

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra inż. Łukasza Świątka

*„Katalityczna redukcja tlenku azotu z konwersji energetycznej biomasy”*

### 1. Podstawa realizacji recenzji

Niniejszą recenzję opracowałem na podstawie pisma Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej nr W3/4020-32/2017 z dnia 26 października br. informującego o powołaniu mnie, na podstawie uchwały Rady Wydziału z dnia 25 października br., na recenzenta rozprawy doktorskiej mgra inż. Łukasza Świątka.

### 2. Ogólna charakterystyka pracy

Recenzowana rozprawa została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w Zakładzie Chemii i Technologii Paliw pod kierunkiem dr hab. inż. Marka Kułażyńskiego. Promotorem pomocniczym był dr inż. Robert Wejkowski.

Rozprawa dotyczy istotnego zagadnienia ograniczania emisji tlenków azotu z kotła grzewczego małej mocy zasilanego biomasą. Wybór przedmiotu badań jest zasadny, gdyż w kotłach małej mocy powszechnie spala się różne rodzaje biomasy i węgla, przy czym dla takich kotłów uwidocznił się brak dojrzałych rozwiązań technologicznych skutecznie obniżających emisję NO<sub>x</sub>.

Takie rozwiązania istnieją natomiast w dużej energetyce zawodowej, gdzie sprawdziły się zarówno ze względów technologicznych (duże komory spalania ułatwiające implementację metod pierwotnych, stosunkowo przewidywalna lokalizacja okna temperaturowego metody SNCR, dostępność kanałów spalin do zabudowy katalizatorów w metodzie SCR), jak i kosztowych (relatywnie niski udział nakładów inwestycyjnych na instalacje DeNO<sub>x</sub> w całości inwestycji). Ze względu na zaostrzające się regulacje prawne dotyczące emisji ze źródeł średniej i niskiej mocy metody te, nie bez trudności, coraz częściej próbuje się adaptować w energetyce przemysłowej i komunalnej. Trudności te wydają się być jeszcze bardziej widoczne dla przydomowych palenisk bardzo małej mocy.

W związku z powyższym uważam za słuszne, iż Doktorant bazując na dostępnej wiedzy literaturowej z zakresu przemysłowych metod redukcji tlenków azotu z kotłów energetycznych, wybrał metodę selektywnej katalitycznej redukcji amoniakiem, jako najwydajniejszą metodę ograniczenia emisji

tlenków azotu i możliwą do zastosowania w kotle małej mocy. Wybór tematyki rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Łukasza Świątka należy uznać za trafny, ambitny i bardzo aktualny. Tematyka pracy związana jest ze światowymi trendami redukcji zanieczyszczeń wpływających na degradację środowiska. Wypełnia ona lukę w zakresie redukcji zanieczyszczeń w energetyce rozproszonej opartej o źródła małej mocy opalane biomasą. Zakres pracy wpisuje się w aktualny kierunek badań związany z oczyszczaniem spalin z procesów pozyskiwania energii.

W rozprawie Autor skupia się nad praktycznymi aspektami zastosowania katalizatorów w kotłach małej mocy formułując następujące cele szczegółowe pracy:

1. budowa stanowiska laboratoryjnego do badania aktywności katalizatorów, preparatyka katalizatorów oraz określenie aktywności spreparowanych katalizatorów i porównanie wyników z wynikami aktywności katalizatorów komercyjnych stosowanych w energetyce zawodowej,
2. obliczenia CFD, określenie rozkładu temperatury wewnątrz komory paleniskowej kotła oraz stopnia redukcji NO z wykorzystaniem amoniaku bez udziału katalizatora,
3. budowa stanowiska kotłowego wraz z osprzętem do pomiaru rozkładu temperatury wewnątrz komory paleniskowej kotła, doświadczalne potwierdzenie rozkładu temperatury w możliwych miejscach lokalizacji katalizatora,
4. wykorzystanie materiału stosowanego do wytwarzania deflektorów komercyjnych kotłów grzewczych w preparatyce katalizatorów do kotła biomasowego oraz zbadanie efektywności w redukcji tlenu azotu w warunkach pracy kotła.

