

Załącznik 2

Autoreferat w języku polskim

- 1. Imię i Nazwisko:** Izabela Sylwia Polowczyk
- 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytuł rozprawy doktorskiej.**

Magister inżynier - Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Instytut Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Ciepłych, kierunek inżynieria chemiczna i procesowa, w zakresie inżynierii chemicznej, 15.07.1997r.

Doktor nauk technicznych - Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Instytut Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Ciepłych, tytuł rozprawy doktorskiej: “Sedymentacja polidispersyjnych zawiesin mineralnych”, 10.01.2002r.
- 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych.**

01.02.2002 – asystent, od 1.10.2002 – adiunkt w Instytucie Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Ciepłych (obecnie: Zakład Inżynierii Chemicznej), Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, ul. Norwida 4/6, 50-373 Wrocław
- 4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z artykułu 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2016r. poz.882 ze zm. W Dz.U. z 2016r. poz.1311.)**

a) tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego

Podstawą ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego jest monotematyczny zbiór:

- 12 publikacji w czasopismach naukowych znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR) – H1, H3-H10, H12, H15, H16;
- 4 artykuły opublikowane w innych recenzowanych czasopismach naukowych nie uwzględnionych w JCR (znajdujących się na liście Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego) – H2, H11, H13, H14;

Wspólną tematyką tego cyklu publikacji są:

Parametry oraz aspekty fizykochemiczne i aplikacyjne procesu aglomeracji cząstek ciał stałych

b) autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa

[H1] **Polowczyk, I.**; Koźlecki, T., 2017. Central Composite design application in oil agglomeration of talc. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 53(1), 1061–1078.

MNiSW: 20; Lista Filadelfijska: tak; **IF: 0,901**

[H2] **Polowczyk, I.**, Szczesniak, K., 2016. Spherical agglomeration of acetylsalicylic acid. W: *Mineral Engineering Conference MEC2016*, E3S Web Conf. 2016, vol. 8, art. 01018, pp 1-5.
MNiSW: 15; Lista Filadelfijska: nie; IF: brak

[H3] **Polowczyk, I.**, Bastrzyk, A., Koźlecki, T., Sadowski, Z., 2015. Stability of three-phase water-particle-oil systems. *Chem. Eng. Technol.* 38, nr 4, 715-720.
MNiSW: 30; Lista Filadelfijska: tak; **IF: 2,385**

[H4] **Polowczyk, I.**, Bastrzyk, A., Koźlecki, T., Sadowski, Z., 2014. Characterization of glass beads surface modified with ionic surfactants. *Sep. Sci. Technol.* 49, 1768-1774.
MNiSW: 25; Lista Filadelfijska: tak; **IF: 1,171**

[H5] Ulatowska, J., **Polowczyk, I.**, Sawiński, W., Bastrzyk, A., Koźlecki, T., Sadowski, Z., 2014. Use of fly ash and fly ash agglomerates for As(III) adsorption from aqueous solution. *Pol. J. Chem. Technol.* 16, nr 1, 21-27.
MNiSW: 15; Lista Filadelfijska: tak; **IF: 0,536**

[H6] **Polowczyk, I.**, Ulatowska, J., Koźlecki, T., Bastrzyk, A., Sawiński, W., 2013. Studies on removal of boron from aqueous solution by fly ash agglomerates. *Desalination.* 310, 93-101.
MNiSW: 40; Lista Filadelfijska: tak; **IF: 3,960**

[H7] Bastrzyk, A., **Polowczyk, I.**, Sadowski, Z., 2013. Aglomeracja olejowa skały magnezytowej z udziałem mieszaniny jonowych surfaktantów. *Rocznik Ochrona Środowiska.* t. 15, cz. 2, 1441-1459.
MNiSW: 15; Lista Filadelfijska: tak; **IF: 0,806**

[H8] Bastrzyk, A., **Polowczyk, I.**, Sadowski, Z., 2012. Influence of hydrophobicity on agglomeration of dolomite in cationic-anionic surfactant system. *Sep. Sci. Technol.* 47, nr 9, 1420-1424.
MNiSW: 25; Lista Filadelfijska: tak; **IF: 1,164**

[H9] Bastrzyk, A., **Polowczyk, I.**, Sadowski, Z., Sikora, A., 2011. Relationship between properties of oil/water emulsion and agglomeration of carbonate minerals. *Sep. Purif. Technol.* 77, nr 3, 325-330.
MNiSW: 40; Lista Filadelfijska: tak; **IF: 2,921**

[H10] **Polowczyk, I.**, Bastrzyk, A., Koźlecki, T., Sawiński, W., Rudnicki, P., Sokołowski, A., Sadowski, Z., 2010. Use of fly ash agglomerates for removal of arsenic. *Environ. Geochem. Health.* 32, nr 4, 361-366.
MNiSW: 27; Lista Filadelfijska: tak; **IF: 1,667**

[H11] **Polowczyk, I.**, Bastrzyk, A., Koźlecki, T., Sawiński, W., Wróbel, I., Sadowski, Z., 2008. Oil agglomeration of mineral tailings in mixed-surfactant systems. *Czasopismo Techniczne.Ch, Chemia.* R. 105, z. 2-Ch, 219-228.
MNiSW: 4; Lista Filadelfijska: nie; IF: brak

[H12] **Polowczyk, I.**, Sadowski, Z., Drąg, E., Bastrzyk, A., 2008. Preparation of mineral-carbon adsorbents from flotation tailings using the spherical agglomeration technique. *Pol. J. Chem.* 82, nr 1/2, 149-158.

MNiSW: 15; Lista Filadelfijska: tak; **IF: 0,518**

[H13] **Polowczyk, I.**, Bastrzyk, A., Koźlecki, T., Rudnicki, P., Sawiński, W., Sadowski, Z., Sokołowski, A., 2007. Application of fly ash agglomerates in the sorption of arsenic. *Pol. J. Chem. Technol.* 9, nr 2, 37-41.

MNiSW: 6; Lista Filadelfijska: nie; IF: brak

[H14] **Polowczyk, I.**, Drąg, E., Bastrzyk, A., Sadowski, Z., 2006. Application of spherical agglomeration process in the formation of adsorbents from fly ash. *Pol. J. Chem. Technol.* 8, nr 4, 95-99.

MNiSW: 6; Lista Filadelfijska: nie; IF: brak

[H15] Sadowski, Z., **Polowczyk, I.**, 2004. Agglomerate flotation of fine oxide particles. *Int. J. Miner. Process.* 74, nr 1-4, 85-90.

MNiSW: 8; Lista Filadelfijska: tak; **IF: 0,839**

[H16] **Polowczyk, I.**, Kruszelnicki, M., Kowalczyk, B.P., 2018. Oil agglomeration of metal-bearing shale in the presence of mixed cationic-anionic surfactants. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, doi: 10.5277/ppmp1885.

MNiSW: 20; Lista Filadelfijska: tak; **IF: 0,901**

c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Zasadniczym przedmiotem moich zainteresowań naukowych są zagadnienia związane z aglomeracją cząstek ciał stałych, a w szczególności aglomeracją olejową, granulacją oraz agregacją hydrofobową.

Celem monotematycznego cyklu publikacji pt. „Parametry oraz aspekty fizykochemiczne i aplikacyjne procesu aglomeracji cząstek ciał stałych” było określenie wpływu wybranych parametrów na proces aglomeracji olejowej oraz wskazanie potencjalnych obszarów zastosowań aglomeracji i jej produktów.

Problemy naukowe rozważane przeze mnie w monotematycznym cyklu publikacji dotyczyły następujących zagadnień:

- A. analiza wpływu wybranych parametrów na proces aglomeracji,**
- B. dobór optymalnych wartości parametrów procesu aglomeracji,**
- C. zastosowanie procesu aglomeracji.**

WPROWADZENIE

Układ dyspersyjny, zwany heterogenicznym układem wielofazowym, powstaje wtedy, gdy spotykają się ze sobą fazy niemieszające się na poziomie molekularnym. Poszczególne fazy mogą występować jako ośrodek ciągły (rozpraszający), bądź też jako ośrodek rozproszony, którym może być substancja o dowolnym stanie skupienia. Podstawowym kryterium charakteryzującym układ dyspersyjny jest wielkość elementów fazy rozproszonej. O rozdrobnieniu koloidalnym mówi się wtedy, gdy cząstki fazy rozproszonej mają rozmiar od 1 nm do około 0,2 μm [Sobczyk i Kisza, 1981]. Badania w tym obszarze inspirowane są faktem, że cząstki o wymiarach nanometrycznych charakteryzują się właściwościami odmiennymi niż cząstki o większych wymiarach zbudowane z tego samego związku lub pierwiastka. Aby zachować unikatowe właściwości cząstek nanometrycznych, nie można dopuścić do ich aglomeracji.

Drugi kierunek badań związany jest z procesem aglomeracji cząstek o wymiarach mikrometrycznych. W układach, w których wielkość cząstek przekracza 1 μm , energia związana z ruchem Browna, utrzymująca cząstki w stanie zdyspergowanym, zaczyna być równoważona lub przewyższona przez energię związaną z grawitacją; z tego powodu osiadają i sedymentują zawiesiny [Stumm, 1992].

W układach wielofazowych może dochodzić do różnego rodzaju procesów agregacji. W przypadku układów dwufazowych, takich jak koloidy i zawiesiny, procesy agregacji zachodzą na drodze koagulacji lub flokulacji. W układach trójfazowych, w zależności od rodzaju fazy rozpraszającej i rozpraszanej, procesy agregacji realizują się w trakcie granulacji, aglomeracji lub flotacji. W tych przypadkach najczęściej zostają zachowane charakterystyczne właściwości cząstek tworzących aglomeraty. Gdy nastąpi kontakt pomiędzy cząstkami pierwotnymi i wystąpią między nimi siły wiążące, wówczas dochodzi do aglomeracji. W niektórych przypadkach aglomeracja zachodzi samoistnie, ale również można stworzyć warunki do jej wystąpienia. Bywa, że aglomeracja jest zjawiskiem niepożądanym, jak w przypadku zbrylania proszków. Jednak w większości przypadków, tworzenie aglomeratów i agregatów ułatwia niektóre operacje jednostkowe, takie jak sedymentacja czy filtracja [Heim, 2005], a materiał zaglomerowany przejawia wiele właściwości bardziej korzystnych niż materiał wyjściowy [Głuba, 2012].

Proces powstawania aglomeratów można rozpatrywać od strony czysto mechanicznej lub analizować zjawiska fizykochemiczne rządzące powstaniem połączenia cząstka-cząstka.

Rumpf [1977] wyróżnił następujące typy oddziaływań w procesie aglomeracji:

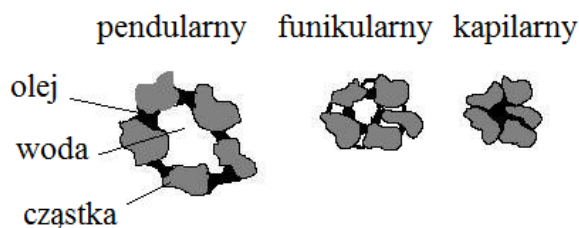
- siły przyciągania między cząstkami, np. siły van der Waalsa, elektrostatyczne czy magnetyczne,
- siły międzyfazowe i ciśnienie kapilarne (w mostkach cieczowych i w przestrzeniach porowatych),
- siły adhezji i kohezji,
- mostki stałe,
- formy zamknięte wiązań (mechaniczne blokowanie).

Szczególnym przypadkiem procesu aglomeracji jest aglomeracja olejowa, w której istotną rolę odgrywają fizykochemiczne właściwości powierzchni ciał stałych i cieczy mostkującej oraz hydrodynamika procesu mieszania [House i Veal, 1992, Laskowski, 1992]. Istotą tego rodzaju aglomeracji jest łączenie się ziaren mineralnych, zdyspergowanych w wodzie, w aglomeraty przez mostki oleju. Ze względu na kształt powstających aglomeratów, proces ten nazywa się również aglomeracją sferyczną [Rossetti i Simons, 2003]. Może on zachodzić łatwo, gdy powierzchnia ziaren minerałów jest naturalnie hydrofobowa, ponieważ ciecz wiążąca musi chociaż częściowo zwilżać powierzchnię ciała stałego [Capes, 1980]. W przypadku ziaren o powierzchni hydrofilowej konieczna jest jej hydrofobizacja, zachodząca między innymi w wyniku adsorpcji surfaktantu.

Zwilżalność powierzchni ciała stałego przez daną ciecz odzwierciedla tzw. kąt zwilżania, czyli kąt jaki tworzą odcinki proste wyprowadzone z punktu styku trzech faz i jeden z nich jest styczny do kropli cieczy osadzonej na powierzchni ciała stałego a drugi jest styczny do powierzchni ciała stałego. Kąt ten podawany jest najczęściej jako mierzony przez fazę ciekłą. Powierzchnia jest bardzo dobrze zwilżalna przez ciecz, jeśli kropla danej cieczy położona w powietrzu na tej powierzchni będzie się po niej rozpląwać i wówczas kąt zwilżania jest równy zero. W przypadku, gdy cieczą tą jest woda, mówimy o powierzchni hydrofilowej. Im kąt zwilżania jest większy tym większa jest hydrofobowość powierzchni. Ważna jest informacja, w jakim układzie i w jaki sposób został wyznaczony kąt zwilżania (np. pęcherzyk przytwierdzony do powierzchni ciała stałego w wodzie lub kropla wody osadzona na powierzchni ciała stałego w powietrzu) oraz przez którą z faz określony. Kąt zwilżania cząstki ciała stałego przez olej mierzony w fazie wodnej (θ_o) jest miarą tzw. akwaolejofilności. Termin ten wprowadzony został przez Yanga i Drzymałę (1986), aby odróżnić go od pojęć hydrofobowości i hydrofilności, które dotyczą układu ciało stałe-ciecz-gaz. Cząstki ciała stałego o dużej akwaolejofilności ($\theta_o < 90^\circ$), jak na przykład grafit, węgiel czy siarka, łatwo ulegają aglomeracji olejowej w wodzie. Z kolei ciała o małej akwaolejofilności ($\theta_o > 90^\circ$), takie jak kwarc, magnezyt, czy dolomit nie są zwilżane przez olej i nie ulegają aglomeracji olejowej. Jak wcześniej wspomniano, w takim przypadku konieczne jest zastosowanie substancji hydrofobizujących powierzchnię, przykładowo surfaktantów.

Proces aglomeracji sferycznej jest podobny do procesu granulacji. Pierwszy z nich realizuje się w środowisku ciekłym a drugi w środowisku gazowym. W obu procesach wprowadza się ciecz wiążącą oraz mechanicznie wprowadza się cząstki w ruch, który ma za zadanie zbliżyć je na dostateczną odległość, żeby uruchomić siły wiążące [Szymocha, 1989].

Newitt i Conway-Jones [1958] wyróżnili trzy pośrednie wewnętrzne struktury podczas powstawania aglomeratów w procesie granulacji. Analogiczne struktury można również wyróżnić w aglomeratach olejowych (rys. 1).



Rys. 1. Schemat trzech struktur wewnętrznych aglomeratów olejowych [Drzymała, 2009]

Przekształcanie się poszczególnych pośrednich wewnętrznych struktur aglomeratów zachodzi podczas mieszania zawiesiny i zależy, m.in. od ilości cieczy wiążącej oraz czasu i intensywności procesu mieszania.

Pierwszą, luźną strukturą wewnętrzną aglomeratu, określaną mianem stanu pendularnego, są flokule olejowe, czyli cząstki ciała stałego zawieszony w wodzie, połączone mostkami olejowymi. W tym stanie woda, będąca ośrodkiem dyspersyjnym, wypełnia większość przestrzeni między cząstkami. W wyniku rozplływania się oleju po hydrofobowej powierzchni cząstek, następuje skracanie się mostków olejowych powodując wypychanie wody z wnętrza flokuł. Struktura staje się bardziej zwarta, a układ przechodzi w stan funikularny. Gdy woda zostaje całkowicie wypchnięta, a w przestrzeniach wewnętrznych aglomeratu znajduje się już tylko faza olejowa, wówczas osiągnięty zostaje stan kapilarny. Następuje ostateczne zagęszczenie aglomeratów, które przy odpowiednio intensywnym mieszanym przybierają kształt mniej lub bardziej kulisty [Drzymała, 2009, Drzymała i in., 1986b]. Przy nadmiarze cieczy wiążącej powstaje odrębna faza olejowa, która zawiera zdyspergowane cząstki ciała stałego [Schubert, 1977].

Wewnętrzna struktura aglomeratów, która m.in. zależy od ilości cieczy wiążącej, determinuje ich wytrzymałość mechaniczną. Przy małej ilości cieczy wiążącej, o wytrzymałości aglomeratów decydują siły napięcia międzyfazowego na granicy olej-woda. Wraz ze wzrostem stopnia nasycenia aglomeratów cieczą wiążącą, zachodzi deformacja menisku cieczy w przestrzeni między cząstkami ciała stałego znajdującymi się wewnątrz aglomeratu. W konsekwencji powstaje ciśnienie kapilarne w strukturze i wzrasta wytrzymałość mechaniczna aglomeratów. W stanie kapilarnym, gdy ciecz wiążąca całkowicie wypełnia przestrzeń aglomeratu, o wytrzymałości decyduje podciśnienie wywołane ssaniem kapilar utworzonych we wnętrzu aglomeratu. Wytrzymałość wynikająca z występowania ciśnienia kapilarnego jest dużo większa niż ta, która jest wynikiem oddziaływania międzyfazowego na powierzchni aglomeratu [Szymocha, 1989, Heim, 2005].

Ilość cieczy wiążącej niezbędnej do powstania sferycznych, nieulegających destrukcji aglomeratów, zależy od wielkości powierzchni właściwej cząstek ciała stałego oraz jej chropowatości. W dużej mierze, wielkość powierzchni właściwej determinuje stopień rozdrobnienia materiału. Powierzchnia właściwa cząstek silnie rozdrobnionych jest większa i wówczas należy użyć większej ilości cieczy wiążącej [Johansen i Schæfer, 2001]. Wielkość cząstek wpływa również na efekt końcowy procesu aglomeracji, a dokładnie na wielkość aglomeratów [Subero-Couroyer i inni, 2006; Debrincat i inni, 2008].

