

## Oponentský posudek disertační práce Ing. Jiřího Kalába na téma „Elektrodialýza organických kyselin“

Disertační práce Ing. Jiřího Kalába se zabývá studiem procesu vsádkové elektrodialýzy binárních systémů tvořených vodnými roztoky organických kyselin.

Zaměření práce je aktuální jak z pohledu studovaného procesu, tak i z pohledu zvolených binárních systémů, jejichž součástí jsou vícefunkční organické kyseliny. Vývoj stále nových chemických struktur požadovaných průmyslovými odvětvími klade nové nároky na rozvoj chemických technologií a postupů. Nedílnou součástí řady moderních technologií tvoří membránové separační procesy. Jejich významnou skupinou je elektrodialýza, která patří mezi perspektivní chemicko-inženýrské procesy. Pro studium elektrodialýzy zvolené vícefunkční organické kyseliny nacházejí uplatnění v široké škále organických syntéz, zejména v oblasti polymerní chemie, v průmyslu potravinářském, farmaceutickém a v řadě dalších odvětví.

Cílem práce bylo navrhnout a realizovat modelový proces vsádkové elektrodialýzy vodných roztoků vybraných organických kyselin, následně vyhodnotit proces elektrodialýzy a navrhnout matematický popis transportu hmoty membránami a potenciálové ztráty na komorovém páru pro různě volené počáteční podmínky.

S přihlédnutím k dějové různorodosti a složitosti studovaného procesu rozdělil autor teoretickou a rešeršní část do samostatných kapitol shrnujících nejnovější poznatky se zaměřením na disociační rovnováhy roztoků organických kyselin, na elektrický odpor roztoků elektrolytů a iontově výměnných membrán, na vlastní transport hmoty v roztocích a membránách, na spotřebu energie při procesu elektrodialýzy a na matematický popis procesu elektrodialýzy odrážející komplexní změny fyzikálně-chemických parametrů v průběhu elektrodialýzy.

Teoretická část je zpracována velmi pečlivě a poskytuje v dostatečné míře podklady potřebné pro následné experimentální studium dialýzy modelových binárních systémů.

V experimentální části je popsán navržený model vsádkového elektrodialyzéru pro elektrodialýzu roztoků organických kyselin, model vsádkového dialyzéru pro stanovení difúzního koeficientu a proces stanovení rovnovážných dat systémů tvořených aniontově výměnnou membránou a roztoky organických kyselin.

Oceňuji značný rozsah provedených, časově náročných, experimentálních měření. Ta umožnila disertantovi získat rozsáhlý soubor dat z oblasti disociačních rovnováh jednotlivých organických kyselin ve vodných roztocích, transportu kyselin a vody iontově výměnnou membránou, potenciálových ztrát komorového páru a v neposlední řadě dat potřebných pro odhad energetické náročnosti procesu vsádkové elektrodialýzy.

Naměřené výsledky jsou přehledně prezentovány v grafické podobě v kapitole 6 Vyhodnocení a diskuse výsledků a v tabulkách v příložené kapitole 10.

S využitím poznatků uvedených v teoretické části navrhl autor matematický model elektrodialýzy prezentovaný soustavou diferenciálních rovnic (140) – (143), které popisují koncentrační a objemové změny v diluátu a koncentrátu. Platnost navrženého matematického modelu ověřil autor porovnáním vypočtených dat s naměřenými údaji za podmínek různé proudové hustoty a počáteční koncentrace kyselin v diluátu a koncentrátu. Matematický model (125) – (126) pro výpočet potenciálové ztráty na iontově výměnných membránách s dostatečnou přesností popisuje studovaný proces, avšak závislost korekčních koeficientů na počátečních podmínkách, pro které byly stanoveny, omezuje jejich obecnější využití.

Studium vlivu proudové hustoty a počáteční koncentrace kyselin v diluátu na rychlost transportu kyselin a vody svazkem membrán prokázalo výrazné odlišnosti pro jednotlivé zvolené organické kyseliny. Pozitivně hodnotím snahu autora hledat pro zjištěné rozdíly v chování jednotlivých kyselin vysvětlení.

