

AUTOREFERAT

przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych,
w szczególności określonych w art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i
tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki

(w języku polskim)

dr inż. Mariusz Grabda

1.	Dane personalne	3
2.	Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne	3
3.	Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3

4.	Osiągnięcie naukowe	5
4.A.	Tytuł	5
4.B.	Jednotematyczny cykl publikacji naukowych oraz patent stanowiących osiągnięcie naukowe	5
4.C.	Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania	6

5.	Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	25
-----------	---	-----------

1. Dane personalne:

Imię i nazwisko: **Mariusz Grabda**

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne

– z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

Dyplomy i stopnie naukowe:

1994 **dyplom ukończenia 5-letnich studiów magisterskich** (z wynikiem bardzo dobrym) oraz uzyskanie **tytułu magistra inżyniera** nadanego przez Wydział Ogrodniczy Akademii Rolniczej im. Hugona Kołłątaja w Krakowie

tytuł pracy: „Wykorzystanie łuski kakaowej w uprawie pelargonii rabatowej odm. *Ringo White*”

Promotorem pracy magisterskiej był doc. dr hab. inż. Włodzimierz Sady.

2000 **dyplom uzyskania stopnia naukowego doktora nauk technicznych** w specjalności inżynieria środowiska nadany przez Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze

tytuł pracy: „Dynamika przemian właściwości fizyko-chemicznych i biologicznych w glebach Podhala ogrzewanych energią wód geotermalnych”

Promotorem w przewodzie doktorskim była prof. dr hab. inż. Czesława Rosik-Dulewska. Recenzentami w przewodzie doktorskim byli prof. dr hab. inż. Jan Siuta oraz prof. dr hab. Eugeniusz Kołota.

Inne świadectwa i certyfikaty:

1994 **zaświadczenie ukończenia 2-letniego studium przygotowania pedagogicznego** (z wynikiem bardzo dobrym) prowadzonego przez Akademię Górniczo-Hutniczą im. Stanisława Staszica w Krakowie

1997 **świadectwo ukończenia 2-semestralnych studiów podyplomowych** (z wynikiem bardzo dobrym) w zakresie Ochrony Środowiska Przyrodniczego i Zasobów Mineralnych prowadzonych przez Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

tytuł pracy: “Przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych z miejskiej oczyszczalni ścieków w Opolu na terenie gminy Krapkowice”

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

11.1994-12.1995 starszy referent techniczny

Wydział Ogrodniczy Akademii Rolniczej im. Hugona Kołłątaja w Krakowie

10.1996-obecnie asystent (10.1996-07.2000), adiunkt (08.2000-07.2009), asystent (08.2009-obecnie);

(urladowany od 02.2002 do chwili obecnej ze względu na odbywanie stażów badawczych w zagranicznych ośrodkach naukowych)

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze

- 11.2012-03.2017 starszy adiunkt/wykładowca (*senior assistant professor/lecturer*)
Tohoku University, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (Sendai, Japonia)
- 04.2018-10.2018 profesor nadzwyczajny (*associate professor*)
Waseda University, Faculty of Science and Engineering (Tokio, Japonia)
- 02.2019-obecnie adiunkt, kierownik projektu badawczego
Akademia Wojsk Lądowych im. generała Tadeusza Kościuszki we Wrocławiu, Wydział Nauk o Bezpieczeństwie, Instytut Inżynierii Bezpieczeństwa
- Staż naukowe:
- 02.2002-10.2002 stypendium NATO Advanced Fellowship Programme
Icelandic Horticultural College w Hveragerdi (Islandia)
- 04.2003-03.2005 staż podoktorski (*postdoctoral fellow*)
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials Tohoku University (Sendai, Japonia)
- 04.2006-10.2011 pracownik naukowy (*research associate*)
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials Tohoku University (Sendai, Japonia)
- 11.2012-03.2017 starszy adiunkt/wykładowca (*senior assistant professor/lecturer*)
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials Tohoku University (Sendai, Japonia)
- 04.2018-03.2019 badacz wizytujący (*visiting researcher*)
Kagoshima University, Faculty of Science (Kagoshima, Japonia)
- 04.2018-10.2018 profesor nadzwyczajny (*associate professor*)
Waseda University, Faculty of Science and Engineering (Tokio, Japonia)

Moje zainteresowania badawcze koncentrują się wokół szeroko rozumianej tematyki gospodarki odpadami. W szczególności, dotyczą one odzysku bądź bezpośredniego wykorzystania wartościowych frakcji (organicznych, mineralnych, metalicznych, energii cieplnej, etc.) zawartych w odpadach, z zastosowaniem procesów/technologii o możliwie najmniejszym obciążeniu dla środowiska naturalnego.

Do momentu uzyskania stopnia doktora (2000 r.), przedmiotem moich zainteresowań był przede wszystkim recykling odpadów organicznych:

- zastosowanie łuski kakaowej - odpadu z przemysłu spożywczego - jako substytutu torfu w uprawie pelargonii rabatowej (projekt magisterski);
- wykorzystanie osadów ściekowych do celów nawozowych i poprawiających właściwości gleby (projekt studiów podyplomowych),
- oszacowanie technicznej i ekonomicznej możliwości wprowadzenia udogodnień w zarządzaniu regionalną gospodarką osadami ściekowymi w województwie śląskim (projekt realizowany w IPIŚ PAN);

a także zagospodarowanie ciepła „odpadowego”:

- „kaskadowy” odzysk ciepła wód geotermalnych do celów intensywnej uprawy roślin w warunkach klimatycznych Podhala (praca doktorska);
- wykorzystanie niskotemperaturowego ciepła geotermalnego w celu wydłużenia okresu wegetacyjnego trawiatych muraw sportowych (projekt podoktorski realizowany w Hveragerdi w Islandii, w ramach stypendium NATO Advanced Fellowship Programme).

W trakcie stażu podoktorskiego w Tohoku University w Japonii zetknąłem się z nowatorskimi badaniami nad odzyskiem wartościowych frakcji metalicznych z materiałów odpadowych. To doświadczenie poszerzyło moje zainteresowania naukowe o problematykę recyklingu odpadów przemysłowych, a wybrane osiągnięcia uzyskane w tym obszarze badawczym stanowią podstawę niniejszego autoreferatu habilitacyjnego.

W swoich interdyscyplinarnych badaniach podjąłem się także próby przewidywania wybranych właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych toksycznych związków organicznych, oraz przewidywania ich formowania i zachowania w trakcie termicznej obróbki odpadów. Powyższa tematyka była realizowana w następujących projektach badawczych:

- przewidywanie termodynamicznych właściwości wybranych bromowanych antypirenów (ang. *brominated flame retardants*, BFR) z użyciem teorii funkcjonału gęstości (ang. *density functional theory*, DFT),
- przewidywanie rozpuszczalności wybranych trwałych zanieczyszczeń organicznych (ang. *persistent organic pollutants*, POP) z użyciem kwantowo-mechanicznych metod kalkulacyjnych (Gaussian, COSMO-RS),
- pomiar termodynamicznych właściwości wybranych polichlorowanych dibenzo-para-dioksyn (PCDD), polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF) oraz bromowanych antypirenów z użyciem skaningowej kalorymetrii różnicowej (ang. *differential scanning calorimetry*, DSC).

4. Osiągnięcie naukowe

wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz 595 ze zm.)

4.A. Tytuł

Separacja metali z odpadów przemysłowych metodą bromowania-odparowania oraz z użyciem cieczy jonowych w aspekcie ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju

4.B. Jednotematyczny cykl publikacji naukowych oraz patent

Publikacje

Po każdej publikacji podano (w nawiasie: *impact factor* w roku publikacji, liczbę punktów wg. wykazu MNiSW w roku publikacji, liczbę cytowań wszystkich/wyłączając cytowania własne (stan na dzień 10.02.2019 r.) wg. Web of Science (WoS) oraz Scopus.

1. [A1] **Grabda M.**, Oleszek-Kudlak S., Shibata E., Nakamura T. „Gas phase thermodynamic properties of PBDEs, PBBs, PBPs, HBCD and TBBPA predicted using DFT method”, (Elsevier) *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2007, 822, 38-44 (IF 1.112, MNiSW 15, WoS 12/12, Scopus 11/11)
2. [A2] **Grabda M.**, Oleszek-Kudlak S., Rzyman M., Shibata E., Nakamura T. „Studies on bromination and evaporation of zinc oxide during thermal treatment with TBBPA”, (Americal Chemical Society – ACS) *Environmental Science & Technology*, 2009, 43, 1205–1210 (IF 4.63, MNiSW 24, WoS 23/13, Scopus 25/13)
3. [A3] **Grabda M.**, Oleszek-Kudlak S., Shibata E., Nakamura T. „Influence of temperature and heating time on bromination of zinc oxide during thermal treatment with tetrabromobisphenol A”, (Americal Chemical Society – ACS) *Environmental Science & Technology*, 2009, 43, 8936–8941 (IF 4.63, MNiSW 24, WoS 13/5, Scopus 16/6)

4. [A4] **Grabda M.**, Oleszek-Kudlak S., Shibata E., Nakamura T. „Vaporization of zinc during the thermal treatment of ZnO with tetrabromobisphenol A (TBBPA)”, (Elsevier) *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187, 473-479 (IF 4.173, MNiSW 45, WoS 17/12, Scopus 19/14)
5. [A5] Oleszek-Kudlak S., **Grabda M.**, Shibata E., Nakamura T. 2011. „Alternative method for pyrometallurgical recycling of EAF dust using plastic waste containing Tetrabromobisphenol A”, (De Gruyter) *High Temperature Materials and Processes*, 30, 359-366 (IF 0.242, MNiSW 15, WoS 4/4, Scopus 5/5)
6. [A6] **Grabda M.**, Oleszek S., Shibata E., Nakamura T. „Study on simultaneous recycling of EAF dust and plastic waste containing TBBPA”, (Elsevier) *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278, 25-33 (IF 4.529, MNiSW 45, WoS 13/12, Scopus 16/15)
7. [A7] **Grabda M.**, Oleszek S., Shibata E., Nakamura T. “Distribution of bromine and metals during co-combustion of polycarbonate (BrPC) and high-impact polystyrene (BrHIPS) wastes containing brominated flame retardants (BFR) with metallurgical dust”, (Springer) *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2018, 20(1), 201-203 (zaakceptowany w listopadzie 2016), (IF 1.693, MNiSW 20, WoS 1/1, Scopus 1/1)
8. [A8] **Grabda M.**, Panigrahi M., Oleszek S., Kozak D., Eckert F., Shibata E., Nakamura T. „COSMO-RS screening for efficient ionic liquid extraction solvents for NdCl₃ and DyCl₃”, (Elsevier) *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 383, 134-143 (IF 2.2, MNiSW 30, WoS 9/5, Scopus 10/6)
9. [A9] **Grabda M.**, Oleszek S., Panigrahi M., Kozak D., Eckert F., Shibata E., Nakamura T. „Theoretical selection of most effective ionic liquids for liquid-liquid extraction of NdF₃”, (Elsevier) *Computational and Theoretical Chemistry*, 2015, 1061, 72-79 (IF 1.403, MNiSW 20, WoS 2/2, Scopus 2/2)

Patent

10. [A10] Oleszek S., **Grabda M.**, Shibata E., Nakamura T. „Sposób odseparowania metali obecnych w pyłach pochodzących z elektrycznych pieców łukowych”, patent P.406547, przyjęty przez Urząd Patentowy RP w dniu 16.12.2013

Podsumowanie wskaźników osiągnięcia naukowego:

IF: 24.612

MNiSW: 238

WoS: 96/66

Scopus: 105/73

Wyniki prac stanowiących osiągnięcie naukowe zostały opublikowane w 9 artykułach naukowych znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (łączny *impact factor*: 24.612; liczba punktów wg. wykazu MNiSW: 238) oraz posłużyły do zaproponowania procesu technologicznego objętego ochroną patentową.

Tematyka osiągnięcia naukowego była aktywnie popularyzowana na 55 międzynarodowych konferencjach i seminariach naukowych, z czego 21 referatów ustnych (w tym 5 wygłoszonych na zaproszenie) oraz 10 wystąpień posterowych było prezentowanych przez habilitanta.

W roku 2011 badania nad sepracją metali metodą bromowania-odparowania zostały wyróżnione nagrodą *HONDA Awards for Development in Recycling Technologies* przyznawaną przez *Clean Japan Center*.

Natomiast, nowatorskie zastosowanie COSMO-RS w celu badania ekstrakcyjnych właściwości cieczy jonowych dla recyklingu metali ziem rzadkich wzbudziło duże zainteresowanie środowiska naukowego (12 prezentacji konferencyjnych, w tym 3 wykłady na zaproszenie organizatorów).

4.C. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wprowadzenie

Motywacją podjętych przeze mnie badań oraz ich celem naukowym było opracowanie nowych metod odzysku metali z odpadów przemysłowych.

Wyniki badań przedstawione w publikacjach A1-A7 posłużyły do zaproponowania nowatorskiej metody bromowania-odparowania do separacji metali obecnych w pyłach metalurgicznych pochodzących z elektrycznych pieców łukowych. W roku 2011, prace te zostały wyróżnione nagrodą *Honda Awards for Development in Recycling Technology* nadaną przez *Clean Japan Center*. Od grudnia 2013, opracowane rozwiązanie objęte jest ochroną patentową [A10].

Wyniki badań przedstawione w publikacjach A8-A9 dotyczą opracowanej przeze mnie metody selekcji cieczy jonowych użytecznych w recyklingu metali ziem rzadkich z odpadów. Zaproponowana przeze mnie metoda jest jedynym opublikowanym w prasie naukowej kompleksowym narzędziem selekcji ekstrahentów jonowych *a priori* (bez konieczności wykonania kosztownych i czasochłonnych badań eksperymentalnych). Badania eksperymentalne potwierdziły wyjątkową skuteczność zaproponowanej metody teoretycznej. Osiągnięte wyniki stanowią istotny krok w kierunku opracowania nowatorskiego sposobu recyklingu metali ziem rzadkich z wykorzystaniem cieczy jonowych.

