

## Recenzja

### Rozprawy doktorskiej mgr inż. Tomasza Banaszkiwicza pt. „Procesy adsorbcji w technologii separacji powietrza atmosferycznego”

#### 1. Uwagi ogólne

Praca doktorska Pana mgr inż. Tomasza Banaszkiwicza wykonana została na Wydziale Mechaniczno-Energetycznym Politechniki Wrocławskiej, w dyscyplinie energetyka, pod kierownictwem Pana prof. dr hab. inż. Macieja Chorowskiego.

Wydano ją jako raport PRE-Print W-9 nr 6/2015.

Praca została przedstawiona na 106 stronach i składa się z 8 rozdziałów poprzedzonych streszczeniem oraz wykazem ważniejszych oznaczeń. Kończy ją zaś spis literatury.

Zawiera 76 rysunków, 10 tabel oraz 74 pozycje literaturowe.

Recenzję opracowano na podstawie zlecenia zawartego w piśmie W9/PW/881/2015 przesłanym recenzentowi przez dr hab. inż. Marię Jędrusik, prof. PWr, Prodziekana Wydziału Mechaniczno-Energetycznego PWr. w dniu 3.08.2015 r.

#### 2. Omówienie treści pracy

W rozdziale pierwszym (Wstęp – 4 str.) Autor przedstawił przyczynę dla której zajął się otrzymywaniem tlenu z powietrza na potrzeby energetyki z wykorzystaniem technologii adsorbcyjnych. Sformułował też w sposób zwięzły zakres pracy i jej tezę.

Rozdział drugi (26 str.) nosi tytuł „Termodynamiczne podstawy rozdziału mieszanin gazowych”. Jako pierwsze zagadnienie w tym rozdziale Doktorant rozważył minimalną pracę rozdziału mieszanin gazowych. Obliczenia wykonane dla powietrza tj. dla mieszaniny o składzie objętościowym 78% N<sub>2</sub>, 21% O<sub>2</sub> i 1% Ar wykazały, że minimalna praca separacji tlenu z powietrza w warunkach standardowych wynosi 50,9 kWh/t O<sub>2</sub>.

Następnie Autor omówił adsorbcyjne metody rozdziału powietrza, przedstawiając bardziej szczegółowo technologie wykorzystujące: różnice chłonności sorpcyjnej przy zmianie ciśnienia od  $p_{ot}$  do  $p > p_{ot}$  i przy stałej temperaturze (skrót PSA), różnice chłonności sorbcyjnej

dla różnych ciśnień w zbiorniku i stałej temperaturze (skrót VSA), technologię wykorzystującą różnice chłonności sorbcyjnej dla różnych temperatur pod stałym ciśnieniem. Omówione zostały w szczególności pełne cykle pracy adsorbcyjnego generatora tlenu (tzw. recepty). Szczególną uwagę Doktorant zwrócił dalej na złożę zeolitowe (5A). Omówił jego własności i przedstawił obliczone wielkości charakteryzujące proces adsorbcji tlenu lub azotu, zwłaszcza energochłonność separacji tlenu. Jest ona, jak wykazał Autor, ponad 2,5 razy większa niż energochłonność teoretyczna (minimum termodynamiczne).

Tytuł rozdziału trzeciego (16 str.) brzmi „Podstawy fizyczne procesu adsorbcji”. Doktorant przedstawił w nim definicje pojęć i wielkości dotyczących adsorbcji, w tym omówił adsorbcję fizyczną, chemiczną, oddziaływanie adsorbent-adsorbat i dynamikę adsorbcji. W dalszej kolejności Autor omówił bliżej najbardziej przydatne równania adsorbcji i kondensację kapilarną. Przedstawił też termodynamikę tego procesu opracowaną przez Beringa i Sierpińskiego, która pozwoliła mu określić molowe ciepło adsorbcji.

Rozdział czwarty (10 str.) nosi tytuł „Model adsorbcji na złożu zeolitym 5A”. Doktorant wybrał do badań nad separacją tlenu złożę zeolitowe 5A o wzorze chemicznym:



Jako izotermę adsorbcji wybrał równanie izotermi DSL (Dual-Site Langumir). W oparciu o przyjęte założenia upraszczające i wykorzystując umieszczone w literaturze punkty pomiarowe izotermi adsorpcji czystego azotu oraz czystego tlenu na zeolicie 5A Autor porównał (rys. 4.1 i 4.2) obliczone izotery adsorbcji z ww. wynikami pomiarowymi, uzyskując dobrą zgodność.