Významným přínosem práce je osvětlení vlivu počáteční koncentrace kyselin v diluátu a proudové hustoty na měrnou spotřebu energie nutné k transportu porovnávaných kyselin membránami a na celkovou měrnou spotřebu energie, kteréžto parametry jsou důležitým kritériem pro potenciální provozní využití získaných poznatků v praxi.

Zvláště oceňuji schopnost numerického modelování dějů při elektrodialýze, včetně využití vhodně voleného matematického aparátu potřebného pro výpočty studovaných a pomocných parametrů.

K disertační práci mám následující poznámky a otázky:

Přes celkově velmi dobrý dojem, kterým práce působí, se v ní vyskytuje několik překlepů a drobných nedostatků, např. přepisy na str. 6, 35, 36, 72, 73, 87, 150, chybný rozměr dynamické viskozity na str. 16, koeficient  $\ddot{b}$  z rovnice (99) uveden bez indexu v seznamu symbolů.

Některé veličiny používané v textové části nejsou dohledatelné v seznamu symbolů, např.  $L$ ,  $S$ ,  $\psi$ ,  $T_w^m$ ,  $\omega$ ,  $P_S$ ,  $Sh$ ,  $Sc$ ,  $Re$ ,  $\tilde{I}$ ,  $\eta_w$ ,  $\eta_M$ ,  $\alpha_k$ ,  $\beta_k$ ,  $\delta$ ,  $I_{st}$ ,  $W_A$  v rovnicích (55) – (61), (70), (72), (74), (77), (78), (79) – (80), (82), (98), (102), (127), stejně tak i některé indexy používané v textové části by bylo vhodné doplnit do seznamu používaných symbolů, např. dolní indexy  $S$  (vztaženo k soli),  $+$  (vztaženo ke kationtu),  $transp.$  (vztaženo k transportu),  $st$  (značí střední hodnotu veličiny).

Výše uvedené poznámky a připomínky nesnižují celkovou úroveň předložené disertační práce.

Co značí symbol  $c$  použitý v rovnici (90)?

Jaký je vztah mezi dynamickou a kinematickou viskozitou?

V tabulce 1 jsou uvedeny základní charakteristiky použitých heterogenních membrán. Jaké bylo složení jejich vrstev? Co znamená symbol  $R$  v této tabulce? Co vedlo autora k volbě použitého typu membrán?

Při experimentech vsádkové difúzní dialýzy byla cela míchána z obou stran membrány lopatkovými míchadly. V jakém poměru byla výška lopatek míchadla k výšce cely? Jaká byla obvodová rychlost míchání?

Jsou trendy závislosti difúzních koeficientů kyselin v membráně na jejich koncentraci v membráně přenositelné na jiné typy membrán? Lze v literatuře nalézt podobné závislosti pro kyselinu maleinovou, resp. glutarovou?

Závěrem konstatuji, že předložená doktorská disertační práce splňuje všechny výtčené cíle a je originálním příspěvkem k tématice vsádkové elektrodialýzy roztoků organických kyselin. Dílčí výsledky disertační práce publikoval autor formou odborných článků v odborných časopisech a přednášek na odborných konferencích.

Disertant vypracoval velmi zdařilé vědecké dílo a prokázal schopnost samostatné vědecké činnosti.

**Doporučuji přijmout disertační práci Ing. Jiřího Kalába k obhajobě.**



Ing. Miroslav Balcar, CSc.

V Pardubicích 17. 12. 2013

Oponentský posudek disertační práce Ing. Jiřího Kalába  
„Elektrodialýza organických kyselin“

Disertační práce Ing. Jiřího Kalába se zabývá studiem vsádkové elektrodialýzy binárních systémů vodných roztoků vybraného vzorku organických kyselin – kyseliny šťavelové, kyseliny jantarové, kyseliny maleinové, kyseliny vinné, kyseliny glutarové a kyseliny citronové.