Produkcja stali w elektrycznym piecu łukowym (ang. *electric arc furnace*, EAF) prowadzi do powstania produktu ubocznego spalania - pyłu metalurgicznego (ang. *electric arc furnace dust*, EAFD). Pyły EAFD klasyfikowane są jako odpady niebezpieczne, a ich zagospodarowanie stanowi poważny problem [1]. Z powodu ograniczeń środowiskowych, koszt usuwania tych pozostałości jest wysoki [2]. Na przykład, w USA usuwanie EAFD kosztuje 200 milionów dolarów rocznie [3].

Z drugiej strony, pyły EAFD są bogate w cenne tlenki metali i mogą być stosowane jako surowce wtórne w produkcji cynku [1-14], żelaza oraz ołowiu [3].

Średnie stężenie żelaza w pyłach, głównie w formie magnetytu (Fe_3O_4) i ferrytu cynku (ZnFe_2O_4) wynosi około 30% masy [15]. Największą nieżelazną częścią EAFD jest cynk (obecny jako cynkit, ZnO , jak również ferryt cynku), a jego stężenie wynosi od 7% do 40% (w zależności od stosunku użytych odpadów ocynkowanych) [3]. Stężenie ołowiu nie przekracza kilku procent całkowitej masy EAFD. Biorąc pod uwagę powyższe stężenia, powstawanie EAFD w skali światowej (Tab. 1.) stwarza możliwość odzyskania około 1,14 milionów ton cynku [1, 2], około 285 tysięcy ton ołowiu, oraz ogromnej ilości pozostałości bogatych w tlenek żelaza, które mogą służyć jako wartościowe surowce wtórne do produkcji stali [9].

W Polsce, wg. danych Ministerstwa Środowiska [16] funkcjonuje 7 stalowni elektrycznych wyposażonych w elektryczne piece łukowe prądu zmiennego, które w roku 2003 produkowały ok. 3 mln. ton stali generując 545 tys. ton pyłu EAFD.

Pomimo opracowania wielu procesów odzyskiwania cynku, jedynie procesy pirometalurgicznego odzysku metali osiągnęły sukces komercyjny [1], a ogranicza się to głównie do odmian obróbki w obrotowym piecu Waelza [1,17] (Tab. 1). Niestety, ich główną wadą są bardzo wysokie koszty wynikające z dużej energochłonności (obróbka w piecu obrotowym Waelza wymaga temperatury 1200-1300 °C [2,10]).

Tabela 1. Wytwarzanie i recykling pyłu z elektrycznych pieców łukowych w tysiącach ton/rok [17]

	NAFTA ¹⁾	SEAISI ²⁾	Chiny	EU 27 ³⁾	Inne	Świat
Wytwarzanie EAFD	760,1	1157,0	724,2	1024,4	2129,3	5795,0
Recykling EAFD w procesie:	810,0	427,0	0	1071,0	250,0	2558,0
- Waelza	735,0	270,0	0	831,0	210,0	2046,0
- RHF	25,0	62,0	0	40,0	20,0	147,0
- innych	50,0	95,0	0	200,0	20,0	365,0
Odzysk cynku	186,0	98,0	0	246,0	58,0	588,0

¹⁾ kraje Północnoamerykańskiego Układu Wolnego Handlu); ²⁾ kraje regionu Azji Południowo-Wschodniej, ³⁾ 27 krajów członkowskich Unii Europejskiej

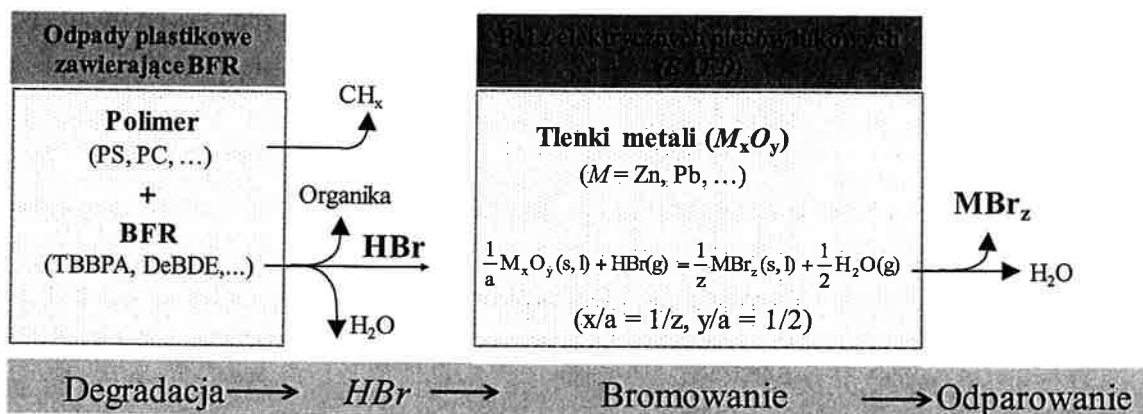
W ostatniej dekadzie zaproponowano termiczną metodę odzysku cynku w procesie jego selektywnego chlorowania i odparowania w trakcie termicznej obróbki z odpadami z poli(chloru winylu) (PCV) w charakterze środka chlorującego [1,6-11]. Niestety, początkowe badania prowadzone w piecu laboratoryjnym [10] wskazują, że w trakcie spalania żelazo wchodzi w reakcję z chlorem i odparowuje w postaci FeCl_3 w ilości ok. 17% [10]. Ponadto, w celu uzyskania wysokiego wskaźnika oddzielania cynku, wymagana jest temperatura około 1000 °C aby doprowadzić do całkowitego odparowania cynku [10]. Oznacza to, że zużycie energii w metodzie chlorowania-odparowania byłoby prawdopodobnie tylko nieznacznie mniejsze od kosztownego procesu Waelza.

W warunkach krajowych, tylko nieznaczna część pyłów z procesu elektrycznego jest poddawana recyklingowi. Większość trafia do cementowni jako wsad w procesie wypalania klinkieru lub jest składowana, przy czym, to ostatnie rozwiązanie ma szkodliwe oddziaływanie na środowisko i wiąże się z wysokimi opłatami [16]. Dlatego też, przez wzgląd zarówno na aspekty środowiskowe jak i technologiczne, konieczne są dalsze badania alternatywnych metod recyklingu metali lub ich tlenków z pyłów EAFD.

W trakcie prowadzonych badań zaproponowano alternatywną metodę pirometalurgicznego recyklingu pyłów EAFD z wykorzystaniem odpadów tworzyw sztucznych zawierających bromowane środki opóźniające palność (bromowane antypireny, BFR) (Rys. 1).

Obecnie, większość światowej produkcji bromu (ok. 38%) wykorzystywana jest do produkcji bromowanych antypirenow. Spośród nich, najczęściej stosowanym jest tetrabromobisfenol A (TBBPA), szczególnie w urządzeniach elektronicznych i elektrycznych (ang. *electronic and electric devices*, E&E). Szacuje się, że ponad 75% E&E produkowanych obecnie na świecie zawiera ten związek [18].

Rzadziej stosowanym bromowanym antypirenem jest heksabromocyklododekan (HBCD), a do niedawna w powszechnym użyciu były także: polibromowane etery difenyłowe (PBDE), polibromowane bifenyle (PBB) oraz polibromowane fenole (PBP). Choć produkcja i zastosowanie części ww. związków została wstrzymana, substancje te są w dalszym ciągu obecne w strumieniu odpadów plastikowych wymagających utylizacji.



Rysunek 1. Schemat separacji metali obecnych w pyłach z elektrycznych pieców łukowych (EAFD) w trakcie współspalania z odpadami plastikowymi zawierającymi bromowane antypireny (BFR).

Ilość produkowanych E&E wzrasta systematycznie rok po roku, a tym samym rośnie ilość wymagających zagospodarowania odpadów elektronicznych i elektrycznych. Szacuje się, że w samej tylko Unii Europejskiej, każdego roku generowanych jest blisko 8 mln ton takich odpadów, a roczny wzrost szacuje się na 3-5%. Na świecie każdego roku przybywa ok. 20-50 mln takich odpadów [18]. Około 90% produkowanego TBBPA używane jest w produkcji epoksydowych, fenolowych oraz poliwęglowych żywic znajdujących zastosowanie w wykończeniu płytek obwodów drukowanych (ang. *printed circuit board*, PCB) przeznaczonych do montażu podzespołów elektronicznych. Pozostałe 10% TBBPA używane jest głównie w kopolimerach akrylonitrylo-butadieno-styrenowych (ABS) oraz polistyrenie wysokoudarowym (HIPS). Często stosowane w przemyśle jest wzmacnianie przeciwpalnego efektu bromowanych antypirenow (synergizm) poprzez dodatek do żywic trójtlenku antymonu (Sb_2O_3).

Nieustannie rosnąca ilość powstających na świecie produktów zawierających TBBPA oraz fakt coraz krótszej żywotności tych produktów, rodzi potrzebę stworzenia rozsądnego sposobu zagospodarowania odpadów zawierających BFR. Często praktykowane jest termiczne traktowanie odpadów plastikowych (spalanie, współspalanie, piroliza) albowiem pozwala ono odzyskać/ wykorzystać zarówno organiczną frakcję tych odpadów (odzysk energii z bogatej w węgiel masy tworzyw sztucznych w technologiach przetwarzania odpadów w energię (ang. *waste-to-energy*, WtE) jak i część nieorganiczną (odzysk metali z płytek obwodów drukowanych).

Podczas obróbki termicznej, TBBPA obecny w odpadowych tworzywach sztucznych, łatwo dekomponuje wytwarzając duże ilości gazowego nieorganicznego bromu, głównie w formie bardzo reaktywnego bromowodoru (HBr) oraz Br₂ [19-23].

Prace prowadzone przez habilitanta koncentrowały się na rozpoznaniu możliwości wykorzystania generowanego nieorganicznego bromu do separacji metali obecnych w EAFD.

W przypadku metali ziem rzadkich (*rare earth elements*, REE), ich znaczenie przemysłowe stale rośnie z powodu coraz powszechniejszego zastosowania w wielu wysoko zaawansowanych technologicznie urządzeniach [24]. Dla przykładu, neodym (Nd) i dysproz (Dy) są używane w panelach wyświetlaczy plazmowych [25], nieorganicznych materiałach elektroluminescencyjnych [26], sterownikach dyskowych czy telefonach komórkowych, a przede wszystkim w magnesach trwałych [27] silników samochodów hybrydowych oraz turbin wiatrowych.

REE rzadko występują w skorupie ziemskiej w skoncentrowanych, a przez to nadających się do ekonomicznie opłacalnej eksploatacji, depozytach mineralnych. Począwszy od lat 90-tych, głównym producentem tych metali są Chiny. Jednakże obecnie kraj ten ogranicza dostawy REE na rynki światowe z uwagi na rozwój własnego chłonnego przemysłu. Dlatego też niezmiernie istotny jest recykling tych deficytowych metali ze zużytych produktów.

Magnesy stałe są znakomitym wtórnym źródłem REE. Mogą one zawierać ponad 20% wagowych neodymu oraz 4-5% wagowych dysprozu [28-29]. Pomimo jednakże wielu wysiłków [28-32] nad opracowaniem metody recyklingu tych metali, wciąż niewielka ich ilość jest odzyskiwana (nie więcej niż 10% REE w 2011) [33]. Jednym z najważniejszych tego powodów są problemy technologiczne oraz wysokie koszty proponowanych rozwiązań. W przypadku recyklingu REE ze zużytych magnesów, zaproponowano ich ekstrakcję z użyciem metod hydrometalurgicznych, pirometalurgicznych, ekstrakcji gazowej czy dekrepitacji (pulweryzacji) wodorowej. Każda z tych metod posiada jednak wiele ograniczeń które limitują możliwość powszechniejszego stosowania. W przypadku metod pirometalurgicznych jest to przede wszystkim ogromny nakład energetyczny oraz duża ilość powstających odpadów stałych. W przypadku metod hydrometalurgicznych, problemem jest wyjątkowa złożoność (wieloetapowość) procesu, a co za tym idzie, ogromna ilość zużywanych toksycznych rozpuszczalników wymagających późniejszej utylizacji.

Dlatego coraz większe zainteresowanie i duże oczekiwania wiąże się obecnie z wykorzystaniem cieczy jonowych (*ionic liquids*, ILs) w recyklingu tych metali [34-38], jako przyjaznej środowisku alternatywie dla konwencjonalnych rozpuszczalników ekstrakcyjnych.

Wynika to z wyjątkowych właściwości fizykochemicznych cieczy jonowych, takich jak: niska temperatura topnienia [39-41], niska prężność par nasyconych [42], niska palność [43], wysoka stabilność termiczna [44] oraz „szerokie okno elektrochemiczne” [45]. Z tych powodów są one często nazywane „zielonymi” rozpuszczalnikami (ang. *green solvents*) dla technologii przyszłości.

Ciecze jonowe to sole organiczne cechujące się płynnym stanem skupienia w temperaturze pokojowej. Zbudowane są z lekko koordynujących jonów (organiczny kation, i organiczny bądź nieorganiczny anion). Bardzo ciekawą cechą cieczy jonowych jest tzw. *tunability*, czyli możliwość „dostrojenia” właściwości fizykochemicznych danej cieczy do potrzeb konkretnego procesu [46-47], poprzez modyfikację struktury chemicznej bądź podmianę jednego z jonów cieczy. Obecnie komercyjnie dostępnych jest ok. 1000 cieczy jonowych. Istnieje jednakże możliwość tworzenia zupełnie nowych związków, chociażby na bazie już dostępnych jonów. Właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych, zależność tych właściwości od kombinacji i molekularnej modyfikacji jonów, a w szczególności ich przydatności w konkretnych procesach (np. ekstrakcji i separacji metali) są wciąż mało poznane!

Jednakże synteza nowych cieczy, a tym bardziej eksperymetalne testy ich przydatności do konkretnego procesu, są czasochłonne i kosztowne. Dlatego istotne jest zastosowanie metod kalkulacyjnych do przewidywania właściwości różnych kombinacji jonowych pod kątem ich przydatności w recyklingu metali, przed podjęciem prac eksperymetalnych (*a priori*).

