

dr hab. inż. Tomasz Jaworski, prof. PŚ
Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów
ul. Konarskiego 18
44-100 Gliwice

Gliwice, 12.03.2021r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Pawła Kazimierskiego (Kazimierski) pt.: Badanie i analiza zgazowania biomasy w reaktorze z ruchomym złożem z wykorzystaniem metod radiograficznych". Promotor pracy doktorskiej: dr hab. inż. Dariusz Kardaś, prof. IMP PAN.

1. Podstawa prawna opracowania recenzji

Recenzję opracowano na zlecenie Z-cy Dyrektora Instytutu Maszyn Przepływowych im. R. Szewalskiego PAN (Gdańsk ul. J. Fiszer 14) dr hab. Marcina Lackowskiego, zgodnie z pismem nr: RN-421-7/19 z dnia 12.02.2021r.

2. Ocena ogólna pracy

Praca dotyczy analizy zjawisk towarzyszących procesowi pirolizy oraz zgazowania biomasy w kontekście dynamiki ruchu złoża, gdzie posłużono się niekonwencjonalnymi technikami (radiografia rentgenowska) oceniającymi postęp procesu i analizę w trakcie termicznej degradacji próbek. W pracy sformułowano tezy, można je znaleźć w różnych miejscach pracy, np. w streszczeniu, celach pracy i podsumowaniu. W streszczeniu postawiono cztery tezy badawcze, jak pisze autor i doprecyzowuje, iż:

- dwie dotyczą możliwości zastosowania technik radiograficznych w badaniach termochemicznej konwersji biomasy z wyszczególnieniem:
 - na analizę pirolizy pojedynczej cząstki, oraz
 - do zastosowania w pomiarze szybkości osiadania złoża.
- tezę badawczą jest twierdzenie, iż ruch złoża w reaktorze zgazowującym nie jest jednostajny.

Trudno doliczyć się w tym przypadku czterech tez.

O tezach autor wspomina także w celu pracy, tu wymienia tezę podstawową, która brzmi: „metoda radiograficzna pozwala na ocenę zmiennej dynamiki procesu pirolizy pojedynczej cząstki i zgazowania biomasy w złożu.” Autor zaznacza przy tym, że teza ta jest uogólnieniem cząstkowych wniosków, które można określić jako tezy szczegółowe, będące rezultatami badań prowadzonych nad pirolizą i zgazowaniem biomasy w złożu. Autor nie wspomina gdzie rozlicza się z tymi tezami, należy domniemać, iż w Podsumowaniu, tam też znajdujemy 6 wniosków będących wynikiem niniejszej pracy.

Należało, zdaniem Recenzenta, bardziej przejrzyste postawić i rozliczyć się z postawionych tez.

Z uwag dotyczących redakcji i uporządkowania samego dokumentu jakim jest niniejsza rozprawa doktorska, w mojej opinii, zabrakło wykazu stosowanych oznaczeń. Tym bardziej, iż podczas jej czytania zauważyłem kilka niewyjaśnionych wielkości stosowanych na rysunkach i równaniach, znalezione przykłady braku wyjaśnień zawarte są w rozdziale ocena szczegółowa z uwagami.

Badania wykonano przy użyciu dwóch reaktorów zgazowujących: współprądowego i przeciwaprądowego, trzech reaktorach pirolitycznych oraz dedykowanych pieców

wysokotemperaturowych. W badaniach wykorzystano źródła promieniowania w postaci izotopu Se-75, przemysłowej lampy rentgenowskiej oraz lampy rentgenowskiej małej mocy.

W pracy przedstawiono wyniki prezentujące zmienną dynamikę przesuwania się złoża w reaktorach zgazowujących różnej konstrukcji.

Oprócz czysto naukowych aspektów poruszonych w pracy otrzymane wyniki mogą być również w prosty sposób zaimplementowane do celów przemysłowych i to jest zdaniem Recenzenta, najważniejsza wartość pracy. W szczególności chodzi tu o konieczność rozbicia procesu zgazowania i dopalenia karbonizatu w osobnych urządzeniach celem zwiększenia dynamiki procesu.

