

DOROTA JERMAKOWICZ-BARTKOWIAK<sup>\*)</sup>, BOŻENA N. KOLARZ

Politechnika Wrocławska  
Wydział Chemiczny  
Zakład Materiałów Polimerowych i Węglowych  
ul. W. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

## Anionity polimerowe do odzyskiwania metali szlachetnych<sup>\*\*)</sup>

**Streszczenie** — Artykuł stanowi przegląd literatury dotyczący recyklingu metali szlachetnych: Au, Pt i Pd, ze szczególnym uwzględnieniem możliwości wykorzystania syntetycznych anionitów polimerowych jako alternatywnej metody odzyskiwania metali z roztworów o śladowej ich zawartości. Przedyskutowano korzyści płynące z zastosowania anionitów w procesie recyklingu w świetle globalnego zapotrzebowania na metale szlachetne. Opisano handlowe oferowane przez światowe koncerny żywice jonowymienne do odzyskiwania Pt, Pd, Au i zestawiono wyniki badań własnych nad otrzymaniem anionitów na bazie kopolimerów chlorku winylbenzylu do sorpcji metali szlachetnych.

**Słowa kluczowe:** jonity, sorpcja, złoto, platyna, pallad.

### POLYMERIC ANION EXCHANGERS FOR RECOVERY OF PRECIOUS METALS

**Summary** — The paper is a literature review concerning the recycling of precious metals: Au, Pt and Pd with particular focus on the possibility of using synthetic polymeric anion exchangers as an alternative method of recovery of metal traces from the solutions. The advantages resulting from the use of anion exchangers in the recycling process in terms of global demand for precious metals have been discussed. Commercial anion exchange resins offered by worldwide companies for the recovery of Pt, Pd and Au were described. The results of authors' studies on the preparation of anion exchange resins based on vinylbenzyl chloride copolymers for the sorption of precious metals have been presented.

**Keywords:** ion exchangers, sorption, gold, platinum, palladium.

Raport „Global Industry Analysts, Inc.” z 2010 r. prognozował zwiększenie światowego zapotrzebowania na żywice jonowymienne i przekroczenie, do 2015 r., 535 mln \$ obrotu w tym segmencie rynku. Obserwowane tendencje są efektem przede wszystkim rosnącego zapotrzebowania na czystą wodę, wynikającego ze zwiększającego się zaludnienia i niedoboru jej zasobów na świecie, urbanizacji, industrializacji oraz rozwoju nowych technologii [1].

Liderami w światowej produkcji żywic jonowymiennych są: Rohm and Haas Company, Dow Corporation, Purolite Corporation, Mitsubishi Chemical Corporation, Lanxess, ResinTech Inc., Sybron Chemicals Inc, Cognis Deutschland GmbH & Co.

Produkowana szeroka gama produktów obejmuje żywice jonowymienne, m.in. do:

- oczyszczania wody pitnej, m.in. ze szkodliwego nadmiaru boru, arsenu;
- oczyszczania przemysłowej wody w procesach dealkalizacji, demineralizacji, zmiękczenia, w tym produkcji wody ultra czystej, m.in. dla firmy INTEL;
- oczyszczania ścieków przemysłowych ze szkodliwych metali ciężkich, np.: chromu i rtęci oraz ze związków nieorganicznych i organicznych;
- oczyszczania roztworów organicznych i nieorganicznych w przemyśle chemicznym farmaceutycznym i spożywczym;
- katalizy w różnych procesach syntez petrochemicznych;
- wyodrębniania pierwiastków promieniotwórczych z rud;
- kontroli zawartości litu w procesie chłodzenia reaktorów jądrowych;
- usuwania radioizotopów w przemyśle jądrowym;
- demineralizacji oraz dekontaminacji odcieków radioaktywnych;
- usuwania goryczy z soków owocowych, odzysku i separacji protein oraz cukrów w przemysłach spożywczym i mleczarskim;

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: dorota.jermakowicz-bartkowiak@pwr.wroc.pl

<sup>\*\*)</sup> Artykuł stanowi część wystąpienia wygłoszonego w ramach VII Kongresu Technologii Chemicznej TECHEM, 8–12 lipca 2012, Kraków.

Tabela 1. Handlowe żywice do odzyskiwania metali szlachetnych<sup>a)</sup>T a b l e 1. Commercial ion exchange resins for recovery of precious metals<sup>a)</sup>

Jonit	Producent	Matryca	Z, mmol/cm <sup>3</sup>	Zastosowanie	Lit.
<b>Aniony z grupami silnie zasadowymi</b>					
Amberlite IRA 402 Cl	Rohm and Haas	PS/DVB, MR	1,2	Au, Ag z roztworów KCN, PMG	[2]
Amberlite IRA 910U Cl	Rohm and Haas	PS/DVB, MR	1,0	Au	[2]
Amberlite IRA 900	Rohm and Haas	PS/DVB, MR	1,4	Au z roztworów KCN, PMG	[2]
Amberlite IRA 400	Rohm and Haas	PS/DVB, żelowa	1,4	Au, Ag z roztworów KCN, PMG	[2]
A500/2788	Purolite	PS/DVB, MR	1,5	Au z roztworów cyjanków	[4]
SBG1	ResinTech. Inc.	PS/DVB, MR	1,45	metale szlachetne	[8]
Lewatit K 6362	Lanxess A.G.	PS/DVB, żelowa	1,4	Au i Ag z roztworów tiosiarczanów	[3]
Lewatit MonoPlus SR 7	Lanxess A.G.	PS/DVB, MR	0,6	Au z roztworów cyjanków	[3]
DOWEX XZ 91419.00 (MINIX)	Dow Corporation	PS/DVB, MR	0,8–1,2	Au z roztworów cyjanków	[5]
<b>Aniony z grupami słabo i silnie zasadowymi</b>					
Amberlite IRA 67RF	Rohm and Haas	Akrylowy	1,6	Au	[6]
A100/2412	Purolite	PS/DVB, MR	3,8	Au z roztworów KCN	[4]
Purogold A 193	Purolite	P(VBC), MR	3,9	Au z roztworów cyjanków	[4]
Dowex M-43	Dow Corporation	PS/DVB, MR	1,55	Au	[5]
<b>Aniony z grupami słabo zasadowymi</b>					
Purogold S992	Purolite	Akrylowy, MR	kompleks poliakrylowo-dimetyloaminowy 4,4	Au z roztworów cyjanków	[4]
AuRIX®	HENKEL	PS/DVB	guanidylowe	Au z roztworów cyjanków	[25]
<b>Żywice chelatujące tiolowe</b>					
Amberlite GT-73	Rohm and Haas	PS/DVB, MR	1,2	Au, Ag, PMG, Hg	[7]
SIR 200	ResinTech. Inc.	PS/DVB, MR	1,1	metale szlachetne	[8]
<b>Żywice chelatujące izotiomocznikowe</b>					
S920	Purolite	PS/DVB, MR	200 g Hg/L	metale szlachetne	[4]
Ionac SR-3	Sybron Chemicals Inc.	PS/DVB	1,7	metale szlachetne, odpowiedni do pracy w środowisku wody królewskiej	[9]
<b>Żywice chelatujące tiomocznikowe</b>					
SIR 400	ResinTech. Inc.	PS/DVB, MR	1,9	metale szlachetne	[8]
Lewatit MonoPlus TP214	Lanxess A.G.	PS/DVB, MR	1,0	metale szlachetne z roztworów kwasowych	[3]
Lewatit MonoPlus TP240	Lanxess A.G.	PS/DVB, MR	100 g Ag/L	Ag	[3]
XUS 43600.00	Dow Corporation	PS/DVB, MR	0,7	PMG	[5]

<sup>a)</sup> PMG – platynowce, MR – porowata, Z – pojemność jonowymienna.