Przebieg procesu aglomeracji, struktura powstałych aglomeratów oraz ich wytrzymałość mechaniczna zależą nie tylko od wyżej wymienionych czynników, ale również od wielu innych parametrów wzajemnie ze sobą powiązanych, m.in. od:

- specyficznych właściwości cząstek ciała stałego,
- rodzaju cieczy wiążącej,
- stosunku ilości ciała stałego i oleju,
- obecności dodatkowych reagentów chemicznych,
- pH roztworu,
- hydrodynamiki procesu [Drzymała, 2009, Binks i Horozov, 2006].

Jednak za najważniejszy parametr uważa się właściwości granic międzyfazowych wynikające ze specyfiki powierzchni ciała stałego oraz cieczy wiążącej, a także obecności związków powierzchniowo czynnych [Drzymała, 2009].

Parametry wpływające na proces aglomeracji można podzielić przyjmując różne kryteria. Klimpel [1988] badając proces flotacji, który pod wieloma względami jest podobny do procesu aglomeracji, podzielił parametry na: aparaturowe, operacyjne oraz chemiczne.

W przypadku aglomeracji olejowej, do parametrów aparaturowych można zaliczyć budowę mieszalnika i mieszadła oraz sposób wprowadzania poszczególnych faz do układu. Czas i intensywność mieszania, rozkład wielkości cząstek ciała stałego i kropelek oleju czy gęstość zawiesiny to parametry operacyjne. Natomiast chemiczne czynniki to odczyn roztworu oraz obecność substancji, głównie surfaktantów, modyfikujących właściwości powierzchniowe ziaren.

Drzymała [2009] z kolei pogrupował parametry wpływające na proces aglomeracji olejowej na:

- decydujące o zderzeniach cząstek ciała stałego i kropelek oleju,
- wpływające na adhezję kropelek i cząstek,
- decydujące o wytrzymałości aglomeratów.

Jeśli powierzchnia cząstek mineralnych zawieszonych w wodzie jest częściowo lub w całości zwilżana przez ciecz mostkującą (olej), to tylko wtedy możliwa jest aglomeracja olejowa. Dla substancji hydrofilowych jest to możliwe, jeśli wcześniej ich powierzchnia zostanie zmodyfikowana, np. w wyniku adsorpcji surfaktantu [Duzyol i Ozkan, 2010].

Powierzchnia hydrofilowego minerału na skutek adsorpcji surfaktantu staje się hydrofobowa, w wyniku czego kropla cieczy wiążącej, po zderzeniu spowodowanym mieszaniem, tworzy skuteczne połączenie z cząstkami ciała stałego. Po utworzeniu mostka, ciecz apolarna rozplywa się na powierzchni cząstki, co powoduje skrócenie mostków i wypchanie wody z przestrzeni aglomeratu [Laskowski i Yu 2000].

W trójfazowym układzie aglomeracyjnym surfaktanty użyte do modyfikacji powierzchni cząstek adsorbują się nie tylko na powierzchni ciała stałego, ale również na powierzchni międzyfazowej olej-woda.

Surfaktanty lokują się na granicach olej-woda w ten sposób, że ich hydrofobowe ogony znajdują się wewnątrz kropli oleju zaś części hydrofilowe zwrócone są w kierunku roztworu wodnego. W wypadku, gdy część hydrofilowa surfaktantu posiada ładunek elektryczny, to kropla oleju uzyskuje ładunek elektryczny surfaktantu. Jonowy surfaktant adsorbując się na granicy faz olej-woda zmienia strukturę podwójnej warstwy elektrycznej otaczającą kroplę oleju. Świadczy o tym zmiana potencjału dzeta, która jest tym większa, im większe jest stężenie powierzchniowe cząsteczek surfaktantu. Jeśli emulsja olej-woda zostanie dodana do zawiesiny cząstek ciała stałego, to wprowadzone krople oleju będą podczas mieszania zderzać się z cząstkami ciała stałego. Efektem zderzenia może być połączenie się kropli oleju z cząstką ciała stałego, jeśli powierzchnia cząstki będzie odpowiednio hydrofobowa. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na łączenie się kropli z powierzchnią ciała stałego może być przyciągające oddziaływanie elektrostatyczne. Oznacza to, że skuteczność połączenia cząstki ciała stałego z kroplą oleju, będącym

pierwszym etapem procesu aglomeracji olejowej, zależy nie tylko od stopnia hydrofobowości powierzchni cząstki, ale również od ładunku powierzchniowego na granicy faz ciało stałe-woda i olej-woda. Przeciwnie ładunki powierzchniowe cząstek ciała stałego i kropeł gwarantują elektrostatyczne przyciąganie między tymi elementami.

Jednak nadmiar surfaktantów w procesie aglomeracji olejowej niesie ze sobą ryzyko zbytniego obniżenia napięcia międzyfazowego, poniżej wartości krytycznej, co przyczynia się do osłabienia energii mostków olejowych i rozbijania aglomeratów podczas mieszania lub wręcz uniemożliwia zajście procesu aglomeracji [Cebeci i Sönmez, 2004; Ozkan i in., 2005].

W celu intensyfikacji procesu rozdziału, tam, gdzie stosując jeden surfaktant nie otrzymuje się zadowalających rezultatów, w niektórych aplikacjach stosuje się mieszaniny surfaktantów, np. we flotacji [Hosseini i Forssberg, 2007]. Synergia w mieszaniu surfaktantów wzrasta wraz ze wzrostem różnicy ich ładunku, a więc pożądane właściwości wykazywać będą mieszaniny kationowych surfaktantów z anionowymi. Obniżają one napięcie powierzchniowe osiągając odpowiednie wartości przy znacznie niższym stężeniu, niż konieczne jest do osiągnięcia takiego samego efektu w przypadku zastosowania pojedynczego surfaktantu [Kume i in., 2008; Rosen i Hua, 1982].

Efektywność aglomeracji olejowej zależy od wyboru odpowiednich parametrów operacyjnych. Najbardziej znaną metodą wyznaczania optymalnych parametrów operacyjnych aglomeracji jest prowadzenie eksperymentów w warunkach zmiany tylko jednego parametru, utrzymując pozostałe na stałym poziomie (tzw. metoda po jednej zmiennej” – *one-factor-at-a-time procedure*). Jednakże w tej metodzie nie uwzględnia się wzajemnego wpływu parametrów a tym samym nie ma możliwości dokładnego określenia wpływu poszczególnych parametrów na proces [Aslan i Unal, 2011]. W celu rozwiązania tego problemu, prowadzi się badania nad optymalizacją przy użyciu tzw. metody planowania eksperymentu – DoE – *Design of Experiment*. Po ustaleniu warunków początkowych doświadczeń, wybiera się odpowiedni plan eksperymentu, który zapewni realizację celu przy jak najmniejszym nakładzie pracy i środków.

Planowanie eksperymentu polega na:

- wyborze istotnych zmiennych z listy dostępnych zmiennych wejściowych (niezależnych),
- identyfikacji modelu matematycznego, czyli wyborze równania najlepiej opisującego związek pomiędzy wynikami i wybranymi zmiennymi niezależnymi,
- optymalizacji, czyli ustaleniu wartości zmiennych wejściowych, dla których zmienne wyjściowe osiągają wartości optymalne [Jańczewski i in., 2010].

Obecnie stosuje się wiele różnych planów eksperymentów, a najczęściej stosowane to tzw. plany czynnikowe całkowite lub ułamkowe.

Dwupoziomowe plany całkowite $2n$, gdzie n jest liczbą zmiennych niezależnych (wejściowych) i eliminacyjne plany Placketta-Burmana [Plackett i Burman, 1946] to najważniejsze plany pierwszego stopnia (liniowe) [Montgomery, 2001]. Natomiast najważniejszymi planami drugiego stopnia (kwadratowe) są: centralny plan kompozycyjny (CCD – *central composite design*) [Box i Wilson, 1951] oraz trójpoziomowy plan Boxa-Behnkena [Box i Behnken, 1960].

Centralny plan kompozycyjny (CCD) jest najczęściej używany w metodologii powierzchni odpowiedzi [Liu i in., 2011]. Do tworzenia równania modelu wykorzystuje się kilka modeli wielomianowych [Oney i Tanriverdi, 2012]. CCD jest idealny w przypadku eksperymentów sekwencyjnych i umożliwia zdobycie rozsądnej ilości informacji do testowania niedopasowania modelu. Dodatkowo, nie wymaga dużej liczby punktów doświadczalnych [Demirel i Kayan, 2012].

Centralny plan kompozycyjny znalazł zastosowanie w optymalizacji procesów chemicznych takich jak degradacja barwników tekstylnych [Demirel i Kayan, 2012], usuwanie barwników [Azami i in., 2012; Azami i in., 2013], flokulacja i koagulacja ścieków [Fendri i in., 2013] oraz ekstrakcji białka ze strumieni odpadowych [Ramyadevi i in., 2012].

W literaturze można znaleźć szereg metod lub technik umożliwiających optymalizację parametrów aglomeracji olejowej. Są to m.in. metoda Taguchi [Aslan i Unal, 2011; Chary i Dastidar, 2010; Kumar i in., 2015], metoda Boxa–Behnkena [Aslan i Unal, 2009], metoda Boxa-Wilsons [Cebeci i Sönmez, 2006] oraz analiza GRA (*grey relational analysis*) [Aslan, 2013].

Proces aglomeracji olejowej po raz pierwszy został zastosowany w 1921 roku do wzbogacania węgla [Perrot i Kinney, 1921]. Intensywny rozwój dalszych badań rozpoczął się w latach pięćdziesiątych, głównie w Kanadzie i USA oraz Niemczech. Zaowocowało to opracowaniem i opatentowaniem wielu rozwiązań separacji drobnych ziaren węgla kamiennego od ziaren skały płonnej i siarki, m.in. Convertol, Oilfloc czy Aglofloat [Mehrotra i in., 1983, Ignasiak i in., 1994]. Otrzymane wyniki badań, choć odnosiły się do naturalnie hydrofobowych ziaren węgla kamiennego, umożliwiły opracowanie podstaw procesu aglomeracji olejowej. Inne zastosowania tego procesu to m.in. odzysk drobnych ziaren cennych rud oraz minerałów [Kawashima i in., 1986, Kellsall i Pitt, 1987, House i Veal, 1989, Sönmez i Cebeci, 2003a,b], remediacja gleby [Szymocha i in., 1999], aglomeracja kryształów lub proszków do produkcji leków [Blandini i in., 2003], usuwanie metali ciężkich z odpadów stałych [Majid i Argue, 2001] oraz odbarwianie papieru w procesie recyklingu [Snyder i Berg, 1996, Huang i Berg, 2003].

W Polsce prace nad zagadnieniem aglomeracji olejowej wodnych zawiesin drobnych ziaren mineralnych były prowadzone w kilku ośrodkach akademickich, m.in. Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Politechnice Wrocławskiej oraz AGH w Krakowie. Badania prowadzone w ośrodku lubelskim poświęcone były wzbogacaniu i aglomeracji drobnych ziaren siarki oraz aglomeracji odpadów poflotacyjnych w kopalni siarki „Machów” w rejonie tarnobrzeskim [Szczypa i in., 1975] oraz aglomeracji mułu węglowego z kopalni węgla kamiennego w Łaziskach Górnych [Wójcik i Al Taweel, 1984]. Prace na AGH w Krakowie koncentrowały się na wykorzystaniu aglomeracji olejowej do wzbogacania węgla [Blaschke, 1994]. W ośrodku wrocławskim badania związane były z aglomeracją węgla kamiennego i minerałów zaliczanych do grupy soli trudno rozpuszczalnych (kalcyt, magnezyt, baryt) [Drzymała i in., 1986a, 1986b, 1988; Szymocha, 1989, Gryglewicz i in., 2002, Sadowski, 1993a, 1993b, 1995].

Proces aglomeracji można wykorzystać w wielu dziedzinach techniki. Niektórymi z nich jest zagospodarowanie drobnoziarnistego materiału odpadowego oraz zabezpieczenie przed niepożądanymi skutkami jego składowania. W porównaniu z materiałem wyjściowym, materiał zaglomerowany nie pyli się, łatwiej go transportować, ograniczone jest również wmywanie substancji szkodliwych na składowisku; tym samym zmniejsza się zanieczyszczenie środowiska [Aslanowicz i in., 1986, Gluba i Obraniak, 1996]. Odpowiednio zaglomerowany czy skompresowany drobny materiał odpadowy, w zależności od składu chemicznego, może zostać powtórnie wykorzystany, np. jako półprodukt stosowany w dalszym cyklu technologicznym, kruszywo w drogownictwie czy dodatek do materiałów budowlanych [Heim i in., 1995,].

Szczególnie interesującym zastosowaniem aglomeracji jest usuwanie zanieczyszczeń ze ścieków, będących jednym z podstawowych problemów w gospodarce środowiskowej. Do oczyszczania ścieków, gdzie stężenie szkodliwych jonów przekracza kilka ppm, wciąż poszukuje się tanich sorbentów, najlepiej wykonanych z materiałów odpadowych. Takimi typowymi materiałami odpadowymi, powstającymi w procesie spalania węgla oraz biomasy, są popioły lotne. Najczęściej popiół lotny jest używany w formie skompresowanej, jako granule, brykiety i pelety.

Jednym z najbardziej szkodliwych jonów jest arsen(III), przy czym jest to najbardziej ruchliwa forma arsenu w środowisku. Wywołuje liczne schorzenia płuc, skóry, wątroby i nerek oraz jest czynnikiem kancerogennym. Innym szkodliwym pierwiastkiem jest bor. Zbyt wysokie stężenie tego pierwiastka jest szkodliwe, zarówno dla ludzi, jak i zwierząt oraz roślin. Stężenie boru w ściekach osiąga wartość do 1000 mg/litr. Zastosowanie procesu aglomeracji do usuwania szkodliwych pierwiastków ze ścieków redukuje koszty usuwania materiałów odpadowych oraz ich szkodliwy wpływ na środowisko.

Celem przedstawionego cyklu publikacji było określenie wpływu wybranych parametrów na proces aglomeracji olejowej oraz wskazanie potencjalnych obszarów zastosowań aglomeracji i jej produktów.

PRZEDSTAWIENIE OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW

A. Analiza wpływu wybranych parametrów na proces aglomeracji

Proces aglomeracji olejowej zależy od dużej liczby parametrów wzajemnie ze sobą skorelowanych i decydujących o jakości poszczególnych etapów aglomeracji. Z tego powodu mechanizm tego procesu nie jest wystarczająco dokładnie poznany. Cykl badań miał na celu lepsze poznanie mechanizmu powstawania aglomeratów olejowych. Badania koncentrowały się przede wszystkim na skutkach modyfikacji powierzchni granicznych ciało stałe-woda i woda-olej z zastosowaniem związków powierzchniowo czynnych. Właściwości tych powierzchni decydują o efektywności procesu oraz o formie i wytrzymałości powstających aglomeratów. Wybrane do badań materiały sypkie różniły się swoimi właściwościami powierzchniowymi i wymagały różnego podejścia do modyfikacji. **Celem badań było udowodnienie, że odpowiednia modyfikacja powierzchni granicznej różnych materiałów umożliwia ich aglomerację olejową.**

Prowadzono badania aglomeracji talku [H1], kwasu acetylosalicylowego [H2], kulek szklanych [H3, H4], magnezytu [H7, H9], dolomitu [H8, H9], odpadów mineralnych z pozyskiwania niklu [H11], odpadów poflotacyjnych rudy miedzi [H12], popiołu lotnego [H5, H6, H10, H13, H14] oraz łupka miedzionośnego [H16].

Jako ciecze wiążące stosowano: naftę [H1, H7, H8, H9, H11, H12, H14, H16], czterochlorek węgla [H2], n-heptan [H3, H4], olej parafinowy [H14] oraz zużyty olej rzepakowy [H14].

Do modyfikacji właściwości powierzchniowych stosowano kolektory flotacyjne: surfaktanty kationowe – chlorowodorek dodecyloaminy DDA [H1, H3, H4, H7, H8, H9, H11, H12, H16] i bromek cetylotrójmetyloamoniowy CTAB [H3, H4, H15] oraz surfaktanty anionowe – dodecylosiarczan sodu SDS [H3, H15, H16] i oleinian sodu SOL [H7, H8, H9, H11, H12, H14, H15].

W celu określenia wpływu poszczególnych parametrów na proces aglomeracji, analizowano rozmiar otrzymanych aglomeratów oraz wyznaczono medianę średnicy (d_{50}) [H1, H7, H8, H9, H11, H12, H14, H16]. Dodatkowo wyliczono szerokość rozkładu wielkości aglomeratów PDI [H1]. W przypadku aglomeracji kulek szklanych, analizowano wysokość i strukturę złoża aglomeratów [H3, H4]. Strukturę mostka olejowego oceniano na podstawie obserwacji pod mikroskopem optycznym [H4]. Wyznaczono również uzysk (wydajność) procesu aglomeracji [H7, H8, H9], a także zawartość węglanów w procesie selektywnej separacji magnezytu od krzemionki [H7].

W monotematycznym cyklu publikacji badano wpływ następujących parametrów na proces aglomeracji olejowej:

- rodzaj i ilość cieczy wiążącej,
- rodzaj i ilość cieczy dyspergującej,
- rozkład wielkości cząstek ciała stałego,
- intensywność i czas mieszania,
- rodzaj i ilość surfaktantu,
- pH zawiesiny,
- sposób dozowania cieczy wiążącej

Główną uwagę skupiono na parametrach zależnych od obecności surfaktantu:

- właściwości powierzchniowe (energia powierzchniowa i kąt zwilżania),
- potencjał elektrokinetyczny dzeta.

Rodzaj i ilość użytej w procesie aglomeracji olejowej cieczy wiążącej decyduje o wielkości i strukturze wewnętrznej aglomeratów. **W trakcie badań nad wpływem ilości cieczy wiążącej na proces aglomeracji olejowej drobnych cząstek odpadów mineralnych wykazano, że średnica aglomeratów rośnie gdy wzrasta ilość oleju [H1, H12, H14] i można to przedstawić zależnością prostoliniową w skali półlogarytmicznej [H11].** Nadmiar cieczy wiążącej prowadził do otrzymania produktu w postaci zbliżonej do pasty, zwanego „amalgamem olejowym”. W stanie kapilarnym woda zostaje wypchnięta z wnętrza aglomeratów a nadmiar cieczy wiążącej uplastycznia je. Takie zachowanie obserwowano

m.in. prowadząc aglomerację z naftą odpadów po pozyskiwaniu niklu z rud laterytowych [H11] oraz odpadów poflotacyjnych z przeróbki rud miedzi [H12]. Odczynnikami użytymi do modyfikacji granicy międzyfazowej były surfaktant anionowy (SOL) i kationowy (DDA).