Badania pirolizy prowadzone na potrzeby rozprawy uwzględniały bilanse uzyskanych frakcji. Badanie reakcji powierzchniowych przy użyciu ditlenku węgla, które w pracy zostało przeprowadzone w celu symulacji utleniania złoża w strefie o wysokiej temperaturze, mogą być wykorzystane jako badania możliwości aktywacji karbonizatów, na cele produkcji węgla aktywnego. W rozprawie zastosowano prosty model numeryczny zgazowania biomasy w osiadającym złożu stałym numeryczny którego wyniki dają dużą zbieżność z wynikami eksperymentu, choć wiele danych wejściowych do modelu teoretycznego zaczerpnięto właśnie z eksperymentu.

Celem pracy była analiza i opisanie zjawisk zachodzących podczas zgazowania biomasy z uwzględnieniem procesów termochemicznych oraz procesu osiadania złoża. Praca w znacznej mierze, dla wyjaśnienia ww. celu, opiera się o badania radiograficzne, ***co stanowi o jej nowatorskim charakterze.*** W pracy przeprowadzono eksperymentalne badania procesu pirolizy pojedynczych cząstek biomasy oraz zgazowania ruchomego złoża biomasy.

3. Ocena szczegółowa wraz z uwagami

Praca obejmuje 157 stron wraz z tablicami i rysunkami, oraz spisem treści, a także streszczeniem w języku polskim i angielskim. Pracę podzielono na 6 oznaczonych numerami rozdziałów oraz 3-ech kolejnych, nienumerowanych, następujących po nich, do których przyporządkowano nazwy: Spis rysunków, Spis tabel, Bibliografia. Rozdział "Bibliografia" zawiera 84 pozycji literaturowych, w tym 65 poz. angielskojęzycznych. Autor rozprawy doktorskiej jest autorem lub współautorem 7 poz. w spisie literatury. Układ pracy jest logiczny, następujący w kolejności podejmowanych działań naukowych, choć niektóre kwestie np. opisu teorii procesów pirolizy i zgazowania powtarzają się w rozdziałach pracy.

W rozdziale pierwszym przedstawiono trendy w energetyce, a właściwie jeden trend dotyczący wykorzystania OZE. Przy wspomnieniu o trendach w światowej energetyce należało może wspomnieć też o innych trendach (OZE wchodzi w zakres trendu „Zrównoważona energetyka” jak rozwój technologii magazynowanie energii, inteligentnego zarządzania energią czy wzmocnienia Demand-Side Response. W tym rozdziale autor wskazuje biomasę jako źródło energii odnawialnej, jednak widzi ją tylko w roli substratu procesów pirolizy, zgazowania i spalania. Należy zaznaczyć, iż jest wiele innych już dobrze prawnie umocowanych i technicznie znanych możliwości pozyskiwania z biomasy np. biogazu, biopaliw itd.

Rozdział drugi poświęcony jest biomasie, służącej jako główne paliwo w rozważanych w rozprawie procesach i urządzeniach.

W podrozdziale 2.2.3 w tabeli 3 podany skład elementarny (C,H,N,O) zsumowany dla słomy daje wynik 94,2% mas., gdzie dla zrębków wynosi on 100% mas. Nie wiadomo jakie Autor przyjmuje kryteria dot. składu paliwa stałego. W analizie technicznej, gdzie np. dla zrębków drzewa powinno być: części lotne + karbonizat (c) + sub. min. = 100% mas., a jest: 115,2%...

W tabeli 4 nie wyjaśniono z czego wynika „ubytek po wypaleniu”.

Nie podano sposobu określenia zawartości części lotnych.

W podrozdziale 2.2.4 na stronie 18 nie opisano i nie ponumerowano rysunku, który zdublowano na stronie 19 (oznaczony jako rys.8). Brak również wyjaśnienia dlaczego wybrano szybkość nagrzewania 20K/min. w badaniu rozpadu cieplnego zrębek drzewa i słomy.