Elektrodialýza je v současnosti široce využívaný elektro-membránový separační proces, který je rozpracován po teoretické, aparaturní i technologické stránce na vysoké úrovni. Přesto se dále hledají cesty k intenzifikaci procesu např. z hlediska materiálu i tvaru povrchu membrán, konstrukce membránových komor a turbulizátorů i celých membránových modulů.

Výše uvedená snaha po intenzifikaci procesu je aktuálně podporována řadou studií zabývajících se získáním potřebných experimentálních dat nutných pro ověření vypracovaných matematických popisů jednotlivých fází procesů elektrodialýzy, až po snahu matematického modelování celého studovaného procesu. Disertační práce Ing. Kalába představuje z tohoto pohledu ucelený příspěvek ke studiu procesu elektrodialýzy v oblasti separace organických kyselin a to, jak souborem originálních experimentálních dat, tak matematickým aparátem pro popis procesu.

Předložená práce obsahuje velmi kvalitní a s porozuměním dané problematiky zpracovanou teoretickou část, včetně formulovaného současného stavu studované problematiky s čistě odbornými i obecně širšími souvislostmi. Výstup z této části práce vedl k jasnému determinování cílů disertační práce pro oblast teorie a matematického popisu studovaných dějů i experimentálního ověření deklarovaných závěrů.

Jako zásadní přínos předložené práce lze považovat studium disociačních rovnováh organických kyselin ve vodných roztocích a v membránách, verifikaci rovnic popisujících potenciálovou ztrátu komorového páru a řešení modelu transportu hmoty v elektrodialyzéru. Pozitivně hodnotím také příspěvek k problematice extrémních režimů procesu elektrodialýzy v oblasti koncentrační polarizace a limitních difuzních proudů a dále k matematickému vyjádření a následné kvantifikaci měrné spotřeby energie nutné pro transport kyseliny i celkovou měrnou spotřebu energie procesu.

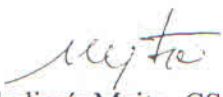
K předložené práci mám několik formálních připomínek a následných dotazů:

1. Na str.6, 12. řádek zdola je v textu Abstraktu uvedeno „ difuzních koeficienty „ místo „difuzní koeficienty „.
2. Kapitola 6.9. Limitní proudová hustota je reálně v textu uvedena na str. 113 oproti uvedení v Souhrnu na str. 114.
3. Kapitola 6.13.1. Koncentrační profil organické kyseliny v membráně je reálně v textu uvedena na str. 152 oproti v Souhrnu na str. 153.
4. Jak lze vysvětlit nižší spotřebu energie u membránových separačních procesů, než u klasických separačních procesů ( např. krystalizace, destilace ), str. 20 ?
5. Vyjádřete se k výrazu uvedenému na str. 56 „ ...výraznější uplatnění disociace vody...“ v oblasti limitní proudové hustoty ve vztahu k výrazu „ disociace vody „ uvedenému na str. 25.
6. Jak je prakticky veden proces elektrodialýzy z hlediska aplikované proudové hustoty při snaze o dosažení co nejvyšší účinnosti separačního procesu, ale zároveň při vyloučení resp. omezení negativních jevů v oblasti koncentrační polarizace?

Doktorskou práci Ing. Jiřího Kalába hodnotím jako velmi dobře zpravovanou základní studii v oboru elektrodialýzy organických kyselin, kde autor svými experimenty a využitím matematického modelování procesu rozšířil originálními daty a postupy danou oblast vědění. Výsledky své práce pravidelně zveřejňoval formou odborných publikací a přednášek.

Předložená práce jednoznačně prokazuje, že autor je schopen vědecké práce a odpovídající interpretace dosažených výsledků na úrovni požadované pro disertační práci a proto doporučuji přijmout práci Ing. Jiřího Kalába k obhajobě.