<sup>a)</sup> PMG – platinum group elements, MR – porous, Z – ion exchange capacity.

– odzysku wartościowych metali: molibdenu, wana-  
du, srebra, metali szlachetnych, platynowców oraz re-  
nu w procesach hydrometalurgicznych.

Światowi, czołowi producenci żywic polimerowych i  
żywic jonowymiennych, do odzyskiwania metali szla-  
chetnych proponują zazwyczaj wymiennicze jonów ba-  
zujące na hydrofobowych, makroporowatych i żelowych  
kopolimerach styrenu i diwinylobenzenu, (S/DVB) (tabela  
1). Na ogół są to aniony z silnie zasadowymi grupami:  
Amberlite IRA 402, IRA 910U, IRA 400 firmy Rohm Haas  
[2], Lewatit K 6362, Lewatit MonoPlus SR7, produkty  
Lanxess A.G. [3] oraz Purolite A500/2788 [4] i anionit  
Minix [5] z Dow Corporation, o katalogowej pojemności

0,6–1,5 mmol/cm<sup>3</sup> spęcznionego złoża jonitu. Wśród  
anionitów z mieszanymi grupami, silnie i słabo zasado-  
wymi, na uwagę zasługują produkty o makroporowatej  
strukturze: Purolite A100/2412 [4] i Purogold A193 [4],  
wykazują bowiem największą pojemność jonowymienną  
3,8–3,9 mmol/cm<sup>3</sup>. Tylko dwa aniony otrzymano na  
bazie matryc z akrylowych kopolimerów (nie ujawniono  
szczegółowych informacji o użytych monomerach): Am-  
berlite IRA 67RF [6] i Purolite Purogold S992 [4], ze słabo  
zasadowymi grupami, o pojemności aż 4,4 mmol/cm<sup>3</sup>.  
Spośród żywic polimerowych, do sorpcji złota są ofero-  
wane również makroporowate żywice chelatujące z gru-  
pami tiolowymi, na bazie kopolimerów S/DVB: Amber-

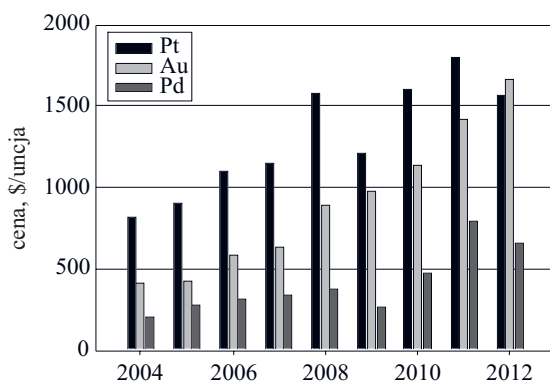
lite GT-73 [7] i SIR 200 [8], o pojemności do  $1,2 \text{ mmol/cm}^3$  oraz z grupami izotiomocnikowymi: Purolite S920 [4] i Ionac SR-3 [9], polecany do odzyskiwania metali szlachetnych w środowisku wody królewskiej po rozтворzeniu materiałów odpadowych.

Celem niniejszej pracy jest wykazanie znaczenia i możliwości zastosowania syntetycznych anionitów polimerowych, jako alternatywnej metody do odzyskiwania metali szlachetnych z rozcieńczonych roztworów w procesie sorpcji, w szerokim zakresie pH, z roztworów cyjankowych i z roztworów kwasu solnego a także przedstawienie wyników badań nad oceną zdolności nowych anionitów polimerowych do sorpcji Au, Pt i Pd.

### ROLA I ZNACZENIE METALI SZLACHETNYCH WE WSPÓŁCZESNYM ŚWIECIE. CELOWOŚĆ ICH ODZYSKIWANIA

Zapotrzebowanie na metale szlachetne jest generowane przez intensywny rozwój zaawansowanych technologii i elektroniki oraz głównych gałęzi przemysłu: motoryzacyjnego, petrochemicznego i chemicznego. Metale szlachetne to metale strategiczne, mają bowiem kluczowe znaczenie we wspomnianych gałęziach przemysłu ze względu na swoje unikatowe właściwości, oraz brak możliwości zastąpienia innymi metalami.

Niewielka zawartość platynowców w naturalnych zasobach ziemi, wyczerpywanie się pierwotnych złóż złota oraz znaczne ich rozproszenie (w skorupie ziemskiej i jej wodach) powodują, że proces uzyskiwania w stanie czystym metali szlachetnych jest drogi i trudny technologicznie. Niezbędne zatem jest ich odzyskiwanie z odpadów przemysłowych oraz zużytych wyrobów, a opracowanie metod pozyskiwania takich metali z wtórnych źródeł nabiera znaczenia priorytetowego. Wysoka cena metali szlachetnych na giełdach światowych (rys. 1) (platyna 1553 \$/oz, złoto 1671 \$/oz, pallad 648 \$/oz; dane z roku 2012) dodatkowo wymusza poszukiwanie sposobów ich odzysku, np. ze ścieków galwanicznych, z hałd, na któ-



Rys. 1. Cena Au, Pt, Pd w latach 2004–2012 wg [www.catalyst.basf.com](http://www.catalyst.basf.com)

Fig. 1. The prices of Au, Pt, Pd in the period 2004–2012, according to [www.catalyst.basf.com](http://www.catalyst.basf.com)

rych składowane są odpady poflotacyjne i górnicze, z odpadów elektronicznych i elektrotechnicznych [10].

Niezwykle istotne jest prawie czterokrotne zwiększenie się cen złota w ostatnich latach.

W 2011 r. światowa produkcja złota wynosiła 4000 t, w tym odzyskano ponad 1600 t [11]. Światowe zapotrzebowanie na platynę, wynoszące 229 t, w ilości 54 t zaspokoił metal odzyskany ze zużytych katalizatorów spalin; zapotrzebowanie na pallad to 250 t, z czego ponad 25 t pochodziło z recyklingu.

