



INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ

ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

Prof. dr hab. inż. Andrzej G. Chmielewski

Warszawa, 07 września 2016

Opinia o pracy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Janusz-Cygan

„Zastosowanie litych membran polimerowych do wydzielania ditlenku węgla ze spalin energetycznych”

Praca została wykonana w Instytucie Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, a promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Krzysztof Warmuziński.

Świat naukowy i rządy wielu państw zaakceptowały dowody wskazujące na wpływ emisji gazów cieplarnianych na zmiany klimatyczne zachodzące na naszym globie. Z drugiej strony wyniki wszelkich analiz prowadzonych przez World Energy Agency OECD prowadzą do wniosku, że co najmniej do roku 2050 spalanie paliw kopalnych będzie główną technologią wytwarzania energii elektrycznej i ciepłej. W naszym kraju węgiel jest i będzie głównym surowcem energetycznym, co stwarza określone efekty środowiskowe związane nie tylko z emisją gazów cieplarnianych, a również emisją innych zanieczyszczeń gazowych i stałych. Przyjmowane konwencje międzynarodowe, dyrektywy Unii Europejskiej, z jednej strony zmuszają kraje do działań prowadzących do wprowadzanie bardziej korzystnego „miksu” energetycznego, z drugiej strony do poszukiwania metod sekwestracji ditlenku węgla. Działania takie wymagają poza poszukiwaniem metod składowania olbrzymich ilości tego gazu, w formie gazowej lub ciekłej, opracowania skutecznych i tanich metod jego wydzielania ze strumieni gazów spalinowych. Rozważanych jest szereg metod, takich jak adsorpcja, absorpcja, kriogenika, czy też metody membranowe. Szczególne zainteresowanie budzi ostatnia z nich, która znalazła już zastosowanie przy wydzielaniu helu, czy też ditlenku węgla z gazu naturalnego oraz wzbogacaniu biogazu w metan. Największy rozwój separacji membranowej nastąpił po opracowaniu metod wytwarzania gęstych membran polimerowych. Fazy aktywnie rozdzielające mieszaniny gazowe przyjęły postać bardzo cienkich warstewek naniesionych na warstwy nośne. W ten sposób otrzymano znacznie wyższe wartości strumienia permeatu przy zachowaniu wysokiej selektywności, która wyraża zdolność membrany do rozdzielenia mieszaniny wieloskładnikowej. **Dlatego też tematykę, która jest przedmiotem rozprawy należy uznać za wielce aktualną i ważną.** Efektywne wydzielenie gazowego dwutlenku węgla z gazów spalinowych można uzyskać stosując różne materiały polimerowe opisane w literaturze przedmiotu. Siłą napędową procesów membranowych jest pośrednio

różnica ciśnień (przy założeniu, że głównym parametrem termodynamicznym jest tu różnica potencjałów chemicznych). Większość dostępnych materiałów polimerowych pozwala uzyskać satysfakcjonujące rezultaty, dopiero przy wysokich ciśnieniach. Wykorzystanie niskociśnieniowych technik membranowych pozwala na redukcję kosztów eksploatacyjnych, jednocześnie ułatwia prowadzenie procesu technologicznego. Aktualnie w separacji CO₂ (np. w oczyszczaniu gazu ziemnego, gazu z wysypisk, biogazu, gazów spalinowych) stosowane są cztery grupy polimerów. Są to: polisulfony, poliwęglany, poliimidy i octan celulozy. **Powyższe argumenty są potwierdzeniem właściwego doboru membran (modułów) będących materiałem badawczym.** Nie bez znaczenia jest też to, że są one dostępne na rynku, co jest ważne w przypadku dalszych możliwych zastosowań praktycznych (pamiętając jedynie o skali jaka występuje w przypadku sekwestracji ditlenku węgla).

Układ monografii jest układem klasycznym, składa się ona z części literaturowej i doświadczałnej.

