

Prof. dr hab. inż. Maciej Sitarz

Kraków 16.08.2024

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych
30-059 Kraków
Al. Mickiewicza 30

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr Jacka Dańczaka pt. „Konstrukcja i badanie nowego urządzenia do wytwarzania mikro- i nanowłókien celulozowych dedykowanych do zastosowań specjalistycznych”

1. Charakterystyka pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr Jacka Dańczaka poświęcona jest budowie aparatury oraz optymalizacji parametrów otrzymywania nanocelulozy fibrylowanej.

Według opinii wielu naukowców nanoceluloza należy do jednych z najciekawszych materiałów i traktowana jest obecnie jako materiał przyszłości o ogromnym potencjale praktycznego wykorzystania. Tak duże zainteresowanie nanocelulozą związane jest oczywiście z jej unikalnymi właściwościami tj. przede wszystkim wysoką wytrzymałością mechaniczną, odpornością chemiczną, biokompatybilnością i biodegradowalnością. Niemniej istotny jest również fakt, że właściwości te mogą być stosunkowo prosto „regulowane” w bardzo szerokich granicach na drodze fizycznej, poprzez zmianę rozmiarów cząstek, i/lub chemicznej poprzez odpowiednią funkcjonalizację. Co więcej, nanoceluloza, należy do materiałów odnawialnych i biodegradowalnych, co jest niezwykle korzystne z punktu widzenia zielonej chemii.

Oczywiście wszystkie te niezwykle cenne właściwości nanocelulozy wynikają wprost z jej składu chemicznego, struktury i budowy morfologicznej włókien.

Z chemicznego punktu widzenia celuloza to polisacharyd składający się z długiego, nierozgałęzionego łańcucha reszt glikozydowych połączonych wiązaniem β -



1,4-glikozydowym. Tak więc, celuloza zbudowana jest z połączonych w łańcuch jednostek D-glukozy. Z punktu widzenia własności fizyko-chemicznych celulozy, oprócz struktury łańcucha, kluczowe są wiązania wodorowe spajające poszczególne łańcuchy.

Podstawowymi elementami mikrostruktury włókien celulozowych są elementarne fibryle złożone z uporządkowanych łańcuchów glukozy otoczonych amorficzną celulozą oraz hemicelulozami. Łączące się (poprzez obszary międzykrystaliczne) fibryle tworzą mikrofibryle, z których z kolei zbudowane jest włókno celulozowe otoczone trójwarstwową błoną komórkową.

Najprostszym sposobem otrzymywania mikro- i nanocelulozy jest mielenie celulozy, które prowadzi do wyodrębnienia mikro- i nanofibryli (tzw. fibrylacja). Na pierwszy rzut oka zadanie to wydaje się być trywialne, niemniej jednak patrząc na złożoną mikrostrukturę włókna celulozowego łatwo można sobie uświadomić złożoność całego procesu, który ma doprowadzić do otrzymania czystego materiału o wysokiej jakości (rozmiary włókien i ich rozrzut). Dodatkowo należy również pamiętać, że skład chemiczny, a zwłaszcza morfologia włókien celulozowych różnią się dramatycznie w zależności od rodzaju użytego surowca.

Wszystkie wymienione powyżej czynniki muszą być wzięte pod uwagę, przy projektowaniu urządzeń do wytwarzania mikro- i nanocelulozy i jak dotychczas nie opracowano kompleksowej metody pozwalającej na efektywne i ekonomiczne otrzymywanie tych materiałów.

Biorąc pod uwagę stale rosnące zapotrzebowanie na nanocelulozę oraz wspomniane powyżej uwarunkowania Autor podjął się opracowania aparatury do otrzymywania wysokiej jakości mikro- i nanowłókien celulozowych.

Podsumowując uważam podjęcie takiego tematu za jak najbardziej uzasadnione i dodatkowo niezmiernie interesujące zarówno z naukowego jak i utylitarne punktu widzenia.

Ocenianą rozprawę doktorską należy zaliczyć do gatunku typowych, jeżeli chodzi o standardy prac doktorskich, gdyż została przedstawiona w tradycyjnej formie tj. monografii i jednocześnie zdecydowanie nietypowych jeżeli chodzi o obszerność,

gdyż obejmuje aż 258 stron. Układ pracy jest klasyczny i jak większość tego typu prac składa się z siedmiu głównych rozdziałów tj. Wprowadzenia, Przeglądu literatury, Celu i zakresu pracy, Części doświadczalnej, Wyników z dyskusją, Wniosków oraz Bibliografii.