W krajach wysoko rozwiniętych zużyte konwertyory spalin samochodowych i katalizatory z przemysłowych procesów chemicznych oraz złom elektroniczny (obejmujący poza komputerami, płyty kompaktowe, telefony komórkowe i sprzęt RTV, w tym urządzenia łączności), zużyta aparatura wojskowa i zdemontowany osprzęt wojskowy, braki produkcyjne, odpady fotograficzne oraz urządzenia z innych sfer działalności, są traktowane jako cenne, wtórne źródło metali szlachetnych. Przyjęto nawet nowy termin – „górnictwo miejskie” (ang. *urban mining*) – określający odzyskiwanie metali szlachetnych z urządzeń elektronicznych.

Recykling metali, a zwłaszcza metali szlachetnych przynosi wymierne korzyści ekologiczne i ekonomiczne. Oszczędzane są bowiem rzadkie zasoby naturalne, a pozyskiwanie metali w procesach ich odzysku nie generuje zwiększonych kosztów w porównaniu z kosztami utrzymania kopalń. W procesie odzyskiwania metali z odpadów elektronicznych zużywa się zaledwie 10–15 % wartości energii jaką wykorzystuje się do pozyskiwania metali z rudy. Najnowsze doniesienia prasowe informują o osiągnięciach chińskich naukowców, którzy opracowali metodę recyklingu telefonów komórkowych [12]. Dzięki jej zastosowaniu, w Chinach ze 100 mln aparatów wycofywanych rocznie z użycia będzie można odzyskać 1500 kg złota, 30 t srebra i 1000 t miedzi. Nie ujawniono metod odzysku.

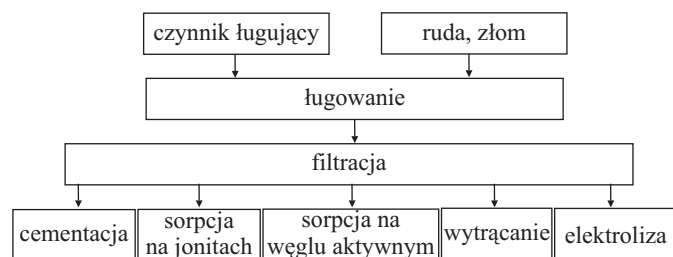
Z danych World Gold Council wynika, że na wyprodukowanie w 2010 r. 1300 mln telefonów komórkowych, zużyto 325 ton złota [13]. Podobna informacja pochodzi z USA i donosi o „bogactwie”, jakie skrywiają nieużywane stare telefony komórkowe. 130 mln sztuk rocznie wymienianych aparatów w USA zawiera ok. 46 t srebra, 3,9 t złota, 2 t palladu [14]. W 2011 r. na świecie użytkowano ponad 5 mld sztuk telefonów komórkowych i smartfonów [15]. Przy założeniu, że 1 telefon waży ok. 150 g, do ich wyprodukowania zużyto aż 110 t złota, ilość ta jest równoważna z 22 mln t wydobytej rudy. Uzyskanie 1 kg platyny wymaga natomiast wydobycia około 260 t rudy z głębokości 1000 m. W czasie procesu przeróbki rudy dodatkowo powstaje wiele produktów odpadowych i zużli wymagających składowania. Z dwóch ton zużytych katalizatorów spalin samochodowych można uzyskać 1 kg platyny [16].

Zgodnie z dyrektywą 2002/96/WE Unii Europejskiej WEEE (Waste of Electrical and Electronic Equipment – utylizacja odpadów elektrycznych i elektronicznych), Polska

jest zobowiązana do ściągnięcia rocznie z rynku 4 kg/1 mieszkańca odpadów sprzętu elektrotechnicznego i elektrycznego. Są one źródłem cennych surowców i metali szlachetnych możliwych do wykorzystania, pod warunkiem opracowania w Polsce stosownych metod ich odzysku i podjęcia odpowiednich działań upowszechniających selektywną zbiórkę zużytego sprzętu elektronicznego.

### ODZYSKIWANIE METALI SZLACHETNYCH NA ANIONITACH POLIMEROWYCH

Wśród sposobów pozyskiwania metali szlachetnych, obok metod pirometalurgicznych na uwagę zasługują procesy hydrometalurgiczne, polegające na ługowaniu rud lub materiałów z recyklingu zawierających metale szlachetne, roztworami odpowiednio dobranych związków chemicznych, a następnie ich wydzielaniu (rys. 2).



Rys. 2. Ideowy schemat odzyskiwania metali w metodach hydrometalurgicznych

Fig. 2. A schematic diagram of the recovery of metals in hydrometallurgical methods

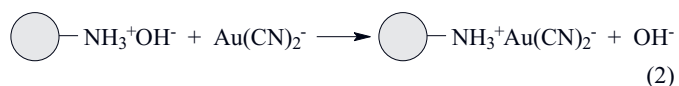
Procesy hydrometalurgiczne wykorzystują, m.in. syntetyczne jonity w technologicznych procesach Resin-in-Pulp RIP i Resin-in-Leach RIL (technologie stosujące żywice jonowymienne, a różniące się wielkością cząstek ługowanej rudy), do sorpcji, czyli zateżenia jonów lub kompleksów metali szlachetnych, zwłaszcza z roztworów o śladowym stężeniu tych metali, obecnych w roztworach po ługowaniu rud lub materiałów odpadowych. Proces przebiega na kolumnie jonowymiennej wypełnionej żywicą jonowymienną lub chelatującą, przez którą przepompowuje się rozcieńczony roztwór metali. Podczas desorpcji metali z kolumny odpowiednio dobranym roztworem eluenta pozyskiwane są następnie roztwory o ponad 1000-krotnym zateżeniu metali. Metale szlachetne wydziela się z zateżonego roztworu eluenta różnymi metodami, np.: na drodze cementacji lub elektrolizy, po czym poddaje się je rafinacji.

Technologia sorpcji metali szlachetnych na anionitach jest alternatywą dla metody konwencjonalnej, wykorzystującej węgiel aktywny, stosowanej w procesach odzysku metali (ang. *Carbon in Pulp* – CIP). Anionity polimerowe charakteryzują się dużą selektywnością sorpcji metali z

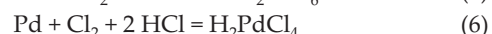
wieloskładnikowych roztworów, w porównaniu z węglami aktywnymi dużą trwałością chemiczną i mechaniczną, a cechy te, jak również łatwość desorpcji, predestynują je do procesów rozdzielania jonów metali i ich zateżenia z roztworów po ługowaniu. Wykorzystanie polimerowych anionitów to jedyny skuteczny i tani sposób odzyskiwania metali z odpadów po procesie ługowania, ponieważ nie generuje dodatkowej emisji spalin i tlenków oraz, w porównaniu z wydobywaniem w kopalniach, zwiększonego zużycia energii, a zatem dodatkowych kosztów.

