

Kraków, 24.03. 2017

Prof. dr hab. inż. Wojciech Nowak
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Energetyki i Paliw
Al. A. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. Marcina Baranowskiego „Wychwytywanie CO₂ ze spalin metodą wapniowej pętli chemicznej – wpływ składu spalin na pojemność sorpcji oraz metody regeneracji sorbentu wapniowego”

Wstęp

Recenzje pracy doktorskiej opracowano na podstawie uchwały Rady Wydziału Mechaniczno- Energetycznego Politechniki Wrocławskiej z 1 marca 2017 r. (pismo W9/PW/352/2017 z 10.03.2017).

Zasadność tematyki

Z uwagi na europejskie zobowiązania do przechodzenia na technologie niskoemisyjne, rozwój technologii czystego węgla CCT musi następować równolegle z rozwojem technologii podnoszenia wydajności i ograniczania emisji CO₂ (min. poprzez jego wyłapywanie i składowanie). Unia Europejska dąży do zredukowania emisji CO₂ o 50% do 2050 roku. Osiągnięcie tego celu nie jest możliwe bez wychwytywania i bezpiecznego dla środowiska składowania CO₂ wytwarzanego w elektrowniach i elektrociepłowniach. Zagadnienia te są przedmiotem dyrektywy CCS, która zakłada między innymi: konieczność uzyskania specjalnych zezwoleń na badania potencjalnych miejsc składowania wychwyconego dwutlenku węgla oraz zezwoleń na jego składowanie, określa kryteria wyboru miejsca składowania oraz procedury akceptacji strumienia dwutlenku węgla pod względem jego czystości.

Wydział Mechaniczno-Energetyczny

Wpłynęło dnia 27-03-2017

WG/509

Zainteresowanie kompleksowymi technologiami CCS wynika niewątpliwie z tego, że łączne zastosowanie wszystkich środków mieszczących się w ramach technologii CCT tj. (wzrost sprawności wytwarzania, współspalanie biomasy i inne) nie pozwala na uzyskanie takich rezultatów jak jest to możliwe w przypadku wychwytywania CO₂. Niewątpliwie dla wprowadzenia metod CCS niezmiernie istotne jest także zwiększenie sprawności wytwarzania energii. Sprzyja temu rozwój nowych, zaawansowanych technologii produkcji energii, który powoduje, że wprowadzanie kosztownych i energochłonnych technologii wychwytywania i magazynowania CO₂ staje się coraz bardziej realne. W technologiach CCS z góry zakłada się, iż po separacji i odzysku CO₂ z elektrowni węglowych może on być jedynie składowany.

Metody wychwytywania CO₂ dzieli się na cztery główne grupy:

- separacja CO₂ po procesie spalania (post-combustion capture),
- separacja CO₂ przed procesem spalania (pre-combustion capture),
- spalanie w atmosferze tlenowej (oxy-fuel combustion),
- spalanie w pętli chemicznej (CLC).

Absorpcja jest najczęściej wykorzystywaną metodą separacji CO₂ ze strumieni spalin kotłowych, ze względu na dużą efektywność procesu oraz uzyskiwanie produktu o wysokim stopniu czystości. Wśród systemów absorpcyjnych istnieją trzy podstawowe metody wykorzystywane do usuwania CO₂, a mianowicie: absorpcja chemiczna, fizyczna i mieszana.

Spalanie w pętli chemicznej to jedna z niskoemisyjnych technologii wytwarzania energii z paliw stałych. Podstawową zaletą tej technologii jest możliwość łatwego wychwytu i zatłaczania spalin zasobnych w CO₂. Idea spalania w pętli chemicznej oparta jest na dwóch komorach reakcyjnych, komory paleniskowej i komory regeneracyjnej. Na świecie istnieje kilka ośrodków zajmujących się wykorzystaniem pętli chemicznych do celów energetycznych. Jednym z nich jest GE, który od lat 90-tych ubiegłego wieku rozwija dwa kierunki zastosowania pętli chemicznych. Pierwszy z nich przewiduje wykorzystanie tlenków metali, takich jak Fe, Cu, Mn oraz innych nośników (ilmenit). Koncepcja ta rozwijana jest głównie na terenie Europy (1 MW, Darmstadt). Drugie rozwiązanie, w jakim wykorzystywany jest wapń (CaS/CaSO₄) jako nośnik tlenu, rozwijane jest przede wszystkim w Stanach Zjednoczonych (3 MW, Windsor).

