



Gliwice 7 września 2014

## Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Ewy Marek

### Dynamika procesu spalania pojedynczych ziaren węglowych w atmosferze wzbogaconej w tlen

#### 1. Tematyka pracy

Tendencje w unijnych regulacjach prawnych jednoznacznie zacierają do wymuszenia zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych. W praktyce oznacza to redukcję emisji do atmosfery powstającego przy spalaniu paliw kopalnych dwutlenku węgla. Polski sektor energetyczny, zdominowany przez jednostki węglowe, musi w najbliższym czasie zmierzyć się z tym problemem.

Spośród kilku dostępnych technologii, spalanie tlenowe w mieszaninie tlenu z zawracanymi spalinami, połączone ze składowaniem wyprodukowanego dwutlenku węgla, jest uznawane za jedną z najbardziej obiecujących opcji. Badania przeprowadzone na kilku działających w świecie pilotowych instalacji realizujących proces oxy-spalania, nie dostarczyły jeszcze odpowiedzi na wiele podstawowych pytań dotyczących procesu spalania prowadzonego w atmosferze tlenu i dwutlenku węgla z ewentualną domieszką pary wodnej. W szczególności, brak w literaturze jednoznacznych informacji na temat kinetyki odgazowania i spalania cząstek węgla w warunkach spalania tlenowego.

Rozprawa podejmuje ten istotny z punktu teoretycznego i praktycznego temat. Ze względu na stosowane rozmiary cząstek i aerodynamikę, uzyskane równania kinetyczne nie mogą być bezpośrednio zastosowane w symulacjach kotłów przemysłowych. Jednak wnioski jakościowe wypływające z przeprowadzonych badań, ujawniają ważne różnice między procesami spalania powietrznego i tlenowego. Wytycza to kierunek dalszych badań oraz prowadzi do ważnych praktycznych wskazówek dotyczących sposobu recyrkulacji spalin i prowadzenia procesu oxy-spalania.

Podjęte badania dotyczą trudnych, wieloaspektowych problemów fizykochemicznych, nie do końca zbadanych przez współczesną naukę. Rozwiązanie postawionego zadania wymaga użycia nowoczesnych narzędzi badawczych, zarówno eksperymentalnych jak i numerycznych. Uzyskane wyniki mogą być wykorzystane w praktyce inżynierskiej. Temat dysertacji należy więc uznać za właściwie wybrany.

#### 2. Walory naukowe pracy

Za największe osiągnięcie pracy uważam opracowanie i przeprowadzenie serii eksperymentów pozwalających ocenić wpływ zastąpienia azotu dwutlenkiem węgla i parą wodną, na szybkość odgazowania i spalania reszty koksowej. Eksperymenty te przeprowadzono na wykonanym przez Doktorantkę stanowisku badawczym. Wyniki pomiarów posłużyły do uzyskania niektórych stałych kinetycznych równań spalania cząstki

węgla. Oryginalnym pomysłem autorki jest wyznaczenie tych stałych przez dopasowanie wyników symulacji CFD procesu spalania pojedynczej cząstki, do charakterystycznych temperatur zmierzonych podczas spalania. Metodę tę można zastosować do badań w konfiguracjach bardziej zbliżonych do występujących w kotłach przemysłowych tj. mniejszych rozmiarów ziaren oraz większej szybkości nagrzewania. Wynikami tych działań są istotne dla praktyki obserwacje:

- Obecność pary wodnej przyspiesza proces spalania tlenowego co jest korzystniejsze niż, lansowany przez niektóre zespoły badawcze pogląd, że spaliny w procesie oxy-spalania powinny przed recyrkulacją być osuszone. Zawracanie do komory spalania mokrych spalin zmniejsza koszt instalacji. Ponadto, obecność pary wodnej przybliża proces spalania tlenowego, do spalania powietrznego. Może to mieć duże praktyczne znaczenie w przypadku przystosowywania istniejących jednostek do spalania tlenowego, redukuje bowiem zakres koniecznych zmian konstrukcyjnych oraz umożliwia elastyczną, przemienną eksploatację kotłów w trybie spalania tlenowego i powietrznego (FlexiBurn).
- Wpływ CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O na proces spalania zależy od stopnia metamorfizmu węgla. Węgle o dużym stopniu metamorfizmu i węgiel brunatny silniej reagują na obecność trójatomowych produktów spalania.
- Zwiększenie koncentracji tlenu w utleniaczu zwiększa temperaturę płonącego koksiku i przyspiesza procesy spalania.