W badaniach aglomeracji popiołu lotnego zostało potwierdzone, że przy dużej ilości nafty, kształt aglomeratów zaczynał odbiegać od sferycznego i w granicznym przypadku prowadził do utworzenia pasty [H14]. Dla tej samej ilości oleju większe aglomeraty uzyskano w przypadku popiołu z pieca rusztowego w porównaniu z popiołem otrzymanym z pieca fluidalnego. Obserwowane różnice były wynikiem różnego składu mineralnego aglomerowanych popiołów. Różnorodność składu mineralnego popiołów miała również wpływ na optymalną ilość użytego surfaktantu (SOL) oraz na czas realizacji procesu. Wpływ rodzaju oleju i jego ilość na wielkość aglomeratów oceniano prowadząc proces przy ustalonych optymalnych warunkach dla obu rodzajów popiołu (1000 obr./min, 20 minut – popiół z pieca fluidalnego oraz 1000 obr./min, 10 minut – popiół z pieca rusztowego). Najmniejsze aglomeraty obu popiołów otrzymano stosując zużyty olej rzepakowy. Największe aglomeraty lub pastę otrzymano aglomerując popiół z pieca fluidalnego z olejem parafinowym [H14].

Szczególnie interesującym materiałem, którego proces aglomeracji olejowej badano, był kwas acetylosalicylowy [H2]. W pracy nad aglomeracją tej naturalnie hydrofobowej substancji farmaceutycznej poszukiwano właściwych proporcji rozpuszczalnika i cieczy dyspergującej oraz cieczy wiążącej. **Ustalono optymalną proporcję użytego rozpuszczalnika i cieczy dyspergującej, która wynosiła 1:8. Optymalny stosunek „dobrego” do „złego” rozpuszczalnika umożliwił wtórną krystalizację kwasu acetylosalicylowego jeszcze przed dodaniem cieczy wiążącej.** Rodzaj i ilość cieczy wiążącej w tym układzie dobierano tak, żeby otrzymać stabilne i podobnej wielkości aglomeraty. Dodatkowo należało zapewnić dobrą mieszalność cieczy wiążącej z etanolem. Z drugiej strony, ciecz wiążąca nie mogła mieszać się z wodą, to jest z medium, w którym aglomeracja była prowadzona. Wymogi takie spełniał czterochlorek węgla. Aglomeraty kwasu acetylosalicylowego o pożądanym wymiarze powstawały gdy stosowano od 1,5 do 2 ml czterochloru węgla na 2 g kwasu acetylosalicylowego. **Stwierdzono również, że ciecz wiążąca powinna być dodawana małymi porcjami (po 0,1 ml). Inny sposób dodawania cieczy wiążącej prowadził do powstania pasty [H2].**

Wielkość cząstek ciała stałego ma również wpływ na przebieg i efekt końcowy procesu aglomeracji olejowej. W pracy [H9] zbadano wpływ rozkładu wielkości cząstek magnezytu na uzysk aglomeracji olejowej oraz wielkość aglomeratów. Do frakcji $\leq 45 \mu\text{m}$ dodawano w ilości kilku do kilkudziesięciu procent wagowych grubszej frakcji ($+125\div 250 \mu\text{m}$) cząstek magnezytu uzyskując zmianę rozkładu wielkości i przesunięcie objętościowej mediany średnicy d_{50} cząstek nadawy z $6 \mu\text{m}$ do $11 \mu\text{m}$. **Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że dodanie cząstek magnezytu grubszej frakcji powoduje wzrost uzysku z 28% do 67% oraz zwiększenie mediany średnicy utworzonych aglomeratów z 0,82 do 3,6 mm. Zaobserwowano, że istnieje optymalna wartość ilości dodanych większych cząstek a tym samym średniej średnicy cząstek w nadawie, powyżej której powstają aglomeraty o coraz mniejszej wytrzymałości. Przekroczenie wartości**

granicznej sprawiało, że aglomeracja nie zachodzi. Dla badanego proszku magnezytu znaleziono optymalną wartość d_{50} i wynosiła ona $7,8 \mu\text{m}$, co odpowiadało 10% udziału grubszej frakcji w nadawie. Natomiast wartość graniczna średnicy nadawy wynosiła $11 \mu\text{m}$, co odpowiadało 40% udziału grubszej frakcji w składzie nadawy. Powyżej tej wartości nie otrzymano trwałych aglomeratów, z uwagi na ich małą wytrzymałość mechaniczną wynikającą z ich luźniejszej struktury.

Czas i intensywność mieszania odgrywają również kluczową rolę w procesie aglomeracji drobnych cząstek ciała stałego. W celu ustalenia wpływu tych parametrów na proces aglomeracji olejowej zrealizowano szereg badań [H2, H11, H12, H14]. W wyniku badań procesu aglomeracji kryształów kwasu acetylosalicylowego, stwierdzono, że zbyt intensywne mieszanie, powyżej 1000 obr./min powoduje gromadzenie się kryształów na powierzchni wody, co uniemożliwia ich mostkowanie i powstawanie aglomeratów sferycznych. **Optymalna intensywność mieszania wynosiła 600 obr./min. Czas mieszania do 15 min nie powodował rozpadu aglomeratów powstających w procesie aglomeracji powtórnie wytrącanych kryształów kwasu acetylosalicylowego. Stwierdzono również, że w tych warunkach należy odczekać 5 minut nim rozpocznie się dodawanie cieczy wiążącej. Czas ten był konieczny do pełnej rekrystalizacji [H2].**

Badając proces aglomeracji drobnych cząstek odpadów mineralnych z naftą jako cieczą wiążącą, zaobserwowano wzrost średnicy aglomeratów wraz ze wzrostem czasu trwania procesu [H11, H12, H14]. Średnica aglomeratów otrzymanych w krótszym czasie mieszania była mniejsza wskutek niewystarczającej dyspersji oleju w zawieszynie. Tak więc w tym przypadku wydłużenie czasu aglomeracji powodowało powstanie większych aglomeratów, w związku ze wzrostem ilości zderzeń między cząstkami mineralnymi i kroplami oleju.

Prowadząc proces aglomeracji olejowej odpadów powstałych po wzbogacaniu rudy niklu, wydłużenie czasu o dodatkowe 5 minut, powodowało powstanie pasty już przy najniższych obrotach mieszadła [H11]. Przy większej intensywności mieszania (2000 obr./min), wydłużenie czasu trwania procesu nie miało znaczącego wpływu na średni rozmiar aglomeratów, który pozostawał w granicach 0,2 do 0,3 mm przy mniejszej ilości nafty oraz 0,3-0,5 mm, gdy ilość cieczy wiążącej była największa i wynosiła 0,025 ml/g.

Stwierdzono również, że średni wymiar aglomeratów powstałych z odpadów poflotacyjnych po wydobyciu miedzi zwiększa się z 0,9 do 5,8 mm, gdy czas mieszania zwiększono z 1 minuty do 10 minut [H12].

Na podstawie analizy krzywych zmiany średnicy aglomeratów w funkcji czasu mieszania, stwierdzono znaczny wzrost d_{50} do 2,5 mm około 3,5 minuty dla popiołu z kotła rusztowego i do 1,2 mm około 7-ej minuty dla popiołu z kotła fluidalnego, prowadząc proces przy stałej ilości oleju oraz intensywności mieszania 1000 obr./min. Gdy proces prowadzono dłużej, wówczas średnica aglomeratów nieznacznie malała (obserwowano minimum na krzywej) i ponownie rosła. Pasta powstawała, gdy proces trwał dłużej niż 10 minut lub 25 minut, odpowiednio w przypadku popiołu z pieca rusztowego i fluidalnego [H14].

Z kolei szereg badań nad wpływem intensywności mieszania, w zależności od rodzaju aglomerowanego materiału, wskazywał na dwa możliwe skutki wzrostu intensywności mieszania. W przypadku odpadów poflotacyjnych powstałych po wzbogacaniu rudy niklu

wykazano, że średnica utworzonych aglomeratów maleje z 8 mm lub 2,5 mm, stosując odpowiednio 0,3 ml/g i 0,275 ml/g nafty, aż do krytycznej wartości 0,15 mm, gdy intensywność mieszania wzrastała z 1000 do 3000 obr./min [H11]. Wzrost intensywności zderzeń cząstek w wyniku wzrostu szybkości mieszania powodował powstanie aglomeratów o strukturze bardziej zwartej. Jednocześnie, zauważono, że wytrzymałość większych aglomeratów była mała i ulegały one rozpadowi.

Inne zachowanie obserwowano prowadząc aglomerację olejową odpadów poflotacyjnych z pozyskiwania miedzi. W tym przypadku średnica powstających aglomeratów wzrastała wraz ze wzrostem intensywności mieszania. Gdy proces prowadzono w stałym czasie wynoszącym 5 minut, wzrost intensywności mieszania z 1000 obr./min do 2000 obr./min, powodował wzrost mediany średnicy aglomeratów z 0,25 mm do 2,6 mm. Aglomeraty o bardziej zwartej strukturze i większej średnicy wynoszącej 4 mm powstawały, gdy intensywność mieszania wzrastała do 7000 obr./min, ponieważ w tych warunkach efektywność zderzeń cząstek mineralnych a także cząstek i mikroaglomeratów oraz mikroaglomeratów ze sobą zwiększała się. W wyniku dalszego zwiększania obrotów (do 9000 obr./min) powstawała pasta [H12].

Agglomeracja popiołu lotnego z kotła rusztowego i fluidalnego, zachodziła dopiero gdy intensywność mieszania wynosiła 200 obr./min. Poniżej tej wartości agglomeracja nie zachodziła. W tym przypadku również wzrost szybkości obrotowej mieszadła powodował wzrost średniej średnicy aglomeratów. Dla zadanej ilości cieczy wiążącej i danego czasu trwania procesu, d_{50} wynosiła odpowiednio 4 i 2,4 mm dla popiołu z pieca rusztowego i fluidalnego, gdy intensywność mieszania wynosiła 1000 obr./min. Natomiast gdy wynosiła ona 1700 obr./min, wówczas w obu przypadkach otrzymywano pastę [H14].

Różnice w zachowaniu się wyżej opisanych układów podczas wydłużenia czasu i wzrostu intensywności mieszania, należy rozpatrywać analizując zmiany właściwości granic międzyfazowych a nie tylko hydrodynamikę procesu.

Sposób wprowadzania cieczy wiążącej w procesie aglomeracji olejowej ma kluczowe znaczenie dla efektu aglomeracji olejowej. Istotna jest również rola związków powierzchniowo czynnych w trakcie wprowadzania cieczy wiążącej. W celu udowodnienia tej tezy przeprowadzono szereg badań.

Jednym ze sposobów realizacji procesu aglomeracji olejowej jest bezpośrednie dodawanie cieczy wiążącej do zawiesiny cząstek ciała stałego z surfaktantem zastosowanym do modyfikacji powierzchni cząstek hydrofilowych. Surfaktantów używa się również, gdy występuje problem z dyspergowaniem naturalnie hydrofobowego ciała stałego w wodzie, np. podczas aglomeracji talku lub grafitu.

W opisanym cyklu publikacji, ten sposób wprowadzania cieczy wiążącej zastosowano w procesie aglomeracji talku z użyciem nafty w roztworze surfaktantu kationowego DDA [H1] oraz popiołów lotnych z użyciem nafty, zużytego oleju rzepakowego lub oleju parafinowego w roztworze surfaktantu anionowego SOL [H14]. Otrzymane wyniki procesu aglomeracji popiołów lotnych umożliwiły wyznaczenie korelacji między wielkościami agregatów a ilością użytego surfaktantu. Krzywe zależności mediany średnicy d_{50} od ilości surfaktantu anionowego SOL wykazywały maksimum. Wynosiło ono: 3,1 mm oraz 1,7 mm odpowiednio w przypadku popiołu z pieca rusztowego i fluidalnego. Dalsze zwiększanie

ilości surfaktantu anionowego osłabiała wytrzymałość mostków i w konsekwencji malała wartość d_{50} do 1,7 mm oraz 0,8 mm odpowiednio w przypadku popiołu z pieca rusztowego i fluidalnego.

W celu poprawy wydajności procesu aglomeracji, zaproponowano nowy sposób dyspergowania cieczy wiążącej, a mianowicie jej wcześniejszą emulgację z dodatkiem surfaktantu jonowego o przeciwnym znaku niż zastosowanego do modyfikacji powierzchni cząstek ciała stałego w zawieszynie.

Dwa surfaktanty jonowe o przeciwnym znaku, zastosowano w procesie aglomeracji olejowej, co przedstawiono na konferencjach w kraju i za granicą oraz w tym cyklu publikacji. W materiałach konferencyjnych przedstawiono wyniki aglomeracji odpadów poflotacyjnych miedzi w układzie z dwoma surfaktantami (SOL w zawieszynie i CTAB lub DDA w emulsji nafty lub n-heptanu) [K1, K2, K7]. Na międzynarodowym kongresie przeróbki minerałów przedstawiono wyniki aglomeracji odpadów miedzi w układzie SDS w zawieszynie i DDA w emulsji nafty [K8]. Przedstawiono również wyniki, w których odpady poflotacyjne rud Zn-Pb aglomerowano w analogiczny sposób. Surfaktant anionowy (SDS) służył do modyfikacji powierzchni ziaren odpadów a kationowy surfaktant DDA użyto do przygotowania emulsji n-heptanu lub nafty w wodzie [K4]. Wyniki badań nad aglomeracją skały magnezytowej również przedstawiono na kilku konferencjach w kraju i za granicą [K3, K5, K6]. Powierzchnię skały magnezytowej modyfikowano surfaktantem anionowym (SOL) a emulsję nafty wytwarzano za pomocą ultradźwięków w roztworze surfaktantu kationowego DDA lub CTAB.

Zgodnie z proponowaną metodyką, w tym cyklu publikacji, wcześniej przygotowaną emulsję cieczy wiążącej dodawano w trakcie mieszania do zawiesziny cząstek ciała stałego. I tak np. aglomerowano skałę magnezytową [H7], czysty magnezyt [H9] oraz dolomit [H8, H9], których powierzchnię modyfikowano surfaktantem anionowym (SOL). Emulsję nafty przygotowywano za pomocą ultradźwięków w roztworze surfaktantu kationowego DDA. W ten sposób realizowano również aglomerację odpadów mineralnych ze wzbogacania surowców niklowych [H11]. W tym przypadku zastosowano odwrotną kombinację surfaktantów. Powierzchnię odpadów niklowych modyfikowano surfaktantem kationowym DDA a emulsję wytwarzano w roztworze surfaktantu anionowego SOL.

Przeprowadzone badania aglomeracji olejowej różnych materiałów mineralnych umożliwiły określenie wpływu ilości stosowanych odczynników modyfikujących (surfaktantów) na proces aglomeracji. Przykładowo przedstawiono wyniki procesu aglomeracji dolomitu, którego powierzchnię modyfikowano oleinianem sodu, a w aglomeracji użyto nafty emulgowanej w roztworze surfaktantu kationowego (DDA) [H8]. Przy stałej ilości DDA w emulsji, gdy stężenie SOL było mniejsze niż 2,5 mg/g proszku mineralnego, nie zachodził proces aglomeracji. Zwiększenie ilości SOL do 10 mg/g spowodowało powstanie aglomeratów a ich wielkość wzrastała od 0,1 mm do 0,2 mm, podczas gdy wydajność procesu osiągała wartość 20%. Dalsze zwiększanie ilości surfaktantu do 15 mg/g, spowodowało dalszy wzrost średnicy aglomeratów do wartości 1,6 mm a uzysku do 80%. Gdy stężenie surfaktantu było jeszcze wyższe, wówczas tylko nieznacznie wzrastała średnica aglomeratów do ok. 2,2 mm, a uzysk pozostawał na tym samym poziomie. Gdy ilość surfaktantu osiągnęła wartość 24,4 mg/g, to powstawała pasta [H8]. **Wykazano, że przy takiej samej ilości cieczy mostkującej, lecz rosnącej ilości surfaktantu, otrzymuje się**

podobne wyniki, jak w procesie prowadzonym bez surfaktantu, przy wzrastającej ilości oleju. Oznacza to, że stężenie surfaktantów pełni kluczową rolę w procesie aglomeracji olejowej i może w znacznym stopniu obniżyć ilość cieczy wiążącej koniecznej do uzyskania trwałych aglomeratów lub pasty. Wytlumaczeniem tego zjawiska jest fakt, że zwiększanie ilości surfaktantu powoduje, że przy tej samej ilości oleju, krople cieczy wiążącej wykazują większe powinowactwo do powierzchni i aglomerat łatwiej związuje olej, co w rezultacie prowadzi do powstania trwałych aglomeratów, a w dalszej kolejności plastycznej pasty mineralnej.

