

RECENZJA

pracy doktorskiej mgra inż. Marcina Baranowskiego

„Wychwytywanie CO₂ ze spalin metodą wapniowej pętli chemicznej – wpływ składu spalin na pojemność sorpcji oraz metody regeneracji sorbentu wapniowego”

1. Podstawa realizacji recenzji

Niniejszą recenzję opracowałem na podstawie pisma Dziekana Wydziału Mechaniczno-Energetycznego Politechniki Wrocławskiej nr W9/PW/353/2017 z dnia 10 marca br. informującego o powołaniu mnie, na podstawie uchwały Rady Wydziału z dnia 1 marca br., na recenzenta rozprawy doktorskiej mgra inż. Marcina Baranowskiego.

2. Ogólna charakterystyka pracy

Recenzowana praca została wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Haliny Pawlak-Kruczek, prof. PWr. Promotorem pomocniczym był dr inż. Tomasz Hardy. Rozprawa dotyczy ważkiego zagadnienia wychwytu CO₂ ze spalin metodą sorpcji przy użyciu sorbentów wapniowych. Wybór przedmiotu badań jest zasadny gdyż najpowszechniejszą stosowaną obecnie metodą separacji CO₂ jest technologia post-combustion (wychwytu ze spalin), opierająca się na procesie adsorpcji, dla której sorbenty powinny spełniać szereg wymagań, takich jak: wysoka selektywność, wysoka pojemność sorpcyjna względem CO₂ oraz niska dezaktywacja po wielu cyklach adsorpcyjno-desorpcyjnych. Za standardowe uznaje się obecnie takie sorbenty jak: krystaliczne zeolity naturalne i sztuczne, amorficzne sorbenty oparte na węglach aktywnych czy molekularne sita węglowe. Wybór alternatywy dla ww. sorbentów w postaci sorbentów wapniowych uważam za słuszny ze względu na dobrze poznany proces tzw. pętli wapniowej (Ca-looping), znany co najmniej od 20 lat, niemniej jednak będący nadal obiektem intensywnych badań (Perejon A. i inni, The Calcium-Looping technology for CO₂ capture: On the important roles of energy integration and sorbent behavior, Applied Energy 162 (15), 2016, str. 787–807). W rozprawie Autor skupia się więc raczej nad praktycznymi aspektami zastosowania pętli wapniowej formułując następujące tezy pracy:

1. związki siarki zmniejszają pojemność sorpcji CO₂, co może być zrekompensowane dodatkiem pary wodnej,
2. istnieje możliwość regeneracji sorbentów metodą hydratacji lub tzw. autorską metodą dwuetapową (hydratacja i płukanie gazem o wysokim stężeniu CO₂),

3. niektóre sorbenty regenerowane dwuetapowo osiągają lepsze własności niż sorbenty świeże.

Tezy pracy udowodniono za pomocą badań cząstkowych polegających na określeniu wpływu temperatury, pary wodnej, SO_2 na procesy karbonatyzacji oraz kalcynacji, także dla sorbentów regenerowanych metodą autorską. Niejako ponad zakres wynikający z tezy pracy Autor przedstawia rozdział dotyczący porównania pojemności sorpcji dla warunków spalania tlenowego (OXY-combustion).

Tytuł rozprawy dobrze oddaje zawartość pracy.

Zastrzeżenia budzi rozdział dotyczący OXY-spalania, który potraktowano skrótowo. Odnosi się wrażenie, że został on dodany na ostatnim etapie przygotowywania rozprawy w celu zwiększenia objętości pracy o czym świadczy zawężenie ilości badanych sorbentów.

Praca jest zbyt obszerna w części opisowej (przegląd technologii separacji) – ok. 50% objętości rozprawy, zwięzła w części laboratoryjnej dotyczącej sorbentów wapniowych i ich regeneracji – ok. 40% objętości i wręcz skrótowa w części OXY – ok. 10% objętości. Uważam, że taki układ rozprawy byłby uzasadniony gdyby część opisową przygotować staranniej. Tymczasem szeroki opis metod separacji zawiera uciążliwe błędy edycyjne i powtórzenia tracąc przez to walor poznawczy. Rozprawa wystarczająco „broni się” dzięki części laboratoryjnej.

