Załącznik nr 3a
do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

AUTOREFERAT
w języku polskim

dr inż. Donata Konopacka-Łyskawa

Politechnika Gdańska

Gdańsk 2019

Autoreferat w języku polskim

Spis treści

1. Imię i nazwisko 2

2. Posiadane dyplomy i stopnie nauk 2

3. Informacje o zatrudnieniu w jednostkach naukowych 2

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.) 3

4.1. Tytuł osiągnięcia 3

4.2. Publikacje wchodzące w skład cyklu osiągnięcia 3

4.3. Omówienie celu naukowego prac i osiągniętych wyników oraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania 5

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych 16

5.1. Przed uzyskaniem stopnia doktora 16

5.2. Po uzyskaniu stopnia doktora 17

6. Informacje o działalności dydaktycznej, organizacyjnej, współpracy naukowej i popularyzacji nauki 20

1. Imię i nazwisko

Donata Anna Konopacka-Łyskawa

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

2012 – dyplom ukończenia studiów podyplomowych Zarządzanie projektem badawczym i komercjalizacja wyników badań, Wydział Ekonomii i Zarządzania, Politechnika Gdańska

2000 – doktor nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej, Wydział Chemiczny Politechnika Gdańska. Tytuł rozprawy doktorskiej: *Oddziaływanie wybranych kwasów tłuszczowych i ich soli na granicy faz powietrze-woda i dodekan-woda*. Promotor: prof. dr hab. inż. Włodzimierz Zwierzykowski

1994 – magister inżynier technologii chemicznej w zakresie technologii organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska. Tytuł pracy: *Synteza estrów izopropylowych kwasów lanolinowych i ocena ich przydatności w preparatach kosmetycznych*. Promotor: dr inż. Janina Marcinkiewicz-Salmonowicz

1994 – Master of Science in Environmental Protection, Politechnika Gdańska w ramach programu TEMPUS

3. Informacje o zatrudnieniu w jednostkach naukowych

2011-obecnie

Starszy wykładowca w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej (wcześniej Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej) na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej

2001-2011

Adiunkt w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej

2000-2001

Asystent w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej

KKy

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

4.1. Tytuł osiągnięcia

Moje osiągnięcie naukowe będące podstawą do ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego stanowi cykl publikacji powiązanych tematycznie zatytułowany:

Wytwarzanie cząstek węglanu wapnia o kontrolowanej charakterystyce w procesie karbonatyzacji

4.2. Publikacje wchodzące w skład cyklu osiągnięcia

H1. **Konopacka-Łyskawa D.** ✉, Cisiak Z., Kawalec-Pietrenko B., Effect of liquid circulation in the draft-tube reactor on precipitation of calcium carbonate via carbonation, Powder Technol. 190 (2009) 319-324.
IF(2009) = 1,745; pkt MNiSW = 35.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu doświadczeń, opracowaniu i interpretacji wyników, napisaniu manuskryptu oraz odniesieniu się od komentarzy recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 55%.

H2. **Konopacka-Łyskawa D.**✉, Lackowski M., Influence of ethylene glycol on $CaCO_3$ particles formation via carbonation in the gas-slurry system, J. Cryst. Growth 321 (2011) 136-141.
IF(2011) = 1,726; pkt MNiSW = 30.

W tej pracy byłam autorem koncepcji badań, zsyntezowałam cząstki węglanu wapnia, przeprowadziłam analizę i interpretację wyników, napisałam manuskrypt oraz odniosłam się do uwag recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

H3. **Konopacka-Łyskawa D.**✉, Kościelska B., Karczewski J., Effect of some organic solvent - water mixtures composition on precipitated calcium carbonate in carbonation process, J. Cryst. Growth 418 (2015) 25-31.
IF(2015/16) = 1,462; pkt MNiSW = 25.

W tej pracy byłam autorem koncepcji badań, zsyntezowałam cząstki węglanu wapnia, przeprowadziłam analizę i interpretację wyników, napisałam manuskrypt oraz odniosłam się do uwag recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

H4. **Konopacka-Łyskawa D.**✉, Kościelska B., Karczewski J., A. Gołąbiewska, The influence of ammonia and selected amines on the characteristics of calcium carbonate precipitated from calcium chloride solutions via carbonation, Mater. Chem. Phys. 193 (2017) 13-18.
IF(2016/17) = 2,084; pkt MNiSW = 35.

Kły

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, strąceniu cząstek węglanu wapnia, opracowaniu i interpretacji wyników, napisaniu manuskryptu oraz odniesieniu się od komentarzy recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 65%.

H5. **Konopacka-Łyskawa D.** ✉, Kościelska B., Karczewski J., Controlling the size and morphology of precipitated calcite particles by the selection of solvent composition, J. Cryst. Growth 478 (2017) 102-110.
IF(2016/17) = 1,751; pkt MNiSW = 30.

W tej pracy byłam autorem koncepcji badań, zsyntezowałam cząstki węglanu wapnia, przeprowadziłam analizę i interpretację wyników, napisałam manuskrypt oraz odniosłam się do uwag recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

H6. **Konopacka-Łyskawa D.**✉, Kościelska B., Łapiński M., Precipitation of spherical vaterite particles via carbonation route in the bubble column and the gas-lift reactor, JOM 71(2019) 1041-1048.
IF(2016/17) = 2,145; pkt MNiSW = 30.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, strąceniu cząstek węglanu wapnia, opracowaniu i interpretacji wyników, napisaniu manuskryptu oraz odniesieniu się od komentarzy recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

H7. **Konopacka-Łyskawa D.**✉, Czaplicka N., Kościelska B., Łapiński M., Gębicki J., Influence of selected saccharides on the precipitation of calcium-vaterite mixtures by the CO_2 bubbling method, Crystals 9 (2019) 117, doi:10.3390/cryst9020117.
IF(2017) = 2,144; pkt MNiSW = 20.

W tej pracy byłam autorem koncepcji badań, przeprowadziłam analizę i interpretację wyników, napisałam manuskrypt oraz odniosłam się do uwag recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 50%.

H8. **Konopacka-Łyskawa D.**, Kawalec-Pietrenko B.✉, Wpływ glikolu etylenowego na wielkość kryształów węglanu wapnia strącanych dwutlenkiem węgla w reaktorze typu airlift, Inż. Ap. Chem. 3 (2010) 53-54.
IF = 0; pkt MNiSW = 5.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu doświadczeń, opracowaniu i interpretacji wyników, napisaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 60%.

H9. **Konopacka-Łyskawa D.**✉, Precypitacja kulistych cząstek węglanu wapnia w układzie gaz-ciecz, Inż. Ap. Chem. 6 (2013) 539-540.
IF = 0; pkt MNiSW = 5.

W tej pracy byłam autorem koncepcji badań, zsyntezowałam cząstki węglanu wapnia, przeprowadziłam analizę i interpretację wyników, napisałam manuskrypt oraz odniosłam się do uwag recenzentów. Praca samodzielna, udział procentowy 100%.

H10. **Konopacka-Łyskawa D.**✉, Czaplicka N., Strącanie cząstek węglanu wapnia w układzie gaz-ciecz w obecności wybranych sacharydów, Inż. Ap. Chem. 3 (2018) 65-66. IF = 0; pkt MNiSW = 7.

W tej pracy byłam autorem koncepcji badań, przeprowadziłam analizę i interpretację wyników, napisałam manuskrypt oraz odniosłam się do uwag recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

4.3. Omówienie celu naukowego prac i osiągniętych wyników oraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Węglan wapnia jest szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie związkiem nieorganicznym, stanowiącym główny składnik wielu skał wapiennych, marmurów i kredy. Jest też wytwarzany przez organizmy żywe takie jak bakterie, bezkręgowce, kręgowce oraz rośliny w procesie biomineralizacji. Naturalny węglan wapnia w postaci proszku otrzymywanego po zmieleniu skał wapiennych (ang. ground calcium carbonate, GCC) jest wykorzystywany w rolnictwie, przemyśle oraz w ochronie środowiska. Natomiast syntetyczny węglan wapnia (ang. precipitated calcium carbonate, PCC) jest wytwarzany na skalę przemysłową w reakcji strącania z wykorzystaniem dwóch głównych sposobów: metodą ciecz-ciecz i w procesie karbonatyzacji zawiesiny wodorotlenku wapnia. W pierwszej metodzie reagują ze sobą rozpuszczalne sole wapnia i rozpuszczalne sole kwasu węglowego, natomiast drugi sposób polega na reakcji dwutlenku węgla z wodorotlenkiem wapnia [1]. Syntetyczny PCC charakteryzuje się wysoką czystością, dlatego nazywany jest też oczyszczonym lub rafinowanym węglanem wapnia. Wielkość światowej produkcji PCC jest szacowna między 10 a 15 mln ton (14 mln ton w roku 2011), a jej średni roczny wzrost jest na poziomie około 4%. PCC jest wykorzystywany jako nietoksyczny dodatek do różnorodnych produktów, m.in. spożywczych, farmaceutycznych oraz kosmetycznych, ale przede wszystkim jako wypełniacz w przemyśle gumowym, papierniczym oraz tworzyw sztucznych. Ze względu na szerokie zastosowania PCC, w literaturze znaleźć można szereg prac poświęconych możliwości wytwarzania cząstek $CaCO_3$, o różnorodnej charakterystyce, na którą składa się postać krystaliczna, rozkład wielkości i kształt cząstek. Charakterystyka otrzymywanych cząstek PCC zależy od warunków prowadzenia procesu takich jak: przesycenie, temperatura, pH, intensywność mieszania, sposób kontaktowania składników czy obecność dodatków w mieszanie reakcyjnej [2]. Większość opisanych wyników badań kontrolowanej precypitacji PCC dotyczy produkcji w układzie ciecz-ciecz. Natomiast prace opisujące strącanie węglanu wapnia w układzie gaz-ciecz/zawiesina, stanowią niewielki ułamek dostępnej literatury przedmiotu.