Wykazano również, że oddzielne przygotowanie emulsji oleju w roztworze surfaktantu gwarantuje odpowiednie rozdrobnienie kropeł apolarnej cieczy wiążącej i jej właściwą dyspersję w zawieszynie mineralnej. W procesie aglomeracji olejowej istotne znaczenie ma stopień zdyspergowania fazy olejowej w zawieszynie, umożliwiający powstanie jak największej ilości połączeń między cząstkami ciała stałego a kroplami cieczy wiążącej. Wielkość kropeł nafty, emulgowanej w roztworze DDA w połączeniu z roztworem SOL o stężeniu takim samym, jakie stosowano podczas aglomeracji dolomitu i magnezytu, wyznaczono za pomocą urządzenia do pomiaru intensywności światła wstecznie rozproszonego na cząstkach (Turbiscan) [H9]. Analiza otrzymanych wyników wykazała, że bez użycia surfaktantu kationowego aglomeracja nie zachodziła a średnica kropeł nafty była duża i wynosiła 5,5 μm lub 2,6 μm odpowiednio dla zawiesiny dolomitu lub magnezytu. **Wzrost stężenia DDA stosowanego do emulgowania nafty spowodował drastyczne zmniejszenie średnicy kropeł nafty i jednocześnie wzrost średnicy powstających aglomeratów. Dalszy wzrost stężenia surfaktantu powodował wzrost średnicy kropeł wskutek koalescencji i zmniejszenie średnicy aglomeratów aż do powstania pasty [H9].**

Kolejnym nowym zaproponowanym sposobem realizacji procesu aglomeracji było dodawanie cieczy wiążącej bezpośrednio do zawiesiny ciała stałego w roztworze zawierającym jednocześnie surfaktant anionowy i kationowy. W taki sposób aglomerowano odpady poflotacyjne ze wzbogacania rudy miedzi. Ich powierzchnię modyfikowano surfaktantem anionowym SOL, a następnie do zawiesiny dodawano surfaktant kationowy DDA. W następnym etapie, dodawano naftę, jako ciecz wiążącą, w trakcie intensywnego mieszania [H12]. Stosując powyższą procedurę, nie otrzymano aglomeratów, gdy stosowano jedynie surfaktant kationowy, a jego ilość była mniejsza niż 12 mg/g. Zwiększanie ilości surfaktantu prowadziło do tworzenia się pasty. **Wykazano, że gdy do zawiesiny zostanie dodany również surfaktant anionowy, to zwiększa się średnica aglomeratów.** Powyżej stężenia SOL 6 mg/g, otrzymano pastę przy mniejszym stężeniu DDA. Z drugiej strony, w stałych warunkach operacyjnych oraz przy stałej ilości SOL i nafty, zwiększanie stężenia surfaktantu kationowego powodowało stopniowe przejście z drobnych do plastycznych aglomeratów i w konsekwencji do otrzymania pasty. Jednak dalsze zwiększanie stężenia DDA powodowało ponowne powstawanie sferycznych aglomeratów, a ich średni rozmiar systematycznie malał. **Wyniki te potwierdziły tezę, że zbyt duże stężenie surfaktantu w zawieszynie powoduje obniżenie napięcia międzyfazowego, co skutkuje zmniejszeniem wytrzymałości aglomeratów wskutek osłabienia mostków cieczy wiążącej [H12].**

Po raz pierwszy zbadano, jaki rodzaj surfaktantu i o jakim znaku powinien być dodany bezpośrednio do zawiesiny, a jaki do równolegle przygotowywanej emulsji,

którą następnie wprowadza się do zawiesiny. Tak prowadzono badania aglomeracji łupka miedzionośnego, gdzie jego powierzchnię modyfikowano surfaktantem anionowym (SDS) a surfaktant kationowy (DDA) używano do przygotowania emulsji nafty. Następnie zamieniono rodzaj surfaktantu w zawieszynie oraz emulsji i wyznaczono ilość odczynnika potrzebnego do powstania aglomeratów sferycznych o danej wielkości [H16]. W pierwszej kolejności wykonano badania aglomeracji olejowej łupka z użyciem jedynie DDA. Stwierdzono niewielki wzrost średnicy aglomeratów ze wzrostem stężenia DDA (do około 0,2 mm). Dopiero gdy stężenie DDA było duże (750 ppm) średni wymiar aglomeratów osiągnął wartość 1,9 mm [H16]. W przypadku użycia SDS, niezależnie od jego stężenia, nie nastąpiła aglomeracja olejowa.

W przypadku zastosowania mieszaniny surfaktantów, z SDS jako modyfikatorem powierzchni ziaren łupka i DDA w emulsji, rozmiar aglomeratów najpierw rósł do wartości 3,9 mm, gdy stężenie SDS wynosiło 50 ppm, a następnie rozmiar aglomeratów malał. Z kolei używając DDA do modyfikacji zawiesiny i SDS w emulsji, wielkość aglomeratów rosła wraz z ilością dodawanego DDA aż do wartości ok. 4,1 mm, dla stężenia DDA 500 ppm. **Stwierdzono, że jednoczesne zastosowanie surfaktantu anionowego i kationowego daje efekt synergiczny i umożliwia otrzymywanie aglomeratów o większej średnicy niż stosując tylko jeden surfaktant [H16]. Który surfaktant dodawany był do zawiesiny, a który do emulsji z naftą, miało decydujący wpływ na efekt aglomeracji.** Bardziej efektywna była kombinacja: surfaktant anionowy do modyfikacji powierzchni cząstek ciała stałego (do pewnego stężenia) a kationowy do modyfikacji kropeł emulsji. **Zaobserwowane efekty wyjaśniono powstawaniem dodatkowych oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy kroplą a cząstką mineralną, które wspomagały oddziaływanie pomiędzy powierzchnią ciała stałego modyfikowaną surfaktantem a kroplą oleju.**

Kolejnym przykładem istotnej roli, jaką odgrywa kolejność dodania surfaktantów oraz większej efektywności mieszaniny była aglomeracja odpadów powstałych po wzbogacaniu rudy niklu z użyciem nafty [H11]. W badaniach aglomeracji olejowej stosowano kombinację surfaktantu kationowego i anionowego (DDA i SOL). Analizując izotermy adsorpcji surfaktantów na powierzchni mineralnej ustalono, że surfaktant kationowy adsorbuje się w dużo większej ilości niż anionowy. Aglomeracja tych polimineralnych ziaren nie zachodziła w sposób zadowalający z użyciem tylko DDA lub tylko SOL. Proces aglomeracji jest selektywny a kształt aglomeratów odbiega od sferycznego. **Wykazano, że zastosowanie surfaktantu anionowego obniżało ilość surfaktantu kationowego oraz ilość nafty potrzebnej do aglomeracji.** Gdy proces aglomeracji był realizowany zgodnie z procedurą: najpierw dodany SOL do modyfikacji zawiesiny a następnie dodawano wzrastającą ilość DDA do emulsji nafty, to nastąpił wzrost d_{50} aglomeratów. Końcowym produktem aglomeracji była pasta mineralna. Gdy zastosowano odwrotną kolejność dodawania surfaktantów, wówczas średnica aglomeratów wzrastała wraz ze wzrostem ilości dodawanego surfaktantu kationowego, aż do momentu, gdy jego stężenie wynosiło 7,5 mg/g, a następnie średnica malała. W takim przypadku zbyt duże stężenie surfaktantu powodowało obniżenie napięcia międzyfazowego przez co malała wytrzymałość mostków olejowych, co nie było korzystne w procesie aglomeracji sferycznej.

Zaobserwowano również brak aglomeracji cząstek dolomitu i magnezytu bez dodatku surfaktantu anionowego w zawieszynie, w przypadku stosowania stałej ilości

DDA w emulsji nafty [H7, H8]. Dopiero dodanie oleinianu sodu w ilości 2,5 mg/g_{c.s.} dało efekt synergiczny z surfaktantem kationowym w emulsji, powodując powstawanie sferycznych aglomeratów. Wzrost ilości oleinianu sodu do poziomu 17,5 mg SOL/g_{c.s.} w przypadku magnezytu [H7] i 24,4 mg SOL/g_{c.s.} w przypadku dolomitu [H8] powodował powstanie pasty mineralnej.

Dodatkowo wykazano, że stosowanie stałej ilości surfaktantu do modyfikacji zawiesiny i zwiększanie ilości surfaktantu w emulsji prowadziło do powstawania pasty mineralnej. Taki efekt obserwowano w przypadku aglomeracji olejowej odpadów z pozyskiwania niklu [H11] oraz dolomitu i magnezytu [H9]. Wzrost stężenia surfaktantu w zawiesinie i utrzymanie stałego stężenia w emulsji prowadziło do otrzymania pasty. Miało to miejsce w przypadku magnezytu [H7] (powyżej stężenia SOL 17,5 mg/g) oraz dolomitu [H8] (powyżej 24,4 mg/g).

Pojęcia hydrofobowości i hydrofilowości odzwierciedlają wielkość energii powierzchniowej ciała stałego. W wyniku adsorpcji cząsteczek surfaktantu zachodzi wyraźna zmiana właściwości powierzchniowych, a tym samym swobodnej energii powierzchniowej cząstek ciała stałego. **Istotne jest powiązanie wpływu stężenia surfaktantu na zmianę stopnia hydrofobowości powierzchni cząstek ciała stałego i na ostateczny efekt aglomeracji.**

W ramach prowadzonych badań modyfikowano powierzchnię cząstek ciała stałego w wyniku adsorpcji cząsteczek oleinianu sodu, który dodawano do zawiesiny. Z cieczy wiążącej i roztworu DDA przygotowywano emulsję i dodawano ją do zawiesiny cząstek ciała stałego. **Wykazano, że wzrost stężenia surfaktantu dodawanego do zawiesiny cząstek ciała stałego powodował zwiększenie wydajności procesu aglomeracji olejowej oraz wzrost mediany średnicy aglomeratów.** Efekty te spowodowane były wzrostem stopnia hydrofobowości powierzchni cząstek magnezytu [H7] i dolomitu [H8].

Zwilżalność powierzchni cząstek dolomitu badano metodą wzniesienia kapilarnego wyznaczając kąt zwilżania θ za pomocą zmodyfikowanego równania Washburna. Następnie obliczono swobodną energię powierzchniową γ z korelacji van Ossa. Zależność między kątem zwilżania a składowymi energii powierzchniowej cieczy i ciała stałego opisana jest zmodyfikowanym równaniem Younga-Dupré:

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_s^+\gamma_l^-} + 2\sqrt{\gamma_s^-\gamma_l^+}. \quad (1)$$

Natomiast:

$$\gamma_s^{AB} = 2\sqrt{\gamma_s^+\gamma_s^-} \quad (2)$$

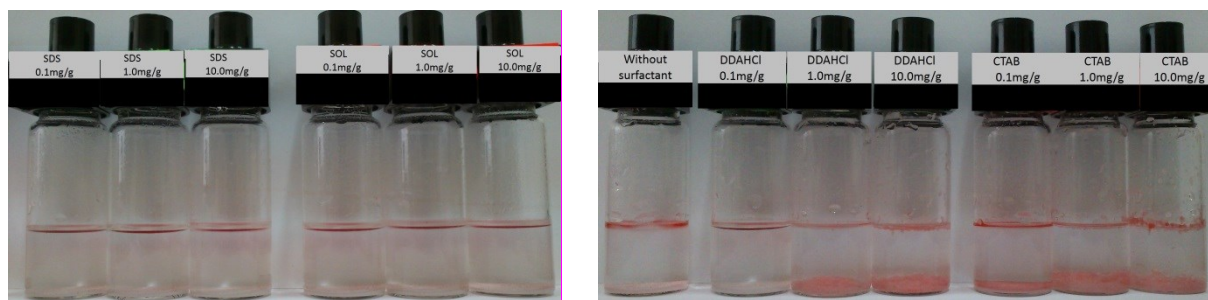
$$\gamma_s = \gamma_s^{AB} + \gamma_s^{LW}. \quad (3)$$

W równaniach tych, swobodna energia powierzchniowa γ_s jest sumą składowych Lifshitz-van der Waalsa γ_s^{LW} oraz kwasowo-zasadowych Lewisa γ_s^{AB} . Ta druga zawiera dwa nieaddytywne parametry: elektrono-donorowe (zasadowe) (γ_s^-) oraz elektrono-akceptorowe (kwasowe) (γ_s^+) [Siebold i in., 1997; Wu, 2001; Mykhaylyk i in., 2003, Clint, 2001]. Szczegóły procedury wyznaczania kąta zwilżania oraz obliczania energii powierzchniowej przedstawiono w pracach [H4, H8].

Wyniki badań wskazały, że kąt zwilżania wodą niemodyfikowanego surfaktantem anionowym dolomitu wynosił 55° [H8]. Ze wzrostem stężenia oleinianu sodu, kąt zwilżania dla wody rósł a dla bromonaftalenu malał. Zaobserwowano również wzrost wartości składowej dyspersyjnej γ_s^{LW} od wartości $20,97 \text{ mJ/m}^2$ bez surfaktantu do wartości $43,6 \text{ mJ/m}^2$ przy stężeniu surfaktantu równym $19,5 \text{ mg SOL/g}$ ciała stałego. Składowa elektronowo-donorowa powiązana jest z hydrofilnością i hydrofobowością powierzchni mineralnej [Wu, 2001]. Dla powierzchni hydrofobowych wartość składowej γ_s^- jest mniejsza niż 28 mJ/m^2 , a dla hydrofilowych większa od tej wartości. W przypadku dolomitu i modyfikacji jego powierzchni oleinianem sodu, zanotowano obniżenie wartości składowej γ_s^- z $46,1 \text{ mJ/m}^2$ (czysta powierzchnia dolomitu) do wartości $0,16 \text{ mJ/m}^2$ (modyfikowana). Wyniki aglomeracji olejowej dolomitu wskazały, że wzrost uzysku oraz średnicy aglomeratów zachodził w warunkach, gdy kąt zwilżania dla cieczy apolarnej osiągał małe wartości oraz wartość składowej elektronowo-donorowej swobodnej energii powierzchniowej była mniejsza niż wartość graniczna (28 mJ/m^2) [H8]. **Tym samym potwierdzono istnienie bezpośredniego związku pomiędzy hydrofobowością powierzchni mineralnej a skutecznością procesu aglomeracji olejowej.**

Metodą wzniesienia kapilarnego wyznaczono również składowe swobodnej energii powierzchniowej modelowych kulek szklanych modyfikowanych surfaktantem [H4]. **Wykazano, że możliwa jest aglomeracja olejowa kulek szklanych z użyciem surfaktantu kationowego, przy czym podstawowym czynnikiem przyłączania kropelek oleju do powierzchni kulek szklanych oraz rozplływania się oleju po ich powierzchni jest wzrost hydrofobowości powierzchni ciała stałego (akwaolejofilności) wskutek adsorpcji surfaktantu.**

Badania wykazały, że kąt zwilżania niemodyfikowanych kulek szklanych dla wody wynosił $21,5^\circ$ a po modyfikacji surfaktantem znacząco wzrósł; przy stężeniu surfaktantu wynoszącym $0,1$, $1,0$ oraz $10,0 \text{ mg/g}$, wynosił odpowiednio $39,8$, $68,6$ oraz $87,9^\circ$ dla DDA lub $61,8$, $89,7$ i $68,4^\circ$ dla CTAB. Zmniejszanie wartości kąta zwilżania, gdy stężenie CTAB było największe, spowodowane było powstawaniem admicell surfaktantu na powierzchni ciała stałego. Wyliczone wartości składowej dyspersyjnej (γ_s^{LW}) oraz składowej elektronowo-donorowej γ_s^- potwierdziły również hydrofobowość powierzchni kulek szklanych po modyfikacji powierzchni DDA i CTAB. Gdy ilość DDA była najmniejsza ($0,1 \text{ mg/g}$) to składowa γ_s^- wynosiła $36,7 \text{ mJ/m}^2$, co wskazywało na niski stopień hydrofobizacji powierzchni i co zostało potwierdzone słabym powinowactwem kulek szklanych do n-heptanu w procesie aglomeracji olejowej i małą flotowalnością aglomeratów [H3, H4]. Przy wyższym stężeniu DDA bądź użyciu CTAB, proces aglomeracji olejowej zachodził skutecznie a uzysk flotacyjny był wysoki. **W przeciwieństwie do surfaktantów kationowych, surfaktanty anionowe (SDS i SOL) nie powodowały modyfikacji powierzchni kulek szklanych, a tym samym nie zachodziła ich aglomeracja ani flotacja.** W tym przypadku nie stwierdzono zmian wartości energii powierzchniowej kulek szklanych [H4].



Rys. 2. Zdjęcia celek pomiarowych z kulkami szklanymi po kontakcie z zabarwionym na czerwono n-heptanem (po lewej: SDS i SOL, po prawej: DDA i CTAB).

Kulki szklane (rys. 2) modyfikowane surfaktantami, po dodaniu niewielkiej ilości oleju, aglomerowano za pomocą ultradźwięków. Na obrazach tych kulek wyraźnie widać, że olej (n-heptan zabarwiony czerwonym barwnikiem) ulegał dystrybucji na powierzchni kulek szklanych modyfikowanych surfaktantem kationowym. Na powierzchni niemodyfikowanej lub modyfikowanej surfaktantem anionowym oraz przy najmniejszej ilości DDA nie stwierdzono adhezji oleju do powierzchni kulek szklanych [H3]. Również w złożu kulek szklanych po modyfikacji powierzchni DDA i CTAB, gdy dystrybucja oleju odbywała się za pomocą mieszadła mechanicznego, zachodziła aglomeracja olejowa, na co wskazywała zmiana koloru oraz wzrost wysokości złoża [H4]. **Ponieważ powstałych aglomeratów kulek szklanych nie można było poddać analizie sitowej i wyznaczyć d_{50} , dlatego w tym wypadku wysokość złoża przyjęto jako miarę stopnia zaglomerowania [H4]. Na podstawie badań mikroskopowych aglomeratów kulek szklanych modyfikowanych DDA z n-heptanem jako cieczą wiążącą, stwierdzono, że aglomeraty te były w stanie pendularnym z powodu małego stężenia cieczy wiążącej [H3].**

Ponieważ proces aglomeracji olejowej jest podobny do procesu flotacji, prowadzono również badania dotyczące tego drugiego procesu. We flotacji czynnikiem agregującym są pęcherzyki powietrza natomiast w aglomeracji olejowej krople oleju. Pęcherzyk powietrza lub kropla oleju mogą przyłączyć się tylko do hydrofobowej powierzchni cząstek i utworzyć aglomeraty, które w przypadku flotacji wynoszone są na powierzchnię zawiesiny, a w procesie aglomeracji olejowej opadają na dno naczynia. W obu procesach powierzchnia agregowanych cząstek ciała stałego musi być hydrofobowa. **Aby sprawdzić zależność między możliwością zajścia procesu flotacji a jednoczesną skutecznością procesu aglomeracji olejowej wykonano badania dla wybranych cząstek ciała stałego w obecności surfaktantów.**

W badaniach prowadzących w celce Hallimonda stosowano kulki szklane, jako wzorcowy materiał, których powierzchnię modyfikowano surfaktantami kationowymi (DDA lub CTAB) [H4]. **Otrzymane wyniki umożliwiły ustalenie korelacji między uzyskiem flotacyjnym a wzrostem stężenia stosowanych surfaktantów i kątem zwilżania powierzchni kulek szklanych wodą. Wzrost stopnia hydrofobowości powierzchni kulek szklanych odpowiadał wzrostowi efektywności flotacji oraz aglomeracji kulek szklanych z użyciem n-heptanu.** Aglomeracja olejowa i flotacja kulek szklanych modyfikowanych surfaktantem kationowym była następstwem zmiany hydrofobowości powierzchni w wyniku adsorpcji surfaktantu.