Spośród wielu metod ługowania złota i innych metali szlachetnych z rud oraz materiałów pochodzących z recyklingu, w przemysłowych aplikacjach wykorzystuje się metodę ługowania cyjankowego, która w 80 % zdominowała produkcję złota oraz metodę ługowania chlorkowego [17]. W metodach cyjankowych stosowanych w hydrometalurgii złota wykorzystuje się silne właściwości kompleksujące anionów cyjankowych i ich selektywność wobec złota i innych metali szlachetnych, zwłaszcza wówczas, gdy słabo lub silnie zasadowe grupy anionowe są umiejscowione na hydrofobowych matrycach. Przewaga anionitów słabo zasadowych polega zaś na łatwości desorpcji anionów cyjankowych.

Metale szlachetne w określonych warunkach ulegają rozтворzeniu, mogą zatem być odzyskiwane z wielu źródeł metodami sorpcji na żywicach jonowymiennych. Złoto w obecności KCN i tlenu tworzy trwały kompleks i w roztworze występuje jako anion dicyjanozłocianowy  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  [równanie (1)], który w procesie sorpcji zostaje zateżony na anionicie [równania (2) i (3)].



Złoto oraz platynowce rozтворzają się w stężonym kwasie solnym w obecności chloru jako utleniacza i w uzyskanych roztworach występują w postaci trwałych anionowych chlorokompleksów [równania (4)–(6)].

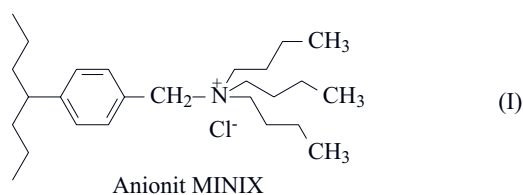


Sorpcja chlorokompleksów metali szlachetnych z roztworów kwasów nieorganicznych, na anionitach zawierających grupy z atomami azotu przebiega w wyniku przyłączenia chlorokompleksów metali do sprotonowanych grup aminowych [por. równanie (3)].

Reakcje takie umożliwiają selektywne oddzielenie anionowych kompleksów złota i platynowców od innych metali towarzyszących w znacznym nadmiarze, np.:

miedzi, żelaza, niklu lub kobaltu, w procesie sorpcji na złożu jonitu (anionitu) na drodze wymiany jonów, wymiany ligandów, tworzenia par jonowych lub kompleksowania po ługowaniu rud lub materiałów pochodzących z recyklingu, np. sprzętu elektronicznego.

W dostępnych informacjach dotyczących stosowania jonitów, brak jawnych i szczegółowych doniesień o wdrożonych technologiach w przemysłowym wykorzystaniu określonych jonitów do odzyskiwania metali szlachetnych. Do sorpcji kompleksów złota z roztworów cyjanków, w latach 80. używano anionitów z silnie zasadowymi grupami amoniowymi [18]. Bolinski, w materiałach konferencyjnych z 1996 r. [19], opisał zastosowanie metod RIP w przemysłowym odzyskiwaniu złota z rud w Rosji. Do nielicznych dostępnych informacji należy zaliczyć wzmiankę Laskorina [19], o użyciu silnie zasadowego anionitu polistyrenowego o nazwie AM-2B z IV-rzędowymi grupami amoniowymi, w technologicznych procesach odzysku złota w Rosji. Na uwagę zasługuje również próbna instalacja pilotażowa w RPA wykorzystująca jonit MINIX-DOWEX w procesie MINRIP™ zastosowany do pozyskiwania metali z niskoprocentowej rudy o zawartości 1–4 ppm Au, 60–100 ppm Zn, 60 ppm Ni. Obecnie anionit MINIX [wzór (I)], jest produktem handlowym Dow Chemical (Australia) Ltd, o symbolu XZ-91419, powszechnie wykorzystywanym w Aus-

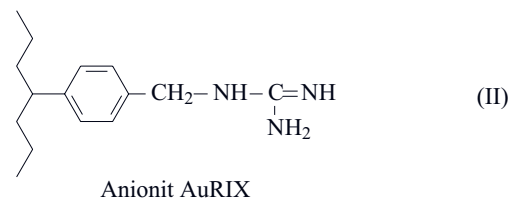


tralii, RPA, Wietnamie, Malezji, Indonezji i w Azerbejdżanie. W 2008 r. rozpoczęto realizację pięcioletniego kontraktu na dostawę 100 ton tego jonitu dla przemysłu górnictwa w Australii, z przeznaczeniem do odzysku złota [20–22].

Sorpcja na takich anionitach jest bardzo silna i wymaga stosowania do elucji złota bardzo alkalicznych roztworów soli, które zanieczyszczają produkt końcowy, wymuszając tym samym przeprowadzenie dodatkowych operacji oczyszczania i rozdzielania.

Ze względu na to, że żywice jonowymienne o słabo zasadowych grupach, używane do wydzielania jonów metali szlachetnych, ulegają deprotonacji w środowisku silnie alkalicznym ( $\text{pH} > 9,6$ ) ponadto, w niewielkim stopniu sorbują kompleksy cyjankowe metali szlachetnych, poszukuje się nowych, słabo zasadowych anionitów zdolnych do sorpcji takich kompleksów.

Konsorcjum HENKEL opracowało jonit z ligandami guanidylowymi. Guanidyna i jej pochodne zalicza się do grupy silnych amin, o wartościach  $\text{p}K_a = 13,5$  i  $11$ , są one silniejszymi zasadami niż inne aminy alifatyczne [23]. Nowy, handlowo dostępny jonit o zastrzeżonej nazwie



AuRIX®, zarejestrowany jako produkt Cognis Corporation, wykazuje sorpcję złota 6,2 kg/t [wzór (II)]. Jest polecany do sorpcji złota Au(I) w instalacji Resin-in-Pulp (RIP), po ługowaniu rud w środowisku KCN. Pierwsze, nieliczne informacje o tym produkcie pochodzą z 1995 r. Charakteryzuje się on dużą wytrzymałością na ścieranie i pękanie ziaren [24–27].

Nieustannie trwają poszukiwania nowych materiałów polimerowych o dużej zdolności sorpcyjnej, dobrej kinetyce i wytrzymałości mechanicznej, zdolnych do zateżnienia i separowania metali szlachetnych z różnych układów. Potwierdzeniem dużego zainteresowania tematyką odzysku metali szlachetnych na jonitach są liczne dane wydawnictwa Elsevier, dostępne na platformie ScienceDirect: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com). W latach 2000–2012 opublikowano ponad 1000 prac naukowych związanych z problematyką odzysku metali szlachetnych na jonitach polimerowych.

