Politechnika Łódzka
Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska
ul. Wólczańska 215, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 00

dr inż. Mirosław Imbierowicz

Załącznik nr 3a
do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego:

AUTOREFERAT

Utlenianie osadu czynnego w wodzie podkrytycznej: mechanizm, kinetyka i efekty cieplne procesu

Łódź 2021

1. Imię i nazwisko:

Mirosław Imbierowicz

2. Posiadane stopnie naukowe

a) dyplom ukończenia studiów magisterskich, Wydział Chemii Politechniki Gdańskiej, tytuł rozprawy: „Synteza β-cykloheksen-alaniny", Gdańsk, 1980

b) dyplom doktora nauk technicznych, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, tytuł rozprawy: „Badanie procesu mokrego utleniania ścieków zawierających kwas 2-hydroksy-3,6-naftalenodisulfonowy", Wrocław, 22 czerwca 1998 r.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu.

a) projektant, Biuro Projektów Instytutu Barwników i Produktów Organicznych w Zgierzu, 1984 – 1989

b) chemik, Zakład Ochrony Środowiska, Instytut Barwników i Produktów Organicznych w Zgierzu, 1989 – 1994

c) wykładowca, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, 1994 – 1998

d) adiunkt, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, 1999 - (do chwili obecnej)

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 219 ust. 1, pkt. 2. Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 ze zm.)

a) tytuł osiągnięcia naukowego: Monografia habilitacyjna - M. Imbierowicz (2020), „*Utlenianie osadu czynnego w wodzie podkrytycznej: mechanizm, kinetyka i efekty cieplne procesu*", Monografie Politechniki Łódzkiej, Nr 2332, Łódź 2020, ISBN 978-83-66287-66-2, 98 str.

b) Pozostałe publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:

1. **Imbierowicz M**., Troszkiewicz M., Piotrowska K. (2015): Heat effects of wet oxidation of glucose: A biomass model compound, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 260; p. 864-874.
2. **Imbierowicz M.,** Chacuk A. (2012): Kinetic model of excess activated sludge thermohydrolysis, *Water Research*, Vol. 46, Issue 17, p. 5747-5755.
3. Chacuk A., **Imbierowicz M.** (2010): Mathematical modeling of wet oxidation of excess sludge in counter - current bubble columns (W: Pawłowski, Dudzińska & Pawłowski (eds.), "Environmental Engineering III", CRC Press, London, ISBN 978-0-415-54882-3), Vol. 3, p. 273-277.
4. **Imbierowicz M**., Chacuk, A. (2006): The advanced model of the excess activated sludge wet oxidation, *Polish Journal of Chemical Technology*, Vol. 8, Issue 2, p. 16-19.
5. Chacuk A., **Imbierowicz M**. (2007): Mathematical modeling of wet oxidation of excess sludge, *Polish Journal of Chemical Technology*, Vol. 9, Issue 2, p. 1-4.

c) publikacje uzupełniające

6. Piotrowska K., **Imbierowicz M**., Chacuk A. (2013): Wet oxidation of dairy sewage: The kinetic study of decomposition of the milk components, *Ecological Chemistry and Engineering S*, Vol. 20; Issue 3, p. 531-541.
7. Piotrowska K., **Imbierowicz M**., Chacuk A. (2012): Wet oxidation of dairy sewage, *Ecological Chemistry and Engineering S*., Vol. 19; Issue 1, p. 29-38.
8. Stelmachowski M., **Imbierowicz M.** (2005): Problems in recycling of sulfide liquors obtained in sweetening of gasolines. Part I. Review of methods for treatment of the liquors and assessment of processes, *Ecological Chemistry and Engineering S*. Vol. 12, Issue S4, p. 503-515.
9. **Imbierowicz M**., Zarzycki R. (1999): Absorption of oxygen in the aqueous solutions of sodium sulphide at elevated temperature and pressures, *Recents Progres en Genie des Procedes*, Vol. 13, Issue 71, p. 123-130.
10. **Imbierowicz M**. (2017): Mechanism of oxidation of 3-hydroxy-2,7-naphthalenedisulfonic acid disodium salt with oxygen in subcritical water, *Chemosphere*, Vol. 176, p. 89-96.

d) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Pogląd na rolę i znaczenie technologii, wykorzystywanych do ochrony zasobów środowiska naturalnego w istotny sposób ewoluował przez ostatnie 30 lat – od idei doskonalenia technik usuwających zanieczyszczenia na „końcu rury" do koncepcji „gospodarki obiegu zamkniętego". To ostatnie podejście, determinujące kierunki rozwoju metod i technologii wykorzystywanych do ochrony zasobów środowiska naturalnego, jest skutkiem intensywnego promowania i wdrażania do praktyki gospodarczej krajów OECD elementów szeroko rozumianej idei zrównoważonego rozwoju. W związku z tym, wysiłek wielu zespołów naukowych i badawczych zajmujących się zagadnieniami związanymi z ochroną środowiska koncentruje się obecnie na technologiach, które nie tylko ograniczają emisję zanieczyszczeń do poszczególnych komponentów środowiska naturalnego, lecz jednocześnie pozwalają odzyskiwać z odpadowych strumieni procesowych zużyte produkty, cenne surowce lub energię.

Przykładem ilustrującym opisaną powyżej ewolucję podejścia do badań i rozwoju technologii chroniącej zasoby środowiska naturalnego jest historia modernizacji i wdrażania do praktyki przemysłowej techniki nazywanej „mokrym utlenianiem" (ang. *wet oxidation)*. W mojej pracy badawczej, opisanej w załączonej monografii i publikacjach [1-10] zajmowałem się ww. technologią i możliwościami jej wykorzystania w ochronie środowiska.

Pod pojęciem „mokre utlenianie" należy rozumieć heterofazowy proces utleniania związków organicznych i/lub utlenialnych związków nieorganicznych, prowadzony w roztworze wodnym, za pomocą powietrza lub tlenu dostarczanego do środowiska reakcji, w zakresie temperatury 393 – 573 K, pod zwiększonym ciśnieniem, nie mniejszym od ciśnienia cząstkowego pary wodnej określonego dla danej temperatury. Ponieważ proces mokrego utleniania prowadzi się w temperaturach zbliżonych, lecz nie przekraczających temperatury punktu krytycznego wody (T_k = 647,3 K, p_k = 22,11 MPa) w literaturze przedmiotu proces ten nazywany jest także „utlenianiem w wodzie podkrytycznej".

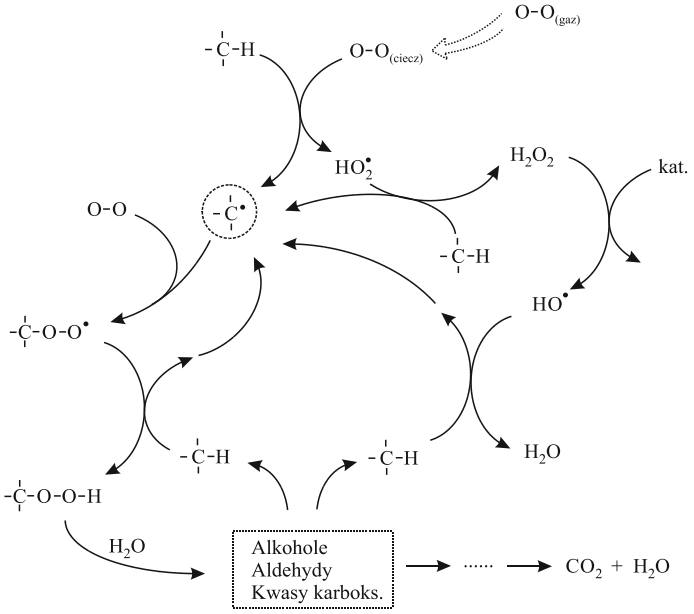
W warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury, w obecności tlenu rozpuszczonego w fazie ciekłej, następuje w układzie reakcyjnym skomplikowany cykl przemian chemicznych wyjściowych substratów, polegający m.in. na ich termohydrolizie i destruktywnym utlenieniu, prowadzącym do degradacji wysokocząsteczkowych związków organicznych na związki o mniejszej masie cząsteczkowej. W efekcie węgiel organiczny jest utleniany do CO_2, azot organiczny przekształca się w amoniak lub wolny azot, a chlorki organiczne i siarczki są utleniane do nieorganicznych chlorków i siarczanów. Produktami utleniania związków organicznych są także niskocząsteczkowe kwasy organiczne – w tym przede wszystkim – kwas octowy, który bardzo trudno jest utlenić za pomocą tlenu w temperaturach poniżej 573 K. W pewnym sensie mokre utlenianie jest procesem analogicznym do spalania zanieczyszczeń - odbywa się jednak w fazie ciekłej i nie wymaga odparowywania dużych ilości wody. W trakcie procesu wydziela się ciepło, w ilości zależnej od ciepeł spalania związków organicznych zawartych w oczyszczanych ściekach - zwykle w granicach 10 ÷ 20 MJ/kg usuniętego ChZT.