Badając warunki fizykochemiczne procesu aglomeracji prowadzono bezpośredni pomiar siły adhezji kropli cieczy wiążącej do powierzchni cząstki ciała stałego modyfikowanego surfaktantem. W celu realizacji tych badań wykonano pomiary za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM. Mierzono siłę oddziaływania między cząstkami dolomitu, których powierzchnię modyfikowano oleinianem sodu, a kroplą emulsji nafty i DDA [H9]. **Wykazano, że ze wzrostem stężenia surfaktantu w emulsji rosła siła adhezji osiągając wartość 14,3 nN przy stężeniu DDA odpowiadającemu w warunkach aglomeracji 16 mg/g c.s. Przy takim stężeniu emulgatora uzysk oraz wymiar aglomeratów były największe.** Powyżej wartości krytycznej stężenia DDA (16 mg/g) siła adhezji, uzysk oraz średnica aglomeratów malały. Gdy stężenie DDA wynosiło 21 mg/g, powstawała pasta dolomitu. **Na podstawie badań napięcia międzyfazowego w układzie nafta-roztwór mieszaniny DDA i SOL wykazano, że napięcie międzyfazowe przy stężeniu DDA większym niż stężenie 16 mg/g w układzie aglomeracyjnym, było bardzo małe, co wiązało się z utratą wytrzymałości aglomeratów w wyniku zmniejszenia siły mostków olejowych [H9].**

Zastosowanie surfaktantu jonowego do modyfikacji powierzchni cząstek ciała stałego zmienia nie tylko ich energię powierzchniową, ale również wpływa na wielkość ładunku powierzchniowego. Dodatkowo, cząsteczki surfaktantu pozostające w roztworze adsorbują się na granicy faz woda-olej. W konsekwencji modyfikacji ulega powierzchnia fazy apolarnej rozdrobnionej w wodzie i następuje zmiana ładunku kropli. **W celu sprawdzenia wpływu obecności surfaktantu na proces aglomeracji olejowej poprzez zmianę właściwości elektrokinetycznych, zarówno cząstek ciała stałego, jak i kropeł emulsji w procesie aglomeracji olejowej, przeprowadzono badania pomiaru potencjału dzeta dla cząstek wybranych ciał stałych i kropeł cieczy wiążącej w obecności surfaktantów kationowych i anionowych.**

Analiza wyników pomiarów potencjału dzeta wskazywała, że po adsorpcji surfaktantu kationowego zmniejszała się ujemna wartość potencjału dzeta kulek szklanych [H4]. Po adsorpcji surfaktantu anionowego na powierzchni tych kulek stwierdzono nieznaczny wzrost ujemnej wartości potencjału dzeta [H3]. Jednak taki stopień adsorpcji anionowego surfaktantu nie był wystarczający do skutecznej modyfikacji powierzchni i jej hydrofobizacji. W konsekwencji kulki szklane nie ulegały ani aglomeracji olejowej ani flotacji.

Emulsje n-heptanu w roztworach surfaktantów jonowych (CTAB, DDA, SDS, SOL) przygotowywano za pomocą ultradźwięków i określano potencjał dzeta kropeł w funkcji stężenia surfaktantu. Ładunek kropeł n-heptanu w wodzie był ujemny (-46,8 mV). Obecność CTAB powodowała zmianę potencjału kropli oleju na dodatni, który wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu kationowego rósł. Zmiana stężenia CTAB w zakresie od 1 do 1000 ppm powodowała zmianę potencjału dzeta z wartości +2,7 do +104,5 mV. W przypadku użycia roztworu zawierającego 1 ppm DDA, ujemna wartość potencjału kropeł n-heptanu zmalała do wartości -10 mV a następnie rosła osiągając wartość +88,8 mV [H4]. Natomiast dodatek surfaktantu anionowego powodował zwiększenie ujemnej wartości potencjału dzeta do wartości -90 lub -97 mV, odpowiednio w przypadku zastosowania SDS lub SOL [H3]. Z kolei wartość potencjału dzeta niemodyfikowanych kulek szklanych wynosiła -12,2 mV a po adsorpcji CTAB i DDA na ich powierzchni nieznacznie zmalała, odpowiednio do

wartości $-4,6$ mV oraz $-9,3$ mV, przy 10 mg surfaktantu na gram ciała stałego [H4]. Modyfikacja powierzchni kulek szklanych surfaktantem anionowym również nie spowodowała znaczącej zmiany potencjału; osiągnął on wartość $-17,8$ oraz $-16,1$ mV odpowiednio dla SDS i SOL [H3].

Na podstawie pomiarów potencjału dzeta oraz wystąpienia aglomeracji olejowej kulek szklanych modyfikowanych surfaktantem kationowym, wykazano że oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy ujemnie naładowaną powierzchnią kulek szklanych a dodatnio naładowanymi kroplami n-heptanu stanowiło istotny warunek aglomeracji. **Oddziaływanie elektrostatyczne było czynnikiem wspomagającym oddziaływania hydrofobowe między olejem a warstwą surfaktantu zaadsorbowaną na powierzchni ciała stałego [H3, H4].**

Wykazano, że w pełni uzasadnione jest oddzielne przygotowywanie emulsji cieczy wiążącej z surfaktantem jonowym oraz zawiesiny z surfaktantem o przeciwnym ładunku, ponieważ w ten sposób uzyskano największą różnicę wartości potencjału dzeta cząstek i kropeł oleju. W efekcie zachodzi efektywniejsze elektrostatyczne przyciąganie kropeł do przeciwnie naładowanej powierzchni ciała stałego, a tym samym łatwiej zachodzi proces aglomeracji olejowej.

W celu potwierdzenia istotnego wpływu oddziaływań elektrostatycznych na proces aglomeracji olejowej wynikającego ze sposobu przygotowania emulsji cieczy wiążącej oraz zawiesiny, przeprowadzono badania aglomeracji olejowej łupka miedzionośnego. Badano wpływ stężenia surfaktantu i jego dodania do zawiesiny lub emulsji na wymiar aglomeratów [H16]. Potencjał dzeta łupka miedzionośnego w wodzie i w danym zakresie pH był ujemny. Badania w obecności SDS wykazały, że surfaktant anionowy powodował wzrost ujemnej wartości potencjału dzeta łupka [H16]. W przypadku zastosowania surfaktantu kationowego (DDA) potencjał dzeta zmienił się z ujemnego na dodatni, gdy stężenie DDA było większe niż 20 ppm. Na podstawie izoterm adsorpcji obu surfaktantów stwierdzono wzrost adsorpcji ze wzrostem stężenia, jednak surfaktant kationowy adsorbował się zdecydowanie lepiej niż anionowy [H16]. Potencjał dzeta kropeł nafty w wodzie dejonizowanej był ujemny i wynosił -47 mV. Gdy zwiększano stężenie surfaktantu anionowego (SDS) do wartości 500 ppm, wówczas ujemna wartość potencjału rosła aż do ok. -100 mV. Niewielka ilość surfaktantu kationowego spowodowała zmianę znaku potencjału dzeta kropeł nafty na dodatni i osiągnął on wartość ok. $+80$ mV, gdy stężenie DDA wynosiło 500 ppm [Polowczyk, 2016]. **Jeśli więc potencjał dzeta kropeł oleju ma wartość dodatnią, to potencjał dzeta cząstek ciała stałego powinien być ujemny (lub na odwrót), aby mógł zajść proces aglomeracji w wyniku oddziaływania elektrostatycznego.** Wpływ tego dodatkowego oddziaływania na proces aglomeracji powodował, że do przygotowania zawiesiny należało użyć mniejszej ilości surfaktantu, aby powstały aglomeraty o wymiarze większym niż 1 mm, w porównaniu z procesem, w którym nie zmieniano ładunku kropeł oleju w emulsji z dodatkiem surfaktantu o przeciwnym znaku. **Potwierdziły to również wyniki aglomeracji olejowej łupka, gdy surfaktant kationowy dodawano do emulsji a anionowy do zawiesiny i gdy różnica potencjałów kropeł oleju oraz cząstek mineralnych była największa [H16].**

Innymi przykładami potwierdzającymi powyższy wniosek są wyniki aglomeracji drobno zmielonej skały magnezytowej [H7], magnezytu i dolomitu [H9] oraz odpadów z procesu wzbogacania rudy niklowej [H11]. **Wykazano, że aglomeracja olejowa zawiesin**

wszystkich tych proszków mineralnych, przebiegała z większą wydajnością, gdy ładunek kropli nafty miał przeciwny znak w stosunku do ładunku cząstek ciała stałego.

Ważnym parametrem procesu aglomeracji olejowej jest również pH zawiesiny. Właściwości powierzchniowe cząstek mineralnych są ściśle powiązane z grupami powierzchniowymi, których ładunek skorelowany jest z kwasowością zawiesiny. Ponadto odczynniki modyfikujące powierzchnię mogą występować w różnych formach w zależności od pH roztworu. **Aby sprawdzić tą tezę w aspekcie efektywności procesu aglomeracji olejowej, przeprowadzono szereg badań.**

Badając wydajność procesu aglomeracji cząstek skały magnezytowej w obecności SOL, a także wyznaczając średnicę aglomeratów, stwierdzono, że oba te parametry wzrastają wraz ze wzrostem pH zawiesiny [H7]. Obniżanie pH zawiesin dolomitu i magnezytu powodowało spadek wydajności procesu aglomeracji i zmniejszenie średnicy aglomeratów. Gdy pH było mniejsze niż 6,5 wówczas proces aglomeracji nie zachodził [H9].

Zmiany pH wywołują zmiany w podwójnej warstwie elektrycznej otaczającej cząstki mineralne i krople oleju w roztworze wodnym. Miarą tych zmian jest wartość potencjału dzeta. Ustalono, że potencjał dzeta dolomitu osiągał wartość -70 mV a magnezytu -60 mV, gdy pH wzrasta z 7 do 12. Z kolei, potencjał dzeta kropeł emulsji nafty przygotowanej w roztworze DDA, rósł w kierunku coraz bardziej dodatnich wartości i wynosił +16 mV przy pH 7 a +70 mV przy pH 12. Zatem zachodził wzrost elektrostatycznego oddziaływania kropli cieczy mostkującej z powierzchnią cząstek ciała stałego oraz wzrost uzysku ze wzrostem pH co związane było z redukcją bariery energetycznej.

Jak wspomniano, skuteczność łączenia się kropeł emulsji z cząstkami ciała stałego oraz powstania aglomeratów wspomaga przyciąganie elektrostatyczne, lecz nie determinuje. Przykładowo, pomimo, że potencjał dzeta dolomitu w zawiesinie o pH 10 wynosił -10 do -45 mV (gdy stężenie SOL wzrastało) a kropeł emulsji nafty z DDA był dodatni, to nie obserwowano aglomeracji w takich warunkach. Dopiero dodatek SOL i przekroczenie jego stężenia wynoszącego 2,5 mg/g powodował aglomerację [H8]. Przy wyższym pH, w kontakcie z minerałami węglanowymi, SOL wytrąca się w postaci oleinianu magnezu i wapnia. Chemisorpcja tych związków powoduje wzrost hydrofobowości powierzchni minerałów węglanowych, umożliwiając kroplom oleju łączenie się z powierzchnią cząstek dolomitu. Wnioski te potwierdzają również wyniki innych badaczy [Duzyol i Ozkan 2010; Sadowski, 1995, Cebeci i Sönmez, 2004; Sayan, 2005]. Proces ten określa się mianem koagulacji hydrofobowej i ma on pozytywny wpływ na proces aglomeracji olejowej. Można go wywołać zanim wprowadzi się emulsję oleju do zawiesiny mineralnej. Jeśli surfaktant adsorbuje się głowami hydrofilowymi na powierzchni cząstki mineralnej, to jego część hydrofobowa skierowana jest w stronę roztworu. W takich warunkach koagulacja cząstek zawiesiny poddawanej intensywnemu mieszaniu zachodzi w wyniku oddziaływań hydrofobowych części cząsteczek surfaktantów ze sobą, czego skutkiem jest powstawanie agregatów. **Przeprowadzono szereg badań skuteczności procesu koagulacji hydrofobowej i jego wpływu na proces aglomeracji olejowej.**

Badania rozkładu wielkości zawiesin drobnych cząstek dolomitu [H8, H9] i magnezytu [H9] wykazały, że wraz ze wzrostem stężenia SOL, wzrastają wartości średnic

d10, d50 oraz d90. Świadczy to o tym, że na skutek adsorpcji oleinianu sodu zachodzi hydrofobowa koagulacja cząstek minerałów węglanowych. Zatem w pierwszym etapie procesu aglomeracji olejowej w wyniku dodania surfaktantu powstają agregaty w konsekwencji wstępnej koagulacji hydrofobowej. **Na tej podstawie wyróżniono dwa etapy w procesie aglomeracji olejowej: koagulację hydrofobową cząstek ciała stałego, a następnie ich aglomerację olejową w wyniku połączenia z kroplami oleju [H8].** Jednakże efekty te zależą od rodzaju aglomerowanego materiału i stosowanego surfaktantu. W przypadku materiału polimineralnego jakim jest łupka miedzionośny koagulacja hydrofobowa wywołana adsorpcją DDA powodowała destabilizację zawiesiny mineralnej [H16]. Natomiast dodatek SDS praktycznie nie zmieniał stanu zawiesiny, a przy dużym stężeniu tego surfaktantu wręcz zachodził wzrost stabilności zawiesiny [H16]. Wykazano, że gdy stężenie DDA wynosiło 250 i 500 ppm, wówczas obserwowany był wzrost udziału frakcji średniej wielkości (w zakresie 5-20 μm) oraz zmniejszenie udziału cząstek drobnych, co stwierdzono na podstawie analizy rozkładów wielkości cząstek po adsorpcji surfaktantów [Polowczyk, 2016b]. Duży wymiar fraktalny próbek świadczył o ich bardziej rozbudowanej strukturze i większej zwartości agregatów. Obrazy mikroskopowe potwierdzały powstanie agregatów łupka w wyniku koagulacji hydrofobowej zachodzącej przy dużym stężeniu DDA. W obecności SDS powstały agregaty mniej rozbudowane i mniej zwarte niż te powstałe w obecności DDA, co zgodne jest z wynikami obliczeń wartości wymiaru fraktalnego agregatów [Polowczyk, 2016b]. Obserwacje te potwierdzają również wyniki adsorpcji surfaktantów na powierzchni łupka oraz pomiary kąta zwilżania wodą pastylek utworzonych z modyfikowanych surfaktantem i wysuszonych cząstek łupka. Adsorpcja DDA na powierzchni łupka była znacznie większa niż SDS. Ze wzrostem stężenia DDA kąt zwilżania wzrósł z około 43° (bez surfaktantu) do ponad 90°, gdy stężenie DDA osiągnęło 500 ppm. W przypadku SDS kąt zwilżania malał do ok. 43° [H16]. Stąd obserwowany wzrost hydrofobowości łupka ze wzrostem stężenia DDA i koagulacja hydrofobowa jego cząstek a w następstwie niestabilność zawiesiny, czego nie obserwowano w obecności SDS.

Rozmiar agregatów cząstek ciała stałego, powstających w następstwie koagulacji hydrofobowej zachodzącej w wyniku adsorpcji na powierzchni ciała stałego odpowiednio dobranego surfaktantu, można zwiększyć stosując flokulanty. **Tezę tą potwierdzono przeprowadzając badania stabilności mieszanych układów surfaktant-flokułant.** W badaniach tych analizowano zachowanie się drobnych cząstek tlenku magnezu i cynku, których powierzchnię wcześniej zhydrofobizowano surfaktantem jonowym (SDS, SOL lub CTAB). Do zawiesin zawierających te ziarna mineralne o powierzchni zhydrofobizowanej dodawano polimery z serii Magnafloc: kationowy, anionowy lub niejonowy [H15]. Potencjał dzeta cząstek ZnO i MgO, w naturalnym pH zawiesiny, po adsorpcji surfaktantów, zmieniał zarówno znak, jak i wartość. Destabilizacja zawiesiny ZnO nastąpiła pod wpływem zastosowania kombinacji niejonowy surfaktant i polimer kationowy lub niejonowy. W przypadku MgO, najlepszą kombinacją okazało się połączenie surfaktantu anionowego lub kationowego z polimerem niejonowym [H15]. **Stwierdzono, że oddziaływanie surfaktant-polimer jest dodatkowym istotnym czynnikiem determinującym efektywność procesu agregacji cząstek ciała stałego.**

B. Dobór optymalnych wartości parametrów procesu aglomeracji

Prowadzenie procesu aglomeracji olejowej polegające na sprawdzeniu każdej kombinacji parametrów procesowych jest bardzo pracochłonne. **Bardziej efektywne jest zastosowanie metody planowania eksperymentu.**

W literaturze można znaleźć szereg metod lub technik umożliwiających dobór i optymalizację parametrów aglomeracji olejowej. Do tej pory nie zastosowano w tym celu centralnego planu kompozycyjnego (CCD).

W pracy [H1] wykorzystano centralny plan kompozycyjny w celu określenia wpływu poszczególnych parametrów wejściowych i ich kombinacji na proces aglomeracji oraz wyznaczenia optymalnych parametrów gwarantujących osiągnięcie zamierzonego efektu aglomeracyjnego.

W doświadczeniach stosowano talk, który jako materiał naturalnie hydrofobowy łatwo ulega procesowi aglomeracji olejowej. Jako ciecz wiążącą używano naftę. Do zawiesiny talku dodawano również chlorowoderek dodecyloaminy, aby umożliwić zdyspergowanie talku w wodzie przed dodaniem cieczy wiążącej. Jako parametry wejściowe wybrano: ilość surfaktantu w miligramach przypadającą na gram talku (oznaczaną dalej jako A), ilość cieczy wiążącej w gramach na gram talku (B), czas (C) oraz intensywność mieszania (D). Jako parametry wyjściowe (odpowiedź) badano medianę średnicy aglomeratów (d50) oraz szerokość rozkładu wielkości aglomeratów (PDI).

Wykazano, że największy wpływ na średnicę aglomeratów talku ma stężenie surfaktantu i intensywność mieszania a w mniejszym stopniu czas mieszania. Natomiast na szerokość rozkładu wielkości aglomeratów najistotniejszy wpływ ma ilość oleju oraz intensywność mieszania. Znaczący wpływ mają także mieszane oddziaływania między zmiennymi procesowymi, a w przypadku średnicy, są to nawet zależności trzeciego stopnia [H1].

