



Oponentský posudek doktorské disertační práce *The effects of nanofiber structure on filtration flow*

Autor práce: Ing. Tomáš Jiříček

Školitel: Ing. Tomáš Lederer, PhD.

Místo řešení: Technická univerzita v Liberci, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Rozsah práce: Celkem 43 stran textu anglického textu plus přílohy (publikované i dosud nepublikované články, konferenční příspěvky a kapitola v odborné knize v českém jazyce)

Rozbor práce

Opětovně podaná, přepracovaná disertační práce Ing. Tomáše Jiříčka se zabývá přípravou, charakterizací a použitím nově připravených membránových materiálů na bázi nanovláken pro separační metodu zvanou membránová destilace (MD). Zvolené téma je atraktivní svým zacílením na výzkum a vývoj nových originálních membránových materiálů, postupů jejich charakterizace a testování pro moderní separační techniky s velkým potenciálem pro využití v průmyslu. Ing. Jiříček zvolené téma prezentuje (nezměněnou) formou sebraných publikací, avšak doplněných podrobnějším teoretickým rozбором transportu v porézních membránách, představením metody membránové destilace a faktorů ovlivňujících transport při této metodě a zejména novou textovou částí, ve které autor popisuje genezi od své prvotní myšlenky přes jednotlivé kroky přípravy materiálů na bázi nanovláken až po jejich testování materiálů v průmyslových podmínkách při zpracování odpadních vod.

Dizertační práce v přepracované formě již poskytuje čtenáři dostatečně jasnou informaci o autorském podílu Ing. Jiříčka na jednotlivých částech disertační práce. V Tabulce 1.1 autor práce přehledně ilustruje i svůj podíl na jednotlivých publikacích, respektive v řešených tematických okruzích. Při čtení práce však se nelze ubránit dojmu, že Ing. Jiříček kombinací jednotlivých kroků, zmiňovaných v práci a spojených v předkládaném schématu řešení, sice rozpracoval rozsáhlé množství témat a získal množství nových dat a poznatků, avšak z mého úhlu pohledu z práce číší jistá „nedotaženost detailů“. Doktorské dizertační práce obecně mapují 4 a více let vědecké práce doktoranda, mají jasnou základní dějovou linii, formulaci problémů a cílů a obsahují i důkladný rozbor podmínek a postupů řešení s následnou diskusí výsledků, splnění cílů a vyvozených závěrů. Takto koncipovaný logický postup s náležitým vyústěním v této práci bohužel postrádám. Příslušné informace by měly být jasně zmíněny v textu práce a nikoliv jen v jednotlivých oddělených přílohách. Při zvoleném stylu disertační práce bych proto uvítal u jednotlivých tematických kroků celého studovaného řetězce větší důraz na jednotící prvek, například použitím stejných materiálů (referenční komerční membrány a alespoň jedné vlastní membrány) ve všech popisovaných aplikacích tak, aby bylo možno náležitě kriticky zhodnotit a diskutovat hlavní téma disertační práce - efekt struktury z nanovláken na filtrační tok.

Zcela subjektivně se proto domnívám, že v určité části práce a stavu poznání se měl Ing. Jiříček zastavit a omezit se na jednu konkrétní tematiku ze všech v práci prezentovaných a v ní jít patřičně do hloubky v rámci studia všech příslušných jevů a diskutovat vliv klíčových faktorů, než se snažit přidávat a řešit další a další související aktivity, byť přínosné a inovativní. Z hlediska pochopení principů, nalezení souvislostí a získání nových poznatků by to bylo více ku prospěchu membránové komunity.



