

Warszawa 20.09.2016 r.
Prof. dr hab. inż. Andrzej Kołtuniewicz
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej
ul. L. Waryńskiego 1
00-645 Warszawa

RECENZJA

Pracy doktorskiej pt.:

Zastosowanie litych membran polimerowych do wydzielania ditlenku węgla ze spalin energetycznych.

wykonanej przez Panią mgr inż. Aleksandrę Janusz-Cygan
pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Krzysztofa Warmuzińskiego,
w Instytucie Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach.

Podstawą opracowania recenzji jest zlecenie Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach, o powołaniu mnie na recenzenta rozprawy, o czym powiadomiono mnie pismem z dnia 21 lipca 2016 r.

1. Uwagi ogólne

Praca doktorska autorstwa Pani mgr inż. Aleksandry Janusz-Cygan, liczy 126 stron, ma bogatą i bardzo staranną szatą graficzną. Dysertacja jest napisana wg. klasycznego układu prac doktorskich, w poprawnej polszczyźnie. Struktura pracy jest przejrzysta, a jej zawartość podzielono na 9 rozdziałów zakończonych spisem oznaczeń. Bibliografia zawiera 124 aktualne i bardzo starannie dobrane pozycje literaturowe, w tym także cytowania internetowe. Na pełną dokumentację pracy składają się także 72 rysunki i 10 tabel oraz 3 załączniki.

Po krótkim wprowadzeniu Autorka sformułowała cel i zakres pracy: Podstawowym celem tej pracy jest analiza możliwości zastosowania komercyjnych modułów membranowych do wychwytu ditlenku węgla ze spalin energetycznych, przy uzyskaniu wysokiej czystości odseparowanego gazu (powyżej 95%) i odpowiedniej sprawności odzysku (nie mniejszej niż 90%). Uważam, że ten cel jest, zatem bardzo jasno nakreślony i łatwy do zweryfikowania, co stanowi istotny walor formalny tej pracy.

Podstawowym walorem merytorycznym jest aktualność tematu pracy. Wychwył ditlenku węgla ze spalin energetycznych za pomocą membran jest propozycją rozwiązania jednego z najpoważniejszych problemów gospodarczych Polski. Problem ten jest tym bardziej dotkliwy dla naszego kraju, że węgiel jest tradycyjnie dominującym surowcem energetycznym w Polsce, a technologie energetyczne są odporne na innowacyjne rozwiązania. Wiele historyczno politycznych zaniedbań w tej dziedzinie nie zmienia faktu, że gospodarka polska jest zobowiązana w najbliższym czasie do redukcji tej emisji w sposób wielotorowy. Stosowane dotąd praktyki handlu emisjami są niestety jedynie półśrodkiem powodującym zakonserwowanie niezdrowego dla naszej gospodarki układu. Handel emisjami polega, bowiem na przekazywaniu środków finansowych od krajów emitujących więcej (zwykle uboższych) do krajów emitujących mniej (zwykle bogatszych) i stanowią dylemat dla decydentów. Wszystkie rodzaje Energii odnawialnej mają w Polsce swoich sektorowych oponentów co sprawia, że Polska znajduje się na szarym końcu listy krajów wdrażających te innowacje. Niekończące się, nierozstrzygnięte i bezproduktywne dyskusje nad strategią i sposobami produkcji energii nie doprowadziły dotąd do ustalenia jednolitej polityki w tej najważniejszej dziedzinie gospodarki Polskiej.

W tym kontekście staje się szczególnie ważne dla Nauki Polskiej sugerowanie najlepszych rozwiązań technicznych i dostarczanie obiektywnych argumentów i przesłanek naukowych pozwalających na podjęcie racjonalnych decyzji w dziedzinie polskiej energetyki.