10.12.2013

  
Doc. Ing. Vladimír Mejta, CSc.  
Ústav anorganické technologie  
VŠCHT Praha

**Oponentský posudek disertační práce Ing. Jiřího Kalába  
„Elektrodialýza organických kyselin“**

Předložená práce se zabývá matematickým modelováním disociačních rovnováh a fyzikálních vlastností (výpočet aktivitních koeficientů složek, konduktivity roztoků) vybraných organických kyselin a studiem kinetiky jejich separace procesem elektrodialýzy se zaměřením na matematický popis hustoty toku organické kyseliny a rozpouštědla (vody) anexovou membránou, membránového potenciálu, ztráty napětí v pracovních komorách elektrodialyzéru, limitní proudové hustoty a vyhodnocení energetické náročnosti procesu.

Práce je členěna standardním způsobem a obsahuje minimum překlepů a gramatických chyb.

V teoretické a řešeršní části se autor podrobně zabývá popisem disociačních rovnováh, metodami výpočtu aktivitních koeficientů, rovnovahami mezi ionexovými membránami a roztoky organických kyselin, elektrickým odporem ionexových membrán, konduktivitou roztoků elektrolytu, elektrickým odporem průtočných komor elektrodialyzéru, matematickým popisem transportu hmoty v roztocích a ionexových membránách, membránovým potenciálem a procesem elektrodialýzy (popis procesu, limitní proudová hustota, spotřeba elektrické energie, látková bilance). Teoretická a řešeršní část jsou velmi obsáhlé a dobře zpracované. Autor zde čerpá z četné literatury, čímž si vytváří dobrý základ pro vlastní tvůrčí práci. Vzhledem ke studované problematice mi zde chybí pouze odkaz na literaturu zabývající se popisem transportu látek podléhajících disociačním rovnovážným reakcím ionexovými membránami.

V části „*Stanovení cílů práce a formulace problému*“ autor formuluje rovnice popisující hustotu toku organické kyseliny a rozpouštědla anexovou membránou a rovnice pro membránový potenciál. Přitom vychází z literární řešerše provedené v rámci teoretické části. Na základě logické úvahy a s využitím známých vztahů mezi fyzikálními veličinami (např. mezi osmotickým tlakem a koncentrací) rovnice zjednodušuje tak, aby v nich vystupovaly pouze snadno měřitelné veličiny (proudová hustota, koncentrace). Takto formulované rovnice představují hypotézu, jejíž platnost autor následně ověřuje na základě stanovení neznámých koeficientů těchto rovnic, ověření jejich nezávislosti a spolehlivosti aproximace reálných dat. Zde mám pouze jednu zásadní připomínku vztahující se právě k těmto rovnicím. Autorem použitý matematický model zanedbává existenci difúzních vrstev na rozhraní kapalná fáze – ionexová membrána a neuvažuje rozdíl elektrických potenciálů mezi těmito fázemi (Donnanův potenciál). Co autora opravňuje k tomuto přístupu? Lze v experimentálních datech najít důkaz, že můžeme některý z těchto jevů nebo oba jevy zanedbat?

Vlastní experimenty jsou uspořádány tak, aby s ohledem na formulaci rovnic, viz. předchozí odstavec, umožnily vyhodnotit příslušné neznámé koeficienty rovnic. V případě elektrodialýzy zde autor správně volí vsádkové uspořádání experimentů, které na základě monitorování provozních dat a prostřednictvím látkové bilance zásobníků diluátu a koncentrátu umožňuje výpočet závislosti hustot toku složek membránami na okamžité koncentraci sledované látky v diluátu a koncentrátu v širokém rozmezí koncentrací.

V části „*Vyhodnocení a diskuze výsledků*“ se autor zaměřuje na vyhodnocení koeficientů rovnic, které formuloval v části „*Stanovení cílů práce a formulace problému*“. Dosažené výsledky náležitě diskutuje na základě rozdílů ve struktuře studovaných organických kyselin, disociačních konstantách, molárních vodivostech atd. V této části zvláště oceňuji zvolený přístup ke zpracování experimentálních výsledků a numerického vyhodnocení neznámých koeficientů transportních rovnic a rovnic vyjadřujících ztrátu elektrického potenciálu. Nerozumím, proč byl vliv distanční sítě na ohmický odpor průtočných komor v důsledku efektu stínění elektrického pole vlákní sítě počítán na základě řešení Laplaceovy rovnice. V jaké korelaci je tento výpočet k reálným datům? Nelze navrhnout jednoduchý postup, jak tento efekt vyhodnotit experimentálně? Dále upozorňuji, že diskuze o vlivu čerpadla na celkovou spotřebu elektrické energie může být ovlivněna zvolenou velikostí studovaného systému (lab. zařízení), nelze ji tedy zcela zobecnit.