#### ZREALIZOWANE PRACE BADAWCZE

W Zakładzie Materiałów Polimerowych i Węglowych Politechniki Wrocławskiej są prowadzone szeroko zakrojone badania nad projektowaniem i syntezą nowych jonitów do sorpcji metali szlachetnych z modelowych roztworów, w tym również wieloskładnikowych. Otrzymano szereg żywic polimerowych z różnymi grupami jonowymiennymi, odpowiedzialnymi za sorpcję metali szlachetnych w szerokim zakresie  $\text{pH}$  [28–46]. Wprowadzenie ugrupowań guanidylowych i biguanidylowych jako grup funkcyjnych do matrycy polimeru, umożliwiło uzyskanie anionitów sorbujących cyjanokompleksy złota Au(I) w postaci dicyjanozłocianu  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , z roztworów symulujących rzeczywiste roztwory potrawienne po ługowaniu rud cyjankiem sodu lub potasu w silnie zasadowym środowisku. Zsyntezowano anionity na bazie usieciowanych kopolimerów styrenu i diwinylobenzenu (S/DVB) oraz chlorku winylobenzylu, metakrylanu metylu lub styrenu (VBC/MM/DVB, VBC/S/MM) [31–33] i VBC/DVB [34], o różnej długości liganda, z terminalnymi grupami guanidylowymi oddzielonymi od łańcucha łącznikiem alkilowym o różnej liczbie grup metylenowych (tabela 2). Wykazywały one zdolności do selektywnej sorpcji złota Au(I) z wieloskładnikowych buforowanych roztworów w KCN, w obecności jonów Cu, Ni, Fe, Zn, w zakresie  $\text{pH}$  9,6–13 [32].

Przeprowadzone badania wykazały, że najkorzystniejsze właściwości sorpcyjne w stosunku do złota Au(I) z roztworów KCN, wykazywały anionity otrzymane na bazie ekspandowanego żelowego kopolimeru chlorku

T a b e l a 2. Sorpcja złota z jednoskładnikowych roztworów: Au(I) z roztworu KCN i Au(III) z roztworu 0,1 M HCl

T a b l e 2. Sorption of gold from single-component solutions: Au(I) from KCN, Au(III) from 0.1 M HCl

Matryca kopolimeru	Anionit	Terminalne grupy funkcyjne	Liczba grup -CH <sub>2</sub> - w ligandzie	Z <sub>H</sub> <sup>1)</sup> mmol/g	Z <sub>L</sub> mmol/g	Sorpcja złota, mg/g			Lit.
						Au(I)	Au(III)		
						Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Izoterma <sup>2)</sup>	
Alkiloaminowe grupy funkcyjne									
VBC/DVB (2 %) żelowa	Ia	aminowa	—	—	5,8	25	99,6		[44]
	E4	etylenodiaminowa	2	5,1	2,6	24,5	98,7	650	[45]
	IIIabis	etylenodiaminowa	2	6,2	3,1	28,1	105,6	1100	[44]
	E8	etylenodiaminowa	2	6,6	3,3	—	99,0	1080	[45]
VBC/DVB (10 %) mikroporowaty	IIIbaP2	etylenodiaminowa	2	6,1	3,0	21,0	121,6		[44]
VBC/DVB (2 %) żelowa	A2-A6	(alkilodiaminowa), NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> NH <sub>2</sub> , n = 2–6	2–6	5,7–5,1	3,4–2,6	29,0–33,6	99,7–74,0		[34]
	DETA	dietylenotriaminowa	4	6,0	2,0	40,0	88,0		[46]
	IVa	dietylenotriaminowa	4	6,1	2,1	40,5	87,8		[44]
	HMDA	heksametylenodiaminowa	6	5,1	2,5	42,3	86,8	820	[46]
Guanidylowe terminalne grupy funkcyjne									
AN/VA/DVB (10 %) porowata	Resin 1	aminoguanidylowa	—	—	1,9	2,3	36,0	250	[40]
VBC/DVB (2 %) żelowa	Resin 2	aminoguanidylowa	—	—	1,5	23,0	68,0	500	[40]
VBC/DVB (2 %) żelowa	Resin II	aminoguanidylowa	2	—	1,5	20,0	58,0	630	[43]
VBC/DVB (2 %) żelowa	Resin 3	aminoguanidylowa	—	3,81	—	44,0	72,2		[41]
	AG2-AG6	aminoguanidylowa	6	5,4–4,2	2,5–2,97	30,1–45,6	71,2–85,1		[34]
	HMDA/CA3	aminoguanidylowa	6	3,4	1,1	—	75,6	620	[46]
	DETA/CA2	aminoguanidylowa	4	6,0	2,0	35,9	91,6	790	[46]
	IIIb	guanidylowa	2-6	4,3	2,2	35,4	85,3	810	[44]
VBC/DVB (10 %) mikro-porowata	IIIbP2	aminoguanidylowa	2	4,7	2,4	33,2	100,8		[44]
VBC/DVB (2 %) żelowa	IVb	aminoguanidylowa	4	6,4	2,2	47,8	108,5		[44]
	U8	biguanidylowa	2	5,2	1,7	—	97,0	870	[45]
VBC/MM/DVB (2 %) żelowa	U BIS	aminoguanidylowa	—	—	1,1	21,8; 16,6 <sup>3)</sup>			[32]
	Resin 1	aminoguanidylowa	—	1,20	—	23,0			[41]
	CP	aminoguanidylowa	2	—	1,2	17,4; 25,2 <sup>3)</sup>			[32]
S/DVB (2 %) żelowa	CH	aminoguanidylowa	—	—	1,7	20,5; 21,8 <sup>3)</sup>			[32]

<sup>1)</sup> Z<sub>H</sub> – pojemność jonowymienna wg metody Heckera (mmol/g), Z<sub>L</sub> – stężenie ligandów obliczone z analizy zawartości azotu (mmol/g).

<sup>1)</sup> Z<sub>H</sub> – ion exchange capacity according to Hecker method (mmol/g), Z<sub>L</sub> – ligand concentration calculated from the nitrogen content (mmol/g).

<sup>2)</sup> Izoterma sorpcji z roztworu 0,1 M HCl.

<sup>2)</sup> Sorption isotherm from 0.1 M HCl solution.

<sup>3)</sup> Sorpcja Au(I) z roztworu wieloskładnikowego (Cu, Ni, Fe, Zn).

