

Kraków, 18.10.2022 r.

dr hab. Jan Zawala, prof. IKiFP PAN  
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera  
Polskiej Akademii Nauk  
e-mail: [jan.zawala@ikifp.edu.pl](mailto:jan.zawala@ikifp.edu.pl)  
tel.: 12 6395103

## RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Mateusza Kruszelnickiego

pt. ***“Wpływ właściwości powierzchniowych ciała stałego na stabilność układów trójfazowych w procesie flotacji”***

*Promotor: dr hab. inż. Izabela Polowczyk, prof. uczelni*

*Kopromotor: prof. dr hab. inż. Przemysław B. Kowalczyk*

Tematyka ocenianej pracy doktorskiej obejmuje zagadnienia związane z podstawowymi zjawiskami leżącymi o podstaw fizykochemicznego procesu separacyjnego, jakim jest proces flotacji. Wykorzystywany na bardzo szeroką skalę proces flotacji stanowi istotne ogniwo w procesie wzbogacania rud mineralnych, oczyszczania ścieków, recyklingu tworzyw sztucznych, przeróbki makulatury (tzw. de-inking) oraz procesów biotechnologicznych (np. flotacja białek). Elementarnym aktem tego procesu jest zderzenie pojedynczego pęcherzyka gazu i cząstki ciała stałego, które powinno skutkować szybkim i trwałym połączeniem tych dwóch obiektów. Pomimo że zjawisko to wydaje się proste, na kinetykę połączenia, tj. utworzenia kontaktu trójfazowego ciecz/gaz/ciało stałe, wpływa jednak bardzo wiele czynników związanych, tylko w ujęciu fizykochemicznym, z właściwościami wszystkich faz będących w kontakcie. Pomimo wieloletnich badań, nie udało się w pełni określić i skorelować wszystkich parametrów decydujących o przebiegu tego zjawiska. Praca doktorska wpisuje się w trend ważnych badań podstawowych, mających na celu uzupełnienie istniejącego stanu wiedzy o tym istotnym zagadnieniu, skupiając się przede wszystkim na badaniu stabilności ciekłej warstwy, oddzielającej pęcherzyk od powierzchni stałej w tzw. warunkach dynamicznych oraz jej korelacji z rzeczywistym procesem flotacyjnym.

Oceniana rozprawa sporządzona została w klasycznej formie opracowania naukowego, podzielonego na część literaturową i eksperymentalną. Rozpoczyna się spisem treści, wykazem używanych symboli i krótkim wprowadzeniem, w którym przedstawiono motywację oraz cel podjęcia badań. Po najbardziej obszernych, głównych rozdziałach pracy (tj. części teoretycznej i części eksperymentalnej) przedstawiono jej streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz literatury cytowanej oraz spis dorobku naukowego Doktoranta, obejmujący zarówno publikacje w czasopiśmie z list ministerialnych, rozdziały w monografiach, publikacje w materiałach konferencyjnych, prezentacje na konferencjach naukowych z podziałem na komunikaty ustne i postery jak i udział w realizacjach projektów i staży badawczych.

Część literaturowa (teoretyczna) liczy 53 strony i podzielona jest na 16 rozdziałów i podrozdziałów, w których Autor przedstawia podstawowe informacje dotyczące procesu flotacji, opis fizykochemicznych właściwości ciał stałych, zjawisk towarzyszących interakcji pęcherzyka gazu i cząstki ciała stałego, specyficznych oddziaływań między powierzchniami międzyfazowymi o różnym