Po stránce formální již předložená práce splňuje požadavky kladené na dizertační práce, přesto i nadále obsahuje různá pochybení. Vedle drobností, jako jsou nejednotnost přístupu v citacích knižních pramenů (ref. č. 13 a 31 versus č. 14-17), chybějící úvodní strana v příloze přiloženého článku (ref. č. 11), chybně provedená dělení slov (na str. 4 *cov-er*; *leg-islation*, str. 5 *zpracov-ání*; *živ-otního prostředí*, str. 11 *ben-efits*, str. 15 *temper-ature*, str. 18 *selectiv-ity*; *excel-lent*, str. 28 *al-low*, str. 29 *ap-peared* či str. 42 *devel-opments*), překlepy na str. 5 v *současnoti* nebo na str. 16 závorka „(“ na začátku úvodní věty v sekci 2.5, za mnohem závažnější chybu považuji nekonzistentnost v používání terminologie. Například na straně 13 a 14 je veličina C_m prezentována jako *permeability coefficient*, na str. 24 již jako *membrane permeability*, avšak v přehledu symbolů na str. 36 je uváděna pod heslem *proportionality constant* s jednotkou $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$. S tímto rozparem v názvu rovněž úzce souvisí i nekonzistentnost v uvádění příslušných jednotek jak pro veličinu C_m , tak pro veličinu J , která má představovat na str. 13 objemový tok s rozměrem ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), v přehledu symbolů na str. 36 je veličina nazývána jako intenzita toku, tj. je již vztažena na 1 m^2 membrány s jednotkou m s^{-1} , avšak na str. 24 má J představovat hmotnostní tok. Nebo na straně 24 je v textu při popisu rovnice 4.5 zmiňována i závislost parametru na teplotě a koncentraci, avšak v rovnici figuruje nikoliv koncentrace c , ale molární zlomek x .

Z hlediska jazykové úrovně bych zdůraznil výrazné zlepšení kvality anglicky psaného textu v porovnání s předchozí verzí dizertační práce, avšak přesto v textu zůstaly některé neobratné stylistické formulace a drobné chyby. Vedle již zmiňovaných chybných dělení slov jde například o formulaci *MD is mainly suited for applications where water is removed as this assures because that can assure that trans-membrane hydrostatic pressure does not exceed the p_{LEP}* (str. 22), nebo překlady *key parameter for successful for fiber* (str. 18), *haven been* (str. 30) či interpunkční znaménko (za zkratkou *approx* str. 27) nebo neurčitý člen (*a feasibility* str.7) nacházející se na jiném, následujícím řádku.

Přepřpracováním dizertační práce Ing. Jiříček odstranil celou řadu dříve vytykánych nedostatků. Přesto mám několik připomínek k obsahu průvodního textu.

(i) Na straně 22 jsou uváděny faktory ovlivňující tok porézním materiálem (*The permeate flux is proportional to porosity, and inversely proportional to membrane thickness and tortuosity*). Domnívám se, že v případě membrán z nanovláken je obtížné jednoznačně stanovit přesné hodnoty porozity materiálu, velikosti pórů či jejich tortuozity. Nakolik je tedy přípustné používat rovnice popisující transport v jasně definovaných porézních materiálech i na membrány z nanovláken?

(ii) Co je zcela zarážející, je fakt, že vliv tloušťky membrány není v textu dizertační práce nijak diskutován (!), pojem tloušťka membrány ani nefiguruje v přehledu použitých veličin na straně 36. Autor na str. 29 uvádí pouze krátkou zmínku v textu s odkazem na literaturu - *Because the first results were positive and the issue of membrane thickness and performance has been left without a clear conclusion [32], I started pursuing the matter of very thin MD membranes further, with the aim of constructing membranes that were both highly efficient and permeable.* Kdežto v článku T. Jiříček et al., Flux enhancement in MD using nanofiber membranes, Journal of Nanomaterials 2016 (ref. č.5) je v Závěru jasně uvedeno, že *Membrane thickness proved to be a crucial parameter when high fluxes are most important*, přičemž o několik vět dále v textu je uváděno, že *High fluxes are the most desirable progress in MD these days*. Může to autor práce vysvětlit?

