

Prof. dr hab. Jan Koniecznyński  
prof. zwyczaj. w Instytucie Podstaw  
Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze

Zabrze, dnia 14.03.2018 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Dariusza Łuszkiewicza,  
pt. Usuwanie zanieczyszczeń ze spalin ozonem - charakterystyka produktów,  
opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Mechaniczno – Energetycznego  
Politechniki Wrocławskiej**

Niniejsza recenzja została opracowana zgodnie z umową o dzieło nr 11/01/ W9/2018 z dnia 25.01.2018 r.

Pan mgr inż. Dariusz Łuszkiewicz jest absolwentem Wydziału Mechaniczno-Energetycznego Politechniki Wrocławskiej, na którym ukończył studia I stopnia na kierunku Energetyka cieplna i jądrowa, a następnie studia II stopnia na kierunku Energetyka i ochrona atmosfery. W roku 2014 obronił pracę magisterską pod tytułem „Projekt instalacji kondycjonowania spalin dla bloku 900MW<sub>el</sub> zintegrowanego z instalacją CCS”, wykonaną pod kierownictwem Prof. dr hab. inż. Włodzimierza Kordylewskiego. Studia doktoranckie rozpoczął w roku 2014 w dyscyplinie energetyka.

Zainteresowanie oczyszczaniem spalin kotłowych metodą utleniania ozonem, pojawiło się już wcześniej, podczas prac nad usuwaniem rtęci ze spalin metodą ozonowania w instalacji pilotażowej WAWO II w EC Wrocław. Prace te obejmował projekt pt. Zaawansowane technologie pozyskiwania energii: Opracowanie technologii dla wysokosprawnych „zero-emisyjnych” bloków węglowych zintegrowanych z wychwytem CO<sub>2</sub> ze spalin. Wiedza i doświadczenie uzyskane w tym projekcie były inspiracją do podjęcia pod kierownictwem Pani Profesor Marii Jędrusik tematu pracy doktorskiej: Usuwanie zanieczyszczeń ze spalin ozonem - charakterystyka produktów.

Doktorant wykazał się aktywnością w innych projektach dotyczących zero-emisyjnych bloków węglowych, optymalizacji spalania, zmniejszenia emisji tlenków azotu i rtęci, zgazowanie osadów ściekowych. W latach 2014-17 opublikował 10 prac, jako artykuły, rozdziały w monografiach i referaty konferencyjne. Przedstawiona w publikacjach tematyka

Wydział Mechaniczno-Energetyczny

Wpłynęło dnia ....16.03.2018.....

ŁSŁK

obejmowała: badania przepływu gazów przez EF, ograniczanie emisji rtęci z kotłów energetycznych, jednoczesne usuwanie tlenków azotu i siarki ze spalin kotłowych, badanie wpływu utleniania ozonem w tym procesie, wychwyty dwutlenku węgla ze spalin z bloków węglowych. W przygotowaniu są dwa kolejne artykuły.

W swojej pracy doktorskiej Doktorant skupił się na wyjaśnieniu wpływu parametrów ozonowania spalin na produkty otrzymywane w instalacjach oczyszczania spalin z tlenków azotu i siarki. Produkty oczyszczania spalin są ważnym elementem każdej metody, ponieważ muszą mieć formę zdatną do wprowadzenia ich do środowiska. W literaturze ten aspekt metod oczyszczania spalin bywa pomijany, tak jest przynajmniej w odniesieniu do metody usuwania tlenków azotu z zastosowaniem utleniania spalin ozonem, brak jest analizy i oceny dotyczącej powstających w absorberze produktów. Praca jest kontynuacją badań przeprowadzonych wcześniej w instalacji we wrocławskiej EC, które głównie miały na celu wyjaśnienie procesów utleniania zanieczyszczeń w fazie gazowej, przedstawionych w publikacjach nr [10, 11].

Oceniając przedstawioną pracę doktorską skupiłem się na badaniach laboratoryjnych i pilotażowych, (przedstawionych w rozdziałach od 4 do 14), które mają charakter poznawczy i, jak wspomniałem, stanowią uzupełnienie wcześniejszych badań. W swojej ocenie bardzo ogólnie odniosłem się do poglądów Doktoranta na temat ewentualnej komercjalizacji nowych rozwiązań technologicznych, których zarys zawarto w wynikach badań własnych.

