

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Macieja Cholewińskiego

**„WPLYW WARUNKÓW SPALANIA I RODZAJU PALIWA NA EMISJĘ RTĘCI W CZASIE
SPALANIA PYŁU WĘGLOWEGO”**

Promotor rozprawy: prof. dr hab. inż. Wiesław Rybak

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Wojciech Moroń, prof. PWr

1. Podstawa realizacji recenzji

Niniejszą recenzję opracowałem na podstawie informacji otrzymanej w piśmie Zastępcy Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Wrocławskiej nr W9/PW/483/2022 z dnia 23 czerwca br. o powołaniu mnie, na podstawie uchwały Rady Dyscypliny, na recenzenta komisji w przewodzie doktorskim mgr inż. Macieja Cholewińskiego.

2. Ogólna charakterystyka pracy

Recenzowana rozprawa została wykonana na Wydziale Mechaniczno-Energetycznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Wiesława Rybaka oraz dr hab. inż. Wojciecha Moronia, prof. PWr. ze wsparciem projektu systemowego pn. „GRANT PLUS” (Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Priorytet VIII Regionalne Kadry Gospodarki, Działanie 8.2 Transfer Wiedzy, Poddziałania 8.2.2 Regionalne Strategie Innowacji) oraz w ramach środków statutowych na rozwój młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich na Wydziale Mechaniczno-Energetycznym Politechniki Wrocławskiej w latach 2016-2019.

Rozprawa dotyczy istotnego zagadnienia kontroli emisji rtęci z energetycznego spalania węgla (z uwzględnieniem współspalania biomasy) w świetle gwałtownie zmieniających się uwarunkowań, tj. w perspektywie przyspieszającego procesu odchodzenia od spalania stałych paliw kopalnych na rzecz paliw alternatywnych, przy zaostrzających się regulacjach prawnych dotyczących limitów emisji tego pierwiastka.

W wyniku przeprowadzonego przeglądu literatury oraz stwierdzenia braków w wiedzy Doktorant założył sobie ambitny cel poznania specyfiki przemian rtęci w czasie spalania pyłu węglowego, tj. specjacji pierwiastka do postaci o różnym stopniu utlenienia, a więc i o różnym potencjale wychwytu, z uwzględnieniem wpływu rodzaju spalanego paliwa oraz parametrów procesu spalania.

Następnie na tej podstawie Doktorant zakłada opracowanie narzędzi laboratoryjnych i obliczeniowych do oceny poziomów emisji oraz stosowalności wybranych metod pierwotnych.

Uważam za słuszne, iż Doktorant bazując na przeprowadzonym przeglądzie literaturowym z zakresu tematyki pracy doktorskiej wybrał do rozwiązania te zagadnienia (braki w wiedzy), które ze względu na swój aspekt praktyczny uwzględniają możliwości wdrożenia przemysłowego, w tym w formie niskokosztowych metod pierwotnych.

Wybór tematyki rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Macieja Cholewińskiego uznaję za trafny, ambitny i aktualny. Wypełnia ona lukę w wiedzy o aspekty związane z modelowaniem emisji rtęci z zakładów wytwórczych oraz poszerza wiedzę na temat specjacji rtęci.

W rozprawie Autor formułuje następujące tezy szczegółowe pracy:

1. *„dla każdego z paliw stałych [...] ograniczanie emisji rtęci z procesów spalania w kotłach pyłowych oraz identyfikacja wskaźników emisji powinny być rozpatrywane indywidualnie,*
2. *możliwe jest laboratoryjne przewidywanie stopnia utleniania rtęci w spalinach oraz oszacowanie wskaźników emisji pierwiastka – z uwzględnieniem spodziewanej specjacji rtęci w spalinach kotłowych [...],*
3. *piroliza niskotemperaturowa stanowi skuteczną metodę ograniczania emisji rtęci z bloków węglowych [...],*
4. *generowanie niedopału na popiołach lotnych z kotłów pyłowych sprzyja adsorpcji rtęci na ich powierzchni, a same niespalone drobiny węgla, ekstrahowane z popiołów lotnych, posiadają potencjał do wykorzystania jako substrat w produkcji adsorbentów metalu ciężkiego [...] należy jednak zadbać niezależnie o odpowiedni przemiał paliwa [...],*
5. *optymalizacja procesu spalania pyłu węglowego z punktu widzenia emisji rtęci wynika z różnic w uzyskiwanych stężeniach poszczególnych składników spalin kotłowych, wpływających m.in. na specjację rtęci, stąd też powinna być uznana za jedną z istotniejszych metod pierwotnych ograniczania emisji rtęci [...].”*