Zgodność ta pozwala Doktorantowi stwierdzić, że „... model izoterm adsorbcji DSL oraz wyznaczone z jego pomocą izotermi adsorbcji powietrza, tlenu i azotu na zeolicie 5A ...” są poszukiwanym modelem matematycznym adsorbcji w procesie pozyskiwania tlenu.

W rozdziale piątym (23 str.) Doktorant przedstawił „Badania laboratoryjne adsorbcyjnych instalacji separacji tlenu”. Badania te dotyczyły technologii adsorbcji z wykorzystaniem zmiennego ciśnienia (PSA, VPSA) oraz zmiennej temperatury (TSA i PTSA).

Najwięcej miejsca poświęcił Autor technologii PSA, na przykładzie której omówił charakterystykę zbudowanego stoiska badawczego, cykl pracy generatora tlenu, wskazał wielkości charakteryzujące ten układ oraz podał charakterystykę użytych przyrządów pomiarowych. Treścią badań były: relacje pomiędzy czystością tlenu a różnicą ciśnień pomiędzy ciśnieniem adsorbcji a ciśnieniem w zbiorniku produktu, czas adsorbcji, wydajność adsorbcji, energochłonność i czystość O<sub>2</sub>. Autor ustalił też, że pobór energii elektrycznej przez

aparaturę w czasie jej gotowości do pracy wynosi 48,7% i całkowitej konsumpcji tej energii. Dodatkowa analiza pozwoliła na wskazanie kierunków ograniczenia nakładów energii na separację tlenu z powietrza (do poziomu poniżej 1000 kWh/t O<sub>2</sub>). Energochłonność taka pozwoliłaby wykorzystać wyżej wspomnianą technologię do otrzymywania tlenu o wysokiej czystości w ilości 20÷30 t/dobę. Doktorant wykonał również badania aparatury (realizującej technologię VPSA) a zbudowanej przez firmę EuroI. W aparacie tym wykorzystano zeolitowe sita molekularne JLOX. Aparatura ta przyjęła postać przewoźnej (w kontenerze) instalacji pilotowej VPSA – O<sub>2</sub> o wydajności 100 m<sup>3</sup>/h tlenu o czystości 95%.

Uzyskane wyniki cechowała co prawda niska energochłonność ale też obniżona czystość tlenu. Ostatnią badaną i opisaną technologią była technologia PRSA. Zamieszczone w pracy wyniki badań doświadczalnych pokazały, że energochłonność separacji tlenu w tej metodzie jest kilkakrotnie wyższa niż minimum termodynamiczne.

Rozdział szósty (8 str.) nosi tytuł „Możliwość skojarzenia procesów sorbcyjnych z instalacjami energetycznymi”. Energię niezbędną do przeprowadzenia separacji tlenu z powietrza jedną z możliwych technologii adsorbcyjnych należy doprowadzić w postaci prądu elektrycznego lub ciepła. Ponieważ technologie te mają służyć realizacji obiegu siłowni cieplnej z oksypalaniem to Doktorant zaproponował, by procesy separacji zintegrować z procesami konwersji energii w takiej elektrowni cieplnej. Wpływ integracji rozpatrzył dla technologii PSA, VSA oraz TSA i PTSA.

Doktorant przedstawił schematy sprzęgnięcia generatorów tlenu z blokiem energetycznym, przytaczając w tabeli 6.1 porównanie ich efektów. Wynika z niego, że przy zachowaniu czystości tlenu na poziomie 95% technologię TSA cechuje ponad czterokrotnie mniejsza wydajność niż przy innych technologiach. Jednocześnie efekt integracji związany jest ze zmniejszeniem wytwarzania energii elektrycznej o ok. 1/3.

Otrzymane w tym rozdziale wyniki ilościowe nie zostały poparte równaniami bilansowymi dla poszczególnych przypadków, choć jak wynika z tabeli 6.1 musiały być przez Autora wykorzystywane.

### **3. Ocena pracy**

#### **3.1. Wybór tematu rozprawy**

Zapotrzebowanie na tlen w przemyśle zaspokajano dotychczas, w zależności od jego ilości, bądź to elektrolizą wody bądź na drodze kriogenicznej lub wykorzystując inne technologie, niezbyt efektywne.