Ponadto, za osiągnięcia naukowe pracy uważam:

- Eksperymentalne i obliczeniowe wykazanie znaczącego wpływu suchego i mokrego zgazowania węgla w atmosferach spalania tlenowego na przebieg procesu spalania ziarna
- Rozwiązanie problemu odwrotnego polegającego na wyznaczaniu niektórych stałych kinetycznych, przez dopasowanie symulowanego przebiegu temperatury do wyników pomiaru temperatury cząstki. Użyty podczas tych badań wielowymiarowy model numeryczny, został stworzony przez Doktorantkę w pakiecie ANSYS FLUENT rozszerzony przez zastosowanie funkcji użytkownika.

### **3. Zastosowany aparat badawczy**

Kandydatka wykazała się znajomością złożonych procesów zachodzących podczas spalania obejmujących m.in. kinetykę chemiczną, termodynamikę, mechanikę płynów, a także technik symulacyjnych i eksperymentalnych stosowanych przy badaniu spalania cząstek węgla.

Autorka w sposób dojrzały dokonała przeglądu aktualnego stanu badań, dokonując nie tylko ich klasyfikacji ale także syntezując informacje zawarte w literaturze. Nie stroniła przy tym od krytycyzmu i prezentacji własnych poglądów na tematy poruszone w piśmiennictwie. Niestety, kandydatka pominęła milczeniem prace o spalaniu pojedynczego ziarna realizowane przez zespół dr inż. Moniki Kossowskiej-Golachowskiej z Politechniki Częstochowskiej w ramach projektu strategicznego, finansującego częściowo badania zawarte w recenzowanej dysertacji. W załączniku podaję cztery publikacje na temat spalania pojedynczego ziarna autorstwa dr inż. Kosowskiej Golachowskiej.

Kandydatka zaproponowała właściwy program badań obejmujący cztery typy węgla o znacznie różniących się własnościach, co pozwoliło stworzyć właściwy plan eksperymentów pozwalający zbadać wrażliwość procesu spalania na właściwości węgla i skład utleniacza.

#### **Eksperymenty**

Autorka wykazała się bardzo dobrą znajomością współczesnych technik pomiarowych i umiejętnością prowadzenia analizy niepewności pomiarów. Większość eksperymentów,

skupiających się na pomiarze charakterystycznych temperatur pojawiających się w procesie spalania węgla oraz rozmiarów płomienia, przeprowadziła na stworzonym przez siebie stanowisku do badań spalania pojedynczej cząstki. Autorka wykorzystywała także technikę termogravimetryczną (TGA) do badań ubytku masy. W swoich badaniach użyła klasycznych technik pomiaru temperatury za pomocą termopar i nowoczesnych metod rejestracji obrazu, przy pomocy szybkiej kamery cyfrowej. Obraz ten analizowany był automatycznie przy użyciu komercyjnego kodu Tema Motion.

### **Symulacje**

Doktorantka opanowała metody symulacji przepływów nieściśliwych w środowisku reagującym chemicznie, zastosowała przy tym kod komercyjny ANSYS-FLUENT wykorzystując do opisu zjawisk spalania mechanizm funkcji zdefiniowanych przez użytkownika (UDF).

Zjawiska spalania w fazie odgazowania modelowała natomiast przy użyciu kodu o otwartym dostępie CANTERA, zastępując produkty odgazowania metanem i opisując mechanizm spalania przy użyciu schematu GRI-3.