W pracy nie przedstawiono spisu oznaczeń, a wielkości użyte w tekście nazywa się niespójnie, przy użyciu odmiennego formatu zapisu jednostek, a opisu niektórych wielkości brak.

Spis literatury jest bardzo szeroki, niestety z pewną liczbą powtórzeń, czasem bez odniesienia w tekście głównym pracy.

Na uwagę zasługuje fakt, że pracę wykonywano w ramach dwóch projektów badawczych – Funduszu Badawczego Węgla i Stali (akronim CAL-MOD) oraz Strategicznego Programu Badań Naukowych i Praz Rozwojowych , Zadanie nr 2.

3. Szczegółowe omówienie pracy

Recenzowana rozprawa doktorska liczy 148 stron, składa się z 7 rozdziałów i zawiera wykaz literatury składający się ze 198 pozycji. Moim zdaniem, uwzględniając uwagi nt. rozwlekłości opisu teoretycznego oraz lakoniczność rozdziału dotyczącego spalania OXY, można było znacząco zmniejszyć objętość pracy i pozostawić jedynie skondensowaną treść z zyskiem dla jej jakości.

W rozdziałach 1 – 3 tworzących część opisową, zamieszczono obszerny przegląd literatury nt. efektu cieplarnianego oraz technologii separacji CO_2 ze spalin a także charakterystyki sorbentów stałych. W powyższych rozdziałach Autor opisuje podstawowe cechy fizyko-chemiczne dwutlenku węgla, odnosi się do prawodawstwa w zakresie ograniczania efektu cieplarnianego oraz wskazuje cele, zakres i tezy

pracy. Następnie Autor przechodzi do opisu technologii separacji CO₂, przy czym opisuje wszystkie dostępne technologie, tj. technologie wychwytu przed spalaniem, technologie spalania tlenowego oraz wychwyty ze spalin. W kolejnych podrozdziałach Autor skupia się na opisie zjawisk absorpcji i adsorpcji wraz z kluczowymi dla badanej technologii zjawiskami fizysorpcji i chemisorpcji. W podrozdziale 3.2.3 opisano separację kriogeniczną, w opisie której wyczuwa się brak biegłości Autora, co nie dziwi zważywszy na zupełnie inny zakres pracy. Podobnie w podrozdziale 3.2.4 dotyczącym separacji membranowej niepotrzebnie przytacza się podstawowe zależności na selektywność membran, które nie są przydatne w pracy a przytaczane są niestarannie bez wyjaśnienia wielkości je tworzących – patrz wzór (3.7).

Ważny z punktu widzenia tematyki rozprawy rozdział 3.3 charakteryzujący sorbenty stałe podzielono na podrozdziały dotyczące kolejno sorbentów węglowych, zeolitowych oraz związków metaloorganicznych (MOF). Niestety Autorowi nie udało się uniknąć powtórzeń i nieścisłości. Następnie, w kolejnym istotnym z punktu widzenia zawartości pracy rozdziale 3.4, Autor przechodzi do opisu realizacji metody pętli chemicznej (Ca – looping). Ponownie można zauważyć uciążliwe błędy umniejszające wartość poznawczą rozdziału, np. w cytowanej literaturze lub w przytaczanych wzorach, z których nie można skorzystać bez poprawnego opisu tworzących je wielkości - wzór (3.12). W mojej ocenie opis teoretyczny, bez szkody dla jakości rozprawy, należało rozpocząć właśnie od charakterystyki sorbentów, tj. od rozdziału 3.3.