W swoich badaniach skupiłam się na dwóch aspektach kontroli procesu precypitacji w układzie gaz-ciecz i gaz-zawiesina i możliwościach wytwarzania cząstek PCC o założonej charakterystyce, a mianowicie na wpływie warunków prowadzenia

Kły

strącania węglanu wapnia w reaktorze typu gas-lift oraz na wpływie wybranych substancji organicznych, dodawanych do fazy ciekłej. Do produkcji węglanu wapnia wykorzystywałam „klasyczną" metodę karbonatyzacji roztworów lub zawiesiny wodorotlenku wapnia oraz, ostatnio coraz szerzej badaną, precypitację w układzie gaz-roztwór soli wapnia z dodatkiem promotora absorpcji CO_2.

Bezwodny węglan wapnia może występować w jednej z trzech odmian polimorficznych: kalcytu, aragonitu lub waterytu. Najbardziej termodynamicznie stabilną formą jest kalcyt. Pozostałe formy są niestabilne, przy czym wateryt najczęściej powstaje w temperaturze poniżej 40°C, a aragonit w wyższych temperaturach. Zakres temperatur, w których może być produkowana dana odmiana polimorficzna może być przesunięty przez zmianę stopnia przesycenia roztworu, pH mieszaniny reakcyjnej, jej siły jonowej oraz obecności dodatków. Zarówno cząstki waterytu jak i aragonitu, pozostając w kontakcie z wodą, ulegają rozpuszczeniu i rekrystalizują tworząc kalcyt. Węglan wapnia może też występować w formach uwodnionych, tj. monohydrokalcytu i ikaitu oraz w postaci amorficznej. Wytwarzanie kryształów węglanu wapnia zachodzi w roztworach przesyconych, czyli wtedy, gdy stężenie substancji w roztworze jest wyższe niż w roztworze nasyconym. Wartość przesycenia decyduje o szybkości tworzenia zarodków oraz o szybkości wzrostu kryształów. Jeżeli substancja może tworzyć kilka odmian polimorficznych, to pierwsza z roztworu krystalizuje forma posiadająca największy iloczyn rozpuszczalności i w przypadku węglanu wapnia jest to odmiana amorficzna. Następnie, gdy roztwór nie jest już przesycony w stosunku do tej postaci rozpoczyna się krystalizacja stabilniejszej formy, która może wytrącać się z roztworu, bo ma mniejszy iloczyn rozpuszczalności. W zależności od warunków prowadzenia procesu może to być wateryt, aragonit lub kalcyt. Jednocześnie w związku ze zmniejszeniem stężenia jonów w roztworze w wyniku postępującej krystalizacji, roztwór staje się nienasycony w stosunku do formy amorficznej. Dlatego ulega ona rozpuszczeniu, umożliwiając krystalizację stabilniejszej formy polimorficznej.

W przypadku procesów karbonatyzacji wytworzenie przesycenia jest związane z absorpcją dwutlenku węgla z fazy gazowej do fazy ciekłej. Szereg reakcji, które wtedy zachodzą można zapisać jako:

$$CO_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(aq)} \tag{1}$$

$$CO_{2\,(aq)} + OH^- \rightarrow HCO_3^- \tag{2}$$

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow H_2O + CO_3^{2-} \tag{3}$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \downarrow \tag{4}$$

Reakcja (1) przedstawia absorpcję dwutlenku węgla i jest etapem najwolniejszym, w porównaniu do innych reakcji przebiegających w roztworze, dlatego decyduje o szybkości całego procesu. Szybkość absorpcji CO_2 w tym przypadku może być wyrażona jako [3]:

$$N = [CO_2]^* a\sqrt{D_A k_2 [OH^-] + k_L^2} \quad (5)$$

gdzie $[CO_2]^*$ i D_A są odpowiednio rozpuszczalnością i współczynnikiem dyfuzji dla dwutlenku węgla, a jest powierzchnią międzyfazową, k_2 jest stałą szybkości reakcji (2), $[OH^-]$ jest stężeniem jonów OH^- we wnętrzu fazy ciekłej a k_L jest współczynnikiem wnikania masy w fazie ciekłej.

Proces karbonatyzacji prowadzi się w reaktorach, które umożliwiają dobre rozwinięcie powierzchni międzyfazowej gaz-ciecz, gdyż, jak to wynika z równania (5), jest to jeden z parametrów decydujących o szybkości absorpcji dwutlenku węgla. Najczęściej stosowanymi reaktorami są reaktory zbiornikowe z mieszaniem i kolumny barbotażowe. W Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej prowadzone były badania hydrodynamiki reaktorów typu air-lift oraz prace nad wykorzystaniem ich do usuwania zanieczyszczeń z użyciem mikroorganizmów aerobowych. Rozwijając badania nad wykorzystaniem tego typu reaktorów do prowadzenia reakcji chemicznych, zdecydowałam się na zastosowanie reaktora typu gas-lift z cyrkulacją wewnętrzną do precypitacji węglanu wapnia z wykorzystaniem gazowego CO_2 jako reagenta. Celem pracy [H1] było zbadanie wpływu cyrkulacji mieszaniny reakcyjnej wytwarzanej w reaktorze typu gas-lift wyposażonym w mieszadło śmigłowe w strefie wznoszenia na proces strącania $CaCO_3$. Cyrkulacja ciekłej mieszaniny była generowana w reaktorze przez przepływ gazu lub przez przepływ gazu i mieszanie mechaniczne. Ciecz wprowadzana do reaktora zawierała roztwór wodorotlenku wapnia z dodatkiem wodorotlenku potasu. Gazem doprowadzanym do reaktora był czysty CO_2 lub mieszanina powietrze-CO_2. Wiadomo, że szybkość wnikania masy w reaktorze gas-lift rośnie wraz ze wzrostem prędkości przepływu gazu oraz w badanym zakresie parametrów ze wzrostem częstości obrotów mieszadła. Zwiększenie szybkości transportu masy skutkowało szybszym osiągnięciem przesycenia potrzebnego do prowadzenia precypitacji. Dlatego wzrost szybkości precypitacji węglanu wapnia następował wraz ze wzrostem przepływu gazu i wzrostem częstości obrotów mieszadła. Dla przeprowadzonych procesów wyznaczyłam względny nadmiar CO_2 potrzebnego do strącenia węglanu wapnia w zależności prędkości cyrkulacji cieczy w reaktorze. Dla badanych przepływów czystego gazu uzyskiwałam stosunkowo małe stopnie zatrzymania gazu, co skutkowało koniecznością stosowania dużego nadmiaru CO_2. Natomiast w przypadku prowadzenia reakcji, gdy do reaktora doprowadzano mieszaninę gazową powietrza i CO_2, dla jednakowego obciążenia reaktora gazowym CO_2, obserwowałam spadek zużycia dwutlenku węgla. Podobną zależność otrzymałam, gdy cyrkulacja cieczy była zwiększana przez włącznie mieszadła mechanicznego. W tych warunkach prowadzenia procesu, pracę reaktora charakteryzował stosunkowo wysoki stopień zatrzymania gazu wynikający również z transportu części pęcherzy do strefy opadania w strumieniu cyrkulującej cieczy. Jest to zjawisko korzystne, bo pozwala na dłuższy kontakt fazy gazowej z fazą ciekłą. W opisywanych doświadczeniach wytwarzane przesycenie było stosunkowo niskie, a temperatura reakcji była temperaturą otoczenia. Dlatego otrzymywałam cząstki węglanu wapnia w formie

kalcytu o regularnych romboedrycznych kryształach. Średnia wielkość cząstek otrzymywanych jako produkt końcowy przy jednakowym obciążeniu reaktora dwutlenkiem węgla, malała wraz ze wzrostem prędkości cyrkulacji cieczy wytwarzanej tylko przez przepływ gazu w zakresie 4,5-2,5 μm. Natomiast, gdy dodatkowo było też stosowane mieszanie mechaniczne, to średnia średnica cząstek na końcu procesu, niezależnie od częstości obrotów mieszadła, wynosiła około 2 μm. Badania powyższe wskazują na możliwość wpływania na wielkość cząstek kalcytu przez przepływ gazu. Zastosowanie mieszania mechanicznego w reaktorze poprawia wykorzystanie dwutlenku węgla, jednak w badanym zakresie parametrów nie pozwalało na kontrolę wielkości otrzymywanych cząstek. Istotnym elementem nowości przedstawionych badań było wykorzystanie reaktora typu gas-lift do precypitacji cząstek kalcytu i wykazanie, że dla tego samego obciążenia reaktora dwutlenkiem węgla, zwiększenie prędkość cyrkulacji cieczy w reaktorze zarówno w wyniku przepływu gazu jak i mieszania mechanicznego skutkuje zwiększeniem stopnia wykorzystania CO_2. osiągając wartość 83% dla prędkości przepływu cieczy 0,31 m/s.