Tezy te należy uznać za ambitne, ale i ryzykowne szczególnie wtedy gdy sformułowane są w sposób nie pokrywający się z informacjami zawartymi w rozdziałach 3. „Zachowanie się rtęci w czasie spalania paliw” i 4. „Podsumowanie przeglądu literaturowego”. Teza 2 zakłada, że możliwe jest przewidywanie specjacji rtęci, podczas gdy w przeglądzie stwierdza się, że specjacja rtęci jest zagadnieniem na tyle skomplikowanym iż z tego tytułu brak jest zwalidowanych modeli zachowania paliw ze względu na formy występowania związków rtęci podczas jego spalania. Z kolei Teza 4 traktuje o niedopale jako sposobie na sorpcję Hg na popiołach, co jest wiedzą powszechną, podczas gdy w przeglądzie stwierdza się, że „Brak jednoznacznej opinii na temat dominujących czynników w przypadku sorpcji par rtęci na popiołach lotnych stanowi nadal obiekt dyskusji, skłaniając do podejmowania analiz na specyfiką popiołów rzeczywistych oraz weryfikacji stawianych tez”.

Szczęśliwie właśnie to zagadnienie Doktorant próbuje zgłębić, choć w rozprawie również pojawiają się sprzeczne informacje na ten temat. Na przykład na stronie 54 stwierdza się, wbrew pozostałym informacjom, iż „*zawartość niespalonego węgla w popiele lotnym – im niższa, tym korzystniejsze warunki adsorpcji i heterogenicznego utleniania Hg⁰*”. Autor podejmuje więc tematy badawcze, które inne ośrodki zasadniczo pozostawiły jako nierozwiązane ze względu na skomplikowany chemizm przemian związków rtęci.

Teza 3 z kolei, w mojej opinii, jest wystarczająco analizowana w przeglądzie literaturowym i jej badanie w recenzowanej pracy można było potraktować pomocniczo lub też sformułować inaczej.

Tytuł rozprawy dobrze oddaje zawartość pracy.

Manuskrypt rozprawy doktorskiej liczy 194 strony oraz zawiera 166 pozycji literaturowych. Spis literatury jest bardzo szeroki, adekwatny do realizowanych badań i potwierdza wysiłek Doktoranta w należyte przygotowanie się do rozwiązywania postawionych zagadnień.

Manuskrypt został napisany w sposób zwięzły i jasny z podziałem na część literaturową i doświadczalną. Układ pracy jest logiczny i przejrzysty z zastrzeżeniem, że podsumowanie przeglądu literatury kuriozalnie wydzielono jako odrębny rozdział 4., podczas gdy tekst ten powinien znaleźć się na końcu rozdziału poprzedniego i stanowić jego zwięźczenie.

W pracy brak spisu oznaczeń, definicji i skrótów. Praca zawiera 78 rysunków oraz 25 tabel.

3. Szczegółowe omówienie pracy

Ogólnie praca dotyczy rozwiązywania dwóch głównych zagadnień:

- opracowanie nowych procedur laboratoryjnych oraz obliczeniowych dot. przewidywania specjacji rtęci w spalinach kotłowych,
- stworzenie narzędzi (procesowych, technologicznych) do ograniczania emisji rtęci z pyłowych komór spalania.

Cele ogólne Autor osiąga za pomocą realizacji sześciu celów cząstkowych, tj. 1) określenie wpływu rodzaju stosowanego paliwa na specjację Hg, 2) określenie wpływu wybranych parametrów procesowych (m.in. stopnia rozdrobnienia paliwa oraz współczynnika nadmiaru powietrza) na specjację Hg, 3) walidacja wzmiankowanych w literaturze kierunków związanych z ograniczaniem emisji rtęci przy pomocy wybranych metod pierwotnych (dobór paliwa, współspalanie, obróbka termiczna węgla, dobór parametrów procesu spalania), 4) opracowanie wytycznych projektowych, 5) opracowanie narzędzi laboratoryjnych służących ocenie możliwości realizacji przedprocesowego ograniczania emisji rtęci oraz przewidywaniu poziomów uwolnień pierwiastka, a także 6) symulacja

niskotemperaturowej, powolnej pirolizy paliw stałych w skali bloku węglowego o mocy elektrycznej 200 MW.