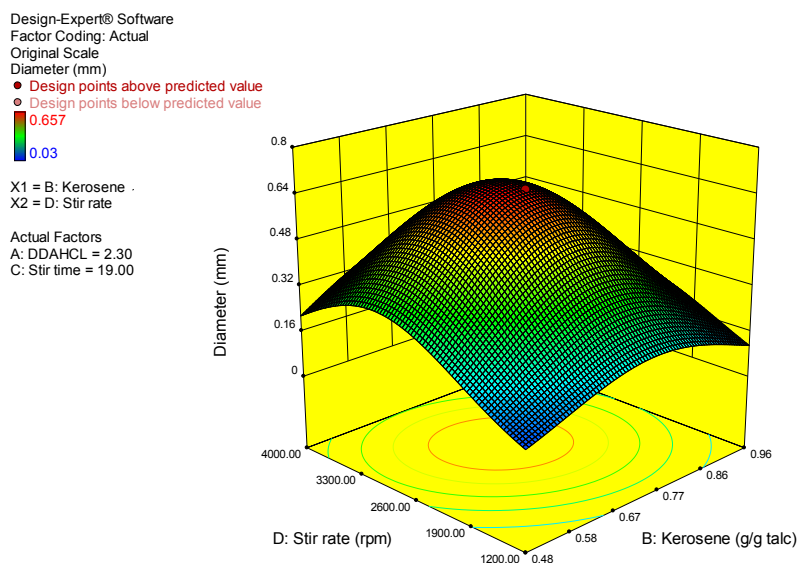
W trakcie analiz stwierdzono, że transformacje logarytmiczne odpowiedzi zapewniają lepszy opis modelu, niż niezmiennione odpowiedzi. Potwierdzają to wykresy Boxa-Coxa.

W przypadku d50 zredukowany model sześcienny okazał się lepszy niż kwadratowy i prawidłowo przewidywał odpowiedzi, co potwierdziły odpowiednie wykresy zależności przewidywanych i otrzymanych wartości log(d50). Znaczącymi wyrażeniami były: A, C, D, AB, AC, BC, BD, CD, A², B², C², D², A²D, AB² i A³. Biorąc pod uwagę główne efekty, określona na podstawie testu F kolejność istotności była następująca: ilość DDA > szybkość mieszania > czas mieszania. Gdy próg istotności podwyższymy z 0,05 do 0,01, parametr C oraz człony interakcji AB i AC stają się nieistotne.

Stwierdzono, że model kwadratowy zapewniał zadowalający opis danych eksperymentalnych w przypadku PDI. Znaczącymi członami były wyrażenia: B, D, BC, BD, CD oraz A², przy czym ilość nafty była bardziej znacząca niż szybkość mieszania. Dla podwyższonego z 0,05 do 0,01 progu istotności, człon interakcji CD staje się nieistotny.

Użyte oprogramowanie pozwala na wygenerowanie różnych wykresów ułatwiających interpretację otrzymanych wyników. Bierze się pod uwagę tylko te wykresy, które dotyczą statystycznie istotnych efektów. W publikacji zamieszczono m.in. wykresy powierzchniowe wpływu mieszanych interakcji zmiennych na otrzymane odpowiedzi. I tak na przykład,

wpływ oddziaływania BD, czyli ilości nafty i intensywności mieszania, na średnicę aglomeratów d50 przedstawiał się następująco (rys. 3):



Rys. 3. Przykładowy wykres zależności d50 od mieszanego wpływu ilości cieczy wiążącej i intensywności mieszania.

Założono, że optymalne warunki aglomeracji olejowej talku to minimalne ilości odczynników oraz jak najmniejsza intensywność mieszania i jak najkrótszy czas trwania procesu, aby uzyskać maksymalną wielkość aglomeratów o wąskim rozkładzie wielkości. Takie podejście odpowiada wymaganiom, jeśli chodzi o niskie koszty procesu i wielkości aglomeratów proszków [Pietsch, 2005]. W takim przypadku wymagany jest stosunkowo wąski rozkład wielkości aglomeratów. Z tego powodu niewymiarowy materiał (poniżej i powyżej przyjętego rozkładu) jest nie do zaakceptowania. **Znaleziono optymalne parametry wejściowe dla procesu aglomeracji olejowej talku, które są następujące:** 1,61 mg DDA i 0,48 g nafty na gram talku (optymalna dawka surfaktantu i cieczy wiążącej) oraz 1200 obr./min i 8 minut (optymalne parametry mieszania). Przewidywane dla takich parametrów wejściowych wartości d50 i PDI wynosiły odpowiednio 0,66 mm i 4,4.

C. Zastosowanie procesu aglomeracji

Jednym z zastosowań procesu aglomeracji jest separacja cząstek mineralnych na podstawie różnic ich właściwości powierzchniowych. **Aby sprawdzić możliwość wykorzystania procesu aglomeracji olejowej do selektywnego rozdzielania mieszaniny cząstek mineralnych, zrealizowano badania separacji magnezytu i kwarcu.** Wyniki badań zaprezentowano na kilku konferencjach w kraju i za granicą [K3, K5, K6].

W tym cyklu publikacji wykazano, że wydzielenie kwarcu ze skały magnezytowej możliwe jest poprzez zastosowanie dwóch surfaktantów – anionowego SOL w zawiesinie mineralnej oraz kationowego DDA w oddzielnie przygotowanej emulsji nafty [H7]. Przy małej ilości SOL procesowi aglomeracji ulegał głównie kwarc, co świadczyło o selektywnej adsorpcji oleinianu sodu na jego powierzchni. Powierzchnia ta ulegała aktywacji jonami wapnia i magnezu oraz produktami ich hydrolizy, które uwalniały się z minerałów

węglanowych w zawieszynie. SOL lepiej adsorbował się na tak zmodyfikowanej powierzchni kwarcu powodując jej hydrofobizację. Ze wzrostem stężenia oleinianu sodu w zawieszynie wzrastała wydajność procesu aglomeracji lecz pogarszała się selektywność procesu separacji [H7].

Na selektywność rozdziału kwarcu od magnezytu również wpływało pH zawiesiny mineralnej. Najlepsze warunki separacji występowały, gdy pH zawiesiny wynosiło 9,0. W materiale wyjściowym zawartość magnezytu wynosiła 55%, natomiast w aglomeratach tylko 8,5%. Im bardziej zasadowy był odczyn zawiesiny, tym większa była wydajność procesu aglomeracji (27,6% przy pH 8; 47,8% przy pH 12) jednakże malała selektywność rozdziału minerałów [H7]. **Na podstawie wyników tych badań stwierdzono, że aglomeracja olejowa może być stosowana jako metoda separacji drobnych cząstek różnych minerałów, przy zastosowaniu odpowiedniej mieszaniny surfaktantów. Takie rozwiązanie może być również alternatywą dla procesu flotacji.**

Proces aglomeracji można również wykorzystać do wytworzenia sorbentów z odpadowych ziaren mineralnych. **Przeprowadzono badania, których celem było określenie właściwości sorpcyjnych aglomeratów otrzymanych z materiałów takich jak popiół lotny powstający przy spalaniu węgla brunatnego [H14] czy odpady poflotacyjne z procesu przeróbki rudy miedzi [H12].**

Aglomeraty otrzymywano metodą aglomeracji olejowej. Jako ciecz wiążącą stosowano naftę [H12, H14], olej parafinowy oraz zużyty olej rzepakowy [H14]. Powierzchnię cząstek ciała stałego w zawieszynie wcześniej zmodyfikowano surfaktantem anionowym (SOL), natomiast surfaktant kationowy (DDA) stosowano jako emulgator cieczy wiążącej [H12]. **Otrzymane aglomeraty poddano procesowi karbonizacji w celu przekształcenia cząsteczek organicznych w depozyt węglowy oraz aktywacji alkalicznej, aby poprawić właściwości sorpcyjne tak otrzymanych adsorbentów [H12, H14].** Wielkość rozwinięcia powierzchni BET i pojemność adsorpcyjną otrzymanego materiału sorpcyjnego badano względem benzenu i metanolu [H12, H14] oraz pary wodnej [H12].

Karbonizacja aglomeratów powstałych z odpadów po flotacji rud miedzi spowodowała prawie dwukrotny wzrost (z 7,2 do 14 m²/g) powierzchni właściwej [H12]. W środowisku alkalicznym następował dalszy wzrost powierzchni właściwej aglomeratów do wartości 29,3 m²/g. Tak przygotowane aglomeraty skutecznie sorbowały metanol z mieszaniny z toluenem oraz benzen z mieszaniny z n-heptanem.

Dobrym materiałem sorpcyjnym okazały się również aglomeraty otrzymane z popiołu lotnego z naftą jako cieczą wiążącą [H14]. **Karbonizacja tych aglomeratów korzystnie wpłynęła na ich porowatość. Jednak dopiero obróbka hydrotermalna w warunkach alkalicznych spowodowała znaczący wzrost pojemności sorpcyjnej.** Przykładowo pojemność sorpcyjna aktywowanych aglomeratów z popiołu z pieca rusztowego wzrosła 3,5-krotnie i 5,5-krotnie odpowiednio dla metanolu i benzenu w porównaniu z pojemnością materiału wyjściowego. Wartość powierzchni właściwej tego sorbentu wynosiła 200 m²/g, co świadczyło o jego dobrej jakości. **Stwierdzono, że sorbenty z popiołu z pieca rusztowego są bardziej aktywne niż popioły z pieca fluidalnego.** Różnice w aktywności wynikały z różnicy pomiędzy składem chemicznym i mineralnym tych materiałów spowodowanej różnicami w technologii spalania węgla – popiół z pieca rusztowego zawierał 20-razy więcej

glinokrzemianów i krzemianów, takich jak mulit i kwarc. Minerale te podczas obróbki hydrotermicznej mogą przekształcać się w glinokrzemiany o strukturze zeolitów A, X, P, sodalitu oraz inne. Dobre właściwości sorpcyjne aglomeratów otrzymanych z popiołu z pieca rusztowego, względem benzenu, wskazały na istnienie w aglomeracie zeolitu typu X, względnie mieszaniny zeolitów typu X i A [H14].

Aglomeraty otrzymane z drobnoziarnistego materiału odpadowego można również wykorzystać jako sorbenty do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków wodnych. **Głównym celem badań było opracowanie aglomeratów popiołu lotnego jako taniego i efektywnego absorbentu jonów arsenu oraz boru.**

Badano zdolność usuwania jonów arsenu(III) z wodnego roztworu o stężeniu 100 ppm na aglomeratach utworzonych w procesie aglomeracji olejowej [H12]. **Stwierdzono, że największą zdolność usuwania arsenu(III) z roztworu wodnego (wynoszącą 99,8%) wykazywały skarbonizowane i zalkalizowane aglomeraty.** Efekt ten był wynikiem modyfikacji porowatej struktury adsorbentu w środowisku alkalicznym. Zmiana wartości pojemności sorpcyjnej wskazywała, że podczas alkalizacji nastąpiła transformacja glinokrzemianów w zeolit typu A [H12].

Badano również aglomeraty z popiołu lotnego otrzymane w granulatorze bębnowym [H5, H6, H10, H13]. Skład chemiczny materiałów tworzących popiół lotny pozwalał na zastosowanie wody jako cieczy wiążącej. Do popiołu ze spalania węgla kamiennego i brunatnego dodawano niewielką ilość cementu portlandzkiego, jako dodatkowego czynnika wiążącego i powodującego wzrost wytrzymałości aglomeratów [H13]. Powstałe aglomeraty poddawano konfekcjonowaniu w temperaturze pokojowej, w atmosferze nasyconej parą wodną, w celu uwodnienia składników cementowych i zajścia reakcji pucolanowych, zapewniających odpowiednie właściwości mechaniczne aglomeratom. W badaniach sorpcji stosowano roztwór wodny As(III) o stężeniu do 1000 ppm [H5, H10, H13] oraz boru o stężeniu 100 ppm [H6]. Badano kinetykę [H5, H6, H10, H13], statykę [H5, H6, H10, H13] i dynamikę [H6] procesu sorpcji. Wyznaczono również parametry termodynamiczne procesu [H5, H6].

W badaniach tych wykazano, że proces aglomeracji można zastosować do wytworzenia z materiałów odpadowych sorbentów bardzo efektywnych w usuwaniu zanieczyszczeń arsenem oraz borem, zarówno w procesie ciągłym jak i okresowym.

Na podstawie analizy wyników badań wykazano, że:

- maksimum adsorpcji boru na aglomeratach z popiołu lotnego wynosi 6,9 mg/g [H6] a arsenu 5,7 mg/g [H5] i 5,4 mg/g [H10], w zależności od pochodzenia popiołu lotnego,
- minimum adsorpcji boru występuje przy pH ok. 8,5 [H6]. W przypadku As(III) minimum adsorpcji występuje w okolicy pH 6,5 [H5]. Wartość pH roztworu zawierającego aglomeraty popiołu lotnego wynosi ok. 10,5, zatem środowisko to sprzyja usuwaniu tego zanieczyszczenia,
- najlepsze dopasowanie do wyników doświadczalnych adsorpcji w warunkach równowagowych dało zastosowanie modelu izotermy Langmuira w przypadku niezaglomerowanego materiału [H5] oraz Freundlicha w przypadku aglomeratów [H5, H6, H10, H13],

- endotermiczny charakter miała zarówno adsorpcja arsenu(III) jak i boru na popiele lotnym i jego aglomeratach [H5, H6],
- dane eksperymentalne dotyczące adsorpcji jonów arsenu i boru można opisać modelami kinetyki PSO [H5, H6, H10], PFO [H13] oraz Elovicha [H13],
- w początkowym stadium procesu, istotny wpływ na szybkość adsorpcji miała dyfuzja w porach [H6],
- dowiedziono, że adsorpcja boru na aglomeratach popiołu lotnego była nieodwracalna, to znaczy stężenie boru w wodzie użytej do wymywania w warunkach statycznych przez 72 h nie przekraczało 1 ppm [H6].

Aglomeraty otrzymane metodą granulacji zastosowano również jako wypełnienie w kolumnie adsorpcyjnej [H6, H10, H13], gdyż charakteryzują się znaczną wytrzymałością mechaniczną, potwierdzoną doświadczalnie [H5, H6, H10]. Wykazano, że dynamikę procesu na przykładzie usuwania boru w kolumnie wypełnionej aglomeratami popiołu lotnego dobrze opisywał model Thomasa oraz Yoona-Nelsona. Otrzymana pojemność kolumny wynosiła 0,89 mg/g dla stosunku adsorbent-roztwór 0,034 g/ml. Stała szybkości otrzymana z modelu Thomasa wynosiła 0,56 ml/min mg, zaś obliczona z modelu Yoona-Nelsona wynosiła 0,056 1/min [H6].

PODSUMOWANIE

Najważniejsze osiągnięcia uzyskane w wyniku przeprowadzonych przeze mnie badań to:

- Wskazanie, że w procesie aglomeracji olejowej istotny jest sposób wprowadzania cieczy mostkującej. Oddzielne przygotowanie emulsji oleju w roztworze surfaktantu gwarantuje odpowiednie rozdrobnienie cieczy apolarnej i jej dobrą dyspersję w zawiesinie.
- Wykazanie zalet stosowania czterech różnych sposobów wykorzystania surfaktantów w procesie aglomeracji olejowej: (1) stosując tylko jeden surfaktant w emulsji cieczy wiążącej, (2) stosując jeden surfaktant w zawiesinie cząstek mineralnych, (3) stosując mieszaninę surfaktantów w zawiesinie, (4) gdy surfaktant znajduje się i w emulsji cieczy wiążącej i w zawiesinie.
- Opracowanie nowego sposobu dyspergowania cieczy wiążącej, polegającym na emulgacji cieczy z dodatkiem surfaktantu jonowego o przeciwnym znaku niż użyty do modyfikacji powierzchni cząstek ciała stałego w zawiesinie.
- Wykazanie, że jednoczesne zastosowanie surfaktantu anionowego i kationowego daje efekt synergiczny, który umożliwia otrzymywanie aglomeratów o większej średnicy.
- Udowodnienie, że stosowanie kombinacji surfaktantu anionowego i kationowego dodawanych do zawiesiny i emulsji poprawia efektywność procesu aglomeracji, przy czym istotne jest, który surfaktant dodawany jest do zawiesiny, a który użyty do przygotowania emulsji z cieczą wiążącą, zatem przy wyborze należy kierować się właściwościami elektrokinetycznymi cząstek ciała stałego i kropli oleju.

- Wykazanie, że w pełni uzasadnione jest oddzielne przygotowywanie emulsji cieczy wiążącej z surfaktantem jonowym oraz zawiesiny z surfaktantem o przeciwnym ładunku, ponieważ w ten sposób uzyskuje się największą różnicę wartości potencjału dzeta cząstek i kropeł oleju. W efekcie zachodzi efektywniejsze elektrostatyczne przyciąganie kropeł do przeciwnie naładowanej powierzchni ciała stałego, a tym samym łatwiej zachodzi proces aglomeracji olejowej.
- Dowiedzenie, że zastosowanie surfaktantu zmniejsza ilość cieczy wiążącej niezbędnej do uzyskania zamierzonego efektu aglomeracyjnego.
- Wykazanie, że zbyt duże stężenie surfaktantu w zawieszynie powoduje obniżenie napięcia międzyfazowego, co skutkuje zmniejszeniem wytrzymałości aglomeratów wskutek osłabienia mostków cieczy wiążącej.
- Określenie stosunku „dobrego” i „złego” rozpuszczalnika w procesie aglomeracji kwasu acetylosalicylowego; wyznaczenie minimalnego czasu przed dodaniem cieczy wiążącej koniecznego do pełnej rekrytalizacji; określenie wielkości porcji dodawanej cieczy wiążącej.
- Wykazanie, że wprowadzenie do zawiesiny cząstek o większych wymiarach, do optymalnej wartości udziału tych cząstek, powoduje wzrost uzysku aglomeracyjnego oraz zwiększenie mediany średnicy aglomeratów. Powyżej tej wartości powstają aglomeraty o coraz mniejszej wytrzymałości. Natomiast przekroczenie granicznej wartości powoduje, że aglomeracja nie zachodzi.
- Powiązanie efektu aglomeracji z wielkością kropeł cieczy mostkującej oraz stężeniem surfaktantu użytego jako emulgatora. Bez emulgatora lub przy jego małym stężeniu, aglomeracja nie zachodzi, gdyż krople cieczy wiążącej są zbyt duże. Ze wzrostem stężenia surfaktantu następuje wzrost uzysku oraz średnicy aglomeratów. Po przekroczeniu granicznego stężenia surfaktantu, średnica kropeł znowu rośnie a średnica aglomeratów maleje.
- Powiązanie energii powierzchniowej i kąta zwilżania cząstek ciała stałego z efektem aglomeracji (dolomit i kulki szklane) oraz flotacji (kulki szklane). Wzrost stopnia hydrofobowości powierzchni kulek szklanych odpowiadał wzrostowi efektywności flotacji oraz aglomeracji kulek szklanych z użyciem n-heptanu.
- Powiązanie siły adhezji cząstek dolomitu i kropeł emulsji cieczy wiążącej ze stężeniem surfaktantu oraz z efektem aglomeracji. Ze wzrostem stężenia surfaktantu w emulsji, do pewnej wartości granicznej, rosła siła adhezji osiągając wartość maksymalną. Przy stężeniu emulgatora do tej wartości również wzrastał uzysk oraz wymiar aglomeratów.
- Wykazanie, że oddziaływanie elektrostatyczne było czynnikiem wspomagającym oddziaływanie hydrofobowe między olejem a warstwą surfaktantu zaadsorbowaną na powierzchni ciała stałego. Lepsze efekty aglomeracji osiąga się, jeśli proces jest dodatkowo wspomagany elektrostatycznym przyciąganiem kropeł oleju i cząstek ciała stałego.