Ogólnie uznać można, że CLC będzie technologią:

- umożliwiającą budowę jednostek wytwarzających energię z ekonomicznym wychwytem CO₂ powyżej 90%,
- przyjazną środowisku poprzez niską emisję NO_x, SO₂, Hg i pyłów,
- zapewniającą wysoką sprawność, w tym jednostek nadkrytycznych,
- konkurencyjną do technologii spalania tlenowego (oxycombustion), ponieważ nie wymaga budowy bardzo drogich tlenowni kriogenicznych lub membranowych.

W obszernym przeglądzie literaturowym autora rozprawy zabrakło jednak informacji o polskich projektach w tematyce pętli chemicznej, dlatego wspomnę o niektórych.

W Polsce od maja 2014 do kwietnia 2017 roku prowadzony jest projekt o tytule: „Innovative Idea for Combustion of Solid Fuels via Chemical Looping Technology” , akronim NewLoop (Umowa Nr POL-NOR/235083/104/2014). Projekt finansowany jest z Funduszy Norweskich w ramach programu Polsko-Norweskiej Współpracy Badawczej, za pośrednictwem Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Koordynatorem projektu jest Instytut Energetyki, którego partnerami są Politechnika Częstochowska oraz Institute for Energy Technology i Norwegian Institute for Air Research z Norwegii. Nośnikami tlenu, którymi zajmowano się w projekcie były tlenki metali, redukowane są w reaktorze paliwowym, a następnie natleniane w reaktorze regeneracyjnym. W projekcie tym nie zajmowano się nośnikami wapniowymi.

Prace Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla dotyczące wapniowej pętli chemicznej (wybrane artykuły wskazałem w uwagach krytycznych).

Uważam, iż tematyka rozprawy doktorskiej wiąże się bezpośrednio z poszukiwaniem nowych metod wychwytu CO₂. Problem naukowy został postawiony poprawnie oraz rozwinięty za pośrednictwem sformułowanych tez rozprawy. Cel jak i zakres pracy adekwatnie wynikają z przeprowadzonej analizy literatury przedmiotu oraz postawionego problemu przez autora.

Układ pracy

Praca została podzielona na pięć rozdziałów. Rozdziały 1 i 2 zestawiają krótki wstęp oraz główne zagadnienia, cele badawcze i tezy pracy. W Rozdziale 3 autor omawia

technologie separacji CO₂ z podziałem na różne technologie, przedstawia metody separacji, w tym:

- absorpcję fizyczną i chemiczną,
- adsorpcję fizyczną i chemiczną,
- separację kriogeniczną,
- separację membranową.

W rozdziale tym autor dokonał również przeglądu sorbentów fizycznych oraz omówił metodę pętli chemicznej (Ca- Looping).

Rozdział 4 obejmuje charakterystykę badanych sorbentów wapniowych, kryteria doboru optymalnego sorbentu oraz opis stanowiska badawczego i metodykę. W Rozdziale 5 pokazano wyniki badań eksperymentalnych, w tym:

- badania czasu przebywania oraz wpływu temperatur kalcynacji i karbonatyzacji na pojemność sorpcji CO₂,
- badania wpływu pary wodnej na pojemność sorpcji CO₂,
- badania wpływu SO₂ na pojemność sorpcji CO₂,
- badania metod regeneracji sorbentów wapniowych.

Dodatkowo w tym rozdziale autor zbadał możliwości wykorzystania sorbentów wapniowych do wychwytywania CO₂ w procesie spalania tlenowego. W Rozdziale 6 zawarto podsumowanie i wnioski.

Praca doktorska jest obszerna (148 stron) i przemyślana, oparta na naukowych materiałach źródłowych. Cytowana literatura obejmuje pozycje bibliograficzne (w sumie 198), w większości anglojęzyczne, które przedstawiają aktualny nurt badań w tematyce pracy.