Na rysunku 12 w podrozdziale 2.4 nie wyjaśniono sposobu transportu ciepła do złoża (strzałka z lewej strony), czy to przewodzenie, czy przepływ gorącego gazu – w mechanizmie wymiany konwekcyjnej ciepła?. Nie określono także znaczenia symbolu „x”, a także jego jednostki miary. W podrozdziale 2.5 „Spalanie” używa się niefortunnie sformułowań: niecałkowite spalanie (w produktach występuje sadza i tlenek węgla, a następnie stwierdza się, iż sadza jest wynikiem niepełnego spalania-str.25. Należałoby stosować jednoznaczne zapisy: niecałkowite spalanie dotyczy produktów stałych, nie zupełne-gazowych produktów (na podstawie definicji zawartych w np. „Termodynamika” J.Szargut, PWN 1980).

Rozdział trzeci poświęcono charakterystyce i przebiegowi procesu pirolizy. Znajdują się tu podrozdziały opisujące teorię pirolizy, urządzenia realizujące ten proces, a także określono reaktory i metody użyte w badaniach. Przeprowadzono badania wpływu: temperatury, szybkości nagrzewania, wpływu rodzaju drewna, rozmiaru cząstki i jej kształtu na proces i produkty pirolizy. Ostatni podrozdział 3.5 poświęcony jest badaniom radiograficznym w pirolizie pojedynczej cząstki.

Uwagi dotyczące tego rozdziału są następujące:

- Autor definiuje pirolizę szybką i wolną na podstawie relacji między charakterystycznym czasem reakcji pirolizy a czasem potrzebnym do ogrzania cząsteczki do temperatury pirolizy, jak jest zdefiniowany „charakterystyczny czas reakcji pirolizy?”,

- w tabeli 5 „Typy pirolizy” nie wiadomo co oznacza szybkość nagrzewania określona jako: bardzo wolne, szybkie, bardzo szybkie... należało podać, przy tak wnikliwych analizach tego procesu, choć orientacyjne wartości szybkości ogrzewania, takie dane są dostępne w literaturze przedmiotu,

- w podrozdziale 3.4.4 „Wpływ rozmiaru cząstki biomasy na proces pirolizy” nie podano parametrów procesu w jakich prowadzono rozkład termiczny, nie podano również w jaki sposób bilansowano (substancjalnie) proces, szczególnie jak zbilansowano ilość gazu, jakie składniki gazu wyodrębniono w bilansie masy,

- w tym samym podrozdziale 3.4.4 w tabeli 7 brak analizy, jak przedstawiał się czas nagrzewania wsadu przy różnym stopniu jego rozdrobnienia...

- podrozdział 3.4.4.2 dotyczył badania wpływu rozmiaru cząstki w funkcji ubytku masy. Jakie było ułożenie cząstki (sześcianu) w reaktorze, jeżeli leżał na jednej ścianie w urządzeniu grzewczym, to jaki to miało wpływ na wymianę ciepła i masy podczas procesu,

- podrozdział 3.4.5 „Wpływ kształtu cząstki na proces pirolizy”, czym kierowano się przy doborze kształtu cząstek w eksperymencie, którymi zastępowano rzeczywiste kształty cząstek biomasy, czy korzystano z jakiejś analizy biorącej pod uwagę kształt i udział tego kształtu w populacji ziaren biomasy, (czy korzystano z dostępnych danych literaturowych dotyczących charakterystyki materiałów ziarnistych np.: wsp. kształtu, sferyczności, średnicy ekwiwalentnej itp.), jaki był sposób ułożenia cząstek w reaktorze, jakie były parametry procesu pirolizy w tym przypadku,

- wzór na stronie 53 (6G) nie jest oznaczony, nie posiada pełnego wyjaśnienia wielkości w nim zawartych, np. „r” -wymiar cząstki, nie doprecyzowano, o który wymiar chodzi; brak przejrzystości w określeniu-obliczaniu wielkości m_{pir} – tj. strumienia masy gazów,

- podrozdział 3.4.6 „Wpływ orientacji włókien względem krawędzi na pirolizę pojedynczej cząstki”. Brak określenia parametrów procesu pirolizy oraz podania metody ukierunkowania ogrzewania pojedynczej cząstki aby zapewnić przepływ ciepła osiowy lub poprzeczny wobec włókien cząstki biomasy.