- Wykazanie, że w układzie, gdzie mamy do czynienia z surfaktantem modyfikującym hydrofilową powierzchnię mineralną, proces aglomeracji olejowej jest poprzedzony koagulacją hydrofobową cząstek mineralnych, po czym zachodzi olejowa aglomeracja agregatów. Można zatem proces aglomeracji olejowej podzielić na dwa etapy: koagulację cząstek w agregaty, a następnie ich aglomeracja olejowa, jako wynik przyczepiania się kropeł oleju do agregatów.
- Określenie wpływu poszczególnych parametrów wejściowych i ich kombinacji na proces aglomeracji olejowej talku oraz wyznaczenie optymalnych parametrów z wykorzystaniem centralnego planu kompozycyjnego.
- Wykazanie, że największy wpływ na średnicę (d_{50}) aglomeratów talku ma stężenie surfaktantu oraz intensywność i czas mieszania. Natomiast na szerokość rozkładu wielkości aglomeratów (PDI) najistotniejszy wpływ ma ilość oleju i intensywność mieszania.
- Wykazanie, że aglomeracja olejowa może być alternatywną metodą, na przykład dla procesu flotacji, w celu selektywnego rozdzielenia kwarcu od minerałów węglanowych. Użycie mieszaniny surfaktantów w odpowiednio dobranych stężeniach w zawiesinie oraz w emulsji cieczy wiążącej pozwala na otrzymanie produktu o wysokiej zawartości kwarcu.
- Wykazanie, że aglomeracja sferyczna materiału odpadowego, jakim są odpady poflotacyjne oraz popiół lotny, z naftą jako cieczą wiążącą, poprawiła zdolności sorpcyjne tych materiałów. Dodatkowo, karbonizacja tych aglomeratów korzystnie wpłynęła na ich porowatość, powodując wzrost adsorpcji metanolu i benzenu. Dalsza obróbka hydrotermalna w warunkach alkalicznych spowodowała znaczący wzrost pojemności sorpcyjnej.
- Wykazanie, że największą pojemność sorpcyjną względem arsenu(III) miały skarbonizowane i zakalizowane aglomeraty odpadów po flotacji rudy miedzi.
- Wykazanie, że sorbenty otrzymane z popiołu lotnego pochodzące z pieca rusztowego są bardziej aktywne niż z pieca fluidalnego. Różnice te wynikają z różnego składu chemicznego i mineralnego będącego następstwem różnic w technologii spalania. Dobre właściwości sorpcyjne próbki popiołu z pieca rusztowego względem benzenu wyjaśniono powstaniem podczas obróbki hydrotermalnej, zeolitu typu X lub mieszaniny zeolitów typu X i A.
- Wykazanie, że aglomeraty popiołu lotnego, niezależnie od pochodzenia i techniki spalania oraz odsiarczania, są dobrym adsorbentem przy usuwaniu arsenu(III) oraz boru z roztworu wodnego. Dodatkowo, materiał zaglomerowany był łatwy w użyciu i wytrzymały mechanicznie, co umożliwiło wykorzystanie go w procesie usuwania zanieczyszczenia w kolumnie.

Referaty konferencyjne nie ujęte w cyklu a wymienione w opisie dzieła i dotyczące zagadnienia aglomeracji olejowej:

[K1] Sadowski, Z., **Polowczyk, I.**, The use of flocculants and surfactants in tailings agglomeration as a pastefill. Oil Pollution: Prevention, Characterization, Clean Technology. W: Proceedings of 3rd international conference, Gdańsk, September 8-11, 2002. Vol. 2, Ed. Jan Hupka. Gdańsk: Chemical Faculty Gdańsk University of Technology, 2002, s. 58-64.

[K2] Sadowski, Z., Polowczyk, I., Jażdżyk, E., Szubert, A., Wpływ oddziaływania polimer-surfaktant na sferyczną aglomerację, XLI Seminarium Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, Szklarska Poręba, 1-3 września 2004. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 38 (2004), 351-358.

[K3] Sadowski, Z., **Polowczyk, I.**, 2004. Selective spherical agglomeration of magnesite solid waste. W: Challenges and opportunities in mineral processing. Proceedings of the Xth International Mineral Processing Symposium, Cesme-Izmir, Turkey, 5-7 October 2004, Ed. Ali Akar [i in.]. Izmir: Uc Adim Matbaa-Reklam, 2004, s.629-634.

[K4] **Polowczyk, I.**, Sadowski, Z., Jażdżyk, E., Szubert, A., 2005. Role of polymers and surfactants in the spherical agglomeration of mineral products. W: Surfactants and dispersed systems in theory and practice. SURUZ 2005. Scientific conference, Polanica Zdrój, May 31 - June 4, 2005, Sci. ed. K. A. Wilk. Wrocław: EDU Agencja Public Relations, 2005, s.645-649.

[K5] Bastrzyk, A., **Polowczyk, I.**, Sadowski, Z., 2007. Selective oil agglomeration of quartz particles from magnesite solid waste at the presence of surfactants mixtures. W: Surfactants and dispersed systems in theory and practice. SURUZ 2007. International scientific conference, Książ Castle, May 22-24, 2007, ed. Kazimiera Anna Wilk. Wrocław, Palmapress, 2007, s. 489-492.

[K6] Bastrzyk, A., **Polowczyk, I.**, Sadowski, Z., 2008. Application of oil agglomeration to quartz particles separation from magnesite tailings in the presence of surfactants mixtures. W: Proceedings of XXIV International Mineral Processing Congress, IMPC 2008, Beijing, China, 24-28 September 2008, ed. by Wang Dian Duo, s. 4350-4355.

[K7] **Polowczyk, I.**, Sadowski, Z., Drąg, E., Bastrzyk, A., 2008. Preparation of mineral-carbon adsorbents from flotation tailings using the spherical agglomeration technique. W: Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications. X Ukrainian-Polish Symposium. Proceedings, Lviv-Uzliissia, September 26-30, 2006. Pt. 2. Lviv, s. 31-34.

[K8] **Polowczyk, I.**, Bastrzyk, A., Sadowski, Z., 2008. Effect of polymer addition on spherical oil agglomeration of the mineral suspension. W: Proceedings of the 11th International Mineral Processing Symposium, Belek-Antalya, Turkey, 21-23 October 2008, ed. by Gulhan Ozbayoglu, s. 435-441.

Literatura:

Aslan, N., Unal, I., Optimization of some parameters on agglomeration performance of Zonguldak bituminous coal by oil agglomeration. *Fuel* 88 (2009) 490-496.

Aslan, N., Unal, I., Multi-response optimization of oil agglomeration with multiple performance characteristics. *Fuel Pro. Technol.* 92 (2011) 1157-1163.

Aslan, N., Use of the grey analysis to determine optimal oil agglomeration with multiple performance characteristics. *Fuel* 109 (2013) 373-378.

Aślanowicz, M., Gluba, T., Kochański, B., Strobin, W., Aglomeracja pyłów odpadowych powstających w odlewni. *Przegląd Odlewnictwa* 2 (1986) 79-82.

Azami, M., Bahram, M., Nouri, S., Central composite design for the optimization of removal of the azo dye, Methyl Red, from waste water using Fenton reaction. *Curr. Chem. Lett.* 2 (2013) 57-68.

- Azami, M., Bahram, M., Nouri, S., Naseri, A., Central composite design for the optimization of removal of the azo dye, methyl orange, from waste water using Fenton reaction. *J. Serb. Chem. Soc.* 77 (2012) 235-246.
- Binks, B.P., Horozov, T.S., Colloidal particles at interfaces: an introduction. in: Colloidal particles at liquid interfaces, Binks B.P., Horozov T.S. (eds.), Cambridge University Press, Cambridge, 2006, 1-76.
- Blandini, A.F., Mangin, D., Rivoire, A., Klein, J.P., Bossoutrot, J.M., Agglomeration in suspension of salicylic acid fine particles: influence of some process parameters on kinetics and agglomerate final size. *Powder Technol.* 130 (2003) 36-323.
- Blaschke Z., Oil agglomeration and selective flocculation of coal slurries. In: *New trends in coal preparation technologies and equipment*, W.S. Blaschke (ed.), Proceedings of 12th International Coal Preparation Congress, Cracow, Poland, May 23-27, 1994, 483-492.
- Box, G.E.P., Behnken, D.W., Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics* 2 (1960) 455-475.
- Box, G.E.P., Wilson, K.B., On the experimental attainment of optimum conditions. *J. Roy. Statist. Soc. Ser. B* 13 (1951) 1-45.
- Capes, C.E., Agglomeration in liquid media, Chapter 8 w: *Particle size enlargement* (vol. 1), 1980, 161-176.
- Cebeci, Y., Sönmez, I., A study on the relationship between critical surface tension of wetting and oil agglomeration recovery of calcite. *J. Colloid Interface Sci.* 273 (2004) 300-305.
- Cebeci, Y., Sönmez, I., Application of the Box-Wilson experimental design method for the spherical oil agglomeration of coal. *Fuel* 85 (2006) 289-297.
- Chary, G.H.V.C., Dastidar, M.G., Optimization of experimental conditions for recovery of coking coal fines by oil agglomeration technique. *Fuel* 89 (2010) 2317-2322.
- Clint, J.H., Adhesion and components of solid surface energies. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 6 (2001) 28-33.
- Debrincat, D.P., Solnordal, C.B., Van Deventer, J.S.J., Influence of particle properties on the size of agglomerated metallurgical powders. *Int. J. Miner. Process.* 87 (2008) 17-21.
- Demirel, M., Kayan, B., Application of response surface methodology and central composite design for the optimization of textile dye degradation by wet air oxidation. *Int. J. Ind. Chem.* 3 (2012) 1-10.
- Drzymala, J., Podstawy Mineralurgii, wyd. II zmienione, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław 2009, 460-495.
- Drzymala, J., Markuszewski, R., Wheelock, T.D., Influence of air on oil agglomeration of carbonaceous solids in aqueous suspension. *Int. J. Miner. Process.* 18 (1986a) 277-286.
- Drzymala, J., Markuszewski, R., Wheelock, T.D., Selective oil agglomeration of graphite in the presence of pyrite. *Int. J. Coal Prep. Util.* 3:2 (1986b) 89-98
- Drzymala, J., Markuszewski, R., Wheelock T.D., Agglomeration with heptan of coal and other materials in aqueous suspensions. *Minerals Eng.* 1 (1988) 351-358.
- Duzyol, S., Ozkan, A., Role of hydrophobicity and surface tension on shear flocculation and oil agglomeration of magnesite. *Sep. Pur. Technol.* 72 (2010) 7-12.
- Fendri, I., Khannous, L., Gharsallah, N., Gdoura, R., Optimization of coagulation-flocculation process for printing ink industrial wastewater treatment using response surface methodology. *Afr. J. Biotechnol.* 12 (2013) 4819-4826.
- Gluba, T., Obraniak, A., Badania warunków granulacji piasków szklarskich. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 30(1) (1986) 157-165.
- Gluba, T., Granulacja bębnowa surowców drobnodziarnistych o różnych składach ziarnowych. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej nr 1116, Rozprawy Naukowe z. 423, *Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej*, Łódź, 2012.

- Gryglewicz, G., Grabas, K., Lorenc-Grabowska, E., P reparation and characterization of spherical activated carbons from oil agglomerated bituminous coals for removing organic impurities from water. *Carbon* 40 (2002) 2403-2411.
- Heim, A., Gluba, T., Kochański, T., Granulacja drobnoziarnistych odpadów przemysłu metalurgicznego. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 29(1) (1995) 135-143.
- Heim, A., Zagadnienia procesowo-aparaturowe aglomeracji. W: Materiały VII Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej: Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska, ed. T. Piecuch, Ustronie Morskie, Wyd. Uczeln. Politechniki Koszalińskiej, 2005, 1-22.
- Hosseini, S.H., Forssberg, E., Physicochemical studies of smithsonite flotation using mixed anionic/cationic collector. *Miner. Eng.* 20 (2007) 621-624.
- House, C.I., Veal, C.J., Spherical agglomeration in minerals processing. In: Colloid and surface engineering: application in the process industries, Williams R.A. (ed.), Butterworth-Heinemann, 1992, 188-212.
- House, C.I., Veal, C.J., Selective recovery o chalcopyrite by spherical agglomeration. *Miner. Eng.* 2(2) (1989) 171-184.
- Huang, A.Y.; Berg, J.C., Gelation of liquid bridges in spherical agglomeration. *Colloids Surf. A* 215 (2003) 241-252.
- Ignasiak, L., Szymocha, K., Pawlak, W., Kramer, J., Engineering development of selective agglomeration technology. In: *New trends in coal preparation technologies and equipment*, W.S. Blaschke (ed.), vol. 2, Preprints of the 12th International Coal Preparation Congress, Cracow, Poland, May 23-27, 1994, 809-816.
- Jańczewski, D., Różycki, C., Synoradzki, L., Projektowanie procesów technologicznych. Matematyczne metody planowania eksperymentów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2010.
- Johansen, A., Schæfer, T., Effects of interactions between powder particle size and binder viscosity on agglomerate growth mechanisms in a high shear mixer. *Eur. J. Pharm. Sci.* 12 (2001) 297-309.
- Kawashima, Y., Hanada, T., Takeuchi, H., Takenaka, Y.N.H., Lin, S.Y., Spherical agglomeration of calcium carbonate dispersed in aqueous medium containing sodium oleate. *Powder Technol.* 46 (1986) 61-66.
- Kelsall, G.H., Pitt, J.J., Spherical agglomeration of fine wolframite ((Fe, Mn)WO₄) mineral particles. *Chem. Eng. Sci.* 1987, 42 (4) 679-688.
- Klimpel, R.R., The Industrial Practice of Sulfide Mineral Collectors, w: Reagents in Mineral Technology, eds. Somasundaran and Moudgil, Marcel Dekker, New York 1988, 663-682.
- Kumar, S., Chary, G.H.V.C., Dastidar, M.G., Optimization studies on coal–oil agglomeration using Taguchi (L16) experimental design. *Fuel* 141 (2015) 9-16.
- Kume, G., Gallotti, M., Nunes, G., Review on Anionic/Cationic Surfactant Mixtures. *J. Surfact. Deterg.* 11 (2008) 1-11.
- Laskowski, J.S, Oil assisted fine particle processing. In: Colloid Chemistry in Mineral Processing, Laskowski, J.S., Ralston, J. (eds.), Elsevier, New York, 1992, 361-394.
- Laskowski J.S., Yu, Z., Oil agglomeration and its effect on beneficiation and filtration of low-rank/oxidized coals. *Int. J. Miner. Process.* 58 (2000) 237-252.
- Liu, J., Wen, D., Liu, M., Lv, M., Response surface methodology for optimization of copper leaching from a low-grade flotation middling. *Miner. Metall. Process.* 28 (2011) 139-145.
- Majid, A., Argue, S., Remediation of heavy metal contaminated solid wastes using agglomeration techniques, *Minerals Eng.*, 14(11) (2001) 1513-1525.
- Mehrotra, V.P., Sastry, K.V.S., Morey, B.W., Review of oil agglomeration technique for processing of fine coals. *Int. J. Miner. Process.* 11 (1983) 175-201.
- Montgomery, D.C., Design and Analysis of Experiments, 1st ed. John Wiley, New York, 2001.

- Mykhaýlyk, T.A., Evans, S.D., Fernyhough, C.M., Hamley, I.W., Henderson, J.R., Surface energy of ethylene-co-1-butene copolymers determined by contact angle methods, *J. Colloid Interface Sci.* 260 (2003) 234-239.
- Newitt, D.M, Conway-Jones, J.M., A Contribution to the Theory and Practice of Granulation. *Trans. Instn. Chem. Engrs.* 36 (1958) 422-442.
- Oney, O., Tanriverdi, M., Optimization and modeling of fine coal beneficiation by Knelson concentrator using Central Composite Design (CCD). *J. Ore Dressing* 14 (2012) 11-18.
- Ozkan, A., Aydogan, S., Yekeler, M., Critical surface tension for oil agglomeration. *Int. J. Miner. Process.* 76 (2005) 83-91.
- Perrot, G.S.J, Kinney, S.P., The use of oil in cleaning coal. *Chem. Metallurg. Eng.* 25(5) (1921) 182-188.
- Pietsch, W., Agglomeration processes. Phenomena, technologies, equipment. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- Pietsch, W., Agglomeration in Industry. Occurrence and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- Plackett, R.L., Burman, J.P., The design of optimum multifactorial experiments. *Biometrika* 33 (1946) 305-325.
- Polowczyk, I., 2016. Aglomeracja olejowa łupka miedzionośnego w obecności nafty i surfaktantów. W: Kowalczyk, P.B., Drzymała, J. (Eds.). Łupek Miedzionośny II. WGGG PWr, Wrocław, s. 74-80.
- Polowczyk, I., 2016a. Stabilność zawiesiny łupka miedzionośnego. W: Kowalczyk, P.B., Drzymała, J. (Ed.). Łupek Miedzionośny II. WGGG PWr, Wrocław, s. 38-43.
- Polowczyk, I., 2016b. Koagulacja hydrofobowa łupka miedzionośnego. W: Kowalczyk, P.B., Drzymała, J. (Ed.). Łupek Miedzionośny II. WGGG PWr, Wrocław, s. 50-57.
- Ramyadevi, D., Subathira, A., Saravanan, S., Central composite design application for optimization of aqueous two-phase extraction of protein from shrimp waste. *J. Chem. Pharm. Res.* 4 (2012) 2087-2095.
- Rosen, M.J., Hua, X.Y., Synergism in binary mixtures of surfactants: II. Some experimental data. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 59 (1982) 582-585.
- Rossetti, D., Simons, S.J.R., A microscale investigation of liquid bridges in the spherical agglomeration process. *Powder Technol.* 130 (2003) 49-55.
- Rumph, H., Particle adhesion, some fundamentals of the selective agglomeration of fine coal, Chapter 7, w: *Agglomeration 77*, K.V.S. Sastry (Ed.), AIME, N.Y., 1977, 97-129.
- Sadowski, Z., The spherical oil agglomeration of barite suspensions in the presence of surfactant and cosurfactant. *Colloid Surf. A* 80 (1993a) 147-152.
- Sadowski, Z. The influence of sodium oleate adsorption on the behaviour of calcite suspension. *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993b) 305-312.
- Sadowski, Z., Selective spherical agglomeration of fine salt-type mineral particles in aqueous solution. *Colloids Surf. A* 96 (1995) 277-285.
- Sayan, P., Effect of sodium oleate on the agglomeration of calcium carbonate. *Cryst. Res. Technol.* 40 (2005) 226-232.
- Schubert, H., Tensile Strength and Capillary Pressure of Moist Agglomerates, Chapter 9, w: *Agglomeration 77*, K.V.S. Sastry (Ed.), AIME, N.Y., 1977, 144-155.
- Siebold, A., Walliser, A., Nardin, M., Oppliger, M., Schultz, J., Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particles surface. *J. Colloid Interface Sci.* 186 (1997) 60-70.
- Snyder, B.A., Berg, J.C., Deinking toner-printed paper by selective agglomeration, *Pulp Paper Can.*, 97 (1996) 38.
- Sobczyk, L., Kisza, A., *Chemia koloidów dla przyrodników*, PWN, Warszawa 1981, s. 511-568.