Wydaje mi się, że praca doktorska Pani mgr inż. Aleksandry Janusz-Cygan dostarcza takich obiektywnych danych, z których wynika, że technologie membranowe, chociaż skuteczne, są jeszcze wciąż za drogim sposobem na usuwanie ditlenku węgla z gazów spalinowych. Dlatego chociaż aktualność tematu pracy doktorskiej uważam za jej olbrzymi walor, to jednak we wnioskach końcowych zabrakło mi wyraźnych wskazówek dla potencjalnych projektantów instalacji membranowych, co do wysokości i sposobu obliczania kosztów. Jest to jedyna uwaga krytyczna, która nasuwa mi się po lekturze tej pracy doktorskiej.

Część badawczą, którą Autorka opisała w rozdziale 8 oceniam bardzo wysoko pod względem metodologii. Zawarte w tym rozdziale informacje są podane w sposób zwięzły bez zbędnych detali, aczkolwiek są kompletne. Testowano dwa rodzaje modułów, tj. z membraną płaską i kapilarną, oraz trzy rodzaje polimerów, tj.:

polidimetylosiloksan, polisulfon i poliimid, z których te membrany były wykonane. Do testów stosowano czyste gazy (CO_2 , N_2 , O_2) oraz ich odpowiednie mieszaniny (CO_2/N_2 , $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$). Taki wybór układów pomiarowych uważam za uzasadniony dla weryfikacji postawionych w tej pracy tez. Na podkreślenie zasługuje duża dokładność pomiarów. W całej części doświadczalnej zastosowano bardzo przejrzysty sposób komentowania bieżących wyników doświadczeń z punktu widzenia praktycznego zastosowania permeacji gazowej w energetyce. Świadczy to o wysokim poziomie dojrzałości naukowej doktorantki i przyczynia się do zachowania spójności całej pracy. Precyzyjne wypunktowanie wniosków z każdego etapu badań zwiększa przejrzystość i pomaga czytelnikowi pracy zrozumieć intencje doktorantki.

Reasumując, tak pod względem naukowym jak i redakcyjnym pracę uważam za bardzo dobrą.

2. Krytyczne uwagi szczegółowe

Niezależnie od mojej pozytywnej opinii o pracy doktorskiej Pani mgr inż. Aleksandry Janusz-Cygan chciałbym wyrazić swoje wątpliwości, głównie związane z możliwościami i sposobem wykorzystania tej pracy. Jest to mój udział w dyskusji, którą uważam za ważną z punktu widzenia interesów Polskiej Energetyki.

Część pierwszą tej pracy (pt. 1 Wprowadzenie) doktorantka poświęciła informacjom ogólnym dotyczącym dyrektywom unijnym na temat emisji ditlenku węgla oraz pobieżnej analizie metod ograniczania tej emisji. Doktorantka pisze w części pierwszej na str. 8 (cytuję): *„Działania podejmowane w UE na rzecz ograniczania emisji CO_2 mają istotne znaczenie dla naszego kraju gdyż rocznie Polska emituje do atmosfery około 330 mln Mg CO_2 , z czego 205 mln Mg z instalacji objętych wspólnym systemem handlu emisjami.”*

Zdecydowanie nie zgadzam się z tym stwierdzeniem, czemu dałem wyraz w mojej książce pt. Sustainable Process Engineering, DeGruyter 2014 i sądzę, że nie jestem odosobniony w swojej opinii. Polityka handlu emisjami utrwała tylko dysproporcje między krajami biedniejszymi i bogatszymi, a nie jest żadną metodą ograniczania tych emisji. Polska musi stosować się do dyrektyw UE, ale we wprowadzeniu powinna znaleźć się wzmianka o konieczności zreformowania Polskiego sektora węglowego, a także unowocześnienia przemysłu. Moim zdaniem należałoby także w tym miejscu omówić szerszy kontekst redukcji emisji CO_2 w zrównoważonym rozwoju, a więc wspomnieć także o konieczności stopniowego

ograniczania konwencjonalnego (tradycyjnego) wydobycia i eksploatacji paliw kopalnych.