<sup>3)</sup> Sorption of Au(I) from multi-component solution (Cu, Ni, Fe, Zn).

winylobenzylu i diwinylobenzenu, VBC/DVB, z terminalnymi grupami guanidylowymi oddalonymi długimi ligandami od łańcucha polimeru. Anionity z długimi ramionami pochodzącymi, np. od 1,6-diaminoheksanu: jonit AG6 [34] i HMDA [46] lub dietylenotriaminy: jonit IVa [44] i DETA [46] oraz jonit AG6 [34] i jonit IVb [44] z

terminalnymi grupami aminoguanidylowymi zateęwały roztwory złota na poziomie 40 mg Au/g suchego jonitu, z rozcieńczonego roztworu o stężeniu 50 mg Au/dm<sup>3</sup> [34]. Wykazano, że zwiększenie hydrofobowości matrycy kopolimeru (Resin 1 i 2) [40] wraz z jednoczesnym wydłużeniem liganda – wprowadzonej grupy z terminalnym

T a b e l a 3. Sorpcja metali szlachetnych Au, Pt, Pd z wieloskładnikowych roztworów z 0,1 M HCl

T a b l e 3. Sorption of precious metals Au, Pt, Pd from multi-component solutions in 0.1 M HCl

Matryca kopolimeru	Anionit	Terminalna grupa funkcyjna	$Z_H^{1)}$ mmol/g	$Z_L$ mmol/g	Sorpcja całkowita <sup>2)</sup> mg/g		Izoterma sorpcji mg/g	Sorpcja dynamiczna mg/g	Lit.
					(Au + Pt + Pd)	(Au + Pt + Pd) <sup>3)</sup>			
VBC/DVB (2 %), żelowa	AG6	aminoguanidylowa		2,1	196	109			[36]
	A6	etylenodiaminowa		2,6	221	167			[36]
	A2	etylenodiaminowa		2,8	256	224			[36]
	AG2	aminoguanidylowa		2,9	292	252			[36]
	Resin 1	piperydynylowa	2,3		123 <sup>4)</sup>				[38]
	Resin 5	piperazylnylowa	2,7		152 <sup>4)</sup>				[38]
	Resin 2	heksametylenoiminowa	3,3		184 <sup>4)</sup>				[38]
	Resin 4 Resin 160 Resin 161	1(2-aminoetylo)piperazylnylowa	3,8		207 <sup>4)</sup>				[38, 39]
	Resin 171	homopiperazylnylowa	3,94		214 <sup>4)</sup>				[38]
AC7	cyklamylowa	2,49	3,19	121	114	480 <sup>5)</sup>	406 <sup>6)</sup>	[37]	
VBC/AN/DVB (2 %), żelowa	D4	tris(2-aminoetylo)aminowa	4,23		542		715 <sup>7)</sup>	600 <sup>8)</sup>	[36]

<sup>1)</sup>  $Z_H$  – pojemność jonowymienna wg metody Heckera (mmol/g),  $Z_L$  – stężenie ligandów obliczone z analizy zawartości azotu (mmol/g).

<sup>1)</sup>  $Z_H$  – ion exchange capacity according to Hecker method (mmol/g),  $Z_L$  – ligand concentration calculated from the nitrogen content (mmol/g).

<sup>2)</sup> Stężenie (Au, Pt, Pd) 0,24 mM. Sorpcja w warunkach równowagowych przy 10-krotnym molowym nadmiarze grup aminowych do metali szlachetnych w roztworze.

<sup>2)</sup> Concentration of Au, Pt, Pd 0,24 mM. Equilibrium sorption at 10-fold molar excess of amino groups to precious metals in the solution.

<sup>3)</sup> Sorpcja z roztworu wieloskładnikowego wobec metali balastowych (Cu + Fe + Ni) o stężeniu 20 mM.

<sup>3)</sup> Sorption from multi-component solution in the presence of ballast metals (Cu + Fe + Ni) with concentration 20 mM.

<sup>4)</sup> Sorpcja z roztworu wieloskładnikowego (Au + Pt + Pd + Re + Cu + Fe + Ni), stężenie (Cu + Fe + Ni) 2,4 mM.

<sup>4)</sup> Sorption from multi-component solution (Au + Pt + Pd + Re + Cu + Fe + Ni), concentration (Cu + Fe + Ni) 2.4 mM.

<sup>5)</sup> Sorpcja Au z roztworu jednoskładnikowego o stężeniu 0,24 mM.

<sup>5)</sup> Sorption of Au from single-component solution with concentration 0,24 mM.

<sup>6)</sup> Sorpcja z roztworu wieloskładnikowego (Au + Pt + Pd + Cu + Fe + Ni), stężenie (Cu + Fe + Ni) 2,4 mM.

<sup>6)</sup> Sorption from multi-component solution (Au + Pt + Pd + Cu + Fe + Ni), concentration (Cu + Fe + Ni) 2.4 mM.

<sup>7)</sup> Sorpcja z roztworu wieloskładnikowego (Au + Pt + Pd) o stężeniu 0,24 mM każdego metalu.

<sup>7)</sup> Sorption from multi-component solution (Au + Pt + Pd) with concentration of each metal 0.24 mM.

<sup>8)</sup> Sorpcja z roztworu wieloskładnikowego (Au + Pt + Pd + Cu + Fe + Ni) o stężeniu 0,12 mM każdego metalu szlachetnego, stężenie (Cu, Fe, Ni) 1,2 mM.

<sup>8)</sup> Sorption from multi-component solution (Au + Pt + Pd + Cu + Fe + Ni) with concentration of each precious metal 0.12 mM, concentration (Cu, Fe, Ni) 1.2 mM.

ugrupowaniem guanidylowym (np.: anionity AG2-AG6 [34] i IVb [44]) pozwoliło otrzymać jonity o korzystniejszych właściwościach sorpcyjnych w stosunku do złota Au(I) w postaci cyjanokompleksów  $Au(CN)_2^-$  z roztworów KCN (por. tabela 2).

Wydłużenie liganda z terminalną grupą alkiloaminową lub guanidylową nie wpłynęło jednoznacznie na zwiększenie wartości sorpcji złota Au(III) obecnego w roztworze w postaci anionu tetrachlorozłociowego  $AuCl_4^-$ , sorpcja bowiem była zależna od stężenia grup jonowymiennych  $Z_H$  lub ligandów  $Z_L$  (tabela 2 i 3). Anionity na bazie usieciowanych kopolimerów chlorku winylobenzylu, w warunkach równowagowych 10-krotnego nadmiaru molowego grup  $Z_H$  lub  $Z_L$  do złota, sorbowały

złoto Au(III) w ilości 75–120 mg/g. Sorpcja złota Au(III) na anionitach uzyskanych z kopolimerów VBC/DVB, zawierających grupy alkiloaminowe oraz ligandy będące pochodnymi guanidyny, była wprost proporcjonalna do stężenia grup i ligandów w anionicie oraz nie zależała od ich budowy [34]. Stężenie natomiast grup odpowiedzialnych za sorpcję złota Au(III) było uwarunkowane zarówno zawartością grup  $-CH_2Cl$  w poszczególnych szarach kopolimerów VBC/DVB, jak i metodą wprowadzania grup guanidylowych. Modyfikacja kopolimerów VBC/DVB [44] i VBC/AN/DVB [35] na drodze reakcji tiomocznika w jodku metylu z pierwszorzędowymi grupami aminowymi prowadziła do prawie ilościowego podstawienia chloru w grupie  $-CH_2Cl$ ; anionity te, spośród

badanych próbek, wykazywały największe wartości sorpcji. Włączony do badań porowaty anionit na bazie kopolimeru AN/VA/DVB, o pojemności 1,9 mmol/g, charakteryzowały najmniejsze wartości sorpcji złota Au(I) i Au(III), co jednoznacznie świadczy o negatywnym wpływie polarnej matrycy na sorpcję [40]. Największą, wyznaczoną z izoterm sorpcję Au(III), równą 1100 mg/g wykazywały anionity z grupami pochodzącymi od etylenodiaminy: jonit IIIabis [44] i E8 [45] o dużej zawartości grup  $Z_H = 6,2-6,6$  mmol/g (por. tabela 2).