## **4. Układ pracy, przejrzystość, jasność argumentacji.**

Praca zawiera wiele wątków, wymaga obszernego opisu zjawisk i modeli cząstkowych, eksperymentów numerycznych oraz odniesienia do pomiarów. Pisanie takiej rozprawy stawia przed jej Autorem szczególnie trudne wyzwanie. Autorka bardzo dobrze wywiązała się z tego zadania, tworząc zwięzłą pracę o przejrzystym i logicznym układzie. Zwraca uwagę bardzo staranny dobór materiału ilustracyjnego oraz profesjonalna typografia, uzyskana dzięki użyciu procesora tekstu LaTeX.

Redakcja pracy jest staranna. Autorka w sposób zrozumiały formułuje myśli, unikając wielosłownia i zbyt długich zdań. Praca wyróżnia się bardzo niewielką liczbą niezręcznych stylistycznie sformułowań oraz nielicznymi błędami w interpunkcji i pisowni.

Dysertacja zawiera kompletny wykaz oznaczeń, co w tak długich dokumentach powinno być standardem.

## **5. Uwagi krytyczne i dyskusyjne**

### **Uwagi ogólne**

- Badania TGA są słabo powiązane z resztą pracy. Równania kinetyki uzyskane w tym etapie nie są użyte w symulacjach. Jaki był cel wyznaczenia równania kinetycznego dla eksperymentów TGA? Uzyskane w nich parametry kinetyczne (energia aktywacji, czynnik przedeksponencjalny i pozorny rząd reakcji) były inne, niż zastosowane w symulacjach CFD.
- Str 113 oraz odpowiednie fragmenty streszczenia: Nieściśle jest twierdzenie, *Parametry fizykochemiczne takie jak ciepło właściwe, czy przewodność cieplna miały drugorzędne znaczenie dla zróżnicowania temperatury spalania pozostałości koksowej.* W rzeczywistości, parametry te mają znaczący wpływ na wspomnianą temperaturę, bowiem zwiększona pojemność cieplna gazów trójatomowych, skutkuje dostrzegalnym obniżeniem temperatury. W pracy zbadano natomiast wpływ **dokładności** (metody) wyznaczenia tych właściwości na temperaturę.
- O ile opis badań eksperymentalnych jest wyczerpujący, zestaw informacji dotyczących symulacji w programie ANSYS-Fluent jest niekompletny. Brakuje:
  - Definicji warunków brzegowych
  - Studium wrażliwości na gęstość siatki
  - Opisu modelu promieniowania

- Definicji zastosowanego schematu dyskretyzacji (np. *upwind*, QUICK)
- Str 100. W modelu symulacyjnym przyjęto wartości energii aktywacji zaczerpnięte z literatury i obowiązujące dla innego węgla. Mnożnik przedeksponencjalny dobierano tak, aby czasy w których osiągnane były charakterystyczne temperatury, były dobrze odtwarzane. Jakie kryteria dobrego dopasowania przyjęto? Jaki algorytm doboru tych parametrów zastosowano? Dla reakcji [3] cytowana w rozprawie pozycja literaturowa [Hecht i inni 2012] podaje wartość 251kJ/mol a nie jak podano w Tablicy 6.1 255kJ/mol
- Proces spalania produktów odgazowania opisano bardzo dokładnym modelem GRI 3.0, zawierającym ponad 300 reakcji rodnikowych. Jest to niespójne z użytym, bardzo uproszczonym, modelem zastępującym produkty odgazowania metanem
- Wyznaczając stałe kinetyczne procesu spalania i odgazowania przez dopasowanie symulacji do eksperymentów rozwiązano w istocie zadanie odwrotne. Zadania takie charakteryzują się złym uwarunkowaniem, co oznacza dużą wrażliwość wyników na błędy danych wejściowych. Praca nie zawiera analizy wrażliwości np. przyjętych poziomów charakterystycznych temperatur, błędów pomiaru temperatury itp. na otrzymane stałe kinetyczne.