W kolejnej pracy porównałam przebiegi procesów precypitacji w kolumnie barbotażowej i w reaktorze typu gas-lift [H6]. Przepływ fazy ciekłej i mieszanie są głównymi różnicami w pracy tych reaktorów. W kolumnie barbotażowej wznoszące się pęcherze gazu powodują przypadkowe mieszanie. Natomiast w reaktorze typu gas-lift z cyrkulacją wewnętrzną i doprowadzeniem gazu w środkowej strefie wytwarzany jest uporządkowany przepływ cieczy. Podczas przepływu gazu przez reaktor, ciecz przemieszcza się kolejno przez strefę wznoszenia w kolumnie wewnętrznej reaktora, strefę separacji w górnej części kolumny, strefę opadania w przestrzeni pierścieniowej reaktora oraz strefę przydenną. W strefie wznoszenia stopień zatrzymania gazu jest wysoki, podczas gdy niewielka część gazu płynie razem z cieczą w strefie opadania. Badania te prowadziłam w układzie gaz-ciecz, w którym fazę ciekłą stanowił roztwór chlorku wapnia z dodatkiem amoniaku jako promotora absorpcji. Wysokie stężenia chlorku wapnia (0,2-0,6 mol/dm^3) oraz amoniaku (stosunek stężenia amoniaku do jonów wapnia wynosił 1,5:1) skutkowały wytworzeniem wysokiego przesycenia początkowego. Warunki te sprzyjały powstawaniu najmniej stabilnej formy węglanu wapnia, czyli waterytu. Ta odmiana polimorficzna najczęściej otrzymywana jest w postaci polikrystalicznych kulistych cząstek. Znajdują one różne zastosowania ze względu na łatwość transportu, utrudnioną aglomerację, mniejsze opory przepływu przez warstwy z nich wytworzone czy właściwości reologiczne. Najczęściej kuliste cząstki waterytu są produkowane w układzie ciecz-ciecz, stosunkowo niewiele jest opublikowanych badań opisujących otrzymywanie waterytu w układzie gaz-ciecz. Porównanie procesów precypitacji węglanu wapnia prowadzonych w kolumnie barbotażowej i w reaktorze gas-lift pozwoliło wykazać, że czasy reakcji w obu reaktorach są porównywalne, jeżeli stosuje się wysokie prędkości przepływu gazu o dużym stężeniu dwutlenku węgla w mieszaninie powietrze-CO_2 i niższe stężenia $CaCl_2$. W przeciwnym razie, precypitacja w reaktorze gas-lift zachodzi wolniej. Wzrost intensywności mieszania wywołanej wzrostem prędkości przepływu gazu nie wpływał

KŁy

znacząco na charakterystykę cząstek otrzymywanych w obu reaktorach. Niewielkie deformacje kulistych cząstek waterytu były widoczne w produktach otrzymanych dla wysokich prędkości przepływu gazu w kolumnie barbotażowej. Natomiast w przypadku precypitacji prowadzonej w reaktorze gas-lift dla wysokiego stężenia $CaCl_2$ i niskich stężeń CO_2 w strumieniu gazu obserwowałam tworzenie się wtórnych aglomeratów, które mogły być wynikiem różnic przesycenia generowanych w strefie wznoszenia i opadania, spowodowanych różnym stopniem zatrzymania gazu w tych częściach reaktora. Tworzenie kulistych cząstek waterytu nie jest jeszcze jednoznacznie wyjaśnione. Proponuje się dwa główne mechanizmy powstawania kulistego waterytu [4]: (i) w pierwszym zakłada się, że cząstki te są efektem aglomeracji pierwotnych cząstek amorficznego węglanu wapnia, które ulegają następnie dehydratacji, (ii) drugi proponuje tzw. *spherical growth,* czyli promieniowy wzrost pierwotnych cząstek utworzonego waterytu, podczas którego może następować też integracja mniejszych cząstek. Otrzymane wyniki mogą sugerować, że w tym przypadku przeważający jest mechanizm aglomeracji. Skoro wzrost szybkości przepływu gazu powoduje szybszą absorpcję CO_2, a w efekcie większe przesycenie, to zgodnie z klasyczną teorią krystalizacji, powinno to skutkować wzrostem szybkości nukleacji i wzrostu kryształów. Szybkość nukleacji ze wzrostem przesycenia rośnie szybciej niż szybkość wzrostu kryształów. Oznacza to, że dla większych przesyceń otrzymuje się więcej mniejszych cząstek. Porównanie wielkości cząstek waterytu obliczonych i zmierzonych, wskazuje, że te pierwsze dla stosowanych wysokich natężeń przepływu dwutlenku węgla są znacząco mniejsze. Nowością w pracy [H6] jest porównanie kolumny barbotażowej i reaktora gas-lift w warunkach prowadzenia reakcji chemicznej prowadzącej do otrzymania węglanu wapnia w formie waterytu. Dostępne w literaturze porównania tych reaktorów związane są z hydrodynamiką i wynikaniem tlenu. Otrzymane przeze mnie wyniki świadczą o tym, że w przypadku stosowania wysokich przepływów gazowego reagenta, jego zużycie jest porównywalne w obu reaktorach, natomiast dla mniejszych przepływów korzystniej wypada kolumna barbotażowa. Kontrola wielkości cząstek waterytu może być prowadzona przez dobór stężenia reagentów w fazie ciekłej i gazowej. Przy czym różnice wielkości otrzymywanych cząstek są większe, gdy reakcja jest prowadzona w reaktorze gas-lift.

Otrzymywałam też cząstki węglanu wapnia z wykorzystaniem trietanoloaminy (TEA) jako promotora absorpcji dwutlenku węgla, co zostało przedstawione w pracy [H9]. W doświadczeniach prowadzonych w układzie gaz-ciecz używałam różnych stężeń promotora absorpcji. Otrzymanym produktem w tych procesach była mieszanina cząstek kulistych i romboedrycznych, przy czym udział kryształów romboedrycznych zmniejszał się wraz ze wzrostem stężenia TEA w roztworze. Na podstawie proszkowej analizy dyfrakcji rentgenowskiej określono skład polimorficzny węglanu wapnia i stwierdzono, że produktem otrzymanym przy niższych stężeniach promotora jest tylko kalcyt, natomiast mieszanina kalcytu i waterytu była w próbkach zsyntezowanych z dodatkiem aminy o najwyższym badanym stężeniu. Przeprowadziłam również reakcję w układzie ciecz-ciecz, z wykorzystaniem roztworu chlorku wapnia o takim samym