Realizacja procesu oxypalania węgla w dużej elektrowni zawodowej o mocy kilkuset MW, w której prowadzony jest proces CCS wymaga tysięcy ton  $O_2$  na dobę. Dotychczas realnym sposobem otrzymywania takiej ilości  $O_2$  była metoda kriogeniczna, polegająca na skraplaniu powietrza w niskich temperaturach i jego rektyfikacji. Otrzymany tlen był czysty i w dużych ilościach. Wykorzystywano przy tym instalacje technicznie sprawdzone, przy relatywnie niskiej energochłonności. Wadą tej metody jest duży koszt inwestycyjny i długi czas wprowadzania do pracy (rozruchu).

Równoległe z pracami nad oxypalaniem z użyciem metody kriogenicznej prowadzi się poszukiwanie technologii wydajnych, niskoenergetycznych i o krótkim czasie rozruchu. Dane literaturowe wskazywały na technologie membranowe i technologie adsorbcyjne. Nie posiadają one wydajności technologii kriogenicznej, ale dają produkt równie czysty, choć bardziej energochłonny i czas ich rozruchu to pojedyncze godziny a niekiedy minuty.

Temat pracy doktorskiej jest próbą rozszerzenia wiedzy o adsorbcyjnych technologiach otrzymywania tlenu z powietrza. Należy więc stwierdzić, że jest aktualny, ważny dla techniki i niosący ze sobą możliwość prezentacji warsztatu naukowego Doktoranta.

### 3.2. Ocena wyników badań

Doktorant, opierając się o dane zawarte w literaturze wybrał do szczegółowej analizy adsorbcyjne metody rozdziału powietrza. W części pierwszej pracy przedstawił i uporządkował termodynamiczny opis rozdziału mieszanin gazowych. Omówił podstawy fizyczne procesu adsorpcji i model adsorpcji na złożu zeolitowym 5A.

W szczególności

- Opracował „obiegi termodynamiczne” adsorbcyjnych technologii rozdziału powietrza takich jak PSA, VPSA, TSA, PTSA. Wybrał i doprecyzował model matematyczny adsorpcji DSL;
- Wyznaczył minimalną energochłonność separacji tlenu z powietrza w technologii adsorbcyjnej. Pokazał, że jest ona silnie uzależniona od warunków prowadzenia procesu separacji i najniższa, ustalona wartość jest dwukrotnie wyższa od minimalnej „... termodynamicznej energochłonności separacji  $O_2$  w tych samych warunkach ...”.
- Zaprojektował i zbudował instalację badawczą adsorbcyjnej separacji powietrza dla technologii PSA, która pozwala otrzymać  $0,6 \text{ m}^3 O_2/h$  o czystości 95%. Jednocześnie Doktorant zauważył, że wraz ze wzrostem ciśnienia adsorpcji

wzrasta czystość tlenu i wydajność aparatury. Opracował też procedurę zwiększenia wydajności aparatury do  $0,8 \text{ m}^3\text{O}_2/\text{h}$  przy nie zmienionej czystości tlenu.

- W wyniku prowadzonych badań udało się Autorowi opracować nową, oszczędniejszą i skuteczniejszą procedurę rozruchu generatora tlenu. Wzrost wydajności aparatury pozwala też zmniejszyć energochłonność separacji  $\text{O}_2$ .
- Doktorant określił, że energochłonność urządzeń peryferyjnych podczas ich „czuwania” wynosi 48,7% całkowicie zużywanej dla tych urządzeń energii elektrycznej; pozwala to oszacować możliwość ograniczenie energochłonności technologii poniżej  $1000 \text{ kWh/t O}_2$ .
- Doktorant, podczas badań adsorpcji w technologii PTSA stwierdził, że trwa ona kilkadziesiąt razy dłużej niż PSA a energochłonność wynosiła ok.  $2200 \text{ kWh/t O}_2$ .
- Doktorant przedstawił też koncepcję skojarzenia procesów sorbcyjnych z instalacjami elektrowni ciepłych. Nie poddał jej jednak optymalizacji, która być może wskazałaby na dodatkowe sposoby obniżenie energochłonności separacji tlenu.

### 3.3. Ocena warsztatu badawczego Doktoranta

Autor rozprawy korzystał w sposób zrównoważony z większości dostępnych procedur badawczych. Studia literaturowe pozwoliły mu na ustalenie obszaru badawczego i sformułowanie celu i zakresu badań.