#### Uwagi szczegółowe

- Str. 54, jak uzasadnia się przyjęcie jako temperatury końcowej spalania 1253K?
- Str. 55. Metoda ważonego wygładzania trójkątnego ma kilka wariantów. Którego z nich użyto w pracy?
- Badane procesy charakteryzują się dużą dynamiką. Czy interpretując pomiary brano pod uwagę stałą czasową termopary?
- Str. 65. We wzorze 5.1, brak różniczki czasu
- Str 71. Autorka twierdzi, że *Wyższy udział tlenu przyspiesza kinetykę reakcji spalania, w efekcie czego wzrasta stała szybkości reakcji k*. Tymczasem, zmienia się szybkość reakcji, a nie stała szybkości. Równanie kinetyki użyte do wyprowadzenia wzoru 5.4 zakłada pierwszy rząd reakcji, ale tylko ze względu na ilość paliwa. W tym modelu, stężenie tlenu nie ma wpływu na przebieg reakcji.
- Str. 74. *Jak pokazano na Rysunku 5.2, temperatura ziarna w momencie zapłonu gwałtownie rośnie, co pozwala na dokładne wyznaczenie czasu, jaki upłynął od rozpoczęcia eksperymentu do momentu zapłonu*. Zmierzony przebieg temperatury ziarna w czasie, nie wykazuje gwałtownych zmian w czasie. Przyjęta wartość temperatury zapłonu winna być poprzedzona studiami wrażliwości czasu zapłonu na założoną temperaturę zapłonu.
- Autorka używa niewłaściwej nazwy eksponentyjalny, co oznacza *kiedyś posiadający potencjał*, zamiast eksponencjalny. Nie ustrzegła się także kilku anglicyzmów (np. adresuje – w sensie dotyczy, dedykowane źródła CO<sub>2</sub>).
- Str. 99 *wymiana ciepła i masy była realizowana w sposób iteracyjny (z krokiem 50 ms)*. Czy oznacza to że wewnątrz kroku czasowego stosowano iterację, czy też stosowano schemat jawny?
- Str. 15 i dalsze: zastosowanie opisanej metodyki pomiarów dla mniejszych cząstek nie jest możliwe, ze względu na minimalny rozmiar termopary
- Angielskie streszczenie pracy zawiera wiele błędów. Wszystkie zauważone odstępstwa od normy językowej, także w polskiej części rozprawy przekazałem bezpośrednio Autorce.
- Wiele pozycji bibliografii jest podanych z niekompletnymi danymi.

## 6. Wniosek końcowy

Wymienione uwagi krytyczne nie zmieniają mej wysokiej oceny recenzowanej rozprawy. Dysertacja spełnia ustawowe warunki stawiane pracom doktorskim. Wnioskuje o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony.



Załącznik

1. KOSOWSKA-GOLACHOWSKA M.: Analiza procesu spalania węgla w mieszaninie  $O_2/CO_2$ . *Systems. Journal of Transdisciplinary Systems Science*, **14**, Special Issue, pp.141-148, 2010.
2. KOSOWSKA-GOLACHOWSKA M.: rozdział 2.4. Analiza procesu spalania paliw stałych w atmosferze wzbogaconej tlenem. *Systemy, technologie i urządzenia energetyczne*. Praca zbiorowa pod red. J. Talera. Tom 1, s.245-254. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2010.
3. KOSOWSKA-GOLACHOWSKA M., GAJEWSKI W., KŁOS K.: Spalanie pojedynczych ziaren węgla w atmosferze  $O_2/CO_2$ . *Systems*, **13**, Special Issue 1/2, p.270-277, 2008.
4. PEŁKA P., KOSOWSKA-GOLACHOWSKA M., KŁOS K.: Badania ubytku masy paliw stałych podczas spalania w atmosferze wzbogaconej tlenem. Materiały Międzynarodowej XI Konferencji Kotłowej ICBT 2010, *Prace Naukowe IMiUE Politechniki Śląskiej*, z.25, tom 2, s.402-414, Gliwice, 2010.