stężeniu jak w procesach karbonatyzacji oraz roztworu TEA, o najwyższym wcześniej stosowanym stężeniu, który był nasycony uprzednio dwutlenkiem węgla. W tym przypadku wszystkie otrzymane cząstki węglanu wapnia były romboedrycznym kalcytem. Gdy precypitacja węglanu wapnia zachodzi w roztworze o stosunkowo wysokim przesyceniu, w roztworze o zasadowym pH i w temperaturze otoczenia, wtedy jako pierwsza tworzy się forma amorficzna, charakteryzującą się najwyższą rozpuszczalnością w roztworach wodnych. Następnie forma ta przekształca się w wateryt, który jest w stosunku do formy amorficznej bardziej termodynamicznie stabilną formą węglanu wapnia. Ostatnim etapem w wyniku rozpuszczania i rekrystalizacji waterytu jest powstawanie kalcytu, czyli najbardziej stabilnej formy. Natomiast, gdy pH roztworu jest obojętne, amorficzna forma przekształca się od razu do kalcytu [5]. Biorąc po uwagę mechanizmy przedstawione powyżej, gdy reakcję prowadzono w układzie gaz-ciecz, dodatek aminy do roztworu skutkował podwyższeniem pH początkowej mieszaniny reakcyjnej, dlatego wtedy precypitacja węglanu wapnia zachodziła według pierwszego opisanego mechanizmu. Później następowała transformacja waterytu do kalcytu, ale obecność kulistych cząstek waterytu mogła spowodować, że krystalizacja kalcytu odbywała się z wykorzystaniem ich jako matrycy. Pod koniec reakcji, gdy pH było obojętne, zachodziła krystalizacja kalcytu. Natomiast, podczas precypitacji prowadzonej metodą ciecz-ciecz, pH roztworów chlorku wapnia i nasyconego dwutlenkiem węgla roztworu aminy było neutralne. Precypitacja $CaCO_3$ zachodziła więc bez etapu tworzenia waterytu. W tym miejscu należy zaznaczyć, że niewiele jest w literaturze informacji o kulistych cząstkach kalcytu. Beck i Andreassen otrzymali takie cząstki stosując metodę ciecz-ciecz i prowadząc proces w temperaturze 5°C [6]. Kuliste cząstki kalcytu obserwowano też, gdy mieszanina reakcyjna zawierała białko z jaja kurzego [7]. W innych niepublikowanych doświadczeniach z wykorzystaniem TEA jako promotora absorpcji otrzymałam mieszaninę romboedrycznych i kulistych cząstek kalcytu, gdy roztwór zawierał dodatkowo 5% glicerolu.

W kolejnym etapie badań przeprowadziłam strącanie węglanu wapnia w układzie gaz-ciecz używając różnych promotorów absorpcji [H4]. W doświadczeniach wykorzystałam jako dodatki amoniak, monoetanoloaminę (MEA), trietanoloaminę i trietyloaminę (TEtA). Zostały one wytypowane ze względu na dobrze poznany mechanizm absorpcji dwutlenku węgla w ich wodnych roztworach. Podczas absorpcji CO_2 w roztworach amoniaku i MEA tworzą się jony karbaminianowe [8]. Dane przedstawiane w literaturze wskazują, że jony te mogą stabilizować formę waterytu [9]. Natomiast w roztworach amin trzeciorzędowych TEA i TEtA, absorpcja CO_2 zachodzi według mechanizmu katalizowanej zasadowo hydratacji [10]. Wydajność otrzymywanego węglanu wapnia była najwyższa, gdy promotorem absorpcji był amoniak. W przypadku zaś amin, wydajność była około połowę mniejsza. Wynikać to może z różnic kinetyki i mechanizmów absorpcji CO_2. W przypadku absorpcji CO_2 w roztworze amoniaku możliwe jest współistnienie w roztworze jonów karbaminianowych, węglanowych i wodorowęglanowych. Gdy tworzą się jony

karbaminianowe lub węglanowe, wtedy stechiometryczny stosunek molowy zaabsorbowanego CO_2 do NH_3 wynosi 1:2, zaś w przypadku powstawania jonów wodorowęglanowych stosunek ten wynosi 1:1. Natomiast, w roztworach MEA dominującą formą są jony karbaminianowe, dla których stechiometryczny stosunek zaabsorbowanego CO_2 do MEA wynosi 1:2. W przypadku amin trzeciorzędowych teoretycznie możliwe jest uzyskanie absorpcji w stosunku molowym CO_2:TEA (lub TEtA) równym 1:1. Jednak szybkość absorpcji w aminach trzeciorzędowych jest niższa [11], dlatego w tym samym czasie mniej CO_2 jest absorbowana w roztworze. Zawartość waterytu wynosiła w próbkach 88%, 67%, 0% i 0% dla węglanu wapnia strącanego w roztworze zawierającym odpowiednio amoniak, MEA, TEtA i TEA. Większa szybkość absorpcji w roztworach amoniaku i MEA skutkuje wytworzeniem większego przesycenia w roztworze, dlatego w tych warunkach powstaje wateryt. Dodatkowo, jak wspomniałam wcześniej, również obecność karbaminianów powstających w roztworach amoniaku i MEA może stabilizować tę formę polimorficzną. Porównanie wielkości cząstek waterytu wskazuje, że zgodnie z oczekiwaniami, wyższa szybkość absorpcji w MEA sprzyjała tworzeniu mniejszych cząstek. Podobną zależność obserwowałam dla cząstek kalcytu, które były mniejsze w próbkach otrzymanych w roztworach zawierających TEtA, charakteryzujących się wyższą szybkością absorpcji w porównaniu TEA [10]. Przedstawione wyniki wskazują, że dobierając odpowiednio związek będący promotorem absorpcji CO_2 w roztworze, można wpływać na charakterystykę cząstek węglanu wapnia otrzymywanego w procesie karbonatyzacji, zarówno na formę krystaliczną, jak i na wielkość produkowanych cząstek.

Następnym zagadnieniem, na którym się skupiłam w swoich badaniach, było określenie wpływu dodatku substancji organicznych na przebieg procesu strącania węglanu wapnia i na jego charakterystykę. W swoich badaniach wykorzystałam jako dodatki substancje organiczne rozpuszczalne w wodzie, które zawierają grupy wodorotlenowe. W opisanych wcześniej badaniach prowadzonych w układzie ciecz-ciecz, etanol, izo-propanol, glikol etylenowy, glicerol oraz erytrytol sprzyjały powstawaniu waterytu [12–14]. Stwierdzono również, że cząsteczki alkoholi większe niż metanol tworzą uporządkowaną warstwę na powierzchni kalcytu, orientując się grupą -OH w kierunku ciała stałego [15].

Wpływ glikolu etylenowego na precypitację $CaCO_3$ w układzie gaz-ciecz przedstawiłam w pracy [H8] a gaz-zawiesina w pracy [H2]. Reakcje, w których używany był roztwór $Ca(OH)_2$ prowadziłam w reaktorze typu gas-lift, natomiast reakcje z zawiesiną $Ca(OH)_2$ jako reagentem w reaktorze zbiornikowym z mieszaniem. W obu seriach pomiarowych stężenie glikolu etylenowego zmieniało się w zakresie od 0 do 20% (obj.). Dodatek glikolu wpływał na gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe roztworu. Zwłaszcza dla najwyższego stosowanego stężenia zmiany właściwości fizykochemicznych w stosunku do wody były znaczące. Zmiana tych właściwości ma wpływ na szereg parametrów decydujący o przebiegu procesu precypitacji podczas karbonatyzacji. Przede wszystkim na rozpuszczalność dwutlenku węgla, wodorotlenku wapnia i węglanu wapnia oraz na szybkość dyfuzji w roztworze, które zmniejszają się

Kły

wraz ze wzrostem stężenia glikolu. Należy się zatem spodziewać, że wraz ze wzrostem udziału substancji organicznej generowane będzie mniejsze przesycenie w roztworze. Jednak badania absorpcji CO_2 w wodnych roztworach glikolu wykonane przez Gomez-Diaz'a i Navaza [16] wskazują, że objętościowy współczynnik wnikania rośnie w zakresie stężeń glikolu 0-10%, a dopiero dla wyższych jego stężeń obserwuje się spadek. Wskazuje to na współistnienie dwóch przeciwstawnych efektów. Z jednej strony wzrost lepkości cieczy powoduje zmniejszenie szybkości transportu masy, z drugiej zaś, umożliwia powstawanie mniejszych pęcherzy gazu w roztworze, co powoduje zwiększenie powierzchni wymiany masy. Dlatego też, dla stężenia glikolu 10% podczas precypitacji węglanu wapnia z roztworu wodorotlenku wapnia obserwowałam pojawienie się minimum względnego nadmiaru dwutlenku węgla potrzebnego do przeprowadzenia reakcji. W drugiej serii z wykorzystaniem zawiesiny $Ca(OH)_2$ obecność cząstek ciała stałego skutkowała pogorszeniem warunków wymiany masy. W obu seriach doświadczeń średnie średnice cząstek węglanu wapnia malały wraz ze wzrostem stężenia glikolu w zakresie stężeń od 0 do 15%. Dużo większe cząstki otrzymywałam dla najwyższego stosowanego stężenia glikolu etylenowego (20%). We wszystkich przypadkach produktem był kalcyt, przy czym cząstki produkowane z roztworu były romboedryczne, natomiast te otrzymane z zawiesiny $Ca(OH)_2$ tworzyły aglomeraty. W badanych układach wytwarzane przesycenie było stosunkowo niskie, dlatego węglan wapnia krystalizował w formie kalcytu.