Pionierskie badania nad mokrym utlenianiem prowadził w latach pięćdziesiątych ubiegłego wieku F. J. Zimmermann (1950, 1958), a pierwszą, przemysłową instalację do prowadzenia tego procesu wybudowano w Norwegii, już w 1958 r. Wykorzystywano ją do oczyszczania ścieków pochodzących z procesu roztwarzania drewna metodą siarczynową. W tym okresie rozwoju technologii dbano przede wszystkim o jak największą wydajność procesu, czyli efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych zawartych w oczyszczanych strumieniach ścieków. Poszukiwano optymalnych warunków prowadzenia procesu, analizując wpływ takich zmiennych procesowych jak np. temperatura, ciśnienie cząstkowe tlenu, czas reakcji czy stężenie początkowe substratów, na skuteczność usuwania zanieczyszczeń ze ścieków. W latach 1970-1990 prowadzono także intensywne badania nad doborem efektywnych katalizatorów procesu mokrego utleniania. Należy podkreślić, że badania te dotyczyły zarówno katalizatorów homofazowych (najczęściej - soli Cu(II), Ag(I) i Fe(II) w przypadku stosowania dodatku H_2O_2), jak i katalizatorów heterofazowych.

Moje zainteresowanie procesem mokrego utleniania miało swój początek w latach 90. XX w., kiedy w ramach zespołu kierowanego przez prof. R. Zarzyckiego z Katedry Systemów Inżynierii Środowiska WIPOŚ Politechniki Łódzkiej, zainicjowaliśmy cykl badań nad zastosowaniem mokrego utleniania do oczyszczania ścieków pochodzących z przemysłu barwników oraz z przemysłu petrochemicznego [8 - 10]. Prace nad tą technologią zmierzały głównie do poprawy efektywności usuwania zanieczyszczeń ze ścieków, testowania aktywności różnych katalizatorów i badania problemów związanych z procesami wymiany masy na granicy faz gaz-ciecz. Efektem tych prac było także opracowanie modeli matematycznych reaktorów do prowadzenia mokrego utleniania zanieczyszczeń zawartych w ściekach w skali przemysłowej.

Stopniowo główny kierunek naszych badań i mojej aktywności badawczej skierowaliśmy na proces mokrego utleniania nadmiernego osadu czynnego, powstającego w trakcie oczyszczania ścieków metodą biologiczną. Badania te prowadziłem w ramach projektu pn. „Badanie mechanizmu i modelowanie procesu mokrego utleniania nadmiarowego osadu czynnego" (projekt badawczy własny KBN nr 3 TOC 05914 (Zarzycki R., Imbierowicz M., Chacuk A. i in., Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska PŁ, Łódź, 2000). W początkowej fazie celem badań było poznanie mechanizmu utleniania osadu czynnego i identyfikacja kinetyki głównych reakcji

chemicznych biegnących w analizowanym układzie reakcyjnym. Znajomość mechanizmu przebiegu reakcji chemicznych pozwala bowiem na sformułowanie kinetycznego modelu matematycznego takiego procesu. Złożoność mechanizmów towarzyszących procesom utleniania cząstek osadu czynnego za pomocą tlenu w środowisku wody podkrytycznej powoduje jednak, że budowa modelu kinetycznego takiego procesu jest utrudniona. Nie można w takich przypadkach zastosować modeli mikrokinetycznych, które stają się niepraktyczne, kiedy trzeba w nich uwzględniać setki reakcji chemicznych oraz dużą liczbę różnorodnych elementów chemicznych (cząstek, rodników, jonów i in.). Powoduje to gwałtowny wzrost złożoności obliczeniowej takich modeli oraz pogorsza ich własności predykcyjne. Powszechnie stosuje się w takich przypadkach podejście makrokinetyczne, które polega na eliminacji nieistotnych szczegółów procesu chemicznego i skupieniu uwagi na podstawowych właściwościach badanego systemu. Na podstawie poczynionych idealizacji konstruuje się hipotetyczny opis zachowania się elementów układu, pozwalający przewidywać ewolucję i kierunek zmian podstawowych parametrów stanu, takich jak temperatura, ciśnienie czy stężenia reagentów. Dzięki odpowiednio zaplanowanym i wykonanym eksperymentom weryfikuje się hipotezy dotyczące kinetyki przebiegu reakcji chemicznych i identyfikuje się nieznane parametry równań kinetycznych. Równania te mają charakter empiryczny i są poprawne w zakresie przebadanych zmiennych procesowych. W takich przypadkach schemat przebiegu danego procesu nie musi opierać się na rzeczywistym mechanizmie reakcji chemicznych, a uproszczony, redukcjonistyczny model kinetyczny (ang. *lumped kinetic model*) jest często wykorzystywany do modelowania procesu mokrego utleniania złożonych związków organicznych. Pomimo poczynionych uproszczeń model tego typu staje się wygodnym narzędziem wykorzystywanym do projektowania reaktorów mokrego utleniania, powiększania skali tego procesu lub do sterowania i kontroli pracy instalacji. Na podstawie przeprowadzonych badań opracowałem uogólniony mechanizm utleniania cząsteczek osadu czynnego w wodzie podkrytycznej, który został zaproponowany w jednej z moich wcześniejszych publikacji i – po aktualizacji – umieszczony w monografii [Imbierowicz (2020), str. 16]:



Rys. 1. Ogólny mechanizm utleniania cząsteczek osadu czynnego za pomocą tlenu w wodzie podkrytycznej [Imbierowicz, 2020]

Proces utleniania związków organicznych w wodzie podkrytycznej rozpoczyna się od dyfuzji tlenu z fazy gazowej do fazy ciekłej, a proces ten uruchamia następnie cały łańcuch następczo-równoległych reakcji chemicznych. W środowisku wodnym bogatym w tlen, w wysokiej temperaturze, biegną głównie reakcje wolnorodnikowe oraz towarzyszące im reakcje cząsteczkowe takie jak np. termohydroliza, substytucja nukleofilowa, dekarboksylacja czy polikondensacja. W najbardziej ogólnym ujęciu, proces mokrego utleniania cząsteczek osadu czynnego i biopolimerów tworzących jego żelową otoczkę przebiega przez cztery główne fazy. W fazie pierwszej następuje szybkie „rozpuszczanie" cząstek tworzących zawiesinę i uwolnienie do roztworu dużych ilości zawiązków organicznych, pochodzących zarówno z rozpadu komórek mikroorganizmów, jak i z defragmentacji otoczki spajającej kolonie komórek osadu czynnego. W tej fazie procesu dominuje mechanizm oparty o równolegle biegnące reakcje termohydrolizy i utleniania. Produktami tych przemian są rozpuszczalne w wodzie związki organiczne o dużych masach cząsteczkowych, a także CO_2 i woda. W kolejnej fazie procesu mokrego utleniania osadu czynnego generowane są wolne rodniki organiczne, których tworzenie ma charakter termiczny, a ogólna szybkość reakcji (przemian) jest niewielka. Jest to okres tzw. indukcji, a gdy stężenie wolnych rodników osiąga pewną, krytyczną wielkość, układ wchodzi w kolejną, trzecią fazę utleniania, w której wytworzone, wolne rodniki oraz obecny w układzie tlen, uruchamiają bardzo złożony łańcuch szybkich reakcji następczych i następczo-równoległych. Reakcje te polegają na utlenieniu i defragmentacji złożonych biopolimerów, co prowadzi w konsekwencji do utworzenia odpowiednich alkoholi, aldehydów, ketonów i kwasów karboksylowych. Nietrwałe pochodne takich związków (np. diketony wicynalne lub nadtlenki kwasów organicznych) ulegają dekarboksylacji powodującej rozerwanie molekuły związku organicznego i powstanie CO_2. Na tym etapie procesu następuje więc skracanie łańcuchów złożonych związków organicznych i powstawanie molekuł o mniejszych masach cząsteczkowych. Utworzone produkty takiej defragmentacji włączają się w cykl przemian wolnorodnikowych i ulegają dalszemu utlenianiu.