stopniu hydrofobowości oraz makroskopowych efektów będących ich konsekwencją. Całość tej części pracy napisana jest w bardzo klarowny sposób i jest logicznie skonstruowana. Autor przytaczając istniejący stan wiedzy, dokonuje jednocześnie jego interpretacji, skupiając się na dyskusji bezpośrednio związanej z rozpatrywanym problemem badawczym. Pozwala to czytelnikowi na przyswojenie podstawowych zagadnień związanych z fizykochemią procesu flotacji i czynnikami wpływającymi na wydajność tego procesu. Doktorant w tej części pracy umiejętnie porusza się nie tylko w obszarze dobrze ugruntowanej wiedzy zaczerpniętej z 241 cytowanych w pracy pozycji literaturowych (zarówno najnowszych jak i klasycznych publikacji i monografii), ale umiejętnie poddaje krytycznej analizie tezy i wnioski w nich zawarte. Przykładem takiego podejścia, które moim zdaniem zasługuje na szczególne wyróżnienie i posiada wysoką wartość naukową, są dwa ostatnie rozdziały wstępu teoretycznego recenzowanej pracy doktorskiej (rozdz. 1.8 i 1.9, strony 42-53), w których Doktorant krytycznie analizuje prezentowane mechanizmy rozrywania cienkich warstw cieczy (tzw. cienkich filmów ciekłych), przytaczając przy tym najważniejsze odkrycia ostatnich 60 lat, które przyczyniły się do ugruntowania teorii wiążących stabilność ciekłych filmów ze stopniem hydrofobowości, specyficznymi oddziaływaniami pomiędzy powierzchnią ciecz/gaz i ciecz/ciało stałe oraz krytyczną wartością kąta zwilżania, punktując jednocześnie wciąż istniejące braki w istniejącym stanie wiedzy (zwłaszcza dotyczące istotności różnych sił oddziaływań specyficznych w zależności od kąta zwilżania). Swoboda poruszania się w tematyce prezentowana przez Doktoranta w tych rozdziałach dowodzi, w mojej opinii, o jego szerokiej wiedzy i umiejętności interpretacji wyników złożonych badań naukowych, które często nie wynikają bezpośrednio z przesłania autorów publikacji, a które Doktorant był w stanie zauważyć i dogłębnie przedyskutować, biorąc pod uwagę zagadnienia poruszane w pracy badawczej, będącej postawą jego pracy doktorskiej.

Część eksperymentalna (część II) rozpoczyna się od strony 54 bardzo krótkim streszczeniem zakresu i rodzaju prowadzonych badań eksperymentalnych. Dowiadujemy się z niego, że Doktorant zdecydował się na realizację badań w czystych, z punktu widzenia fizykochemii granic faz, układach, tj. takich, które pozbawione są obecności substancji powierzchniowo-aktywnych. Zmienianymi parametrami były tylko zwilżalność powierzchni ciała stałego (szkła), którą modyfikowano, wykorzystując proces estryfikacji oraz dobór odpowiednich warunków pH, zapewniających różne konfiguracje ładunków na graniach faz ciecz/gaz i ciecz/ciało stałe, indukujących elektrostatyczne siły odpychające pomiędzy jednoimiennie (dodatnio lub ujemnie) naładowanymi powierzchniami ciekłego filmu lub siły przyciągające dla powierzchni obdarzonych ładunkiem przeciwnym. Na podstawie zebranych danych Doktorant wykonał również obliczenia teoretycznej energii oddziaływań, postępując się równaniami opracowanymi w ramach rozszerzonej teorii DLVO, biorąc pod uwagę wartości wyznaczonych potencjałów dzeta obu powierzchni międzyfazowych tworzących cienki film ciekły.

W kolejnych rozdziałach opisane są (i) materiały do badań, przy opisie których przedstawiono porównanie składu chemicznego używanych w badaniach płytek i mikrosfer szklanych (szkło sodowo-wapniowe), rozkład wielkości mikrosfer jak również użyte w badaniach odczynniki chemiczne oraz (ii) metodyka badań, obejmująca proces przygotowania powierzchni szkła do procedury modyfikacji stopnia hydrofobowości, proces estryfikacji, badania mające na celu charakterystykę zmodyfikowanych powierzchni (zarówno pod względem chemicznych jak i topograficznym), procedury związane z analizą zwilżalności przygotowanych materiałów, pomiarem energii powierzchniowej i wyznaczeniem potencjału dzeta, a także metodologia pomiaru kinetyki tworzenia kontaktu trójfazowego przez pęcherzyk uderzający w powierzchnię płytek szklanych i flotacja mikrosfer o korespondujących z płytkami właściwościach powierzchniowych, która prowadzona była w wielopęcherzykowej rurce Hallimonda.