W tym samym zakresie stężeń, tj. 0-20%, przeprowadziłam syntezy $CaCO_3$ w obecności izo-propanolu, n-butanolu i glicerolu, stosując układ gaz-zawiesina $Ca(OH)_2$. Wyniki badań przedstawiłam w pracy [H3]. Podobnie jak w przypadku glikolu etylenowego, dodatek rozpuszczalnika organicznego powodował zmianę właściwości fizycznych roztworów. Przy czym wodne roztwory izo-propanolu i n-butanolu mają mniejszą gęstość, lepkość i znacząco niższe napięcie powierzchniowe. Natomiast wodne roztwory glicerolu mają większą gęstość i lepkość, a ich napięcie powierzchniowe jest niewiele niższe od czystej wody. Wiadomo, że szybkość absorpcji w roztworach zawierających dodatki organiczne jest odwrotnie proporcjonalna do napięcia powierzchniowego i jest wyższa w roztworach o niższej lepkości, dlatego dodatek izo-propanolu i n-butanolu powodował skrócenie reakcji, a obecność glicerolu wpływała na wydłużenie czasu reakcji. Tak jak w przypadku glikolu etylenowego nie obserwowałam wpływu badanych dodatków na formę polimorficzną i we wszystkich doświadczeniach otrzymywałam kalcyt. Natomiast strącane cząstki $CaCO_3$ różniły się wielkością. Średnia wielkość otrzymywanych cząstek zmniejszała się wraz ze wzrostem stężenia rozpuszczalnika organicznego, przy czym największy wpływ obserwowałam dla glicerolu, pomimo, że szybkość reakcji w tych roztworach malała ze wzrostem jego stężenia. Wynikać to może z większej rozpuszczalności $Ca(OH)_2$ w wodnych roztworach glicerolu. Wpływa to na wytworzenie większego przesycenia w roztworze, które decyduje o szybkości nukleacji i wzrostu kryształów. Dodatkowo cząsteczki glicerolu mają zdolność silnego adsorbowania się na powierzchni powstających kryształów. To

powoduje, że pomimo mniejszej szybkości absorpcji CO_2 w roztworach glicerolu, powstające cząstki $CaCO_3$ były znacząco mniejsze.

Wpływ glikolu etylenowego i glicerolu na charakterystykę strącanych cząstek węglanu wapnia w temperaturze 65°C przedstawiłam w pracy [H5]. Cząstki węglanu wapnia otrzymywane w tej temperaturze bez dodatków miały formę skalenoedrycznego kalcytu. Obecność dodatków podczas precypitacji w zakresie 5-20% (obj.) wpływała na morfologię i wielkość produkowanych kryształów. Przy czym ze wzrostem stężenia rozpuszczalnika organicznego pojawiały się w próbkach cząstki o morfologii pośredniej między romboedryczną a skalenoedryczną. Ścianki kryształów węglan wapnia otrzymywanych w obecności glicerolu były porowate. Poza tym w obecności większych stężeń glicerolu powstawała też, oprócz frakcji głównej, frakcja cząstek o wielkości z maksimum około 0,5 μm. Aby porównać oddziaływania użytych dodatków, wykorzystałam technikę HPLC, w której jako fazę stacjonarną użyłam cząstek kalcytu w formie romboedrycznej lub skalenoedrycznej, a fazą ruchomą był tetrahydrofuran. Na podstawie pomiarów czasów retencji dla próbek zawierających glicerol i glikol etylenowy stwierdziłam, że glicerol z obu formami oddziałuje silniej. Ponadto silniejsze oddziaływania i większe różnice oddziaływań glicerolu i glikolu etylenowego występują dla formy skalenoedrycznej. Podsumowując przedstawione badania dotyczące wpływu badanych rozpuszczalników organicznych na precypitację węglanu wapnia mogę stwierdzić, że istotnym elementem nowości było wykazanie, że w badanym zakresie parametrów głównym czynnikiem wpływającym na charakterystykę cząstek było oddziaływanie polioli z powstającymi cząstkami kalcytu, w których obecności, pomimo zmniejszenia przesycenia, powstawały mniejsze cząstki kalcytu. W układach tych nie było możliwości powstania waterytu.

W kolejnej serii badań, opisanych w pracach [H7] i [H10], jako dodatki do precypitacji węglanu wapnia w układzie gaz-ciecz zostały wykorzystane sacharydy. Reakcje prowadzono w roztworach chlorku wapnia, zawierających amoniak, który był promotorem absorpcji CO_2 oraz glukozę, fruktozę, sacharozę lub trehalozę. W literaturze wpływ sacharydów na precypitację $CaCO_3$, gdy reakcję prowadzonych w układzie ciecz-ciecz na polimerowych powierzchniach lub metodą dyfuzyjną, polegał na zwiększeniu zawartości kalcytu w syntezowanym węglanie wapnia, będącego mieszaniną kalcytu i waterytu. Natomiast podczas precypitacji $CaCO_3$ w układzie gaz-ciecz z dodatkiem monoetanoloaminy jako promotora absorpcji oraz w układzie gaz-zawiesina $Ca(OH)_2$ produktami reakcji w obecności fruktozy lub sacharozy były cząstki kalcytu o zwiększonym stopniu aglomeracji. Aby zaobserwować wpływ sacharydów na strącanie węglanu wapnia, badania zaplanowałam w taki sposób, aby produktem końcowym otrzymywanym bez dodatków była mieszanina kalcytu i waterytu. Dodatek sacharydów do mieszaniny reakcyjnej w badanym zakresie stężeń (15-90 mmol/dm^3) wpływał na zmianę proporcji waterytu i kalcytu w otrzymanych produktach. W większości doświadczeń obserwowałam wzrost zawartości kalcytu w otrzymywanych produktach dla badanych stężeń sacharydów. Odstępstwem od tej reguły były roztwory sacharozy, w których dla wyższych stężeń tego dodatku udział waterytu wzrastał. W

Kły

wykorzystywanych roztworach, obecność sacharydów wpływa przede wszystkim na lepkość roztworów wodnych, która rośnie wraz ze wzrostem stężenia cukru, na szybkość absorpcji oraz na wartość pH mieszaniny początkowej. Sacharydy są słabymi kwasami, przy czym pK_a dla fruktozy jest niższe niż dla glukozy i sacharozy [17, 18](dla trehalozy nie znalazłam wartości pK_a). Dlatego pH roztworów początkowych, zawierających sacharydy było niższe niż pH roztworu początkowego zawierającego tylko $CaCl_2$ i NH_3. Vasquez i in. [19] wykazali, że szybkość absorpcji CO_2 w alkalicznych roztworach wodnych rośnie ze wzrostem stężenia sacharydów, a szybkość absorpcji CO_2 w roztworach disacharydów (np. sacharozy) jest większa niż szybkość absorpcji CO_2 w roztworach monosacharydów (glukozy lub fruktozy). Badania Vasqueza były prowadzone w roztworach buforowanych, co oznacza, że nie obserwowano różnic w wartościach pH roztworów początkowych. Jeżeli jednak uwzględni się wpływ pH, to w roztworach fruktozy absorpcja dwutlenku węglan będzie zachodziła wolniej. W związku z tym przesycenie w tych roztworach jest też wytwarzane wolniej. Synteza $CaCO_3$ prowadzona na drodze karbonatyzacji zależy od absorpcji CO_2, która jest najwolniejszym etapem procesu strącania. Dodatek sacharozy, przyspieszającej absorpcję CO_2, skutkuje wytworzeniem większego przesycenia, co pozwalana na powstawanie waterytu. Stosunkowo wolniejsza absorpcja CO_2 w roztworach fruktozy, połączona z wolniejszą dyfuzją w tych roztworach powoduje, że nie osiąga się warunków sprzyjających powstawaniu waterytu, a jako produkt dominuje kalcyt. Nowością badań dotyczących wpływu wybranych sacharydów na precypitację węglanu wapnia jest wykazanie, że można zmieniać skład polimorficzny cząstek $CaCO_3$ otrzymywanych w układzie gaz-ciecz przez dobór odpowiedniego sacharydu jako dodatku do mieszaniny reakcyjnej.

Podsumowanie

Strącanie cząstek węglanu wapnia w procesie karbonatyzacji zachodzi w roztworach lub zawiesinach, w których przesycenie jest wytwarzane przez absorpcję dwutlenku węgla z fazy gazowej do fazy ciekłej. W takim roztworze najpierw powstają zarodki, które następnie przez wbudowywanie kolejnych cząsteczek w strukturę powstających kryształów, zwiększają swój rozmiar. Etapem mającym istotny wpływ na przebieg precypitacji $CaCO_3$ tą metodą, jest absorpcja CO_2. Opisane powyżej wyniki wykazały, że zmiana warunków absorpcji dwutlenku węgla skutkuje zmianą charakterystyki otrzymywanych cząstek węglanu wapnia i dzięki temu możliwa jest jej kontrola.