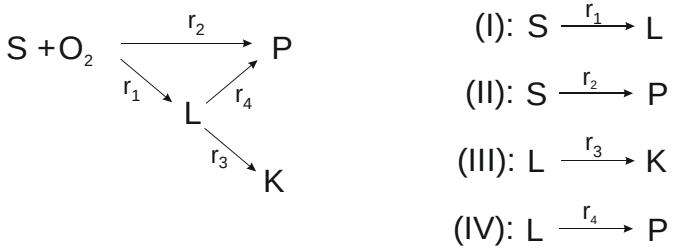
Kolejna, końcowa faza procesu mokrego utleniania związków organicznych tworzących osad czynny charakteryzuje się gwałtownym spadkiem szybkości poszczególnych reakcji chemicznych. Spowolnienie to wiąże się z wyczerpaniem się substratów i produktów pośrednich oraz powstaniem kwasów karboksylowych C_1 - C_3, odpornych na utlenianie w środowisku wody podkrytycznej. Kwasy te bardzo powoli utleniają się w temp. poniżej 523 K, a np. kwas octowy można w tych warunkach traktować jako trwały produkt końcowy reakcji utleniania osadu czynnego [4]. Należy także zaznaczyć, że powstający w trakcie mokrego utleniania ditlenek węgla tworzy w środowisku wodnym trwałe jony wodorowęglanowe, które dezaktywują część reaktywnych, wolnych rodników, przerywając łańcuch wolnorodnikowych reakcji utleniania.

a) schemat przebiegu procesu utleniania osadu czynnego

W dyskusjach nad mechanizmem przebiegu procesu mokrego utleniania osadu czynnego, jakie prowadzono od lat 70. XX w., etap roztwarzania cząsteczek osadu czynnego tworzących jego fazę stałą nie był szeroko dyskutowany. Przyjmowano założenie, że reakcja utleniania osadu czynnego jest pseudohomofazowa. W 1991 roku Lixiong Li i wsp. zaproponowali na przykład uproszczony schemat przebiegu procesu utleniania związków organicznych w wodzie podkrytycznej, którego elementami były trzy grupy związków organicznych: (A) – substraty w postaci łatwoutlenialnych związków organicznych, (K) – trudnoutlenialne produkty przejściowe (m.in. kwas octowy), (P) – produkty końcowe reakcji utleniania

(ditlenek węgla i woda). Schemat ten był powszechnie stosowany do opisu wielu układów reakcyjnych, w tym do utleniania cząstek osadu czynnego.

W naszej publikacji z 2006 r. [4] zaproponowałem, żeby w dyskusjach nad mechanizmem reakcji mokrego utleniania osadu czynnego uwzględniać etap roztwarzania cząsteczek tworzących zawiesinę. W cytowanym artykule stwierdzono, że uzupełnienie modelu procesu mokrego utleniania osadu czynnego o czynnik opisujący zmiany stężenia fazy stałej, pozwala lepiej opisać istotę zjawisk towarzyszących utlenieniu związków organicznych w tym układzie. Wg tej propozycji proces utleniania cząstek osadu czynnego za pomocą tlenu, w środowisku wody podkrytycznej można opisać wg następującego schematu:



Rys. 2. Schemat reakcji utleniania cząstek osadu czynnego w środowisku wody podkrytycznej [4].

Na powyższym schemacie poszczególne symbole oznaczają: (S) – substrat, czyli cząstki zawiesiny osadu czynnego, (L) – rozpuszczone w cieczy, łatwoutlenialne związki organiczne, (K) – rozpuszczone w cieczy, niskocząsteczkowe kwasy organiczne, trudne do utlenienia w warunkach charakterystycznych dla wody podkrytycznej, (P) – końcowe produkty reakcji utleniania osadu. Wg tego schematu wyjściowy osad czynny (S) ulega przekształceniu w rozpuszczalne związki organiczne (typu L) oraz jest utleniany bezpośrednio do produktów końcowych (P) takich jak CO_2, woda, a także Cl^-, SO_4^{2-}, NH_4^+. Rozpuszczone w fazie wodnej wysokocząsteczkowe związki organiczne (L) ulegają w wyniku reakcji następczej utlenieniu do CO_2 i wody, a część utlenia się do trwałych kwasów organicznych takich jak kwas octowy, który także można potraktować jako produkt końcowy reakcji utleniania (K) w temp. poniżej 573 K. W późniejszej publikacji [2], na podstawie badań dotyczących mechanizmu i kinetyki procesów termohydrolizy cząstek osadu czynnego w wodzie okołokrytycznej, w sposób bardziej szczegółowy uzasadniono poprawność takiego podejścia. Publikacja [2] została pozytywnie przyjęta, o czym świadczą liczne cytowania tego artykułu, a zaproponowany przez nas mechanizm roztwarzania osadu czynnego został zaakceptowany i jest obecnie wykorzystywany do opisu zjawisk towarzyszących utlenianiu cząstek osadu czynnego w wodzie podkrytycznej.

b) pomiar wielkości efektów cieplnych utleniania osadu czynnego

W latach 1970 -2005 w literaturze przedmiotu oraz w dyskusjach nad mechanizmem i kinetyką procesów utleniania cząstek osadu czynnego w wodzie okołokrytycznej rzadko dyskutowano problem wielkości efektów cieplnych, towarzyszących takiemu procesowi. W wielu artykułach i publikacjach z tamtych lat przyjmowano po prostu, że standardowa entalpia procesu utleniania osadu czynnego (prowadzącego do jego całkowitej mineralizacji) jest wielkością stałą, równą ciepłu spalania tego substratu. Wartość tego ciepła jest dobrze znana – waha się ono w granicach 15 – 21 MJ/kg suchej masy, w zależności od zawartości węgla organicznego i części niepalnych w osadzie czynnym. W roku 2006, przygotowując cytowaną wyżej publikację [4], doszedłem do wniosku, że sama znajomość ciepła spalania

złożonej mieszaniny wielu związków organicznych tworzących osad czynny nie jest wystarczająca do określenia kinetyki zmian mocy strumienia ciepła generowanego w procesie mokrego utleniania tego osadu. Chwilowy efekt cieplny jest bowiem liniową kombinacją kilkuset zachodzących jednocześnie reakcji chemicznych, z których każda posiada odmienną kinetykę i inne standardowe ciepło reakcji. W takim przypadku jedynym sposobem oceny wielkości strumienia ciepła generowanego w trakcie procesu mokrego utleniania osadu czynnego jest jego bezpośredni pomiar w kalorymetrze reakcyjnym. Zadanie to zrealizowano w kierowanym przeze mnie zespole badawczym, w ramach projektu pt. „Badanie kinetyki i efektów cieplnych procesu utleniania wybranych rodzajów biomasy w środowisku wody podkrytycznej" (projekt badawczy własny MNiSzW nr N N 523 450536, lipiec 2009 – październik 2012 r.).

W ramach tego, kierowanego przez mnie projektu, przeprowadzono serię badań, których celem był bezpośredni pomiar wielkości strumienia energii cieplnej uwalnianej w trakcie utleniania osadu czynnego oraz innych rodzajów biomasy. Wykorzystano w tym celu metodę kalorymetrii reakcyjnej, której zastosowanie do badania tego typu procesów, biegnących w środowisku wody podkrytycznej, nie było do tej pory opisane w literaturze. Trzeba w tym miejscu podkreślić, że znajomość wielkości efektów cieplnych towarzyszących procesom mokrego utleniania odpadowej biomasy, pozwala na efektywne wykorzystanie potencjału energetycznego strumieni procesowych zawierających taki substrat. Mokre utlenianie osadu czynnego pozwala bowiem na bezpośrednią konwersję energii chemicznej zawartej w reagentach na ciepło użytkowe, m.in. ze względu na to, iż strumień procesowy opuszczający reaktor mokrego utleniania charakteryzuje się wysoką egzergią.

