



Toruń, 22 czerwca 2015

Dr hab. Wojciech KUJAWSKI, prof. UMK  
email: kujawski@chem.umk.pl

### Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Dawiec, zatytułowanej  
**"Wykorzystanie procesu perwaporacji do separacji związków zapachowych z roztworów wodnych"**,  
wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. Zygmunta Sadowskiego

#### Wybór tematyki pracy

Perwaporacja znana jest od ponad 100 lat, jednak jej zastosowania przemysłowe ograniczają się jedynie do odwadniania alkoholi tworzących azeotropy (etanol, izopropanol). Jednocześnie prowadzone są badania nad metodami separacyjnymi w przemyśle spożywczym, m.in. do odzyskiwania związków zapachowych z wody.

Tematyka pracy doktorskiej mgr inż. Anny Dawiec pt. "*Wykorzystanie procesu perwaporacji do separacji związków zapachowych z roztworów wodnych*" wpisuje się idealnie w aktualne trendy poszukiwania nowych, efektywnych i proekologicznych technologii rozdzielania mieszanin ciekłych przy zastosowaniu membran. Ponadto, o aktualności tematyki świadczy fakt, iż cytowana literatura pochodzi głównie z ostatnich 10-15 lat.

#### Cel i zakres rozprawy

Celem pracy (str. 79) było opracowanie efektywnej metody zateżnienia wodnych roztworów związków zapachowych z układów modelowych oraz rzeczywistych. Doktorantka zaplanowała badania w bardzo szerokim zakresie, objęły one także formowanie membran hydrofobowych, określenie ich właściwości transportowych i selektywnych, porównanie tych właściwości z tymi uzyskanymi dla membran komercyjnych, modelowanie procesu perwaporacji przy wykorzystaniu teorii rozpuszczania i dyfuzji oraz metodologii powierzchni odpowiedzi RSM. Ponadto Autorka przedyskutowała zjawisko sorpcji z punktu widzenia fizykochemii procesu, a także porównała wyniki badań otrzymane w skali laboratoryjnej z wynikami uzyskanymi dla układów rzeczywistych w skali półtechnicznej.

Cel i zakres rozprawy został bardzo trafnie zilustrowany na rysunku 19 (str. 57), przybliżającym etapy konieczne do opracowania wydajnego procesu membranowego.

malować

### Strona edytorska rozprawy

Rozprawa została napisana w klasycznym układzie i zawiera 185 ponumerowanych stron.

Praca została podzielona na 5 rozdziałów, przedstawionych w dwóch częściach: literaturowej (1 rozdział, liczący 53 strony) oraz doświadczalnej (Materiały i metody, Cel pracy, Wyniki, Wnioski końcowe). Ponadto, doktorantka zamieściła listę oznaczeń (skrótów), zestawienie literatury, spis rysunków i rysunków. Proporcje pomiędzy ilością informacji zawartych w części teoretycznej i doświadczalnej zostały dobrane poprawnie i typowo jak dla prac o charakterze eksperymentalnym i aplikacyjnym.

W pracy stwierdzam brak zestawienia dorobku naukowego. W pewien sposób rekompensuje to lista publikacji związanych z badaniami, umieszczana na zakończenie rozdziałów z omówieniem wyników. W sumie wyniki związane z rozprawą były prezentowane 11 razy, w postaci posterów, komunikatów ustnych, streszczeń w materiałach konferencyjnych oraz publikacjach.

Rysunki zostały przygotowane bardzo starannie i dobrze ilustrują wyniki eksperymentów. Rozprawa została przygotowana w sposób bardzo przejrzysty, jednak prawdopodobnie z uwagi na błędy oprogramowania (edytor tekstu), w niektórych fragmentach brakuje spacji pomiędzy wyrazami. Praca została napisana poprawnym językiem, a pewna ilość błędów stylistycznych, gramatycznych, typograficznych i interpunkcyjnych, które można znaleźć w pracy, mieści się w granicach normy spotykanej przy tego typu rozprawach. Jedyne zastrzeżenia mam do niektórych sformułowań związanych z membranami i technikami membranowymi, jak. np. "membrana lita", "gaz nośny" czy "membrana podtrzymująca". Wyraźnie brakuje w Polsce wydawnictwa dotyczącego nomenklatury membran i procesów membranowych.

### Ocena merytoryczna rozprawy

W części literaturowej Autorka dokonała zwięzłego przeglądu zagadnień związanych z perwaporacją, doborem i formowaniem membran do procesu perwaporacji oraz wykorzystania perwaporacji do separacji związków zapachowych z roztworów wodnych. Dodatkowo, w części literaturowej zawarte zostały informacje dotyczące produkcji koncentratów soków owocowych z czarnej porzeczki, jabłek i wiśni.