Powszechnie stosowana do przewidywania właściwości związków chemicznych metoda udziałów grupowych (ang. *group contribution method*, GCM) jak np. UNIFAC, nie znajduje zastosowania w przypadku cieczy jonowych z powodu braku wielu, wymaganych w tej metodzie, eksperymentalnych parametrów tych nowych substancji.

Celem prac prowadzonych przez habilitanta było zbadanie możliwości wykorzystania cieczy jonowych w recyklingu metali ziem rzadkich. W szczególności interesowało mnie wyselekcjonowanie cieczy o właściwościach ekstrakcyjnych dla jonów metali neodymu [Nd³⁺] i dysprozu [Dy³⁺] z wodnych roztworów ich soli. Chlorkowe i fluorkowe sole tych metali powstają w wyniku ługowania kwasowego metali z odpadów.

W celu selekcji optymalnych cieczy jonowych dla ekstrakcji interesujących mnie metali ziem rzadkich zaproponowałem nowatorskie użycie modelu COSMO-RS (ang. *conductor-like screening model for realistic solvents*) [48].

Bibliografia (cytowana we wprowadzeniu)

1. Leclerc N., Meux E., Lecuire J.-M. Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites. *Hydrometallurgy* (2003), 70, 175-183.
2. Antrekowitsch J., Antrekowitsch H. Hydrometallurgically recovering zinc from electric arc furnace dusts. *JOM* (2001), 53, 26-29.
3. Oustadakis P., Tsakiridis P.E., Katsiapi A., Agatzini-Leonardou S. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD) Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid, *Journal of Hazardous Materials* (2010), 179, 1-7.
4. Pickles C. A. (2009): Thermodynamic analysis of the selective chlorination of electric arc furnace dust, *J. Hazard. Mater.* (2009), 166: 1030-1042.
5. Matsuura H., Tsukihashi F. Chlorination and evaporation behaviors of PbO-PbCl₂ system in Ar-Cl₂-O₂ atmosphere. *ISIJ International*, (2005), 45 (12), 1804-1812.
6. Sammut D. EAF dust in the Intec zinc process, superior and sustainable metals production. Intec Ltd. report. Dostępne: <http://www.intec.com.au>.
7. Blazso M., Jakab E. Effect of metals, metal oxides, and carboxylates on the thermal decomposition process of poly(vinyl chloride), *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (1999), 49: 125-143.
8. Zhang B., Xiao-Yong Y., Shibata K., Uda T., Tada M., Hirasawa M. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of the reactions between oxide (ZnO, Fe₂O₃ or ZnFe₂O₄, and polyvinyl chloride under inert atmosphere, *Mater. Trans. JIM* (2000), 41(10): 1342-1350.
9. Matsuura H., Hamano T., Tsukihashi F. Removal of Zn and Pb from Fe₂O₃-ZnFe₂O₄-ZnO-PbO mixtures by selective chlorination and evaporation reactions, *ISIJ Int.* (2006), 46(8): 1113-1119.
10. Matsuura H., Hamano T., Tsukihashi F. Chlorination of ZnFe₂O₄ with Ar-Cl₂-O₂ gas, *Mater. Trans. JIM* 2006, 47(10): 2524-2532.
11. Matsuura H., Tsukihashi F. Chlorination of ZnO with Ar-Cl₂-O₂ gas and the effect of oxychloride formation, *Metall. Mater. Trans. B* (2006), 37: 413-420.
12. Masuda Y., Uda T., Terakado O., Hirasawa M. Pyrolysis study of poly(vinyl chloride)-metal oxide mixtures: quantitative product analysis and the chlorine fixing ability of metal oxides, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (2006), 77: 159-168.
13. Gye Seung L., Young Jun S. Recycling EAF dust by heat treatment with PVC, *Mater. Eng.* (2007), 20: 739-746.
14. Wang C., Hu X., Matsuura H., Tsukihashi F. Evaporation kinetics of the molten PbCl₂-ZnCl₂ system from 973 to 1073 K, *ISIJ Int.* (2007), 47(3): 370-376.
15. Rajeh Z., Faisal H., Abdulaziz I. Investigation of potential uses of electric arc furnace dust in concrete, *Cement Concrete Res.* (1997), 27: 267-278.
16. Niesler M. Najlepsze Dostępne Techniki BAT. Wytyczne dla produkcji stali. Stalownie elektryczne z odlewaniem stali. Praca zbiorowa. Ministerstwo Środowiska. Warszawa (2005).
17. Wegscheider S. et al. The 2nd DR process – Innovative treatment of electric arc furnace dust, Waste: solutions, treatments, opportunities, CRC Press, Taylor & Francis Group (2015), 355-360.
18. EBFRI - European Brominated Flame Retardant Industry Panel: Most used flame retardant TBBPA approved by EU. Dostępne: <http://www.ebfri.org>.
19. Luda M.P., Balabanovich A.I., Hornung A., Camino G. Thermal degradation of a brominated bisphenol A derivative, *Polym. Adv. Technol.* (2003), 14: 741-748.
20. Marsanich K., Zanelli S., Barontini F., Cozzani V. Evaporation and thermal degradation of tetrabromobisphenol A above the melting point, *Thermochim. Acta* (2004), 421: 95-103.
21. Barontini F., Cozzani V., Marsanich K., Raffa V., Petarca L. An experimental investigation of tetrabromobisphenol A decomposition pathways, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (2004), 72: 41-53.
22. Barontini F., Marsanich K., Petarca L., Cozzani V. The thermal degradation process of tetrabromobisphenol A, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2004), 43: 1952-1961.
23. Barontini F., Cozzani V. Formation of hydrogen bromide and organobrominated compounds in the thermal degradation of electronic boards, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (2006), 77: 41-55.
24. Kurachi A., Matsumiya M., Tsunashima K., Kodama S. Electrochemical behavior and electrodeposition of dysprosium in ionic liquids based on phosphonium cations, *J. Ap. El.* 42 (11) (2012) 961-968.
25. Kim C.H., Kwon I.E., Park C.H., Hwang Y.J., Bae H.S., Yu B.Y., Pyun C.H., Hong G.Y. Phosphors for plasma display panels, *J. Alloys. Compd.* 311 (2000) 33-39.
26. Ryunhong G., Miura N., Matsumoto, H., Nakano R. Optical properties of blue-emitting BaAl₂S₄: Eu thin-films for inorganic EL display, *J. Rare. Earths* 24 (2006) 119-121.
27. Oono N., Sagawa M., Kasada R., Matsui H., Kimura A. Production of thick high-performance sintered neodymium magnets by grain boundary diffusion treatment with dysprosium-nickel-aluminum alloy, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 297-300.
28. Miura K., Itoh M., Machida K. Extraction and recovery characteristics of Fe element from Nd-Fe-B sintered magnet powder scrap by carbonylation, *J. Alloys. Compd.* 466 (2008) 228-232.
29. Matsuura Y. Recent development of Nd-Fe-B sintered magnets and their applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 303 (2006) 344-347.
30. Adachi G., Shinozaki K., Hirashima Y., Machida K. Rare earth separation using chemical vapor transport with LnCl₃-AlCl₃ gas phase complexes, *J. Less. Common. Met.* 169 (1) (1991) L1-L4.

31. Saguchi A., Asabe K., Fukuda T., Takahashi W., Suzuki R.O. Recycling of rare earth magnet scraps: Carbon and oxygen removal from Nd magnet scraps, *J. Alloys. Compd.* 408–412 (2006) 1377–1381.
32. Itoh M., Masuda M., Suzuki S., Machida K. Recycling of rare earth sintered magnets as isotropic bonded magnets by melt-spinning, *J. Alloys. Compd.* 374 (2004) 393–396.
33. Asabe K., Saguchi A., Takahashi W., Suzuki R.O., Ono K. Recycling of rare earth magnet scraps: Part II oxygen removal by calcium, *Mater. T. JIM.* 42 (2001) 2492–2498.
34. Hoogerstraete T.V., Onghena B., Binnemans K. Homogeneous liquid–liquid extraction of rare earths with the betaine–betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid system, *Int. J. Mol. Sci.* 14(11) (2013) 21353–21377.
35. Rout A., Binnemans K. Separation of rare earths from transition metals by liquid–liquid extraction from a molten salt hydrate to an ionic liquid phase, *Dalton. Trans.* 43 (2014) 3186–3195.
36. Wellens S., Thijs B., Möller C., Binnemans K. Separation of cobalt and nickel by solvent extraction with two mutually immiscible ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 9663–9669.
37. Cieszyńska A., Wiśniewski M. Extractive recovery of palladium (II) from hydrochloric acid solutions with Cyphos®IL 104, *Hydrometallurgy* 113–114 (2012) 79–85.
38. Rout A., Binnemans K. Liquid–liquid extraction of europium (III) and other trivalent rare-earth ions using a non-fluorinated functionalized ionic liquid, *Dalton Trans.* 43 (2014) 1862–1872.
39. Seddon K.R. Ionic liquids for clean technology, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 68 (1997) 351–356.
40. Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071–2083.
41. Wasserscheid P., Keim W. Ionic liquids new solutions for transition metal catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 39 (2000) 3772–3789.
42. Earle M.J., Esperanca J.M., Gilea M.A., Lopes J.N., Rebelo L.P., Magee J.W., Seddon K.R., Widegren J.A. The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature* 439 (2006) 831–834.
43. Smiglak M., Reichert W.M., Holbrey J.D., Wilkes J.S., Sun L., Thrasher J.S., Kirichenko K., Singh S., Katritzky A.R., Rogers R.D. Combustible ionic liquids by design: Is laboratory safety another ionic liquid myth?, *Chem. Commun.* 24 (2006) 2554–2556.
44. Fox D.M., Awad W.H., Gilman J.W., Maupin P.M., de Long H.P., Trulove P.C. Flammability, thermal stability, and phase change characteristics of several trialkylimidazolium salts, *Green Chem.* 5 (2003) 724–727.
45. Matsumoto H. Electrochemical windows of room-temperature ionic liquids (RTILs), in: H. Ohno (editor), *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids* (2nd ed.), John Wiley & Sons, Hoboken, (2011), 35–54.
46. Rogers D.M., Seddon K.R. Ionic liquids—Solvents of the future?, *Science* 302 (2003) 792–793.
47. Banerjee T., Verma K.K., Khanna A. Liquid–liquid equilibrium for ionic liquid systems using COSMO-RS: Effect of cation and anion dissociation, *AIChE J.* 54(7) (2008) 1874–1885.
48. Diedenhofen M., Klamt A. COSMO-RS as a tool for prediction of IL mixtures - a review, *Fluid Phase Equilib.*, (2010), 294, 31–38.

Cel i zakres prowadzonych badań

Podstawowymi celami badań habilitanta w zakresie separacji metali obecnych w EAFD były:

- a) wyjaśnienie czy uwalniany gazowy brom nieorganiczny (HBr, Br₂) w trakcie termicznej degradacji odpadów plastikowych zawierających TBBPA może być wykorzystany jako środek bromująco-separujący dla cynku obecnego w EAFD,
- b) rozpoznanie mechanizmu reakcji bromowania tlenków cynku obecnych w EAFD przez gazowe produkty degradacji TBBPA oraz innych BFR znajdujących się w odpadach plastikowych, oraz
- c) zidentyfikowanie i zoptymalizowanie czynników wpływających na efektywność separacji cynku z EAFD w trakcie współspalania obu grup odpadów.

Ze względu na złożony skład chemiczny obu grup odpadów, w trakcie ich termicznej obróbki następowało nakładanie się wielu reakcji i procesów, co utrudniało osiągnięcie celów (b) i (c), dlatego prace rozpocząłem od rozpoznania mechanizmów reakcji zachodzących w trakcie ogrzewania mieszanin czystych związków chemicznych (TBBPA + tlenki cynku), następnie coraz bardziej złożonych chemicznie mieszanin: (TBBPA + EAFD) → (żywice zawierające BFR + EAFD).

Szczegółowy zakres prowadzonych badań obejmował:

1. Prace kalkulacyjne [A1]
 1. opracowanie spójnej bazy danych termodynamicznych właściwości głównych BFR występujących w odpadach plastikowych wraz z kongenerami powstającymi w wyniku ich stopniowej degradacji, a na tej podstawie przeprowadzenie molekularnych rozważań dotyczących stabilności, degradacji i transformacji tych związków,
2. Prace eksperymentalne [A2–A7]
 - 2.1. badania termicznej degradacji TBBPA,
 - 2.2. badania zachowania tlenku cynku (ZnO) w trakcie jego termicznego traktowania z TBBPA,
 - 2.3. rozpoznanie mechanizmu bromowania ZnO przez HBr powstający w trakcie termicznej degradacji TBBPA, oraz zbadanie i zoptymalizowanie czynników wpływających na efektywność tej reakcji,

- 2.4. badania zachowania bromku cynku (ZnBr_2) powstającego w wyniku ww. reakcji oraz zoptymalizowanie czynników wpływających na efektywność jego odparowania z pozostałości stałej,
- 2.5. badania zachowania głównych tlenków metali występujących w pyłach metalurgicznych z pieców łukowych, tj. ZnO , ZnF_2O_4 , PbO , Fe_2O_3 w trakcie współspalania EAFD z TBBPA i TBBPADGA (eter diglicydylowy tetrabromobisfenolu A - główny składnik żywicy epoksydowych),
- 2.6. badania i optymalizacja warunków współspalania EAFD z odpadowymi żywicami epoksydowymi, poliwęglowymi oraz polistyrenowymi, zawierającymi komercyjną mieszaninę BFR, w celu osiągnięcia maksymalnej separacji Zn i Pb od bogatej w Fe pozostałości stałej,
- 2.7. zaproponowanie metody odzysku metali z pyłów metalurgicznych z pieców łukowych w procesie ich współspalania z odpadami plastikowymi zawierającymi BFR [A10].

