

prof. dr hab. inż. Sylwia Mozia
Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Szczecin, 2 marca 2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Daniela Polaka
pt. „Wytwarzanie i badanie właściwości membran heterogenicznych
stosowanych w procesach rozdzielania mieszanin gazów”

Procesy membranowe wykorzystywane są w wielu gałęziach przemysłu, a jednym z ich licznych zastosowań jest separacja gazów. Przemysłowe wykorzystanie membranowej separacji gazów obejmuje m.in. rozdział mieszanin H_2/N_2 , H_2/CO , O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , H_2O/CH_4 , H_2S/CH_4 , $H_2O/powietrze$, He/N_2 i in. Światowy rynek membran do separacji gazów był wart w 2021 roku 900 mln USD i prognozuje się, że wartość ta wzrośnie do 1,3 mld USD w roku 2027 (wg MarketsandMarkets). Wzrost ten przypisywany jest głównie rozwojowi technologii opartych na separacji CO_2 ze strumieni gazowych. Zainteresowanie tymi technologiami znajduje odzwierciedlenie również w najnowszych kierunkach badań. Wg bazy *Scopus* tylko w ostatnich 3 latach powstało ponad 2 tys. publikacji dotyczących separacji CO_2 . Wiele z nich odnosi się do wytwarzania nowych membran polimerowych modyfikowanych nanocząstkami. Wynika to głównie z konieczności opracowania wydajnych, selektywnych i stabilnych membran. W tym kontekście, tematyka przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej doskonale wpisuje się w aktualne trendy badawcze. Doktorant w swojej pracy podjął wyzwanie opracowania nowych membran heterogenicznych o potencjalnym zastosowaniu w technologiach usuwania CO_2 . Do wytwarzania membran wykorzystał komercyjnie dostępny kopolimer PEBAX 2533, a do ich modyfikacji zastosował: (i) nanocząstki ZIF-8 – substancji zaliczanej do sieci zeolityczno-imidazolowych; (ii) nanocząstki SiO_2 , a także (iii) poliedryczne oligomeryczne silseskwiksany z podstawnikiem fenylovym (POSS-Ph). Tematyka rozprawy jest aktualna, a przedstawione badania są ważne nie tylko z naukowego, ale także aplikacyjnego punktu widzenia.

Praca doktorska była realizowana na Politechnice Warszawskiej, a promotorem był dr hab. inż. Maciej Szwał, profesor uczelni.

Dysertacja obejmuje 127 stron, zawiera 54 rysunki, 43 tabele oraz 137 pozycji literaturowych. Rozprawa ma klasyczny układ, zawiera część literaturową oraz część doświadczalną. Na początku pracy znajdują się streszczenia w języku polskim i języku angielskim. Następnie zamieszczono wykaz symboli i skrótów. W dalszej części znajduje się obszernie wprowadzenie do tematu rozprawy i rozdział, złożony z 4 podrozdziałów, zawierający przegląd literatury przedmiotu. W kolejnym rozdziale sformułowano problem badawczy, a następnie przedstawiono cel i zakres pracy. W dalszej części omówiono stosowane materiały oraz metody badawcze. W rozdziale zatytułowanym „Wyniki badań doświadczalnych” szczegółowo omówiono przeprowadzone badania. Rozprawę zamykają

rozdział z wnioskami i bibliografia. W pracy przedstawiono ponadto doświadczenie zawodowe i dorobek naukowy Doktoranta.

W pierwszej części rozprawy, obejmującej rozdziały 1 i 2, Doktorant zamieścił wprowadzenie do membranowego rozdzielania gazów, podsumował zastosowania tego procesu do wydzielania CO₂ z mieszanin, a także omówił rodzaje i właściwości membran wykorzystywanych w separacji gazów. Ta część rozprawy znakomicie zaznajamia czytelnika z podstawami procesu będącego tematem badań.

Rozdział 3 poświęcony został sformułowaniu problemu badawczego. Po jego przeczytaniu poczułam jednak pewien niedosyt. O ile w rozdziałach 1 i 2 wyczerpująco omówiono podstawy procesu rozdzielania gazów, o tyle przegląd literatury przedmiotu przedstawiony w rozdziale 3 jest dość skromny. Sprowadza się właściwie tylko do omówienia informacji zebranych w tabeli 3.1. Nie wynika z nich jednak, jakie zależności opisano w literaturze, a jedynie jakie parametry były badane w odniesieniu do wybranych membran modyfikowanych nanocząstkami. Na podstawie tych skromnych informacji Doktorant sformułował cel badań, który przedstawił w rozdziale 4.

