

Autoreferat

**wraz z opisem osiągnięcia
i wykazem prac stanowiących jednotematyczny cykl publikacji**

Załącznik 3A

do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego z obszaru dziedziny nauk technicznych w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna

dr inż. Marcin Lemanowicz

Politechnika Śląska

Wydział Chemiczny,

ul. ks. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice

tel.: 32 237 15 74,

e-mail: Marcin.Lemanowicz@polsl.pl

Gliwice 2018 r.

1. Imię i nazwisko: Marcin Lemanowicz

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe:

- 2011** Uzyskanie stopnia doktora nauk technicznych w zakresie dyscypliny inżynieria chemiczna, na podstawie pracy „Spagiryiczne procesy zachodzące w układach dyspersyjnych ciało stałe – ciecz w polu ultradźwiękowym” – rozprawa została wyróżniona przez Radę Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej oraz uhonorowana Stypendium Funduszu im. Jana Binkiewicza
Promotor: prof. dr hab. inż. Andrzej Gierczycki, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach.
- 2006 – 2007** Ukończenie Studium Doskonalenia Pedagogicznego dla nauczycieli akademickich w Ośrodku Badań i Doskonalenia Dydaktyki Politechniki Śląskiej.
- 2004 – 2006** Ukończenie Studium Pedagogicznego w Ośrodku Badań i Doskonalenia Dydaktyki Politechniki Śląskiej z wynikiem bardzo dobrym z wyróżnieniem.
- 2001 – 2006** Uzyskanie stopnia magistra inżyniera w zakresie dyscypliny inżynieria chemiczna, na podstawie pracy „Analiza ciepła wydzielanego z procesora komputera klasy PC oraz jego odbioru za pomocą radiatora z wentylatorem” – praca zajęła II miejsce w konkursie SITPChem na najlepszą pracę dyplomową z dziedziny chemii na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w roku akademickim 2005/2006.
promotor: dr hab. inż. Janusz Wójcik, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach
- 2000 – 2001** Uzyskanie Diplôme d'Études en Langue Française (DELF) A1 – A4

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

2014 – nadal	adiunkt – Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny
2011 – 2014	asystent – Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny
2011	inżynier – Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla

Staż i praktyki:

2018	2-tygodniowy staż naukowy w Graduate School of Engineering, University of Hyogo (Japonia) pod opieką dr Shin-ichi Yusa, którego tematem przewodnim jest “Novel crystallization method using advanced chemical process control” (w trakcie realizacji).
2013	3-miesięczny staż finansowany z programu stażowego realizowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, Priorytet VIII. Regionalne kadry gospodarki, Działanie 8.2.1: „Wsparcie dla współpracy sfery Nauki i przedsiębiorstw” realizowanego przez Regionalną Izbę Gospodarczą w Katowicach w partnerstwie z Uniwersytetem Śląskim w Katowicach oraz Naczelną Organizacją Techniczną Federacji Stowarzyszeń Naukowo-Technicznych Rada Miejska w Gliwicach w firmie Mokrosz Sp. z o.o., główna tematyka stażu: „Analiza procesów zachodzących w technologii chemicznego oczyszczania ścieków pod kątem modernizacji instalacji”.
2006	Dwumiesięczna praktyka nauczycielska (nauczyciel chemii) w Akademickim Zespole Szkół Ogólnokształcących w Chorzowie.
2005	Miesięczna praktyka studencka w Fluor S.A. w pracowni procesowej w zakresie obsługi programów komputerowych (ChemCad, HYSYS, wewnętrzne programy firmy), opracowania dokumentacji projektowej.
2004	Miesięczna praktyka studencka w Tyskich Browarach Książących w dziale produkcji („Piwnice”) w zakresie kontroli produkcji, analizy statystycznej, wdrażaniu systemów jakości, opracowanie programu kontrolującego pracę płytowego wymiennika ciepła.
2004	3-tygodniowa praktyka studencka w Zakładach Pomiarowo-Badawczych Energetyki Energopomiar Sp. z o.o. Gliwice, w zakresie techniki pomiarowej, laboratorium technicznego, utylizacji odpadów.

4. Praca zawodowa i działalność naukowo-badawcza.

4.1. Praca zawodowa i działalność naukowo-badawcza przed uzyskaniem stopnia doktora nauk technicznych.

Studia na kierunku Inżynieria Chemiczna i Procesowa na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej rozpocząłem w 2001 roku. W trakcie trwania studiów uczestniczyłem m.in. w pracach koła naukowego chemików, jak i odbyłem praktyki studenckie w Tyskich Browarach Książących oraz w jednej ze światowych firm zajmujących się projektowaniem, kompletacją dostaw, czy zarządzaniem projektami – Fluor S.A. W roku 2006 obroniłem pracę magisterską pt. „Analiza ciepła wydzielanego z procesora komputera klasy PC oraz jego odbioru za pomocą radiatora z wentylatorem”, której promotorem był dr hab. inż. Janusz Wójcik. Mój dyplom został wyróżniony przez Radę Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Praca magisterska została zgłoszona do konkursu SITPChem na najlepszą pracę dyplomową z dziedziny chemii na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w roku akademickim 2005/2006, gdzie zajęła drugie miejsce. W ramach realizacji badań powstały dwie publikacje naukowe. Pierwsza z nich stanowiła przegląd metod chłodzenia procesorów [2.B.9]. Natomiast druga, opublikowana w czasopiśmie posiadającym liczbę wpływu (IF), dotyczyła równania kryterialnego transportu ciepła z radiatora do chłodzącego go powietrza [2.A.1].

Równocześnie w latach 2004-2006 uczestniczyłem w Studium Pedagogicznym w Ośrodku Badań i Doskonalenia Dydaktyki Politechniki Śląskiej. Wiązało się to również z odbyciem dwumiesięcznych praktyk nauczycielskich w Akademickim Zespole Szkół Ogólnokształcących w Chorzowie. Uzyskany przeze mnie dyplom z wyróżnieniem pozwala mi na nauczanie chemii w szkołach ponadpodstawowych, a także umożliwiał dalsze rozwijanie kompetencji dydaktycznych.

W roku 2006 rozpocząłem studia doktoranckie w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej (aktualnie Katedrze Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego) Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Moim promotorem był prof. dr hab. inż. Andrzej Gierczycki. Tematyka mojej pracy koncentrowała się na zastosowaniu fali ultradźwiękowej w celu uzyskania polepszonych efektów procesów koagulacji i flokulacji. Badania te uzyskały dofinansowanie w formie promotorskiego grantu Komitet Badań Naukowych w roku 2009 (grant nr NN 209329837 „Spagiryiczne procesy zachodzące w układach dyspersyjnych ciało stałe – ciecz w polu ultradźwiękowym”). Oprócz standardowych zagadnień takich jak wpływ mieszania na rozmiary agregatów, wpływ mechanizmu agregacji na położenie tzw. „okna flokulacji”, czy też właściwości filtracyjne otrzymanych szlamów [2.A.3, 2.B.10, 2.B.11], moją uwagę szczególnie zwróciło zjawisko ultradźwiękowej degradacji wielkocząsteczkowych polimerów liniowych, które często stosowane są jako środki destabilizujące zawiesiny [2.A.5, 2.B.12]. Jest to w pełni powtarzalne, nielosowe zjawisko pozwalające w prosty sposób kontrolować rozkład masy

cząsteczkowej polimerów. Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowałem nową metodę flokulacji z wykorzystaniem połączonego działania nadźwiękowanego oraz niezmodyfikowanego flokulantu [2.A.8]. Następnie udowodniłem słuszność przedstawionej koncepcji w badaniach z wykorzystaniem zawiesin przemysłowych [2.A.7]. Równocześnie zainteresowałem się opisem matematycznym zjawisk agregacji i rozpadu, ze szczególnym uwzględnieniem metod rozwiązywania równań bilansu populacji, takich jak metoda klas zaproponowana przez Hounslowa, Kwadraturowa Metoda Momentów zaproponowana przez McGrawa oraz Bezpośrednia Kwadraturowa Metoda Momentów zaproponowanej przez Fana i wsp. [2.A.2, 2.A.6]. Rozprawę doktorską pt. „Spagiryiczne procesy zachodzące w układach dyspersyjnych ciała stałe – ciecz w polu ultradźwiękowym” obroniłem w 2011 roku. Została ona wyróżniona przez Radę Wydziału Chemicznego, a także uhonorowana Stypendium Funduszu im. Jana Binkiewicza.

Wraz z rozpoczęciem studiów doktoranckich, kontynuowałem poszerzanie swoich kompetencji dydaktycznych poprzez uczęszczanie do Studium Doskonalenia Pedagogicznego dla nauczycieli akademickich w Ośrodku Badań i Doskonalenia Dydaktyki Politechniki Śląskiej, które ukończyłem w 2007.

Już podczas prac związanych z moją rozprawą doktorską zacząłem się interesować tematyką zastosowania polimerów czułych na bodźce w kontroli stabilności układów dyspersyjnych. Dlatego też nawiązałem współpracę z dr inż. Wojciechem Kuźnikiem (Politechnika Śląska), który zajmował się syntezą i badaniem właściwości makrocząsteczek. Wspólne badania zaowocowały publikacją, w której po raz pierwszy i jednoznacznie udowodniono odwracalność procesu termoczulej agregacji na podstawie analizy rozkładów ziarnowych zawiesin [2.A.4]. Opisano również mechanizm tego zjawiska oraz kryteria jego występowania.

W roku 2011 w okresie 6 miesięcy pracowałem w Instytucie Chemicznej przeróbki Węgla w Zabrze na stanowisku inżyniera w projekcie „Inteligentna koksownia spełniająca wymagania najlepszej dostępnej techniki” (Projekt kluczowy POIG.01.01.02-24-017/08; Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka, Oś priorytetowa 1: Badania i rozwój nowoczesnych technologii, Działanie 1.1: Wspieranie badań naukowych dla budowy gospodarki opartej na wiedzy) w ramach tematu badawczego „System automatycznej regulacji ciśnienia w komorze koksowniczej”. Jednym z rezultatów mojej pracy było współautorstwo publikacji w czasopiśmie branżowym [2.B.13].

4.2. Praca zawodowa i działalność naukowo-badawcza po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych.

W październiku 2011 roku rozpocząłem pracę na stanowisku asystenta w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Od tego momentu moja działalność naukowa była skoncentrowana głównie na dwóch tematykach badawczych, tj. kontroli stabilności układów dyspersyjnych oraz symulacji z wykorzystaniem numerycznej mechaniki płynów CFD.