Zastrzeżenia budzi cel nr 2 w powiązaniu z celem nr 3. Zwykle pomiar stosuje się do stworzenia i kalibracji modelu, a nie wynikami modelowania potwierdza rzeczywistość. Rozumiem, że model służył do analizy i wyboru potencjalnych lokalizacji katalizatora. Szkoda również, że Autor nie pokusił się o sformułowanie zwyczajowych tez pracy (założeń), które następnie podlegałyby udowodnieniu, np. odnośnie przewagi konkretnego katalizatora w stosunku do innych dla specyficznych warunków procesowych w kanałach kotła.

Tytuł rozprawy dobrze oddaje zawartość pracy.

Manuskrypt rozprawy doktorskiej liczy 159 stron. Manuskrypt został napisany w sposób zwięzły i jasny z podziałem na część literaturową i doświadczalną. Układ pracy jest logiczny i przejrzysty z zastrzeżeniem, że zbyt długi i monotony podrozdział 5.1.8 (od str. 86 do str. 128) należałoby przeredagować i podzielić na mniejsze fragmenty lub też stworzyć syntezę otrzymanych wyników w postaci rysunków zbiorczych, zamiast zamieszczać 70 odrębnych wykresów.

W pracy nie przedstawiono spisu oznaczeń.

Spis literatury jest bardzo szeroki, adekwatny i potwierdza wysiłek Doktoranta w przygotowanie się do realizacji pracy.

### 3. Szczegółowe omówienie pracy

Praca dotyczy ograniczania emisji tlenu azotu z kotła grzewczego małej mocy zasilanego biomasą. Autor określił optymalną lokalizację do zastosowania katalizatora wewnątrz komory paleniskowej wykorzystywanego w badaniach kotła EG-PELLET. W skali laboratoryjnej Doktorant spreparował katalizatory miedziowe i platynowe wykorzystując dwa nośniki glinokrzemianowe. Określił aktywność otrzymanych katalizatorów w redukcji tlenu azotu (II) amoniakiem. Odnosił wyniki aktywności uzyskanych materiałów katalitycznych do aktywności katalizatorów przemysłowych badanych jako materiały odniesienia. Wykorzystując numeryczną dynamikę płynów obliczył stężenie tlenu azotu (II) w komorze spalania oraz określił stopień redukcji tlenu azotu (II) amoniakiem bez stosowania katalizatora. Zastosował katalizatory: miedziowy, platynowy i wanadowy w komorze paleniskowej kotła oraz określił ich wpływ na zmiany stężenia tlenu azotu (II) w spalinach. Określił ponadto wpływ wprowadzania amoniaku do komory kotła na zmianę stężenia tlenu azotu (II) w spalinach.

W części literaturowej (rozdział II) Autor przedstawił wprowadzenie oraz zamieścił informacje związane z tematem pracy. W tej części, składającej się z 5 podrozdziałów, Doktorant omawia m.in. surowce energetyczne i metody ich energetycznej konwersji, charakteryzuje tlenki azotu, metody ich powstawania i unieszkodliwiania, charakteryzuje katalizatory ze szczególnym naciskiem na katalizatory wykorzystywane do redukcji tlenków azotu oraz krótko charakteryzuje kotły małej mocy oraz metody numeryczne wykorzystywane do obliczeń przebiegu procesu spalania oraz unieszkodliwiania powstających tlenków azotu. Ten fragment rozprawy sprawia bardzo korzystne wrażenie, stanowiąc świadectwo bardzo dobrego opanowania materiału teoretycznego przez Autora i odpowiedniego przygotowania do badań eksperymentalnych.

Po części literaturowej Doktorant przedstawił rozdział III dotyczący celu i zakresu pracy. Cel główny oraz szereg celów szczegółowych zostało sformułowanych precyzyjnie, z zastrzeżeniem jw. nt. ich kolejności. Nie doszukałem się w tym rozdziale opisu tezy pracy. Zostały one niejako uwzględnione i udowodnione poprzez wyniki uzyskane w części eksperymentalnej (rozdział IV).

Bardzo duże wrażenie robi zakres podjętych przez Doktoranta badań doświadczalnych opisanych w rozdziale IV - części eksperymentalnej pracy, która została podzielona na 5 podrozdziałów.

Podrozdział IV.2 dotyczył realizacji badań laboratoryjnych i zawierał opis metodyki ich prowadzenia oraz opis metod analitycznych, a także przyjętych procedur badawczych. Doktorant zbudował laboratoryjne stanowisko badawcze, które pozwoliło na pełną realizację przyjętego zakresu badań.

