

Kraków, 01.08.2014

Prof. dr hab. inż. Wojciech Nowak

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica

Wydział Energetyki i Paliw

Al. A. Mickiewicza 30

30-059 Kraków

Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. Ewy Marek

„Dynamika procesu spalania pojedynczych ziaren węglowych w atmosferze wzbogaconej w tlen”

Wstęp

Recenzje pracy doktorskiej opracowano na podstawie pisma ND/NSR/151/2014 od Naczelnego Dyrektora Głównego Instytutu Górnictwa prof. dr hab. inż. Józefa Dubińskiego z 07.07.2014.

Zasadność tematyki

Projektowanie kotłów zarówno w technologii pyłowej czy fluidalnej w atmosferze tlenowej wymaga znajomości szybkości przebiegu procesów fizyko-chemicznych podczas spalania paliwa. Projektant musi znać odpowiedź na pytania: jak duża ma być komora spalania podczas spalania tlenowego by zakończyć w niej wszelkie reakcje chemiczne ?; jakie warunki pracy w komorze (temperatura, ciśnienie, stopień recyrkulacji tlenu) są konieczne ?; jak ciepło wyzwalane w procesie spalania jest przekazywane do otoczenia? Projektant kotła tlenowego niestety będzie wykorzystywał dane otrzymane jedynie z instalacji laboratoryjnych oraz pilotażowych, bez możliwości ich weryfikacji w dużych blokach energetycznych do spalania w tlenie. Dlatego wiarygodność i dokładność ekstrakcji kinetyki chemicznej z bogatego zbioru danych nabiera szczególnego znaczenia przy projektowaniu kotłów tlenowych. Aby to osiągnąć wszelkie procesy fizyczne należy odseparować od zebranych danych, pozostawiając jedynie informacje o szybkości przebiegu reakcji chemicznych.

Procesy te są na tyle złożone, że dokładna analiza i opis reakcji spalania w tlenie są bardzo utrudnione. Możliwa jest natomiast analiza procesu spalania w tlenie poprzez opis mechanizmu spalania paliwa oraz określanie kinetyki tego procesu. W rzeczywistości proces spalania składa się z wielu procesów elementarnych zrywania i powstawania poszczególnych wiązań chemicznych. Takie reakcje elementarne wchodzą w skład reakcji łańcuchowych. Mechanizm procesu spalania opisuje przebieg reakcji chemicznych wraz z ich stadiami pośrednimi. Kinetyka procesu spalania charakteryzuje natomiast przebieg reakcji chemicznych w czasie, czyli szybkość reakcji. Opisuje ona zmiany substratów i produktów wraz z szybkością reakcji i przebiegiem całego procesu spalania, uwzględniając wpływ temperatury, ciśnienia, stężenia tlenu i innych czynników zewnętrznych. Znajomość mechanizmu nie jest warunkiem koniecznym by zaprojektować kocioł, należy natomiast znać równanie opisujące szybkość reakcji. Znajomość mechanizmu reakcji pozwala natomiast na eksplorację danych poza obszary z otrzymane z konkretnego eksperymentu. Szybkość reakcji teoretycznie może zmieniać się od zera do nieskończoności. W przypadku spalania w tlenie możemy mówić o bardzo szybkich reakcjach. Przy projektowaniu kotłów należy zwrócić szczególną uwagę jak szybkość reakcji będzie zmieniać się z parametrami pracy, a zwłaszcza z temperaturą i stężeniem tlenu w komorze oraz udziałem poszczególnych składników w mieszaninie gazowej. Szybkości reakcji nie da się oszacować, dlatego musi być ona zmierzona najlepiej w warunkach laboratoryjnych w wyniku obróbki danych uzyskanych z konkretnego reaktora izotermicznego po wyeliminowaniu wszelkich wpływów procesów fizycznych na zachodzące reakcje, czyli stężenia gazów mogą się zmieniać wyłącznie w wyniku reakcji chemicznych. Pomiaru szybkości spalania w instalacjach pilotażowych mogą być obarczone błędem ponieważ stężenia, temperatury i ciśnienia mogą ulegać zmianom, a oddzielenie procesów wymiany masy i ciepła od reakcji chemicznych może być trudne. W reaktorze laboratoryjnym tlen omywa niewielką ilość węgla i szybkość spalania będzie wyznaczona w wyniku pomiaru strumieni i składu na wlocie i wylocie z reaktora. Jeżeli szybkość tworzenia CO_2 podzielimy przez masę próbki węgla otrzymamy lokalną szybkość wyrażoną w kg CO_2 na kg węgla, ponieważ masa próbki jest na tyle mała, iż zmiany temperatury, ciśnienia i składu w próbce są niewielkie. W instalacjach pilotażowych strumień węgla jest na tyle wysoki, iż możliwa jest jego znaczna konwersja, a temperatura i składy gazów ulegają zmianom w reaktorze. Ponieważ szybkość reakcji jest funkcją tych parametrów, to będzie ona zmieniać się w zależności od miejsca w reaktorze, a zmierzone stężenie CO_2 na wylocie z instalacji stanowi integralną całość lokalnych zmian stężeń. Ponieważ zarówno pomiar składu jak i temperatury w instalacji pilotażowej obarczone są