Do najważniejszych osiągnięć, wynikających z przeprowadzonych badań, należą:

1. wskazanie, że podczas strącania węglanu wapnia w układzie gaz-ciecz z promotorem absorpcji, możliwe jest kontrolowanie powstawania danej odmiany polimorficznej węglanu wapnia przez dobór promotora absorpcji i jego stężenie;
2. wykazanie, że wielkość cząstek strącanego węglanu wapnia zależy od składu rozpuszczalnika, w którym jest prowadzona karbonatyzacja, a dodatek

Kły

badanych alkoholi lub polioli (w zakresie stężeń 0-15% (obj.)) do fazy ciekłej lub zawiesiny zawierającej wodorotlenek wapnia skutkuje powstawaniem mniejszych cząstek;

3. wykazanie możliwości sterowania składem polimorficznym produktu otrzymywanym w reakcji gaz-ciecz przez dodatek sacharydów;
4. wykazanie różnic oddziaływań cząsteczek glikolu etylenowego i glicerolu z cząstkami kalcytu w formie romboedrycznej i skalenoedrycznej;
5. porównanie precypitacji waterytu metodą z promotorem absorpcji w kolumnie barbotażowej i reaktorze typu gas-lift i stwierdzenie, że dla badanego zakresu parametrów (i) w reaktorze gas-lift jest większe zużycie gazowego CO_2, (ii) wielkość cząstek waterytu otrzymywanych w reaktorze gas-lift jest bardziej wrażliwa na zmiany stężenia w fazie gazowej i ciekłej, (iii) wielkość cząstek waterytu powstających w obu reaktorach nie zależy od natężenia przepływu gazu.

Uzyskane wyniki wskazały nowe obszary badawcze, w których wykorzystać można otrzymywanie węglanu wapnia w procesie karbonatyzacji. Jednym z nich jest opracowanie metody otrzymywania węglanu wapnia o kontrolowanej charakterystyce z odpadowego roztworu chlorku wapnia powstającego podczas produkcji sody metodą Solvaya z zastosowaniem procesu z promotorem absorpcji CO_2. Inną możliwością wykorzystania otrzymanych wyników jest rozwój sekwestracji dwutlenku węgla w roztworach soli wapnia lub innych metali w obecności amoniaku. W tym przypadku celem procesu byłby maksymalny stopień wykorzystania CO_2 w procesie karbonatyzacji. Kolejny obszar badawczy dotyczy rozwoju badań nad węglanem wapnia jako sorbentem, zwłaszcza interesujące wydają się właściwości skalenoedrycznej odmiany kalcytu w chromatografii.

Bibliografia

1. Carr, F. P.; Frederick, D. K. Calcium Carbonate. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* 2012, 551–556.
2. Kitamura, M. Strategy for control of crystallization of polymorphs. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 949–964, doi:10.1039/b809332f.
3. Gomez-Diaz, D.; Navaza, J. M.; Sanjurjo, B. Analysis of mass transfer in the precipitation process of calcium carbonate using a gas/liquid reaction. *Chem. Eng. J.* **2006**, *116*, 203–209, doi:10.1016/J.CEJ.2005.12.004.
4. Andreassen, J.-P.; Lewis, A. E. Classical and Nonclassical Theories of Crystal Growth. *New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth*; A. E. S. Van Drissche et al., Ed.; Springer International Publishing Switzerland, 2017; pp. 137–154.
5. Bots, P.; Benning, L. G.; Rodriguez-Blanco, J.-D.; Roncal-Herrero, T.; Shaw, S. Mechanistic Insights into the Crystallization of Amorphous Calcium Carbonate (ACC). *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3806–3814, doi:10.1021/cg300676b.
6. Beck, R.; Andreassen, J. P. The onset of spherulitic growth in crystallization of calcium carbonate. *J. Cryst. Growth* **2010**, *312*, 2226–2238, doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.04.037.
7. Zheng, L.; Hu, Y.; Ma, Y.; Zhou, Y.; Nie, F.; Liu, X.; Pei, C. Egg-white-mediated crystallization of calcium carbonate. *J. Cryst. Growth* **2012**, *361*, 217–224,

Kły

doi:10.1016/j.jcrysgro.2012.09.003.
8. Wang, X.; Conway, W.; Fernandes, D.; Lawrance, G.; Burns, R.; Puxty, G.; Maeder, M. Kinetics of the reversible reaction of CO_2(aq) with ammonia in aqueous solution. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 6405–6412, doi:10.1021/jp108491a.
9. Popescu, M. A.; Isopescu, R.; Matei, C.; Fagarasan, G.; Plesua, V. Thermal decomposition of calcium carbonate polymorphs precipitated in the presence of ammonia and alkylamines. *Adv. Powder Technol.* **2014**, *25*, 500–507, doi:10.1016/J.APT.2013.08.003.
10. Littel, R. J.; van Swaaij, W. P. M.; Versteeg, G. F. Kinetics of carbon dioxide with tertiary amines in aqueous solution. *AICHE J.* **1990**, *36*, 1663–1639.
11. Yildirim, Ö.; Kiss, A. A.; Hüser, N.; Leßmann, K.; Kenig, E. Y. Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities. *Chem. Eng. J.* **2012**, *213*, 371–391, doi:10.1016/j.cej.2012.09.121.
12. Manoli, F.; Dalas, E. Spontaneous precipitation of calcium carbonate in the presence of ethanol, isopropanol and diethylene glycol. *J. Cryst. Growth* **2000**, *218*, 359–364, doi:10.1016/S0022-0248(00)00560-1.
13. Trushina, D. B.; Bukreeva, T. V.; Antipina, M. N. Size-Controlled Synthesis of Vaterite Calcium Carbonate by the Mixing Method: Aiming for Nanosized Particles. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 1311–1319, doi:10.1021/acs.cgd.5b01422.
14. Zhang, L.; Yue, L. H.; Wang, F.; Wang, Q. Divisive effect of alcohol-water mixed solvents on growth morphology of calcium carbonate crystals. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 10668–10674, doi:10.1021/jp8034659.
15. Okhrimenko, D. V.; Nissenbaum, J.; Andersson, M. P.; Olsson, M. H. M.; Stipp, S. L. S. Energies of the adsorption of functional groups to calcium carbonate polymorphs: The importance of -OH and -COOH groups. *Langmuir* **2013**, *29*, 11062–11073, doi:10.1021/la402305x.
16. Gómez-Díaz, D.; Navaza, J. M. Effect of ethylene glycol on the CO_2/water gas-liquid mass transfer process. *Chem. Eng. Technol.* **2003**, *26*, 75–80, doi:10.1002/ceat.200390010.
17. Feng, S.; Bagia, C.; Mpourmpakis, G. Determination of proton affinities and acidity constants of sugars. *J. Phys. Chem. A* **2013**, doi:10.1021/jp403355e.
18. Urban, F.; Shaffer, P. A. The acidic properties of sugars. *J. Biol. Chem.* **1932**, *94*, 697–715.
19. Vázquez, G.; Chenlo, F.; Pereira, G. Enhancement of the Absorption of CO_2 in Alkaline Buffers by Organic Solutes: Relation with Degree of Dissociation and Molecular OH Density. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 2353–2358.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5.1. Przed uzyskaniem stopnia doktora

W roku 1989 rozpoczęłam studia na Politechnice Gdańskiej na Wydziale Chemicznym. Pracę magisterską pt. *Synteza estrów izopropylowych kwasów lanolinowych i ocean ich przydatności w preparatach kosmetycznych* wykonaną pod kierunkiem dr inż. Janiny Marcinkiewicz-Salmonowicz obroniłam w roku 1994, uzyskując tytuł magistra inżyniera technologii chemicznej w zakresie technologii organicznej.

Kontakt z działalnością naukową zawdzięczam prof. dr hab. inż. Włodzimierzowi Zwierzykowskiemu, który już w czasie studiów zaszczepił we mnie zainteresowanie do problemów związanych z fizyko-chemią powierzchni. Dlatego w roku 1994 zostałam słuchaczem Studium Doktoranckiego na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, gdzie pod opieką prof. W. Zwierzykowskiego w Katedrze Technologii Tłuszczów i Detergentów prowadziłam badania związane z oddziaływaniem kwasów tłuszczowych i

ich pochodnych na granicach faz. Wyznaczyłam szereg izoterm adsorpcji badanych związków na powierzchni swobodnej powietrze-woda i powierzchni międzyfazowej woda-olej. Do określania oddziaływań kwasów tłuszczowych i ich soli w warstwach adsorpcyjnych wykorzystywałam izotermę Blomgrena-Bockrisa. Szacowałam też wartości stałej dielektrycznej dla tych warstw. Efektem przeprowadzonych badań były dwie publikacje w czasopismach z listy JCR (pozycje II.A.1 i II.A.2. w wykazie publikacji). Prezentowałam też otrzymane wyniki na konferencjach międzynarodowych i krajowych (pozycje II.F.1 –IIF.4) . W tym czasie odbyłam krótkoterminowy staż w Zakładzie Chemii Ogólnej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, gdzie zapoznałam się z techniką wytwarzania monowarstw Langmuira. Pracę doktorską pt. *Oddziaływanie wybranych kwasów tłuszczowych i ich soli na granicy faz powietrze-woda i dodekan-woda*, której promotorem był prof. Zwierzykowski, obroniłam w roku 2000.