Podrozdział części II zatytułowany „Wyniki badań i dyskusja” rozpoczyna się przedstawieniem wyników bardzo szczegółowych badań dotyczących analizy składu chemicznego niemodyfikowanej i modyfikowanej powierzchni płytek szklanych, które pokazują wprost, że opracowany i zoptymalizowany proces estryfikacji, prowadzony w celu zmiany stopnia hydrofobowości powierzchni stałej, zakończył się sukcesem (świadczy o tym wzrost zawartości węgla oraz udziału wiązań C-C/C-H w warstwie powierzchniowej). Ponadto Doktorant udowadnia, dyskutując wynik analizy AFM, że zastosowana przez niego metoda modyfikacji zwilżalności powierzchni szkła nie wpłynęła na jej szorstkość (chropowatość), a obserwowane zmiany występują tylko na poziomie nanoskopowym, tj. nieistotnym z punktu widzenia prowadzonych badań nad dynamiką tworzenia się kontaktu trójfazowego w skali makro. Szczególną uwagę zwraca fakt, że opracowana przez Doktoranta procedura modyfikacji stopnia hydrofobowości powierzchni, obejmująca nie tylko wykorzystanie alkoholi alifatycznych (n-alkanoli) o różnej długości łańcucha węglowego, ale także zoptymalizowany czas trwania procesu estryfikacji, zaowocowała możliwością zmiany kąta zwilżania zarówno w szerokim zakresie wartości ( $24^\circ - 94^\circ$ ) jak i ze znakomitą rozdzielczością (średnio  $\pm 5.5^\circ$ ) co jest, w mojej opinii, doskonałym wynikiem. Dodatkowo Doktorant wykazał, że opracowana metoda modyfikacji stopnia hydrofobowości nie prowadzi do istotnych zmian ładunku powierzchni ciała stałego, co jest bardzo ważne w kontekście badań prowadzących do osiągnięcia zamierzonych przez Doktoranta celów badawczych. Uwagę zwraca także w tym fragmencie bardzo właściwa, krytyczna analiza wyników zmian udziału poszczególnych składowych energii powierzchniowej na skutek modyfikacji hydrofobowości próbek. Należy podkreślić, że tak szczegółowa analiza była możliwa dzięki ogromnej ilości pracy, którą Doktorant musiał wykonać, mierząc kąty zwilżania wszystkich przygotowanych płytek szklanych, używając 3 rodzajów cieczy wzorcowych, dokonując obliczeń oraz analizując i porównując ze sobą uzyskane wyniki. Dzięki tym zabiegom możliwe było określenie nie tylko wartości pracy adhezji dla badanych próbek, ale zdefiniowanie tzw. współczynnika hydrofobowości powierzchni ( $H_f$ ), który użyty został do analizy uzyskanych danych eksperymentalnych.

Opisane w tej części pracy wyniki systematycznych badań właściwości powierzchni stałych są jedynie wstępem do zasadniczych eksperymentów, mających na celu bezpośrednio określenie wpływu stopnia hydrofobowości przygotowanych powierzchni szkła o różnym ładunku powierzchniowym na stabilność filmów ciekłych w warunkach dynamicznych. Doktorant zdecydował, że badania wykona w dwóch odmiennych z punktu widzenia warunków hydrodynamicznych układach: (i) modelowym, w którym zarówno prawdopodobieństwo zderzenia pęcherzyk-powierzchnia jak i prawdopodobieństwo, że nie dojdzie do rozpadu utworzonego połączenia wynosi 100% oraz (ii) zbliżonym do rzeczywistego, w którym te prawdopodobieństwa, w zależności od zadanych parametrów (szybkość mieszania, wielkość przepływu gazu, stopień dyspersji pęcherzyków), mogą przybierać bardzo odmienne wartości. Celem takiego podejścia była próba korelacji wyników z obu eksperymentalnych układów, które ze względu na różne warunki z jednej strony pozwalają na zbadanie mechanizmu i kinetyki utworzenia kontaktu trójfazowego, z drugiej zaś pokazują konsekwencje tych zjawisk w układach dużo bardziej skomplikowanych i bliższych procesom prowadzonym w rzeczywistości na szerokiej skali przemysłowej. Systematyczne badania prowadzone w dwóch w/w układach pozwoliły na określenie nie tylko istotności odpychająco-przyciągających oddziaływań pomiędzy zbliżającymi się do siebie w warunkach dynamicznych powierzchniami międzyfazowymi w stabilności ciekłych filmów, ale także kluczowego znaczenia wartości ładunku powierzchniowego, którego istotność zmienia się z kątem zwilżania. Doktorant skwantyfikował ten efekt wyprowadzając równanie (równanie 2.2 na stronie 100), pozwalające obliczyć tzw. parametr wyciekania filmu, który jest miarą sił powierzchniowych działających na granicy pęcherzyk/roztwór/ ciało stałe. Wykazał ponadto, że ze względu na różnice w warunkach hydrodynamicznych panujących w obu wykorzystywanych układach