Wartości sorpcji złota Au(I) w postaci dicyjanozłociaków były ponad dwukrotnie mniejsze niż wartości sorpcji złota Au(III) (tabela 2). Wynika to z mniejszej dostępności do grup w warunkach alkalicznych, w procesie sorpcji z buforowanych roztworów KCN.

Dalsza część badań dotyczyła sorpcji jonów metali szlachetnych z ich wieloskładnikowych mieszanin. Oceniano zdolności do sorpcji chlorokompleksów metali szlachetnych Au, Pt i Pd, z wieloskładnikowych roztworów w kwasie solnym omówionych powyżej anionitów oraz nowych anionitów na bazie kopolimerów VBC/DVB oraz chlorku winylobenzylu, akrylonitrylu i diwinylobenzenu, VBC/AN/DVB:

– z grupami pochodzącymi od amin I-, II- i III-rzędowych: 1,2-diaminoetanu, 1,3-diaminopropanu, 1,4-diaminobutanu, 1,6-diaminoheksanu [34, 35], bis(3-amino-propylo)aminy, bis(6-aminoheksylo)aminy, 1,2-diaminoetanu, tris-(2-aminoetylo)aminy [36];

– z terminalnymi grupami guanidylowymi otrzymanymi na bazie wspomnianych anionitów [34–36];

– z grupami pochodzącymi od amin cyklicznych: cyklamnu (1,4,8,11-tetraazacyklotetradekanu) [37], heksametylenoiminy, piperydyny, piperazyny i jej pochodnych [38, 39].

Efektywność załężania metali szlachetnych z wieloskładnikowych roztworów, na anionitach w środowisku kwasu solnego, jest uwarunkowane przede wszystkim dużym stężeniem grup funkcyjnych i jest wprost proporcjonalne do ich zawartości w danej serii jonitów. Anionit AG2 z ligandem aminoguanidylowym na bazie kopolimeru VBC/DVB, o największej pojemności jonowymiennej 2,9 mmol/g, wykazywał całkowitą sorpcję metali szlachetnych na poziomie 290 mg/g, a z roztworu wieloskładnikowego, wobec 80-krotnego nadmiaru molowego Cu, Fe i Ni, sorpcja wynosiła aż 250 mg/g [35].

Również w serii anionitów uzyskanych po immobilizowaniu: piperydyny – Resin 1 [38], heksametylenoiminy – Resin 2, piperazyny – Resin 5 [38] i jej pochodnych – Resin 4, Resin 160, Resin 161, Resin 171 [38, 39], zdolność do sorpcji metali szlachetnych oraz reny była funkcją pojemności jonowymiennej (por. tabela 3). Największą wartość sorpcji, 214 mg metali/g suchego jonitu, wykazywał jonit z ugrupowaniem homopiperazyliowym, Resin 171, o pojemności jonowymiennej równej 3,94 mmol/g [39].

Anionit AC7 otrzymany po implementacji do matrycy kopolimeru VBC/DVB, cyklicznej aminy – cyklamnu,

charakteryzował się selektywną sorpcją metali szlachetnych o wartości 406 mg/g z wieloskładnikowego roztworu o stężeniu 0,24 mM (Au + Pt + Pd), wobec 10-krotnego molowego nadmiaru metali balastowych (Cu + Fe + N) [37] (tabela 3).

Spośród badanych anionitów największą zdolność do sorpcji metali szlachetnych Au, Pt i Pd wykazywał anionit D4, na bazie kopolimeru VBC/AN/DVB z grupami pochodzącymi od tris(2-aminoetylo)aminy. Z rozcieńczonego, trójskładnikowego roztworu o równomolowym stężeniu 0,24 mM Au, Pt i Pd, w równowagowych warunkach 10-krotnego nadmiaru molowego grup jonowymiennych do metali w roztworze, anionit D4 sorbował bowiem ponad 540 mg/g metali szlachetnych [36] (tabela 3). Podczas sorpcji dynamicznej z rozcieńczonego wieloskładnikowego roztworu o stężeniu 0,12 mM (Au + Pt + Pd), wobec 10-krotnego molowego nadmiaru metali balastowych (Cu + Fe + Ni), anionit D4 wykazywał natomiast zdolność do selektywnej sorpcji wobec metali szlachetnych; ich sorpcja osiągnęła wartość 600 mg/g (tabela 3).

Uzyskane przez nas wyniki pozwoliły na sformułowanie wniosku, że załężanie metali szlachetnych na anionitach w środowisku kwasu solnego warunkuje przede wszystkim stężenie grup funkcyjnych w danej serii anionitów i ich dostępność w procesie sorpcji. Pozytywna ocena zdolności anionitów do sorpcji Au, Pt i Pd z modelowych wieloskładnikowych roztworów wobec nadmiaru metali balastowych daje perspektywę na recykling metali szlachetnych na żywicach jonowymiennych i chelatujących.

Odzysk metali szlachetnych z zastosowaniem anionitów polimerowych stwarza duże możliwości w zakresie ich gospodarki w Polsce, zwłaszcza iż istnieją uzasadnione przesłanki dotyczące zwiększenia od 2016 r. wskaźnika nakazującego selektywną zbiórkę wycofanych z użytku odpadów elektronicznych i elektrycznych, do 16 kg na 1 mieszkańca rocznie.

*Pracę zrealizowano z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, S20096/Z0309.*

## LITERATURA

1. [www.strategyr.com/Ion\\_Exchange\\_Resins\\_Market\\_Report.asp](http://www.strategyr.com/Ion_Exchange_Resins_Market_Report.asp), dostęp z dnia 05-11-2012.
2. [www.amberlyst.com/gold\\_recovery.htm](http://www.amberlyst.com/gold_recovery.htm), dostęp z dnia 20-11-2012.
3. [www.ionexchange.com/ion/en/products/index.php?preselect=1](http://www.ionexchange.com/ion/en/products/index.php?preselect=1), dostęp z dnia 06-04-2012.
4. [www.purolite.com/RelId/606845/ISvars/default/Hydro-metallurgy.htm](http://www.purolite.com/RelId/606845/ISvars/default/Hydro-metallurgy.htm), dostęp z dnia 06-04-2012.
5. [www.dowwaterandprocess.com/applications/hydrometal/gold.htm](http://www.dowwaterandprocess.com/applications/hydrometal/gold.htm)
6. [www.rohmhaas-polska.com/stuff/metal.pdf](http://www.rohmhaas-polska.com/stuff/metal.pdf), dostęp z dnia 01-02-2013.