Przeprowadzenie pomiarów zmian wielkości strumienia ciepła $\dot{\boldsymbol{q}}(\tau)$, wydzielanego w czasie procesu utleniania zawiesiny osadu czynnego za pomocą tlenu, w środowisku wody podkrytycznej nie było dotychczas opisane w literaturze, dlatego musiałem opracować własną oryginalną procedurę prowadzenia takich badań i ocenić jej poprawność. Walidację metody badawczej wykonano w oparciu o serię eksperymentów, przeprowadzonych w kalorymetrze reakcyjnym, które polegały na utlenianiu roztworów substancji wzorcowej, w tym przypadku – glukozy, za pomocą tlenu, w zakresie temperatur 298 K – 473 K i pod ciśnieniem 2,3 – 5,0 MPa. Glukozę jako substrat reakcji mokrego utleniania wybrano dlatego, że jest to związek o znanych własnościach fizykochemicznych, o znanym cieple tworzenia oraz spalania, a także dlatego, że proces utleniania glukozy w wodzie podkrytycznej jest opisany w literaturze. Ocenę proponowanej procedury badawczej oparłem na następującym założeniu: *jeżeli wyznaczony za pomocą nowej metody badawczej efekt cieplny procesu utleniania glukozy za pomocą tlenu, w środowisku wody podkrytycznej będzie zgodny z efektem cieplnym wyznaczonym na drodze obliczeń termochemicznych, to będzie można twierdzić, że zastosowana w pracy technika prowadzenia eksperymentów i opracowywania rezultatów pomiarów jest poprawna*.

Omawiana metodyka prowadzenia eksperymentów i pomiarów efektów cieplnych utleniania cząstek osadu czynnego za pomocą tlenu w wodzie podkrytycznej, składała się z następujących etapów:

a. wstępna *kalibracja* układu pomiarowego – polegała na wyznaczeniu iloczynu $U{\cdot}A$ (U - współczynnik przenikania ciepła [$W{\cdot}m^{-2}{\cdot}K^{-1}$], A – powierzchnia wymiany ciepła [m^2]), charakterystycznego dla danych warunków eksperymentalnych.
b. przeprowadzenie *eksperymentu odniesienia* (tzw. „ślepej próby") – celem tego etapu było uzyskanie tzw. linii bazowej eksperymentu $\dot{\boldsymbol{q}}_w(\tau)$. Eksperymenty wykonano stosując wodę destylowaną jako „wzorzec" fazy ciekłej.

c. przeprowadzenie *eksperymentu właściwego* i pomiar wielkości strumieni ciepła przepływających przez kalorymetr w trakcie procesu utleniania substratu oraz rejestracja krzywej cieplnej $\dot{\boldsymbol{q}}_s(\tau) = \{\tau_i, \dot{q}_{si}, i = 1..k_s\}$, gdzie k_s – liczba zarejestrowanych pomiarów strumienia ciepła, wymienionego w kalorymetrze w trakcie właściwego eksperymentu,
d. wyznaczenie funkcji będącej *różnicą* $\dot{\boldsymbol{q}}_s(\tau)$ i $\dot{\boldsymbol{q}}_w(\tau)$: $\dot{\boldsymbol{q}}_{ri} = \{\dot{q}_{si} - \dot{q}_{wi}, i = 1..k_s\}$ i utworzenie zbioru $\Omega_0 = \{\tau_i, \dot{\boldsymbol{q}}_{ri}\}$.
e. *identyfikacja* tych faz procesu, w których wartości $\dot{\boldsymbol{q}}_{rl}$ ze zbioru $\Omega_0 = \{\tau_i, \dot{\boldsymbol{q}}_{ri}\}$ są istotnie *większe* od poziomu szumu, będącego rezultatem błędów, wynikających ze specyfiki układu pomiarowego. W ten sposób można zidentyfikować podzbiór Ω_R zawierający wartości strumieni ciepła wywołanych przebiegającą w kalorymetrze reakcją chemiczną. Identyfikację elementów należących do podzbioru Ω_R wykonano stosując analizę statystyczną danych pomiarowych. Analiza ta polegała na przyjęciu założenia, że istnieją takie fazy procesu, w trakcie których efekty cieplne wywołane reakcjami chemicznymi są równe zeru, czyli $\dot{\boldsymbol{q}}_r \cong 0$. Stosując te założenia można sformułować hipotezę zerową testu statystycznego i wykonać odpowiednie obliczenia, za pomocą których hipotezę H_0 można odrzucić jako fałszywą, lub stwierdzić, że nie ma podstaw do jej odrzucenia. Rezultaty walidacji tej hipotezy można następnie wykorzystać do identyfikacji tych faz procesu utleniania związku organicznego, w których wielkość sygnału pomiarowego $\dot{\boldsymbol{q}}_{r,i}$ jest większa od poziomu szumów ε układu. Moment, w którym, w trakcie początkowej fazy eksperymentu, wartość chwilowego efektu cieplnego procesu staje się większa od błędów pomiaru ε należy traktować jako początek egzotermicznej reakcji utleniania (τ_p), a w końcowej fazie procesu, gdy wartość $\dot{\boldsymbol{q}}_{r,i}$ przestaje być wyższa od wartości ε, moment ten należy potraktować jako zakończenia procesu utleniania związków organicznych obecnych w roztworze (τ_k). Dzięki tak przeprowadzonej identyfikacji początku i końca procesu utleniania można określić zawartość zbioru $\Omega_R = \{\tau_i, \dot{\boldsymbol{q}}_{ri}\}$ gdzie $\tau_p < \tau_i < \tau_k$.
f. obliczenie *całkowitego ciepła* reakcji utleniania Q_r. Zidentyfikowaną wcześniej funkcję $\Omega_R = \{\tau_i, \dot{\boldsymbol{q}}_{ri}\}$ można scałkować wg równania:

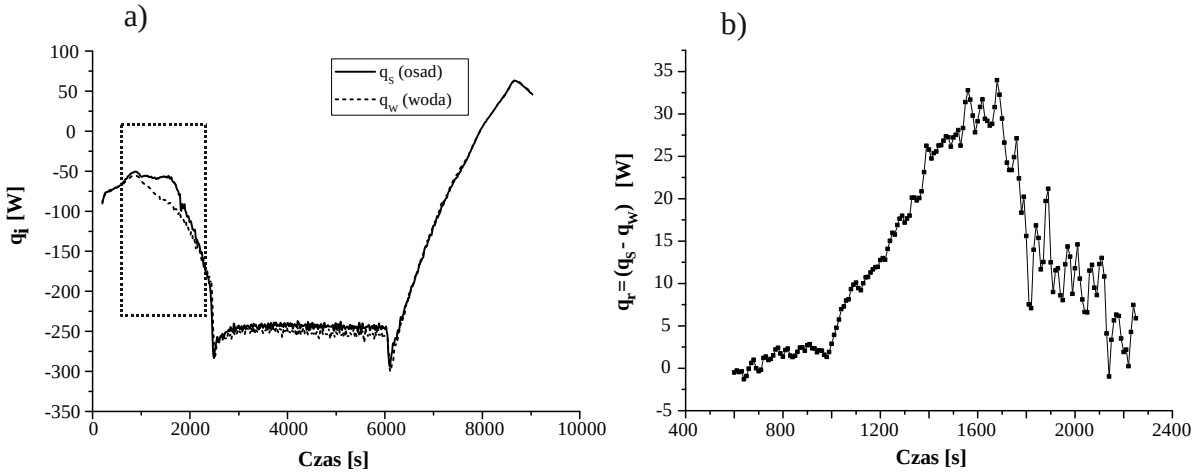
$$Q_r = \int_{\tau_p}^{\tau_k} \dot{\boldsymbol{q}}_{r,i}\, d\tau$$

gdzie: $\dot{\boldsymbol{q}}_{r,i} \in \Omega_R$, τ_p, τ_k – granice całkowania, wyznaczone odpowiednio dla początku oraz końca procesu utleniania.