W rozdziale 5 omówiono materiały i metody badawcze. W podrozdziale 5.1. Doktorant przedstawia stosowane materiały, klasyfikując wszystkie użyte napełniacze jako nieorganiczne, co w przypadku ZIF-8 i POSS-Ph nie jest poprawnym podejściem. W podrozdziale 5.2. znajduje się opis metod pomiarowych, Należy docenić, że instalację badawczą do pomiarów metodą opóźnienia czasowego Doktorant zaprojektował i zbudował samodzielnie. W badaniach wykorzystana została ponadto instalacja do badania właściwości procesowych membran kapilarnych, zbudowana przez zespół, którego członkiem jest Doktorant. Podrozdział 5.3. dotyczy metod otrzymywania membran. Omówiono sposób wytwarzania membran płaskich oraz membran kapilarnych. W podrozdziale 4.4. opisano podejście zastosowane do analizy matematyczno-statystycznej wyników. Doktorant wykorzystał jedną z metod planowania eksperymentu – plan kompletny trójwartościowy.

Wyniki badań zostały przedstawione w rozdziale 6, składającym się z 4 podrozdziałów. Podrozdział 6.1. dotyczy badań membran płaskich. Omówiono w nim morfologię i właściwości fizykochemiczne membran homogenicznych i heterogenicznych. Przedstawiono również wpływ modyfikacji membran na wartości współczynników przepuszczalności (P_i), rozpuszczalności (S_i) i dyfuzji (D_i), a także idealnego współczynnika selektywności (α_{ij}) oraz członów dyfuzyjnego (α_{ij}^D) i rozpuszczalnościowego (α_{ij}^S) tego współczynnika. Na podstawie badań przeprowadzonych z udziałem CO₂, CH₄ i N₂ stwierdzono wzrost wartości współczynnika przepuszczalności oraz idealnego współczynnika selektywności wszystkich analizowanych gazów niezależnie od użytego napełniacza (ZIF-8, SiO₂, POSS-Ph). Jednocześnie wskazano, że istnieje graniczne stężenie napełniacza, powyżej którego właściwości procesowe membran ulegają pogorszeniu. Stężenie to było różne dla różnych napełniaczy. Stwierdzono, że poprawa przepuszczalności wynika z poprawy rozpuszczalności gazów w membranie, jak i wzrostu ich dyfuzji przez membranę wskutek powstawania wolnych przestrzeni wokół cząstek napełniaczy. Wykazano, że w przypadku membrany zawierającej 2% POSS-Ph idealny współczynnik selektywności wzrósł o 121% w porównaniu z membraną homogeniczną, co przypisano oddziaływaniom między obecnymi na powierzchni membrany cząstkami napełniacza a cząsteczkami CO₂. Ponadto zaobserwowano wzrost współczynnika rozpuszczalności w przypadku membran heterogenicznych, co odniesiono do zwiększenia powierzchni kontaktu gazu z membraną. Stwierdzono, że wprowadzenie napełniacza ZIF-8 pogorszyło wytrzymałość termiczną membran, natomiast w przypadku SiO₂ i POSS-Ph wytrzymałość ta była wyższa niż obserwowana dla membrany homogenicznej. Szkoda, że

Doktorant nie zdecydował się na zamieszczenie krótkiego podsumowania wpływu różnych napełniaczy na właściwości membran na końcu podrozdziału 6.1.

W podrozdziale 6.2. omówiono wpływ parametrów procesowych (ciśnienia nadawy i temperatury) na współczynniki przepuszczalności, dyfuzji i rozpuszczalności CO₂, CH₄ i N₂. Podobnie jak w pierwszej części badań, również w tym etapie zastosowano membrany płaskie. Niezależnie od rodzaju membrany zaobserwowano, że największy procentowy wzrost wartości współczynnika przepuszczalności ze wzrostem temperatury występował w przypadku N₂, a następnie CH₄ i CO₂. Wzrost temperatury powodował również zwiększenie wartości współczynnika dyfuzji, przy czym w przypadku membran heterogenicznych procentowy wzrost był mniejszy niż w przypadku membrany homogenicznej. Ponadto zaobserwowano spadek wartości współczynnika dyfuzji ze wzrostem ciśnienia, niezależnie od rodzaju membrany i gazu, co wyjaśniono w kontekście kompresji membrany. Potwierdzono również wzrost współczynnika rozpuszczalności ze wzrostem ciśnienia i jego spadek ze wzrostem temperatury. Stwierdzono ponadto, że wpływ ciśnienia na wartość współczynnika przepuszczalności nie jest jednoznaczny. Zaobserwowano niewielki spadek wartości P_i ze wzrostem ciśnienia w przypadku N₂ i CH₄, natomiast w przypadku CO₂ zależność była odwrotna lub nie obserwowano w ogóle wpływu ciśnienia na omawiany parametr. W rozprawie podjęto próbę wyjaśnienia tych różnic w kontekście współczynników rozpuszczalności i dyfuzji, a także entalpii rozpuszczania.