W mojej ocenie wybór tych celów nie budzi zastrzeżeń, gdyż został poprzedzony skrupulatną analizą literatury, identyfikacją braków w wiedzy przeprowadzoną w rozdziałach 2 do 5, z zastrzeżeniem uwagi powyżej odnośnie zagadnień obróbki termicznej paliw.

Począwszy od rozdziału 6 zaczyna się zasadnicza, eksperymentalno-obliczeniowa część pracy. Realizując cele cząstkowe Autor poddaje badaniom 6 węgla kamiennych, 5 węgla brunatnych oraz 5 biomas. Słusznie paliwa te starano się zróżnicować ze względu na zawartości chloru i siarki, a więc pierwiastki wpływu na specjację rtęci. Przy tym Autor wystarczająco dokładnie opisuje metodologię analizy fizyko-chemicznej wybranych paliw, tak aby uzyskane pole paliwowe gwarantowało odpowiednie zróżnicowanie ich charakterystycznych parametrów. Niektóre stwierdzenia są przy tym zbędne, np. te o własnoręcznym wykonaniu pewnych oznaczeń (str.67) lub bez większego związku, np. uwagi o zapozieleniu (zanieczyszczeniu) powierzchni ogrzewalnych – str. 73. Rozdział 6 zawiera kilka cennych spostrzeżeń, które jednak nie znalazły się w podrozdziale 6.6 „Wnioski”. I tak z badań Doktoranta wynika, że:

- do ograniczania zawartości rtęci w paliwach, oprócz uszlachetniania paliw związanego z usuwaniem siarki mineralnej, mogą także prowadzić procesy usuwania siarki organicznej, m.in. metody termiczne (np. piroliza niskotemperaturowa),
- wyraźne zróżnicowanie udziałów poszczególnych form występowania rtęci częściowo potwierdza wpływ obecności takich pierwiastków jak chlor i siarka,
- co w konsekwencji daje podstawy do tworzenia mieszanin paliwowych, w szczególności doboru paliw i ich udziałów masowych ze względu na intensywność procesów utleniania rtęci gazowej.

W rozdziale 7 Doktorant przedstawia wyniki 3 rodzajów eksperymentów dotyczących niskotemperaturowej obróbki termicznej paliw: w atmosferze powietrza (w piecu muflowym o masie próbki 1 g), w atmosferze azotu na stanowisku laboratoryjnym będącym rodzajem termowagi w skali makro (tzw. makro-TGA), a także w większej skali na stanowisku pionowego pieca laboratoryjnego. Wymienione trzy eksperymenty charakteryzują się wzrastającym stopniem skomplikowania, ale i rosnącą ilością uzyskanych danych.

W eksperymentach przy użyciu pieca muflowego analizowano zmianę parametrów procesowych, takich jak temperatura, czas obróbki (ale nie szybkość ogrzewania, wbrew stwierdzeniu na str. 101) na zawartość rtęci, udziały masowe C i H oraz ubytek masy próbek. Nie prowadzono ciągłego oznaczania Hg w uwolnionych gazach, co Autor słusznie uznaje za mankament. Autor krytycznie zauważa również, że nadmierna obróbka termiczna paliwa, pomimo korzystnego efektu usunięcia Hg, może skutkować pogorszeniem emisji innych zanieczyszczeń poprzez degradację jego jakości.

Na bazie doświadczeń z powietrzną obróbką termiczną zaplanowano podobne eksperymenty, ale w gazie inertnym, w celu uniknięcia nadmiernego obniżenia kaloryczności obrabianego paliwa. Eksperyment zdecydowano się prowadzić przy użyciu wagi makro-TGA oraz z wykorzystaniem ciągłego pomiaru rtęci w gazie ulotowym. W mojej ocenie najważniejszymi rezultatami poznawczymi tego etapu prac są następujące obserwacje:

- *„...tempo uwalniania się rtęci pozostaje ściśle zależne od rodzaju związków rtęci w strukturze paliwa. Stawia to zasadniczo pochodzenie paliwa i wynikające z niego struktury chemiczne rtęci ponad samą zawartość rtęci w paliwie, która, nawet wysoka, może być łatwo usuwalna np. na drodze spalania strefowego czy też przedprocesowej waloryzacji termicznej stałych surowców energetycznych.”*
- *„...pirolizę beztlenową, pomimo wieloaspektowej specyfiki jeśli chodzi o kwestie związane z szeroko rozumianym ograniczeniem emisji rtęci, uznać można za technikę skuteczną (gwarantującą nawet powyżej 80-90% usuwalności rtęci z paliw stałych) w przypadku większości paliw, a w szczególności w przypadku polskich węgli brunatnych.”*