Rozdział czwarty opisuje teorię procesu zgazowania, typy reaktorów realizujących ten proces, a także zawiera opis instalacji zgazowania użytych w badaniach eksperymentalnych. W

podrozdziale 4.3 autor przedstawił charakterystykę czynników zgazowujących, w kolejnym 4.4 i 4.6 znajdujemy opis osiadania złoża w procesie odgazowania z mechanicznymi technikami pomiaru szybkości osiadania złoża. Rozdział 4 zawiera także analizę mikroskopem elektronowym produktów zgazowania, a także model numeryczny zgazowania na przykładzie układu przeciwprowodowego.

Uwagi dotyczące tego rozdziału są następujące:

- w podrozdziałach 4.1.1 i 4.1.2 występujące rysunki układu współprądowego i przeciwprowodowego zgazowania nie wyjaśniają charakteru profilu temperaturowego, której z faz dotyczą?
- oznaczenie podrozdziałów: 4.4.2.1; 4.4.2.2; 4.4.2.3 sugeruje ich przynależność do rozdziału 4.4. W rzeczywistości są one usytuowane w rozdziale 4.5,
- w podrozdziale 4.4.2.3 Autor wyciąga wniosek, iż badania reakcji powierzchniowych są istotnym elementem badania procesów zachodzących w złożu reaktora zgazowującego. Wyniki wskazują na rozwinięcie powierzchni karbonizatu pod wpływem działania pary wodnej oraz ditlenku węgla w podwyższonej temperaturze. Wyniki wskazują także, iż produkt uboczny zgazowania jakim jest karbonizat może potencjalnie być wykorzystany do produkcji węgla aktywnych. Autor nie komentuje w jakiej skali następuje zwiększenie powierzchni karbonizatu pod działaniem CO_2 i H_2O ,
- w podrozdziale 4.6.2 na rys.75 Autor przedstawia rozkład temperatur w złożu w funkcji czasu procesu, nie podaje jednak które krzywe odpowiadają sygnałom z których termopar,
- w podrozdziale 4.6.3.2, str. 101 (D11) zapisano, ale nie wyjaśniono mechanizmu, iż: „zwiększenie szybkości wygarniania złoża wpływa na wzrost udziału pirolizy w procesie”, oraz jak wyliczać na podstawie danych z eksperymentu optymalny stosunek nadmiaru powietrza dla pirolizy i zgazowania,
- w rozdziale 4.7 „Opis numeryczny procesów zgazowania na przykładzie reaktora przeciwprowodowego”, w założeniach modelu występuje parametr: średni wymiar cząstki – 4 cm, który wymiar/y cząstki opisuje, jaka jest metodyka jego wyznaczania. Równanie (1) bilansu masy złoża (s, solid) wzdłuż osi reaktora zawiera parametr udziału objętości ciała stałego ϵ_s , czy ujęto jego zmienność podczas procesu pirolizy. Autor nie wyjaśnia. W podrozdziale 4.7.3 „Przepływ ciepła” w równaniu (13) występujący wsp. przewodzenia ciepła λ_s dla ciała stałego został w modelu określony dla drzewa surowego w całym przebiegu procesu pirolizy i zgazowania, w rzeczywistości współczynnik ten zależy od temperatury złoża, jego porowatości, oraz danych materiałowych wsadu zmiennych od postaci drewna do postaci uwęglonej. Należało także rozważyć przypadek wzdłużnego i poprzecznego kierunku przewodzenia ciepła w obliczeniach tej wielkości. Autor nie wyjaśnia w treści rozprawy tego zagadnienia. Współczynnik przewodzenia ciepła dla mieszaniny gazów w podwyższonych temperaturach został wyznaczony na zasadzie średniej ważonej udziałów masowych składników: N_2 , CO , H_2 i CO_2 ... wydaje się bardzo ryzykowny. Jak podaje literatura np. T.Hobler „Ruch ciepła i wymienniki” PWN 1979, nie powinno się stosować prostej reguły addytywności przy obliczeniach wsp. przewodzenia ciepła dla mieszaniny gazów. Zawsze bowiem tak obliczona wartość będzie wyższa od wartości rzeczywistej. T.Hobler podaje przykład mieszaniny H_2 i CO_2 z błędem wynoszącym do 70%,
- równania transportu energii fazy gazowej (4), w którym pominięto przewodzenie, natomiast uwzględniono efekt powstania gazów oraz wymianę ciepła między obiema fazami uwzględnia wsp. przenikania ciepła k_i , jak wyznaczono jego wartość, czy powierzchnia wymiany ciepła a_i jest zmienna w czasie procesu, jeżeli tak to jak uwzględnia się jej zmiany, Autor nie wyjaśnia,
- na rys. 82 nie pokazano kierunku przebiegu profili temperaturowych paliwa i gazu. Gaz na początku procesu powinien mieć temperaturę otoczenia (czynnik zgazowujący). Poza tym na kolejnym rys. 84 występują ujemne wartości v_g [m/s], bez wyjaśnienia przyczyny.

