Dr hab. inż. Artur Andruszkiewicz, prof. PWr
Politechnika Wrocławska
Katedra Termodynamiki, Teorii Maszyn i Urządzeń Cieplnych
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

Wrocław 3.01.2018 r.

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Bartosza Urbanka

Zachowanie się substancji mineralnej paliw stałych w czasie spalania i współspalania

Recenzja została opracowana na zlecenie Rady Wydziału Mechaniczno-Energetycznego Politechniki Wrocławskiej z dnia 22.11.2017 roku.

1. Celowość podjęcia tematu

Przedłożona do recenzji praca dotyczy zachowania się substancji mineralnej paliw stałych w czasie spalania i współspalania. Jest ona podsumowaniem prac badawczych związanych z poznaniem mechanizmu transformacji substancji mineralnej w czasie spiekania popiołów oraz prac związanych z mechanizmem i wpływem rodzaju paliwa oraz parametrów spalania na procesy tworzenia się narostów żużla i popiołu na powierzchniach ogrzewalnych kotła. Na procesy spalania w kotłach energetycznych duży wpływ ma substancja mineralna zawarta w węglu jak również w biomasie przy współspalaniu. Podczas spalania zachodzą skomplikowane zjawiska fizykochemiczne, w wyniku których z substancji mineralnej powstają popioły o zróżnicowanych właściwościach. Popioły te różnią się m.in. skłonnością do żużlowania i popielenia powierzchni ogrzewalnych. Odkładanie się substancji mineralnej na powierzchniach opromieniowanych komory paleniskowej czy tworzenie się spieczonych osadów na pęczkach rurowych podgrzewaczy pary/wody powoduje spadek sprawności kotłów, problemy z ich eksploatacją również urządzeń współpracujących z jednostkami kotłowymi. Prowadzić to może do zwiększenia emisji CO_2 do atmosfery. Problemy żużlowania i popielenia występują również w spalaniu w atmosferze Oxy-fuel. W swojej książce z 1995 roku pt. „*Chemia i fizyka węgla*" Stefan Jasieńko pisał „ *zagadnienie substancji mineralnej występującej w węglu wymaga ciągłych systematycznych studiów…*".

Stały i dynamiczny rozwój nowych technik pomiarowych może pozwolić na precyzyjne poznanie mechanizmów towarzyszących transformacji substancji mineralnej, tak

WS I PW/105/2018
Wydział Mechaniczno-Energetyczny
Wpłynęło dnia 22.01.2018 r.

aby móc przewidzieć zagrożenia i redukować ich skutki. Uważam zatem wybór tematu pracy doktorskiej za celowy i interesujący.

2. Ogólna charakterystyka pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Bartosza Urbanka pt. "*Zachowanie się substancji mineralnej paliw stałych w czasie spalania i współspalania*" liczy 204 strony, w tym spis treści, wykaz ważniejszych oznaczeń, 10 rozdziałów, z których 5 rozdziałów to część badawcza rozprawy. Na końcu pracy znajduje się bibliografia zawierającą 154 pozycje literaturowe.

Po wstępie, w rozdziale 2 pt. "*Transformacja substancji mineralnej w czasie spalania i współspalania*" Autor krótko przedstawił następujące zagadnienia:

- występowanie substancji mineralnej w paliwach stałych,
- zagrożenia związane z tworzeniem się osadów popiołowych,
- mechanizm tworzenia się żużla oraz cząstek lotnego popiołu,
- wpływ współspalania biomasy na procesy żużlowania i popielenia,
- wpływ atmosfery wzbogaconej w tlen na procesy żużlowania i popielenia,
- zapobieganie i ograniczenie skutków procesu żużlowania i popielenia,
- prognozowanie procesów żużlowania i popielenia.

Rozdział 3 zawiera cel, tezę pracy i jej zakres oraz program wykonywanych badań. W 11 podpunktach Doktorant sformułował cele szczegółowe rozprawy, a teza pracy brzmi następująco: „*Na podstawie złożonych badań laboratoryjnych możliwe jest poznanie i prognozowanie zachowania się substancji mineralnej w czasie spiekania się popiołu oraz poznanie mechanizmu tworzenia się osadów żużla i popiołu podczas spalania i współspalania paliw stałych*".

Rozdział 4 dotyczy metodyki wykonywanych badań, a został w nim zawarty opis wybranych paliw do badań laboratoryjnych oraz zastosowanych technik badawczych: metody Leitza, trzech niestandardowych metod - wytrzymałościowej, ciśnieniowej, gęstości, pomiarów szybkość tworzenia się osadów w reaktorze przepływowym oraz dyfraktometrii rentgenowskiej XRD, którą posłużono się do oceny składu fazowego struktur polikrystalicznych próbek popiołowych.