W części literaturowej, liczącej ponad 40 stron, zawarto trzy podrozdziały: a) Metody ograniczania emisji ditlenku węgla w procesie produkcji energii; b) Separacja ditlenku węgla ze spalin energetycznych; c) Membranowa separacja ditlenku węgla. Jest ona przygotowana dobrze, zgodnie z wymogami stawianymi takim opracowaniom. Nie wydaje się jedynie celowe wyróżnianie całego podrozdziału poświęcanego metodom akustycznym. Tak, jak podkreśla sam autor ideii, raportujący wyniki swych prac „These results imply that the contribution of baro-diffusion to thermacoustic separation can be neglected and thermal diffusion is almost the dominating driving force of the separation of the mixture.”. Proces termodyfuzji jest dobrze rozpoznany w zakresie rozdzielania mieszanin izotopowych, gdzie chodzi o uzyskanie gramów, czy też kilogramów wzbogaconego izotopu, czy też mieszaniny izotopowej. Natomiast nie może być praktycznym rozwiązaniem do stosowania w omawianym przypadku i do jego wykluczenia z dalszych rozważań wystarczy podstawowa znajomość inżynierii procesowej oraz technik rozdzielczych.

W liczącej ponad 50 stron części monografii poświęconej badaniom eksperymentalnym, przedstawiono opis stosowanej aparatury, technik analitycznych oraz metodyki badawczej stosowanej w badaniach procesu permeacji oraz rozdzielania mieszanin gazowych z zastosowaniem różnych membran i modułów. W module z membraną płaską stosowano przegrodę kompozytową z warstwą aktywną wykonaną z polidimetylosiloksanu, o grubości 7-10 μm nałożoną na podłoże z polieteroimidu. Badania procesu permeacji przeprowadzono dla czystych gazów – azotu i ditlenku węgla, a procesu separacji dla mieszanin tych dwu gazów (10, 15 i 50% CO₂). Następnie przedmiotem badań były podobne eksperymenty z

wykorzystaniem modułów z membranami kapilarnymi; firmy Air Products typu PRISM PA1020 (polisulfon (PSU)) ; firmy UBE typu CO-C05 (poliimid 1 (PI 1)) ; firmy UBE typu UMS-A5 (poliimid 2 (PI 2)). We wszystkich tych przypadkach badano permeację czystych gazów – ditlenku węgla, azotu i tlenu, separację dwuskładnikowych (CO_2, N_2) i trójskładnikowych ($\text{CO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$) mieszanin. Stężenia gazów wynosiły odpowiednio, CO_2 - 10, 40 i 70% (z azotem), w mieszaninie trójskładnikowej stężenie tlenu wynosiło 2 i 5% (przy stałym stężeniu CO_2 – wynoszącym 70%). A zatem badania przeprowadzono w sposób klasyczny dla tego typu prac. Oczywiście w gazach spalinowych emitowanych ze spalania paliw kopalnych, znajdują się również inne zanieczyszczenia. Obecność takich związków jak para wodna, węglowodory wyższe etc przyczyniać się może do uzyskiwania mniejszych szybkości permeacji CO_2 , co jest zgodne z teorią modelu dyfuzyjno-sorpcyjnego, według którego każdy polimer charakteryzuje się swoistą ilością wolnych przestrzeni, na których cząsteczki gazów podlegają sorpcji. Cząsteczki wody, a także inne związki, stanowią konkurencję dla najszybciej permeujących związków, zajmując dostępne centra sorpcyjne i ograniczając przepuszczalność membrany m.in. dla CO_2 . W większości przypadków należy je jednak usunąć do dopuszczalnych stężeń śladowych, przed wydzielaniem ze strumienia ditlenku węgla podlegającego sekwestracji. Tak więc badania laboratoryjne, w tym te prezentowane w pracy, mają dużą wartość poznawczą oraz mogą być wykorzystane w dalszych pracach rozwojowych, bądź wdrożeniowych. Wreszcie ostatni rozdział części doświadczalnej rozprawy dotyczy opisu demonstracyjnej instalacji hybrydowej do wysokosprawnego wydzielania di tlenku węgla z gazów odlotowych, liczący 7 stron. To ostatnie zagadnienie zostało potraktowane w opisie bardzo skrótowo. Autorka powołuje się na publikacje współautorskie [87] i [121], w których opisano wyniki badań układu, ale skoro zdecydował przedłożyć do oceny rozprawę doktorską w postaci monografii, badania te winny być opisane szerzej.

Recenzent nie ma ogólnych zastrzeżeń co do poziomu, zakresu i wartości pracy, chciałby jedynie podnieść kilka kwestii, które mogą być omówione podczas publicznej obrony.