błędem, dokładne wyznaczenie szybkości spalania będzie niemożliwe. Z drugiej strony zmiany stężeń gazów w instalacji pilotażowej są na tyle duże, iż umożliwiają ich dokładny pomiar i dokładne wyznaczenie szybkości konwersji. Z punktu widzenia projektanta kotła tlenowego instalacja pilotażowa jest niezbędna by poznać i zrozumieć procesy fizyczne i cieplne w niej zachodzące, natomiast reaktor laboratoryjny ma służyć jako model kinetyki reakcji chemicznych, czyli pozwala na wyznaczenie równania szybkości oraz mechanizmu reakcji podczas spalania tlenowego.

Z punktu widzenia spalania ziarna paliwa, można wyodrębnić kilka etapów, przez które przechodzi ziarno, aż do jego całkowitego wypalenia. Etapy te mogą występować kolejno po sobie lub nakładać się wzajemnie i są nimi:

- nagrzewanie się ziaren paliwa,
- odparowanie wilgoci,
- odgazowanie części lotnych oraz ich spalanie,
- spalanie pozostałości koksowej.

Niezależnie od obszaru, w którym przebiegać będzie proces spalania ziarna węgla, ciśnienie cząstkowe tlenu odgrywa kluczowe znaczenie w procesie spalania. Dodatkowo w procesie spalania tlenowego może być utrudniona dyfuzja tlenu do powierzchni ziarna z uwagi na konieczność recyrkulacji spalin do komory i zwiększonego udziału CO₂. Jak wykazały badania, dyfuzyjność tlenu jest ok. 20% niższa w CO₂ niż w N₂. Te i inne czynniki charakterystyczne dla spalania tlenowego węgla i oddziaływujące na kinetykę spalania wymagają poznania i wyjaśnienia. *Temu służy przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska. Tematyka rozprawy doktorskiej wiąże się bezpośrednio z obserwowanym od wielu lat dynamicznym rozwojem technologii spalania tlenowego. Problem naukowy został postawiony poprawnie oraz rozwinięty za pośrednictwem sformułowanych tez rozprawy. Cel jak i zakres pracy adekwatnie wynikają z przeprowadzonej analizy literatury przedmiotu oraz postawionego problemu przez Autorkę.*

Układ pracy

Praca została podzielona na siedem rozdziałów. Rozdział 1 obejmuje wprowadzenie, w którym przedstawiono perspektywy światowej energetyki, omówiono czyste technologie

węglowe, porównano technologie wychwyty CO₂ oraz krytycznie oceniono prace badawcze dotyczące spalania pojedynczego ziarna węgla. W Rozdziale 2 nakreślono tło badawcze pracy w odniesieniu do stanu wiedzy i badań opisywanych w literaturze. Przegląd literatury przeprowadzony został w trzech częściach i dotyczy kolejno zapłonu, spalania części lotnych i spalania pozostałości koksowej ziarna. Dyskusja wyników zaprezentowana została w Rozdziale 5. Na podstawie przeprowadzonego rozpoznania literatury, Rozdział 3 zestawia główne i szczegółowe zagadnienia i cele badawcze pracy. Rozdział 4 prezentuje metody eksperymentalne i techniki pomiarowe wykorzystane w pracy do badania spalania i odgazowania pojedynczych ziaren węglowych. Po opisie zastosowanych procedur pomiarowych, przeprowadzona jest analiza błędów. Wyniki przeprowadzonych badań zostały zestawione i omówione w Rozdziale 5, w kolejności odnoszącej się do obserwowanych w eksperymentach etapów spalania ziarna. Wyznaczone parametry spalania – na przykład czas i temperaturę spalania – odniesiono do składu atmosfery, w jakiej prowadzone były badania. Analiza wyników opóźnienia zapłonu i temperatury spalania została uzupełniona obliczeniami teoretycznymi spalania mieszaniny metanu, jakie przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania Cantera.

