

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów
Ul. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice

Gliwice, 15.03.2023

Dr hab. inż. Aleksandra Rybak, Prof. PŚ
Email: Aleksandra.rybak@polsl.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Daniela Polaka, zatytułowanej

"Wytwarzanie i badanie właściwości membran heterogenicznych stosowanych w procesach rozdzielania mieszanin gazów",

wykonanej pod kierunkiem Dr hab. inż. Macieja Szwasta, prof. PW

Wybór tematyki pracy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska dotyczy zastosowania membran heterogenicznych do rozdzielania mieszanin gazów zawierających CO₂. Do głównych problemów z jakimi muszą obecnie się borykać badacze należy w procesie membranowego rozdzielania mieszanin gazów z zastosowaniem membran heterogenicznych kwestia przeprowadzenia kompleksowych badań, które uwzględniałyby szereg czynników, jak morfologia zsyntetyzowanych membran, ich właściwości fizykochemiczne, właściwości procesowe oraz wpływ warunków procesowych na zmiany właściwości membran z uwzględnieniem ich wpływu nie tylko na współczynnik przenikalności, ale i współczynniki dyfuzji oraz sorpcji. W powyższej rozprawie Doktorant zaproponował syntezę heterogenicznych membran opartych o matrycę polimerową Pebax 2533 oraz dodatki w postaci ZIF-8, SiO₂ i POSS-Ph. Stworzone membrany zastosowano w separacji CO₂ z jego mieszanin z CH₄ i N₂. Swoistą nowością zaproponowaną przez Doktoranta było kompleksowe podejście do analizy właściwości wytworzonych membran poprzez skorelowanie wyników i uzyskanie pełnych informacji o wytwarzanych membranach wraz ze wskazaniem ich potencjalnego zastosowania przemysłowego.

Cel rozprawy

Cel i zakres rozprawy zostały przedstawione przez Doktoranta w rozdziale 4 rozprawy (strony 46-47).

Przedmiotem powyższej pracy doktorskiej są heterogeniczne membrany oparte o Pebax 2533 oraz dodatki w postaci ZIF-8, SiO₂ i POSS-Ph, przeznaczone do rozdzielania składników mieszanin gazowych, w szczególności CO₂.

Główny cel niniejszej pracy doktorskiej stanowiło opracowanie i przebadanie heterogenicznych membran służących do realizacji procesu rozdzielania mieszanin gazowych, zawierających CO₂. Został on zrealizowany poprzez wytworzenie membran heterogenicznych o geometrii płaskiej, następnie zbadanie ich właściwości fizykochemicznych różnorodnymi metodami, jak SEM, EDX, IR, DSC oraz TGA. Membrany te poddano również analizie ich właściwości transportowych i wyznaczono współczynniki przepuszczalności, rozpuszczalności i dyfuzji metodą time-lag. Następnym etapem było zbadanie wpływu parametrów procesowych (p, T) na właściwości membran płaskich. Wykorzystując otrzymane wyniki Doktorant wytworzył kompozytowe membrany heterogeniczne o geometrii kapilarnej, a następnie zbadał ich właściwości procesowe zarówno dla czystych gazów, jak i mieszanin CO₂ z N₂ i CH₄. Dokonał również analizy matematyczno-statystycznej uzyskanych danych pomiarowych, poszukując korelacji i kompleksowo podchodząc do uzyskanych wyników, co pozwoliło na wskazanie ich potencjalnego zastosowania przemysłowego.

Przedstawiony i zrealizowany cel oraz zakres badań świadczą o bardzo dobrym przygotowaniu Doktoranta do prowadzonych badań.

Strona edytorska pracy doktorskiej

Praca doktorska ma układ typowy i składa się z 127 stron, 48 rysunków i 43 tabel. Została ona podzielona na siedem głównych rozdziałów, składających się z licznych podrozdziałów, poprzedzonych spisem symboli i skrótów oraz streszczeniami w języku polskim i angielskim. Pracę kończą bibliografia, składająca się z 137 prac oraz wykaz dotyczący doświadczenia zawodowego i dorobku naukowego Doktoranta.

W pierwszym rozdziale stanowiącym Wprowadzenie, składającym się z 2 podrozdziałów Doktorant przedstawił ogólną charakterystykę procesu membranowego rozdzielania gazów oraz jego zastosowania do wydzielania CO₂ z mieszanin.