eksperymentalnych pojawiają się różnice w bezwzględnych wartościach parametrów opisujących układ (np. krytycznego kąta zwilżania), natomiast trend zmian wartości czasu utworzenia kontaktu trójfazowego w funkcji hydrofobowości powierzchni ciała stałego bardzo silnie koreluje z wartością uzysku flotacyjnego. Wyniki obliczeń DLVO przedstawione w ostatnim rozdziale części eksperymentalnej (rozdział 3.4) potwierdziły istotną rolę oddziaływań hydrofobowych w stabilności cienkich filmów ciekłych, pokazując jednocześnie, że odpychające oddziaływania elektrostatyczne tracą na znaczeniu, kiedy hydrofobowość powierzchni ciała stałego wzrasta.

Biorąc pod uwagę zakres prac eksperymentalnych oraz przebadanych parametrów i wariantów, należy stwierdzić, że praca doktorska zawiera szereg bardzo interesujących i ważnych wyników, zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i możliwości wykorzystania ich w praktyce, głównie jeśli chodzi o możliwość przewidywania odpowiedzi flotacyjnej oraz uzyskania szczegółowych informacji o mechanizmie pęknięcia cienkich filmów ciekłych na podstawie eksperymentów modelowych (a więc dużo prostszych do wykonania i tańszych, z uwagi na zaangażowanie mniejszej ilości wody, energii etc.). Ten aspekt pracy uważam za bardzo interesujący – udało się bowiem bezpośrednio potwierdzić, że postulowana w literaturze ścisła korelacja pomiędzy stabilnością ciekłego filmu, a wartością odysku flotacyjnego istnieje, natomiast czas przyłączenia pojedynczego pęcherzyka do płaskiej powierzchni stałej, mierzony w warunkach dynamicznych, może być użyty jako parametr skalujący odpowiedź flotacyjną, pomimo skrajnie różnych warunków hydrodynamicznych oraz relacji energetycznych (stosunek powierzchni ciała stałego oraz pęcherzyków gazowych). Doktorant, dzięki opracowaniu powtarzalnych procedur precyzyjnej kontroli stopnia hydrofobowości powierzchni ciała stałego i wnikliwej analizie wyników, udowodnił, że etap wyciekania i pęknięcia filmu jest kluczowy w procesie flotacji. Sformułowanie tych wniosków było możliwe dzięki umiejętnemu doborowi metod badawczych, który świadczy o wysokim poziomie umiejętności Doktoranta, zarówno merytorycznych jak i eksperymentatorskich.

