



Recenzja Pracy Doktorskiej Pana mgr inż. Mateusza Kruszelnickiego

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

Promotor dr hab. inż. Izabela Polowczyk prof. PW
Kopromotor prof. dr hab. inż. Przemysław B. Kowalczyk

Selektywna separacja cząstek jest jednym z najważniejszych procesów technologicznych wykorzystywanych przemysłowo. Poza szeroko znanymi procesami wzbogacania minerałów flotacja stosowana jest jako metoda rozdziału w recyklingu sprzętu elektronicznego. Flotacja jest jedną z najważniejszych i najpopularniejszych selektywnych procesów separacji, w których znajdują się hydrofobowe cząstki selektywnie wychwytywane przez pęcherzyki powietrza w swoich zawiesinach o właściwościach hydrofilowych. Cząstki transportowane są z zawiesiny na powierzchnię za pomocą pęcherzyków gazów. Proces determinowany jest przez zjawiska międzyfazowe zachodzące pomiędzy ciałem stałym, cieczą i gazem. W związku z czym szeroko rozumiana chemia powierzchni odgrywa kluczową rolę w zrozumieniu i doskonaleniu technologii flotacji. Flotacja jest skomplikowanym procesem fizykochemicznym, na efektywność którego ma wpływ zwilżalność materiałów, a także kształt, rozmiar czy gęstość ciała stałego.

Rozprawa doktorska przygotowana została w najbardziej popularnej formie stosowanej w naukach przyrodniczych, czyli z podziałem na część literaturową i eksperymentalną. Rozprawa rozpoczyna się od spisu treści oraz wykazu stosowanych symboli, po czym następuje krótkie wprowadzenie w problematykę flotacji oraz opis celu pracy. Literaturowa część rozprawy podzielona została na 9 rozdziałów opisujących w zwięzły sposób literaturowe doniesienia dotyczące procesów fizykochemicznych, istotnych dla procesu flotacji. Druga część pracy to opis sposobu wykonywania badań eksperymentalnych. Najciekawsza część pracy czyli opis uzyskanych wyników zaczyna się



na str. 73/157. W dalszej części znajduje się podsumowanie uzyskanych wyników badań oraz propozycja kontynuacji badań z tej tematyki. Literatura naukowa wykorzystana podczas przygotowania rozprawy obejmuje 241 pozycji uporządkowanych w sposób alfabetyczny. Ostatnimi częściami pracy są streszczenia w języku polski i angielskim oraz wykaz aktywności naukowej doktoranta.

W części literaturowej autor podaje podstawowe informacje na temat flotacji, zwilżalności powierzchni, oddziaływań pomiędzy pęcherzykiem a cząstką oraz teorii DEVO. Informacje podane są w zwięzły sposób podając tylko dane bezpośrednio związane z wykonanym eksperymentem. Przegląd literaturowy wykonany został na podstawie prac z kilkudziesięciu ostatnich lat. Dominują w nim zaś prace z ostatniego dwudziestolecia. To pozwoliło doktorantowi znaleźć niewykorzystane jak dotąd pole badawcze. W rozdziałach dotyczących zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej brakuje krytycznej analizy, która pojawia się w rozdziałach 1.8 i 1.9. Pomimo tych niedociągnięć uznać należy, że część literaturowa pracy jest przemyślana i stanowi komplementarną całość i może służyć samodzielnie jako źródłowy materiał dla studentów.

W rozdziale 2.2 Rozprawy Doktorskiej opisane są materiały stosowane do badań: modelowe ciała stałe oraz chemikalia stosowane podczas przeprowadzania eksperymentów. Metodyki prowadzenia badań, jakie podczas wykonywania ekspertów stosował doktorant, zawarte zostały w rozdziale 2.3.. W przeprowadzonych eksperymentach parametrem zmiennym była zwilżalność ciała stałego. Kontrolowaną zwilżalność osiągnięto poprzez prowadzenie procesu estryfikacji. Tak uzyskane powierzchnie badano, zapewniając różne konfiguracje ładunków na granicy faz, poprzez indukowanie określonych sił na granicach faz. Skład powierzchni określony został techniką XPS (spektroskopii fotoelektronów w zakresie podczerwieni), chropowatość zbadano techniką AFM stosując najlepszy do tego typu badań współczynnik RMS. Zwilżalność powierzchni określona została poprzez zastosowanie cieczy referencyjnych takich jak: woda, diiodometan, n-heptan czy formamid. Swobodna energia powierzchniowa została oszacowana poprzez zastosowanie równania van Ossa, Gooda, Chaudhury-ego (LWAB). W kolejnych rozdziałach wyznaczano potencjał elektrokinetyczny oraz prowadzono badania adhezji pęcherzyka do płaskiej powierzchni modyfikowanych płytek szklanych. Zarejestrowane obrazy poddano analizie pod kątem tworzenia się kontaktu trójfazowego oraz określenia czasu jego tworzenia. W kolejnych rozdziałach przeprowadzono badania flotacyjne oraz obliczeniowe.