(iii) V Abstraktu na str. 5 je pro MD uvedeno, že *Především z důvodu nedostatku vhodných membrán je v současnosti jejich využití v průmyslu minimální*. To je pak v rozporu s tvrzením na straně 10, kde se Tel.: +420 220 444 029, e-mail: karel.friess@vscht.cz, www.vscht.cz



VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE
Fakulta chemicko-inženýrská
Ústav fyzikální chemie

uvádí, že *Today, membrane processes play a crucial role in water purification, from removal of suspended particles and micro-organisms by microfiltration (MF), removal of larger organic molecules by ultrafiltration (UF), to waste water softening by nanofiltration (NF) and complete desalination by membrane distillation (MD) or RO.*

Další připomínky a dotazy k práci Ing. Jiříčka přikládám v Příloze 1.

Závěr:

Předložená doktorská disertační práce *The effects of nanofiber structure on filtration flow* Ing. Tomáše Jiříčka v současné verzi **splňuje** požadavky kladené na práce tohoto typu. Přináší originální poznatky v různých oblastech řešené problematiky. Přes všechny výše uvedené poznámky, výtky a připomínky práci **doporučuji k obhajobě.**

V Praze, 11.5.2017

doc. Ing. Karel Friess, Ph.D.
Proděkan pro vědu a výzkum Fakulty chemicko-inženýrské
Ústav fyzikální chemie
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Technická 5, Praha 6 – Dejvice, 166 28



Příloha 1 – Připomínky, dotazy a témata k diskusi

- 1) Jaká je oblast použití Antoineovy rovnice a případné limity z hlediska složení a koncentrace nástřiku při MD? Proč není využito pro porovnání hodnot tlaků par přesnějších a sofistikovanějších odhadových metod (Wagner, Ambrose-Walton, Riedel atd.)?
- 2) Na str. 14 v části 2.1. Operation Modes (filtrace) jsou uváděny nejčastější varianty (*dead end* a *cross-flow*), avšak postrádám zmínku o další možné konfiguraci tzv. *semi dead-end*, (viz. Richard W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, kapitola Microfiltration, str 277, Wiley, 2004)
- 3) V práci je na několika místech zmiňován výrazný osobní podíl autora práce na vytvoření nových typů membránových materiálů, jejich modifikací či designu nových zařízení (např. str. 19 *design of MS-1 unit*). Byl podán návrh na patent či na ochranný vzor? Pokud ne, tak z jakých důvodů k tomu dosud nebylo přistoupeno?
- 4) Z jakého důvodu nebyla publikována práce *Universal Approach to Covalent Immobilisation of Silver NPS on a Variety of Solid Substrates with Antibacterial and Antifouling Effect*, jak je uvedeno na str 19?
- 5) Při diskusi pojmu *large active surface area* (str. 22) je uvedena jednotka m^{-1} neodpovídající slovnímu vyjádření plochy. Nebylo by pro čtenáře méně matoucí, kdyby se používala nepokrácená jednotka $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$?
- 6) V textu se jako jedna z překážek transportu zmiňuje *air trapped within the pores resisting mass transfer* (str. 23). Šlo by přítomný vzduch v membráně před experimentem odstranit evakuací?
- 7) Na str. 24 se diskutuje střední volná dráha molekul, která má při 60°C a pórech o velikostí 0.2 až 1.0 μm být rovna 0.11 μm . Pro jaký tlak v systému? Platí zmiňovaná relace při jakémkoliv tlaku?
- 8) Co přesně vyjadřuje pojem *reduction in energy efficiency* (str. 29) ?
- 9) Má veličina *Liquid entry pressure* opravdu rozměr v metrech (str. 37) ?

Oponentský posudek disertační práce

Název disertační práce anglicky: The effect of Nanofiber Structure on Filtration Flow

Název disertační práce česky: Efekt nanovláknenné struktury na proudění filtračních médií

Autor: Ing. Tomáš Jiříček

Školitel: Ing. Tomáš Lederer, Ph.D.

Posudek vypracoval: Ing. Marek Bobák, Ph.D.