Następnie Doktorant przechodzi do eksperymentów spalania i emisji rtęci na stanowisku w tzw. „dużej skali laboratoryjnej”, co bez podania osiągniętej mocy stanowiska (lub mocy w paliwie) jest stwierdzeniem dyskusyjnym, chyba że Autor miał na myśli gabaryty stanowiska, tj. rurę reaktora o długości 2,9 m. Niemniej jednak należy stwierdzić, że skala tego eksperymentu okazała się czynnikiem ograniczającym. Z przebiegów stężeń pokazanych na rys. 42-44 wynika, że nie osiągnięto warunków ustalonych, od których można by było przechodzić do kolejnych faz eksperymentu (zmian parametrów procesowych), z których każda kolejna faza byłaby również przetrzymana w warunkach ustalonych. Jest to typowe ograniczenie badań laboratoryjnych prowadzonych w dużej skali, gdzie do zagadnień stricte naukowych dochodzą problemy natury technicznej (przecieki powietrza fałszywego, stabilność podajnika, aglomeracja osadów, itp.). Autor pośrednio przyznaje, że eksperyment ten nie dał oczekiwanego materiału badawczego, gdy stwierdza w podrozdziale 7.4, że popioły lotne do oznaczeń zawartości rtęci pozyskał od partnerów przemysłowych „ze względu na liczne ograniczenia laboratoryjne.”

Rozdział 7 Doktorant kończy analizą wpływu niedopału paliwa na zawartość rtęci w pozostałościach po spalaniu. To ciekawa analiza, z której wynika, że dla spalania pyłowego akumulacja rtęci na popiołach lotnych bardziej zależy od wielkości sorbujących cząstek, a więc od jakości przemiału, niż od powiększonego niedopału (powszechnie uznawanego za prosty i skuteczny sposób sorpcji rtęci).

W rozdziale 8 Doktorant skupia się na opracowaniu narzędzi obliczeniowych pozwalających na szacowanie emisji rtęci. W tym celu tworzy autorskie oprogramowanie oparte na bilansowaniu stechiometrycznym oraz wykorzystuje komercyjne oprogramowanie FactSage oraz Aspen HYSYS. Autor samokrytycznie zauważa, że autorskie oprogramowanie posiada pewne ograniczenia, m.in.

wymaga podania wielkości empirycznych lub mierzonych wprost na obiekcie, a także nie zostało zwalidowane na większej ilości danych obiektowych. Autor nie waha się przy tym polemizować z wnioskami i wynikami uprzednio opublikowanymi w literaturze. Uważam tę postawę za wyraz dojrzałości naukowej Doktoranta. Za wyniki wartościowe poznawczo uważam te, które odnoszą się do tej pracy, a mianowicie Autor uzasadnia rolę zmian stechiometrii spalania, temperatury spalin i współspalania węgla z biomasą na poziom emisji rtęci z bloków energetycznych.

W podsumowaniu rozdziału 8 Doktorant stwierdza, że sprzężone modelowanie (za pomocą kilku kodów) zaproponowanego procesu prażenia niskotemperaturowego węgla może pozwolić na kilkukrotne zmniejszenie stężenia Hg w spalinach przy jednoczesnym niewielkim wzroście emisji CO₂.

W związku z powyższym w mojej opinii cel naukowy pracy został osiągnięty.

4. Uwagi krytyczne

Poniżej przedstawiam pytania i uwagi krytyczne do pracy.

Uwagi o charakterze edycyjnym i językowym:

- a. Autor nie ustrzegł się nieścisłości w nazewnictwie, jednostkach lub też stosuje je niekonsekwentnie, zdarzają się również błędy gramatyczne, np.
 - i. str.18 – kg/TJ lub g/TJ, stosowane zamiennie do tych samych emisji
 - ii. str.22 i str.57 - m³_{ref} to m³_n
 - iii. str.69 - kontrolowany, zamiast kontrowany
 - iv. str. 118 – zbędne są akapity tłumaczące skąd Autor ma doświadczenie w użytkowaniu stanowiska pieca; brak również dostępu do wewnętrznych raportów Politechniki Wrocławskiej
 - v. str. 120 – Nm³ to poprawnie m³_n
 - vi. str. 122 – podjął, zamiast podał
 - vii. str. 131 – koksach, zamiast koskach
 - viii. str.133 – 0,8+ ?
- b. Piroliza niskotemperaturowa w powietrzu to raczej obróbka termiczna paliwa.
- c. Zauważa się brak tlenowych warunków odniesienia w podawanych emisjach różnych związków, za wyjątkiem Rys.58. Czy zawsze przeliczano mierzone lub obliczane stężenia na poziom 6% O₂?