Najważniejszą częścią recenzowanej pracy doktorskiej jest omówienie i dyskusja wyników. Zdaniem recenzenta do najbardziej interesujących wyników zaprezentowanych



w pracy doktorskiej jest efekt estryfikacji alkoholami n-alkilowymi (n=3,4,6,8,10) powierzchni szkła sodowo-wapniowego. Analiza XPS wykazała, że tego typu modyfikacja doprowadziła do: związania cząsteczki alkoholu z powierzchnią szkła poprzez wiązanie Si-O-C, co spowodowało tworzenie warstwy łańcuchów alkilowo-węglowych na powierzchni, a tym samym wpłynęło na jej zwilżalność. Pomiary chropowatości powierzchni podłoży szklanych wykazały, że utworzona warstwa łańcuchów węglowodorowych była stosunkowo jednorodna. Ponadto pomiary kąta zwilżania wodą wykazały, że zastosowana estryfikacja pozwoliła na kontrolę zwilżalności powierzchni szkła, a stopień tej modyfikacji zależał od długości łańcucha używanego alkoholu, a także czasu modyfikacji. Powierzchnia estryfikowana alkoholami o krótszych łańcuchach (n=3-6) wykazywała hydrofilowość ($\theta \approx 40-60^\circ$), podczas gdy zastosowanie węglowodorów o dłuższych łańcuchach (n=8, 10) skutkowało wzrostem wartości kąta zwilżania do około 90° . Estryfikacja nie wpłynęła znacząco na oszacowaną wartość potencjału zeta podłoża szklanego. Fakt ten ma duże znaczenie w przypadkach, gdy ciało stałe jest zanurzone w środowisku wodnym, niezależnie od zwilżalności ma te same potencjalne cechy (np. w badaniach procesu flotacji). Jak wykazano w badaniach estryfikacja n-alkoholowa to prosta i tania metoda, niewymagająca użycia niebezpiecznych rozpuszczalników.

Podczas czytania rozprawy doktorskiej nasunęło mi się kilka uwag oraz wątpliwości:

1. Rozdział 1.2.2. opisujący termodynamikę procesu zwilżania. W części odnoszącej się do metody wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej, zaproponowanej przez van Ossa, Gooda i Chaudhury'ego, zabrakło informacji o niedoskonałościach tego podejścia. W przypadku powierzchni hydrofobowych zdarza się, że daje ono ujemne wartości pierwiastków z parametrów elektronowo-donorowych lub elektronowo-akceptorowych. Zwykle elektronowo – akceptorowej, co ogranicza możliwości tego podejścia do wyznaczenia tylko składowej dyspersyjnej.
2. W pracy zamiennie stosowane jest określenie jak „swobodna energia powierzchniowa” oraz „energia powierzchniowa”. Określenia te opisują różne zjawiska i nie powinny być stosowane zamiennie. Z termodynamicznego punktu widzenia termin „energia powierzchniowa” jest kojarzony z całkowitą energią wewnętrzną powierzchni i w idealnym układzie jednoskładnikowym można zapisać zależnością:

$$u^s = \frac{U^s}{A} = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$$

natomiast swobodną energię powierzchniową - funkcją Hermholza:



$$f^s = \frac{F^s}{A} = u^s - T s^s$$

Naukowe wyjaśnienie tego problemu znaleźć można w pracach: A.I. Rusanov, *Pure&Appl. Chem.* 61, 1945, 1989; S.W. Ip, J.M. Touguri, *J. Mat. Sci.* 29, 688, 1994; B. Jańczuk, A. Zdziennicka, W. Wójcik, *Wiadomości Chemiczne*, 49, 7, 1995.

W przypadku wody w temperaturze 20°C energia powierzchniowa wynosi ok. 119 mJ/m², natomiast swobodna energia powierzchniowa (napięcie powierzchniowe) tylko 72,8 mJ/m².

3. Dlaczego podczas badań zwilżalności powierzchni płytek szklanych zastosowano objętość kropli równą 0,2μl? Jest to wyjątkowo mała objętość jak na badania tego typu. Czy podczas pomiarów kątów zwilżania metodą siedzącej kropli kontrolowano takie parametry jak temperatura i wilgotność?
4. Rozkład wielkości mikrosfer mierzono przy użyciu dyfrakcji laserowej, na podstawie czego przyjęto współczynnik absorpcji dla fazy rozproszonej jako 0,0?
5. Rozdział 2.3.2.5. Określenie „Pomiar potencjału dzeta” jest błędne. W aparaturze mierzy się ruchliwość elektroforetyczną po czym potencjał obliczany jest z jednego z podejść teoretycznych. Jakie podejście zastosowano w tym przypadku?
6. Jakie są główne wnioski z pracy? Sposób ich prezentacji jest dość rozmyty.

Praca zawiera nieliczne błędy edytorskie, które nie wpływają w żaden sposób na jej ocenę.

Mgr Mateusz Kruszelnicki wykazywał dodatkową aktywność na różnych polach uczestniczył w konferencjach naukowych gdzie prezentował swoje wyniki badań, brał udział w realizacji projektów badawczych w roli wykonawcy oraz kierownika. Ponadto współpracował z podmiotami gospodarczymi.

Wniosek końcowy

W podsumowaniu stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Mateusza Kruszelnickiego spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim (w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1669)) i wnoszę do Wysokiej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki



Wrocławskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Mateusza Kruszelnickiego do dalszych etapów
przewodu doktorskiego.

Konrad Terpiłowski

Dr hab. Konrad Terpiłowski prof. UMCS