Oprócz wyżej wymienionego aspektu, odznaczającego się wysoką wartością naukową, do pozostałych najważniejszych, oryginalnych osiągnięć uzyskanych w pracy zaliczam:

1. Opracowanie powtarzalnej metody modyfikacji stopnia hydrofobowości powierzchni, charakteryzującej się bardzo dobrą rozdzielczością zmiany kąta zwilżania (średnio  $\pm 5.5^\circ$ ).
2. Wykazanie, że czas tworzenia kontaktu trójfazowego maleje wraz ze wzrostem kąta zwilżania powierzchni szkła w sposób wykładniczy.
3. Wykazanie, że na kinetykę rozchodzenia się perymetru kontaktu trójfazowego na powierzchni ciała stałego w wodzie wpływ ma jedynie zwilżalność powierzchni, a nie jej ładunek.
4. Potwierdzenie istotnej korelacji pomiędzy czasem utworzenia kontaktu trójfazowego w układzie modelowym nie tylko z wartością uzysku flotacyjnego ale także z kinetyką procesu flotacji.
5. Określenie różnic w wartościach tzw. krytycznych kątów zwilżania dla układu modelowego oraz procesu flotacji.
6. Wyznaczenie współczynnika hydrofobowości powierzchni ( $H_f$ ) oraz parametru będącego miarą sił powierzchniowych w układzie trójfazowym (gaz/ciecz/ciało stałe).

Wypełniając obowiązek recenzenta poniżej przedstawiam błędy edytorskie, które udało mi się zauważyć podczas lektury pracy doktorskiej:

1. Strona 22, linia 5 od dołu – jest „hydroforowością”, powinno być hydrofobowością.
2. W kilku miejscach w tekście widać kilkukrotne spacje pomiędzy wyrazami (m. in. na stronie 11 lub 22).

3. W wielu miejscach (zwykle pod tabelami oraz rysunkami) brakuje rozpoczęcia zdania od nowego akapitu (m. in. na stronie 12 pod rys. 1.1, stronie 18 pod rys. 1.3, stronie 28 pod rysunkiem 1.5 lub stronie 63 pod tabelą 2.3)
4. Ostatnie zdanie paragrafu 2.3.2.1. napisano mniejszą czcionką.

Podczas analizy rozprawy nasunęło mi się również kilka uwag, wątpliwości i pytań:

1. Czy wiadomo, jaka była wielkość najdrobniejszej frakcji cząstek szklanych, wydzielonej metodą sedymentacyjno-dekantacyjną w procedurze zmierzającej do wyznaczenia potencjału dzeta?
2. Określenie *oddziaływania pęcherzyka z powierzchnią ciała stałego* pojawiające się kilkukrotnie w tekście (m. in. na stronie 13 w ostatnim zdaniu drugiego akapitu lub np. w tytule rozdziału 1.3), a dotyczące zderzeń pomiędzy powierzchniami międzyfazowymi jest nieprecyzyjne, mylące, ponieważ sugeruje, że Autor odnosi się do oddziaływań specyficznych (międzycząsteczkowych), nie do oddziaływań mechanicznych. Lepszym stwierdzeniem byłaby interakcja (którego zresztą Doktorant używa opisując układ pomiarowy w rozdziale 2.3.3.1.)
3. Szkoda, że nie zdecydowano się zweryfikować teoretycznie (porównując siłę wyporu z siłą kapilarną działającą na perymetrze otworu kapilary), czy promień generowanego pęcherzyka jest zgodny z przewidywaniami (z moich obliczeń wynika, że jest); pozwoliłoby to udowodnić, że używana w eksperymentach kapilara była hydrofilowa (a więc czysta), a pęcherzyk odrywał się od szklanej powierzchni, kiedy jego rozmiar osiągał równowagową wartość.
4. Wyrażenie *pomiar potencjału dzeta* również jest nieprecyzyjne. Parametru tego nie da się zmierzyć wprost - dokładniejszym stwierdzeniem byłoby *wyznaczenie potencjału dzeta*.
5. Na stronie 94 pod rys. 3.17 Doktorant napisał, że pęcherzyk przyspiesza do prędkości maksymalnej 25.8 cm/s. Jest to prawda, ale może rodzić pewne wątpliwości, ponieważ prędkość ta w czystej cieczy jest w rzeczywistości tzw. prędkością graniczną, która, gdy osiągnięta, nie zmienia się w czasie, z uwagi na istniejące wtedy w układzie tzw. warunki stacjonarne (równowago siły wyporu i oporu ośrodka ciągłego). O prędkości maksymalnej mówimy zwykle, rozpatrując tzw. profile prędkości pęcherzyka w roztworach substancji powierzchniowo-aktywnych (które związane są z kinetyką tworzenia dynamicznej warstwy adsorpcyjnej).
6. Prędkość unoszącego się pęcherzyka jest bardzo istotnym parametrem, który informuje o obecności lub braku zanieczyszczeń powierzchniowo-aktywnych w cieczy - dla danej wielkości poruszającego się obiektu płynnego prędkość terminalna osiąga maksymalną wartość, kiedy jego powierzchnia jest całkowicie ruchliwa. W pracy wykazano, że tzw. prędkość graniczna pęcherzyka wynosi 25.8 cm/s. Czy porównano ją z modelem teoretycznym, pozwalającym obliczyć prędkość pęcherzyka z całkowicie ruchliwą powierzchnią (np. ze stosunkowo nowym modelem teoretycznym opracowanym przez Manicę i in. [doi: 10.1039/c5sm03151f])? Pozwoliłoby to istotnie potwierdzić czystość badanego układu.
7. Na stronie 94 Doktorant stwierdza, że tuż przed uderzeniem w powierzchnię ciała stałego pęcherzyk zwalnia. Teoretycznie, dla rozpatrywanej wartości liczby Reynoldsa, taka sytuacja nie powinna mieć miejsca, ponieważ zjawiska inercyjne są charakterystyczne dla tzw. przepływów pełzających ( $Re \ll 1$ ). Czy, zdaniem Doktoranta, pozorny spadek prędkości nie może być konsekwencją samego algorytmu, który został użyty do analizy obrazów i może wynikać ze wzrostu stopienia deformacji pęcherzyka w pobliżu powierzchni stałej?
8. Na stronie 95 Doktorant pisze o energii kinetycznej pęcherzyka, która stopniowo rozprasza się z kolejnymi odbiciami od powierzchni, aż do jej całkowitego zaniku. W rzeczywistości pęcherzyk, jako obiekt wypełniony gazem o bardzo małej gęstości, ma praktycznie zaniedbywalną masę,