2. Ocena merytoryczna pracy

W pierwszych dwóch rozdziałach przedstawiono syntetyczną analizę literatury związanej z tematyką pracy. Autor w całej dysertacji uwzględnił aż 292 odnośniki literaturowe. Tak duża liczba cytowanych prac świadczy zarówno o aktualności podjętej tematyki jak i dogłębnym jej poznaniu przez Autora. Przegląd literatury podzielony jest na dziewięć podrozdziałów w których omówiono najistotniejsze aspekty z punktu widzenia dysertacji. W pierwszym podrozdziale Autor skupił się na prawidłowym zdefiniowaniu nanomateriałów oraz opisie zmian własności fizyko-chemicznych materiałów przy przejściu ze skali mikro do skali nano. Na tym tle w kolejnym podrozdziale opisano nanocelulozę ze szczególnym naciskiem na jej własności, otrzymywanie, zastosowanie oraz strukturę i morfologię włókien celulozowych. Znajomość zagadnień związanych z otrzymywaniem oraz strukturą i mikrostrukturą celulozy jest kluczowa z punktu widzenia całej pracy tj. wyboru odpowiedniego sposobu otrzymywania i związanego z tym doboru odpowiednich urządzeń. Analiza struktury i złożonej mikrostruktury włókien celulozowych wskazuje, że w celu efektywnego (skala, koszty) otrzymywania zaplanowanych materiałów najdogodniejsze będzie użycie metod mechanicznych pozwalających na „odseparowanie” pojedynczych włókien o odpowiednich rozmiarach.

Mając to na uwadze w kolejnych podrozdziałach Autor skupił się na przeglądzie obecnie stosowanych metod otrzymywania nanocelulozy oraz analizie ich zalet i wad. Oczywiście w literaturze znajduje się ogrom informacji dotyczących różnych sposobów mechanicznego otrzymywania nanocelulozy. Jednakże biorąc pod uwagę ich wady i zalety oraz analizując cały proces fibrylacji i towarzyszący temu proces skracania włókien zdecydowano o wyborze procesu mielenia jako najodpowiedniejszego do

otrzymywania na skalę półtechniczną wysokiej jakości mikro- i nanowłókien celulozowych.

W związku z tym kolejny podrozdział poświęcony jest przeglądowi stosowanych w przemyśle papierniczym urządzeń mielących ze szczególnym naciskiem na ich wady i zalety. Z przedstawionego opisu jasno wynika, że z punktu widzenia całej pracy, najbardziej optymalny jest wybór młynów tarczowych, które poprzez dobór konfiguracji, elementów mielących oraz parametrów mielenia powinny pozwolić na otrzymywanie czystego materiału i w miarę precyzyjną kontrolę parametrów otrzymywanych włókien.

Proces mielenia mas celulozowych w celu uzyskania nanowłókien jest procesem wysoce energochłonnym dlatego też, w celu ograniczenia kosztów otrzymywania nanowłókien konieczne jest wprowadzenie wstępnej obróbki, której zdaniem jest rozluźnienie mikrostruktury włókien celulozowych. I właśnie temu zagadnieniu poświęcony jest ostatni podrozdział przeglądu literaturowego. Spośród wielu możliwych metod pozwalających na uzyskanie (co niezmiernie istotne) kontrolowanego efektu rozluźnienia włókien celulozowych, kierując się względami ekonomicznymi i środowiskowymi wybrano obróbkę enzymatyczną.

Podsumowując, przedstawiony bardzo klarowny i wyczerpujący przegląd literatury pozwala łatwo zrozumieć czym kierował się Autor zarówno przy wyborze samej tematyki rozprawy jak i metod i urządzeń do otrzymywania nanofibrylowanej celulozy.

Wszystko to pozwoliło to na sformułowanie w kolejnym rozdziale celu i zakresu pracy. Autor stwierdził, że pomimo dużego, i stale rosnącego zapotrzebowania na wysokiej jakości mikro- i nanofibrylowaną celulozę, brak jest obecnie dedykowanych rozwiązań pozwalających na efektywne otrzymywanie tych materiałów. W związku z czym celem pracy stało się *„opracowanie konstrukcji i zbudowanie młyna tarczowego wyposażonego w tarcze umożliwiające otrzymywanie nanocelulozy sfibrylowanej z wodnej zawiesiny masy celulozowej oraz stanowiska umożliwiającego analizę i weryfikację wpływu parametrów obróbki na proces i produkt”*.

Realizacji tego celu poświęcona jest zasadnicza część rozprawy doktorskiej, obejmującą ok. 2/3 objętości całego materiału, którą stanowią rozdziały 4 – 6 zawierające szczegółowy opis przebiegu konstruowania i doboru poszczególnych elementów młyna jak również przeprowadzonych eksperymentów i dyskusję wyników badań wraz z wnioskami.