W Rozdziale 6 zaprezentowano metodykę i wyniki symulacji numerycznych spalania ziarna, których celem było naśladowanie eksperymentów spalania ziarna węgla, jakie zostały opisywane w Rozdziale 5. Na podstawie otrzymanych wyników obliczeń przeanalizowano wpływ parametrów związanych ze składem atmosfery gazowej na temperaturę spalania ziarna. Zebranie i podsumowanie wniosków opisywanych w pracy przedstawiono w Rozdziale 7. Poza tym nakreślono możliwe dalsze kierunki badań i propozycje kontynuacji pracy.

Elementy oryginalności pracy

Za najważniejsze walory naukowe pracy w aspekcie naukowym i użytecznym uważam:

- przeprowadzenie pełnej analizy oddziaływania otoczenia gazowego na poszczególne procesy jednostkowe spalania ziarna paliwa,
- wytypowanie głównych czynników powiązanych z atmosferą gazową, które mają wpływ na spalanie ziarna oraz przeprowadzenie oceny wpływu wskazanych czynników na temperaturę ziarna spalającego się w różnych atmosferach gazowych,
- wykazanie, że wpływ atmosfery gazowej na spalanie ziarna zmienia się w zależności od typu spalanej paliwa.

Elementami innowacyjnymi pracy są:

- uwzględnienie obecności pary wodnej w atmosferze gazowej oraz przeanalizowanie wpływu tego składnika na proces spalania (zarówno w atmosferze tlenowej oraz w atmosferze powietrznej),
- porównanie oddziaływania gazów trójatomowych (H_2O i CO_2) na proces spalania ziarna,
- przeprowadzenie analizy spalania części lotnych z uwzględnieniem wielkości płomienia.

Ponadto, za istotne osiągnięcia naukowe pracy uważam:

- przeanalizowanie i omówienie wszystkich etapów spalania ziarna węglowego w oparciu o przeprowadzone badania eksperymentalne,
- określenie wpływu podwyższonej koncentracji O_2 na spalanie paliwa, prowadzone w atmosferze tlenowej (z CO_2) oraz w atmosferze powietrznej (z N_2),
- przeanalizowanie spalania paliw różnego typu (węgiel kamienny, węgiel brunatny, koks),
- przeanalizowanie wpływu reakcji zgazowania na proces spalania, zwłaszcza w otoczeniu jednocześnie bogatym w tlen i w czynniki zgazowujące (CO_2 , H_2O),
- zaobserwowanie, zgodnie z najnowszymi doniesieniami literaturowymi, że reakcje zgazowania współtowarzyszą reakcjom spalania (i oba procesy nie muszą być wobec siebie konkurencyjne),
- wykorzystanie analizy zmian temperatury ziarna do wytypowania poszczególnych etapów jego spalania,
- zbadanie i graficzne przedstawienie indukcji zapłonu w modyfikowanych mieszaninach gazowych z wykorzystaniem symulacji powstawania rodników wodorowych H^* podczas zapłonu metanu,
- zaproponowanie metodologii badań spalania pojedynczych ziaren, łączącej badania eksperymentalne i symulacje numeryczne, dzięki czemu przeprowadzono pogłębioną analizę spalania w odniesieniu do składu atmosfery utleniającej,
- sformułowanie szczegółowych wniosków badawczych oraz wniosków praktycznych wynikających z analizowanych zagadnień pracy.

Poziom warsztatowy

Przedstawiona rozprawa jest wynikiem bardzo trudnych u uciążliwych analiz eksperymentalnych i symulacyjnych. Autorka wykazała wystarczające dla realizacji tej pracy opanowanie technik badawczych oraz wystarczający dla właściwego postawienia problemu znajomość potrzeb energetyki. W szczególności podkreślić należy na swobodę z jaką doktorantka posługuje się stosowanymi pojęciami oraz zależnościami. Zarówno dobór tematyki jak i analizowanych źródeł uznać należy za prawidłowy.