Drugi rozdział pt. „Membrany wykorzystywane w procesie membranowego rozdzielania gazów składał” się z 4 podrozdziałów. W pierwszym podrozdziale Doktorant przedstawił charakterystykę membran porowatych z uwzględnieniem mechanizmów transportu gazów przez nie. W podrozdziale drugim Doktorant dokonał charakterystyki membran nieporowatych homogenicznych z uwzględnieniem modeli transportu masy, charakterystycznych współczynników przepuszczalności, dyfuzji i rozpuszczalności oraz właściwości procesowych tych membran. W następnym podrozdziale dokonano charakterystyki membran nieporowatych heterogenicznych z uwzględnieniem przewidywania ich właściwości z wykorzystaniem różnorodnych modeli i wpływu poszczególnych defektów na właściwości opisywanych membran. W podrozdziale czwartym Doktorant dokonał charakterystyki membran nieporowatych wytworzonych z kopolimeru PEBA, która obejmowała opis kopolimeru PEBA oraz przegląd danych literaturowych dotyczących zastosowania membran homogenicznych wytworzonych z tego kopolimeru i ich potencjalnego zastosowania do rozdzielania mieszanin gazowych.

W trzecim rozdziale Doktorant przedstawił sformułowanie powziętego w pracy doktorskiej problemu badawczego, którym było zaprojektowanie wybranych rodzajów membran heterogenicznych i kompleksowe zbadanie ich właściwości w różnych warunkach procesowych, a następnie wskazanie potencjalnych zastosowań przemysłowych takich membran. Kolejny rozdział stanowił „Cel i zakres pracy”. Rozdział piąty pt. „Materiały i metody badawcze” składał się z 4 podrozdziałów. W pierwszym z nich przedstawiono materiały stosowane do wytworzenia membran heterogenicznych. W drugim podrozdziale przedstawiono metody pomiarowe stosowane w charakterystyce transportu gazów przez membrany, jak metoda time-lag dla czystych gazów CO₂, N₂ i CH₄ oraz metoda badania procesu rozdzielania mieszanin gazów za pomocą kompozytowych membran kapilarnych. Opisano również metody badania właściwości fizykochemicznych membran, jak SEM, EDX, IR, DSC oraz TGA. W podrozdziale trzecim przedstawiono metody wytwarzania membran, zarówno płaskich metodą wylewania oraz membran kapilarnych metodą dip-coating. Ostatni, czwarty podrozdział był poświęcony analizie matematyczno-statystycznej uzyskanych wyników przy użyciu metody planowania eksperymentu z zastosowaniem kompletnego planu trójwartościowego 3^k.

W szóstym rozdziale „Wyniki badań doświadczalnych” Doktorant przedstawił wyniki eksperymentów, prowadzonych na membranach płaskich homogenicznych i heterogenicznych, a także na kompozytowych membranach kapilarnych heterogenicznych oraz ich omówienie. Rozdział ten składał się z 4 podrozdziałów, w których kolejno przedstawiono wyniki dotyczące membran płaskich z uwzględnieniem wpływu obecności, stężenia i rodzaju wypełnień nieorganicznych na właściwości procesowe oraz strukturalne membran. Wykorzystano do tego celu wspomniane wcześniej techniki instrumentalne (SEM, EDX, IR, DSC oraz TGA). Następnie przedstawiono wyniki dotyczące wpływu warunków procesowych (p i T) na właściwości membran płaskich. Zbadano wpływ trzech różnych ciśnień nadawy (2, 4 i 8 bar) oraz temperatur (25, 40 i 55°C) na współczynniki przepuszczalności, dyfuzji i rozpuszczalności CO₂, N₂ i CH₄. W kolejnym podrozdziale przedstawiono wyniki analizy matematyczno-statystycznej danych uzyskanych dla membran płaskich, na podstawie, której ustalono skład heterogenicznej warstwy selektywnej oraz wartości parametrów prowadzenia procesu, wykorzystane do wytworzenia heterogenicznych membran kapilarnych, dla których wyniki badań przedstawiono w podrozdziale czwartym. Badania dla powyższych membran prowadzono zarówno dla gazów czystych, jak i mieszanin dwuskładnikowych CO₂/N₂ i CO₂/CH₄.