Znaczącym ułatwieniem w realizacji niniejszej pracy doktorskiej było bogate doświadczenie Autora w zakresie projektowania i wykorzystania metod mechanicznych do rozdrabniania włókien celulozowych w wodnych zawiesinach. Dotyczy to zwłaszcza prac przy projektowaniu i budowie stanowiska badawczego do mielenia mas papierniczych PSDR200 (będącego modyfikacją komercyjnego układu Regmed MD-3000), którego koncepcję, szczegółowy opis oraz wady i zalety przedstawiono w dwóch pierwszych podrozdziałach części doświadczalnej. Prace te pozwoliły na precyzyjne zdiagnozowanie głównych problemów i/lub ograniczeń związanych z mechanicznymi metodami rozdrabniania celulozy oraz z istniejącymi urządzeniami. Stwierdzono, że dostępne na rynku tarczowe młyny papiernicze nie są przystosowane do rozdrabniania włókien celulozowych do założonej w dysertacji skali (mikro, nano), a problem tkwi w głównej mierze w konstrukcji tarcz mielących.

Kolejne podrozdziały przedstawiają założenia technologiczne i zasadę działania projektowanego młyna tarczowego NFDR160 (Nano Fiber Disk Refiner 160 – średnica tarcz mielących w mm) oraz szczegółowy opis procesu doboru jego poszczególnych elementów.

Mając na uwadze, że projektowany młyn ma służyć do otrzymywania mikro-nanocelulozy o wysokiej czystości, jako materiał do wykonania elementów młyna i układu, mających styczność z obrabianym surowcem wybrano kwasoodporną stal nierdzewną AISI 316L. Oczywiście nie jest to najtańszy materiał ale jego wybór jest jak najbardziej logiczny, gdyż gwarantuje zarówno odpowiednią wytrzymałość mechaniczną, długą żywotność jak również sterylność.

Wszystkie metalowe elementy urządzenia zostały wykonane z bardzo dużą precyzją, które wymagała wieloetapowego procesu obróbki, co z pewnością podraża cały projekt ale jest konieczne z punktu widzenia bezawaryjnej pracy młyna.

W kolejnych podrozdziałach przedstawiono kolejno kryteria doboru pozostałych elementów młyna tj. łożysk, napędu, silnika, przeniesienia napędu i materiałów uszczelniających. Każdorazowo szczegółowo zostały opisane wady i zalety różnych rozwiązań i/lub materiałów oraz kryteria i powody ich wyboru.

Po doborze poszczególnych elementów samego młyna kolejnym krokiem było zaprojektowanie i stworzenie całej stacji badawczej, która oprócz elementów integrujących układ w całość (rama, blat, pulpit sterujący, przyłącza mediów) składała się dodatkowo z: a) układu cyrkulacji masy (dostarczanie masy do młyna), b) układu pneumatycznego (docisk statora), c) układu zasilania wodą (chłodzenie i mycie), d) układu sterowania (integracja działania podzespołów) oraz e) układu archiwizacji danych przebiegu procesu. Prawidłowe zaprojektowanie w szczególności dwóch pierwszych składowych elementów stacji jest najistotniejsze dla zapewnienia bezawaryjnej i efektywnej pracy stworzonego młyna tarczowego.

Mając na uwadze zachowanie sterylności zaprojektowano hermetyczny układ dostarczania masy do młyna. Jest to złożony układ przy projektowaniu którego należy precyzyjnie dobrać zarówno: a) wielkość i kształt zbiornika zasilającego tak aby uniknąć tzw. miejsc martwych (niemieszanych) oraz zapobiec odwadnianiu się masy przy wylocie, b) rodzaj pompy z odpowiednią wydajnością i stabilnością ciśnienia, tak aby nie następowało zatykanie się pompy, c) chłodnicę aby zapewnić stałe chłodzenie mielonej masy podczas procesu (temp. poniżej 50°C), d) zawór dławiący, którego zadaniem jest utrzymanie odpowiedniego nadciśnienia, e) wizjer optyczny dający możliwość wglądu w przepływającą w obiegu masę celulozową (wizualna ocena flokulacji i ewentualnych zanieczyszczeń), f) układ mieszający zapewniający eliminację tzw. kanałowego przepływu masy celulozowej przez zbiornik zasilający.