Analiza teoretyczna zagadnień rozdziału mieszanin gazowych, adsorpcji i adsorpcji na złożu zeolitowym pozwoliła na stworzenie i usystematyzowanie pojęć stosowanych w dalszym opisie. Jednocześnie Doktorant zademonstrował umiejętność korzystania z kodów obliczeniowych. Pozwoliły mu one na opracowanie odpowiednich wykresów i zależności.

Autor w pracy wykazał też umiejętność prowadzenia badań doświadczalnych. Potrafił zaprojektować stoiska, zbudował je i po uruchomieniu wykonał zaplanowane badania. Oszacował ich dokładność i przedstawił je na wykresach lub w tabelach.

Doktorant potrafi zinterpretować i ocenić wyniki a także potrafi wskazać dalsze niezbędne prace badawcze. Opanował metodologię badań w zakresie energetyki.

### 3.4. Uwagi krytyczne

W pracy recenzent zwrócił uwagę na nieściśności lub stosowanie pojęć nieodpowiednio do ich znaczenia. Niżej je wymieniono.

- Rozdział 1 Wstęp kończy się akapitem „... Zakres pracy obejmuje ...” oraz „... Teza pracy” Ich umieszczenie w tym miejscu jest zdaniem recenzenta przedwczesne. Czytelnik nie jest do str. 12 przygotowany do właściwej oceny ich ważności a przez to tracą one wydźwięk tezy.

- Na str. 21 i dalej na str. 22 Autor pisze:

„Pełen cykl pracy adsorbcyjnego generatora tlenu nazywa się receptą”; później pisze: „Podstawowa recepta separacji tlenu w technologii TSA składa się z czterech stadiów (rys. 2.7) ...”. Natomiast rys. 2.7 zatytułowano „... Obieg adsorbcyjny metody TSA ...”. Czy recepta to obieg? W termodynamice przez obieg rozumie się ciąg przemian termodynamicznych zrealizowanych przez tą samą ilość tej samej substancji w taki sposób, że stan początkowy ciągu procesów pokrywa się ze stanem końcowym. W opisywanej sytuacji warunki te nie są spełnione.

- Niezrozumiały jest komentarz na str. 59 pomiędzy wzorami 4.16 i 4.17.

- Na rys. 6.9 Doktorant użył określenia „ciepło podniesione”. Co to oznacza?

- Przytaczane w pracy piśmiennictwo zwykło się nazywać „literaturą lub bibliografią”. Spis cytowań budzi inne skojarzenia

Uwagi powyższe nie umniejszają wartości rozprawy, ale ich wyjaśnienie przyczyni się do jej uporządkowania.

### 3.5. Uwagi redakcyjne

Str. 5 – siły specyficzne i niespecyficzne – jedn. Joul to jedn. energii.

Str. 6 – s, S – to samo znaczenie (?)

Str. 12 – „zasymulowanie” ... i „przetestowanie” – slang

Str. 14 – wzór 2.1 – brak nawiasów!

Str. 16 – wartość ciepła właściwego błędna.

Str. 22 – rys. 2.8 jest powiększeniem rys. 2.7.

Str. 46; 56 – podpunkt 3.2.2. „Teoria centr aktywnych” – wg słownika ortograficznego liczba mnoga od centrum to centra a dopełniacz liczby mnogiej „centrów”.

Str. 66 w.2 od dołu – „zamontowano”

Str. 90 – komentarz pomiędzy rys. 6.1 i 6.2 jest niezrozumiały.

#### 4. Podsumowanie

Biorąc pod uwagę przedstawioną pracę doktorską, jej temat i sposób prowadzenia badań tj. dekompozycję problemu na zadanie cząstkowe, sposób doboru narzędzi badawczych i synteza osiągniętych wyników analitycznych i doświadczalnych można wysnuć wniosek, że mgr inż. Tomasz Banaszkiewicz wykazał się wiedzą i umiejętnościami badawczymi niezbędnymi do prowadzenia badań w dziedzinie nauk technicznych, w dyscyplinie energetyka i spełnia warunki ubiegania się o stopień naukowy doktora nauk technicznych. Wnoszę więc, zgodnie z Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z 14 marca 2003 r. (z późniejszymi zmianami) o dopuszczenie Go do obrony pracy doktorskiej i nadanie mu stopnia doktora nauk technicznych.

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Gnutek