Uwagi o charakterze merytorycznym:

- d. Na stronie 54 pracy stwierdza się, że „*Generowany niedopał, ze względu na korzystny wpływ materii węglowej na utlenianie i sorpcję par rtęci, stanowi może jeden z nośników metalu ciężkiego w spalinach kotłowych, a tym samym także intensyfikować wiązanie je formy gazowej*”. A następnie na stronie 55 „*Brak jednoznacznej opinii na temat dominujących czynników w przypadku sorpcji par rtęci na popiołach lotnych stanowi nadal obiekt dyskusji...*” Autor poświęca zagadnieniu sporo uwagi, stwierdza dominującą rolę jakości przemiału względem niedopału, ale nie zagłębia się w istotę mechanizmu sorpcji, czy jest to sorpcja fizyczna, chemiczna? To zagadnienie mogło być zresztą mocną tezą pracy.
- e. Na stronie 68 stwierdza się, że nie analizowano rozkładu ziarnowego „surowców” (karbonizatu, paliwa wsadowego?) dla niskotemperaturowej, powietrznej obróbki termicznej paliw. Czy nie było to pewnym zaniedbaniem w świetle tematyki badań (technologia spalania w pyłe) oraz późniejszych wyników dotyczących wpływu niedopału na wiązanie rtęci?
- f. Czy rzeczywiście ogrzewanie paliwa w piecu muflowym właściwie symuluje ogrzewanie pyłu węglowego w komorze spalania, jak to się sugeruje na str. 95?
- g. Na str. 114 Autor stwierdza, że duża skala laboratoryjna nie pozwoliła na precyzyjne analizy i oznaczenia, wykonuje jednak zaledwie jeden test, przekreślając użyteczność ww. badań, a mimo to wyniki te prezentuje. Czy podejmowano kolejne testy w tej skali?
- h. Czy wyniki zamieszczone w Tabeli 21 interpretuje się właściwie stwierdzając, że „*Wraz ze wzrostem wielkości ziaren popiołu malała strata prażenia – mniejsze ziarna cechowały się lepszym wypaleniem*”?
- i. Bardzo wątpliwe jest stwierdzenie na str. 152, iż „*Zbudowany kod obliczeniowy pozwolił także na wstępną walidację uprzednio wykonanych oznaczeń z wykorzystaniem pieca opadowego (rozdział 7.3).*” To raczej model walidowany jest pomiarem, a nie odwrotnie.
- j. W spisie literatury Autor przywołuje wiele publikacji swojego autorstwa, jednak publikowanych w przeciętnych czasopismach. Co stało na przeszkodzie aby publikować w renomowanych czasopismach o wysokim wpływie?

5. Wniosek końcowy

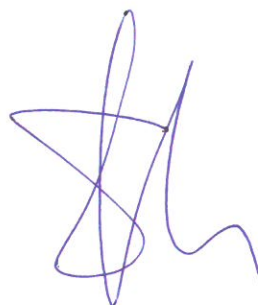
O znaczeniu pracy świadczy przede wszystkim aktualność tematyki, sposób realizacji badań, z wyjątkiem badań w tzw. dużej skali laboratoryjnej oraz osiągnięte, wartościowe poznawczo wyniki.

Praca charakteryzuje się sporym ładunkiem naukowym, a także dużą wartością aplikacyjną. Autor zasadniczo poprawnie i przekonująco przedstawia uzyskane wyniki, a także weryfikuje zakładane cele badawcze.

W podsumowaniu mogę stwierdzić, że uzyskane przez mgr inż. Macieja Cholewińskiego wyniki stanowią wartościowe rozwiązanie oryginalnego problemu badawczego w dyscyplinie naukowej inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

Doktorant wykazał się wystarczającą wiedzą oraz umiejętnościami samodzielnego prowadzenia pracy badawczej na wysokim poziomie, krytycznej analizy wyników oraz formułowania rzetelnych wniosków.

Oceniając pozytywnie recenzowaną pracę stwierdzam, że spełnia ona wszelkie wymagania obecnych przepisów w tym zakresie i wnoszę do Wysokiej Rady o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pana mgr inż. Wojciecha Cholewińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, consisting of several overlapping loops and a trailing flourish.