Rozdziały 5-9 są głównymi rozdziałami przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej. Zawierają one szczegółowe analizy z następujących badań:

- zachowania się popiołów węgli w czasie ich nagrzewania w warunkach spiekania,

- wpływu biomasy na procesy transformacji popiołów paliw stałych podczas spalania i współspalania,
- formowania się ziaren lotnego popiołu i osadów popiołowych w czasie spalania w atmosferze wzbogaconej w tlen,
- wpływu dodatków mineralnych dostępnych na terenie województwa dolnośląskiego (kaolin, muł węglowy, popiół z EC Siechnice) na spiekanie popiołów i tworzenie się warstwy żużla /popiołu na powierzchniach ogrzewalnych,
- wpływu dodatkowych czynników: związków metali alkalicznych zwartych w substancji mineralnej paliwa, temperatury spopielania węgla, wielkości ziaren popiołu, na proces transformacji substancji mineralnej.

Rozdział 10 to wnioski z przedstawionych badań eksperymentalnych.

3. Ocena pracy

Autor pracy prawidłowo sformułował cel naukowy pracy którym było poznanie mechanizmu transformacji substancji mineralnej w czasie początkowej fazy procesu związanej ze spiekaniem oraz poznanie mechanizmu wpływu rodzaju paliwa i parametrów spalania na procesy tworzenia się narostów żużla i popiołu na powierzchniach ogrzewalnych kotła. Cele szczegółowe rozprawy pokazują ogromny zakres prac badawczych postawionych przez Autora do realizacji pracy. Doktorant udowodnił postawioną tezę pracy, a mianowicie, że jest możliwe rozpoznanie zachowania się substancji mineralnej podczas spalania i współspalania paliw stałych. Za ważny element pracy uważam wykorzystanie niestandardowych metod: wytrzymałościowej, ciśnieniowej i gęstościowej oraz badań dyfraktometrycznych w realizacji celu pracy. Również zastosowanie komercyjnego programu FactSage do analizy procesu tworzenia się mieszanin eutektycznych pokazuje, że autor pracy znakomicie opanował nie tylko techniki badawcze ale również obliczeniowe. Wydaje się, że tak obszerne wyniki prac badawczych wraz z ich analizą uzupełnione analizą metrologiczną mogą zostać przedstawione licznych publikacjach i wystąpieniach konferencyjnych.

Podsumowując: Autor przy realizacji pracy, która jest przede wszystkim pracą eksperymentalna (prawie 80% pracy to wyniki eksperymentów wraz z ich analizą), wykazał się umiejętnością przeprowadzania eksperymentów naukowych i ich planowania, oraz prawidłowym wyciąganiem wniosków z przeprowadzonych prac badawczych i ich analizą.

W poniższym punkcie zawieram uwagi dyskusyjne i krytyczne, które nasunęły mi się po głębszej analizie pracy i chciałbym aby Doktorant się do nich ustosunkował.

4. Uwagi dyskusyjne i krytyczne

1. W spisie ważniejszych oznaczeń, przy oznaczeniach DT, FT, HT, SST, ST brak jest jednostki. Skoro są to temperatury, a wartości podawane są np. w tabeli 5.1 to po oznaczeniu tych wielkości powinna być podana jednostka.
2. Wydaje mi się, że przy redagowaniu pracy autor powinien posłużyć się informacjami zawartymi w ROZPORZĄDZENIU RADY MINISTRÓW z dnia 30 listopada 2006 r. **w** sprawie legalnych jednostek miar , z późniejszymi zmianami z dnia 12 stycznia 2010 r. W rozporządzeniu tym §16.1 jest napisane „ *przy zapisywaniu wartości wielkości należy zostawić odstęp miedzy wartością liczbową a oznaczeniem jednostki miary*" W pracy nie jest to zachowane, patrz m.in. strony: 8, 9, 16, 36 itd.
3. Elegancko byłoby aby w tabelach np. tabela 4.1 czy 4.5 wartości liczbowe miały taką sama liczbę cyfr znaczących.
4. Strona 21, 2_d – powinno być [57-63], a nie [457-63].
5. Wg mnie rysunek 3.3.1 powinien być większy i zamieszczony na całej stronie, dla mnie źle się ten program wykonywanych badań czyta. Program wykonywanych badań jest bardzo ważny w pracy eksperymentalnej, a w Pana przypadku tak obszerny program badawczy świadczy o tym, że znakomicie rozumie Pan pojęcie planowania eksperymentu. Powinien być on lepiej wyeksponowany.
6. W rozdziale 4.2.1 zostało napisane „ *podstawowe właściwości fizykochemiczne wybranych paliw były oceniane na podstawie analizy technicznej*" . Stąd pytanie: ile razy dla każdego paliwa wykonywano ta analizę i czy w odpowiednich tabelach są wartości średnie?
7. Strona 33 - pod wzorem na zawartość wilgoci, po opisie m_1 brak jest jednostki.
8. W pracy potrzeba jest numeracja zamieszczonych w niej równań i wzorów.
9. W podpisie tabeli 4.4 zamiast węgli powinno być biomas.
10. Wydaje mi się, że niestandardowe metody oznaczania temperatury deformacji/spiekania popiołu są opisane zbyt ogólnikowo. Nie ma np. informacji dotyczących dokładności metod, a przecież praca jest pracą eksperymentalną. Na jakiej podstawie zatem Autor wnioskuje, że jak to zostało napisane na stronie 63 pracy, „ *metoda wytrzymałościowa jest mniej dokładna i bardziej czasochłonna niż metoda ciśnieniowa*". Proszę odpowiedzieć na