Stosując opisaną powyżej w punktach *a) – f)* procedurę badawczą, wykonano serię eksperymentów polegających na utlenieniu glukozy za pomocą tlenu w środowisku wody podkrytycznej i zmierzono efekty cieplne towarzyszące reakcjom chemicznym biegnącym w tym układzie. Następnie, wyniki pomiarów kalorymetrycznych opracowano wg opisanej powyżej metodyki, a uzyskany wynik, czyli całkowity efekt cieplny procesu utleniania glukozy Q_r porównano z wynikiem uzyskanym na drodze obliczeń termochemicznych. Wartość standardowej entalpii reakcji utleniania glukozy w środowisku wody podkrytycznej zmierzona za pomocą pomiarów kalorymetrycznych wyniosła 28,86 ± 3,75 MJ (kg $TOC_0)^{-1}$ i była zgodna z wynikiem uzyskanym na drodze obliczeń termochemicznych z dokładnością ±7%. Wyniki badań nad utlenianiem glukozy w wodzie podkrytycznej oraz rezultaty walidacji zastosowanej metody badawczej zostały omówione szczegółowo w odrębnym

artykule [1]. Uzyskany wynik walidacji ww. procedury badawczej pozwala na stwierdzenie, że za pomocą tej metodyki można w sposób poprawny wyznaczyć całkowitą entalpię procesów utleniania dowolnych związków organicznych, w środowisku wody podkrytycznej oraz uzyskać profil zmian wielkości strumienia ciepła $\dot{\boldsymbol{q}}(\tau)$ w trakcie trwania takiego procesu.

Opisana powyżej, zweryfikowana metodyka badań kalorymetrycznych procesu mokrego utleniania została zastosowana do wyznaczenia profilu zmian wielkości strumienia cieplnego, będącego skutkiem utleniania cząstek osadu czynnego za pomocą tlenu, w środowisku wody podkrytycznej. W ramach tych badań wykonano szereg eksperymentów nad mokrym utlenianiem osadu czynnego, pochodzącego z linii zagęszczania osadu nadmiernego w Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi. W każdym z tych eksperymentów zmierzono wielkość strumieni ciepła $\dot{\boldsymbol{q}}(\tau)$ generowanych w trakcie utleniania osadu czynnego, uzyskując zbiór ok. 830 punktów pomiarowych. Na rysunku poniżej przedstawiono przykład przebiegu zmian wielkości strumienia ciepła $\dot{\boldsymbol{q}}(\tau)$ w jednym z takich eksperymentów:



Rys.3. Eksperyment OC1: a) zmiany wielkość strumieni ciepła $\dot{\mathbf{q}}_\mathbf{r}$ zarejestrowanych w trakcie mokrego utleniania osadu czynnego, b) efekt cieplny $\dot{\mathbf{q}}_\mathbf{r}(\tau) = \{\dot{q}_{sj} - \dot{q}_{wj}\}$, procesu utleniania osadu czynnego za pomocą tlenu w temp. 348 – 473 K [Imbierowicz, 2020].

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że utlenianie cząstek osadu czynnego za pomocą tlenu w zakresie temperatur 348 – 473 K nie jest ilościowe – stopień mineralizacji całkowitego węgla organicznego wynosił w eksperymentach 47 – 48%, a w mieszaninie poreakcyjnej po procesie stwierdzono obecność kwasów organicznych takich jak kwas octowy i mrówkowy.

Uzyskane w trakcie poszczególnych eksperymentów zbiory danych pomiarowych posłużyły do budowy i walidacji zintegrowanego, empirycznego modelu kinetycznego zmian mocy cieplnej tego procesu (model ZMCP). Zbiory danych pochodzące z eksperymentów podzielono na dwa podzbiory: jeden posłużył do identyfikacji nieznanych parametrów postulowanego modelu kinetycznego, natomiast wyniki zawarte w drugim podzbiorze danych pomiarowych wykorzystano do walidacji własności predykcyjnych opracowanego modelu.

c) identyfikacja parametrów kinetycznych modelu ZMCP

Na podstawie uzyskanych wyników badań kolorymetrycznych podjąłem próbę identyfikacji postaci funkcji, definiującej zintegrowany model zmian mocy strumienia ciepła generowanego w trakcie mokrego utleniania osadu czynnego, za pomocą tlenu, w środowisku wody podkrytycznej. Ogólną postać takiego modelu można opisać następującym równaniem:

$$\dot{\boldsymbol{q}}_r(\tau) = V_R \cdot \sum_{j=1}^{n_r} r_j(\tau, T, C_m, C_{O_2}) \cdot \Delta h_j(\xi_j)$$

gdzie: $\dot{\boldsymbol{q}}_r(\tau,)$ – moc strumienia ciepła generowanego w trakcie procesu, $J \cdot s^{-1}$; n_r – liczba rozpatrywanych reakcji; ξ_j – względna liczba postępu j-tej reakcji; $\Delta h_j(\xi_j)$ – entalpia j-tej reakcji, $kJ \cdot mol^{-1}$, V_R – objętość roztworu, m^3; r_j – szybkość j-tej reakcji chemicznej, $(mol\ C) \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$; T – temperatura procesu, K; C_m – stężenie m-tego reagenta, $(mol\ C) \cdot m^{-3}$; C_{O_2} – stężenie tlenu w roztworze, $(mol\ O_2) \cdot m^{-3}$, τ – czas, s.

Powyższy model, łącząc w spójną całość moduły opisujące kinetykę reakcji chemicznych i zmienność efektów cieplnych tych reakcji, pozwala na jednoczesną symulacje lub modelowanie szybkości przemian substratów oraz wyznaczanie wielkości strumienia ciepła generowanego w określonej chwili procesu. Identyfikacja jawnej postaci funkcji i modułów tworzących zintegrowany model zmian mocy strumienia ciepła polegała na sformułowaniu równań opisujących kinetykę reakcji chemicznych: $r_j(\tau, T, C_m, C_{O2})$ oraz równań odpowiedzialnych za kinetykę zmian entalpii poszczególnych reakcji chemicznych: $\Delta h_j = f(\xi_j)$. W przypadku tak złożonych procesów jakim jest utlenianie za pomocą tlenu cząstek osadu czynnego w wodzie podkrytycznej, identyfikacja postaci takiej funkcji jest zadaniem relatywnie złożonym. Konieczne jest m.in.: określenie schematu przebiegu reakcji chemicznych, zidentyfikowanie stałych kinetycznych reakcji elementarnych, wyznaczenie ciepeł standardowych tych reakcji, wyznaczenie entalpii przemian fizykochemicznych towarzyszących reakcjom. Dopiero znajomość wszystkich tych parametrów i cech danego układu reakcyjnego pozwala skonstruować jawną postać modelu, na podstawie którego można wyznaczyć sumaryczny efekt cieplny procesu oraz określić chwilowe wartości strumienia ciepła $\dot{\boldsymbol{q}}_r(\tau)$, wymienionego w procesie chemicznym.

Do identyfikacji jawnej postaci równań tworzących model ZMCP, w tym jego członu odpowiedzialnego za kinetykę reakcji chemicznych, wykorzystałem model kinetyczny z 2006 r. [4]. Model ten wymagał niewielkiej modyfikacji, gdyż utlenianie osadu czynnego w reaktorze kalorymetrycznym prowadzono w granicach parametrów procesowych różniących się od tych zastosowanych w eksperymentach opisanych w artykule z 2006 r.

Kolejną fazą budowy zintegrowanego modelu zmian mocy cieplnej procesu utleniania cząstek osadu czynnego w wodzie podkrytycznej była identyfikacja postaci funkcji $\Delta h_j = f(\xi_j)$. Dysponując zbiorem danych w postaci krzywych cieplnych $\dot{\boldsymbol{q}}_{r,i}(\tau)$ uzyskanych w trakcie eksperymentów, podjęto próbę identyfikacji poszczególnych członów typu $\{r_j \cdot \Delta h_j\}$, odpowiedzialnych za kinetykę zmian mocy strumienia ciepła, generowanego w trakcie utleniania cząstek osadu czynnego. Jednak, kiedy proces składa się z wielu setek reakcji o nieznanej stechiometrii, kinetyce i entalpii, identyfikacja wszystkich tych modułów w oparciu o wyniki pomiarów kalorymetrycznych jest niemożliwa. Zmierzony strumień ciepła $\dot{\boldsymbol{q}}_r(\tau)$ jest bowiem parametrem zagregowanym, a jego deterministyczna dekonwolucja na elementy składowe jest niewykonalna. W takich przypadkach, w celu skonstruowania równań kinetycznych opisujących ewolucję zmian strumienia ciepła $\dot{\boldsymbol{q}}_r(\tau)$, wymienionego w trakcie złożonego procesu chemicznego zastosowałem inne, metodycznie nowe, podejście. Polegało ono na przyjęciu założenia, że każda reakcja elementarna biegnąca w analizowanym układzie generuje określony efekt cieplny, więc można jej przypisać pewną wartość entalpii (ciepła reakcji). Wykorzystując wyniki pomiarów kalorymetrycznych