Rozdział siódmy „Wnioski” stanowi podsumowanie wyników przedstawionych w pracy doktorskiej.

Oceniana praca doktorska została napisana w sposób staranny, także pod względem językowym i stylistycznym, chociaż Doktorant nie ustrzegł się pojedynczych błędów.

Drobne literówki, brakujące słowa, błędy stylistyczne, jak np.

str. 15

„Intensyfikację procesu można osiągnąć więc przez zwiększenie ciśnienia nadawy bądź zmniejszenia ciśnienie po stronie permeatu.”

str. 21

„Podczas przepływu gazu przez o porach, których wielkość jest zdecydowanie większa od średnic kinetycznych molekuł gazu, ...”

str. 24

Membrana traktowana jest jak ciecz, przez którą transportowane są składniki wzdłuż gradientu siły napędowej.”

str. 33

„W ogólności wypełnienia nieorganiczne można podzielić na nieporowate i porowate.”

str. 37

„Dalszą konsekwencją tego jest odrywają się łańcuch polimeru od powierzchni cząstek wypełnienia i tworzenie się wokół nich wolnych przestrzeni.”

str. 38

„W związku z usztywnieniem łańcuch polimeru trudniejsza jest dyfuzja gazu wzdłuż grubości membrany, co prowadzi do spadku przepuszczalności membrany.”

str. 54

„W takim przypadku, przypadku rzeczywistego procesu, należy spodziewać się, że”

str.56

„W badaniach niniejsze rozprawy przetworniki punktu rosy nie były wykorzystywane, jednakże....”

str.58

„Na granicy tych faz mogą zachodzą lub mogą zachodzić różne zjawiska, również niepożądane.”

str.60

„W badaniach niniejszej pracy metoda DSC posłużyła do badania stopnia krystaliczności polimeru.”

„Ponadto zmierzony ubytek masy próbki w konkretnej temperaturze pozwala na określenie zawartości tej substancji w próbce.”

„... TGA posłużyła do badania obecności pozostałości rozpuszczalnika w membranie oraz posłużyła do zbadania wpływu obecności nieorganicznego na stabilność termiczną próbki.”

str.62

„Przygotowanie roztworu polimeru polegało na intensywnym mieszaniu...”

str.63

„W odniesieniu do membran kapilarnych grubość naniesionej warstwy...”

„Całość zamknięta jest w komorze zapewniającej stałe warunki prowadzenia procesu.”

str.67

„Skład heterogenicznej warstwy selektywnej oraz wartości zastosowanych parametrów...”

str.70

„Pojawienie się w strukturze materiały nowych wiązań, które...”

Str. 110

„... (współczynnik przepuszczalności i idealny współczynnik selektywności)...”

Strona merytoryczna pracy doktorskiej**Uwagi:**

1. We wzorach zaprezentowanych w rozprawie Doktorant powinien podać opis parametrów wraz z ich jednostkami.
2. **Rozdział 2.2.3.** Czy linia Robesona jest miarodajnym wyznacznikiem zastosowania membran, biorąc pod uwagę fakt, że opiera się na danych eksperymentalnych, zmieniających się z czasem? Z którego roku pochodzi przedstawiony wykres Robesona na rys. 2.1?
3. **W rozdziale 2.3.2.** Doktorant mógłby przedstawić równania dla wspomnianych i opisywanych modeli Pala, Lewisa-Nielsena i Felske.
4. W opisie powyższych modeli zabrakło informacji na temat wielkości potencjalnych błędów, związanych z oszacowaniem współczynnika przenikalności dla poszczególnych modeli.
5. **Rozdział 2.4.2.** Brakuje cytowania dla membran heterogenicznych na bazie PEBA (Str. 43, linia 18). Doktorant mógłby odnieść się do Tabeli 3.1.
6. **Rozdział 5.2.1.** Czy Doktorant samodzielnie wykonał instalację do badania membran metodą time-lagu?
7. Kto stworzył i zaprojektował aplikację przeznaczoną do analizy danych uzyskanych dzięki zastosowaniu skonstruowanej aparatury?
8. **Rozdział 5.2.2.** Na Rys. 5.8 zabrakło w opisie nr 5.
9. **Rozdział 5.3.1.** W jaki sposób ustalono optymalne stężenie roztworu polimeru 7% wt. (str. 62)?
10. Czy zestaw do wylewania membran był oryginalny czy wyprodukowany przez zespół (brak danych odnośnie producenta – str. 62)?
11. **Rozdział 5.3.2.** Czy Doktorant zoptymalizował samodzielnie proces dip-coatingu membran kapilarnych?