W zakresie badań nad wykorzystaniem cieczy jonowych w recyklingu metali ziem rzadkich szczegółowy zakres prowadzonych przeze mnie prac obejmował:

4. prace kalkulacyjne [A8-A9]
 - 4.1. opracowanie molekularnej bazy danych 138 jonów cieczy jonowych (88 kationów oraz 50 anionów) (prace z użyciem kwantowo-mechanicznych technik kalkulacyjnych i programów: COSMObuild, Turbomole, COSMOconf),
 - 4.2. oszacowanie wybranych właściwości fizyko-chemicznych (lepkość, współczynniki podziału oktanol/woda) dla 138 jonów oraz 4,400 cieczy jonowych powstających w wyniku ich kombinacji, oraz określenie zależności tych właściwości od budowy molekularnej (prace z użyciem Turbomole, COSMOconf, COSMOtherm),
 - 4.3. wybór 900 cieczy jonowych o właściwościach hydrofobowych oraz obliczenie potencjałów chemicznych Nd i Dy w tych cieczach,
 - 4.4. wyselekcjonowanie 4 cieczy jonowe „pierwszego wyboru” oraz 7 cieczy „drugiego wyboru” dla ekstrakcji jonów Nd oraz Dy z wodnych roztworów ich soli,
5. prace eksperymentalne
 - 5.1. zaproponowanie ww. wyselekcjonowanych cieczy jonowych oraz warunków prowadzenia eksperymentalnych badań nad ekstrakcją jonów Nd i Dy w układzie ciecz-ciecz, oraz merytoryczne wsparcie prac eksperymentalnych.

Uzyskane wyniki

Nawiązując do opisanej motywacji podjęcia badań oraz ich celu naukowego przedstawiam poniżej najważniejsze wyniki uzyskane w trakcie prowadzenia prac badawczych.

Pierwszym obszarem badawczym była:

Separacja metali obecnych w pyłach metalurgicznych pochodzących z elektrycznych pieców łukowych metodą bromowania-odparowania

Termodynamiczne właściwości BFR

Pierwszym osiągnięciem było opracowanie spójnej teoretycznej bazy danych termodynamicznych właściwości wszystkich kongenerów głównych typów BFR, tj. polibromowanych eterów difenylowych (PBDE), polibromowanych bifenyli (PBB), polibromowanych fenoli (PBP), heksabromocyklodekanu (HBCD) oraz tetrabromobisfenolu A (TBBPA).

Choć produkcja i zastosowanie części z nich zostały wstrzymane, substancje te są w dalszym ciągu obecne w strumieniu odpadów plastikowych wymagających zagospodarowania. W wyniku niewłaściwego składowania bądź niekontrolowanego spalania takich odpadów, BFR w nich obecne mogą skażać środowisko naturalne najrozmaitszymi toksycznymi kongenerami powstającymi na skutek ich stopniowej degradacji/debrominacji i/ lub transformacji. Właściwości termodynamiczne tych substancji są bardzo mało poznane, a dostępne nieliczne dane dotyczą jedynie kilku głównych kongenerów.

Z użyciem teorii funkcjonału gęstości (ang. *density functional theory*, DFT) i programu Gaussian03, przeprowadziłem kwantowo-mechaniczne przewidywania pojemności cieplnej, entropii, entalpii,

energii swobodnej Gibbsa dla 439 kongenerów bromowanych antypirenów (209 kongenerów PBDE, 209 kongenerów PBB, 19 kongenerów PBP, oraz HBCD i TBBPA). Uzyskaną bazę danych opublikowałem w formie 15-stronnicowego załącznika do publikacji [A1]. Jest to pierwsze w literaturze naukowej tak kompletne zestawienie termodynamicznych właściwości wszystkich kongenerów bromowanych antypirenów.

Jednorodnie przygotowana baza danych pozwoliła mi na przeprowadzenie rozważań termodynamicznych i wyciągnięcie istotnych wniosków poznawczych, takich jak: (1) określenie najbardziej i najmniej termodynamicznie stabilnych kongenerów PBDE, PBB, PBP, (2) oszacowanie zależności pomiędzy właściwościami termodynamicznymi tych związków a liczbą/lokalizacją podstawnika bromowego w ich strukturze molekularnej, (3) przeprowadzenie termodynamicznej interpretacji szlaku/ścieżki degradacji PBDE oraz (4) ich transformacji do polibromowanych dibenzofuranów (PBDF). Wykazałem m.in. „termodynamiczną preferencję” transformacji PBDE w kierunku tych toksycznych związków wyraźnie nasilającą się wraz z postępem debromowania PBDE.

Zachowanie czystych tlenków metali w trakcie współspalania z TBBPA:

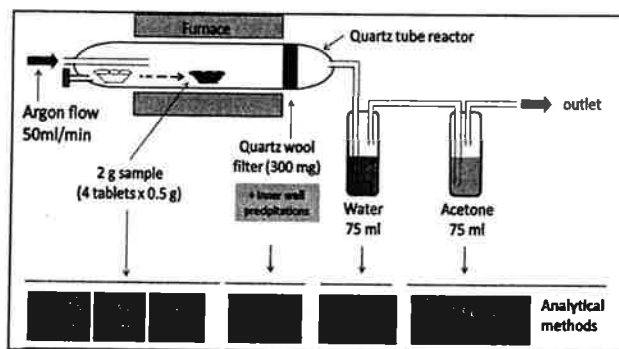
Tlenek cynku (ZnO):

Wstępne próby [A2] wykorzystania nieorganicznego bromu powstającego podczas termicznej dekompozycji TBBPA do bromowania-odparowania tlenku cynku (ZnO), wykonałem w **atmosferze inertej (Argon)**, w warunkach **dynamicznego ogrzewania** mieszaniny tych substancji, z użyciem skaningowej kalorymetrii różnicowej (ang. *differential scanning calorimetry*, DSC) (1 °C/min) oraz w piecu laboratoryjnym (10 °C/min) (Rys. 2).

Wyjściowa mieszanina TBBPA z ZnO sporządzona była w stosunku stechiometrycznym 3,34:1 w/w (w stosunku tym ilość bromu obecnego w TBBPA jest równa ilości potrzebnej do kompletnego przebromowania ZnO według reakcji: $\text{Tetrabromobisfenol A} + \text{ZnO} \rightarrow \text{Bisphenol A} + \text{ZnBr}_2$). Kilka dodatkowych eksperymentów przeprowadziłem zwiększając ilość TBBPA w mieszaninie tj. do poziomu 5,17:1 w/w.

Wykazałem, że dekompozycja TBBPA następuje bezpośrednio po stopieniu tej substancji (tj. 180 °C) oraz wzrasta w temperaturze ok. 260 °C (badania z użyciem DSC) bądź 290-340 °C (piec). Oszacowałem, że w zastosowanych warunkach eksperymentalnych, 53-62% bromu zawartego w TBBPA uwalnia się w formie nieorganicznej, głównie HBr, który następnie reaguje z ZnO znajdującym się w ogrzewanej próbce. Szczegółowa analiza pozostałości stałej i fazy odparowanej, ujawniła że bromowanie ZnO może występować już w temperaturze 272 °C (DSC) bądź w zakresie temperatur 290-340 °C (piec laboratoryjny), z efektywnością odpowiednio 41% i 64%.

Stwierdziłem, że dalsze ogrzewanie mieszaniny tych substancji nie powoduje znaczącego wzrostu ilości przereagowanego cynku, natomiast wzrost ilości TBBPA w ogrzewanej mieszaninie (5,17:1 w/w) podnosi efektywność reakcji bromowania do 81%.



furnace (ang.) - piec, quartz tube reactor (ang.) - kwarcowa tuba reakcyjna, Argon flow (ang.) - przepływ argonu, outlet (ang.) - wyjście gazów. 2 g sample (4 tablets x 0.5 g) - 2 gr. próbki (w postaci 4 tabletek po 0,5 gr każda), quartz wool filter - filtr z wełny kwarcowej, inner wall precipitation - osad na ściankach wewnętrznych reaktora, water - woda, hexane - heksan, analytical

Rysunek 2. Schemat procedury eksperymentalnej i użytych metod analitycznych w eksperymentach prowadzonych z użyciem pieca (ogrzewanie dynamiczne 10 °C/min)

Wstępne odparowanie powstającego ZnBr_2 zaobserwowałem już w temp. 340 °C, ale wyraźną intensyfikację tego procesu dopiero w 550 °C. W 650 °C ok. 45% powstałego bromku odparowało ze stałej pozostałości. Uznałem, że niskie odparowanie bromku może wynikać zarówno ze zbyt niskiej

temperatury zastosowanej w eksperymentach piecowych, jak również z hamującego efektu zwęglenia (czaru), powstającego w wyniku sieciowania wysokomolekularnych produktów rozkładu TBBPA.

Wpływ temperatury i czasu na reakcję bromowania cynku: Wpływ temperatury i czasu na bromowanie tlenku cynku podczas jego termicznego ogrzewania z TBBPA przebadanem i szczegółowo opisałem w kolejnej pracy [A3]. W badaniach tych skupiłem się na poznaniu przemian zachodzących w **izotermalnie ogrzewanych** (10-140 min) mieszaninach TBBPA: ZnO (3.34:1 w/w) w 11 różnych temperaturach w zakresie od 230 do 420 °C.

Wpływ temperatury: Moment rozpoczęcia debromowania TBBPA oraz moment formowania pierwszych bromków cynku został tutaj precyzyjnie określony dzięki zastosowaniu kompleksowej i szczegółowej procedury analitycznej ((chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS), dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), mikrosondy jonowej (EPMA), spektrometrii masowej sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS)) do badania powstałych produktów we wszystkich fazach (stałej, skondensowanej oraz gazowej). Zastosowana procedura pozwoliła precyzyjnie określić iż wstępne debromowanie TBBPA (5%) rozpoczyna się już w temp. 240 °C, a uwolniony w tej temperaturze nieorganiczny brom praktycznie natychmiast w całości (99%) przereagowuje z ZnO. Maksymalna ilość nieorganicznego bromu (63%) zostaje uwolniona z TBBPA już w 280 °C. W temperaturze tej zmierzono także najwyższy poziom bromowania ZnO (69%). Dalszy wzrost temperatury nie powoduje już znaczących zmian ani w ilości uwalnianego nieorganicznego bromu ani efektywności reakcji bromowania. Wynika to z faktu że w temperaturze 280 °C, TBBPA, będący pierwotnym źródłem łatwo dostępnego bromu, ulega całkowitej dekompozycji (co wykazały badania GC-MS produktów organicznych w stałej pozostałości) do prostszych form bromoorganicznych. Zastosowanie ogrzewania izotermalnego okazało się obniżać temperaturę rozpoczęcia dekompozycji TBBPA oraz uzyskania najwyższej efektywności bromowania cynku o 50-60 °C w porównaniu do badań prowadzonych z użyciem ogrzewania dynamicznego (10 °C/min).

Wpływ czasu: Wpływ czasu na efektywność bromowania ZnO przebadanem wybierając 4 temperatury (250, 270, 290 i 310 °C) w których ogrzewałem mieszaninę TBBPA:ZnO (3,34:1 w/w) do momentu kompletnej dekompozycji wszystkich bromoorganicznych związków obecnych w pozostałości stałej (czas ogrzewania wahał się od 10 do 140 min w zależności od zastosowanej temperatury). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłem bardzo silny wpływ czasu ogrzewania mieszaniny na wielkość bromowania ZnO. Zależność ta, największa przy ogrzewaniu w niższych temperaturach, słabła wraz z ich wzrostem, i prawie zanikła w 310 °C. W tej temperaturze maksymalną efektywność reakcji bromowania osiągnięto już w pierwszych 10 min ogrzewania mieszaniny. Stwierdziłem, że zależność ta jest bezpośrednim rezultatem postępującej dekompozycji TBBPA, tj. procesu w którym uwalniany jest nieorganiczny brom mogący wchodzić w reakcje z ZnO. Bromowanie tlenku cynku systematycznie wzrastało do momentu pełnej degradacji pierwotnych (TBBPA) i wtórnych (bromoorganiczne produkty rozpadu TBBPA) źródeł reaktywnego Br w stałej pozostałości. Badania wykazały że w zastosowanych warunkach ogrzewania, maksymalnie 65% bromu zawartego w antypirenie uwalnia się w formie nieorganicznej (pozostała część odparowuje z pozostałości stałej w postaci związków bromoorganicznych wtórnie kondensujących w chłodniejszej części reaktora i na filtrze), i dominująca jego większość (średnio 96%) przereagowuje z tlenkiem cynku. Niewielka część nieprzereagowanego nieorganicznego bromu (maksymalnie 8%) odparowuje z całości masy próbek, prawdopodobnie z powodu uprzedniego odparowania z powierzchniowej warstwy ogrzewanej mieszaniny, bądź późniejszego odparowania z fazy skondensowanej w trakcie jej wtórnej debrominacji. Dodatkowo, zbadałem wpływ słabych warunków utleniających (Ar + 5% tlenu) na proces bromowania ZnO podczas termicznego traktowania z TBBPA. Wybór stężenia tlenu wynikał z informacji uzyskanych od firmy DOWA (zajmującej się rozwojem technologii recyklingu w Japonii) iż zbliżone warunki występują w trakcie spalania odpadów plastikowych wewnątrz pieców obrotowych (ang. *rotary kiln*) w japońskich spalarniach.

W badaniach tych, nie stwierdzono żadnego wpływu obecności tlenu na debromowanie TBBPA, ani też na efektywność reakcji bromowania ZnO. Brak efektu obecnego tlenu, wynika zapewne z faktu że reakcja bromowania odbywa się w stopionej gęstej masie TBBPA, która skutecznie izoluje strefę reakcji od zewnętrznych warunków utleniających. Potwierdzeniem tych przypuszczeń może być fakt, że w badaniach pozostałości stałej (prowadzonych z użyciem XRD i EPMA) nie stwierdzono formowania się związków typu ZnOBr.