W tym samym roku zostałem wykonawcą w grantie NCN „Otrzymywanie i badania właściwości przepływowych wybranych nanopłynów w aspekcie ich wykorzystania w transporcie ciepła” (grant nr NN 209764040), którego kierownikiem był prof. Andrzej Gierczycki. Badania były skoncentrowane na syntezie układów koloidalnych metodą dwustopniową oraz analizie wpływu metody stabilizacji na właściwości zawiesin, takie jak dynamiczny współczynnik lepkości, współczynnik przewodzenia ciepła, współczynnik wnikania ciepła, czy też współczynnik oporów liniowych. Rezultatem przeprowadzonych prac był cykl publikacji naukowych, których jestem współautorem [3.B.25, 3.C.31, 3.C.32, 3.C.33, 3.C.34]. Udział w badaniach pozwolił mi znacząco poszerzyć wiedzę na temat zjawisk międzycząstkowych, szczególnie w przypadku tak charakterystycznych układów dyspersyjnych jak zawiesiny submikronowych cząstek w ośrodku polarnym.

Równolegle do prac związanych z grantem prowadziłem również badania, których tematyka wynikała z realizacji mojej pracy doktorskiej. Po pierwsze, wraz z prof. Andrzejem Gierczyckim oraz prof. Mohsenem Al-Rashedem z The Public Authority for Applied Education and Training w Kuwejcie opracowaliśmy matematyczny model procesu agregacji i rozpadu wykorzystujący równania bilansu populacji, w których stała kinetyczna w rdzeniu agregacji była funkcją parametrów procesu sonikacji polimeru wynikających z modelu matematycznego ultradźwiękowej degradacji makrocząsteczek [3.B.14]. Po drugie, wraz z prof. Andrzejem Gierczyckim oraz dr Radkiem Šulcem z Czech Technical University in Prague w Czechach zaproponowaliśmy półempiryczny model tego samego zjawiska, który z uwagi na znacząco niskie koszty obliczeniowe może znaleźć zastosowanie w przemyśle do monitorowania przebiegu procesu flokulacji [3.B.15]. Ponadto zacząłem interesować się metodami analizy przebiegu procesów agregacji i rozpadu, alternatywnymi do badań z wykorzystaniem laserowego analizatora ziarnowego, co zaowocowało dwoma kolejnymi publikacjami [3.C.30, 3.C.35].

Tematyką zastosowania polimerów czułych na bodźce zacząłem się już interesować podczas prowadzenia prac związanych z moją rozprawą doktorską. Otrzymane rezultaty wstępnych badań oraz wspólna publikacja [2.B.4] zachęciła mnie do dalszego kontynuowania tego kierunku badań. W tym okresie można było znaleźć znaczącą liczbę publikacji^{1,2} dotyczących właściwości fizykochemicznych termoczułych polimerów jak i ich zastosowania jako potencjalnych nośników leków. Z drugiej strony, tylko nieliczne prace dotyczyły możliwości ich wykorzystania w takich gałęziach przemysłu jak obróbka kopalin, oczyszczanie ścieków, czy w szeroko pojętej inżynierii chemicznej. Z reguły dotyczyły one modelowych układów, bez wnikania w mechanizm, czy kinetykę tego zjawiska. W związku z tym rozpocząłem własny projekt badawczy. W roku 2013 uzyskał on dofinansowanie pod postacią grantu programu MNiSW IUVENTUS PLUS pt. „Zastosowanie termoczułych

¹ Dimitrov I., Trzebicka B., Müller A.H.E., Dworak A., Tsvetanov C.B., 2007. Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities, *Progress in Polymer Science*, vol. 32, 1275-1343

² Hamidi M., Azadi A., Raffei P., 2008. Hydrogel nanoparticle in drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 60, 1638-1649

polimerów do kontroli właściwości układów dyspersyjnych ciało stałe – ciecz” (grant nr IP2012019972), którego byłem kierownikiem. W przeprowadzonych przeze mnie badaniach koncentrowałem się na następujących zagadnieniach związanych z termoczulą agregacją: wpływie metody ogrzewania zawiesiny na mechanizm agregacji [3.B.16], różnych metodach wyznaczania dolnej krytycznej temperatury rozpuszczalności termoczulych flokulantów [3.B.17], wpływie cykli ogrzewania i chłodzenia na efekt flokulacji [3.B.18], kinetyce procesu termoczulej agregacji [3.B.19], możliwości zastosowania polimerów wykazujących górną krytyczną temperaturę rozpuszczalności w kontroli stabilności zawiesin [3.B.20], syntezie termoczulych nanopłynów [3.B.22], czy też flokulacji zawiesin przemysłowych [3.B.23]. Efektem końcowym przeprowadzonych prac był również artykuł przeglądowy na temat zastosowania polimerów termoczulych do kontroli stabilności układów dyspersyjnych typu ciało stałe – ciecz [3.B.21]. Dzięki współpracy z dr Schin-ichi Yusą z Department of Materials Science and Chemistry, University of Hyogo (Japonia) przeprowadziłem również badania nad możliwością wykorzystania polimerów czułych na światło w sterowaniu stabilnością zawiesin, co zaowocowało publikacją w czasopiśmie z listy JCR [3.B.24].

Dzięki doświadczeniu zdobytemu w trzech wyżej wymienionych projektach uczestniczyłem w pracach innych zespołów badawczych [3.B.26]. Ponadto zdobytą wiedzę postanowiłem wykorzystać w badaniach nad procesem krystalizacji. Pomimo, że jest to jedna z najważniejszych operacji jednostkowych wykorzystywanych do produkcji żywności, leków, czy nawozów sztucznych, wciąż pozostaje wiele nierozwiązanych kwestii związanych z tym procesem, takich jak jego stochastyczna natura lub zjawisko inkrustacji [3.B.27, 3.B.28, 3.B.29]. Dlatego też zająłem się tematem, którego celem jest zbadanie możliwości wykorzystania polimerów czułych na bodźce w kontroli przebiegu procesu krystalizacji, czego dotychczasowym efektem jest jedno zgłoszenie patentowe [4.1]. W chwili obecnej jestem kierownikiem projektu badawczego „Badania procesu krystalizacji inicjowanego inteligentnymi polimerami” finansowanego przez NCN w ramach konkursu SONATA 13 (grant nr UMO-2017/26/D/ST8/00050).

W roku 2013 nawiązałem współpracę z Międzywydziałowym Kołem Naukowym Bezzałogowych Obiektów Latających High Flyers działającym na Politechnice Śląskiej, którego oficjalnym współopiekunem zostałem w roku 2016 (wraz z dr inż. Romanem Czybą). Koło to powstało w 2010 roku z inicjatywy studentów, pracowników Politechniki Śląskiej oraz firmy Flytronic S.A., która jest wiodącym polskim ośrodkiem projektującym i produkującym specjalistyczne bezzałogowe systemy powietrzne. Jego celem jest poszerzenie specjalistycznej wiedzy z zakresu projektowania, budowy i eksploatacji autonomicznie sterowanych obiektów latających typu UAV. Moim głównym zadaniem w kole jest prowadzenie sekcji CFD, tzn. obliczeń aerodynamicznych z wykorzystaniem numerycznej mechaniki płynów. W ramach współpracy z kołem przygotowałem wiele analiz aerodynamicznych projektowanych platform. Prowadziłem również szkolenia z zakresu obsługi środowiska ANSYS Workbench dla studentów. Wraz z zespołem uczestniczyłem w międzynarodowym konkursie samolotów udźwigowych Air Cargo Challenge, który miał

miejsce w Portugalii w 2013 roku oraz w Niemczech w 2015 roku. Do największych sukcesów koła można zaliczyć: zdobycie szóstego miejsca na międzynarodowym konkursie lotniczym Air Cargo Challenge 2013 w Portugalii, zdobycie podwójnego drugiego miejsca w międzynarodowym konkursie International Micro Air Vehicle Conference and Flight Competition 2013 we Francji, zdobycie pierwszego miejsca w Ogólnopolskich zawodach poszukiwawczo-ratunkowych z wykorzystaniem bezzałogowych obiektów latających "Droniada 2017", uzyskanie finansowania projektu „System autonomicznych platform latających dedykowanych do zadań szybkiego reagowania” w ramach konkursu MNiSW „Najlepsi z najlepszych! 2.0”. Jako współopiekun koła jestem również współautorem trzech wystąpień konferencyjnych [10.22, 10.23, 10.24], z czego jedna praca jest indeksowana w bazie Web of Science. Ponadto, wysiłek włożony w działalność koła został uhonorowany Nagrodą Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla opiekunów koła za zespołowe osiągnięcia dydaktyczne.

Również w 2013 odbyłem 3-miesięczny staż finansowany z programu stażowego realizowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, Priorytet VIII. Regionalne kadry gospodarki, Działanie 8.2.1: „Wsparcie dla współpracy sfery Nauki i przedsiębiorstw” realizowanego przez Regionalną Izbę Gospodarczą w Katowicach w partnerstwie z Uniwersytetem Śląskim w Katowicach oraz Naczelną Organizacją Techniczną Federacji Stowarzyszeń Naukowo-Technicznych Rada Miejska w Gliwicach w firmie Mokrosz Sp. z o.o. Główną tematyką stażu była analiza procesów zachodzących w technologii chemicznego oczyszczania ścieków pod kątem modernizacji instalacji.

Podsumowując mój dotychczasowy dorobek:

- Jestem autorem lub współautorem 35 artykułów naukowych, z czego 24 opublikowano w czasopismach znajdujących się na listach JCR, przy czym jedna publikacja nie jest jeszcze ujęta w Web of Science (sumaryczny IF = 37,717, sumaryczne PM = 653,000 zgodnie z Web of Science na dzień 15.08.2018 r.).
- Jestem współautorem 27 wystąpień konferencyjnych, z których 13 prezentowałem osobiście.
- Jestem współautorem 1 zgłoszenia patentowego.
- Byłem recenzentem publikacji naukowych w 26 czasopismach, m.in. Advanced Powder Technology, Chemical Engineering Research and Design, Colloids and Surfaces A, Journal of Colloid and Interface Science, Langmuir, Powder Technology, Separation and Purification Technology, Water Research. W sumie przygotowałem 36 recenzje.
- Dotychczas prowadziłem 15 różnych zajęć dydaktycznych, z czego dla 4 przygotowałem program kształcenia.
- Byłem promotorem pomocniczym pracy doktorskiej mgr inż. Wojciecha Bogacza pt. „Badanie zjawiska inkrustacji powierzchni stalowej w trakcie krystalizacji izohydrycznej wybranych nieorganicznych soli z roztworów wodnych, promotor: dr hab. inż. Janusz Wójcik.

do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego z obszaru dziedziny nauk technicznych w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna

- Byłem kierującym pracą (promotorem) 10 projektów inżynierskich oraz 8 prac magisterskich, w tym 4 prac w języku angielskim; ponadto byłem opiekunem pomocniczym w 8 pracach magisterskich. Jedna z prac zajęła pierwsze miejsce w konkursie SITPChem na najlepszą pracę dyplomową z dziedziny chemii na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej.
- Jestem współopiekunem Międzywydziałowego Koła Naukowego Bezzałogowych Obiektów Latających High Flyers.
- Aktywnie uczestniczę w wydarzeniach promujących Wydział oraz Uczelnię, a także w wydarzeniach popularyzujących naukę, takich jak Industriada, Śląski Festiwal Nauki, Noc Naukowców Politechniki Śląskiej, czy Uniwersytet Młodego Odkrywcy.
- Pełnię wiele funkcji organizacyjnych, m.in. jestem członkiem Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej, Komisji Dyscyplinarnej ds. Studentów, Katedralnej Komisji ds. Egzaminów Inżynierskich.
- Jestem współautorem programu nowego kierunku studiów „Inżynieria procesowa i aparatura przemysłowa” na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej.

5. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882, 1311, z 2017 r. poz. 859)

5.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Sonikacja flokulantów oraz zastosowanie polimerów czułych na bodźce jako zaawansowane metody wpływania na stabilność układów dyspersyjnych

5.2. Wykaz prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego:

A. Autorstwo monografii:

[HB1] **Marcin Lemanowicz**, Sonikacja flokulantów oraz zastosowanie polimerów czułych na bodźce jako zaawansowane metody wpływania na stabilność układów dyspersyjnych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2018.

B. Publikacje w czasopismach naukowych uwzględnionych w bazie JCR

[HB2] Mohsen H. Al-Rashed, **Marcin Lemanowicz**, Andrzej Gierczycki, 2012. Employment of polymer degradation models in population balance equations describing flocculation with sonicated polymers, *Int. J. Miner. Process.*, vol. 104/105, 1-10.

IF = 1,378; PM = 30,000; CL = 3

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaproponowaniu modelu matematycznego, przeprowadzeniu obliczeń numerycznych, analizie wyników oraz przygotowaniu tekstu publikacji. **Mój udział szacuję na 40%***

[HB3] Radek Šulc, **Marcin Lemanowicz**, Andrzej Gierczycki, 2012. Effect of flocculant sonication on floc growth kinetics occurring in an agitated vessel, *Chem. Eng. Process.*, vol. 60, 49-54.

IF = 1,950; PM = 30,000; CL = 5

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na analizie otrzymanych wyników, rozwinięciu modelu matematycznego oraz przygotowaniu tekstu publikacji. **Mój udział szacuję na 33%***

- [HB4] **Marcin Lemanowicz**, Wojciech Kuźnik, Mirosław Gibas, Grzegorz Dzido, Andrzej Gierczycki, 2012. Impact of heating method on the flocculation process using thermosensitive polymer, *Water Res.*, vol. 46(13), 4091-4098.
IF = 4,655; PM = 45,000; CL = 9
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu metodyki pomiarowej, prowadzeniu badań eksperymentalnych, analizie otrzymanych wyników oraz przygotowaniu tekstu publikacji. Mój udział szacuję na 40%
- [HB5] **Marcin Lemanowicz**, Andrzej Gierczycki, Wojciech Kuźnik, Rafał Sancewicz, Patrycja Imiela, 2014. Determination of Lower Critical Solution Temperature of thermosensitive flocculants, *Min. Eng.*, vol. 69, 170-176.
IF = 1,597; PM = 35,000; CL = 5
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu metodyki pomiarowej, prowadzeniu badań eksperymentalnych, analizie otrzymanych wyników oraz przygotowaniu tekstu publikacji. Mój udział szacuję na 50%
- [HB6] **Marcin Lemanowicz**, 2015. Thermosensitive aggregation under condition of repeated heating-cooling cycles, *Int. J. Miner. Process.*, vol. 144, 26-32.
IF = 1,617; PM = 30,000; CL = 2
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu metodyki pomiarowej, prowadzeniu badań eksperymentalnych, analizie otrzymanych wyników oraz przygotowaniu tekstu publikacji. Mój udział szacuję na 100%
- [HB7] **Marcin Lemanowicz**, Radek Šulc, Andrzej Gierczycki, Wojciech Kuźnik, 2015. Impact of the heating rate on the thermosensitive aggregation: experimental results and mathematical model, *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 98, 168-178.
IF = 2,525; PM = 30,000; CL = 0
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu metodyki pomiarowej, prowadzeniu badań eksperymentalnych, analizie otrzymanych wyników, rozwinięciu modelu matematycznego oraz przygotowaniu tekstu publikacji. Mój udział szacuję na 50%
- [HB8] Wojciech Bogacz, **Marcin Lemanowicz**, Andrzej Gierczycki, Wojciech Kuźnik, 2016. Thermosensitive flocculation of aqueous suspension using a UCST polymer, *Bulgarian Chem. Commun.*, vol. 48(4), 731-735.
IF = 0,229; PM = 15,000; CL = 0
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu metodyki pomiarowej, prowadzeniu badań eksperymentalnych, analizie otrzymanych wyników oraz przygotowaniu tekstu publikacji. Mój udział szacuję na 40%

- [HB9] **Marcin Lemanowicz**, Andrzej Gierczycki, Wojciech Kuźnik, 2016. Review of stimuli-responsive polymers application as stabilization agents in solid-liquid dispersion systems, *Polimery*, vol. 61(2), 92-97.
IF = 0,718; PM = 15,000; CL = 1
*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przygotowaniu tekstu publikacji. **Mój udział szacuję na 55%***
- [HB10] **Marcin Lemanowicz**, Andrzej Gierczycki, Wojciech Kuźnik, Joanna Milczyńska, Paweł Bulanda, 2016. Application of thermosensitive polymers in stabilization of colloids, *Adv. Powder Technol.*, vol. 27(2), 471-480.
IF = 2,478; PM = 30,000; CL = 0
*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu metodyki pomiarowej, prowadzeniu badań eksperymentalnych, analizie otrzymanych wyników oraz przygotowaniu tekstu publikacji. **Mój udział szacuję na 60%***
- [HB11] Wojciech Bogacz, **Marcin Lemanowicz**, Andrzej Gierczycki, Anna Mielączyk, 2017. Flocculation of flotation tailings using thermosensitive polymers, *Chem. Proc. Eng.*, vol. 38, 379- 392.
IF = 0,971; PM = 15,000; CL = 0
*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na prowadzeniu badań eksperymentalnych, analizie wyników i przygotowaniu tekstu publikacji. **Mój udział szacuję na 50%**.*
- [HB12] **Marcin Lemanowicz**, Shin-ichi Yusa, Wojciech Bogacz, Andrzej Gierczycki, 2018. Suspension stability control using light-sensitive polymers, *Chem. Eng. Process.*, vol. 131 ,144 - 149.
IF = 0,971; PM = 15,000; CL = 0
*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na prowadzeniu badań eksperymentalnych, analizie wyników i przygotowaniu tekstu publikacji. **Mój udział szacuję na 30%**.*

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

Wstęp

W dzisiejszym świecie zadaniem inżynierii chemicznej i procesowej jest nie tylko osiągnięcie jak najwyższej wydajności danego procesu, lecz także bardziej precyzyjne sterowanie jego przebiegiem w celu uzyskania produktu o ściśle określonej strukturze i właściwościach. Dotyczy to również takich operacji jednostkowych jak agregacja i rozpad, które znajdują zastosowanie m.in., w syntezie farmaceutyków, kosmetyków, żywności, w obróbce kopalni, procesach oczyszczania ścieków, czy też w procesach różnych gałęzi przemysłu chemicznego. Precyzyjne sterowanie tych procesów odgrywa istotną rolę, gdyż parametry takie jak rozkład ziarnowy lub kształt agregatów decydują o cechach produktów – ich kolorze, toksyczności, podatności na filtrację, czy współczynniku przewodzenia ciepła. Dlatego też, pomimo że flokulacja wykorzystywana jest już od połowy poprzedniego stulecia, wciąż proponowane są nowe rozwiązania. Wśród nich wymienić można zastosowanie układu dwóch polimerów, kompleksów polimer-surfaktant, oraz stosowanie polimerów biodegradowalnych^{3,4,5}. Jednakże w tej dziedzinie nauki pozostaje wiele kwestii do rozwiązania. Przykładowo, za optymalny rezultat flokulacji uważa się uzyskanie szybko sedymentujących cząstek ciała stałego tworzących zwartą warstwę osadu oraz klarownej cieczy nad osadem dla najniższej możliwej dawki polimeru. Jednak często te trzy warunki wzajemnie się wykluczają. W chwili obecnej podejmowane są różne próby wykorzystania zaawansowanych metod kontroli stabilności zawiesin, w tym fali ultradźwiękowej, czy polimerów czułych na bodźce. Podjęto próby zastosowania stojącej fali ultradźwiękowej w reaktorach sedymentacyjnych, w celu pozycjonowania cząstek ciała stałego w określonej płaszczyźnie. Ponadto, zjawisko kawitacji wywołane przez falę ultradźwiękową znalazło zastosowanie w dezintegracji i stabilizacji ścieków, w produkcji proszków, czy w sterowaniu procesem krystalizacji. Natomiast termoczule polimery mogą być uniwersalnym rozwiązaniem dla przemysłu z uwagi na fakt, że są one selektywnymi i wydajnymi flokulantami, a równocześnie mogą być wykorzystane we flotacji z uwagi na ich odwracalne przejście fazowe z formy hydrofilowej do formy hydrofobowej.

Cykl przedstawionych przeze mnie prac koncentruje się na dwóch zaawansowanych metodach wpływania na stabilność zawiesin, tj. kombinacji dwóch polimerów poprzez ich sonikację oraz wykorzystaniu polimerów czułych na bodźce. W pierwszym przypadku zastosowano ultradźwiękowe kondycjonowanie wodnych roztworów makrocząsteczek uzyskując parę „flokulant niezmodyfikowany – flokulant nadźwiękowany”, która następnie była wykorzystywana poprzez dodatek sekwencyjny lub równoczesne dawkowanie. W drugim przypadku największy nacisk położono na zastosowanie polimerów czułych na temperaturę oraz wpływ różnych czynników, takich jak metoda ogrzewania lub szybkość ogrzewania, na przebieg procesu agregacji.

³ Fan A., Turro N.K., Somasundaran P., 2000. A study of dual polymer flocculation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 162, 141-148.

⁴ Petzold G., Mende M., Kochurova N., 207. Polymer-surfactant complexes as flocculants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 298, 139-144

⁵ Ghimici L., Constantin M., 2011. Novel thermosensitive flocculating agent based on pullulan. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 192, 1009-1016

Cel pracy

Cykl prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego jest rezultatem potrzeby pogłębienia wiedzy na temat możliwości precyzyjnego sterowania stabilnością układów dyspersyjnych typu ciało stałe-ciecz. Wymienione publikacje dotyczą dwóch podstawowych zagadnień, tj. możliwości zastosowania fali ultradźwiękowej w celu osiągnięcia polepszonych efektów flokulacji oraz wykorzystania polimerów termoczulych w kontroli stabilności zawiesin, z uwzględnieniem szczególnych właściwości układów koloidalnych.