Doktorantka opisała także zjawiska transportu masy w ujęciu teorii modelowych oraz wykorzystanie modelowania matematycznego do optymalizacji warunków procesowych. W tym ostatnim przypadku, opisana została konwencjonalna metoda optymalizacji (metoda OVAT) a bardziej szczegółowo – metodyka DoE (Design of Experiments) wraz z metodologią powierzchni odpowiedzi (RSM). Metoda RSM została następnie wykorzystana w części eksperymentalnej pracy.

### Uwagi do tej części pracy.

- Nollet (str. 10) odkrył (a następnie badał) zjawisko osmozy, czyli przenoszenia wody przez błonę naturalną do wina (mieszanki wody i etanolu) a nie, jak pisze Autorka, czystej wody z mieszanki wody z etanolem (wina). Zjawisko odwróconej osmozy odkryto dopiero w połowie XX wieku.
- W opisie niepożądanych zjawisk towarzyszących perwaporacji (str. 17), Autorka zbyt pobieżnie opisała zjawisko polaryzacji stężeniowej, które w przypadku usuwania związków zapachowych z wody może w sposób istotny wpływać na efektywność całego procesu. Na rys. 4 mówimy o "warstewce przymembranowej" a nie "przyściennej" czy "granicznej". Na stronie 18 i rys. 5 – terminem właściwszym jest gaz "wynoszący", a nie "nośny".
- MTBE był stosowany jako dodatek do benzyn, ale szybko okazało się, że jest szkodliwy dla środowiska i dla zdrowia człowieka, dlatego zaprzestano jego produkcji na masową skalę (zakaz stosowania w Kalifornii od 2004 roku).
- Jak należy rozumieć zdanie (str. 26) "[...] wybór odpowiedniego materiału budującego warstwę aktywną membrany, definiuje o efektywności rozdziału całego procesu perwaporacji"?
- W rozdziale 1.3.4 Doktorantka pisze, iż "oprócz wyboru selektywnej względem separowanych składników membrany, znaczący wpływ mają wartości parametrów procesowych", nie wymieniając tych parametrów, ani nie informując, jak ich zmiana może wpływać na wydajność i efektywność procesu. Proszę o komentarz podczas obrony.

W rozdziale 2 opisano szczegółowo wykorzystane materiały i metody. Autorka omówiła aparaturę badawczą, zaprojektowaną do badań w skali laboratoryjnej, opisała dobór oraz formowanie membran hydrofobowych (z PDMS) stosowanych w pracy (rozdział 2.3). Przygotowane zostały dwa rodzaje membran: z PDMS (o różnej grubości w zakresie 6-69  $\mu\text{m}$ ) oraz z PDMS z wypełnieniem z zeolitu FAU Y. Ponadto badaniom poddano membrany komercyjne Pervap 4060 oraz Pervatech. W jaki sposób Autorka wyznaczyła grubość warstwy selektywnej membran komercyjnych? W opisie warunków procesowych perwaporacji na stronie 64 wkraść się błąd dotyczący cieczy chłodzącej. Należy przypuszczać, że była to mieszanina wody i glikolu a nie woda o temperaturze  $-5^{\circ}\text{C}$ ?

W rozdziałach 2.4 i 2.7 opisana została szczegółowo perwaporacja roztworów modelowych i rzeczywistych w skali laboratoryjnej oraz półtechnicznej. W rozdziale 2.5 Autorka opisuje zastosowaną metodologię powierzchni odpowiedzi RSM, a w rozdziale 2.6 metodykę związaną z pomiarami sorpcji. Rozdział "Materiały i metody" kończy się szczegółowym opisem metod analitycznych (chromatografii gazowej i ekstrakcji ciecz-ciecz) oraz metodykę przeprowadzonej analizy sensorycznej. Rozdział 2 został napisany bardzo starannie, umożliwia to powtórzenie wykonanych doświadczeń.

W rozdziale 3 Autorka podaje cel badań, wraz z komentarzem i uzasadnieniem.