Wspomniane przez Autorkę spalanie podziemne zapoczątkowane jeszcze przez sektor węgla brunatnego jest taką niekonwencjonalną i przyszłościową technologią, bo umożliwia eksploatację najgłębszych złóż węgla. Nowoczesna technologia spalania podziemnego pozwoliłaby przedłużyć czas korzystania z rodzimych złóż o wiele lat w sposób bezpieczny dla środowiska. Uwzględnia ono wykorzystanie wód podziemnych oraz adsorpcję ditlenku węgla i innych związków węgla (w zależności od temperatury spalania, zdeterminowanej zawartością tlenu w doprowadzanym do złoża powietrzu). W skrajnych warunkach możliwe jest nawet całkowite zaadsorbowanie związków węgla z wyłączną produkcją wodoru, jako najczystsze nośnika energii.

Zdaniem doktorantki są trzy główne techniki separacyjne pozwalające na usuwanie ditlenku węgla z gazów odlotowych: absorpcyjne, adsorpcyjne oraz membranowe. Nie wspomniała doktorantka o możliwości stosowania absorpcji membranowej w kontaktorach membranowych, która pozwala na ograniczenie oporów przepływu, a zatem na znaczne oszczędności. Technologie kontaktorów membranowych (pod względem ich wytwarzania i stosowania) są już skomercjalizowane i znalazły już prawo obywatelstwa w wielu gałęziach przemysłu w dużej skali. Natomiast separacja akustyczna jest być może bardzo interesującym zjawiskiem, ale całkowicie niepraktycznym procesem na tym etapie.

Na str.9: *„Procesy membranowe są, co prawda stosowane do rozdziału mieszanin zawierających CO₂ [17], jednak przy stężeniach ditlenku węgla wyższych niż występujące w spalinach.”* Nie zgadzam się z tym stwierdzeniem. Usuwanie ditlenku węgla (o zawartości ok. 4%) z gazu ziemnego za pomocą membran jest już stosowane rutynowo także w Polsce (np. przez PGNiG).

Na str. 9 w ostatnim zdaniu autorka pisze: *„Jednak badania te nie wyszły poza skalę laboratoryjną, ponieważ opracowanie technologii wytwarzania nowych membran na skalę przemysłową jest bardzo trudne.”* Wydaje mi się, że to nie wytwarzanie membran jest trudne, a tylko ich wdrażanie. Zwłaszcza, że spaliny energetyczne stanowią bardzo trudne medium biorąc pod uwagę nie tylko temperaturę, ale i inne czynniki (pyły, środowisko korozyjno erozyjne).

Przy okazji nasuwa mi się jeszcze jedna wątpliwość dotycząca zastosowania membran polimerowych w tym przypadku. Spaliny i gazy odlotowe mają zawsze

bardzo wysoką temperaturę w stosunku do otoczenia. Umożliwia to wykorzystanie tzw. ciągu kominowego do celów technologicznych. Każda technika separacyjna jest związana ze stratami ciśnienia podczas przepływu gazu odlotowego. Ciśnieniowe techniki membranowe stosowane do separacji składników gazowych będą zawsze stwarzały znaczne opory przepływu. Biorąc pod uwagę duże natężenia przepływu gazów odlotowych, straty energii przy zastosowaniu takich technik membranowych są przeszkodą w ich zastosowaniu, ponieważ stracona energia jest proporcjonalna do iloczynu spadku ciśnienia i wydajności. Po ich schłodzeniu dodatkowo trzeba będzie dostarczać energię dla zapewnienia ciągu wymuszonego. Mam zatem wątpliwość, czy koszty membranowych technik separacyjnych nie będą zbyt wysokie w każdym przypadku?