W pierwszym przypadku tematyka badań wynikała bezpośrednio z prac prowadzonych w ramach realizacji mojej rozprawy doktorskiej. Postanowiono, na podstawie zgromadzonych danych eksperymentalnych, podjąć próbę stworzenia modeli matematycznych opisujących przebieg procesu flokulacji z wykorzystaniem kondycjonowanego polimeru. W pracach wykorzystano zarówno podejście mikroskopowe, tj. wykorzystujące metody rozwiązywania równań bilansu populacji, jak i podejście makroskopowe, które stanowi pewną formę kompromisu pomiędzy modelowaniem mikroskopowym, a badaniami empirycznymi. W pierwszym przypadku otrzymane rezultaty mogą być zastosowane w symulacjach z wykorzystaniem numerycznej mechaniki płynów (ang. *Computational Fluid Dynamics, CFD*), podczas gdy opracowany model półempiryczny ma większe znaczenie w zastosowaniach przemysłowych, gdzie posłużyć może do szybkiej i prostej kontroli przebiegu procesu destabilizacji zawiesin.

W drugim przypadku celem badań była analiza możliwości zastosowania termoczulych polimerów do kontroli właściwości układów dyspersyjnych typu ciało stałe – ciecz. Na drodze eksperymentalnej zweryfikowano takie czynniki jak:

- 1) wpływ dawki polimeru na odwracalność procesu agregacji,
- 2) wpływ metody ogrzewania na przebieg procesu agregacji,
- 3) wpływ szybkości ogrzewania zawiesiny na kinetykę procesu agregacji,
- 4) wpływ cyklicznego ogrzewania i schładzania zawiesiny na jej rozkład ziarnowy,
- 5) możliwość przeprowadzenia agregacji z wykorzystaniem polimeru wykazującego UCST (ang. *Upper Critical Solution Temperature*) w środowisku wodnym,
- 6) możliwość zastosowania termoczulych polimerów w destabilizacji zawiesin przemysłowych,
- 7) możliwość syntezy termoczulych nanopłynów
- 8) możliwość wykorzystania polimerów światłoczulych do destabilizacji zawiesin.

Ponadto, na podstawie danych eksperymentalnych opracowano półempiryczny model matematyczny pozwalający w przystępny sposób kontrolować przebieg procesu termoczulej agregacji na podstawie dawki polimeru, szybkości ogrzewania zawiesiny i profilu temperaturowego podczas ogrzewania zawiesiny.

Omówienie zrealizowanych celów i uzyskanych wyników

Badania eksperymentalne były podzielone na trzy etapy. Pierwszy etap dotyczył wpływu kondycjonowania polimerów za pomocą fali ultradźwiękowej na przebieg procesu flokulacji. Wykorzystano w nim dwie różne zawiesiny modelowe oraz dwie różne zawiesiny pochodzenia przemysłowego pobrane z jednej z kopalń Jastrzębskiej Spółki Węglowej S.A. Drugi etap badań dotyczył destabilizacji zawiesin z użyciem polimerów czułych na bodźce. W tym przypadku również wykorzystano dwie modelowe zawiesiny oraz zawiesinę odpadową po oczyszczaniu węgla. Trzeci etap badań dotyczył kontroli stabilności układów koloidalnych.

Jako czynniki destabilizujące zawiesiny w pierwszym etapie użyto czterech różnych flokulantów komercyjnych. W drugim etapie badań zastosowano kopolimery N-izopropylakrylamidu (NIPAM), który jest najczęściej wykorzystywanym polimerem czułym na bodźce wykazującym LCST (ang. *Lower Critical Solution Temperature*) w roztworach wodnych i dlatego był we wszystkich używanych polimerach komponentem dominującym ilościowo. Zdolność polimeru do wywołania agregacji cząstek zawieszonych jest zależna również od jego ładunku, dlatego kopolimery N-izopropylakrylamidu zawierały również grupy funkcyjne, takie jak grupę metakrylową, czy grupę diallilodimetyloamoniową. Polimery te zostały otrzymane w drodze klasycznej polimeryzacji wolnorodnikowej. W badaniach destabilizacji zawiesin z polimerem wykazującym UCST (ang. *Upper Critical Solution Temperature*) użyto komercyjnej próbki polikwasu akrylowego. W przypadku badań z wykorzystaniem polimerów światłoczułych wykorzystano kopolimery na bazie akryloamidu, w których czynnikiem światłoczułym były grupy cynamoilowe. W trzecim etapie badań wykorzystano także polimery używane w etapie drugim.

Badania prowadzono z wykorzystaniem różnych stanowisk laboratoryjnych znajdujących się w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Stanowisko pierwsze pozwalało na pomiary on-line rozkładów ziarnowych zawiesiny za pomocą laserowego analizatora ziarnowego. Z kolei stanowisko drugie wyposażone było w znacznie mniejszy mieszalnik, co pozwalało na szybką i precyzyjną zmianę temperatury badanej zawiesiny, kosztem konieczności pobierania próbek do analizatora ziarnowego za pomocą pipety. Stanowisko trzecie stanowił termostatowany fotoreaktor ze źródłem światła o dużej mocy znajdującym się ponad lustrem cieczy. Z kolei stanowisko czwarte stanowił fotoreaktor z centralnie umieszczoną rurą kwarcową, wewnątrz której znajdowało się źródło promieniowania UV.

Otrzymane wyniki, uzupełnione o szereg badań dodatkowych oraz dyskusję zostały przedstawione w ramach monografii [HB1]. Poniżej szczegółowo omawiam najważniejsze rezultaty przedstawione w ramach cyklu prac wchodzącego w skład osiągnięcia naukowego [HB2-HB12].

Zastosowanie modelu ultradźwiękowej degradacji polimeru w równaniach bilansu populacji

Podjęto próbę powiązania czasu ultradźwiękowej degradacji polimeru wraz z jego zdolnością do destabilizacji zawiesiny [HB2]. Pomimo, że dostępne są publikacje na temat nadźwiękawiania wodnych roztworów akryloamidów, dotychczas nie stworzono modelu matematycznego łączącego te dwa zjawiska. Przyjmując odpowiednie założenia [HB1,HB2] otrzymuje się równanie wiążące początkową masę cząsteczkową M_{in} z masą cząsteczkową M_t dla czasu nadźwiękawiania t jego roztworu:

$$\ln \left[\frac{\frac{1}{M_{lim}} - \frac{1}{M_{in}}}{\frac{1}{M_{lim}} - \frac{1}{M_t}} \right] = kM_{lim}t \quad (1)$$

Z kolei ciągła postać równań bilansu populacji ma postać:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(v,t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \beta_a(v-u,u)n(u,t)n(v-u,t)du + \int_v^\infty \Gamma(v,u)\beta_r(u)n(u,t)du + \\ & - \int_0^\infty \beta_a(v,u)n(v,t)n(u,t)du - \beta_r(v)n(v,t) \end{aligned} \quad (2)$$

Zakładając hydrodynamiczny rdzeń agregacji, rdzeń rozpadu jako funkcję potęgową, funkcję dystrybucji cząstek w postaci symetrycznego rozpadu oraz przyjmując, że agregacja zachodzi jedynie poprzez mechanizm mostkowania, a efektywność destabilizacji zawiesiny jest proporcjonalna do masy cząsteczkowej użytego flokulantu, wówczas rdzeń agregacji w równaniu (2) można przedstawić jako:

$$\beta_a = \left[\exp(-k\beta_{a0min}t) \left(\frac{1}{\beta'_{a0}} - \frac{1}{\beta_{a0min}} \right) + \frac{1}{\beta_{a0min}} \right]^{-1} \left(v_i^{\frac{1}{3}} + v_j^{\frac{1}{3}} \right)^3 \quad (3)$$

W obliczeniach zastosowano specjalnie opracowany program komputerowy, wykorzystujący do rozwiązywania równań bilansu populacji metodę klas zaproponowaną przez Hounslowa. Otrzymane rezultaty dowodzą, że powiązanie rdzenia agregacji z czasem nadźwiękawiania wydaje się być uzasadnione. W przedstawionym modelu nie ma bezpośredniego powiązania pomiędzy masą cząsteczkową polimeru, a stałą nadźwiękawiania. Taką samą cechą wykazywały stałe nadźwiękawiania w modelach ultradźwiękowej degradacji polimerów. Jest to dodatkowy dowód potwierdzający zasadność zastosowania modelu degradacji polimeru w równaniach bilansu populacji. Stała nadźwiękawiania przedstawia wpływ ultradźwiękowego kondycjonowania polimerów na przebieg procesu flokulacji. Zawiera ona takie parametry jak amplituda fali, częstotliwość fali i podatność polimeru na rozerwanie.

Podsumowując, możliwym jest zastosowanie modelu ultradźwiękowej degradacji polimeru w równaniach bilansu populacji, wiążąc tym samym średnią masę cząsteczkową ze stałą kinetyczną w rdzeniu agregacji. Wyprowadzony model może znaleźć zastosowanie w numerycznych symulacjach procesu agregacji, w którym wykorzystano ultradźwiękowe kondycjonowanie polimerów.

Półempiryczny model agregacji i rozpadu w zbiorniku z mieszadłem turbinowym

Oprócz podejścia z wykorzystaniem równań bilansu populacji, postanowiono również podjąć próbę zastosowania półempirycznego modelu Šulca i wsp. [HB3] do opisanego wpływu ultradźwiękowego kondycjonowania flokulantów na przebieg procesu agregacji. W modelu tym zmiana średniego rozmiaru agregatów jest opisana zależnością:

$$\Delta(1/d_f)^* = A_f^* \cdot (\Delta[N \cdot t_F]_{\log}^*)^2, \quad (4)$$

gdzie:

$$\Delta(1/d_f)^* = \frac{(1/d_f) - (1/d_{f_{\max}})}{(1/d_{f_{\max}})}, \quad (5)$$

$$\Delta[N \cdot t_F]_{\log}^* = \frac{\log(N \cdot t_F) - \log([N \cdot t_F]_{\max})}{\log([N \cdot t_F]_{\max})}, \quad (6)$$

Uwzględniając wpływ ultradźwiękowego kondycjonowania scharakteryzowany przez ilość energii e_s dostarczonej przez falę ultradźwiękową do roztworu polimeru otrzymuje się:

$$d_f(N \cdot t_F, e_s) = k(e_s) \cdot (d_{f0}(N \cdot t_F, e_s = 0) - d_p) + d_p \quad (7)$$

gdzie kinetyka wzrostów agregatów dla niezmodyfikowanego flokulantu $d_{f0}(N \cdot t_F, e_s = 0)$ jest opisana za pomocą ogólnego równania (4), a współczynnik k przyjmuje postać:

$$k(e_s) = d_f^* = \frac{d_f(N \cdot t_F, e_s) - d_p}{d_{f0}(N \cdot t_F, e_s = 0) - d_p} = \exp(-\gamma \cdot e_s) \quad (8)$$

Wykazano również, że współczynnik degradacji ultradźwiękowej γ jest zależny od bezwymiarowego czasu flokulacji $[N \cdot t_F]$. W związku z tym zaproponowano następującą zależność matematyczną:

$$\gamma = B \cdot (N \cdot t_F)^\beta \quad (9)$$

Podsumowując, przedstawione zależności zostały zweryfikowane z wykorzystaniem danych z badań eksperymentalnych z użyciem zawiesiny modelowej jak i przemysłowej. W pierwszym przypadku zgodność wyników była bardzo dobra. Natomiast w drugim przypadku, dla długich czasów nadźwiękowania, efekt degradacji ultradźwiękowej miał charakter nieliniowy, co powodowało pewne odstępstwa pomiędzy rezultatami. W tym miejscu należy podkreślić, że wyżej wymienione równania nie w pełni spełniają kryteria modelu matematycznego procesu. Po pierwsze, zmienne tych równań są funkcjami matematycznymi, w których parametry procesowe nie wpływają bezpośrednio na wartości. Po drugie, równania te nie mają charakteru uniwersalnego. Oznacza to, że dobrane stałe dla jednego procesu nie będą mogły być użyte w modelowaniu innych zjawisk i za każdym razem należy wyznaczać je indywidualnie. Jednakże w porównaniu z modelem opartym o równania bilansu populacji podejście to jest znacznie prostsze. Podejście to ma charakter użyteczny i może znaleźć zastosowanie w kontroli przebiegu procesów w instalacjach przemysłowych.