Lektura pracy doktorskiej mgr inż. Marcina Baranowskiego, wg mojej opinii nie budzi zastrzeżeń merytorycznych i stanowi wymierny wkład ośrodka wrocławskiego w rozwiązanie problemu naukowego, wnosząc istotne wartości poznawcze. Należy podkreślić duży nakład pracy i czasu związany z przeprowadzeniem badań eksperymentalnych oraz interpretacją wyników, a także ich aplikacyjny charakter.

Elementy oryginalności pracy

Za najważniejsze walory pracy w *aspekcie naukowym* uważam:

1. wyznaczenie optymalnych warunków gwarantujących maksymalną sorpcję CO₂ na sorbentach wapniowych oraz wskazanie, iż proces sorpcji uzależniony jest od czasu pierwszej kalcynacji,
2. udowodnienie, iż dodatek pary wodnej w ilości 10% objętościowo znacznie zwiększa pojemność sorpcyjną sorbentów wapniowych, natomiast dodatek SO₂ znacznie ją obniża,
3. opracowanie zależności do obliczeń stopnia konwersji CO₂ (wzór 5.4),
4. określenie zależności temperaturowych kalcynacji od stężenia CO₂,
5. pokazanie, iż występują znaczne zmiany morfologiczne struktury sorbentów spowodowane ich regeneracją,
6. wskazanie na możliwości maksymalizacji sorpcji poprzez regenerację dwuetapową.

W rozważaną tematykę autor wniósł również *istotny własny wkład twórczy*, a w szczególności do Jego *osiągnięć praktycznych* zaliczyć można:

1. opracowanie autorskiej metody regeneracji dwuetapowej będącej przedmiotem zgłoszenia patentowego; tak zregenerowany sorbent posiada bardzo dobre właściwości sorpcyjne,
2. opracowanie dwóch wariantów instalacji regeneracji zużytego sorbentu po procesie kalcynacji z podaniem warunków procesowych dla trzech programów regeneracji – woda, parą wodną i dwuetapowo,
3. zaprojektowanie i zbudowanie reaktora przeznaczonego do badań sorpcji CO₂ na sorbentach wapniowych.

Poziom warsztatowy

Przedstawiona rozprawa jest wynikiem bardzo trudnych u uciążliwych analiz eksperymentalnych w bardzo trudnych warunkach prowadzenia badań. Autor wykazał bardzo dobre opanowanie technik pomiarowych oraz wystarczający dla właściwego postawienia problemu znajomość potrzeb energetyki. Zarówno dobór tematyki jak i analizowanych źródeł uznać należy za prawidłowy, aczkolwiek brakuje kilku pozycji z ośrodków krajowych.

Uwagi krytyczne

W trakcie czytania pracy nasunęły mi się pewne uwagi krytyczne, a dotyczą zagadnień omówionych poniżej.

1. **Przegląd literatury** - powinien być krytyczny i uporządkowany. Tymczasem mimo, iż autor uczestniczył w pracach Strategicznego Programu Badań Naukowych w Zadaniu badawczym Nr 2 „Opracowanie technologii spalania tlenowego dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO₂” nie uwzględniono prac badawczych innych zespołów z zakresie adsorpcji i sorbentów, zwłaszcza zeolitowych. Brakuje odwołania do prac badawczych prowadzonych w IChPW w Zabrze z tematyki wapniowej pętli chemicznej. Odnoszę wrażenie, że olbrzymi wkład polskich naukowców w tematykę wychwytywania CO₂, w tym w pętli chemicznej, nie został zauważony przez autora.

Autor powinien wyjaśnić, dlaczego nie uwzględnił m.in. prac:

- APPLICATION OF MODIFIED CALCIUM SORBENTS IN CARBONATE LOOPIN. Michalina KOTYCZKA-MORANSKA, Grzegorz TOMASZEWICZ. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 50(1), 2014, 217–224.
 - APPLICATION OF POLISH CALCIUM SORBENTS IN CARBONATE LOOPING. Michalina KOTYCZKA-MORANSKA, Grzegorz TOMASZEWICZ. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 49(1), 2013, 111–120.
 - COMPARISON OF DIFFERENT METHODS FOR ENHANCING CO₂ CAPTURE BY CaO-BASED SORBENTS. REVIEW. Michalina KOTYCZKA-MORANSKA, Grzegorz TOMASZEWICZ Grzegorz LABOJKO. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 48(1), 2012, 77–90.
 - Studies on the carbonation of Czatkowice limestone in Calcium Looping process. Grzegorz Tomaszewicz, Michalina Kotyczka-Morańska, Agnieszka Plis. *Polish Journal of Chemical Technology*, 18, 2, 53–Po51.8 „J .1 C0.h1e5m15. /pTjeccth-2.,0 V16o-1.0 01289.
2. W podsumowaniu literatury (którego niestety brakuje) należało przyjąć określony schemat związany z tematyką rozprawy i skupić się przede wszystkim na krytycznej