Zasadniczą część rozprawy stanowią rozdziały 4 i 5 traktujące odpowiednio o badanych sorbentach, stanowiskach badawczych oraz procedurze badań i ich wynikach. Stanowią one jednocześnie o wartości rozprawy gdyż **kryteria doboru sorbentu, plan badań eksperymentalnych oraz uzyskane wyniki nie budzą zastrzeżeń**. W celu udowodnienia tezy pracy założono bardzo spójny i logiczny zestaw testów polegający na badaniach wpływu temperatury, pary wodnej, SO₂ oraz różnych metod regeneracji sorbentów w następujących po sobie cyklach karbonatyzacji i kalcynacji. Na uwagę zasługuje stanowisko badawcze IZO, które wykorzystano do badań sorpcji i desorpcji na stałych sorbentach. Stanowisko to pozwalało na przeprowadzenie symulacji karbonatyzacji i kalcynacji w prostym pionowym piecu o dwóch strefach grzewczych przy czym transport sorbentu pomiędzy strefami realizowano poprzez przemieszczanie szalki wagi rejestrującej cykliczny wzrost i ubytek masy sorbentu. Reaktor przemywano mieszaniną symulującą spaliny suche i zawilżone, z dodatkiem lub bez SO₂. Bania wstępne wychwytywania CO₂ w pętli chemicznej przeprowadzono z wykorzystaniem termograwimetru (TG/DTA) przy czym nie jest jasne, które z opisanych testów wykonano przy jego użyciu.

Bardzo cenne wydają się badania przedstawione w rozdziale 5.5 nt. regeneracji sorbentów wapniowych. Badania te zaowocowały materiałem, który pozwolił Autorom na złożenie zgłoszenia patentowego do UP RP nr P406868 - Sposób regeneracji sorbentu wapniowego do wychwytywania CO₂ w pętli chemicznej.

Dobry obraz części eksperymentalnej rozprawy burzy nieco monotony opis analizy SEM – od strony 121 aż do opisu porozymetrii.

Jak wcześniej wspomniano nieco skrótowo potraktowano zastosowanie sorbentów wapniowych do wychwytywania CO₂ z gazów spalinowych o bardzo wysokim jego stężeniu (spalanie OXY) – rozdział 5.6. W szczególności wątpliwości budzi zawężenie badań do jednego sorbentu (EnBW) z łącznie sześciu analizowanych dla spalania powietrznego. Brak wytłumaczenia takiego zawężenia badań. Można jedynie spekulować, że na wybór Autora wpłynęły bardzo dobre zdolności regeneracji tego sorbentu.

Rozdział 6 „Podsumowanie i wnioski” jest poprawny, niemniej jednak część wniosków powtarza się (str. 136).

Podsumowując rozprawa z jednej strony zawiera bardzo interesujące wyniki, część laboratoryjna imponuje elegancją eksperymentu, z drugiej zauważa się niestaranną edycję tekstu lub rozwlekłe fragmenty opisowe.

4. Szczegółowe uwagi krytyczne

Poniżej przedstawiam pytania i uwagi krytyczne do pracy.

Uwagi o charakterze edycyjnym:

- a. W pracy liczne są błędy edycji, językowe i gramatyczne. Przykładowo zamiennie i niespójnie używa się terminów dwutlenek – ditlenek węgla, myli związek chemiczny CO₂ z pierwiastkiem (str.6), „wychwytuje NOx” (str.9), technologię OXY opisuje się jako OFC (str. 19-20), udział nazywa ilością (str. 21), karbonatyzację karbonizacją (str. 60), kinetykę kinematyką, itd.
- b. Zauważa się błędy w odniesieniach do pozycji literatury, np. [194] na str. 58, [10] na str. 63, itd. W spisie literatury występują powtórzenia pozycji, np. [183] i [184], [190] i [196].
- c. Uciążliwe jest stosowanie przez Autora różnych form zapisu jednostek, czasem nawet na tej samej stronie, np. mmol/g i mmol · g⁻¹ na str. 43.
- d. W całym tekście niekonsekwentnie stosuje się zapis ułamków dziesiętnych z kropką lub przecinkiem.
- e. Niektóre fragmenty tekstu przypominają tłumaczenia tekstów z j.angielskiego przy użyciu powszechnie dostępnych tłumaczy elektronicznych, np. pierwszy akapit na str. 56.
- f. W pracy, w której używa się standardowej aparatury laboratoryjnej, nawet bardzo zaawansowanej, nie ma potrzeby opisywania jej budowy jak ma to miejsce w przypadku opisu mikroskopu elektronowego na stronie 70.