Podrozdział 6.3. obejmuje analizę matematyczno-statystyczną wyników badań przedstawionych w podrozdziale 6.2. Celem tej analizy było określenie warunków (stężenia napełniacza, temperatury procesu i ciśnienia nadawy), dla których możliwe jest uzyskanie wysokiej przepuszczalności i selektywności membrany w odniesieniu do CO₂. Do analizy wykorzystano plan kompletny trójwartościowy. Wyniki analizy przedstawiono w tabeli 6.35. Stwierdzono, że wnioski wynikające z analizy matematyczno-statystycznej są tożsame z wnioskami przedstawionymi w podrozdziale 6.2.

W podrozdziale 6.4. omówiono wyniki badań membran kapilarnych. Zarówno zawartość napełniaczy w membranach, jak i parametry procesowe (ciśnienie nadawy i temperatura) zostały wybrane na podstawie analizy matematyczno-statystycznej przedstawionej w podrozdziale 6.3. Membrany kapilarne otrzymano metodą powlekania zanurzeniowego z wykorzystaniem mikrofiltracyjnych membran z polipropylenu jako warstwy nośnej. Wykazano, że wartości współczynnika przepuszczalności i idealnego współczynnika selektywności wyznaczone dla membran płaskich oraz zmierzone doświadczalnie w przypadku membran kapilarnych były zgodne. Udowodniono zatem, że zaproponowana metoda wytwarzania membran kapilarnych umożliwia otrzymywanie membran o zaprojektowanych właściwościach, co jest bardzo ważnym osiągnięciem wynikającym z przedstawionych badań. Otrzymane membrany kapilarne zastosowano do rozdziału mieszanin CO₂/N₂ i CO₂/CH₄. Wyznaczono rzeczywisty współczynnik selektywności odniesiony do procesu separacji. Wskazano, że z uwagi na brak ścisłych zależności matematycznych między idealnym współczynnikiem selektywności membrany a rzeczywistym współczynnikiem selektywności procesu, konieczne jest wyznaczenie wartości tego ostatniego w warunkach eksperymentalnych. Stwierdzono ponadto, że wysokie wartości rzeczywistego współczynnika selektywności uzyskuje się tylko przy niskiej wartości odzysku, określanego jako stosunek strumieni objętościowych danego składnika w permeacie i nadawie. Dysertację zakończono rozdziałem zawierającym wnioski.

Rozprawa została napisana przejrzyście i zwięźle, z dużą dbałością o stronę edytorską pracy. Mimo to Doktorantowi nie udało się uniknąć drobnych błędów maszynowych

i stylistycznych, jak również niepoprawnych terminów, np. „istnienie” (str. 3), „zmniejszania ciśnienie” (str. 15), „nieznaczenie różniące się” (str. 22), „wyzwaniem dla zespołów badawczych stanowiło” (str. 32), „mogą służyć oddzielaniu gazu lekkich od CO₂” (str. 43), „spektroskopia rentgenowska z dyspersją energetyczną” zamiast „z dyspersją energii”, „wynikają z interakcji pomiędzy cząsteczkami” zamiast „wynikają z interakcji pomiędzy cząstkami” (str. 37), „dip-coating” zamiast „powlekanie zanurzeniowe”, „metoda time-lag” zamiast „metoda opóźnienia czasowego”, itp. Ponadto rysunki znajdujące się na stronach 72- 82 mają błędną numerację.

Chciałabym, żeby podczas obrony Doktorant odniósł się do następujących pytań i komentarzy, które nasunęły mi się podczas lektury rozprawy:

1. W wielu miejscach rozprawy Doktorant stosuje anglojęzyczne terminy. Na stronie 37 znaleźć można nawet komentarz: „Z uwagi na brak polskiej nomenklatury opisującej te zjawiska, zdecydowano się na wyróżnienie ich poprzez nazwy anglojęzyczne”. Biorąc pod uwagę, że w celu uporządkowania nomenklatury związanej z membranami i procesami membranowymi powstał „Angielsko-polski i polsko-angielski słownik terminologii membranowej z wyjaśnieniami”, wydany przez Polskie Towarzystwo Membranowe, którego członkiem od 2016 roku jest Doktorant, szkoda że w rozprawie nie pojawiły się propozycje polskich odpowiedników anglojęzycznych terminów. Wobec tego chciałabym poznać takie propozycje podczas obrony rozprawy, szczególnie w odniesieniu do takich wyrażen jak: „bore side feed”, „shell side feed”, „interface voids”, „sieve-in-a-cage”, „leaky interface”, „matrix rigidification”, „plugged sieves”, „stage-cut”.
2. W rozprawie nie przedstawiono analizy morfologii i struktury membran kapilarnych. Czy wykonano zdjęcia tych membran metodą skaningowej mikroskopii elektronowej? Jaka była grubość poszczególnych warstw nieporowatych nanoszonych na porowaty nośnik? Czy całkowita grubość warstwy PEBA była taka sama jak grubość membran płaskich? Na str. 64 znaleźć można informację, że pokrywanie membrany polipropylenowej cienką warstwą PEBA zapobiega zbyt głębokiemu wnikaniu nanoszonego kopolimeru w pory nośnika. Czy określono, jak głęboko wniknął kopolimer w membranę polipropylenową?
3. Na str. 75 podano, że *„wzrost rozpuszczalności pozostałych badanych gazów, jak również i w pewnym stopniu CO₂, wynika z rozbudowania powierzchni membrany co wpływa na zwiększenie powierzchni kontaktu gaz-membrana. Rozwinięcie wierzchniej warstwy materiału związane jest z obecnością przy powierzchni membrany cząstek wypełnienia i ich aglomeratów. Część autorów również zauważa zwiększenie powierzchni właściwej membran heterogenicznych związane z obecnością cząstek wypełnienia. Miarą tego zwiększenia może być wartość chropowatości powierzchni”*. Czy badano chropowatość powierzchni otrzymanych membran? Co Doktorant rozumie pod pojęciem „powierzchnia właściwa”?
4. W podrozdziale 6.4. omówiono badania membran kapilarnych. Czy badano stabilność membran? Jak długo eksploatowano membrany? Czy zaobserwowano zmiany struktury, właściwości fizykochemicznych, przepuszczalności lub selektywności?
5. We wnioskach znaleźć można informację, że zarówno płaskie, jak i kapilarne membrany heterogeniczne mogą być wykorzystane do separacji mieszanin gazowych zawierających CO₂. Która z otrzymanych membran ma, wg Doktoranta, najkorzystniejsze właściwości w odniesieniu do powyższego zastosowania i jak Doktorant ocenia możliwość wytwarzania tej membrany na skalę przemysłową?

Powyższe uwagi, głównie o charakterze dyskusyjnym, w najmniejszym stopniu nie pomniejszają wartości poznawczej i aplikacyjnej rozprawy. Doktorant bardzo dobrze opanował metodykę badawczą, wykazując się jednocześnie wysokimi umiejętnościami w zakresie projektowania i budowy instalacji badawczych, a także interpretacji danych pomiarowych i formułowania na tej podstawie wniosków. Przedstawiona dysertacja stanowi ważny wkład w rozwój badań procesów membranowej separacji gazów. Założony cel pracy został osiągnięty, a uzyskane wyniki badań, opublikowane w czasopismach o międzynarodowym zasięgu plasują rozprawę wśród ważnych prac naukowych.

Za szczególne osiągnięcia Doktoranta uważam:

- opracowanie metod otrzymywania nowych płaskich membran heterogenicznych zawierających ZIF-8, SiO₂ i POSS-Ph, dedykowanych do separacji strumieni gazowych zawierających CO₂;
- określenie wpływu parametrów procesowych (ciśnienia nadawy i temperatury) na współczynniki przepuszczalności, dyfuzji i rozpuszczalności CO₂, CH₄ i N₂ w odniesieniu do otrzymanych membran heterogenicznych;
- opracowanie metody wytwarzania kompozytowych membran kapilarnych o projektowanych właściwościach;
- zaprojektowanie i zbudowanie instalacji do badań membran metodą opóźnienia czasowego.

Rozprawa doktorska mgr inż. Daniela Polaka spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Daniela Polaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Daniela Polaka. Podstawą mojego wniosku jest przede wszystkim wysoki poziom naukowy rozprawy, potwierdzony publikacjami w czasopismach o międzynarodowym zasięgu. Mgr inż. Daniel Polak doskonale łączy wiedzę naukową z doświadczeniem praktycznym, co znalazło odzwierciedlenie w przedstawionej do recenzji dysertacji. Na podkreślenie zasługuje również dotychczasowy dorobek naukowy Doktoranta, obejmujący 11 artykułów w czasopismach z bazy JCR (w 6 z nich mgr inż. Daniel Polak jest pierwszym autorem), 4 artykuły w innych czasopismach recenzowanych, 5 prezentacji ustnych i 14 posterowych przedstawionych podczas krajowych i międzynarodowych konferencji naukowych, jak również kierowanie projektem M.Era-Net.2 ze strony przedsiębiorstwa będącego członkiem konsorcjum i udział w 3 innych projektach badawczych.