W kolejnej pracy [A4] przedstawiłem szczegółowe studium dotyczące odparowania powstającego bromku cynku. Z tego powodu, prace eksperymentalne prowadzone były w wyższym zakresie temperaturowym (490-950 °C), w warunkach inertnych (Ar), lekko (Ar + 5% tlenu) i silnie utleniających (Ar + 20% tlenu). W izotermalnie przeprowadzonych badaniach, wykazałem silną zależność odparowania powstającego ZnBr_2 od temperatury i czasu prowadzenia eksperymentu, a co najważniejsze, od zawartości tlenu w atmosferze w której prowadzono ogrzewanie mieszaniny TBBPA i ZnO .

Wykazałem, że ogrzewanie mieszaniny w wyższych temperaturach skutkuje szybszym odparowaniem powstającego bromku cynku. Zauważyłem, że odparowanie 98% powstałego ZnBr_2 wymaga 80 min ogrzewania w temperaturze 550 °C. W temperaturze zaś wyższej o 100°C, podobne odparowanie (97%) osiągnąłem już po 10 min ogrzewania mieszaniny. Stwierdziłem, iż pełne (100%) odparowanie ZnBr_2 wymaga aż 950 °C (ogrzewanie przez 40 min). Zauważyłem jednakże, że zastosowanie tak wysokich temperatur sprzyja karbotermicznej redukcji obecnego w stałej pozostałości nieprzereagowanego ZnO przez bogaty w węgiel czar. Proces ten ujawnia się w temperaturach począwszy od 850 °C, a powstający cynk stopniowo odparowuje z pozostałości w formie metalicznej (2% metalicznego cynku odparowało w 850 °C, 11% w 900 °C i 18% w 950 °C).

Dodatkowo, zauważyłem wyraźną zależność pomiędzy ilością powstałego czaru a stopniem odparowania ZnBr_2 ze stałej pozostałości. Stwierdziłem że czar, poprzez izolację części par ZnBr_2 w swych zamkniętych porach, może mieć hamujący efekt na odparowanie bromku metalu. Spowalniający efekt czaru zmniejsza się jednak wraz z jego degradacją, i zanika ostatecznie kiedy ilość czaru spada poniżej 15%. Wykazałem, że kluczem do zniesienia tego hamującego efektu jest przyspieszenie degradacji czaru poprzez jego utlenienie w atmosferze wzbogaconej w tlen do poziomu 20% (Ar + 20% tlenu). Warunki takie, pozwalają na obniżenie temperatury pełnego (98-100%) odparowania ZnBr_2 do temperatury 550 °C, bez znaczącego wpływu na efektywność reakcji bromowania ZnO w takich warunkach. Odkrycie to zadecydowało o tym, że dalsze prace badawcze (z użyciem rzeczywistych pyłów EAFD i bromowanych żywic) prowadziłem głównie w tych wyselekcjonowanych warunkach eksperymentalnych, tj. w temperaturze 550 °C, z użyciem ogrzewania izotermalnego przez 80 min, i w atmosferze utleniającej z 20% zawartością tlenu.

Przebieg, najważniejsze rezultaty i wnioski z dotychczasowych badań bromowania i odparowania ZnO w trakcie ogrzewania w obecności TBBPA, zostały zbiorczo podsumowane w publikacji [A5].

Ferryt cynku (ZnFe_2O_4)

Cynk występuje w EAFD w formie cynkitu, ZnO , oraz ferrytu cynku, ZnFe_2O_4 . W badaniach [A6] przeprowadzonych z użyciem TBBPA: ZnFe_2O_4 (3:1 w/w) warunkach utleniających w 550 °C wykazałem, że aż 70% cynku zawartego w ZnFe_2O_4 ulega odseparowaniu jako ZnBr_2 od, nie ulegającemu bromowaniu, żelaza. Dla porównania, w warunkach inertnych, uwalniany z degradującego TBBPA brom reaguje zarówno z cynkiem jak i żelazem obecnymi w ferrycie (odpowiednio 49% i 6%).

Zachowanie metali obecnych w EAFD w trakcie ich współspalania z TBBPA oraz z rzeczywistymi żywicami zawierającymi BFR:

Identyczne warunki eksperymentalne użyłem do współspalania TBBPA z rzeczywistym pyłem EAFD (3:1 w/w) [A6]. W badaniach tych stwierdziłem wysokie bromowanie zarówno cynku jak i ołowiu (odpowiednio 80 i 88%), przy jednoczesnym odparowaniu z pozostałości stałej 86% i 21% powstających bromków tych metali. Nie stwierdziłem bromowania tlenku żelaza w warunkach tlenowych.

W przeprowadzonym dla porównania, współspalaniu ww. mieszaniny w warunkach inertnych zauważyłem że przereagowanie cynku i ołowiu wzrasta odpowiednio do 93 i 71%. Jednocześnie jednak, prowadzi do niepożądanego bromowania tlenków żelaza obecnych w EAFD (2%), oraz generuje znaczącą ilość nie wchodzącego w reakcje z metalami nieorganicznego bromu (24%).

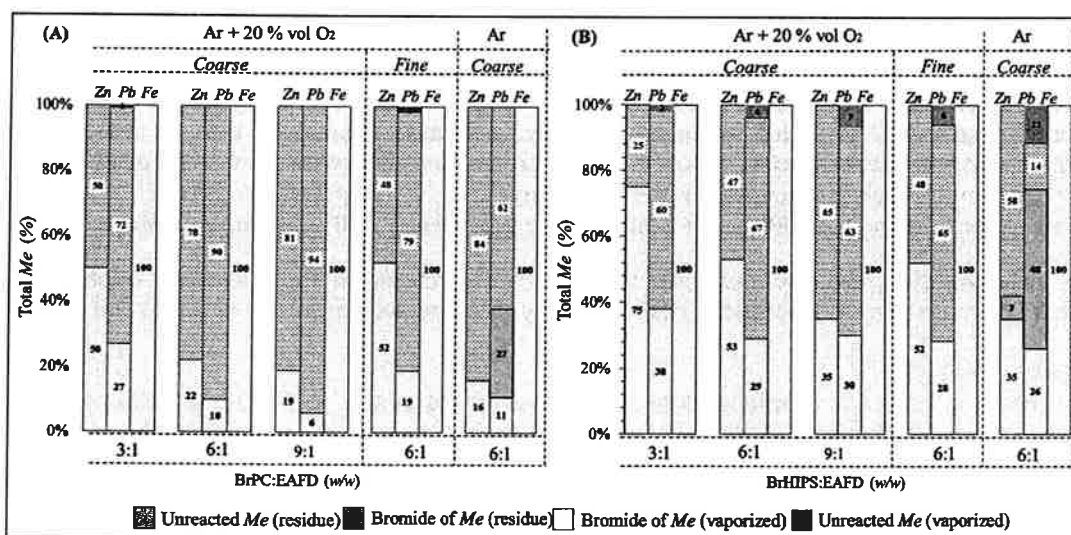
Dlatego też, za najbardziej obiecujące warunki dla badania separacji cynku i ołowiu z autentycznego EAFD w trakcie współspalania z autentycznymi żywicami zawierającymi bromowane antypireny uznałem 80-minutowe izotermiczne ogrzewanie w 550 °C w atmosferze utleniającej (Ar + 20% obj. O_2).

Dalsze badania, w powyższych wyselekcjonowanych warunkach, prowadziłem z użyciem eteru diglicydylowego tetrabromobisfenolu A (TBBPADGE) (będącego głównym składnikiem żywic epoksydowych) [A6], oraz dwóch żywic powszechnie używanych w urządzeniach elektrycznych, elektronicznych oraz materiałach budowlanych tj. BrPC: poliwęglanową żywicą zawierającą TBBPA [A7], BrHIPS: polistyrenową żywicą wysokoudarową zawierającą komercyjną mieszaninę BFR oraz Sb_2O_3 [A7].

W przypadku współspalania TBBPADGE z EAFD (3:1, w/w) efekty separacji cynku i ołowiu od bogatej w żelazo pozostałości stałej w wyniku procesu bromowania-odparowania były jeszcze większe niż w przypadku czystego TBBPA, i wynosiły odpowiednio 85 i 81% w warunkach tlenowych, oraz 84 i 33% w warunkach inertnych. Jednocześnie, w żadnym z przypadków nie stwierdziłem bromowania żelaza.

W badaniach z użyciem odpadowych żywic wykazałem, że głównym produktem nieorganicznym degradacji BrPC jest gazowy HBr i, w mniejszym stopniu, Br_2 , natomiast w przypadku zawierającego tlenek antymonu BrHIPS jest to $SbBr_3$.

Wykazałem, że wszystkie ww. formy bromu wchodzą w reakcje z tlenkami cynku i ołowiu, ale nie żelaza, obecnymi w pyłe EAFD w trakcie ich wspólnego ogrzewania (Rys. 3). Wykazałem, że średnie stopnie przereagowania metali są wyższe w przypadku ogrzewania z BrPC niż BrHIPS.



total (ang.) – całkowity. Me – metal (Zn, Pb, Fe), vol (ang.) – objętość, coarse (ang.) – mieszanina gruboziarnista, fine (ang.) – mieszanina drobnoziarnista, w/w (ang. weight/weight) – stosunek masowy składników mieszaniny, unreacted (ang.) – nieprzereagowany, residue (ang.) – stała pozostałość, bromide of Me (ang.) – bromek metalu, vaporized (ang.) – odparowany

Rysunek 3. Dystrybucja cynku (Zn), ołowiu (Pb) i żelaza (Fe) w trakcie izotermalnego ogrzewania (A) BrPC:EAFD; i (B) BrHIPS:EAFD w 550 °C przez 80 min w różnych warunkach eksperymentalnych (zróżnicowany stosunek wagowy składników mieszaniny, różny rozmiar kawałków plastiku, warunki inertne i utleniające).

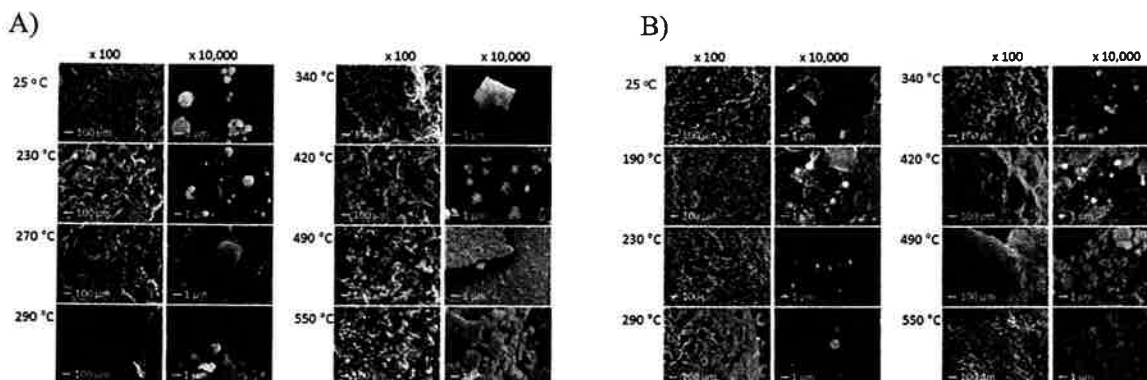
Zbadałem wpływ stosunku masowego plastiku do EAFD w mieszaninie, oraz efekt rozdrobnienia żywicy na uzyskiwaną wielkość bromowania metali.

Wykazałem, że największe przereagowanie cynku i ołowiu zachodzi w mieszaninach o stosunkach wagowych 6:1 i 9:1 w/w, kiedy to 78% ZnO i 97% PbO ulega przereagowaniu do bromków w przypadku BrPC, oraz odpowiednio 47% i 70% w przypadku BrHIPS (Rys. 3).

Stwierdziłem ponadto, że drobne mielenie plastików nie wpływa na wzrost dostępności bromu dla reakcji bromowania. Wykazałem, że ogrzewanie żywic prowadzi do powstawania czaru (bardziej obfitego w przypadku BrHIPS niż BrPC), ulegającego następnie powolnemu utlenieniu w warunkach tlenowych. Natomiast w warunkach inertnych, obfity czar spowalnia odparowanie powstających bromków, a w niewielkim stopniu bierze także udział w karbotermicznej redukcji PbO.

Reakcje bromowania metali obecnych w EAFD są ściśle powiązane z przemianami fizyko-chemicznymi zachodzącymi we współpalanych bromowanych żywicach.

W celu poznania tych przemian, prowadziłem obróbkę termiczną mieszanin BrPC i BrHIPS z pyłem EAFD (6:1 w/w) w serii ośmiu temperatur, tj. 190, 230, 290, 340, 420, 490 i 550 °C. Uzyskane stałe pozostałości badałem za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (*scanning electron microscope*, SEM) (Rys. 4), co pozwoliło na wyodrębnienie i scharakteryzowanie przemian fazowych zachodzących w ogrzewanych żywicach (Rys. 5).



Rysunek 4. Mikrografy (SEM) zdjęć stałych pozostałości uzyskanych po izotermicznej obróbce: A) BrPC z EAFD (6:1; w/w) oraz B) BrHIPS z EAFD (6:1; w/w) w wybranych temperaturach, w warunkach utleniających (Ar +20 % obj. O₂).

Kluczowe etapy tych przemian zostały opisane we wniosku patentowym [A10]), i obejmowały:

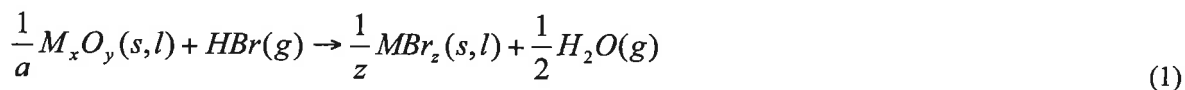
1. Proces stopienia żywicy

Stopienie żywicy jest pierwszym i zasadniczym etapem w badanym procesie. Początek topnienia BrPC w mieszaninie z EAFD jest wyraźnie widoczny na obrazie SEM stałej pozostałości otrzymanej w temperaturze 230 °C (Rys. 4A). Zaawansowane stopienie pokazuje obraz SEM dla 270 °C. Tabletki zawierające mieszaninę BrHIPS i EAFD wydłużały się i pęczniały w temperaturze od 190 °C do 290 °C. Powiększone zdjęcie SEM stałej pozostałości w 190 °C (Rys. 4B) pokazało początkowe stopienie polimeru, podczas gdy na zdjęciu w 230 °C, można zaobserwować rozpuszczenie cząstek EAFD w roztopionej matrycy polimerowej (Rys. 4B).