wartości te można zidentyfikować, poprzez znalezienia minimum funkcji $\boldsymbol{\Lambda}$ określonej następującym wzorem:

$$\boldsymbol{\Lambda} = \min_{\Delta h_{r,1..4}} \left\{ \sum_{i=1}^{N_p} \left[\dot{\boldsymbol{q}}_{\boldsymbol{i}}(\tau_i) - V_R \cdot \sum_{j=1}^{4} (\Delta h_{r,j,i}) \cdot r_j(\tau_i, T_i) \right]^2 \right\}$$

gdzie: $\dot{\boldsymbol{q}}_{\boldsymbol{i}}(\tau_i)$– strumień ciepła zarejestrowany w kalorymetrze w i-tej chwili, N_p – liczba zarejestrowanych pomiarów strumienia ciepła, $i = 1 \ldots N_p$; $\Delta h_{r,1..4}$ – wartość entalpii elementarnych reakcji utleniania osadu, V_R - objętość roztworu; T_i – temperatura procesu w i-tej chwili; $r_j(\tau_i)$ – szybkość j-tej reakcji chemicznej w i-tej chwili obliczona w oparciu o układ równań reprezentujących kinetykę przemian cząstek osadu czynnego.

Jak wspomniano powyżej, ponieważ substrat, jak i produkty przejściowe uczestniczące w procesie mokrego utleniania osadu czynnego to w istocie bardzo złożone mieszaniny różnorodnych związków organicznych, przyjęto, że entalpie poszczególnych reakcji chemicznych tworzących schemat przebiegu procesu mokrego utleniania osadu czynnego są *zmienne* w czasie i zależą od liczby postępu reakcji: $\Delta h_{r,j} = f(\xi_j)$. W celu identyfikacji postaci tej funkcji założyłem, że zmiany entalpii poszczególnych reakcji utleniania można opisać sigmoidalną funkcją ciągłą w następującej postaci:

$$\Delta \check{h}_r(\tau) = A + (B - A) \frac{\tau^C}{D^C + \tau^C}$$

W kolejnym etapie analizy zadania optymalizacyjnego, przekształciłem funkcję typu $\Delta \check{h}_{r,j} = f(\tau)$ w funkcję $\Delta \check{h}_{r,j} = f(\xi_j)$, gdzie ξ_j to względna liczba postępu j-tej reakcji chemicznej, generującej strumień ciepła. Określenie postaci funkcji $\Delta \check{h}_{r,j} = f(\xi_j)$ pozwala bowiem modelować zmiany strumienia ciepła powstającego w trakcie mokrego utleniania osadu czynnego w sposób bardziej ogólny, czyli zależny jedynie od kinetyki reakcji chemicznych biegnących w układzie, a nie od typu reaktora chemicznego, profilu zmian temperatury w układzie, warunków mieszania reagentów czy sposobów ich dozowania.

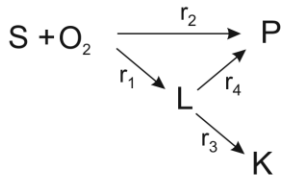
Identyfikacja postaci funkcji $\Delta \check{h}_{r,j} = f(\xi_j)$ sprowadzała się do obliczenia względnej liczby postępu danej reakcji chemicznej w określonej chwili procesu $\xi_j = f(\tau)$ oraz do obliczenia wartości entalpii tej reakcji przy wykorzystaniu funkcji $\Delta \check{h}_{r,j} = f(\tau)$. Dysponując parą tak uzyskanych wyników można było utworzyć poszukiwaną postać funkcji $\Delta \check{h}_{r,j} = f(\xi_j)$, która definiuje wzajemną relację pomiędzy względną liczbą postępu reakcji chemicznej a jej entalpią. Korzystając z tej zależności rozwiązałem problem optymalizacyjny, polegający na znalezieniu minimum funkcji $\boldsymbol{\Lambda}$, czyli wyznaczeniu takich wartości nieznanych współczynników modelu ZMCP, aby suma kwadratów odchyleń wartości strumieni ciepła $\dot{\boldsymbol{q}}_i$ pochodzących z pomiarów i obliczonych z modelu była jak najmniejsza. Zadanie to wykonałem za pomocą procedur utworzonych na bazie komercyjnego oprogramowania firm Mathcad i OriginLab Corp. Wykonane obliczenia pozwoliły na identyfikację postaci wszystkich modułów równania $\dot{\boldsymbol{q}}_{\boldsymbol{r}}(\tau) = \boldsymbol{f}\ (\Delta h_j,\ r_j,\ \nu_j,\ V_R,\ j = 1 \ldots 4)$ odpowiedzialnych za kinetykę reakcji chemicznych tworzących schemat procesu oraz kinetykę zmian wartości entalpii $\Delta \check{h}_{r,j}(\xi_j)$ tych reakcji. Na opracowany w ten sposób, empiryczny model zmian mocy cieplnej procesu mokrego utleniania osadu czynnego składają się następujące elementy:

- postulowany mechanizm reakcji chemicznych,
- równania bilansu masy i ciepła,

- równania opisujące kinetykę szybkości reakcji chemicznych,
- równania opisujące zmiany entalpii reakcji chemicznych.

Zestaw tych zależności, czyli ostateczny kształt kinetyczno-termicznego modelu zmian mocy cieplnej procesu mokrego utleniania cząstek osadu czynnego w środowisku wody podkrytycznej przedstawiono na poniższym rysunku:

Schemat przebiegu procesu



gdzie: (S) - cząstki osadu czynnego, (L) - łatwoutlenialne związki organiczne, rozpuszczone w cieczy, (K) - niskocząsteczkowe kwasy organiczne, trudnoutlenialne w środowisku wody podkrytycznej, (P) - końcowe produkty reakcji utleniania osadu (CO_2 i H_2O)

Model kinetyczny procesu utleniania osadu czynnego w wodzie podkrytycznej

$$\dot{q}_r(\tau, T, C_k, \xi_j) = V_R \cdot \sum_{j=1}^{4} r_j(\tau, T, C_k) \cdot \Delta h_{rj}(\xi_j)$$

gdzie: $\dot{q}_r$ - strumień ciepła, W; T - temperatura, K; r_j - szybkość j-tej reakcji chemicznej, (mol C)·m^{-3}·s^{-1}; V_R - objętość roztworu, m^3; τ - czas, s; $\Delta h_{rj}(\xi_j)$ - entalpia (ciepło) reakcji, kJ·(molC)$^{-1}$; C_k - stężenie reagenta (mol C)·m^{-3}; $k \equiv$ S, L, K, P; j =1..4

Szybkość parcjalnych reakcji chemicznych

$r_1 = k_1 \cdot C_s^2 \cdot C_{O2}^{0,113}$ gdzie: $k_1 = 0{,}807 \cdot exp\left(-\frac{28459}{R \cdot T}\right)$

$r_2 = k_2 \cdot C_s^2 \cdot C_{O2}^{0,113}$ gdzie: $k_2 = 204 \cdot exp\left(-\frac{65166}{R \cdot T}\right)$

$r_3 = k_3 \cdot C_L^2 \cdot C_{O2}^{0,113}$ gdzie: $k_3 = 0{,}805 \cdot exp\left(-\frac{42599}{R \cdot T}\right)$

$r_4 = k_4 \cdot C_L^2 \cdot C_{O2}^{0,113}$ gdzie: $k_4 = 1{,}390 \cdot exp\left(-\frac{38190}{R \cdot T}\right)$