5.2. Po uzyskaniu stopnia doktora

Po uzyskaniu stopnia doktora zostałam zaproszona przez prof. Zwierzykowskigo do włączenia się w prace nad przygotowaniem rozdziału do książki *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* pod red. A. Hubbarda. W rozdziale zatytułowanym *Dielectric constants and other electric properties of monolayers at liquid interfaces* (pozycja II.E.1. w wykazie dorobku) przedstawiliśmy metody wyznaczania względnych stałych dielektrycznych monowarstw, wartości tego parametru dla związków wykazujących aktywności powierzchniową oraz przedyskutowaliśmy znaczenie potencjału powierzchniowego i efektywnego momenty dipolowego cząsteczek tworzących monowarstwę w aspekcie ich orientacji na powierzchni granicznej.

W roku 2000 podjęłam pracę w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Zostałam tam włączona do prac zespołu prof. dr hab. inż. Bożenny Kawalec-Pietrenko, który zajmował się reaktorami typu air-lift. Moje pierwsze prace badawcze po zatrudnieniu na uczelni dotyczyły wykorzystania reaktorów typu air-lift. Zaproponowałam, aby reaktor typu air-lif wykorzystać do prowadzenia reakcji z innym gazem niż powietrze, gdyż dotąd reaktory te znajdowały przede wszystkim zastosowanie w procesach natleniania. Pierwszą badaną przeze mnie reakcją było otrzymywanie krzemionki w reakcji metakrzemianu sodu z dwutlenkiem węgla (prace II.A.3, II.E.2, II.E.4 i II.F.12 w wykazie dorobku). Dwutlenek węgla był w tych procesach gazem kształtującym hydrodynamikę reaktora oraz jednocześnie pełnił rolę reagenta. Intensywna cyrkulacja cieczy, która była wytwarzana w reaktorze air-lift pozwalała na uzyskiwanie jednorodnego rozkładu cząstek w całej mieszaninie reakcyjnej. Jednocześnie uzyskiwano wysokie stopnie zatrzymania gazu i dłuższy średni czas przebywania CO_2 w reaktorze spowodowany częściową recyrkulacją pęcherzy gazu. Dlatego też zużycie gazowego reagenta w tym reaktorze było mniejsze niż dla reakcji prowadzonej w reaktorze zbiornikowym.

Kolejny temat badawczy, którym się zajmowałam, był wynikiem mojego wyjazdu na staż po doktoracie do laboratorium badawczo-rozwojowego w Grupement de

Recherches de Lacq (Lacq Research Center) firmy TotalFinaElf (Francja, Lacq). Pracowałam w grupie dr Maurice'a Bourrela w projekcie „Liquid-liquid separation", którego kierownikiem był dr Denis Pattou. Celem tego projektu było zbadanie kinetyki destabilizacji emulsji z wykorzystaniem prototypu skanera ultradźwiękowego. Moim zadaniem było włączenie się w przygotowanie stanowiska do testów, wykonanie doświadczeń oraz opracowanie wyników badań. Wyniki badań, które wykonywałam były poufne, jednak dr M. Bourrel i władze firmy wyrazili zgodę na przedstawienie ich części na konferencji 4th International Conference on Petroleum Phase Behaviour and Fouling w Trondheim (pozycja II.F.11 w wykazie dorobku).

Po powrocie do Polski, kontynuowałam prace w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej nad wykorzystaniem reaktorów typu air-lift. Jednym z kierunków badań było wykorzystanie reaktora air-lift do fotokatalitycznego utleniania zanieczyszczeń organicznych z zastosowaniem tlenku tytanu jako katalizatora. W związku z tym, że reaktor typu air-lift z cyrkulacją wewnętrzną cechuje się wysokimi prędkościami cyrkulacji cieczy, możliwe jest wytworzenie jednorodnego układu gaz-zawiesina w całej objętości reaktora, co jest korzystne dla prowadzenia reakcji. Otrzymane wyniki dla degradacji fluoresceiny przedstawiono w pracy II.E.3. Pozwoliły one wykazać zależność między szybkością degradacji związku organicznego a szybkością wnikania tlenu i stężeniem katalizatora. Na krzywej zależności objętościowego współczynnika wnikania tlenu od stężenia tlenku tytanu obserwowano maksima dla wyższych przepływów powietrza. Maksima te były wynikiem adsorpcji cząstek drobnoziarnistego tlenku tytanu na powierzchni międzyfazowej pęcherz gazu-ciecz, a w jej efekcie zahamowania koalescencji pęcherzy powietrza. Prowadzenie degradacji fluoresceiny w warunkach sprzyjających wnikaniu tlenu skutkowało większą efektywnością procesu.

Kolejne moje prace badawcze związane były z wykorzystaniem reaktora typu gas-lift do syntezy węglanu wapnia. Pierwsze doświadczenia prowadziłam w roztworach wodorotlenku wapnia (pozycje II.E.6 i II.E.7 w wykazie dorobku). Na ich podstawie mogłam określić zakres warunków pracy reaktora korzystnych do prowadzenia procesu. Do strącania węglanu wapnia wykorzystywałam też zawiesinę wodorotlenku wapnia (pozycja II.E.10 w wykazie dorobku). Zdefiniowałam względny nadmiar CO_2 potrzebnego do strącenia węglanu wapnia, który używałam do porównania efektywności prowadzonych procesów pod względem zużycia dwutlenku węgla. Badanie te pozwoliły mi na nabycie doświadczenie, które wykorzystałam w planowaniu badań stanowiących cykl publikacji we wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego.

Brałam również udział w badaniach prowadzonych w zespole prof. B. Kawalec-Pietrenko nad szybkością wnikania i konsumpcji tlenu w kolumnowym reaktorze barbotażowym i reaktorze air-lift w zawiesinie drożdży *Sacharomyces cerevisiae* (pozycje II.A.4. i II.E.5 w wykazie dorobku). Prawidłowy przebieg procesów z wykorzystaniem mikroorganizmów aerobowych wymaga odpowiednich warunków do wzrostu komórek, m.in. dostarczenia tlenu. Substraty, komórki mikroorganizmów i produkty wywierają istotny wpływ na właściwości reologiczne brzeczki fermentacyjnej

i na szybkość wnikania tlenu. W przedstawionych badaniach wykazano, że w przypadku napowietrzania zawiesiny drożdży aktywnych na podstawie wyznaczonych wartości stężenia tlenu rozpuszczonego w cieczy metodą dynamiczną nie można wnioskować o szybkości wnikania tlenu. Sygnał czujnika daje tylko informacje o szybkości akumulacji tlenu w zawiesinie żywych mikroorganizmów. Szybkość natleniania w kolumnie barbotażowej była wyższa niż szybkość natleniania w reaktorze air-lift, przy czym w obu reaktorach obserwowano niewielki spadek wartości współczynnika wnikania tlenu ze wzrostem stężenia drożdży.

Kolejnym zagadnieniem badawczym, którym się zajmowałam w zespole prof. B. Kawalec-Pietrenko było zbadanie hydrodynamiki reaktora, będącego zmodyfikowanym reaktorem typu air-lift z mieszaniem mechanicznym (pozycja II.F.5 w wykazie dorobku). Zmiana konstrukcji tego reaktora w stosunku do reaktora standardowego polegała na stosunkowo niskiej strefie wznoszenia i wysokiej strefie separacji. W strefie wznoszenia były umieszczone na wspólnym wale trzy mieszadła turbinowe. Wykazano, że stopień zatrzymania gazu w strefie wznoszenia rośnie ze wzrostem częstości obrotów mieszadła, gdy gaz nie był doprowadzany do reaktora oraz dla niskich prędkości przepływu gazu. Natomiast wzrost przepływu gazu do 0,025 m/s skutkował ustaleniem stopnia zatrzymania gazu. Dalszy wzrost przepływu gazu powodował zmniejszanie się udziału gazu w strefie wznoszenia wraz ze wzrostem częstości obrotów mieszadła. Dla wysokich obrotów mieszadła, stopień zatrzymania gazu osiągał wartość stałą, tylko niewiele wyższą od wartości tego parametru otrzymaną w reaktorze bez napowietrzania. Wskazuje to na obszar pracy zdominowany przez pracę mieszadła. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono też, że cyrkulacja cieczy jest kontrolowana przez przepływ gazu dla niskich częstości obrotów mieszadła, natomiast wysokie częstości obrotów mieszania kontrolują cyrkulację cieczy dla niskich prędkości przepływu gazu.