w porównaniu do masy otaczającej go cieczy, a więc jego energia kinetyczna jest również zaniedbywalna. W tym przypadku powinno mówić się raczej o energii kinetycznej związanej z ruchem pęcherzyka, ponieważ energia skumulowana jest w cieczy i jest konsekwencją jej ruchu, indukowanego przez ruch obiektu płynnego (stąd koncepcja tzw. masy dodanej).

Wymienione powyżej uwagi w żadnym stopniu nie obniżają jednak mojej pozytywnej oceny pracy, którą merytorycznie oceniam bardzo wysoko. Na taką ocenę składa się zarówno umiejętnie skonstruowany, świadczący o dojrzałości naukowej Doktoranta, plan badań i wybór odpowiednich metod eksperymentalnych, jak również uzyskanie wyników o potencjale aplikacyjnym, który powinien, moim zdaniem, być rozwijany i zweryfikowany dla układów zawierających związki powierzchniowo-aktywne. Moja wysoka ocena pracy poparta jest także analizą dorobku naukowego Doktoranta – oprócz pięciu artykułów opublikowanych w czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej jest on współautorem 4 rozdziałów w monografiach oraz 6 streszczeń w materiałach konferencyjnych. Na podkreślenie zasługuje fakt realizacji badań będących podstawą pracy doktorskiej w ramach projektu Preludium, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, którego Doktorant był kierownikiem.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona praca doktorska pt. *„Wpływ właściwości powierzchniowych ciała stałego na stabilność układów trójfazowych w procesie flotacji”* stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i jest bardzo dobrze zrealizowana od strony koncepcyjnej, eksperymentalnej i interpretacyjnej. Uważam, że Pan mgr inż. Mateusz Kruszelnicki udowodnił w niej, że posiada dużą wiedzę i odznacza się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, zarówno w zakresie planowania i prowadzenia doświadczeń, jak i interpretacji wyników złożonych badań. W mojej opinii rozprawa spełnia warunki określone w art. 13. Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.

Z tego względu wnioskuję do Wysockiej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Mateusza Kruszelnickiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