12. Doktorant powinien uzupełnić opis analizy matematyczno-statystycznej wyników w **rozdziale 5.4.** o precyzyjne dane, jak np. zmienne wejściowe.
13. Równanie 5.9, służące do estymacji wyników zostało podane w formie ogólnej. Ale warto byłoby, gdyby Doktorant spróbował rozpisać je przynajmniej dla jednego konkretnego przykładu, aby zobrazować ewentualne parametry, które wzięto pod uwagę.
14. Jak Doktorant wyznaczał grubość warstwy aktywnej w membranach kompozytowych?
15. **Rozdział 6.1.** Doktorant opisał stosowane metody badania struktury i właściwości fizykochemicznych wyprodukowanych membran. Czy wykonał również badania wytrzymałości mechanicznej bądź parametrów reologicznych, biorąc pod uwagę ich znaczenie dla zastosowania membran?
16. Wykorzystanie przez Doktoranta mapowania pierwiastków Zn i Si w cząstkach wypełniacza za pomocą techniki EDX do obserwacji jednorodności rozproszenia cząstek wypełniacza okazało się bardzo pomysłowe. Czy zastosowana metoda prezentacji została zaproponowana przez Doktoranta?
17. Doktorant mógłby przedstawić schematycznie wiązania pomiędzy PEBAK i różnego typu wypełnieniami, które wykryto metodą FTIR.
18. **Rozdział 6.** Przedstawiono podstawowe informacje dotyczące pomiarów przenikalności gazów. Jak wyznaczono optymalny czas procesu stabilizacji układu podczas pomiarów i czym kierowano się przy doborze parametrów? Czy pomiary powtarzano dla serii membran?
19. Czy Doktorant badał trwałość analizowanych membran i możliwość ich wielokrotnego wykorzystania?
20. Czy Doktorant próbował wyznaczyć inne bardziej optymalne stężenia dodatków nieorganicznych, mniejsze od maksymalnych, które okazałyby się korzystniejsze dla własności membran (np. dla ZIF-8 i SiO₂ stężenia pomiędzy 5 i 10%, a dla POSS-Ph pomiędzy 2 i 8%)?
21. **Rozdział 6.2.** W jaki sposób ustalono wartości p (2, 4 i 8 bar) i T (25, 40 i 55°C), wykorzystywane podczas doświadczeń?
22. Czy Doktorant próbował przedstawić uzyskane wyniki na wykresie Robesona i ustalić ewentualne potencjalne zastosowanie zsyntetyzowanych membran do rozdzielania mieszanin badanych gazów na tle pozostałych membran?
23. Na wykresach zależności P(p) Doktorant nie zamieścił słupków błędów. Czym była podyktowana taka decyzja?
24. Co może być faktycznym powodem zmian współczynników P_{CO2} wraz ze wzrostem ciśnienia, które są zupełnie inne od zmian P_{N2} i P_{CH4}, które maleją ze wzrostem ciśnienia?
25. Doktorant w **rozdziale 2.3.2** przedstawił modele służące do symulacji współczynników transportu, jak Maxwella, Bruggemana, Lewisa-Nielsena, Pala, a także Felske i 3-fazowych modyfikowanych Maxwella i Lewisa. Czy w analizie uzyskanych danych wykorzystano te modele, szczególnie w analizie wpływu ewentualnych defektów membran?
26. **Rozdział 6.4.** Porównując wartości eksperymentalne z estymowanymi w Tabeli 6.40 warto byłoby obliczyć np. błąd AARE bądź RMSE.

27. Jakie najbardziej optymalne warunki odnośnie membran kapilarnych zaproponowałby Doktorant, biorąc pod uwagę wpływ parametrów na proces membranowy (np. stage-cut)?