Brałam też udział w badaniach nad usuwaniem jonów metali z rozcieńczonych roztworów wodnych metodą flotacji jonowej i precypitacyjnej. Flotacja jonowa umożliwia usuwanie z roztworów wodnych jonów metali występujących w formie rozpuszczonej. W tym procesie kolektor, czyli jonowa substancja powierzchniowo czynna, tworzy z jonem metalu związek o charakterze kompleksu lub soli, który ulega adsorpcji na granicy faz gaz-ciecz. Jeśli powierzchnia międzyfazowa wytworzona podczas przepływu gazu w postaci pęcherzyków przez warstwę cieczy, jest wystarczająco duża, to zaadsorbowane jony są przenoszone do piany i usuwane z roztworu razem z kolektorem. W przypadku flotacji precypitacyjnej, w pierwszym etapie należy przeprowadzić jony metalu obecne w surówce w nierozpuszczalny związek. Flotacji poddaje się więc zawiesinę, a na powierzchni pęcherzy powietrza, przepływających przez kolumnę flotacyjną, adsorbowane są agregaty utworzone z obdarzonych ładunkiem cząstek osadu i jonów substancji powierzchniowo czynnej. W badaniach, w których brałam udział w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej, skupiliśmy się na doborze korzystnych warunków prowadzenia procesu usuwania jonów cynku i miedzi z rozcieńczonych roztworów (pozycje II.E.9, II.E.12-14 i II.F.6-8 w

Kły

wykazie dorobku). W badaniach tych dobrano zakresy pH roztworów, stężenia odpowiedniego kolektora (anionowego lub kationowego związku powierzchniowo czynnego) oraz prędkości przepływu powietrza, które pozwoliły uzyskać wysokie stopnie wyflotowania i współczynniki wzbogacenia. Stwierdzono, że najbardziej korzystne warunki usuwania jonów metali są otrzymywane dla procesów flotacji precypitacyjnej.

Włączyłam się też w prace zespołu prof. Mariana Kamińskiego, który badał możliwości zamknięcia obiegu wody w produkcji bioetanolu. Koncepcja, którą opracowano zakłada, że do utylizacji wywarów gorzelniczych wykorzystywana będzie fermentacja metanowa, która pozwala odzyskać duże ilości energii z tego odpadu. Natomiast powstający w tym etapie odciek może być wykorzystany do przygotowania zacieru w fermentacji alkoholowej. W wyniku przeprowadzonych prac, stwierdzono, że aby uzyskiwać dobrą wydajność etanolu, do przygotowania zacierów należy wykorzystywać uzdatnione odcieki. Odcieki te po wstępnym oczyszczeniu poddawano utlenieniu ozonem lub wodą utlenioną. Efektem tych badań jest patent (pozycja II.C.1 w wykazie dorobku).

Kolejnym tematem badawczym, w którym współpracowałam z zespołem prof. M. Kamińskiego, była produkcja biowodoru z gliceryny (pozycja II.F.9 w wykazie dorobku) lub biomasy lignocelulozowej (pozycje II.A.5 i II.A.6 w wykazie dorobku). Badania nad biokonwersją gliceryny, która jest odpadem po produkcji biodiesla, pozwoliły na przygotowanie stanowiska oraz metodyki badań fermentacji ciemnej. Opracowano też koncepcję metodyk analitycznych potrzebnych do badania przebiegu procesu. Natomiast w badaniach nad otrzymywaniem biowodoru z biomasy lignocelulozowej skupiliśmy się na produkcji wodoru z hydrolizatów biomasy lignocelulozowej otrzymanych po alkalicznej obróbce wstępnej. W wyniku przeprowadzonych badań określono optymalne warunki prowadzenie obróbki wstępnej pozwalające na otrzymanie w etapie hydrolizy enzymatycznej wysokich wydajności cukrów prostych. Cukry te są następnie zużywane przez bakterie do produkcji biowodoru. Prace w tym projekcie są kontynuowane i mają na celu przede wszystkim opracowanie najbardziej korzystnych warunków produkcji biowodoru z uwzględnieniem wpływu wszystkich etapów, tj. obróbki mechanicznej, alkalicznej obróbki wstępnej, hydrolizy enzymatycznej i fermentacji z wykorzystaniem odpowiednich mikroorganizmów biowodoru.

Brałam też udział w badaniach prowadzonych wspólnie przez naukowców z Uniwersytetu Śląskiego, Politechniki Łódzkiej i Politechniki Gdańskiej nad opracowaniem specjalnych tkanin poliestrowych do wychwytywania jonów metali ciężkich, takich jak: ołów, kadm, chrom, miedź, cynk, kobalt czy nikiel. Tkaniny te były barwione związkami azochinolinowymi, dzięki czemu tkaniny adsorbowały toksyczne jony metali. Badania, które prowadziłam dotyczyły zdolności sorpcyjnych tych tkanin w warunkach dynamicznych. Otrzymane wyniki pozwoliły na określenie warunków usuwania jonów metali. Tkanina poliestrowa i sposób sorpcji metali ciężkich została opatentowana (pozycja II.C.2 w wykazie dorobku).

6. Informacje o działalności dydaktycznej, organizacyjnej, współpracy naukowej i popularyzacji nauki

Od początku zatrudnienia na Politechnice Gdańskiej prowadzę zajęcia dydaktyczne

Obecnie prowadzę zajęcia z następujących przedmiotów:

1. *Inżynieria chemiczna i bioprocesowa* (kierunek Biotechnologia, studia I stopnia) – wykład, ćwiczenia, projekt i laboratorium
2. *Inżynieria i aparatura procesowa* (kierunek Zielone Technologie i Monitoring, studia I stopnia) – wykład i laboratorium
3. *Process engineering and chemical equipment* (kierunek Green Technology and Monitoring, studia I stopnia) – wykład
4. *Zaawansowane operacje i procesy wymiany ciepła i masy* (kierunek praktyczny Inżynieria i Technologie Nośników Energii, studia II stopnia) – wykład, projekt i laboratorium
5. *Inżynieria chemiczna* (kierunek Technologia Chemiczna, studia I stopnia) – projekt i laboratorium

Opracowałam treści programowe dla przedmiotów: *Inżynieria chemiczna i bioprocesowa, Inżynieria i aparatura procesowa / Process engineering and chemical equipment* oraz *Zaawansowane operacje i procesy wymiany ciepła i masy.*

W przeszłości prowadziłam też zajęcia z *Inżynierii procesowej* na kierunku Technologie Ochrony Środowiska (wykład, projekt, laboratorium), *Fundamentals of process engineering* na kierunku Environmental Protection and Management (projekt i laboratorium), *Inżynieria bioprocesowa* dla studentów kierunku Biotechnologia prowadzonego przez Międzyuczelniany Wydział Biotechnologii (ćwiczenia seminaryjne i laboratorium) oraz Operacje rozdzielania mieszanin na kierunku Technologia Chemiczna (ćwiczenia).

Jestem współautorem materiałów dydaktycznych, w tym dwóch skryptów „Podstawy inżynierii chemicznej i procesowej", „Przykłady i zadania z podstaw inżynierii chemicznej i procesowej" oraz instrukcji laboratoryjnych i zadań projektowych do zajęć prowadzonych w katedrze. Byłam opiekunem lub promotorem sześciu prac dyplomowych magisterskich i promotorem dziesięciu prac inżynierskich, oraz recenzentem 31 prac dyplomowych.

W roku 2005 byłam członkiem Wydziałowej Komisji Kwalifikacyjnej, a w latach 2005/06-2010/11 byłam opiekunem studentów na kierunku Technologia Chemiczna.

Od roku 2006 pełnię obowiązki katedralnego opiekuna praktyk w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej, a obecnie w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej.

Brałam też udział w podnoszeniu kwalifikacji absolwentów wyższych uczelni, będąc wykładowcą na studiach podyplomowych „Inżynieria i aparatura procesowa".

W ramach współpracy Wydziału Chemicznego PG z Centrum Kształcenia Zawodowego i Ustawicznego nr II w Gdańsku prowadziłam zajęć laboratoryjne dla uczniów kształcących się w zawodzie technik technologii chemicznej oraz opiekowałam się uczniami, będącymi na stażu dla w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej.

Prowadziłam też zajęcia z bloku chemicznego w projekcie „Za rękę z Einsteinem" oraz przygotowuję i prowadzę pokazy w ramach Bałtyckiego i Pomorskiego Festiwalu Nauki.

W roku akademickim 2015/16 byłam pełnomocnikiem Dziekana Wydziału Chemicznego ds. Krajowych Ram Kwalifikacji, natomiast obecnie (od r. ak. 2016/17) jest pełnomocnikiem Dziekana ds. programów studiów. W ramach działalności w tym zakresie m.in. koordynuję prace i sprawuję nadzór nad przygotowywaniem, dostosowywaniem i wdrażaniem programów studiów zgodnie z aktualnie obowiązującymi przepisami.

D. Konopacka-Łyskawa