Wpływ metody ogrzewania na przebieg flokulacji z wykorzystaniem termoczułego polimeru

W przypadku polimerów termoczułych mechanizm agregacji znacząco różni się od mechanizmów występujących podczas zastosowania klasycznych flokulantów. Większe agregaty tworzone są dzięki oddziaływaniom hydrofobowym. Tak więc sam dodatek flokulantu nie skutkuje destabilizacją układu. Następuje ona dopiero po osiągnięciu przez układ krytycznej temperatury. Powyższy opis prowadzi do pytania: jak metoda ogrzewania zawiesiny wpływa na przebieg procesu flokulacji? W opisanych w publikacjach badaniach innych autorów^{6,7} zawiesiny podgrzewane były stopniowo, za pomocą przepływowych wymienników ciepła. Dlatego też w pracy [HB4] postanowiono zmieniać temperaturę układu natychmiastowo przez spust gorącej wody do zbiornika z zawiesiną, do której wcześniej dodano termoczuły flokulant.

W przypadku małych dawek polimeru przebieg procesu flokulacji był bardzo podobny do przebiegu procesu z wykorzystaniem klasycznego polimeru. Po dodaniu gorącej wody następowała szybka agregacja cząstek. Im wyższa była dawka polimeru, tym dłuższy był czas potrzebny do osiągnięcia stanu ustalonego w zawieszynie. Otrzymane rezultaty porównano również z eksperymentami, w których zawieszyna po dodatku termoczułego polimeru była powoli podgrzewana za pomocą płaszcza termostatującego i grzałki elektrycznej. Zauważono, że rozkłady ziarnowe w stanie ustalonym były do siebie podobne. Natomiast pewne istotne odstępstwa stwierdzono dla eksperymentów z użyciem większych dawek polimeru. W trakcie nagłego podgrzania zawiesziny powstawały ekstremalnie duże agregaty. Co ciekawe, struktury te nie pojawiały się natychmiast po dodaniu gorącej wody. Ich kształt sugerował równoczesne występowanie dwóch odrębnych mechanizmów agregacji. W trakcie łagodnego ogrzewania zawieszyna osiągała temperaturę krytyczną, przy której polimer zaadsorbowany na powierzchni cząstek ciała stałego zaczął zmieniać swoją naturę z hydrofilowego na hydrofobowy. W rezultacie cząstki ciała stałego tworzyły większe agregaty o zbitej strukturze. Natomiast w przypadku nagłego podgrzania zawiesziny stężenie polimeru niezaadsorbowanego na powierzchni cząstek ciała stałego odgrywało kluczową rolę w tworzeniu superagregatów. W związku z dużą liczbą łańcuchów polimerowych znajdujących się w roztworze lokalny dodatek gorącej wody prowadził do utworzenia włóknistych struktur wytrąconego polimeru. Proces ten był promowany przez turbulencje wywołane pracą mieszałki turbinowego. Struktury te działały podobnie do hydrolizujących soli metali w czasie koagulacji wymiatającej.

Podsumowując, wykazano, że metoda podgrzewania zawiesziny jak i dawka polimeru mają kluczowy wpływ na mechanizm agregacji i końcowy rozkład ziarnowy zawiesziny. W przypadku małych dawek polimeru przebieg procesu flokulacji był podobny do klasycznego procesu z wykorzystaniem flokulantu o dużej masie cząsteczkowej. Końcowe rozkłady ziarnowe zarówno dla wolnego jak i szybkiego ogrzewania były zbliżone. W przypadku dużych dawek polimeru szybkie ogrzanie zawiesziny prowadziło do powstania superagregatów na skutek pojawienia się włóknistych struktur wytrąconego polimeru.

⁶ Burdukova E., Ishida N., Shaddick T., Franks G.V., 2011. The size of particle aggregates produced by flocculation with PNIPAM, as function of temperature. *Journal of Colloidal and Interface Science*, vol. 354, 82-88

⁷ Sakohara S., Yagi S., Iizawa T., 2011. Dewatering of inorganic sludge using dual ionic thermosensitive polymers. *Separation and Purification Technology*, vol. 71, 83-88

Wyznaczanie dolnej krytycznej temperatury rozpuszczalności termoczulych flokulantów

Najpopularniejszą metodą wyznaczania LCST jest pomiar transmitancji z wykorzystaniem spektrofotometru. W czasie ogrzewania roztworu łańcuchy polimeru stają się nierozpuszczalne w wodzie na skutek przejścia z formy hydrofilowej w hydrofobową. Określenie wartości LCST odgrywa kluczową rolę w projektowaniu procesów z wykorzystaniem termoczulych polimerów. Niestety, zdarzają się przypadki gdy pomiar transmitancji próbki jest utrudniony i niemiarodajny. W związku z tym w pracy [HB5] porównano cztery różne metody wyznaczenia LCST poprzez pomiar: transmitancji, pH, dynamicznego współczynnika lepkości roztworu i średniej hydrodynamicznej średnicy makrocząsteczek. W eksperymentach wykorzystano trzy różne polimery o różnej masie cząsteczkowej oraz odmiennym charakterze jonowym.

Jak należało się spodziewać zmiana konformacji makrocząsteczek posiadających grupy jonowe w trakcie przejścia fazowego wiązała się również z nieznaczną zmianą wartości pH roztworu. Jednakże w porównaniu z pomiarem transmitancji zjawisko to było bardziej „rozmyte”, przez co jednoznaczne wyznaczenie LCST było utrudnione. Znacznie ciekawsze rezultaty uzyskano dla pomiaru dynamicznego współczynnika lepkości. W przypadku polimerów o małej masie cząsteczkowej wartości współczynnika lepkości można było podzielić na trzy zakresy: zakres powolnego spadku wraz z temperaturą poniżej LCST, zakres szybkiego spadku wraz z temperaturą dla obszaru nagłej zmiany transmitancji (punkt LCST), ponowny zakres powolnego spadku wraz z temperaturą powyżej LCST. Sytuacja ta ulegała zmianie, gdy badany polimer miał dużą masę cząsteczkową pozwalającą na stworzenie zwartych struktur. Dla niskich stężeń takiego polimeru roztwór zachowywał się tak samo jak w przypadku roztworów polimerów o małej masie cząsteczkowej. Jednakże wraz ze wzrostem stężenia tendencja zmiany współczynnika lepkości ulegała zmianie – w obszarze przejścia fazowego pojawiał się pik wartości współczynnika lepkości, tym wyższy im wyższe było stężenie badanego polimeru. W ekstremalnym przypadku wytrącony polimer oblepiał wrzeczono aparatu uniemożliwiając prowadzenie pomiaru. Ostatnią z metod wyznaczenia LCST był pomiar hydrodynamicznej średnicy makrocząsteczek. Technika ta okazała się równie czuła jak pomiar transmitancji, aczkolwiek trudniejsza w realizacji z uwagi na konieczność stabilizacji termicznej próbki (wyeliminowanie konwekcji termicznej w kuwecie pomiarowej). W momencie osiągnięcia LCST zaobserwowano nagły wzrost wartości średniej średnicy hydrodynamicznej oznaczający tworzenie się agregatów makrocząsteczek na skutek oddziaływań hydrofobowych.

Podsumowując, porównano cztery różne metody wyznaczenia wartości LCST, z których każda opierała się na pomiarze odmiennej właściwości fizykochemicznej badanego roztworu. Każda z metod cechowała się pewnymi zaletami i wadami. Jednakże w przypadku pomiaru transmitancji, dynamicznego współczynnika lepkości oraz średniej hydrodynamicznej średnicy otrzymane rezultaty bardzo dobrze się pokrywały.

Cykliczne ogrzewanie i chłodzenie podczas termoczulej flokulacji

W chwili obecnej trudno jest znaleźć publikacje dotyczące wpływu cykli grzania i chłodzenia na zachowanie układu dyspersyjnego typu ciało stałe – ciecz w obecności termoczulych polimerów. Aby w pełni wykorzystać wszystkie zalety tych makrocząsteczek należy spodziewać się, że będą one pracowały przy ciągłej i cyklicznej zmianie temperatury. Niestety, pomimo tego że większość publikacji podkreśla fakt odwracalności termoczulej agregacji, to w żadnej z nich nie sprawdzono tego zjawiska dla większej liczby cykli. Dlatego też postanowiono to zbadać [HB6].

Dotychczas udowodniono, że odwracalność procesu termoczulej agregacji silnie zależy od dawki polimeru. Poniżej pewnej krytycznej dawki flokulantu pełny rozpad powstałych agregatów jest niemożliwy. Gdy zawiesina zostaje schłodzona, łańcuchy polimeru zaczynają zmieniać swoją konformację ze skondensowanych globulek do luźnych zwojów, a zarazem zmienia się ich charakter z hydrofobowego na hydrofilowy. W tym momencie pojawia się efekt stabilizacji sterycznej. W przypadku dużego nadmiaru polimeru, jego część desorbuje się z powrotem do roztworu z powodu braku dostępnego miejsca na powierzchni cząstek. Pozostałe makrocząsteczki stabilizują zawiesinę. Jednakże w przypadku małego stężenia polimeru, gdy zawiesina jest schłodzona i polimer zmienia swoje właściwości z hydrofobowych na hydrofilowe, zaczyna działać mechanizm mostkowania. Dlatego też w eksperymentach użyto różnych dawek polimeru termoczulego pozwalających prowadzić badania w zakresie od częściowej do pełnej odwracalności procesu termoczulej agregacji. Okazało się, że kolejne cykle ogrzewania i chłodzenia mają wpływ na efekt termoczulej agregacji. Dla odpowiednio niskiej dawki polimeru układ dyspersyjny może całkowicie stracić czułość na zmianę temperatury wraz z kolejnymi cyklami ogrzewania. Ponadto dla dawek gwarantujących pełną odwracalność procesu średni rozmiar agregatów w stanie ustalonym dla danej temperatury rósł z liczbą kolejnych cykli. Zjawisko to wynikało z reorganizacji makrocząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni cząstek ciała stałego. W trakcie pierwszego cyklu cząstki zderzały się wzajemnie tworząc po raz pierwszy większe agregaty. Jednakże w trakcie chłodzenia zawiesiny następowała zmiana konformacji łańcuchów polimeru, co prowadziło do rozpadu agregatów. Należy jednak podkreślić, że w przeciwieństwie do przejścia polimeru z formy hydrofilowej do hydrofobowej w roztworze, w tym przypadku zmiana ta zachodziła w momencie, gdy powierzchnie cząstek pokrytych polimerem były w niewielkiej odległości od siebie. W rezultacie musiała zajść reorganizacja łańcuchów polimerowych. W trakcie trwania kolejnego cyklu proces agregacji był bardziej wydajny z powodu nowej struktury hydrofobowej formy polimeru.