Możliwość precyzyjnego sterowania dociskiem statora jest kluczowa z punktu widzenia precyzji mielenia dlatego też zaprojektowano dynamiczny system kontroli docisku statora, co pozwala na niezwykle płynną regulację szczeliny mielenia w zależności od zmiany ciśnienia masy na wejściu do młyna.

Oczywiście zaprojektowana stacja badawcza, poza tymi głównymi elementami, zawiera wiele pomniejszych takich jak: systemy pomocnicze, układ sterowania,

parametryzacji i agregacji danych czy cały zestaw odpowiednich przyrządów pomiarowych i zabezpieczeń, które pozwalają na wygodną pracę z zachowaniem bezpieczeństwa oraz płynną kontrolę prowadzonego procesu.

Kluczowym elementem młynów tarczowych są oczywiście tarcze (wirnika i statora) a wybór materiału z którego są wykonane oraz ich konstrukcja odgrywają decydującą rolę w procesie mielenia. Czynniki te są najistotniejsze zarówno z punktu widzenia czystości (zanieczyszczenia) jak i jakości (rozmiar i rozrzut wielkości) otrzymywanych materiałów. W związku z tym zdecydowano o przeprowadzeniu prób z użyciem dwóch tarcz wykonanych ze stali nierdzewnej o różnym unóżowaniu (łukowym i prostym) oraz trzech płaskich tarcz wykonanych odpowiednio z bazaltu, granitu i kompozytu kamiennego.

Do przeprowadzenia testów w stworzonej stacji wykorzystano powietrznie suchą sosnową masę celulozową o zdefiniowanych parametrach fizyko-chemicznych, która posłużyła do przygotowania wodnych zestawów o ściśle określonej koncentracji w zakresie 2 – 5% wag.

Przeprowadzanie właściwego procesu fibrylacji poprzedzono wykonaniem wielu prób wstępnych, które pozwoliły na weryfikację konstrukcji urządzenia oraz określenie granicznych parametrów prowadzenia procesu. Na tej podstawie określono schemat prowadzenia procesu fibrylacji i kontroli jego przebiegu po ściśle określonych interwałach czasowych.

W pierwszej kolejności przeprowadzono testy z użyciem wspomnianych wcześniej tarcz stalowych (dwa rodzaje) oraz kamiennych (trzy rodzaje). W każdym przypadku efektywność mielenia (po ściśle określonym czasie) kontrolowano poprzez określenie tzw. smarności, wskaźnika retencji wody (WRV), średniej ważonej długości włókien, zawartość frakcji drobnej, wskaźnika coarseness, wskaźnika makrofibrylacji oraz zużycia energii.

Tak szeroko zakrojone testy pozwoliły na weryfikację przydatności poszczególnych rodzajów tarcz w kontekście otrzymywania mikro- i nanocelulozy. Jednocześnie wykluczono możliwość użycia tarcz stalowych gdyż, ze względu na obecność kanałów, nie pozwalają na otrzymywanie cząstek o założonych rozmiarach.

Warunek ten spełniają tarcze kamienne przy czy zdecydowanie najlepsze wyniki uzyskano dla tarcz wykonanych z materiału kompozytu kamiennego.

Po wyborze tarcz rozpoczęto badania nad optymalizacją koncentracji masy celulozowej w zakresie 2 - 4% wag. Weryfikację efektywności procesu mielenia dla takich koncentracji przeprowadzono w identyczny sposób jak w przypadku doboru materiału tarcz. Przeprowadzone badania jednoznacznie wykazały, że najbardziej optymalny jest zestaw zawierający 4% wag. masy celulozowej. Taki zestaw pozwala na otrzymywanie mikro- i nanocelulozy z najlepszą efektywnością.

Następnie, dla wybranego rodzaju tarczy i koncentracji masy celulozowej (według tego samego schematu) przeprowadzono optymalizację prędkości obrotowej tarcz w zakresie 300 - 600 obrotów/minutę. Parametr ten, oprócz wpływu na jakość otrzymywanych materiałów, jest kluczowy z punktu widzenia zużycia energii, a co za tym idzie kosztów mielenia. Wykazano, że optymalna jest wartości prędkość obrotowej na poziomie 450 obrotów/min, dla której możliwe jest otrzymanie wysokiej jakości produktu przy minimalizacji zużycia energii.

Ostatnim analizowanym czynnikiem był wpływ procesu hydrolizy enzymatycznej masy celulozowej na przebieg mielenia przy zoptymalizowanych wcześniej parametrach i warunkach pracy młyna. Przeprowadzone testy wykazały jednoznacznie, że do otrzymania złożonych materiałów konieczne jest włączenie tego procesu.