Wybrane do badań moduły kapilarne, to m.in. moduły UBE typu CO C05 oraz UMS A5. W oznaczeniach firmowych litera A oznacza, że wyższe ciśnienie (wlot gazu) powinno być przykładane do zewnętrznej powierzchni kapilar, litera C – do wewnętrznej. Jak komentowały tą sprawę specyfikacje dostarczonych modułów? Dla doboru modułu do zastosowania w instalacji hybrydowej i dalszego planowania powiększania skali, warto byłoby się pokusić na lepszą charakterystykę wybranych jednostek rozdzielczych. Pewne dane można uzyskać z pomiarów własnych i warto się pokusić o ich wykonanie. W pracy doktorskiej, której

promotorem był recenzent stosowano podobny do A5 moduł, UBE UMS A2 z membraną poliimidową, grubość warstwy aktywnej wynosi 0,65 μm . Powierzchnia zewnętrzna kapilary [m^2] - 0,185; średnica zewnętrzna [m] - 0,00042; średnica wewnętrzna [m] - 0,00028; długość kapilar [m] 0,305; ilość kapilar w module [szt.] – 463. Dane takie są potrzebne do projektowania instalacji i optymalizacji warunków prowadzenia procesu do której niezbędna jest znajomość m.in. liczb kryterialnych, takich jak; *liczba charakteryzująca spadek ciśnienia – K_F* ; *liczba Bodensteina – B_o* oraz *liczba opisująca efekt Joule'a-Thomsona, J* .

W pracy nie jest dyskutowane zjawisko plastyfikacji polimerowego materiału membrany przez CO_2 , który najłatwiej ulega sorpcji wewnątrz macierzy membranowej. Długotrwałe nasycanie się polimeru CO_2 prowadzi do stopniowego spadku selektywności membrany. Na podstawie naszych wyników badań modułu UBE UMS A2 (faktycznie, tak jak UMS A5 pracującym pod wyższym ciśnieniem) stwierdzono, iż przy ciśnieniu wynoszącym 0,4 MPa wartości współczynnika permeacji w przypadku badania mieszaniny CO_2/N_2 dla CO_2 maleją, co jest zgodne z teorią modelu rozpuszczalnościowo - dyfuzyjnego. Dwutlenek węgla jest składnikiem powodującym plastyfikację membran, w szczególności wykonanych z polimerów szklanych. Polimery o wysokiej temperaturze zeszczenia posiadają w swojej strukturze wiele objętości wolnych, na powierzchni których zachodzi sorpcja opisywana *modelem dualnym*. Pod niskimi ciśnieniami proces sorpcji jest opisywany głównie przez równanie Langmuir'a i dotyczy adsorpcji cząsteczek gazu na powierzchni wolnych przestrzeni. Ze wzrostem ciśnienia rośnie udział sorpcji Henry'ego, związanej z nasycaniem głębszych warstw polimeru. Model dualny uwzględnia bowiem obecność cząsteczek rozpuszczonych w polimerze, zdolnych do dyfuzji oraz cząsteczek uwięzionych w mikroprzestrzeniach polimeru i na centrach adsorpcji. W przypadku czystego CO_2 w zależności przepuszczalności od ciśnienia jest obserwowane minimum. Wynika ono z faktu, że pod pewnym ciśnieniem następuje wysycenie adsorpcyjnych centrów aktywnych. Obserwowany dalej wzrost przepuszczalności jest związany ze wzrostem współczynników dyfuzji. Ciągła adsorpcja CO_2 powoduje stopniowe rozszerzanie się struktur polimerowych, prowadząc do zwiększonej ruchliwości łańcuchów polimeru. W przeciwieństwie do permeacji CO_2 izotermie permeacji czystego azotu przebiegają liniowo, z wyraźnie widoczną wprost proporcjonalnością. Jest to składnik wolniej permeujący, nieprzyczyniający się do uplastycznienia membrany. W tym drugim przypadku wyniki naszych badań są zatem zgodne (str.88), Autorka wykazuje tę prostoliniowość w całym zakresie ciśnień i dla tlenu, co jest oczywiście uzasadnione również z teoretycznego punktu widzenia. Ciekawym byłoby komentarz dotyczący mechanizmu permeacji ditlenku węgla w zakresie stosowanych ciśnień

do 0,65 MPa (dla czystych gazów) i do 0,4 MPa dla mieszaniny z azotem. (Jednostką ciśnienia w układzie SI jest paskal, a nie stosowany przez Autorkę bar).