Podsumowując, wykazano, że liczba cykli grzania i chłodzenia zawiesiny ma wpływ na rezultat termoczulej agregacji zależny od dawki polimeru. Zjawisko to może odgrywać istotne znaczenie w procesach prowadzonych cyklicznie, jak np. w reakcjach z katalizatorem w formie cząstek ciała stałego.

Wpływ szybkości grzania zawiesiny na termoczulą agregację

Wykonano również badania eksperymentalne mające na celu zweryfikowanie wpływu szybkości przeponowego grzania zawiesiny na kinetykę procesu termoczulej agregacji [HB7]. Co ciekawe, nie miała ona większego wpływu na rozkład ziarnowy w stanie ustalonym dla danej temperatury. Wynika to z mechanizmu termoczulej agregacji. Siłą napędową tego zjawiska jest siła przyciągająca pomiędzy powierzchniami hydrofobowymi, przez co bardziej przypomina ono koagulację niż flokulację. Kluczową kwestią jest fakt, że na początku procesu siły przyciągające zaczynają działać tylko na małych odległościach. Szybkość zmian zależy głównie od temperatury. Natomiast dawka polimeru odgrywa tutaj mniejszą rolę. Im wyższa jest temperatura, tym silniejsze stają się hydrofobowe oddziaływania. W rezultacie tworzone są coraz większe agregaty.

Na podstawie otrzymanych rezultatów opracowano półempiryczny model matematyczny kinetyki procesu termoczulej agregacji w oparciu o model zaproponowany przez Šulca i wsp., który został zmodyfikowany w celu uwzględnienia wpływu temperatury na przebieg procesu [HB7]. Korelacja ta została z powodzeniem zastosowana w modelowaniu flokulacji przy użyciu nadzwyczajnego polimeru. W omawianym przypadku oryginalny model został zmodyfikowany w celu uwzględnienia początkowego rozkładu ziarnowego:

$$\Delta(1/(d_f/d_p))^* = A_f^* \cdot (\Delta[N \cdot t_F]_{\log}^*)^2, \quad (10)$$

gdzie:

$$\Delta(1/(d_f/d_p))^* = \frac{(1/(d_f/d_p)) - (1/(d_{f\max}/d_p))}{(1/(d_{f\max}/d_p))}, \quad (11)$$

$$\Delta[N \cdot t_F]_{\log}^* = \frac{\log(N \cdot t_F) - \log([N \cdot t_F]_{\max})}{\log([N \cdot t_F]_{\max})}, \quad (12)$$

W tym miejscu należy postawić pytanie: w jaki sposób należy uwzględnić wpływ zmiany temperatury na kinetykę procesu agregacji? Ciągły wzrost temperatury powoduje wzrost siły oddziaływań hydrofobowych. Następnie, osiągając temperaturę końcową otrzymuje się maksimum interakcji hydrofobowych. Zatem siła oddziaływań hydrofobowych zależy zarówno od temperatury jak i czasu trwania procesu. Postanowiono więc wpływ szybkości ogrzewania ująć poprzez parametr K_{HR} zdefiniowany jako:

$$K_{HR} = \frac{\int_0^{t_{Fend}} (T(t_F) - LCST) dt}{(T_{final} - LCST) \cdot t_{Fend}} \quad (13)$$

Następnie wykazano, że zależność wartości parametrów modelu A_f^* , $(d_{f\max}/d_p)$ i $[N \cdot t_F]_{\max}$ od dawki polimeru D_F^* , szybkości grzania HR i współczynnika K_{HR} (równania (10)-(12)) może być opisana przez następujące ogólne równanie:

$$P = C(P) \cdot K_{HR}^{\alpha(P)} \cdot D_F^{*\beta(P)} \cdot HR^{\gamma(P)} \quad (14)$$

Termoczuła agregacja z wykorzystaniem polimeru posiadającego UCST

Należy spodziewać się, że mechanizm termoczułej agregacji z wykorzystaniem polimeru wykazującego UCST powinien być identyczny jak wcześniej opisany mechanizm agregacji z wykorzystaniem polimeru wykazującego LCST. Jednakże, na skutek odwróconego przejścia fazowego wymienić można kilka fundamentalnych różnic. Po pierwsze, termoczuła agregacja z dolną krytyczną temperaturą rozpuszczalności zachodzi w podwyższonej temperaturze, co oznacza zmianę właściwości fizykochemicznych zawiesiny, takich jak np. dynamiczny współczynnik lepkości. To z kolei wpływa na warunki burzliwości w czasie mieszania. Jednakże w przypadku agregacji z UCST zjawisko to będzie zachodzić w niższych temperaturach. Ponadto przejście fazowe polimerów UCST takich jak polikwas akrylowy wymaga obecności dodatkowych substancji, a to również może mieć wpływ na przebieg procesu. Niestety, trudno jest znaleźć publikacje na temat termoczułych polimerów wykazujących górną graniczną temperaturę krytyczną rozpuszczalności. Wynika to w głównej mierze z olbrzymiej czułości tego typu makrocząsteczek na obecność substancji obcych w roztworze jak i wartość pH. Ponadto, przejście fazowe polimeru, który formę hydrofilową przyjmuje powyżej pewnej temperatury, jest mniej ostre w porównaniu do jego odpowiednika posiadającego LCST. Na chwilę obecną nie znaleziono żadnej publikacji na temat destabilizacji układu dyspersyjnego typu ciało stałe – woda za pomocą polimerów wykazujących UCST. Dlatego też postanowiono podjąć próbę eksperymentalnego zbadania tego zjawiska [HB8].

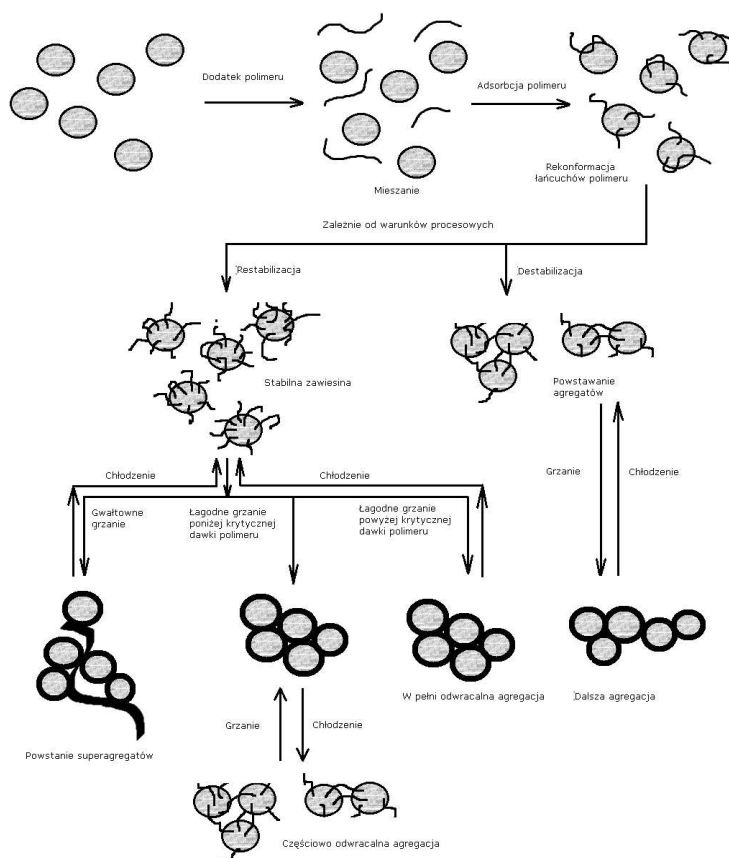
W badaniach wykorzystano polikwas akrylowy, który wymaga obecności rozpuszczonej soli w celu osiągnięcia przejścia fazowego. W związku z tym przeprowadzono szereg badań pozwalających określić zależność pomiędzy wartością UCST, a stężeniem polimeru, pH roztworu oraz stężeniem soli. W związku z olbrzymią czułością badanego układu na zmianę jakiegokolwiek z wymienionych parametrów badania procesu agregacji były wykonywane z wykorzystaniem technik mikroskopowych. Przeprowadzone eksperymenty dowiodły, że polikwas akrylowy jest w stanie zdestabilizować zawiesinę TiO_2 nawet będąc w formie hydrofilowej. Natomiast po schłodzeniu układu poniżej UCST agregacja cząstek była widoczna gołym okiem. Tworzyły się olbrzymie kłaczkę. Co ważne, po ponownym podgrzaniu zawiesiny agregaty te ulegały rozpadowi powracając do pierwotnych rozmiarów.

Podsumowując ten etap badań można stwierdzić, że termoczuła agregacja z polimerem wykazującym UCST w środowisku wodnym jest możliwa do osiągnięcia. Może ona znaleźć zastosowanie we wszystkich procesach, które bęgną w podwyższonej temperaturze (w stosunku do temperatury otoczenia). Takim przykładem mogą być reakcje enzymatyczne, w których enzym immobilizowany jest na nośniku. Niestety, w przeciwieństwie do polimerów wykazujących LCST, polimer wykazujący UCST użyty w badaniach był niezwykle czuły na zmiany warunków fizykochemicznych.

Przegląd zastosowań polimerów czułych na bodźce jako czynników kontrolujących stabilność zawiesin

Po raz pierwszy termoczuła agregacja została opisana w patencie Guilleta i współpracowników w roku 1985⁸. W kolejnych latach opatentowano ich zastosowanie również do oczyszczania ścieków. Aktualnie znaleźć można wiele publikacji dotyczących właściwości substancji czułych na bodźce, w tym polimeru PNIPAM, jako najbardziej popularnego przedstawiciela polimerów termoczułych. Stanowczo mniejszą liczbę stanowią prace, w których opisano zastosowanie takich polimerów w kontroli stabilności układów dyspersyjnych.

W pracy [HB9] dokonano przeglądu literatury dotyczącej możliwości zastosowania polimerów czułych na bodźce, ze szczególnym uwzględnieniem polimerów termoczułych, jako środków kontrolujących stabilność układów dyspersyjnych. Publikacja została podzielona na rozdziały koncentrujące się na następujących czynnikach procesowych: masa cząsteczkowa polimerów, struktura molekularna polimerów, pH, temperatura, metoda dawkowania polimerów. Ponadto, opisano w niej znane mechanizmy agregacji termoczułej (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat przebiegu agregacji z wykorzystaniem termoczułych polimerów⁹.