Předložená disertační práce je zpracována formou souboru článků se společným úvodem a závěrem. Článků je celkem 6, z nichž 4 jsou publikovány v impaktovaných časopisech (IF 2,9, 1,7, 1,3, a 1,3). Jeden je publikován v recenzovaném open-access časopise. U čtyřech článků je doktorand prvním a tedy hlavním autorem a u zbylých je spoluautorem. Jeden z posledních článků byl přijat k publikování a ostatní jsou již vydané. Dále je v práci uvedena kapitola z monografie, kterou disertant vypracoval. Disertace přiměřeně pokrývá vývoj zaměření doktoranda, kdy se na začátku začal zabývat studiem vlivu nanovláknenných membrán na proces ultrafiltrace s antibakteriální úpravou stříbrem. V této oblasti doktorand navrhl a provedl experimentální charakterizaci připravených membrán vzhledem k očekávaným novým vlastnostem. Následně se seznámil s procesem membránové destilace (MD) a zahájil výzkum membránové destilace založené na nanovláknenných membránách, jehož výsledky předkládá v této práci. Zvláště oceňuji fakt, že se doktorand pustil do nové aplikace membrán a vybudoval jak experimentální zázemí, tak i potřebné experimentální metodiky a inicioval práce na vývoji membrán vhodných přímo pro proces membránové destilace.

Hlavní osou disertace je tedy membránová destilace s využitím nanovláknenných membrán. Práce obsahuje úvod do problematiky, který v přiměřeném rozsahu uvádí základní principy procesu, používané typy membránových modulů a membrán samotných. Zřejmý je z této části současný stav poznání s pokrytím důležitých publikací. Přínosem této části je přehled stavu transferu membránové destilace do komerce, na který se často ve vědeckých pracích zapomíná. Nicméně právě obtíže při zvětšování měřítka procesů a nároky reálných aplikací definují potřebné směry výzkumu a vývoje.

Dále práce obsahuje dvě publikace doktoranda, ve kterých charakterizoval možnosti kombinace nanofiltrace (NF) a MD pro zpracování odpadních vod s vysokým obsahem RAS s cílem využití solí i vody. Pozitivem studií je fakt, že byly použity reálné roztoky odpadních vod - eluáty ionexových kolon a odpadní oplachové vody z těžby zinku. Menším nedostatkem těchto prací je fakt, že krystalizace, jako poslední jednotková operace důležitá pro následné využití solí, nebyla experimentálně charakterizována a zřejmě nebyla ani zahrnuta do ekonomické kalkulace.

Zásadní přínos autora je uveden v publikaci „*Flux enhancement in membrane distillation using nanofiber membranes*“, ve které doktorand navrhl membrány z PVDF, zařízení a metodiku testování a charakterizace pro proces MD. Doktorand experimentálně stanovil důležité parametry připravených membrán kolegy s pozitivním závěrem, že nanovláknenné struktury lze využít při správném návrhu jak membrány, tak i cílové aplikace s největší pravděpodobností pro MD. V závěru je uvedeno konstatování, že pro nástríky s vyšším obsahem solí jsou vhodné PTFE membrány z důvodu vyšší retence solí a vyšší intenzity toku přes membránu. Uvítal bych širší diskuzi příčin rozdílu závislostí pro PTFE, PE, PES a nanoPVDF membrán. Jaké může být vysvětlení podle dizertanta? Bylo by hypotézu možné teoreticky či experimentálně ověřit?

V publikaci „*Maximising flux in direct contact membrane distillation using nanofiber membranes*“ se věnuje disertant dále připraveným membránám na bázi materiálu PVDF. Charakterizace separačních vlastností proběhla na menším experimentálním zařízení vyrobeného dle vlastního návrhu, které je vhodnější pro jednodušší přípravu vzorků membrána přesnější kontrolu experimentálních podmínek. Dosažené výsledky jsou v zásadě v souladu s výsledky dosaženými na větším membránovém modulu. Uvítal bych, kdyby v kapitole 5.1.2 disertant vysvětlil, zda použil totožné membrány (dle parametrů to tak vypadá) a proč se podstatně liší hodnoty intenzity toku destilátu od měření publikovaných v předchozím článku.