Uwagi o charakterze merytorycznym:

- g. Jaka jest różnica w procesach opisanych przy pomocy wzorów (3.1) i (3.4)?
- h. W Tabeli 5 do opisu fizysorpcji i chemisorpcji używa się równocześnie pojęć entalpii i ciepła tych procesów.
- i. Rysunek 15 - czy kryterium jego budowy było zachowanie punktu potrójnego CO₂ dla jego malejących stężeń w mieszaninie?
- j. Str. 44 - co oznacza pojęcie „spaliny o 90% czystości”?
- k. Str. 49 – na jakiej zasadzie działa „filtr oddzielający cząsteczki CO₂”?
- l. Pierwszy akapit na stronie 56 jest dobrym przykładem niestarannej edycji pracy. Ponadto pisze się w nim o niepożądanym wzroście „temperatury powyżej tej wartości”, przy czym nie wiadomo, którą wartość Autor miał na uwadze.
- m. Czy „wysoka reaktywność względem CO₂” ze str. 59 to po prostu pojemność sorpcyjna?
- n. Z rys. 32 nie wynika, że karbonatyzacja przebiega dla ciśnienia parcjalego 1 atm.
- o. W jaki sposób negatywny wpływ wody na regenerację opisany na stronie 62 odnosi się do opatentowanego przez Autora sposobu regeneracji?
- p. Nie jest jasne, które z badań prezentowanych w rozdziale 5.1, oprócz pokazanych na rys. 42-44 wykonano przy użyciu termograwimetru, a które na stanowisku IZO.
- q. Minima i maksima wagowe (str. 80) odzwierciedlają odpowiednio najwyższy stopień kalcynacji oraz najwyższy (a nie najniższy), chwilowy stopień karbonatyzacji – str. 80. Podobnie na str. 81, t_{karbN} oznacza czas maksymalnej karbonatyzacji.
- r. Czym można uzasadnić różnice w kształcie pików na wykresach rys. 43 i 46.
- s. Przebiegi zmiany masy na odpowiadających sobie rysunkach 66 i 70 w podobnych eksperymentach (zmieniony jedynie czas 1 kalcynacji) są wyraźnie różne, w szczególności dla sorbentów Schwabian Alp i Xirorema Sand. Czym to wytłumaczyć? Czy zachowano to samo stężenie SO₂=1500 ppm dla wszystkich sorbentów? Odpowiadające sobie wykresy zmiany stopnia konwersji siarki (rys. 69 i 73) również wykazują zupełnie odmienny przebieg i trudno uzasadnić tę odmienność jedynie przez zmianę czasu pierwszej kalcynacji.
- t. Dlaczego obecność pary wodnej zmniejsza konwersję siarki poprzez „częściowy rozkład do CaSO₄” (str. 108)?
- u. Dlaczego w badaniach regeneracji zrezygnowano z sorbentu dolomitowego (rozdział 5.5)?
- v. Nie jest jasny mechanizm regeneracji sorbentu za pomocą płukania gazem o wysokim stężeniu CO₂. Czy tworzy on dendryty podczas kalcynacji?
- w. Rozdział 5.6 nt. zastosowań pętli chemicznej w spalaniu OXY potraktowano bardzo skrótowo, ponadto ograniczono się zaledwie do 1 sorbentu (EnBW). Stwierdzenie, że zbyt wysoka temperatura jest niekorzystna dla procesu kalcynacji ze względu na spiekanie sorbentu nie znajduje odzwierciedlenia w wynikach przedstawionych na rys. 117.

Sugeruję, aby Doktorant odpowiedział na pytania o, p oraz r – w.

5. Wniosek końcowy

O znaczeniu pracy świadczy przede wszystkim aktualność tematyki, sposób realizacji badań oraz osiągnięte, wartościowe poznawczo wyniki. Nie bez znaczenia jest praktyczna stosowalność niektórych wyników, dodatkowo poparta zgłoszeniem patentowym.

Mankamentem rozprawy jest niestaranność redakcji.

Ważąc zalety pracy i jej wady uznaję, że spełnia ona ustawowo określone wymagania i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