Podrozdział IV.3 dotyczy opisu stosowanych w pracy metod numerycznych a w szczególności przyjętych założeń dotyczących modelu obiektu.

Podrozdział IV.4 dotyczy badań opracowanych katalizatorów, które zastosowano w układzie rzeczywistym kotła EG-PELLET zasilanego biomasą. Bazując na kotle EG-PELLET doktorant zbudował stanowisko badawcze umożliwiając realizację założonego zakresu badań. Doktorant opisuje metodykę prowadzenia badań oraz opis metod analitycznych, a także przyjętych procedur badawczych. Zakres i układ tej części pracy doktorskiej nie budzą zastrzeżeń, a poruszane zagadnienia opisane są jasno i rzeczowo. Doktorant poprawnie zaprojektował i prawidłowo przeprowadził eksperyment, z zastrzeżeniem sposobu podawania amoniaku o czym w dalszej części recenzji. Poprawnie przeanalizował uzyskane wyniki badań, wyciągając z nich odpowiednie wnioski.

Kolejnym i najważniejszym podrozdziałem w części eksperymentalnej pracy jest omówienie wyników badań wraz z dyskusją – podrozdział IV.5. Doktorant określił wpływ stężenia miedzi oraz cząstek platyny na stopień redukcji tlenku azotu amoniakiem. Badania były realizowane przy użyciu dwóch nośników. Autor zastosował czynnik modyfikujący właściwości powierzchniowe na etapie preparacji katalizatora. Opis badań został przedstawiony w sposób bardzo przejrzysty i czytelny. Jako układ odniesienia w tej części pracy Doktorant słusznie przyjął komercyjne katalizatory SCR, dla których określił konwersję tlenku azotu na poziomie 80 do 98 % w temperaturze 500°C.

Natomiast konwersje tlenku azotu na spreparowanym katalizatorze miedziowym zawierającym do 1 % miedzi wynosiły do 72 % w temperaturze 300°C zaś dla katalizatora platynowego zawierającego mikrocząstki platyny (o stężeniu 35, 70 ppm platyny) wynosiły do 70 % w temperaturze 240°C. Nowością jest zastosowanie do preparacji katalizatora mikrocząstek platyny.

W części pracy związanej z modelowaniem Autor określił przy użyciu metod numerycznych rozkład temperatury wewnątrz komory spalania kotła EG-PELLET. Dokonał optymalizacji lokalizacji katalizatora w komorze paleniskowej kotła oraz określił stopień redukcji tlenku azotu zgodnie z przyjętym modelem selektywnej niekatalitycznej redukcji przy użyciu amoniaku. Uzyskane wyniki potwierdzają redukcję tlenku azotu z poziomu 112 do 97 ppm.

W części związanej z badaniami fizycznymi katalizatorów przy zastosowaniu kotła małej mocy Doktorant stosował katalizatory: wanadowy, miedziowy oraz platynowe o różnym sposobie preparatyki. Bardzo interesujące są wyniki emisji tlenku azotu przy zastosowaniu różnych paliw biomasowych do zasilania kotła takich jak: pelet Olimp (biomasa drzewna), pelet kukurydzy oraz pelet za słomy.

Najbardziej aktywnym był katalizator zawierający mikrocząstki platyny w ilości 1,6 grama na 1 m<sup>2</sup> deflektora. Następową redukcja tlenku azotu z 383 do 128 ppm. (67 %). Zastosowanie amoniaku pozwoliło na uzyskanie redukcji tlenku azotu na poziomie 88 %.

Końcowa część pracy to wnioski oraz wykaz cytowanej literatury. Autor pracy powołuje się na 183 pozycje literaturowe, w większości artykuły z anglojęzycznych czasopism opublikowanych w ostatnich latach.

#### 4. Szczegółowe uwagi krytyczne

Poniżej przedstawiam pytania i uwagi krytyczne do pracy.