- Sönmez, I., Cebeci, Y., A study on the spherical oil agglomeration of barite suspensions. *Int. J. Miner. Process.* 71 (2003a) 219-232.
- Sönmez, I., Cebeci, Y., Fundamental aspects of spherical oil agglomeration of calcite. *Colloids Surf. A* 225 (2003b) 111-118.
- Stumm, W., Chemistry of the Solid-Water Interface, J.Wiley & Sons, Inc., New York 1992, s. 243-247.
- Subero-Couroyer, C., Mangin, D., Rivoire, A., Blandin, A.F., Klein, J.P., Agglomeration in suspension of salicylic acid fine particles: Analysis of the wetting period and effect of the binder injection mode on the final agglomerate size. *Powder Technol.* 161 (2006) 98-109.
- Szczypta, J., Neczaj-Hruzewicz, J., Monies, A., Janusz, W., Sprycha, R., Sferyczna aglomeracja sflokulowanych odpadów po flotacji siarki. *Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalni* 9 (1975) 51-58.
- Szymocha, K., Aglomeracja sferyczna węgla, *Prace Naukowe Instytutu Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław 1989, 14-32.
- Szymocha, K., Pawlak, W., Kramer, J., *Clean soil-process-principles and development*, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology REWAS'99, San Sebastian, Proceedings, vol. 3, 1999, 2509-2518.
- Wójcik, W., Al Taweel, A.M., Beneficiation of coal fines by aggregative flotation. *Powder Technol.* 40 (1984) 179-185.
- Wu, W., Baseline studies of the clay minerals society source clay: colloid and surface phenomena. *Clays Clay Miner.* 49 (2001) 446-452.
- Yang, G.C.C., Drzymała, J., Aquaolephilicity and aquaoleophobicity of solid surfaces. *Colloids Surf. A* 17 (1986) 313-315.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Podczas realizacji doktoratu, pt. „Sedymentacja poldispersyjnych zawiesin mineralnych”, zajmowałam się zagadnieniem **stabilności zawiesin mineralnych**. Po uzyskaniu stopnia doktora zainteresowałam się zagadnieniem aglomeracji olejowej cząstek mineralnych, który został moim głównym tematem badań. Jako zagadnienie poboczne kontynuowałam badania zawiesin mineralnych pod różnymi aspektami ich stabilizacji oraz destabilizacji w obecności polimerów i surfaktantów. Efektem tych badań był szereg publikacji, referatów konferencyjnych oraz innych prac [E27, R26, R28, F1, F2]. W badaniach stosowałam różne techniki określania stabilności cząstek oraz wymiaru agregatów – flokuł i koagul, m.in. za pomocą Turbiscanu (Formulaction). Urządzenie to umożliwia ocenę zmian w dyspersji zachodzących w czasie poprzez skanowanie próbki światłem diody [E4, E5, E6, R4, R12, R13, R19, R20]. Rozkład wielkości cząstek oraz rozmiar agregatów oceniałam metodą dyfrakcji laserowej za pomocą aparatu Mastersizer 2000 (Malvern). Na tej podstawie wyznaczałam między innymi wymiar fraktalny powstających agregatów łupka miedzionośnego [E4, E5,] oraz węgla wapnia [K9].

Bezpośrednio po doktoracie interesowałam się również **procesem flotacji**. W celce Hallimonda badałam zdolność do flotacji rozdrobionych cząstek tworzyw sztucznych po modyfikacji ich powierzchni surfaktantami i biosurfaktantami. Celem badań była ocena wpływu modyfikacji na właściwości powierzchniowe i zdolność do separacji tych tworzyw [E24, R23]. W sferze moich zainteresowań badawczych w zakresie flotacji były m.in. minerały węglanowe [E12, E23, R25], węgiel [R10], a także modyfikowany surfaktantem węgiel wapnia [E13]. W ostatnich latach do tej listy dołączyłam również łupek miedzionośny i zagadnienia jego flotacji w obecności kolektorów i spieniaczy [E2].

Moje badania związane z charakterystyką **właściwości powierzchniowych** cząstek ciała stałego dotyczyły również oceny zwilżalności ich powierzchni. Stosując metodę TLW (*thin-layer wicking method*), zwaną także metodą „podsąkania”, poddawałam penetracji wybranymi cieczami cienkie warstwy utworzone z cząstek badanego materiału. Wyniki przesuwania się granicy zwilżenia złoza, otrzymane z zastosowaniem szeregu cieczy referencyjnych, umożliwiały wyznaczenie kąta zwilżania oraz wyliczenie swobodnej energii powierzchniowej. Metodę tą stosowałam w badaniach właściwości powierzchni plastików po modyfikacji surfaktantami oraz bisurfaktantami [E24, R23]. Inną metodą (*capillary rising method*), polegającą na określeniu masy cieczy penetrującej złoza cząstek ciała stałego umieszczonego w kapilarze, również z wykorzystaniem kilku cieczy referencyjnych, wyznaczałam swobodną energię powierzchniową węgla wapnia modyfikowanego surfaktantem kationowym (DDA) [E13, K12] oraz złoza kulek szklanych o powierzchni pokrytej polietylenoiminą [K16] oraz nanocząstkami cynku [K15].

W badaniach stabilności i trwałości dyspersji ciał stałych i emulsji istotną rolę odgrywa **potencjał elektrokinetyczny dzeta**. Informacja, jaki potencjał przy danym pH oraz w obecności elektrolitu, czy też związków modyfikujących właściwości powierzchniowe, posiadają cząstki ciała stałego w wodzie, jest kluczowa dla stabilności układu oraz zdolności do adsorpcji cząsteczek adsorbentu. Badania w tym kierunku zaowocowały licznymi pracami oraz referatami konferencyjnymi [A12, E1, E12, E13, E24, E28, R23, R29].

Jako wykonawca w projekcie zamawianym (PBZ-KBN-111/T09/2004), którego tematem była „Utylizacja odpadów przemysłu mineralnego z zastosowaniem metod biotechnologicznych oraz stworzenie banku mikroorganizmów potencjalnie użytecznych w biometalurgii”, realizowanym w latach 2005-2008, zajmowałam się problemem **zagospodarowania odpadów mineralnych** i ich powtórnego wykorzystania. W efekcie współpracy uczestniczących grup badawczych powstał szereg referatów konferencyjnych [R7, R8, R9, R14, R20].

Usuwanie zanieczyszczeń z roztworów wodnych, głównie jonów metali ciężkich, to kolejny temat, którym zajmowałam się po obronie doktoratu. Wyniki badań nad wykorzystaniem popiołu lotnego do usuwania jonów arsenu ze ścieków oraz roztworów wodnych arsenu zostały opublikowane w monografii, artykułach oraz zaprezentowane na konferencjach krajowych i zagranicznych [A5, E3, E15, E19, R2, R3, R6]. Usuwaniu chromu na sorbentach otrzymanych ze zużytej ziemi bielącej poświęcony jest artykuł [A1], wyniki zostały również przedstawione na międzynarodowej konferencji [K6]. Obszerny przegląd sorbentów z materiałów odpadowych oraz mechanizmu usuwania arsenu i chromu został opublikowany w monografii pt.: „Innovative Materials and Methods for Water Treatment: Solutions for Arsenic and Chromium Removal” [E8, E9], a dotyczący adsorpcji boru na minerałach, glinach i glebie – w monografii pt.: „Boron Separation Processes” [E11].

Udział w międzynarodowym programie badawczym NATO-CLG (ESP EAP CLG 983277) pt. „Removal of traces amounts of endocrine disruptors from water by nanostructured polymeric materials” (2008-2010), zapoczątkował moje zainteresowanie **wykorzystaniem żywic jonowymiennych w usuwaniu zanieczyszczeń z wody**. Związane z międzynarodowym projektem badawczym CHILTURPOL 2 (FP7-PEOPLE-2010-IRSES – Europe and Chile unite for clean water – the Chilean and European environmental scientists investigated how best to remove arsenic and chromium from water supplies - Innovative materials and methods for water treatment – CORDIS) i dwoma dwumiesięcznymi stażami odbytymi w latach 2013-2014 w University of Concepcion, Center for the Research of Advanced Polymers (Chile) są badania wykorzystania żywic jonowymiennych do usuwania jonów chromu, molibdenu i wanadu zaowocowały trzema publikacjami z listy JCR [A3, A4, A6].

Uczestniczyłam również w badaniach związanych z zagadnieniem **transportu cząstek koloidalnych** i rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń jonami metali ciężkich w mineralnym złożu porowatym, co zaowocowało kilkoma publikacjami i referatami konferencyjnymi [E20, E22, R11].

Efektem udziału w badaniach **biolugowania** odpadów po flotacji rudy miedzi oraz łupka miedzionośnego jest publikacja [E29] oraz dwa referaty konferencyjne [R21, R24].

Zagadnienia aglomeracji olejowej skierowały moje zainteresowania w stronę bezpośredniego **badania wytrzymałości mostków cieczowych**, które powstają pomiędzy cząstkami ciała stałego. Mogą to być zarówno mostki wodne lub olejowe między cząstkami ciała stałego w powietrzu oraz mostki oleju między cząstkami umieszczonymi w wodzie. W latach 2011-2014 realizowałam projekt Opus - 2011/01/B/ST8/02928 pt. ”Badania trwałości mostków cieczowych w układzie trójfazowym olej-woda-ciało stałe” jako

kierownik projektu [J1]. Wyniki badań zostały zaprezentowane na kilku międzynarodowych konferencjach [K11, K12, K13, K14, K15, K16, K19, K20]. Część wyników została opublikowana w czasopiśmie z bazy JCR [A10].

Od kilku lat prowadzę także badania nad **syntezą węglanu wapnia**. Geneza moich zainteresowań wywodzi się z udziału jako wykonawca w grantie badawczym NCN (N N204 2901 34), pt.: „Określenie mechanizmów stabilizacji suspensji mineralnych jako rdzeni nano- oraz mikrokapsulek do selektywnego dostarczania reagentów”, co zaowocowało m.in. publikacją artykułu w PPMP, dotyczącego syntezy węglanu wapnia w obecności płynu pohodowlanego [A14]. Dalsze badania nad syntezą węglanu wapnia dotyczyły głównie określeniu wpływu na jego morfologię i właściwości powierzchniowe rozpuszczalnych w wodzie polimerów, takich jak kopolimery blokowe PEO-PPO-PEO, PEG, polietylenoimina, [A9, A11, E14, K17] oraz białka, takie jak albumina i lizozym [A7, K24]. W innym projekcie, POIG 01.01.02-02-002/08 NanoMat, wykorzystałam swoje wcześniejsze doświadczenia z syntezą węglanu wapnia w obecności bioproduktów. Badania te dotyczyły opracowania nośników leków. Efektem prac nad wpływem surfaktantów i polimerów na morfologię węglanu wapnia był udzielony patent [C1].

Zagadnienie **wykorzystania bioproduktów**, jako zamienników związków syntetycznych w syntezie cząstek nieorganicznych było kolejnym tematem, w którego realizację zaangażowałam się. Produkty metabolizmu mikroorganizmów (płyny pohodowlane) były wykorzystywane m.in. w syntezie nanocząstek. Efektem tych badań są referaty konferencyjne [K28, K36] oraz publikacje [A15, A16]. Uczestniczyłam również w badaniach wykorzystania płynów pohodowlanych oraz oczyszczonych biosurfaktantów, takich jak ramnolipidy czy surfaktyny, jako medium syntezy węglanu wapnia [A14, K1, K2, K3, K34]. Uczestniczę również jako wykonawca w projekcie finansowanym przez NCN, którego tematem jest badanie wpływu biosurfaktantów w procesie powstawania mikro- i nanostruktur węglanu wapnia. Bioprodukty wykorzystywałam również jako związki wpływające na stabilność zawiesin mineralnych [E12, E28, R13, R28] oraz rozdrobnionej celulozy [E30, R19, R26].

Zaangażowałam się również w europejski program MATERA ERA-NET MATERIALS, FP6-COORDINATION, COOR-1.1– w ramach multilateralnej współpracy, realizowany przez Politechnikę Wrocławską w kooperacji z Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Kraków - Polska, Cancer Research at the Norwegian Radium Hospital (CRNRH), SINTEF – Norwegia oraz Hebrew University of Jerusalem – Izrael - Wielofunkcyjne układy nanocząstek i kapsulek dla zastosowań biomedycznych – CORDIS/NCBiR - 2006-2008, w którym zajmowałam się **syntezą i badaniami właściwości nanocząstek srebra**. Zajmowałam się również badaniami właściwości powierzchni cząstek ciał stałych, których powierzchnia była modyfikowana nanocząstkami srebra [A10, K11].

W 2012 roku Politechnika Wroclawska udzieliła wyłącznej i bezterminowej licencji na **metodę wytwarzanie nanocząstek srebra** wg zgłoszenia patentowego, którego jestem współtwórcą (P 395979 [C2]). W tym samym roku Politechnika Wroclawska udzieliła licencji na **metodę wytwarzania nanocząstek złota** wg zgłoszenia patentowego, którego również jestem współtwórcą (P 395976 [C3]).

Realizowałam również badania nad **syntezą nanocząstek tlenku cynku, tlenku tytanu, tlenku cyny**, jako jeden z wykonawców grantu NCN (N N515 5366 38). Efektem tych badań były trzy zgłoszenia patentowe [C4, C5, C6].

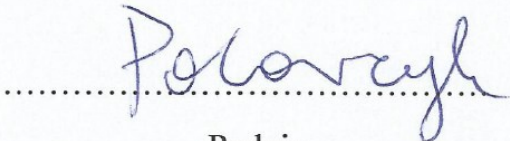
Z kolei udział w badaniach **syntezy krzemionki rozmiarów nanometrycznych** w układzie mikroemulsyjnym oraz badania jej właściwości zaowocowały publikacją [E10].

W latach 2015-2017 uczestniczyłam w projekcie badawczym [B2] w ramach Programu Badań Stosowanych AgNASIL PBS3/B1/10/2015 zatytułowanym „**Opracowanie receptur uszczelniaczy akrylowych i silikonowych o podwyższonej odporności na korozję mikrobiologiczną opartych o wodne i niewodne nanodispersyjne srebra**” finansowanym z NCBiR. Projekt był realizowany we współpracy z firmą Selena Labs Sp. z o.o., firmą TK Nano oraz z Uniwersytetem Przyrodniczym we Wrocławiu. W ramach prac badawczo-wdrożeniowych udało się po raz pierwszy skutecznie wprowadzić do uszczelnacza silikonowego nanocząstki srebra otrzymane w układzie niewodnym.

W okresie od 01.10.2015 r. do 31.03.2017 r. realizowałam grant finansowany z Urzędu Miasta Wrocławia, o który wystąpiłam razem z firmą Selena Labs [B2]. W ramach Miejskiego Programu Wsparcia Współpracy Szkolnictwa Wyższego i Nauki oraz Sektora Aktywności Gospodarczej „Mozart IV” wspólny projekt został zakwalifikowany do finansowania na rok, a następnie przedłużony o pół roku. Program stanowił wsparcie finansowe dla partnerstw utworzonych przez naukowców i firmy działające we Wrocławiu. Jego celem było doprowadzenie do powstania nowych produktów, usług oraz innych rozwiązań mających pozytywny wpływ na lokalny rynek pracy. 18-miesięczny projekt nosił tytuł: „**Badanie wpływu dodatków aktywnych powierzchniowo na stabilność i właściwości układów koloidalnych stosowanych w produktach chemii budowlanej**”. Przedmiotem badań była szczegółowa charakterystyka produktów wytwarzanych w Grupie Selena. W wyniku współpracy powstały receptury nowych, ekologicznych wodnych dyspersji asfaltowych (w miejsce rozpuszczalnikowych), które nie były dotąd produkowane przez producenta. Wdrożone produkty noszą nazwę handlową Evomer. Otrzymane wyniki badań są własnością firmy i nie mogą być publikowane.

Zagadnienia **ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz** interesowały mnie już w trakcie studiów magisterskich. Tematem mojej pracy magisterskiej był „Pomiar wielkości kropeł w kolumnie ekstrakcyjnej z posuwisto-zwrotnym ruchem pólki sitowych”. Do tematu ekstrakcji powracałam w trakcie wspólnych prac z kolegami z Zakładu Inżynierii Chemicznej. W efekcie powstało kilka publikacji oraz referatów konferencyjnych [E26, R16, R18]. Zaangażowana byłam również w projekt wykorzystania **cieczy jonowych** jako ekstrahentów [E16, E18, E21, E25, R17, K23].

Wrocław, 8 marca 2018



Podpis