7. [www.upsite.co.il/uploaded/files/881\\_fe4fa0ef38828bb473ca58c3bda7f4d3.pdf](http://www.upsite.co.il/uploaded/files/881_fe4fa0ef38828bb473ca58c3bda7f4d3.pdf), dostęp z dnia 01-02-2013.
8. [www.resintech.com/applications/precious\\_metal\\_recovery.aspx](http://www.resintech.com/applications/precious_metal_recovery.aspx), [www.aqua-wholesale.com/v/vspfiles/templates/Aqua-Wholesa/pdf/SIR-400\\_spec.pdf](http://www.aqua-wholesale.com/v/vspfiles/templates/Aqua-Wholesa/pdf/SIR-400_spec.pdf), dostęp z dnia 11-11-2012.
9. [www.reskem.com/pdf/sybron-ionacr3.pdf](http://www.reskem.com/pdf/sybron-ionacr3.pdf)
10. [www.catalysts.basf.com/apps/eibprices/mp/](http://www.catalysts.basf.com/apps/eibprices/mp/), [www.nbp.pl/Kursy/Kursya.html](http://www.nbp.pl/Kursy/Kursya.html) dostęp z dnia 01-02-2013.
11. [www.goldcore.com/sites/default/files/uploaded\\_files/Gold\\_Quarterly\\_Commentary24012011.pdf](http://www.goldcore.com/sites/default/files/uploaded_files/Gold_Quarterly_Commentary24012011.pdf), dostęp z dnia 19-04-2012.
12. PAP z dnia 31 marca 2012 na postawie [www.wantchinatimes.com/news-subclass-cnt.aspx?id=20120331000001&cid=1103](http://www.wantchinatimes.com/news-subclass-cnt.aspx?id=20120331000001&cid=1103)
13. Hagelūken Ch., Corti Ch. W.: *Gold Bulletin* 2010, **43/3**, 209.
14. [www.eoearth.org/article/Cell\\_phone\\_recycling?topic=49558](http://www.eoearth.org/article/Cell_phone_recycling?topic=49558), dostęp z dnia 15-11-2012, [www.mii.org/pdfs/Cell-Phone.pdf](http://www.mii.org/pdfs/Cell-Phone.pdf), dostęp z dnia 15-02-2013.
15. Sutter N., Holtgraves T.: *Telem. Infor.* 2013, **30**, 158.
16. Saternus M., Fornalczyk A.: *Rudy i Metale Nieżelazne* 2009, **54/2**, 59.
17. Syed S.: *Hydrometallurgy* 2012, **30**, 115.
18. Green B. R.: *Proc. Int. Conf. Miner. Sci. Technol.* 1984, **2**, 627.
19. Bolinski L., Shirley J.: „Russian Resin-in-pulp Technology, Current Status and Recent Development”, Randol Gold Forum 1996, str. 419.
20. [www.miningweekly.com/article/reduced-discharge-2009-03-27](http://www.miningweekly.com/article/reduced-discharge-2009-03-27), dostęp z dnia 14-04-2012.
21. [www.min-eng.com/reagents/48.html](http://www.min-eng.com/reagents/48.html), dostęp z dnia 14-04-2012.
22. [www.nicnas.gov.au/publications/car/new/saplc/saplc0000sr/saplc82.asp](http://www.nicnas.gov.au/publications/car/new/saplc/saplc0000sr/saplc82.asp), dostęp z dnia 20-11-2012.
23. Perrin D. D.: „Dissociation constants of organic bases in aqueous solution”, London, Butterworths 1965.
24. Muir D. M.: *Miner. Eng.* 2011, **24**, 576.
25. Mackenzie J. M. W., Virnig M. J., Johns M. W.: „Henkel Aurix resin — an update”, Randol Gold Forum — Perth '95, March 1995, Perth, Australia.
26. Gray A. H., Hughes T., Abols J.: „The Use of AuRIX®100, Resin for the Selective Recovery of Gold and Silver From Copper, Gold and Silver Solutions”, First Extractive Metallurgy Operators' Conference Brisbane, QLD, 7–8 November 2005, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy 2005, str. 53–58.
27. Virnig M. J., MacKenzie J. M. W., Adamson C.: „The Use of Guanidine-based Extractants for the Recovery of Gold”, Hidden Wealth, Johannesburg. South African Institute of Mining and Metallurgy 1996, str. 51.
28. *Pat PL* 186 923 (1997).
29. *Pat PL* 186 166 (1998).
30. *Pat PL* 186 167 (1998).
31. Kolarz B. N., Jermakowicz-Bartkowiak D., Trochimczuk A., Apostoluk W.: *React. Funct. Polym.* 1999, **42**, 213.
32. Jermakowicz-Bartkowiak D., Apostoluk W., Trochimczuk A., Kolarz B. N.: *Solv. Extr. Ion Exch.* 1999, **17**, 613.
33. Kolarz B., Jermakowicz-Bartkowiak D., Trochimczuk A., Apostoluk W., Pawłów B.: *React. Funct. Polym.* 1998, **36**, 185.
34. Jermakowicz-Bartkowiak D.: *React. Funct. Polym.* 2005, **62**, 115.
35. Jermakowicz-Bartkowiak D., Kolarz B. N.: *Macromol. Symp.* 2004, **210**, 141.
36. Jermakowicz-Bartkowiak D., Kolarz B. N., Serwin A.: *React. Funct. Polym.* 2005, **65**, 135.
37. Jermakowicz-Bartkowiak D.: *React. Funct. Polym.* 2007, **67**, 1505.
38. Jermakowicz-Bartkowiak D.: *Environ. Geochem Health.* 2010, **32**, 317.
39. Jermakowicz-Bartkowiak D., Smolińska K.: *Pol. J. Appl. Chem.* 2009, **LIII/2**, 181.
40. Jermakowicz-Bartkowiak D., Kolarz B. N.: *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 2239.
41. Jermakowicz-Bartkowiak D., Kolarz B. N.: *Sep. Sci. Technol.* 2002, **15**, 3513.
42. Jermakowicz-Bartkowiak D., Kolarz B. N.: *React. Funct. Polym.* 2011, **71**, 95.
43. Kolarz B. N., Jermakowicz-Bartkowiak D., Jezierska J., Apostoluk W.: *React. Funct. Polym.* 2001, **48**, 169.
44. Kolarz B. N., Jermakowicz-Bartkowiak D., Owsik I., Jezierska J.: *React. Funct. Polym.* 2004, **61**, 335.
45. Kolarz B. N., Trochimczuk A. W., Jermakowicz-Bartkowiak D., Jezierska J., Apostoluk W.: *React. Funct. Polym.* 2002, **52**, 53.
46. Kolarz B. N., Trochimczuk A. W., Jermakowicz-Bartkowiak D., Jezierska J.: *Polymer* 2002, **43**, 1061.

Otrzymano 10 XII 2012 r.