Stopiona żywica tworzy gęstą fazę, która szczególnie okrywa cząstki pyłu EAFD a tym samym izoluje obecne w nim tlenki metali od zewnętrznych warunków. Mechanizm ten pokazano schematycznie na Rys. 5-2.

2. Rozkład i odbromowanie żywicy / bromowanie metali

Po stopieniu żywicy następuje degradacja termiczna matrycy polimeru. Na tym etapie następuje intensywne uwalnianie nieorganicznego bromu. Cząstki tlenków metali (w tym wypadku cynku i ołowiu) zawartych w pyłe EAFD są zanurzone w stopionej żywicy i dokładnie odseparowane od zewnętrznej atmosfery (Rys. 5-3). Prężność par wydzielonego bromu jest bardzo wysoka dlatego reakcja bromowania tlenków metali (Równanie 1) jest natychmiastowa:



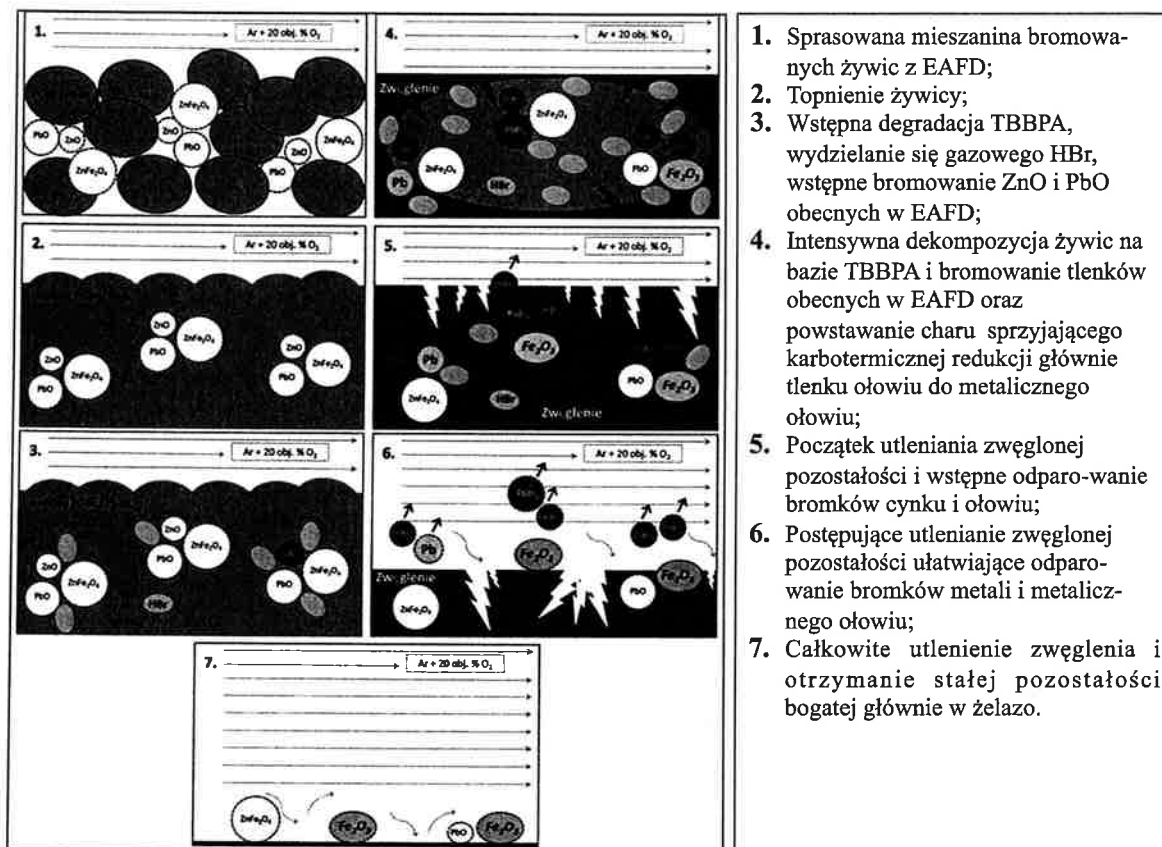
gdzie $M = Pb, Zn$ lub Fe ; $x/a=1/z$; $y/a=1/2$.

Powstałe bromki stopniowo odparowują (Rys. 5-5) z pozostałości, wg Równania 2:



3. Zwęglanie

Równocześnie z termicznym rozkładem żywic postępuje sieciowanie produktów rozkładu o wysokiej masie molekularnej co prowadzi do tworzenia się bogatej w węgiel pozostałości zwanej zwęglaniem (czarem) (Rys. 5-4, 5-5, 5-6). Utworzone zwęglanie składa się z wielu zamkniętych porów: zdjęcia z SEM stałych pozostałości wykonane w temperaturze 340 °C (Rys. 4) pokazują, że char ma strukturę podobną do sera szwajcarskiego. Ta specyficzna właściwość omawianego zwęglania stanowi doskonałą matrycę dla karbotermicznej redukcji tlenków metali nawet w warunkach utleniających.



Rysunek 5. Koncepcja kolejnych przemian zachodzących w mieszaninach bromowanych żywic z EAFD w trakcie ich izotermicznego ogrzewania w warunkach utleniających

Osadzone w matrycy tlenki skutecznie izolowane od zewnętrznej (utleniającej) atmosfery przechodzą stopniową redukcję do metalicznej formy zgodnie z Równaniem 3:



Należy zaznaczyć, że wspomnianej redukcji przez zwęglanie nie zaobserwowano dla metalu cynku w badanej temperaturze, natomiast miała miejsce w przypadku metalu ołowiu.

4. Utlenianie zwęglania / całkowite odparowanie bromków

Warunki utleniające przyspieszają rozkład zwęglonej matrycy przez jej utlenianie i odparowanie w postaci tlenków węgla, zgodnie z Równaniami 4 i 5:



Wraz z postępującą degradacją zwęglenia zamknięte pory stopniowo otwierają się. Umożliwia to odparowanie ze stałej pozostałości wszystkich lotnych związków uwieczonych w zwęgleniu (co ma istotne znaczenie dla separacji metali prowadzonej w nisko-temperaturowych warunkach). Mechanizm tego procesu jest przedstawiony schematycznie na Rys. 5-5,6,7. Stopniowe zanikanie porów w zwęgleniu można zaobserwować na zdjęciach SEM stałych pozostałości wykonanych w 420 °C (Rys. 4A) i 490 °C (Rys. 4B).

W warunkach obojętnych, zamiast destrukcyjnego utlenienia ma miejsce proces częściowego termicznego rozkładu powstałego czaru.

Podsumowując, proces topnienia żywic podnosi skuteczność kontaktu metali i ich tlenków z uwolnionym, gazowym HBr, a proces utleniania zwęglenia, jest istotny dla efektywnego odparowania powstałych bromków.

Kolejnym obszarem moich prac badawczych była:

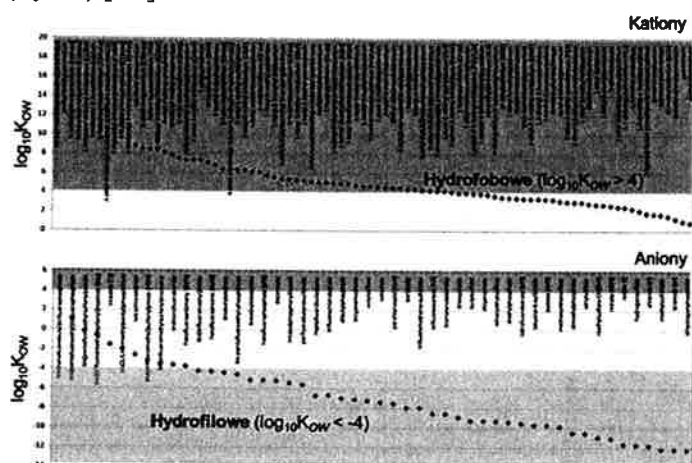
Separacja jonów metali ziem rzadkich z wodnych roztworów ich soli z zastosowaniem cieczy jonowych

Prace badawcze w tym zakresie rozpocząłem od stworzenia molekularnej bazy danych jonów cieczy jonowych, oraz chlorkowych i fluorkowych soli metali neodymu i dysprozu. Do konstrukcji molekularnych struktur użyłem programu COSMObuild. Kwantowo-mechaniczną optymalizację struktur chemicznych oraz COSMO kalkulacje ww. molekuł wykonałem z użyciem BP (Becke-Perdew) DFT oraz def-TZVP (triple- ζ valence polarized) w programie Turbomole. Z użyciem oprogramowania COSMOconf przeprowadziłem analizę konformacyjną molekuł, w wyniku której wyselekcjonowałem konformery najstabilniejsze tj. charakteryzujące się najniższymi energiami elektronowymi.

Utworzona według ww. metodyki baza danych obejmowała 88 kationów należących do różnych grup chemicznych oraz 50 zróżnicowanych chemicznie anionów cieczy jonowych [A8], a także chlorkowe [A8] oraz fluorkowe [A9] sole Nd i Dy.

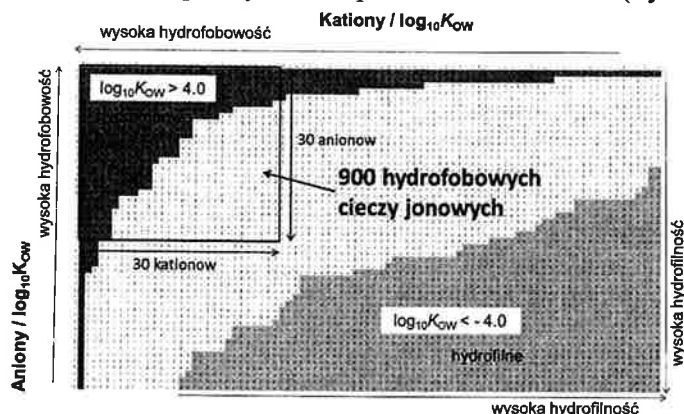
Z użyciem programu COSMOtherm, oszacowałem współczynniki podziału oktanol/woda wyizolowanych 138 jonów, oraz współczynniki podziału 4400 cieczy jonowych powstających w wyniku ich kombinacji. Przeanalizowałem i opisałem zależności tych właściwości od budowy molekularnej jonów [A8].

Wykazałem np. że większość kationów wykazuje wysokie powinowactwo do fazy organicznej ($\log_{10}K_{OW} > 4$) (Rys. 6). Stwierdziłem, że wyjątkowo silną hydrofobowością charakteryzują się jony posiadające długie łańcuchy alkilowe. Aniony cieczy jonowych, z wyjątkiem kilku zawierających fluorowane łańcuchy alkilowe, wykazują natomiast wyraźne powinowactwo do wody ($\log_{10}K_{OW} < 0$) (Rys. 6) [A8].



Rysunek 6. Oszacowane współczynniki podziału oktanol/woda wyizolowanych 88 kationów (u góry) i 50 anionów (u dołu) cieczy jonowych użytych w badaniach.

Wykazałem, że ciecze jonowe uzyskane z kombinacji tych jonów, w większości przypadków przejawiają właściwości hydrofilowe ($\log_{10}K_{OW} < -4$) (Rys. 7). Taką właściwość cieczy uznałem za wysoce niekorzystną dla procesu ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz, gdyż prowadzi ona do niepożądanego mieszania ekstrahenta z pierwotnym rozpuszczalnikiem. Wyselekcjonowałem więc 900 hydrofobowych cieczy, powstających w wyniku kombinacji 30 kationów i 30 anionów o najwyższych współczynnikach podziału oktanol/woda (Rys. 7) [A8-A9].

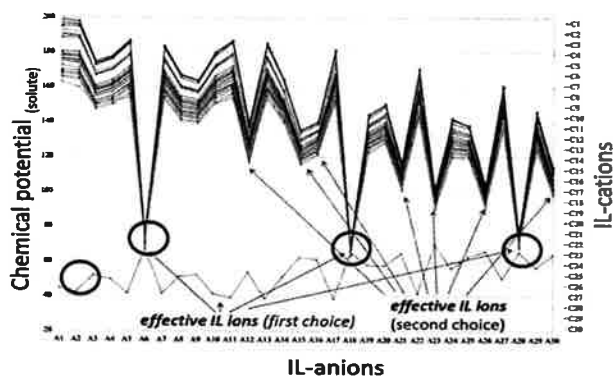


Rysunek 7. Oszacowane współczynniki podziału oktanol/woda 4400 cieczy jonowych (wartości liczbowe są nieczytelne w użytej skali rysunku), z wyróżnieniem 900 najbardziej hydrofobowych cieczy.

Wykonałem także oszacowanie wskaźników lepkości wybranych 900 cieczy jonowych [A8]. Prace te przeprowadziłem w programie COSMOtherm, z użyciem metody QSAR (ang. *quantitative structure-activity relationship*) i deskryptorów zaproponowanych przez Eiden'a (Eiden et al., 2011, *J. Phys. Chem. B* 115, 300-309).

Poszukiwanie cieczy jonowych przejawiających właściwości ekstrakcyjne dla jonów Nd i Dy prowadziłem w oparciu o kalkulacje potencjałów chemicznych soli tych metali w 900 wyselekcjonowanych cieczach. Oszacowania te wykonałem z użyciem programu COSMOtherm. Zastosowałem kilka zróżnicowanych systemów kalkulacyjnych obejmujących różne stopnie dysocjacji soli oraz solwatacji zdysocjowanych jonów metali: A) Me^{3+} ; B) $Me(H_2O)_7\text{-}8^{3+}$, oraz C) $MeCl(H_2O)_7\text{-}8^{2+}$ opisywane w literaturze naukowej (Ciupka et al., 2010, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 13215-13223; Steele & Wertz., 1997, *Inorg. Chem.* 16, 1225-1228).