Uwagi o charakterze edycyjnym i językowym:

- a. Autor nie ustrzegł się drobnych nieścisłości w nazewnictwie, szczególnie w mniej mu znanej terminologii używanej w energetyce lub w modelowaniu, np.
  - i. porcjowanie tlenu to zwykle stopniowanie powietrza
  - ii. stężenie węgla w popiele to zawartość części palnych
  - iii. turbulator to raczej turbulizator
  - iv. zwykle nie tłumaczy się na j.polski pojęcia Eddy Dissipation Concept, a jeżeli już, to nie jest to model Eddiego, ale raczej Model Rozproszenia Wiru.
- b. Zauważa się błędy w odniesieniach do pozycji literatury. Zamiennie cytuje się pozycje za pomocą nawiasów kwadratowych [x] lub nazwisk autorów (np. str 39), co utrudnia odnalezienie konkretnej pozycji.
- c. W rozdziale V. Wnioski – czwarty podpunkt napisany jest w sposób niejasny.

Uwagi o charakterze merytorycznym:

- d. Wątpliwa jest przydatność modelu CFD, którym weryfikuje się późniejsze pomiary na obiekcie rzeczywistym. Zakładam, że nie taka był intencja Autora i model służył głównie do analizy potencjalnych i nie znanych wcześniej miejsc ulokowania katalizatora.
- e. Na stronie 62 Autor opisuje sposób podawani amoniaku do komory paleniskowej za pomocą zaślepionej rurki owierconej jednakowymi otworami o średnicy 2,5 mm w równych odległościach co 50 mm. Taki układ nie gwarantuje odpowiednio wyrównanej dystrybucji reagenta wzdłuż swojej długości.
- f. Wyżej wskazany układ dystrybucji nie jest w żaden sposób modelowany w CFD, co dziwi, gdyż za pomocą modelowania można było zoptymalizować wtrysk reagenta.
- g. Uwaga na str. 143, że zmiana zawartości Pt na powierzchni katalizatora skutkowałą drastyczną zmianą składu spalin jest nie tylko dyskusyjna, ale i nie poparta żadną informacją w pracy.
- h. Odwzorowanie spalania w kotle retortowym za pomocą modelowania numerycznego jest trudne ze względu na relatywnie krótki czas pracy kotła w stanie ustalonym. Praca kotła retortowego dzieli się na okresy pracy quasi stałej - ustalonej (maks. kilka min, gdzie jednak

dochodzi do wypalenia porcji paliwa) oraz nieustalonej - kilka lub kilkadziesiąt sekund) w której podawane jest paliwo. W pracy odwzorowano system spalania w kotle retortowym w sposób uproszczony, polegający na pokazaniu spalania jako spalanie punktowe u wlotów powietrza. W rzeczywistości spalanie odbywa się na całej powierzchni palnika na usypanej warstwie paliwa.

- i. Uproszczenie przyjęte przez Doktoranta doprowadziło do powstania miejscowych przekroczeń temperatury maksymalnej, co zresztą zostało zauważone przez Autora. Nie wpłynęło to jednak w znaczący sposób na poziom temperatury wylotowej z komory paleniskowej, gdyż udało się zachować realne wartości zgodne z fizyką zjawiska. Można jednak zauważyć, że tak wysokie temperatury uzyskane w jądrze płomienia skutkowałyby przekroczeniem temperatur charakterystycznych dla popiołu zawartego w paliwie i chociaż jest go w spalanej biomasie mało doprowadziłoby to do powstania zjawiska spiekania.

## 5. Wniosek końcowy

O znaczeniu pracy świadczy przede wszystkim aktualność tematyki, sposób realizacji badań oraz osiągnięte, wartościowe poznawczo wyniki.

Praca charakteryzuje się sporym ładunkiem naukowym, a także dużą potencjalną wartością aplikacyjną. Autor poprawnie i przekonująco przedstawia uzyskane wyniki a także weryfikuje zakładane cele badawcze. Świadczy to o dużej samodzielności naukowej i badawczej Autora a także o jego dużej pracowitości i rzetelności badawczej.

W podsumowaniu mogę stwierdzić, że uzyskane przez pana mgr inż. Łukasza Świątkę wyniki prac stanowią oryginalne i wartościowe rozwiązanie trudnego problemu badawczego. Doktorant wykazał umiejętność prowadzenia pracy badawczej na wysokim poziomie. Potrafi dokonać krytycznej analizy wyników a na ich podstawie sformułować rzetelne wnioski.

Oceniając pozytywnie recenzowaną pracę i stwierdzam, że spełnia ona wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim i określone w artykule 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003, nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Wnoszę zatem do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie pracy, dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony oraz wnioskuję o wyróżnienie pracy.