Pomijając drobne niedociągnięcia językowe i edytorskie można przyjąć, że rozprawa została napisana poprawnie. Praca posiada przejrzysty układ treści, konsekwentnie stosowane nazewnictwo oraz symbolikę.

Uwagi krytyczne

W trakcie czytania pracy nasunęły mi się pewne uwagi krytyczne, które nie mają jednak istotnego wpływu na wysoką wartość merytoryczną przedstawionej rozprawy, a dotyczą zagadnień omówionych poniżej.

W pracy nie zostało uwzględnione opis pracy badawczej i doktorat dr inż. Krzysztofa Czajki z Politechniki Wrocławskiej. Praca ta została obroniona w 2014 roku. Brakuje odwołania do prac badawczych prowadzonych w Politechnice Częstochowskiej.

Jak zostało zauważone w pracy, badania na pojedynczym ziaren węgla prowadzone są na całym świecie od ponad 50 lat. Z pewnością literatura zagadnienia jest dużo bardziej obszerna niż zakres pozycji podanych w bibliografii. Rozbudowanie części literaturowej pracy mogło wnieść więcej informacji o dotychczasowych osiągnięciach naukowych w tematyce spalania pojedynczych ziaren węglowych, poszerzając tym samym tło badawcze dla czytelnika.

Uwagi szczegółowe:

Str. 33 – w spalinach obok CO_2 i H_2O występują inne związki gazowe, które nie zostały uwzględnione, a które w przypadku spalania tlenowego mogą odgrywać istotną rolę, np. SO_3 .

Rys. 2.2. dotyczy spalin suchych; dodatek pary wodnej powinien poprawić procesy dyfuzyjne; brakuje jednostki „szybkość reakcji”,

W pracy ograniczono się do ziaren o średnicy 1.5-1.8 mm; jak będą przebiegały procesy w przypadku ziaren charakterystycznych dla spalania pyłowego ?;

Nieczytelność oznaczeń na Rys.: 5.1, 5.2, 5.11, 6.2 i 6.3; dotyczy to również innych rysunków, które są słabo czytelne (np. rys. 6.2, 6.3,

Wnioski końcowe

Reasumując można stwierdzić, iż tematyka rozprawy doktorskiej wiąże się bezpośrednio z obserwowanym od wielu lat dynamicznym rozwojem technologii spalania węgla w atmosferze tlenowej. Problem naukowy został postawiony poprawnie oraz rozwinięty za pośrednictwem sformułowanych tez rozprawy. Cel jak i zakres pracy adekwatnie wynikają z przeprowadzonej analizy literatury przedmiotu oraz postawionego problemu przez Autorkę.

Na podkreślenie zasługuje zaproponowanie przez Autorkę własnej metodologii badań spalania pojedynczych ziaren, łączącej badania eksperymentalne i symulacje numeryczne, dzięki czemu przeprowadzono pogłębioną analizę spalania w odniesieniu do składu atmosfery utleniającej.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska *mgr inż. Ewy Marek „Dynamika procesu spalania pojedynczych ziaren węglowych w atmosferze wzbogaconej w tlen”* zawiera rozwiązanie ważnego zadania naukowego jakim kompleksowa analiza oddziaływania otoczenia gazowego na poszczególne procesy jednostkowe spalania ziarna paliwa.

Jej poziom merytoryczny uważam za bardzo dobry. Rozprawa dowodzi dojrzałości naukowej doktorantki przejawiającej się w doborze tematu, prawidłowym i jasnym postawieniu problemu, logicznym i realistycznym ustawieniu zakresu pracy, a także opanowaniu warsztatu naukowego w zakresie: samodzielności, pracowitości i wytrwałości oraz uczciwości w prezentowaniu wyników i formułowaniu wniosków. Poprawnie wybrano przedmiot analiz i metodykę, uzyskano ważne kompleksowe wyniki. Autorka wykazała się dużymi umiejętnościami i talentem w prowadzeniu trudnych badań eksperymentalnych.

Oceniła rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane przez obowiązującą ustawę o stopniach i tytułach naukowych. Wobec powyższego wnioskuję, by Wysoka Rada Naukowa Głównego Instytutu Górnictwa dopuściła mgr inż. Ewę Marek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, consisting of a stylized, cursive script that appears to be the initials 'EM' followed by a large, sweeping flourish.