Po przeprowadzeniu procesu mielenia w zoptymalizowanych warunkach podjęto próby charakterystyki mikrostruktury otrzymanych materiałów. Z uwagi na specyfikę materiału tylko skaningowa mikroskopia elektronowa pozwoliła na pośrednie potwierdzenie, że otrzymano mikro- i nanofibrylowaną celulozę.

Praca kończy się podsumowaniem wyników badań i precyzyjnymi wskazówkami których wdrożenie powinno usunąć napotkane ograniczenia i tym samym udoskonalić pracę zbudowanego urządzenia.

Oceniając całość pracy należy stwierdzić, że stanowi ona bardzo oryginalne, głęboko przemyślane i całościowe podejście do zaprojektowania i wykonania stanowiska do wytwarzania wysokiej jakości mikro- i nanowłókien celulozowych.

W tym miejscu należy podkreślić ogromy potencjał użyteczny zaprojektowanego i stworzonego urządzenia.

Recenzowana praca, jak każda tego typu praca, zawiera oczywiście kilka drobnych wad i niezręcznych sformułowań, które podzieliłbym na dwie grupy tj. usterki edytorskie i gramatyczne oraz uwagi polemiczne.

Usterki edytorskie i gramatyczne dotyczą przede wszystkim tzw. literówek, których zważywszy na obszerność pracy jest niewiele, oraz błędów gramatycznych, które wynikają w moim przekonaniu z poprawiania wcześniej napisanego tekstu.

Z poważniejszych uwag merytorycznych i polemicznych wymieniałbym następujące:

- 1) Co Autor rozumie pod pojęciem mikrostruktury i struktury? W pracy pojęcia te używane są zamiennie. Jednak według mnie nie są to pojęcia tożsame.
- 2) W kilku miejscach pracy znajdujemy stwierdzenie, że materiał jest „mocny” – według mnie jest to rodzaj żargonu.
- 3) Strona 40. Drobny błąd zapisu „...wiązaniem 1-4- β -glikozydowym...”. Według IUPAC powinno być β -1,4-glikozydowym.
- 4) Strona 42. Co Autor ma na myśli pisząc „Włókna te mają przeważnie kształt rurkowaty lub cewkowaty i charakteryzują się odpowiednimi rozmiarami, z minimalnym wymaganym rozmiarem wynoszącym 0,2 mm²”?
- 5) Strona 43. Co oznacza pojęcie „obszary bardziej amorficzne”.
- 6) Strona 146. „Bieżące chłodzenie mielonej masy podczas procesu, utrzymanie jej temperatury poniżej 50°C” Nie znalazłem wytłumaczenia czemu temperatura musi być utrzymywana poniżej 50°C.
- 7) Strona 186. „Niemniej jednak, z racji, że badania z tarczami bazaltowymi trwały jedynie 120 minut” Czemu ograniczono czas pracy?
- 8) Strona 188. „W ramach dalszych prac interesującym aspektem byłoby wykorzystanie stanowiska i zebranych w pracy danych do oceny efektywności fibrylacji masy stosując tarcze z innych materiałów”. Innych ale jakich?
- 9) Strona 189. „Tak jak w przypadku poprzednich wyników można zauważyć, że przebieg procesu dla tarczy granitowej w pierwszej fazie jest zdecydowanie

wolniejszy niż dla tarczy kompozytowej” Czy nie wynika to z większej szorstkości traczy kompozytowej?

- 10) Strona 194. Przy podsumowaniu przydatności poszczególnych rodzajów tarcz nie skomentowano przydatności tarcz granitowych?
- 11) Strona 200. *„Te obserwacje sugerują, że oba wskaźniki reagują w sposób zbliżony na zmienne warunki procesowe w tym zakresie koncentracji”* Przecież na zmianę koncentracji nie reagują wskaźniki!!! Wskaźniki są tylko odbiciem zmian w mikrostrukturze włókien. Podobne stwierdzenie jest w części teoretycznej *„Nanostrukturyzacja masowych materiałów magnetycznych zmienia krzywe”?*
- 12) Czy przy doborze tarcz i warunków mielenia podjęto próby wydłużenia czasu mielenia powyżej 900 minut?
- 13) Na ile elastyczne jest urządzenie z punktu widzenia zmiany rodzaju masy celulozowej?
- 14) Jaki jest koszt takiego urządzenia i czy kolokwialnie mówiąc jest ono w stanie na siebie zarobić?

Wymienione przeze mnie drobne potknięcia w żadnym stopniu nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny recenzowanej pracy.

3. Wniosek końcowy

Opiniowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. 2018 poz. 1668) i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr Jacka Dańczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Sitar Houg