pytanie, która z tych trzech metod wg Pana jest najdokładniejsza i dlaczego? A drugie pytanie: jakby Pan miał wybrać tylko jedną z tych trzech niestandardowych metod to którą i dlaczego?

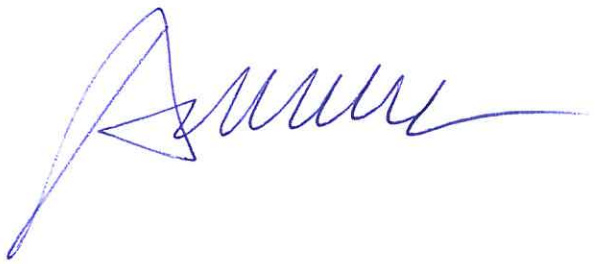
11. Co do opisu metody wytrzymałościowej – dlaczego wykonano tylko po trzy próby wytrzymałościowe, a nie więcej? Dlaczego wynik trzech prób można uznać za wiarygodny?
12. Rysunek 4.12 jest za mały szczególne w obrębie próby popiołowej – nie wynika z niego zasada działania metody ciśnieniowej. Wg mnie należałoby napisać, że zasada działania metody opiera się o dwa podstawowe równania: równanie stanu gazu i równanie ciągłości dla gazu. W opisie metody, na stronie 50, użyte określenie „ *sprężone ciśnienie gazu"* jest błędne. Według literatury przepływomierz do pomiaru strumienia gazu nosi nazwę przepływomierza błonkowego, a nie błonowego. Również nie używa się pojęcia, że *temperaturę analizowano przy pomocy czujników w termoparach* - bo termopara jest czujnikiem. Jeżeli Pan już pisze o termoparach to należy podać ich typ, może i klasę, z której wynika błąd graniczny pomiaru temperatury, a to ma wpływ na błąd metody. Można byłoby przedstawić charakterystyczne dane przetwornika do rejestracji ciśnienia. Również pojęcie „ *zmian spiętrzenia ciśnienia na próbce p/p_0 w zależności od temperatury pieca*" jest niefortunne, ponieważ spiętrzanie jest zazwyczaj różnicą ciśnień, a nie stosunkiem. Wydaje się, że lepszym określeniem jest zmiana ciśnienia względnego p/p_0 jakie Pan użył, np. na stronie 63 i na rysunku 5.8, w opisie wykresu lub po prostu ciśnienie p/p_0 użyte w opisie wykresu 6.15 na stronie 112 bo p i p_0 powinny być ciśnieniami bezwzględnymi.
13. Wracając do analizy niepewności. Oceniana praca doktorska jest pracą eksperymentalną. Jednym z elementów takiej pracy powinna być analiza niepewności. Szkoda, że Doktorant nie pokusił się o ta analizę np. dla metody ciśnieniowej, która jak to zostało zaznaczone w pracy jest metodą mniej czasochłonną niż metoda wytrzymałościowa. Wiadomo byłoby wtedy jaki jest rząd wielkości niepewności i czy na niepewność łączną decydujący wpływ ma niepewność standardowa typu A wynikająca z tego że próbki mają zróżnicowany skład czy może niepewność (liczona metodą typu B) związana z tym, że krzywa zmian ciśnienia w obrębie maksimum może być bardzo płaska dla niektórych próbek i wyznaczona z maksimum temperatura spiekana jest obarczona dużym błędem granicznym. Wtedy np. analiza temperatur początku transformacji przeprowadzona w rozdziałach 5 i 6 pracy bałaby pełniejsza.