Najważniejszą część, związaną z efektami pracy eksperymentalnej, Autorka przedstawiła w rozdziale 4 zatytułowanym "Wyniki". Rozdział składa się z 4 podrozdziałów, w których Doktorantka przedstawia wyniki eksperymentalne i obliczenia oraz szczegółowo je komentuje. Zgromadzona w tej części rozprawy ilość danych, wyników, badań wpływu szeregu parametrów na proces perwaporacji, a także wyników modelowania procesu i analizy sensorycznej jest imponująca i zasługuje na szczególne uznanie. Liczne rysunki i czytelne zestawienia tabelaryczne pomagają w śledzeniu toku rozumowania i analizie tych wyników. W rozdziale 5 Doktorantka zestawiła wnioski i obserwacje, podsumowujące wyniki rozprawy.

Uwagi i kwestie do dyskusji:

- wpływ grubości warstwy selektywnej na właściwości transportowe i separacyjne membran (str. 80-87)

W dyskusji wyników właściwsze wydaje się zastosowanie równania Fick'a w postaci:

$$J_i = -\frac{P}{\delta_{membrany}} \Delta p_i$$

oraz powiązanie strumienia wody i etanolu z odwrotnością grubości warstwy selektywnej membrany ( $1/\delta_{membrany}$ ). Ponadto, interesujące byłoby przedstawienie i porównanie strumieni wody w układzie jednoskładnikowym i w układach 2 składnikowym.

- perwaporacja wodnych roztworów związków zapachowych z wykorzystaniem membran komercyjnych i formowanych laboratoryjnie (str. 87-91).

W tym przypadku Autorka zastosowała różne stężenia związków, dlatego też "wyniki były zaskakujące" – str. 89. Uważam, że duży wpływ na uzyskane wyniki mogło mieć zjawisko polaryzacji stężeniowej oraz zróżnicowana aktywność transportowanych składników. Zjawisko polaryzacji stężeniowej nie zostało bliżej omówione w pracy.

- energia aktywacji (strony 93-97)

Przedstawione na rys. 39 zmiany strumienia całkowitego w funkcji nie pomagają w analizie obserwowanych zjawisk (strumień całkowity jest sumą strumienia wody i strumienia składnika organicznego). Oczekiwałbym raczej dyskusji zmian cząstkowego strumienia wody, w zależności od składu nadawy i wyliczenia pozornej energii aktywacji dla strumienia wody w układzie jedno- i dwuskładnikowym. Nie znalazłem w tekście tabeli z wartościami energii aktywacji dla wody, mimo iż Autorka na stronie 97 informuje o obliczonych energiach aktywacji dla wody.

- zależność strumieni cząstkowych od stężenia (strona 100)

w większości przypadków zależności te nie są jednak liniowe, jak to sugeruje Autorka na rys. 40, dlatego też obliczone współczynniki transportu masy są wielkościami bardzo przybliżonymi i obciążonymi dużym błędem. Z jaką dokładnością prowadzone były pomiary eksperymentalne oraz analizy?

- zależność współczynnika wzbogacenia od stężenia i temperatury (str. 102-105)

Zgodnie z definicją, współczynnik wzbogacenia jest to stosunek zawartości składnika preferencyjnie przenieszonego w permeacie do zawartości tego składnika w nadawie.

$$\beta = \frac{y_i}{x_i}$$

Z definicji tej wynika, że przy wzroście zawartości składnika w nadawie rośnie wartość mianownika ( $x_i$ ) i nawet jeśli w permeacie stężenie składnika wzrośnie ( $y_i$ ), to  $\beta$  może maleć. Dlatego uważam, że dyskusja tej części powinna być jeszcze raz przemyślana.

- wpływ temperatury chłodzenia permeatu

Jest to bardzo ciekawa część rozprawy; sugeruję, aby te wyniki opublikować w dobrym czasopiśmie.

- modelowanie sorpcji (str. 127-140)

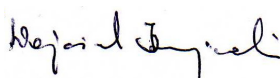
Również bardzo ciekawa część rozprawy, poszerzająca naszą wiedzę dotyczącą zjawiska sorpcji, chociaż zabrakło w niej dyskusji oddziaływań składowych parametru rozpuszczalności wg Hansena.

#### Ocena końcowa

Podsumowując, recenzowana rozprawa stanowi przykład bardzo dobrze i szeroko zaplanowanych badań, obejmujących poprawne przygotowanie eksperymentów, ich przeprowadzenie, jak i bardzo szeroką i pogłębioną interpretację wyników.

Stwierdzam, iż rozprawa doktorska mgr inż. Anny Dawiec "*Wykorzystanie procesu perwaporacji do separacji związków zapachowych z roztworów wodnych*" spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, określone w artykule 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595, z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Anny Dawiec do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę zakres prac w ramach doktoratu oraz wysoko oceniając uzyskane wyniki, wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Dawiec.



dr hab. Wojciech Kujawski, prof. UMK