskiego Towarzystwa Membranowego (European Membrane Society)*. Biorę także czynny udział w działalności organizacyjnej uczelni i aktywnie uczestniczę w projektach realizowanych na Wydziale Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów.

W latach 2014-2015 byłem członkiem Komitetu Organizacyjnego cyklicznej Międzynarodowej Konferencji Naukowej, pt. *Nowe Technologie i Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej*, organizowanej na Wydziale Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej. Byłem także członkiem Komitetu Naukowego Międzynarodowej Sesji Studenckiej *Rozwój Technologii i Metod Informatycznych w Inżynierii Produkcji i Inżynierii Materiałowej* (2012 r.). W 2013 roku zorganizowałam wydziałowe seminarium naukowe, pt. *Procesy membranowe – od separacji gazów do współczesnej hydrometalurgii*.

W roku 2002 uczestniczyłam w pracach Komisji Rekrutacyjnej Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej. W latach 2014-2015 byłam członkiem Komisji Rekrutacyjnej Wydziału Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów. Biorę także czynny udział w *Targach Edukacyjnych* (marzec 2012 – Kielce, marzec 2013 – Olesno).

Ponadto, wielokrotnie uczestniczyłam w projektach organizowanych przez Uczelnię, prezentując doświadczenia chemiczne w ramach akcji:

- ❖ *Dzień otwartych drzwi*, Politechnika Częstochowska, Wydz. Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów (pokazy doświadczeń chemicznych – kwiecień 2008, 2009, 2011, 2012, 2013, 2014),
- ❖ *Industriada* (plenerowe pokazy doświadczeń chemicznych – czerwiec 2012, 2013, 2014, 2015),
- ❖ *Festiwal Nauki* (plenerowe pokazy doświadczeń chemicznych – maj 2009, 2011, 2012, 2013).

Celem realizowanych projektów była promocja kierunków kształcenia, jak również popularyzacja nauki wśród dzieci i młodzieży szkolnej. Moja działalność organizacyjna została dwukrotnie wyróżniona przez JM Rektora Politechniki Częstochowskiej. W roku 2014 i 2015 otrzymałam Nagrodę Zespołową II stopnia za działalność organizacyjną na rzecz popularyzacji nauki, związaną z promocją Politechniki Częstochowskiej podczas imprez plenerowych: *Festiwalu Nauki* oraz *Industriady*.

Częstochowa, 16.12.2015


.....