analizie literatury dotyczącej technologii pętli chemicznej oraz technicznych, ekonomicznych i środowiskowych uwarunkowań jej zastosowania w energetyce.

3. Jakość niektórych rysunków jest słaba i nieczytelna np. rys. 10 (nic z tego schematu nie wynika), rys. 12, 13, 17 (dlaczego autor skanuje tak prosty rysunek), rys. 18, 29 itd.
4. Autor powinien konsekwentnie używać pojęcia ditlenek węgla.
5. Autor w przeglądzie literatury wiele miejsca poświęcił sorbentom fizycznym. Są to zarówno adsorbenty o strukturze krystalicznej (zeolity naturalne i syntetyczne, żele krzemionkowe i glinowe) jak i amorficznej (węgle aktywne, węglowe sita molekularne, włókna węglowe oraz membrany z węgla aktywnego czy zeolitopodobne struktury metaloorganiczne). Na rynku dostępne są sorbenty wapniowe (będące przedmiotem rozprawy) o mocno rozwiniętej strukturze porowatej i zróżnicowanej powierzchni. Oczekiwałem, iż autor poświęci im więcej miejsca w przeglądzie literaturowym i wskaże, czym kierował się przy wyborze 7 sorbentów wymienionych na str. 69.
6. Autor niepotrzebnie opisuje zasady działania aparatury, z której korzystała w badaniach np. str. 70 opis SEM, opis XRD, TGA str. 76, itd.
7. Na str. 77 pojawiło się stwierdzenie, iż *urządzenie zostało tak zaprojektowane, aby w sposób ciągły mogły być prowadzone badania zgazowania, pirolizy paliw stałych* Chyba ten opis został zaczerpnięty błędnie z innej pracy.
8. Uważam, że zbyt mało uwagi poświęcono analizie mikrostruktury wykonanej mikroskopem skaningowym SEM. Zamieszczono wiele zdjęć i tabel, ale ich opis jest bardzo ubogi (str. 86).
9. Rozdział 5.6 jest niepotrzebny bowiem dotyczy zagadnienia nie będącego przedmiotem rozprawy. Samo w sobie może stanowić przedmiot oddzielnej rozprawy doktorskiej.
10. Na str.136 powtarzają się poboczne wnioski.

Wnioski końcowe

Reasumując można stwierdzić, iż tematyka rozprawy doktorskiej mgr inż. Marcina Baranowskiego „Wychwytywanie CO₂ ze spalin metodą wapniowej pętli chemicznej – wpływ składu spalin na pojemność sorpcji oraz metody regeneracji sorbentu wapniowego” jest aktualna. Problem naukowy został postawiony poprawnie oraz rozwinięty za pośrednictwem sformułowanych tez rozprawy. Cel jak i zakres pracy adekwatnie wynikają z przeprowadzonej analizy literatury przedmiotu oraz postawionego problemu przez autora.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska zawiera rozwiązanie ważnego zadania naukowego jakim jest wyznaczenie optymalnych parametrów procesowych zapewniających wysoką sorpcję CO₂ na sorbentach wapniowych.

Poziom merytoryczny pracy doktorskiej uważam za dobry. Poprawnie wybrano przedmiot analiz i metodykę, uzyskano ważne wyniki eksperymentalne pozwalające na optymalizację metody Ca-Looping do separacji CO₂ ze spalin. Autor wykazała się dużymi umiejętnościami w prowadzeniu trudnych analiz eksperymentalnych.

Podsumowując stwierdzam, iż przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane przez obowiązującą ustawę o stopniach i tytułach naukowych. Wobec powyższego wnioskuję, by Wysoka Rada Wydziału Rady Wydziału Mechaniczno-Energetycznego Politechniki Wrocławskiej dopuściła mgr inż. Marcina Baranowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