W części zatytułowanej „3 Metody ograniczania emisji ditlenku węgla w procesie produkcji energii” Autorka umieściła podrozdział 3.3 *Spalanie w atmosferze O₂*. Mam wątpliwości czy to jest sposób na ograniczanie emisji. Moim zdaniem spalanie w atmosferze O₂ nie zmniejszy ilości spalin. Poza tym produkcja tlenu jest kosztowna i wymaga znacznego zużycia dodatkowej energii w miejscu jego wytwarzania. Bilans oparty na prawach zachowania masy i stechiometrii jest nieubłagany.

Na str. 20 w rozdziale „4 Wykorzystanie wychwyconego ditlenku węgla”. Autorka podaje wśród wielu zastosowań ditlenku węgla, także hodowlę alg, ograniczając ją tylko do ochrony środowiska. Moim zdaniem jest to zdeprecjonowanie roli alg w zrównoważonych technologiach. Hodowla alg z wykorzystaniem spalin jest już teraz szeroko stosowana w wielu gałęziach gospodarczych jak rolnictwo i przemysł. Stanowi ona najtańszy sposób wykorzystywania dużych ilości spalin, gdzie węgiel z ditlenku węgla jest przetwarzany na biomasę w drodze „darmowej” fotosyntezy dokonywanej przez mikro i makroalgi.

Na str. 32 doktorantka słusznie stwierdza, że: „*Opłacalność separacji membranowej w dużym stopniu zależy od właściwości membrany, czyli od stopnia przepuszczalności i selektywności. Idealne membrany powinny cechować się wysokimi wartościami obu tych parametrów dla konkretnego składnika mieszaniny gazowej. Jednak dla większości membran wraz ze wzrostem selektywności maleje przepuszczalność [29].* Zależność Robesona jest cytowana w kilku miejscach tej pracy (np. na str. 42) i pokazuje dobitnie, że równoczesne zwiększenie

przepuszczalności i selektywności rozdziału membranowego jest niemożliwe w membranach działających w oparciu o mechanizm dyfuzyjno-sorpcyjny. Wykresy takie są publikowane w setkach artykułów na podstawie badań licznych odmian membran i w różnych warunkach. W literaturze można znaleźć już tysiące podobnych zestawień wyników badań, dla rozmaitych materiałów i modyfikacji membran. Na czym więc opiera doktorantka swój optymizm stwierdzając, że: *Zastosowanie procesów membranowych do separacji CO₂ ze spalin energetycznych może być przełomem w procesie wychwytywania ditlenku węgla po procesie spalania [78,79].* Znajomość ograniczeń Robesona wynikających ze stosowania membran do separacji gazów pozwala na urealnienie oczekiwań związanych z badaniami permeacji gazów na membranach. Moim zdaniem w tej części pracy powinno się znaleźć więcej uwag krytycznych i ograniczeń dotyczących możliwości zastosowań membran.

Na str. 35 w rozdziale pt. „7 Membranowa separacja ditlenku węgla”. Na podstawie danych liczbowych, które cytowała doktorantka, dla bloku 600 MW, który emituje 500 m³ spalin o zawartości, 13 % CO₂, zakładając najtańsze metody usuwania tego gazu na poziomie 320 kWh/Mg obliczyłem, że koszty takiego oczyszczania wynoszą 24 procent wartości wytwarzanej energii. A przecież na całkowite koszty zmniejszania ekologicznej uciążliwości ditlenku węgla składają się dodatkowo jeszcze inne koszty. To daje zwiększenie udziału do ponad 40% udziału energii zużytej na oczyszczanie do wytworzonej energii. Do tego dochodzą jeszcze koszty związane z zakupem samych membran. O tym Doktorantka pisze na str. 50: *W przedstawionym w cytowanej pracy module membranowym o powierzchni 2,4*10⁶ m² zachodzi proces wzbogacania CO₂ z 13% w gazie zasilającym do 28,9% w permeacie.* Koszty samych membran będą, więc w tym przypadku rzędu setek milionów dolarów. Nawet zakładając najniższe ceny membran 100\$/m² to daje ponad 240 mln \$. Czy zdaniem doktorantki takie koszty można uznać za dopuszczalne dla realizacji technologii membranowej do wychwytu ditlenku węgla z gazów spalinowych? Zwłaszcza, że membrany trzeba, co rok-dwa lata wymieniać na nowe.