Publikace „*Polyurethane nanofiber membranes for waste water treatment by membrane distillation*“ uvádí výsledky membrán připravených bez další úpravy laminací. Cílem bylo jednak odstranit krok laminace, který prokazatelně zhoršuje vlastnosti membrán. Dále bylo cílem připravit tlustší membrány pro zvýšení tepelné účinnosti. Povedlo se připravit membrány dostatečně permeabilní a zároveň s tloušťkou zajišťující vyšší účinnost. V kapitole 5.1.3 je uveden experiment s hydrofobní úpravou membrány a jsou uvedeny výsledky vlivu úpravy na hustotu toku membránou a tepelnou účinnost. V uvedených článcích jsem ovšem žádnou zmínku nezaznamenal. Znamená to, že byly provedeny další práce, které nebyly publikovány?

Jelikož je práce složena převážně z již oponovaných článků, neobsahuje větší množství formálních chyb. Z úvodu je patrné, že doktorand ovládá výborně angličtinu, protože text je velice srozumitelný a na vysoké jazykové úrovni přesahující možnosti mého hodnocení. Pozitivně hodnotím srozumitelný přehled publikačních výsledků, z kterého je jasný podíl dizertanta a ostatních spoluautorů. Čtenář si tak je schopen udělat velmi dobrou představu o objemu vykonané práce.

Dalším pozitivním bodem je první část dizertace, kde kromě standardního teoretického úvodu je zmíněn i vývoj práce na dizertaci a cesta, kterou doktorand a zaměření jeho dizertační práce prošlo. Dále jsou zde přehledně popsány vlastní publikace tvořící konzistentní vědeckou práci v oblasti aplikovaného výzkumu.

Doktorand se evidentně seznámil s řadou experimentálních technik, jejichž výsledky byl schopný vyhodnotit, interpretovat a prezentovat formou publikací či prezentací. Práce dizertanta položila solidní základ pro další výzkum novým směrem na pracovišti.

Závěr

Předloženou práci jsem prostudoval a shledal přínosnou v oblasti membránových procesů a jistě stojí za to navázat na získané výsledky, které byly dostatečně publikovány. Doktorand splnil definované cíle a odevzdal konzistentní, srozumitelnou a systematicky provedenou práci, jejíž zaměření lze charakterizovat spíše jako aplikovaný výzkum. Tímto také autor prokázal schopnost samostatné vědecké práce. Nalezené nedostatky zásadním způsobem nesnižují kvalitu disertace. Proto podle studijního a zkušebního řádu TUL předloženou **disertaci Ing. Tomáše Jiříčka doporučuji k obhajobě.**

Mělník, 15.5.2017


Ing. Marek Bobák, Ph.D.

Poznámky a otázky k diskuzi

- V publikaci v Ind. Eng. Chem. Res. Je na straně 13976 uvedeno, že při laminaci vrstev došlo ke strukturálnímu úbytku. Čeho se úbytek týká a jakým způsobem byl zjištěn?
- V publikaci v Ind. Eng. Chem. Res. Je na straně 13976 uvedeno, že limitujícím faktorem při přímém nanášení nanovláken na UF membránu je rozpouštědlo. Co a jakým způsobem je limitováno?
- V popisu procesu membránové destilace zmiňuje doktorand důležitost tepelné vodivosti materiálu membrány. Jedná se opravdu o tepelnou vodivost samotného materiálu nebo celé membrány? Je adekvátní představa, že sdílení tepla v membráně probíhá pouze vedením? Odhadoval někdo v literatuře, zda lze zanedbat radiální tok tepla? V porézních tepelně-izolačních materiálech (např. plastické pěny) je to významné a zanedbatelné.