Drobné nedostatky práce vidím zejména v tom, že v některých případech jsou nepřesně interpretovány diskutované rovnice a modely a oblast jejich platnosti. O zanedbání vlivu difúzních vrstev a Donnanova potenciálu jsem psal už výše. Např. na str. 56 autor píše „počet aniontů transportovaných migrací k jejímu povrchu z hlavního proudu diluátu je nižší než počet aniontů odváděných membránou“ (platí pouze v neustáleném stavu, ionty jsou transportovány také migrací), na str. 57 autor píše „Oblast II odpovídá dosažení limitní proudové hustoty, dochází k disociaci vody...“ (může opravdu pouhá disociace vody vysvětlovat trend voltamperické křivky?), rovnice (97) na str. 57 není „aproximace“, ale přesné řešení pro roztok binárního elektrolytu, rovnice (105) a (106) na str. 61 (objemy nejsou obecně aditivní).

Velice si vážím práce autora už jen proto, že většina autorů zabývajících se modelováním přenosu hmoty v elektromembránových procesech se problematice transportu složek podléhajících disociačním rovnováhám vzhledem ke složitosti problému záměrně vyhýbá. Separace organických kyselin, resp. jejich aniontů přitom představuje významnou oblast průmyslového použití procesu elektrodialýzy. Jako příklad lze uvést demineralizaci mléčné syrovátky, odstraňování hydrogenvinanu draselného z vína, deacidifikaci ovocných džusů, výrobu organických kyselin z jejich solí apod. Jen málo dostupných prací se také

zabývá transportními vlastnostmi iontů, popř. neutrálních složek ve fázi ionexové membrány, což je vedle chemických rovnováh mezi kapalnou a pevnou fází jeden ze dvou důležitých faktorů umožňujících posoudit selektivitu membrány vůči různým složkám. Např. při elektrodialýze vína je žádoucí přednostně separovat (hydrogen)vinany před anionty ostatních organických kyselin (jablečná, mléčná, citronová atd.), což souvisí s požadavkem na dosažení požadované vinanové stability při co nejnižším stupni demineralizace vína. Znalost kinetiky separace organických kyselin a jejich aniontů způsobem podaným v této práci umožňuje tyto informace získat.

Vědecký přínos práce spatřuji zejména v/ve:

- získání cenných experimentálních dat pro studovaný systém elektrodialýzy vybraných organických kyselin a jejich vědecké zpracování,
- formulaci zjednodušených rovnic popisujících transport kyseliny a vody ionexovou membránou a ztrátu elektrického potenciálu v ionexové membráně,
- zvoleném způsobu numerického zpracování výsledků za účelem výpočtu neznámých koeficientů transportních rovnic a rovnic pro výpočet membránového potenciálu včetně následného ověřování spolehlivosti těchto koeficientů.

Závěrem lze konstatovat, že Ing. Jiří Kaláb prokázal schopnost samostatné a tvůrčí vědecké práce a jeho disertační práce je vědeckým přínosem v oblasti popisu a matematického modelování přenosu hmoty v ionexových membránách a elektromembránových procesech. V souladu se Studijním a zkušebním řádem Univerzity Pardubice jsem disertační práci Ing. Jiřího Kalába podrobně prostudoval a **doporučuji** ji k obhajobě.

Ve Stráži pod Ralskem dne 4. prosince 2013



Ing. David Tvrzník, Ph.D.

MemBrain s.r.o.

Pod Vinicí 87

471 27 Stráž pod Ralskem