Rozdział piąty dotyczy radiograficznych badań szybkości osiadania złoża. Jest to bardzo ważna część pracy. Jej wyniki zostały przedstawione w rozdziale 4 recenzji.

Z uwag do tej części należy dość skąpy opis własności i kryteriów doboru znaczników do badań rentgenografii. Recenzent nie znalazł również odpowiedzi na zasadnicze pytania, jaki wpływ na dokładność analizy RT miały:

- niezgodność masy, gęstości, nie zmienności struktury znacznika podczas pirolizy i zgazowania, oraz wpływu wewnętrznej, sztucznie wprowadzonej struktury znacznika do ziaren biomasy na odgazowanie i zgazowanie cząstki.

Rozdział 6 to Podsumowanie. Opis tego rozdziału koresponduje z rozdziałem 4 recenzji.

4. Główne osiągnięcie naukowe rozprawy

Do oryginalnych osiągnięć rozprawy doktorskiej mgr inż. Pawła Kazimierskiego należy:

- **wniesienie istotnej nowej wiedzy** w tematykę przebiegu procesów termochemicznych pirolizy i zgazowania biomasy, w tym osiadania złoża w układach zgazowujących,
- zaprezentowanie i opracowanie autorskiej techniki badawczej, służącej do analizy procesów pirolizy i zgazowania **metodami radiograficznymi**. W szczególności w pracy wykorzystano następujące techniki radiograficzne: radiografia klasyczna błonowa z lampą rentgenowską jako źródłem oraz z izotopem selenu jako źródłem, radiografia cyfrowa.

W odpowiedzi na postawione tezy rozprawa dała odpowiedzi na jeszcze nigdzie nie opisaną problematykę prowadzenia procesu zgazowania biomasy, w szczególności stwierdza się, iż:

- a) metoda radiograficzna pozwala na ocenę zmiennej dynamiki procesu pirolizy pojedynczej cząstki i zgazowania biomasy w złożu.
- b) emisja gazów na zewnątrz cząstki powoduje zmniejszenie ilości energii pobieranej przez cząstkę i w efekcie spowolnienie pirolizy, czego dowodzą eksperymenty przeprowadzone z cząstkami o rozmiarach 20-35mm w piecu ze stałą temperaturą
- c) zmiany gęstości będące przyczyną pirolitycznego ubytku masy zostały uwidocznione dzięki zdjęciom rentgenowskim pojedynczych cząstek drewna wykonanych w kolejnych chwilach czasowych. Piroliza w dużej cząstce postępuje stopniowo w przestrzeni na skutek wnikania ciepła w głąb materiału. Zdjęcia rentgenowskie pozwalają śledzić zmiany gęstości drewna, a przez to postęp pirolizy we wnętrzu cząstki. Dla cząstek drewna o wymiarach 20-30 mm przy stałej temperaturze zewnętrznej równej 500°C wyznaczona metodą radiograficzną prędkość frontu pirolizy wynosi około 1 mm/min.,
- d) opracowany został algorytm obliczania rzeczywistego położenia markerów na podstawie zdjęć rentgenowskich. Położenie znaczników w funkcji czasu pozwoliło z kolei określić prędkość ich ruchu. Tak uzyskane wyniki ruchu znaczników dostarczyły podstaw do sformułowania następnego wniosku: średnia prędkość osiadania złoża jest malejącą funkcją położenia w reaktorze współprądowym i przeciwaprądowym.
- e) ruch cząstek w reaktorze współprądowym ma charakter trójwymiarowy, przy czym cząstki w obszarze przyściennym poruszają się wolniej niż w środku reaktora. Maksymalny stosunek prędkości cząstek w obszarze przyściennym do prędkości cząstek w środku reaktora wynosi 1 do 10. W przeciwieństwie do reaktora współprądowego, wykresy prędkości w funkcji położenia dla reaktora przeciwaprądowego pokazują stosunkowo niewielkie różnice pomiędzy poszczególnymi cząstkami. Stąd wynika kolejny wniosek:

-ruch cząstek w reaktorze przeciwpłdowym jest bardziej jednorodny niż w reaktorze współpłdowym. Wyniki analiz chemicznych produktów zgazowania w reaktorze współpłdowym różnią się znacząco. Reaktor przeciwpłdowy generuje więcej pyłów, a gaz zawiera więcej smół. Przyczyną tego są różne czasy rezydencji produktów zgazowania w reaktorach oraz różne temperatury złoża. W reaktorze przeciwpłdowym produkty gazów przepływając przez chłodniejsze strefy nie mają warunków do rozpadu. Wydajność reaktora współpłdowego jest niższa niż przeciwpłdowego. Pomiary radiograficzne dodatkowo określają stosunki prędkości wlotowych do wylotowych w obu typach reaktora.

-stosunek średniej prędkości wlotowej do wylotowej w reaktorze współpłdowym wynosi 5:1, zaś ten sam stosunek w reaktorze przeciwpłdowym wynosi 8:1.

Oprócz czysto naukowych aspektów poruszonych w pracy, otrzymane wyniki mogą być w prosty sposób zaimplementowane do celów przemysłowych.

Ponadto, zaproponowane techniki badawcze mogą być użyteczne w diagnostyce i optymalizacji już istniejących procesów zgazowania. Warto podkreślić, że wykonane badania, analizy, pomiary pozwalają na szerokie możliwości analizy i obserwację procesów zachodzących w trakcie zgazowania in situ. Pozwalają na śledzenie przebiegającego dynamicznie rozkładu paliwa i osiadanie złoża niejako zaglądając do jego wnętrza, poprzez wykorzystanie technik radiograficznych. Najważniejszym wnioskiem z punktu widzenia wykorzystania badań do zastosowań przemysłowych jest konieczność rozbicia procesu zgazowania i dopalenia karbonizatu w innym urządzeniu cieplnym celem zwiększenia dynamiki procesu. Początkowe prace były prowadzone przy nieruchomym złożu stałym. Powodowało to liczne problemy techniczne takie jak tworzenie się spieków popiołu, niestabilny podział stref w reaktorze z tendencją do zanikania strefy pirolizy. Zastosowanie wybierania złoża pozwoliło na znacznie większy objętościowy dopływ paliwa, aniżeli wynikało by to z objętości wybranego karbonizatu oraz zapobiega powstawaniu spieków popiołu.

5. Podsumowanie i wniosek końcowy

Pomimo przedstawionych powyżej uwag krytycznych, niektórych dyskusyjnych, w pewnej części także wynikających, jak wnioskuje, z bardzo rozbudowanej, wielowariantowej części eksperymentalnej i jej opisu, często wymagającego powtórzeń w ich podobnym charakterze, stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska stanowi wartościowe opracowanie naukowe, a wyniki badań w dużym stopniu wzbogacają stan wiedzy dotyczący procesu pirolizy i zgazowania biomasy w złożach grawitacyjnych. Praca dotyczy aktualnej tematyki badawczej i jest istotna z teoretycznego ale przede wszystkim praktycznego punktu widzenia. Zawartość pracy oraz jej poziom merytoryczny świadczy, że Autor dysponuje wiedzą oraz odpowiednim doświadczeniem w rozwiązywaniu problemów naukowych.

Reasumując uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa jest znaczącym opracowaniem naukowym, stanowi samodzielne i oryginalne rozwiązanie złożonego zadania naukowego, a uzyskane przez Doktoranta wyniki badań mają odpowiednią wartość poznawczą i co należy podkreślić praktyczną.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Pawła Kazimierskiego spełnia wymogi Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym i wnoszę o dopuszczenie pracy do publicznej obrony.

12.03.2021 r.