Liczby postępu reakcji ξ_j

$$\xi_1(\tau) = \frac{1}{n_{S0}} \cdot V_R \cdot \int_0^{\tau} r_1 \, d\tau \qquad \xi_2(\tau) = \frac{1}{n_{S0}} \cdot V_R \cdot \int_0^{\tau} r_2 \, d\tau$$

$$\xi_3(\tau) = \frac{1}{n_{S0}} \cdot V_R \cdot \int_0^{\tau} r_3 \, d\tau \qquad \xi_4(\tau) = \frac{1}{n_{S0}} \cdot V_R \cdot \int_0^{\tau} r_4 \, d\tau$$

dla $\tau = 0$: $C_S = C_{S0}$, $C_L = C_K = C_P = 0$

C_{S0} - stężenie początkowe osadu, (mol C)·m^{-3}

$n_{S0} = V_R \cdot C_{S0}$

Ciepło (entalpia) reakcji parcjalnych $\Delta h_{rj}(\xi_j)$

$$\Delta h_{r1}(\xi_1) = \left[65{,}097 + 1120{,}56 \frac{\xi_1^{6,581}}{0{,}8194^{6,581} + \xi_1^{6,581}}\right] \cdot \varphi_S$$

gdzie $\varphi_S = \frac{Q_S}{Q_{SR}}$

Q_S - ciepło spalania osadu, MJ· (kg s.m.o.)$^{-1}$

$$\Delta h_{r2}(\xi_2) = 871{,}7 \cdot \varphi_S$$

Q_{SR} = 21,0 MJ· (kg s.m.o.)$^{-1}$ (wartość referencyjna)

$$\Delta h_{r3}(\xi_3) = \left[670{,}99 - 631{,}329 \frac{\xi_3^{19,566}}{0{,}05^{19,566} + \xi_3^{19,566}}\right] \cdot \varphi_S$$

$$\Delta h_{r4}(\xi_4) = \left[871{,}09 - 761{,}081 \frac{\xi_4^{6,012}}{0{,}2405^{6,012} + \xi_4^{6,012}}\right] \cdot \varphi_S$$

Rys. 4. Kinetyczno-termiczny model zmian mocy strumienia ciepła $\dot{q}_r(\tau)$, generowanego w procesie utleniania osadu czynnego za pomocą tlenu w środowisku wody podkrytycznej [Imbierowicz, 2020].

Do oceny jakości (walidacji) przedstawionego na rys. 4 modelu zmian mocy strumienia ciepła, generowanego w trakcie utleniania cząstek osadu czynnego w środowisku wody podkrytycznej, wykorzystałem dane pomiarowe uzyskane w trakcie *niezależnego* eksperymentu. Wyniki pomiarów kalorymetrycznych uzyskanych w takim odrębnym eksperymencie porównałem z rezultatami symulacji, wykonanej za pomocą modelu ZMCP. Stopień zgodności wyników symulacji z wynikami pomiarów kalorymetrycznych, oceniłem wykorzystując metodę regresji liniowej, a szczegóły i rezultaty statystycznej oceny jakości modelu zostały opisane w monografii [Imbierowicz, 2020, str. 72]. Z analizy tej wynika, że z prawdopodobieństwem popełnienia błędu na poziomie 5%, brak jest podstaw do odrzucenia hipotezy, iż otrzymany model ZMCP poprawnie opisuje przebieg procesu utleniania cząstek osadu czynnego za pomocą tlenu, w środowisku wody podkrytycznej.

Podsumowując chciałbym podkreślić, że opisany powyżej, zintegrowany, empiryczny model zmian mocy cieplnej procesu mokrego utleniania osadu czynnego, pozwalający obliczyć chwilowe zmiany wielkości strumienia ciepła w dowolnym aparacie chemicznym, jest rezultatem i ukoronowaniem wielu lat badań i eksperymentów, które prowadziłem w związku tym procesem. W wielu przypadkach wykonanie tych badań wymagało opracowania od podstaw nowych metodyk badawczych, budowy odpowiedniej aparatury i kalibracji metod i technik analitycznych. Ten, podsumowujący wiele lat mojej pracy badawczej, model ZMCP, opisany zbiorem równań pokazanych na rys. 4, jest miarodajnym i wygodnym narzędziem pozwalającym na optymalne projektowanie instalacji do prowadzenia procesu mokrego utleniania osadu czynnego. Zaletą tego modelu jest jego unikalna cecha, która umożliwia wyznaczenie chwilowej wielkości strumienia mocy cieplnej, generowanej w trakcie procesu utleniania osadu czynnego za pomocą tlenu w wodzie podkrytycznej. Dzięki temu można projektować systemy służące do odzysku nadwyżki energii cieplnej, powstającej w trakcie unieszkodliwiania uciążliwego odpadu, jakim są osady ściekowe powstające w biologicznych oczyszczalniach ścieków komunalnych i przemysłowych. Ten aplikacyjny, praktyczny aspekt opracowanego modelu ma swoje znaczenie, gdyż wychodzi naprzeciw coraz powszechniej stosowanemu, nowemu paradygmatowi przyświecającemu działaniom związanym z ochroną środowiska - obecnie nie wystarczy zadbać o skuteczne eliminowanie substancji zagrażających ludziom czy przyrodzie; celem działań powinny być także procesy pozwalające odzyskiwać surowce i energię ze strumieni odpadów odprowadzanych do środowiska.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową, realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej.

Swoje doświadczenie z zakresu badania procesów biegnących w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem wykorzystałem jako jeden z realizatorów projektu pt. „Unieszkodliwianie odpadów zwierzęcych metodą termohydrolizy w wodzie okołokrytycznej”. Projekt ten realizowany był na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska PŁ w latach 2006 - 2009, jego kierownikiem była dr A. Zawadzka (projekt badawczy własny KBN Nr 1 T09D 040 30). Głównym celem badań było opracowanie założeń do nowej technologii unieszkodliwiania odpadów zwierzęcych ze szczególnym uwzględnieniem odpadów drobiowych. Badany proces polegał na hydrolizie odpadów tego typu w środowisku wody podkrytycznej (120-200°C, 10,0 MPa) i wykorzystaniu produktów tej termohydrolizy w procesie fermentacji metanowej. Wyniki badań uzyskane w trakcie

realizacji projektu zostały opisane i omówione w kilku publikacjach (np. Wymysłowski, M., Łuczak, M., Zawadzka, A., Imbierowicz, M., Chacuk, A. (2010): Methane fermentation of poultry slaughterhouse waste, *Polish Journal of Chemical Technology*, Vol. **12**; Issue: 3; p. 15-18.), natomiast podsumowanie uzyskanych rezultatów badań nad fermentacją metanową odpadów odzwierzęcych umieściliśmy w monografii pt. "Energia z odpadów" (Imbierowicz M., Zawadzka A., Rozdz. 6 – „Fermentacja metanowa". W Zarzycki R. (red.) "Energia z odpadów", Polska Akademia Nauk o/Łódź, 2008, ISBN 978-83-86492-54-1).

Wśród innych badań o charakterze badawczo-rozwojowym i technologicznym chciałbym wymienić przede wszystkim projekt pt. „Opracowanie i wdrożenie do praktyki przemysłowej technologii hydrolizy koksiku i smół z produkcji TDI w celu uzyskania produktów użytecznych”. Byłem jednym z realizatorów szerokiego programu badań prowadzonych w latach 1997 – 2000 na podstawie umowy zawartej pomiędzy Zakładami Chemicznymi "Organika-Zachem" w Bydgoszczy a WIPOŚ PŁ. Celem projektu było opracowanie technologii odzysku izomerów toluenodiaminy (które są surowcem wykorzystywanym do produkcji toluenodiizocyjanianów - TDI) z odpadów poprodukcyjnych. Proces polegał na hydrolizie tych pozostałości w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, w obecności odpowiednio dobranych reagentów. Wyniki badań w skali laboratoryjnej zostały wykorzystane do budowy instalacji półtechnicznej, a później – do uruchomienia procesu w skali przemysłowej. Opracowana technologia uzyskała ochronę patentową w 2008 r. (Papińska, A.; Ostrowski, R., Ruczyński, L.; Wójcik, L., Wieluński, J.; Zarzycki, R., Imbierowicz, M.: „Sposób odzysku toluenodiamin.” Pat. PL 358110 (A1) [publikowany także jako PL200170(B1)], Z.Ch. Zachem Bydgoszcz, Politechnika Łódzka, 2008, Urząd Patentowy RP).