Należy zaznaczyć, że Doktorant wykonał olbrzymią ilość pomiarów badania przenikania zarówno dla czystych gazów CO₂, N₂ i CH₄ przez membrany heterogeniczne o geometrii płaskiej i ich mieszanin przez membrany o geometrii kapilarnej, wiele analiz dotyczących własności fizykochemicznych zsyntetyzowanych membran heterogenicznych, które pozwoliły mu na dogłębną interpretację uzyskanych wyników. Oprócz tego podszedł w sposób kompleksowy do analizy właściwości wytworzonych membran poprzez skorelowanie wyników i uzyskanie pełnych informacji o wytwarzanych membranach wraz ze wskazaniem ich potencjalnego zastosowania przemysłowego. Zaprezentowane w tekście liczne wykresy i tabele pozwoliły na odpowiednie śledzenie toku rozumowania.

Oceniana praca doktorska kończy się podsumowaniem, gdzie Doktorant zawarł szereg wniosków dotyczących przedstawionych badań, z których najważniejsze, to stwierdzenie, że wytworzone membrany heterogeniczne charakteryzują się zwiększonymi wartościami współczynników przepuszczalności i selektywności w stosunku do membran homogenicznych, zastosowane dodatki nieorganiczne zwiększyły współczynniki rozpuszczalności badanych gazów, a w szczególności CO₂, w wyniku oddziaływania grup funkcyjnych na powierzchni wypełnienia z cząsteczkami dwutlenku węgla, wpływ temperatury i ciśnienia nadawcy na współczynniki dyfuzji i rozpuszczalności jest przeciwny, a ostateczny ich wpływ na współczynnik przenikalności jest uzależniony od właściwości fizykochemicznych transportowanego gazu. Z kolei zastosowanie planu trójwartościowego 3^k pozwoliło na określenie wartości stężenia dodatku nieorganicznego, które zapewniłoby uzyskanie maksymalnej wartości współczynnika przepuszczalności CO₂ i zminimalizowanie wartości współczynników przenikalności dla N₂ i CH₄. Natomiast wytworzone heterogeniczne membrany kapilarne posiadały potwierdzone właściwości procesowe, dzięki którym można zrealizować rzeczywiste procesy rozdzielania mieszanin gazowych CO₂/N₂ i CO₂/CH₄.

Dorobek naukowy Pana mgr inż. Daniela Polaka obejmuje 11 artykułów opublikowanych w czasopiśmie z Listy JCR, 4 artykuły spoza listy JCR, 14 prezentacji posterowych i 5 prezentacji ustnych ogłoszonych podczas konferencji naukowych. Brał również udział w 4 projektach badawczych, z czego w 1 był po stronie przedsiębiorstwa Polymemtech kierownikiem projektu. Doktorant wykazał również doświadczenie przemysłowe (zatrudniony na stanowisku Operator Procesu Produkcji i Specjalista w Dziale Badań i Rozwoju), a także współpracę z otoczeniem gospodarczym (udział w badaniach przemysłowych z pięcioma różnymi firmami). Był również opiekunem pomocniczym 27 dyplomów inżynierskich i prac magisterskich. W ramach działalności organizacyjnej brał udział w organizacji XIV Ogólnopolskiej Szkoły Membranowej w 2017 roku i od 2016 jest członkiem Polskiego Towarzystwa Membranowego. Jego sumaryczny IF wynosi 29,77, suma punktów MEiN 1028, h-index 4, a liczba cytowań 31.

Podsumowanie

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska stanowi liczący się wkład w problematykę membranowego rozdzielania mieszanin gazów za pomocą heterogenicznych membran polimerowych i zawiera istotne elementy nowości naukowej.

Stwierdzam, iż rozprawa doktorska mgr inż. Daniela Polaka, zatytułowana "**Wytwarzanie i badanie właściwości membran heterogenicznych stosowanych w procesach rozdzielania mieszanin gazów**", spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, określone w artykule 192 ust. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (j.t. Dz. U. z 2022 r. poz. 574, z późn. zm.) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. – Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1669, z późn. zm.) i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Daniela Polaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uważam, że praca ze względu na nowe, ciekawe rozwiązania i bogaty materiał doświadczalny oraz jego przedstawienie w licznych renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym i wysokim współczynniku oddziaływania zasługuje na wyróżnienie.

Wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Daniela Polaka.

dr hab. inż. Aleksandra Rybak, Prof. PŚ