⁸Guillet J.E., Heskins M., Murray D.G., 1985. U.S. Patent 4 536 294.

⁹Lemanowicz M., Gierczycki A., Kuźnik W., 2016. Review of stimuli-responsive polymers application as stabilization agents in solid-liquid dispersion systems, *Polimery*, vol. 61, 92-97.

Zastosowanie termoczulych polimerów w stabilizacji nanopłynów

W chwili obecnej proponuje się wiele zastosowań dla układów koloidalnych potocznie nazywanych nanopłynami, jak np. w procesach chłodzenia reaktorów jądrowych, elektroniki, czy też układów hydraulicznych. Nanopłyny mogą być zsyntezowane za pomocą metod fizycznych i chemicznych. Jednakże wygodniej jest rozróżnić te metody na podstawie etapów syntezy na metody jednokrokowe i metody dwukrokowe. Niestety, w drugim przypadku jedną z ważniejszych kwestii jest stabilność otrzymanego koloidu. Oczywiście istnieje szereg metod stabilizujących nanocząstki, jednakże muszą one być dobierane indywidualnie dla każdego układu nanocząstki – ciecz bazowa, co w rezultacie wpływa na właściwości fizykochemiczne takich zawiesin.

W pracy [HB10] podjęto próbę syntezy układu koloidalnego, którego stabilność zależałaby od temperatury. Taki nanopłyn wykazywałby się interesującymi właściwościami cieplnymi, tj. łatwiej byłoby go ogrzać niż schłodzić. Podczas badań eksperymentalnych wykazano, że samo połączenie polimeru czulego na bodźce wraz z nanocząstkami nie skutkuje uzyskaniem czułości na temperaturę zawiesiny. W wyniku nietypowego stosunku rozmiarów makrocząsteczek oraz cząstek ciała stałego i wynikających z tego faktu specyficznych interakcji przejście fazowe polimeru było skutecznie hamowane. W związku z tym postanowiono zwiększyć siłę jonową roztworu poprzez dodatek odpowiedniej soli. W rezultacie otrzymano koloid, którego stabilność była satysfakcjonująca nawet przez dłuższy okres czasu. Równocześnie po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości temperatury następowało katastrofalne załamanie stabilności układu prowadzące do sedymentacji dużych agregatów. Co ważne, tak otrzymany koloid posiadał jedną z ważniejszych cech polimerów termo czulych, tj. zjawisko agregacji było w pełni odwracalne po schłodzeniu zawiesiny. Ponadto badania wykazały, że otrzymany koloid w stanie stabilnym cechował się polepszonymi właściwościami termicznymi. Przejawiało się to zwiększeniem wartości współczynnika przewodzenia ciepła o ponad 10% w stosunku do cieczy bazowej przy objętościowym udziale ciała stałego wynoszącym 1%. Zgodnie z założeniami wartość ta malała wraz z temperaturą zrównując się z wartością cieczy bazowej dla krytycznej temperatury koloidu. W przeprowadzonych eksperymentach kluczowa była kolejność dodawania reagentów. Opracowana metodyka jest relatywnie prosta, porównując ją z przedstawionymi w innych publikacjach. Równocześnie otrzymane rezultaty są bardzo satysfakcjonujące.

Podsumowując, zaproponowano nową procedurę syntezy termoczulych nanopłynów w oparciu o metodę dwuetapową. Układy te cechowały się spadkiem współczynnika przewodzenia ciepła wraz ze wzrostem temperatury. Co ważne, po przekroczeniu krytycznej wartości temperatury następowało nagle załamanie stabilności koloidów i formowanie dużych agregatów cząstek ciała stałego widocznych gołym okiem. Proces ten był w pełni odwracalny.

Flokulacja odpadów poflotacyjnych z wykorzystaniem termoczulych polimerów

Niestety, na podstawie analizy dostępnej literatury można stwierdzić, że termoczula flokulacja zawiesin przemysłowych wciąż stanowi pewne wyzwanie. Właściwości fizykochemiczne takich układów, a szczególnie zasolenie i pH, mogą się znacząco zmieniać w czasie obróbki. Parametry te z kolei mają istotny wpływ na położenie wartości LCST. Kolejnym wyzwaniem jest dawka polimeru niezbędna do uzyskania pożądanego efektu oraz konieczność podgrzania zawiesiny do wyższej temperatury. W pracy [HB11] postanowiono zatem przeprowadzić badania eksperymentalne zawiesiny przemysłowej w celu zweryfikowania tezy praktycznego zastosowania termoczulych polimerów w obróbce kopalin. W tym celu pobrano próbki odpadów poflotacyjnych z jednej z kopalń Jastrzębskiej Spółki Węglowej S.A.

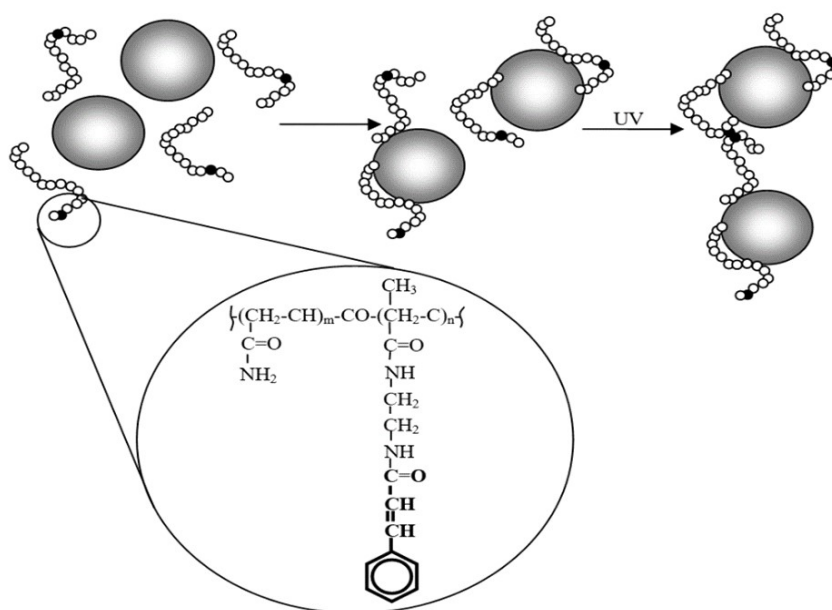
Już wstępne badania ujawniły duże zasolenie zawiesiny oraz wysoką wartość bezwzględną potencjału zeta próbki. Eksperymenty z wykorzystaniem filtratu dowiodły, że jego właściwości fizykochemiczne istotnie wpływają na położenie punktu LCST dla badanych termoczulych polimerów. W przypadku makrocząsteczek posiadających grupy dodatnie wartość LCST zmalała w stosunku do próbek w wodzie. Natomiast w przypadku makrocząsteczek posiadających grupy ujemne wartość LCST wzrosła, a samo przejście fazowe było bardziej rozmyte w stosunku do badań z wykorzystaniem wody. Dodatek obu flokulantów w dawkach porównywalnych z dawkami flokulantów stosowanych w przemyśle prawie w ogóle nie miał wpływu na rozkład ziarnowy zawiesiny, zarówno poniżej jak i powyżej LCST. W przypadku dawek dziesięciokrotnie wyższych obydwaj polimery okazały się skutecznymi flokulantami poniżej LCST. Niestety, po podgrzaniu otrzymane rozkłady ziarnowe nie uległy zmianie. Obserwacje te potwierdzają wcześniej przedstawiony mechanizm termoczulej agregacji. Jeżeli łańcuchy polimeru stworzą mostki pomiędzy cząstkami ciała stałego utrudnione zostanie ich przejście fazowe. Postanowiono zatem zwiększyć dawkę polimeru stukrotnie w celu osiągnięcia sterycznej stabilizacji układu. Mimo to, termoczuly polimer okazał się doskonałym flokulantem poniżej wartości LCST. Jednakże po podgrzaniu rozkład ziarnowy zawiesiny przesunął się w stronę większych wartości, co oznacza działanie mechanizmu hydrofobowych interakcji. Jednakże efekt ten wciąż nie był satysfakcjonujący.

Na podstawie nielicznych publikacji stwierdzić można, że tak jak w przedstawionych tutaj badaniach tak i w tamtych przypadkach podstawową kwestią była dawka polimeru lub poziom LCST. W celu osiągnięcia odwracalnej termoczulej agregacji konieczne jest zastosowanie odpowiedniej dawki flokulantu. Zagadnienie to pozostaje wciąż nierozwiązane i sugerować może, że zastosowanie polimerów czułych na bodźce może być ekonomicznie uzasadnione jedynie w przypadkach pozyskiwania wyjątkowo rzadkich surowców bądź też w bardzo specyficznych operacjach jednostkowych (reakcje cykliczne, reakcje enzymatyczne, stabilizacja koloidów itp.).

Flokulacja światłoczuła

W opisanych powyżej badaniach głównym bodźcem, na który reagowały polimery, była zmiana temperatury. W przypadku syntezy inteligentnych nanopłynów istotną rolę odgrywało również stężenie rozpuszczonej soli. Natomiast w przypadku wykorzystania polikwasu akrylowego będącego polimerem UCST niezwykle ważne było również pH roztworu. W kolejnych badaniach postanowiono zweryfikować możliwość zastosowania polimerów czułych na światło w destabilizacji zawiesin.

Zaproponowano zupełnie nowy mechanizm agregacji (Rys. 2) [HB12]. Po dodaniu do zawiesiny polimeru światłoczułego powinien się on zaadsorbować na powierzchni cząstek stałych nie powodując większych zmian w rozkładzie ziarnowym (analogicznie jak ma to miejsce w przypadku polimerów termoczułych). W momencie działania światła o ściśle określonej długości fali następuje fotodimeryzacja grup światłoczułych. To z kolei powinno prowadzić do utworzenia mostków polimerowych pomiędzy cząstkami ciała stałego.



Rys. 2. Zaproponowany mechanizm światłoczułej agregacji¹⁰.

Niestety, przeprowadzone badania eksperymentalne nie potwierdziły zaproponowanego mechanizmu. Światłoczuły polimer okazał się bardzo dobrym flokulantem bez działania dodatkowego bodźca. Naświetlenie zawiesiny promieniowaniem UV nie miało większego wpływu na rozkład ziarnowy niezależnie od wykorzystanej konfiguracji fotoreaktora (źródło światła nad lustrem cieczy oraz umieszczone w rurze centralnej pod poziomem cieczy).

¹⁰ Marcin Lemanowicz, Shin-ichi Yusa, Wojciech Bogacz, Andrzej Gierczycki, 2018. Suspension stability control using light-sensitive polymers, *Chem. Eng. Process.*, vol. 131 ,144 - 149.