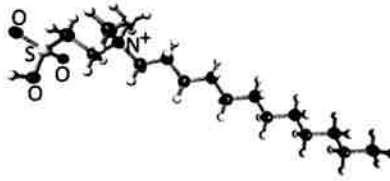
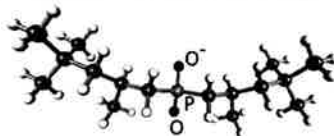
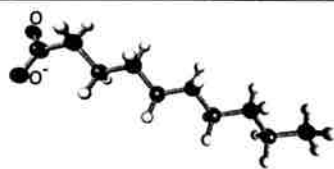
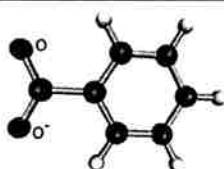
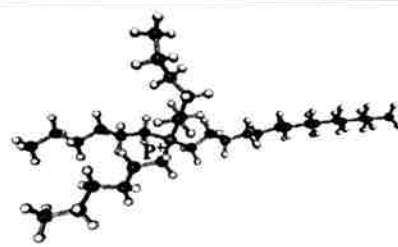
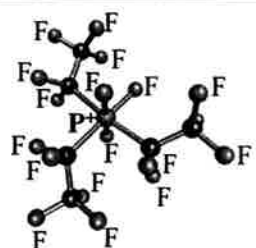
Uzyskane wyniki (Rys. 8) pozwoliły mi wyodrębnić grupę jonów wykazującą wyjątkowo silne powinowactwo chemiczne (drastyczny spadek potencjału chemicznego) względem obu metali. Wśród nich znalazły się: kation: dodecyldwumetylo(3-sulfopropyl)amonowy [DDSPA]⁺, oraz aniony: bis(2,4,4-trimetylopentylo)podfosforynowy [TMPP]⁻, dekanianowy [DeA]⁻ oraz benzoesanowy [BA]⁻ (Tab. 2) [A8]. Jony te sklasyfikowałem jako jony „pierwszego wyboru” (ang. *first choice*).



Chemical potential (solute) (ang.) - potencjał chemiczny substancji rozpuszczonej (jonu metalu), IL-anion/cations (ang.) - anion/kation cieczy jonowej, effective IL ions (first/second choice) (ang.) - efektywny jon (pierwszego/drugiego wyboru)

Rysunek 8. Uśrednione potencjały chemiczne neodymu (Nd^{3+} , $Nd(H_2O)_8^{3+}$, $NdCl(H_2O)_7\text{-}8^{2+}$) i dysprozu (Dy^{3+} , $Dy(H_2O)_7\text{-}8^{3+}$, $DyCl(H_2O)_7\text{-}8^{2+}$) w wyselekcjonowanych cieczach jonowych.

Tabela 2. Struktury molekularne jonów „pierwszego wyboru” oraz przeciwjony [T₆₆₆₁₄]⁺ i [TPTP]⁻ wyselekcjonowane do ekstrakcji Nd i Dy w układzie ciecz-ciecz, wyselekcjonowane z udziałem COSMO-RS.

Jony „pierwszego wyboru”	Struktura molekularna
dodecyldwumetylo(3-sulfopropyl)amonowy [DDSPA] ⁺ ang. <i>dodecyldimethyl(3-sulfopropyl)ammonium</i>	
bis(2,4,4-trimetylopentyl)podfosforynowy [TMPP] ⁻ ang. <i>bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate</i>	
dekanianowy [DeA] ⁻ ang. <i>decanoate</i>	
benzoesanowy [BA] ⁻ ang. <i>benzoate</i>	
Przeciwjony	
triheksylo(tetradecylo)fosfonianowy [T ₆₆₆₁₄] ⁺ ang. <i>trihexyl(tetradecyl)phosphonium</i>	
tri(pentylfluoroethyl)trifluorofosforanowy [TPTP] ⁻ ang. <i>tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate</i>	

Zasugerowałem, że efektywne ekstrahenty jonowe dla Nd i Dy powinny zawierać któryś z ww. jonów. Doboru przeciwjonów dokonałem biorąc pod uwagę ich wcześniej oszacowane właściwości fizykochemiczne, mając na uwadze uzyskanie pożądanych fizykochemicznych właściwości finalnych ekstrahentów, takich jak niska lepkość oraz znikoma mieszalność z fazą wodną (Tab. 3).

Tabela 3. Ciecze jonowe zawierające jony „pierwszego wyboru” dla ekstrakcji Nd i Dy w układzie ciecz-ciecz, wyselekcjonowane z udziałem COSMO-RS.

Ciecz jonowa		$\log_{10}K_{ow}$	Lepkość (298 K) ln(mPaS)
Kation	Anion		
[DDSPA] ⁺	[TPTP] ⁻	9.1	7.8
	[TMPP] ⁻	16.1	10.2
[T ₆₆₆₁₄] ⁺	[DeA] ⁻	12.7	9.7
	[BA] ⁻	10.0	8.6

Wyselekcjonowane w ten sposób cztery ciecze jonowe zaproponowałem do eksperymentalnych testów. Ciecz jonowa [DDSPA][TPTP] okazała się być niedostępna komercyjnie i trudna w uzyskaniu drogą syntezy. Natomiast, trzy pozostałe ciecze były testowane laboratoryjnie.

Uzyskane wyniki eksperymentalne potwierdziły bardzo wysoką ekstrakcję Nd z wodnego roztworu NdCl₃ do wszystkich testowanych cieczy jonowych (wszystkie wyniki przedstawiono w Raporcie przygotowanym dla MEXT, 2017; część uzyskanych wyników opublikowano w Panigrahi et al., 2016), a tym samym poprawność i skuteczność teoretycznej procedury rozwiniętej przez habilitanta. Zachęciło mnie to do dalszych testów w kierunku zbadania wpływu typu soli metalu na dobór ekstrahenta jonowego. W tym celu, z użyciem wcześniej opisanej procedury kalkulacyjnej, oszacowałem potencjały chemiczne NdF₃ w wyselekcjonowanych 900 cieczach.

Na podstawie uzyskanych wyników [A9] stwierdziłem, że te same ciecze jonowe mogą być użyte do ekstrakcji neodymu z wodnych roztworów obu soli [A9]. Zwróciłem dodatkowo uwagę na wysokie powinowactwo chemiczne Nd (przejawiające się niskimi wartościami potencjałów chemicznych) do cieczy jonowych zawierających aniony: bis(trifluorometylo)imidowy [TFI]⁻, bis(pentafluoroetylo)podfosforynowy [PFP]⁻, dwusalicylboranowy [Bscb]⁻, heptafluorobutanianowy [C₃F₇CO₂]⁻, dwubutylofosforanowy [dbp]⁻, salicylanowy [Sal]⁻, trifluorooctanowy [CF₃COO]⁻ (Tab. 4). Jony te, nazwałem jonami „drugiego wyboru” (ang. „*second choice*”) [A9]. Na podstawie oszacowanych właściwości fizykochemicznych cieczy bazujących na tych jonach tj. niskiej lepkości oraz niskiej mieszalności z fazą wodną (Tab. 5), zasugerowałem, iż ciecze te mogą mieć wysokie praktyczne znaczenie zarówno do ekstrakcji, jak i późniejszej elektro-depozycji czystych Nd i Dy.

Tabela 4. Struktury molekularne jonów „drugiego wyboru” dla ekstrakcji Nd i Dy w układzie ciec-ciecz, wyselekcjonowane z udziałem COSMO-RS.

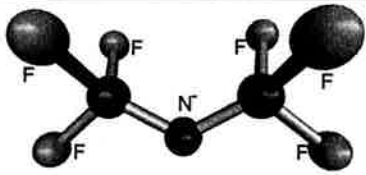
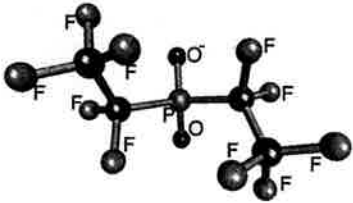
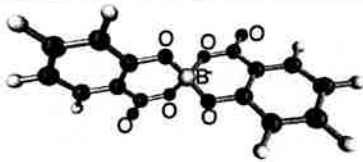
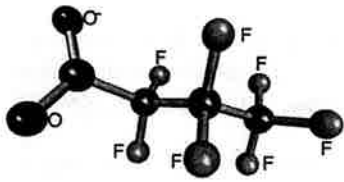
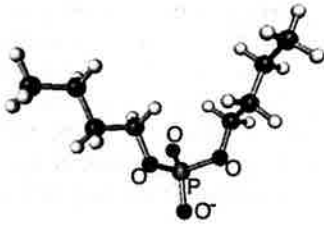
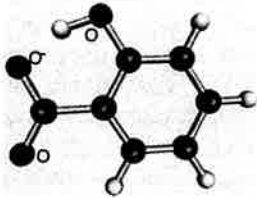
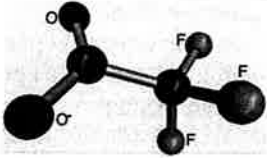
Jony „drugiego wyboru”	Struktura molekularna
bis(trifluorometylo)imidowy [TFI] ⁻ ang. <i>bis(trifluoromethyl)imide</i>	
bis(pentafluoroetylo)podfosforynowy [PFP] ⁻ ang. <i>bis(pentafluoroethyl)phosphinate</i>	
dwusalicylboranowy [Bscb] ⁻ ang. <i>bissalicylato borate</i>	
heptafluorobutanianowy [C3F7CO2] ⁻ ang. <i>heptafluorobutanoate</i>	
dwubutylofosforanowy [dbp] ⁻ ang. <i>dibutylphosphate</i>	
salicylanowy [Sal] ⁻ ang. <i>salicylate</i>	
trifluorooctanowy [CF3COO] ⁻ ang. <i>trifluoroacetate</i>	

Tabela 5. Ciecze jonowe zawierające jony „drugiego wyboru” dla ekstrakcji Nd i Dy w układzie ciecz-ciecz, wyselekcjonowane z udziałem COSMO-RS.

Ciecz jonowa		$\log_{10}K_{ow}$	Lepkość (298 K) ln(mPaS)
Kation	Anion		
[T ₆₆₆₁₄] ⁺	[TFI] ⁻	14.4	5.8
	[PFP] ⁻	13.5	6.8
	[Bscb] ⁻	13.0	8.3
	[C ₃ F ₇ CO ₂] ⁻	11.4	7.1
	[dbp] ⁻	10.9	9.9
	[Sal] ⁻	10.9	7.6
	[CF ₃ COO] ⁻	9.6	6.6

Podsumowanie

Przedstawione osiągnięcie naukowe w zakresie separacji metali z odpadów przemysłowych metodą bromowania-odparowania oraz z użyciem cieczy jonowych w aspekcie ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju, posiada ważny aspekt poznawczy oraz niezmiernie istotne znaczenie aplikacyjne.

Wykonane przeze mnie prace kalkulacyjne pozwoliły na poznanie najważniejszych termodynamicznych właściwości wszystkich 439 kongenerów bromowanych antypirenów i produktów ich stopniowej debrominacji. Opracowana baza danych jest pierwszym w literaturze naukowej tak kompletnym zestawieniem termodynamicznych właściwości bromowanych antypirenów.

Znajomość ww. właściwości pozwoliła na przeprowadzenie rozważań termodynamicznych dotyczących stabilności chemicznej tych związków oraz jej zależności od liczby i lokalizacji podstawnika bromowego, na termodynamiczną interpretację kolejnych etapów degradacji BFR oraz ich transformacji do toksycznych polibromowanych dibenzofuranów.

Znajomość oszacowanych przeze mnie właściwości pomaga przewidywać zachowanie tych związków w środowisku. Ma to bardzo istotne znaczenie praktyczne, albowiem w wyniku niewłaściwego składowania bądź niekontrolowanego spalania odpadów zawierających BFR, w efekcie stopniowej degradacji/debrominacji i/ oraz transformacji tych związków, mogą powstawać różnorodne substancje toksyczne, powodując zagrożenie dla środowiska.

Prace eksperymentalne stanowią bardzo istotny wkład w wiedzę o losach głównych metali obecnych w pyłach z elektrycznych pieców łukowych w trakcie ich termicznej obróbki z odpadami plastikowymi zawierającymi bromowane antypireny.

Biorąc pod uwagę aspekt wdrożeniowy, w moich pracach wykazałem możliwość:

- (1) praktycznego wykorzystania nieorganicznego bromu uwalnianego trakcie termicznej degradacji bromowanych antypirenów, a w szczególności TBBPA, zawartych w odpadowych plastikach, oraz
- (2) praktycznego odzysku znacznej ilości cynku, separacji ołowiu oraz zagęszczenia związków żelaza obecnych w EAFD. Bardzo istotnym jest fakt, że zaproponowany proces jest wysoce efektywny w niezmiernie atrakcyjnym zakresie temperatur, tj. 2-krotnie niższych od tych, wymaganych w dominującym procesie Waelza.

Termiczne traktowanie odpadów plastikowych pozwala dodatkowo na (i) wykorzystanie ich wysokiej wartości opałowej jak również (ii) prowadzi do skutecznej redukcji masy i objętości finalnego odpadu wymagającego składowania.

Zaproponowane współspalanie, w kontrolowanych warunkach, odpadów plastikowych z bogatymi w metale pyłami z elektrycznych pieców łukowych, może przynosić dodatkowe korzyści w postaci:

- (i) symultanicznej obróbki dwóch grup odpadów w jednym procesie technologicznym,
- (ii) uzyskania bogatej w żelazo stałej pozostałości możliwej do powtórnego zastosowania w przemyśle stalowym,

(iii) wykorzystania i unieszkodliwienia nieorganicznego bromu, który w przeciwnym przypadku powoduje problemy korozyjne w spalarniach.

Ze względu na ciągle rosnącą ilość powstających na świecie odpadów zawierających BFR, istnieją korzystne warunki dla wieloletniej podaży tych plastikowych odpadów. I choć istnieje wiele metod postępowania z odpadami z tworzyw sztucznych (recykling mechaniczny i surowcowy, obróbka termiczna tj. pyroliza, zgazowanie, spalanie z odzyskiem bądź bez odzysku energii), w przypadku tworzyw niejednorodnych termiczna obróbka z odzyskiem energii jest najwłaściwszą metodą ich zagospodarowania.