Na str. 57 i 58 wykres 8.3 i 8.4 lepiej by było używać jednostek opisujących gęstość strumieni permeatu, czyli natężeń przepływu odniesionych do powierzchni membrany.

Na str. 60 wykres 8.6 nie wiadomo, z czego wynika obniżenie sprawności odzysku CO₂ w miarę wzrostu stężenia. Zaobserwowane efekty wpływu natężenia

retentatu na stężenie CO₂ w permeacie wynikają prawdopodobnie z efektów polaryzacji stężeniowej.

Na str. 64 w tabeli 8.2 są zamieszczone dane o drugorzędym znaczeniu nie ma natomiast danych dotyczących powierzchni membrany (średnica), która byłaby pomocna w określeniu gęstości strumienia permeatu, czyli intensywności procesu membranowego. Jakkolwiek na str. 65 wykres 8.6 wyjaśniono dlaczego nie podano powierzchni membrany do obliczeń, to jednak wyniki otrzymane z takich pomiarów nie mogą być pomocą przy projektowaniu.

Na str. 80 wykres 8.30 różnice między wynikami obliczeń a doświadczeń wynikały prawdopodobnie z innej konstrukcji modułu, tzn. różnych średnic kapilar i długości kapilar w obu przypadkach. W kapilarach o mniejszych średnicach w znacznie większym stopniu daje o sobie znać nierównomierność przepływu retentatu spowodowana spadkami ciśnienia wzdłuż drogi przepływu retentatu, ale także permeacją, z której wynika zmiana natężenia przepływu w retentacie. Stosowany w tej pracy model matematyczny zakłada tylko przepływ tłokowy retentatu ze stałą prędkością, a przecież prędkość retentatu się zmniejsza wzdłuż drogi przepływu. Ponadto preferencyjna permeacja, któregoś ze składników wzdłuż drogi przepływu retentatu zmienia także różnice ciśnień cząstkowych i warunki permeacji wzdłuż drogi przepływu. W modułach z mniejszymi średnicami kapilar efekty tych nierównomierności muszą być większe w porównaniu z tymi w modułach o większych średnicach. Jeszcze raz podkreślę tutaj dotkliwość braku informacji, o średnicach włókien w obu modułach, co pozwoliłoby zweryfikować te spekulacje dotyczące pracy obu modułów i pomóc przy ich projektowaniu.

Na str. 102 w rozdziale pt. 8.3.4. Badania procesu wydzielania CO₂ w instalacji hybrydowej omówiono w bardzo lapidarny (15 linijek) sposób wyniki tych badań odsyłając tylko do innych dwóch publikacji po detale. Wydaje mi się, że w porównaniu z dość obszernym i bardzo szczegółowym sposobem przedstawiania wcześniejszych wyników narusza to spójność całej konstrukcji pracy.

Mam nadzieję, że wszystkie moje uwagi krytyczne są konstruktywne i będą pomocne w przebiegu dalszej kariery naukowej Doktorantki.

3. Wniosek końcowy

W podsumowaniu mogę stwierdzić jednoznacznie, że wybór zagadnień naukowych przedstawionych w dysertacji Pani mgr inż. Aleksandry Janusz-Cygan jest bardzo trafny i aktualny, a cele badawcze przedstawione jasno przez Autorkę zostały w pełni osiągnięte.

Stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Aleksandry Janusz-Cygan stanowi wartościowy dorobek naukowy, przy czym spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym.

Wnoszę, zatem o przyjęcie pracy przez Radę Naukową Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk w Gliwicach i dopuszczenie Autorki do publicznej obrony.

Warszawa 20.09.2016

Prof. dr hab. inż. Andrzej Benedykt Kołtuniewicz