Wnioski i podsumowanie

Zaawansowane metody sterowania stabilnością zawiesin otwierają zupełnie nowe możliwości w procesach jednostkowych inżynierii chemicznej i procesowej. W porównaniu do klasycznego podejścia, charakteryzują się one możliwością precyzyjnego sterowania przebiegiem zjawiska, polepszeniem właściwości otrzymanego produktu, czy też uzyskaniem zupełnie nowych cech układu, takich jak odwracalność procesu agregacji.

Na podstawie przeglądu literaturowego stwierdzić można, że zarówno wykorzystanie fali ultradźwiękowej jak i polimerów czułych na bodźce cieszy się coraz większym zainteresowaniem odnośnie kontroli stabilności układów dyspersyjnych. Zjawisko ultradźwiękowej kawitacji jest szeroko stosowane w dwuetapowym procesie syntezy nanopłynów. Fala ultradźwiękowa jest również podstawowym narzędziem w sonochemii, gdzie pozwala na przeprowadzenie reakcji chemicznych, których realizacja byłaby niemożliwa lub bardzo trudna przy konwencjonalnym podejściu. Badania dowiodły, że ultradźwiękowa degradacja polimerów jest nielosowym, w pełni powtarzalnym procesem, który jest już dobrze poznany i opisany w literaturze. Pozwala ona w kontrolowany sposób sterować rozkładem masy cząsteczkowej polimeru. Zjawisko to zostało wykorzystane do kondycjonowania flokulantów, co wpływało na efekt flokulacji jak i właściwości filtracyjne otrzymanego szlamu. W przypadku polimerów czułych na bodźce uważa się, że stanowią one atrakcyjną alternatywę dla klasycznych flokulantów. Takie makrocząsteczki są bardziej przyjazne środowisku, pozwalają na selektywną adsorpcję, a dzięki hydrofobizacji powierzchni cząstek ciała stałego po przejściu fazowym mogą być również użyte w procesie flotacji. Olbrzymim atutem zastosowania termoczułych polimerów jest odwracalność procesu agregacji. Pozwala to na równoczesne osiągnięcie dwóch celów, tj. zmaksymalizowania rozmiaru agregatów w celu ich szybkiej sedymentacji oraz polepszeniu właściwości filtracyjnych, co w przypadku zastosowania klasycznych flokulantów wzajemnie się wyklucza. Zawiesina z dodatkiem flokulantu może być podgrzana w celu jej destabilizacji. Natomiast otrzymany szlam może zostać schłodzony poniżej temperatury przejścia fazowego, co będzie prowadzić do jego konsolidacji i rozpadu agregatów. Polimery czułe na bodźce znalazły także zastosowanie w syntezie tzw. inteligentnych nanopłynów. W przypadku makrocząsteczek czułych na temperaturę możliwe jest stworzenie koloidu o sterowalnych właściwościach fizykochemicznych. Przykładowo, taki nanopłyn łatwo można podgrzać, jednak trudno schłodzić. Mógłby on znaleźć zastosowanie w zaawansowanych procesach wymiany i akumulacji ciepła.

Już we wcześniejszych pracach udowodniono pozytywny efekt wykorzystania pary polimerów nadźwiękowanego i niezmodyfikowanego na przebieg procesu flokulacji jak i filtracji powstałego szlamu. Wynika to bezpośrednio z mechanizmu powstawania agregatów. Cząstki ciała stałego są powiązane ze sobą na wielu poziomach, zarówno przez krótkie jak i długie łańcuchy polimeru. Ponadto, metoda dodatku wpływa na przebieg adsorpcji makrocząsteczek jak i ich równowagową konformację. To z kolei przekłada się na krótszy czas konieczny do osiągnięcia stanu ustalonego oraz większe rozmiary agregatów.

W przedstawionych pracach wchodzących w skład osiągnięcia naukowego udowodniono na podstawie modelowania matematycznego, że możliwe jest bezpośrednie powiązanie średniej masy cząsteczkowej flokulantu z jego zdolnością do destabilizacji zawiesin. Zaproponowano wykorzystanie modelu ultradźwiękowej degradacji polimeru w określeniu wartości stałej kinetycznej rdzenia agregacji. Ponadto opracowano półempiryczną zależność matematyczną pozwalającą w prosty sposób określić średni rozmiar agregatów dla dowolnego czasu nadźwiękowania oraz w dowolnym momencie trwania procesu flokulacji.

Następnie przeprowadzono badania mające na celu analizę możliwości zastosowania termoczulych polimerów do kontroli właściwości układów dyspersyjnych typu ciało stałe – ciecz. Na drodze eksperymentalnej zweryfikowano takie czynniki jak:

- 1) wpływ dawki polimeru na odwracalność procesu agregacji,
- 2) wpływ metody ogrzewania na przebieg procesu agregacji,
- 3) wpływ szybkości ogrzewania zawiesiny na kinetykę procesu agregacji,
- 4) wpływ cyklicznego ogrzewania i schładzania zawiesiny na jej rozkład ziarnowy,
- 5) możliwość przeprowadzenia agregacji z wykorzystaniem polimeru wykazującego UCST w środowisku wodnym,
- 6) możliwość zastosowania termoczulych polimerów w destabilizacji zawiesin przemysłowych,
- 7) możliwość syntezy termo czulych nanopłynów.

Na podstawie danych eksperymentalnych opracowano półempiryczną zależność matematyczną pozwalającą w przystępny sposób wyznaczyć parametry procesu termoczulej agregacji na podstawie dawki polimeru, szybkości ogrzewania zawiesiny i profilu temperaturowego podczas ogrzewania zawiesiny od temperatury początkowej do temperatury końcowej. Zależność ta cechuje się satysfakcjonującą zgodnością z danymi eksperymentalnymi.

Już we wcześniejszych pracach udowodniono, że odwracalność procesu termoczulej agregacji zależy od dawki flokulantu. Proces ten jest w pełni odwracalny po przekroczeniu pewnego krytycznego stężenia polimeru. Wynika to bezpośrednio z mechanizmu termoczulej agregacji. Cząstki ciała stałego pokryte znaczną ilością makrocząsteczek są sterycznie stabilizowane. Po przejściu fazowym polimeru ich powierzchnia staje się silnie hydrofobowa, co prowadzi do tworzenia większych agregatów w środowisku wodnym. Po ponownym schłodzeniu na cząstki działają siły odpychające, wynikające z hydrofilowej natury łańcuchów polimeru. W przypadku niewystarczającego stężenia flokulantu istnieje możliwość adsorpcji łańcucha polimeru na dwóch różnych cząstkach ciała stałego, co skutkuje utworzeniem trudnego do rozerwania mostka polimerowego i w rezultacie trwałego agregatu. Warto również podkreślić, że wartość LCST czystego roztworu polimeru nie jest tożsama z temperaturą, w której zawiesina ulega destabilizacji. Przejście fazowe polimeru jest hamowane przez adsorpcję jego łańcuchów na powierzchni cząstek ciała stałego, przez co im wyższa jest temperatura zawiesiny tym pełniejsze jest przejście makrocząsteczki z formy hydrofilowej do hydrofobowej. Okazuje się również, że kolejne cykle ogrzewania i chłodzenia mają wpływ na efekt termoczulej agregacji. Przeprowadzone badania dowodzą, że dla odpowiednio niskiej dawki polimeru układ dyspersyjny może całkowicie stracić

czułość na zmianę temperatury wraz z kolejnymi cyklami ogrzewania. Z drugiej strony, dla dawek gwarantujących pełną odwracalność procesu średni rozmiar agregatów w stanie ustalonym dla danej temperatury rósł z liczbą kolejnych cykli. Zjawisko to wynikało z mechanizmu adsorpcji polimeru na powierzchni cząstek ciała stałego oraz zmian zachodzącymi podczas kolejnych przejść fazowych polimeru.

Również metoda ogrzewania zawiesiny miała znaczący wpływ na efekt termoczulej flokulacji. Dla małych dawek polimeru przebieg tego zjawiska był zbliżony do procesu z wykorzystaniem klasycznego flokulantu. Jednakże w przypadku wysokich dawek polimeru, po punktowym wstrzyknięciu gorącej wody do zawiesiny, tworzyły się superagregaty osiągające rozmiar paru milimetrów. Powstawały one na skutek wytrącania się polimeru w formie włóknistej struktury, co wynikało z bardzo wysokiego gradientu temperatury w mieszalniku. Struktura ta „wylapywała” cząstki ciała stałego analogicznie do zjawiska koagulacji wymiatającej. Co ciekawe, szybkość przeponowego ogrzewania zawiesiny nie miała większego wpływu na rozkład ziarnowy w stanie ustalonym dla danej temperatury. Wynika to z mechanizmu termoczulej agregacji.

Niestety, termoczula flokulacja zawiesiny przemysłowej wciąż stanowi pewne wyzwanie. Właściwości fizykochemiczne, a szczególnie zasolenie i pH, mogą się znacząco zmieniać w czasie obróbki kopaliny, nawet w obrębie jednego złoża. Parametry te z kolei mają istotny wpływ na położenie wartości LCST. Może to prowadzić do znaczących różnic w efektywności destabilizacji tych zawiesin. Kolejnym wyzwaniem jest dawka polimeru niezbędna do uzyskania pożądanego efektu. W przeprowadzonych badaniach była ona stukrotnie większa od dawki standardowego flokulantu, a mimo to nie osiągnięto w pełni zamierzonego efektu. Osobną kwestią pozostaje konieczność zmiany temperatury znacznych objętości zawiesiny.

Zaproponowano również nową procedurę syntezy termoczulych nanopłynów w oparciu o metodę dwuetapową. Układy te cechowały się spadkiem współczynnika przewodzenia ciepła wraz ze wzrostem temperatury. Co ważne, po przekroczeniu krytycznej wartości temperatury następowało nagłe załamanie stabilności układu i formowanie dużych agregatów cząstek ciała stałego widocznych gołym okiem. Proces ten był w pełni odwracalny.

Termoczule polimery charakteryzują się również szeregiem zalet w stosunku do klasycznych flokulantów. Spośród najważniejszych wymienić można brak możliwości przedawkowania, hydrofobizację powierzchni cząstek ciała stałego oraz odwracalność procesu agregacji. Szczególną uwagę należy zwrócić na ostatnią z wymienionych cech. Udowodniono, że możliwe jest cykliczne prowadzenie procesu agregacji i rozpadu, przy czym termoczula zawiesina może powrócić do pierwotnego rozkładu ziarnowego każdorazowo po schłodzeniu. Cecha ta może znaleźć zastosowanie w wielu procesach, przykładowo w reakcjach katalitycznych, gdzie katalizator występuje w formie ziaren ciała stałego, bądź w przypadku enzymów immobilizowanych na nośniku.

Przeprowadzono także badania z wykorzystaniem polimeru światłoczułego. Niestety w tym przypadku postawiona hipoteza badawcza okazała się błędna. Pomimo, że polimer ten okazał się bardzo dobrym flokulantem bez działania zewnętrznego bodźca, naświetlanie zawiesiny promieniowaniem UV nie spowodowało istotnych zmian w rozkładzie ziarnowym.