Pewnego komentarza wymagają metody oceny błędów pomiarowych lub związanych z obliczeniami opartymi o równania bilansowe. W wielu miejscach Autorka mówi o błędach (patrz np. strona 83 – „...większe błędy , które sięgają nawet 45%...”), odnosząc to stwierdzenie do różnic między wynikiem pomiaru eksperymentalnego a uzyskanym z obliczeń. Każda z tych metod może być obciążona jakimś błędem i nie zawsze jest to eksperyment.

Kilka uwag dyskusyjnych. W tabel 3.1. warto by podać dane dla Francji, Szwecji oraz naszych południowych sąsiadów, dla zilustrowania tezy, że są kraje które mają zgodną z trendami/wymogami światowymi politykę energetyczną. Specjalistę z dziedziny inżynierii chemicznej powinna zastanawiać możliwość kontrolowanego, podziemnego zgazowywania węgla (str.15). Jeśli jest to takie proste, to po co mielimy węgiel na pył w celu spalania go w kotłach, a reakcje gaz - ciało stałe prowadzimy w złożu fluidalnym ?. Jak mobilne rozwiązanie kontenerowe (100 Nm³/h) – „ można szeroko zastosować w różnych obiektach energetycznych”, jeśli mały blok energetyczny rzędu 60 MWe emituje ok. 270 000 Nm³/h ? Oczywiście nie są to ważne sprawy, ale trzeba brać pod uwagę fakt, że wiele niezwykle atrakcyjnych rozwiązań , powstaje w kręgach w których znajomość inżynierii chemicznej i procesowej nie jest duża. A możliwość oceny takich rozwiązań, które dotyczą wymiany ciepła , masy i pędu, świadczy o uniwersalności metod inżynierii procesowej.

W spisie literatury brak jest mi cytowania kilku prac Grzegorza Wiciaka z Politechniki Śląskiej w Gliwicach, który prowadził podobne badania z wykorzystaniem jednego ze stosowanych przez Autorkę modułów (UMS-A2 UBE). Warto byłoby się odnieść do uzyskanych przez innego badacza wyników.

1. Grzegorz Wiciak , Janusz Kotowicz „Experimental stand for CO₂ membrane separation”, Journal of Power Technologies 91 (4) (2011) 171–178
2. Grzegorz Wiciak “Badania parametrów separacji CO₂ z zastosowaniem separatora membranowego – wybrane zagadnienia” , Napędy i Sterowanie, (7/8) (Lipiec – Sierpień 2013) 126- 129
3. Grzegorz Wiciak, Katarzyna Janusz – Szymańska „ The Influence of Selected Parameters on the Real Coefficient Selectivity Dedicated to separation of CO₂ from Flue Gases” Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection Monographs of the Environmental Engineering Committee Polish Academy of Sciences 2014, vol. 118, 101-116

Błędy korektorskie –

Str.11 – „...i powierzchni membrany czystych gazów...”

Str.49 – dlaczego granice sumowania we wzorach (7.31) i (7.34) są różne ?

Studiując rozprawę, odniosłem bardzo dobre wrażenie , zarówno co do wyboru tematyki, jak i sposobu wykonania oraz omówienia wyników eksperymentów. Dlatego też we wniosku końcowym stwierdzam , że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Janusz-Cygan „ Zastosowanie litych membran polimerowych do wydzielania ditlenku węgla ze spalin energetycznych” spełnia wymagania określone w Ustawie z dnia 18 marca 2011 roku o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw (Dz. U. 84/2011) stawiane rozprawom doktorskim (warunki określone w art.13 ustawy z dnia 14.03.2003r. Charakter i zastosowane w pracy metody badawcze pozwalają na określenie dziedziny wiedzy jako nauki techniczne a dyscypliny jako inżynieria chemiczna. W świetle pozytywnego charakteru niniejszej recenzji, zwracam się do Wysokiej Rady Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie mgr inż. Aleksandry Janusz-Cygan do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