Z powodu istotnego znaczenia zaproponowanej metody kontrolowanego współspalania odpadów plastikowych i EAFD, proces odzysku metali z EAFD z wykorzystaniem bromowania-odparowania został objęty ochroną patentową na terytorium Rzeczypospolitej.

Wyjątkowe znaczenie poznawcze i praktyczne mają także osiągnięcia badawcze uzyskane w zakresie poszukiwania efektywnych ekstrahentów jonowych użytecznych w separacji metali ziem rzadkich. Zaproponowana przeze mnie metoda selekcji jest, jedynym opublikowanym w prasie naukowej, kompleksowym narzędziem selekcji ekstrahentów jonowych *a priori* (bez konieczności wykonania kosztownych i czasochłonnych badań eksperymentalnych).

Potwierdzona eksperymentalnie skuteczność opracowanej przeze mnie metody otwiera możliwość zastosowania jej w poszukiwaniu ekstraktantów jonowych dla dowolnych metali, a najprawdopodobniej także każdej innej substancji chemicznej.

Dla przykładu, wyselekcjonowawszy, z użyciem ww. procedury jon (bądź aktywny chemicznie fragment jonu) odpowiedzialny za ekstrakcję, przyszły aplikant może pokusić się o dobór bądź modyfikację przeciwjonu (nie mającego bezpośredniego wpływu na proces) który będzie zmieniał pozaekstrakcyjne właściwości danej cieczy (takie jak lepkość, powinowactwo do wody, przewodność elektrochemiczną) do pożądanego poziomu.

Niezmiernie obiecujące wydaje się być także zastosowanie opracowanej przeze mnie procedury do testowania „*a priori*” wpływu np. temperatury, odczynu pH, modyfikacji chemicznej jonu ekstrahującego czy mieszania ekstrahentów jonowych, na efektywność procesu ekstrakcji.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Jak wcześniej wspomniałem, istotną część moich prac badawczych stanowi tematyka zagospodarowania osadów ściekowych. Szczególnie interesuje mnie wykorzystanie, w sposób bezpieczny dla środowiska, wysokiej zawartości substancji organicznej oraz mineralnej osadów w celach nawozowych i rekultywacyjnych. Tematyce tej dedykowałem pracę dyplomową realizowaną w ramach studiów podyplomowych na AGH, oraz prace prowadzone w ramach polsko-amerykańskiej współpracy nad zintegrowanym planem gospodarki osadami ściekowymi dla województwa śląskiego. Podstawowym kryterium oceny przydatności osadów ściekowych pod kątem przyrodniczego ich wykorzystania było, prowadzone przeze mnie, porównanie zawartości metali ciężkich w osadach z wytycznymi określonymi w rozporządzeniu dedykowanym komunalnym osadom ściekowym.

Mniej zbadanym aspektem mogącym ograniczać przyrodnicze wykorzystanie komunalnych osadów ściekowych są występujące w nich zanieczyszczenia organiczne. W roku 2001, brałem udział w pierwszych w Polsce badaniach obecności i losu PCDD oraz PCDF w procesie oczyszczania ścieków komunalnych, na przykładzie miejskiej oczyszczalni ścieków w Zabrze-Śródmieściu. Badania te dotyczyły występowania siedemnastu kongenerów tych toksycznych związków posiadających podstawniki chlorkowe w pozycjach 2,3,7 i 8, w wodzie wpływającej do oczyszczalni (tj. w ścieku), wodzie oczyszczonej, a także próbkach osadów pobranych na różnych etapach jego obróbki (osad nadmierny, przefermentowany, odwodniony) w ww. oczyszczalni.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że większość toksycznych PCDD/F dopływających wraz z wodą ściekową a także formowanych w oczyszczalni w trakcie przeróbki osadu, jest wiązana z masą powstającego osadu ściekowego (24 mg I-TEQ/rok) a jedynie mała ich część (0.9 mg I-TEQ/rok) wpływa z oczyszczalni wraz z wodą oczyszczoną.

Stwierdzono, że zmierzone toksyczności finalnego osadu odwodnionego, są wyraźnie mniejsze od limitów określonych dla osadów ściekowych nadających się do przyrodniczego zagospodarowania zarówno w Niemczech, jak i tych proponowanych przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska.

Mój udział w ww. badaniach polegał na pomocy w analizie wyników laboratoryjnych oraz dyskusji przemian tych związków w trakcie oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych.

Za ważne osiągnięcie badawcze uważam także oszacowania wodnej rozpuszczalności 12 chlorobenzenów wykonane przeze mnie z zastosowaniem modelu COSMO-RS.

Celem moich badań było skompletowanie bazy danych wodnej rozpuszczalności tych trwałych zanieczyszczeń organicznych w zakresie temperatur od 5 do 60 °C, zbadanie wpływu różnych soli (NaCl, KCl i CaCl₂) i ich koncentracji (0.01-3.5 mol/L) na rozpuszczalność tych związków, oraz określenie zależności pomiędzy rozpuszczalnością a strukturą molekularną chlorobenzenów (liczba i lokalizacja podstawników chlorowych).

Mój udział w powyższych pracach dotyczył prac kalkulacyjnych przeprowadzonych z użyciem programu COSMOtherm. W roku prowadzenia badań (2005), zarówno model COSMO-RS jak i program COSMOtherm były na etapie rozwoju i bardzo pionierskiego zastosowania. Dlatego też, np. przewidywania rozpuszczalności chlorobenzenów w wodnym roztworze CaCl₂ wymagały od mnie samodzielnego „zoptymalizowania” promienia atomowego (COSMO-radii) atomu Ca. Dokładność przewidywań określałem porównując wyniki kalkulacyjne z pomiarami eksperymentalnymi (pomiar wykonano z użyciem generatora kolumn) oraz dostępnymi danymi literaturowymi.

Uzyskane wyniki pokazały bardzo wysoką precyzję kalkulacji COSMO-RS. Wykazano, że wzrost temperatury podnosi ogólną rozpuszczalność chlorobenzenów. Wykazano jednakże, że efekt jest znikomy dla ciekłych chlorobenzenów (wzrost temperatury o 10 °C podnosi ich rozpuszczalność o 0.048-0.059 log), a znacznie większy wpływ stwierdzono w przypadku chlorobenzenów będących ciałami stałymi (wzrost rozpuszczalności o 0.165-0.174 log).

W przypadku wpływu soli stwierdzono wyraźny spadek rozpuszczalności chlorobenzenów wraz ze wzrostem stężenia soli w roztworze (ang. *salting-out effect*). Największy spadek zaobserwowano w obecności jonów Ca, mniejszy dla jonów Na, a najmniejszy dla K. Na podstawie wyników kalkulacyjnych stwierdzono że wpływ soli na rozpuszczalność chlorobenzenów rośnie wraz z ilością podstawników chlorowych w cząsteczce, natomiast miejsce podstawienia chloru nie ma istotnego wpływu.

Znaczącą część mojej aktywności naukowej stanowi wsparcie badań nad zachowaniem tlenku ołowiu (PbO) i tlenku żelaza (Fe₂O₃) (dwu innych obok cynku głównych składników EAFD) oraz trójtlenku antymonu (Sb₂O₃) (często stosowanego w przemyśle plastikowym związku wzmacniającego przeciwpalny efekt bromowanych antypirenów) podczas termicznego traktowania z TBBPA.

W badaniach tych stwierdzono, iż tlenki ołowiu i żelaza wyraźnie przyspieszały degradację TBBPA i wpływały inhibującą na formowanie czaru, który prowadził następnie do ich karbotermicznej redukcji (3% PbO oraz 75% Fe₂O₃) w temperaturach powyżej 650 °C (w atmosferze inertej). Stwierdzono jednakże, że częściowa dostępność tlenu (5%) przeciwdziałała redukcji tlenków metali, które w takich warunkach całkowicie odparowywały (PbO w zakresie temperatur 840-950 °C) bądź pozostawały w pozostałości stałej (87% początkowej ilości Fe₂O₃) w niezminionej formie.

W szczegółowych badaniach piecowych zauważono że wydłużone ogrzewanie mieszaniny w warunkach zbliżonych do atmosferycznych (Ar + 20% tlenu) pozwalana na obniżenie temperatury całkowitego usunięcia ołowiu z pozostałości stałej do 650 °C. Zastosowanie ww. warunków pozwoliło dodatkowo na całkowite utlenienie organicznego czaru, nie ograniczając jednakże efektywności reakcji bromowania PbO do PbBr₂ (74-80%), ani wystąpienia karbotermicznej redukcji nieprzereagowanego PbO (13-20%), który w formie metalicznej całkowicie odparowywał z pozostałości stałej.

Badania z zastosowaniem Sb₂O₃ wykazały, że Sb₂O₃ wchodził w reakcję z HBr powstającym w trakcie termicznej dekompozycji TBBPA natychmiast po zainicjowaniu tej dekompozycji, i w temperaturach pokrywających się z tymi uzyskanymi dla ZnO. Głównym produktem tej reakcji był SbBr₃, którego większość szybko odparowywała, będąc w ten sposób „straconą” dla reakcji bromowania metalu.

Kolejnym aspektem mojej aktywności badawczej było wyjaśnienie zachowania metali (Cu, Ag, Au) występujących w obwodach drukowanych (ang. *printed circuit boards*, PCB) w trakcie współspalania z BFR.

Biorąc pod uwagę fakt, że PCB zawierają BFR w postaci najczęściej TBBPA bądź TBBPADGE, zbadano czy metale obecne w obwodach nie wchodzi w reakcje z bromem uwalnianym w trakcie termicznej degradacji części polimerowej PCB. W badaniach tych wykorzystano sprawdzone

wcześniej metody eksperymentalne (termograwimetryczne oraz piecowe) i analityczne (IC, ICP, GC-MS, XRD, EPMA).

Wykazano bardzo wysoką odporność złota na reakcję bromowania. Natomiast w przypadku miedzi i srebra, oba metale wykazały podatność (szczególnie wysoką w przypadku miedzi) na reakcję z HBr. Dowiedziono tym samym, że w trakcie termicznego dekomponowania polimerowej części obwodów drukowanych może dochodzić do niepożądanych strat miedzi i srebra odparowujących, w formie lotnych bromków, do frakcji popiołów lotnych.

Wspomagałem także prace eksperymentalne dotyczące zastosowania cieczy jonowych do ekstrakcji Nd i Dy z wodnych roztworów ich soli. Mój udział polegał na zaproponowaniu cieczy jonowych oraz warunków prowadzenia badań, a także merytorycznym wsparciu analizy uzyskiwanych wyników.

W ww. pracach uzyskano bardzo wysoką ekstrakcję Nd z wodnego roztworu NdCl_3 do zaproponowanych przez habilitanta cieczy jonowych.

W przypadku cieczy $[\text{T}_{66614}][\text{BA}]$, uzyskana wydajność ekstrakcji wynosiła od 62% (w przypadku wysokiej koncentracji Nd w roztworze pierwotnym) do 98-99% (w przypadku niskiej koncentracji Nd).

Natomiast w przypadku $[\text{T}_{66614}][\text{TMPP}]$, odpowiednio, od 87-90% do 100% Nd ulegało transferowi z fazy wodnej do fazy organicznej. Wydajność ekstrakcji metalu z udziałem $[\text{T}_{66614}][\text{DeA}]$ była jeszcze wyższa i wynosiła odpowiednio od 93-95% do 100%. W przypadku dwóch ostatnich cieczy, dodatek rozpuszczalnika organicznego (toluenu) był konieczny do uruchomienia transferu jonów do fazy ekstrahującej.

W chwili obecnej rozpoczynam realizację projektu badawczego dotyczącego wykorzystania cieczy jonowych w usuwaniu perfluorowanych zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego. Ten bardzo szeroki i nowatorski projekt badawczy łączyć będzie zastosowanie zaawansowanych technik kalkulacyjnych z testami laboratoryjnymi, i prowadzić będzie do opracowania praktycznej technologii usuwania tych zanieczyszczeń z wody z użyciem immobilizowanych membran ciekłych bazujących na wyselkcionowanych cieczach jonowych.

Łączny *impact factor* mojej aktywności naukowej wynosi: 52.517 (liczba punktów wg. wykazu MNiSW: 535), a indeks Hirscha według bazy *Web of Science*: 11 (według bazy Scopus: 11). W swojej karierze naukowej kierowałem bądź współpracowałem w realizacji 11 projektów badawczych (8 z nich po uzyskaniu stopnia doktora), opublikowałem 19 artykułów z tzw. „listy filadelfijskiej” (wszystkie po uzyskaniu stopnia doktora), 8 artykułów spoza ww. listy (5 z nich po uzyskaniu stopnia doktora), rozdział w 1 monografii (po uzyskaniu stopnia doktora), 19 recenzowanych (wszystkie po uzyskaniu stopnia doktora) oraz 60 nierecenzowanych materiałów konferencyjnych (58 po uzyskaniu stopnia doktora).

Całkowita liczba cytowań moich prac wynosi 220 (według bazy *Web of Science*) i 223 (według bazy Scopus), wyłączając cytowania własne odpowiednio 182 i 180.

Wspomagałem organizację bądź prowadzenie 6 międzynarodowych konferencji naukowych. Recenzowałem 16 publikacji naukowych dla 11 czasopism z tzw. „listy filadelfijskiej”. Współtworzyłem radę edytorską nowopowstałego czasopisma naukowego o zasięgu międzynarodowym, w którym obecnie pełnię funkcję redaktora naczelnego.

Szczegółowy wykaz wszystkich moich publikacji naukowych, wystąpień konferencyjnych, uzyskanych nagród, wskaźniki dokonań naukowych, a także informacje o kierowaniu projektami badawczymi, współpracy międzynarodowej, dorobku dydaktycznym, edytorskim i recenzentkim przedstawiam w Załączniku 3.

Monin Grzegorz