14. Na stronie 66 pracy, jak również we wnioskach str. 183, Autor napisał, że temperatury początku transformacji substancji mineralnej są przeciętnie wyższe od wyznaczonych metodami niestandardowymi o (380 – 580) °C. Jak Autor wyjaśni skąd się bierze taka duża różnica?
15. W rozdziale 5 pracy Autor prawidłowo wnioskował, że nie występują wyraźne związki pomiędzy zawartościami poszczególnych składników popiołu, a temperaturami początku transformacji mineralnej. Ale zastanawia mnie dlaczego Doktorant do oceny zależności między temperaturą początku spiekania, a procentowym udziałem poszczególnych tlenków użył współczynnika determinacji, a nie współczynnika korelacji. Proszę o wyjaśnienie. Mnie osobiście wydaje się, że przy mało licznej próbie (szczególnie po odrzuceniu popiołów z węgla brunatnego) do oceny zależności powinien być użyty współczynnik korelacji, a dodatkowo należałoby określić przedział ufności dla współczynnika korelacji. Jak pokazuje przykład w książce profesor Danuty Turzenieckiej pt „ *Ocena niepewności wyniku pomiaru*" (str. 143-145) przy zbyt małej liczebności próby, nawet wysoka wartość współczynnika korelacji nie ma praktycznego znaczenia i nie musi świadczyć o zależności liniowej.
16. Proszę również o odpowiedź na pytanie: jak wyniki badań laboratoryjnych wykonywanych przez Autora można przenieść na rzeczywiste warunki panujące w kotłach zwłaszcza gdy jak Pan pisze na stronie 9 pracy *„temperatura pieca laboratoryjnego wynosi zazwyczaj poniżej 900 °C, gdzie temperatura płomienia w palenisku kotła energetycznego może osiągnąć miejscowo temperatury około 1700 °C*" ?
17. W pracy zauważyłem, również niedokładność w wykonaniu charakterystyk (pionowa linia przerywana) dla metody ciśnieniowej – rysunki 8.8, 8,9, 8.10, również dla metody wytrzymałościowej – rysunki 8,12, 8,15, 8,18, 8,19 , ale to chyba wynika z błędów , które pojawiły się podczas drukowania pracy?
18. Wydaje mi się również, że bibliografia powinna być zamieszczona alfabetycznie. Zamieszczenie jej wg kolejności cytowań rozmywa Pana dorobek naukowy, który jest duży i jak sprawdziłem wynosi 17 prac (w tym 1 na liście Filadelfijskiej), z czego 9 cytowanych jest w rozprawie doktorskiej.
19. W pracy brak jest jednoznaczności w opisie wyników analiz elementarnych badanych węgli: na stronie 37, w równaniu na zawartość tlenu w próbce analitycznej indeks a jest na górze, a w tabelach 4.3 i 4.4 ten indeks ten jest na dole.

5. Wniosek końcowy

We wniosku końcowym pragnę stwierdzić, że praca doktorska Pana Bartosza Urbanka pt. „*Zachowanie się substancji mineralnej paliw stałych w czasie spalania i współspalania* " zasługuje na jej dopuszczenie do publicznej obrony. Przemawia za tym wkład pracy Autora, jakość uzyskanych wyników doświadczalnych i również ich praktyczne znaczenie. Podczas realizacji pracy Autor wykazał znajomością miernictwa, techniki i planowania eksperymentu.

Recenzowana praca doktorska pokazała, że Pan mgr inż. Bartosz Urbanek jest młodym naukowcem o dużym już doświadczeniu badawczym. Jestem przekonany, że umiejętności Doktoranta, pozwolą Jemu na prowadzenie interesujących i trudnych badań naukowych w dziedzinie nauk technicznych, w dyscyplinie budowa i eksplantacja maszyn.

Na przedstawione uwagi krytyczne i dyskusyjne Doktorant będzie mógł się odnieść i ustosunkować w czasie obrony pracy.

Praca doktorska Pana Bartosza Urbanka pt. „*Zachowanie się substancji mineralnej paliw stałych w czasie spalania i współspalania*" spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określonym ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule z zakresu sztuki Dz. U. z 2003 r Nr 65, poz. 595 ze zmianami z dnia 18.03.2011 r. art. 2. i stawiam wniosek o przyjęcie, i dopuszczenie jej do publicznej obrony.