W tym miejscu chciałbym zaznaczyć, że jestem współautorem jeszcze czterech innych patentów, uzyskanych przed rokiem 1998. Jeden z nich (Imbierowicz M. i wsp.: „Sposób wytwarzania kwasu 4,4'-dinitrostilbeno-disulfonowego-2,2' i/lub jego soli.” Patent PL293808 (A1) [publikowany też jako PL168603(B1)], 1996, Urząd Patentowy RP) zawiera opis opracowanej w naszym zespole technologii utleniania kwasu *p*-nitrotoluenosulfonowego za pomocą powietrza, w temp. 40-80°C. Dzięki zastosowaniu rozwiązań z zakresu inżynierii procesowej udało się w tym przypadku skrócić czas trwania procesu utleniania kwasu p-NTS o połowę oraz podnieść wydajność reakcji utleniania z 60% do 75%. Technologia opisana w ww. patencie została wdrożona do praktyki przemysłowej w Z.Ch. „Organika-Zachem” w Bydgoszczy, a autorzy tego rozwiązania uzyskali II nagrodę w konkursie Naczelnej Organizacji Technicznej na najlepsze prace wdrożeniowe (NOT - ZCh. „Zachem”, Bydgoszcz, 2000).

W ramach współpracy z otoczenie społeczno-gospodarczym w latach 2000 – 2015 byłem współautorem wielu opracowań, raportów i ekspertyz wykonanych na zlecenie przedsiębiorstw przemysłowych i organów administracji państwowej. W ramach umowy WIPOŚ PŁ z PKN Orlen w 2000 r. opracowaliśmy koncepcję ograniczenia ilości węglowodorów kierowanych do spalania na instalację CATOX na terenie Centralnej Oczyszczalni Ścieków PKN ORLEN S.A. w Płocku. Jestem także współautorem opracowania, które było podstawą wystąpienia o wydanie pozwolenia zintegrowanego na wprowadzenie zanieczyszczeń do środowiska przez zakłady Celulozowo-Papiernicze Frantschach Świecie S.A. w 2003 r. Podobne opracowanie w 2005 r. wykonano dla Zespołu Elektrociepłowni S.A. w Łodzi, a oba wnioski o wydanie pozwolenia zintegrowanego zostały pozytywnie rozpatrzone i zatwierdzone. Byłem także jednym z autorów opracowania,

zatwierdzonego później w postaci Wojewódzkiego Planu Gospodarki Odpadami dla Województwa Łódzkiego, wykonanego na zlecenie Urzędu Marszałkowskiego Województwa Łódzkiego.

W latach 2004 – 2012 aktywnie uczestniczyłem w pracach międzynarodowego konsorcjum w skład którego wchodziły takie instytucje jak m.in.: Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska PŁ, Finnish Environment Institute (SYKE), Kaunas University of Technology (KTU), Danish Research Institute – NERI, Hamburg University of Applied Sciences, Luleå University of Technology. Celem tego konsorcjum było opracowanie kompleksowego programu działań naprawczych zmierzających do powstrzymania oraz zmniejszenia stopnia eutrofizacji i degradacji wód Zbiornika Sulejowskiego. W okresie 2004 – 2007 brałem udział w planowaniu oraz w realizacji projektu pn. „Principles, tools and systems to extend spatial planning on water courses – WATERSKETCH" finansowanego z funduszy UE w ramach Baltic Sea Region INTERREG IIIB. W latach 2009 – 2012 projekt ten był kontynuowany w ramach nowego planu budżetowego UE pod nazwą: „From theory and plans to eco-efficient and sustainable practices to improve the status of the Baltic Sea – WATERPRAXIS". Rezultatem ww. projektów było m.in. wykonanie szeregu prac analitycznych i raportów dotyczących stanu i potencjału ekologicznego wód Zbiornika Sulejwskiego. Opracowania te stały się podstawą wspólnych publikacji w czasopismach naukowych (np. Zieminska-Stolarska, A., Zbicinski, I., Imbierowicz, M., Skrzypski, J. (2013): Waterpraxis as a tool supporting protection of water in the Sulejow Reservoir, *Desalination and Water Treatment*, Vol. **51**; Issue: 19-21, p. 4194-4206).

W latach 2015 – 2016 brałem udział w przygotowaniu oraz w realizacji kolejnego projektu UE, kierowanego przez prof. I. Zbicińskiego przy współpracy z Norweskim Instytutem Badań Wody - NIVA pt. "Analiza czynników wpływających na stan ekologiczny wód Zbiornika Sulejowskiego w oparciu o ciągły monitoring i zintegrowany model 3D zbiornika - projekt MONSUL". Głównym celem tego projektu była realizacja zadań poprawiających informację o środowisku w zlewni Zbiornika Sulejowskiego, w tym wykonanie pomiarów, ocen i prognoz potencjału ekologicznego wód tego zbiornika oraz analizy wpływu czynników kształtujących ich jakość. Efekty tych badań podsumowano w raporcie końcowym z realizacji projektu (Zbiciński I. i wsp., „Raport z z badań wykonanych w ramach projektu MONSUL", WIPOŚ PŁ, Łódź, 2017), a także w kilku artykułach naukowych i opracowaniach (np. Ziemińska-Stolarska A., Imbierowicz M., Jaskulski M., Szmidt A., Zbiciński I. (2019): Continuous and periodic monitoring system of surface water quality of an impounding reservoir: Sulejow reservoir, Poland, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Vol. 16, Issue 3, p. 301.).

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę

Wśród osiągnięć dydaktycznych i w zakresie popularyzacji nauki chciałbym podkreślić, że jestem jednym z autorów podręcznika akademickiego: Zarzycki R., Imbierowicz M., Stelmachowski M. „Wprowadzenie do inżynierii i ochrony środowiska. Tom 1 i 2", (Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2007, ISBN 978-83-204-3142-1, Tom I – 423 str., tom II – 294 str.). Jestem także autorem i współautorem siedmiu rozdziałów w monografiach poświęconych procesom mokrego utleniania i innym procesom

unieszkodliwiania uciążliwych odpadów (np. Imbierowicz M. (2001): Rozdział 3 - „Mokre utlenianie” oraz Rozdział 6 - „Zintegrowane techniki mokrego utleniania.”. W: R. Zarzycki (red.) "Zaawansowane utlenianie w wodzie pod- i nadkrytycznej", Polska Akademia Nauk o/Łódź, Łódź, 2001, ISBN 83-86492-14-7 oraz Imbierowicz M., Rozdział 5 - „Gospodarka odpadami niebezpiecznymi a bezpieczeństwo ekologiczne regionów” oraz Rozdział 6 - „Techniczne aspekty zarządzania gospodarką odpadami niebezpiecznymi”, W: J. Skrzypski (red.) "Zarządzanie środowiskiem w skali regionalnej", PAN o/Łódź, Łódź, 2003, ISBN 83-86492-20-1).

Przez wiele lat pracy na uczelni prowadziłem w pełnym wymiarze różnego typu zajęcia, w tym wykłady, ćwiczenia rachunkowe i zajęcia laboratoryjne. W ramach działalności dydaktycznej, jako adiunkt w grupie pracowników badawczo-dydaktycznych, jestem obecnie kierownikiem takich przedmiotów, jak „Technologie i urządzenia w ochronie środowiska”, „Ochrona środowiska”, Techniki ochrony środowiska”, „Ekoinnowacje i komercjalizacja badań naukowych”. Sprawuję także opiekę naukową nad pracami dyplomowymi, zarówno inżynierskimi, jak i magisterskimi. Dotychczas byłem opiekunem 20 prac inżynierskich oraz 25 prac magisterskich. W latach 2004 – 2008 byłem także opiekunem Koła Naukowego Studentów Wydziału Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska PŁ. Od 2019 r. do chwili obecnej pełnię funkcję przewodniczącego Rady Kierunku Studiów Inżynierii Środowiska PŁ, której zadaniem jest doskonalenie oraz poprawa jakości kształcenia studentów na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej.

W latach 2018 – 1019 byłem promotorem pomocniczym pracy doktorskiej Roberta Muszańskiego pt. „Zastosowanie wielostopniowych kolumn kontaktowych z recyclingiem ozonu w produkcji i dystrybucji wody” (promotor pracy: prof. Roman Zarzycki, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska PŁ, Łódź).

W roku 2012 r. Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej odznaczył mnie złotym Medalem za Długoletnią Służbę, natomiast w 2013 r. za wieloletnią pracę oraz szczególne zasługi dla oświaty i wychowania zostałem odznaczony Medalem Komisji Edukacji Narodowej.

M. Imbierowicz
.....

(podpis wnioskodawcy)