Pominałem też kwestię stopniowania skali badań i wskazania etapu, który upoważnia do rozstrzygnięcia o gotowości do aplikacji komercyjnej i przeprowadzania oceny atrakcyjności ekonomicznej zmodyfikowanej metody. Myślę, że jest to przedwczesne, bowiem eksperymenty nie przekroczyły skali  $200 \text{ m}^3/\text{h}$  (spalin). Ewentualne oceny perspektyw nowej technologii w przemyśle wymagają rezultatów osiągniętych w skali demonstracyjnej, która w przypadku instalacji energetycznych wynosi co najmniej 10-20 MW mocy.

Przed 2. albo 3. dekadami rozstrzygnięto, że usuwanie tlenków azotu ze spalin kotłowych powinno być przeprowadzone w sposób bezodpadowy, najlepiej poprzez katalityczną redukcję amoniakiem. Wśród społeczeństw ceniących jakość powietrza problem sam się zdezaktualizował poprzez odstąpienie od energetyki węglowej. Niektóre metody oczyszczania spalin kotłowych, uparczywie badane w Polsce, zostały zaniechane. W El. Pomorzany (Zespół Elektrowni Dolna Odra ZEDO) nie będzie odsiarczania metodą

radiacyjną tylko metodą pól suchą dostarczoną przez konsorcjum Polimex Energetyka i Doosan Lentjes.

W Polsce po dekadach zaniedbań wyposaża się najnowsze bloki węglowe (o mocy około 850MW) w instalacje SCR (El. Kozienice i El. Jaworzno). Dostawcą instalacji jest RAFAKO. realizująca 18 kontraktów na instalacje SCR, z których osiem instalacji już pracuje.

Omawiając utlenianie ozonem dla oczyszczania gazów odlotowych, okazją do dyskusji jest najbardziej wydajny, w aspekcie utleniania, sposób wprowadzania ozonu. Nasuwa się pewna analogia do technologii uzdatniania wody pitnej poprzez dezynfekcję, likwidację zanieczyszczeń organicznych, usuwanie zabarwienia w drodze utleniania ozonem. Gdzie lepsze wykorzystanie ozonu osiąga się wprowadzając ozon z ozonatora do środowiska wodnego poprzez iniekcję, dyfuzję drobno pęcherzykową, za pomocą porowatego dysku ceramicznego lub dyfuzorów rurowych lub z wykorzystaniem reaktorów mieszających, aeratorów turbinowych i innych. Pozwala to na zapewnienie bardzo dobrego transportu i wymiany masy. Ta analogia zawodzi w badanym przez Doktoranta przypadku, gdzie możliwość rozpuszczania ozonu w cieczy jest uzależniona od jego ilości, w przypadku gdy  $X_{NO} < 1,5$  cały ozon przereaguje z tlenkiem azotu oraz dwutlenkiem azotu, pod warunkiem zapewnieniu odpowiedniego czasu kontaktu, a co najważniejsze NO jest bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie. Przy wyższych stosunkach molowych  $X_{NO} > 1,5$  ozon może przejść do absorbera, rozpuścić się w cieczy i brać aktywny udział przy utlenianiu jonów siarczynowych do siarczanowych. W trakcie badań laboratoryjnych oceniano wpływ obecności tlenu na skuteczność utleniania siarczynów do siarczanów (punkt 8.2.). Wykazano również, także w skali pilotowej, że obecność  $NO_2$  w gazie nośnym wpływała katalitycznie na utlenianie jonów siarczynowych do siarczanowych (punkt 8.3). Wyniki badań w skali laboratoryjnej i pilotowej wskazują, że ozonowanie wpływa korzystnie na formowanie się siarczanów w roztworze poreakcyjnym cieczy oraz, że wpływ na ten efekt ma wiele czynników nie tylko obecność ozonu w roztworze poreakcyjnym.

Przechodząc do oceny uzyskanych wyników można stwierdzić co następuje:

Badania własne Doktoranta były skupione na poznaniu wpływu utleniania ozonem na skład produktów oczyszczania gazów. Przeprowadzono je w skali laboratoryjnej, a modelem spalin był strumień powietrza zawierający określoną ilość tlenu azotu. Do tej mieszaniny

wprowadzano ozon w tlenie tak, aby stosunek molowy ozonu do tlenu, a co za tym idzie intensywność utleniania ozonem, mieściły się w założonych granicach. Stwierdzono, że przy zbyt małym udziale ozonu utlenianie tlenku azotu jest nie wystarczające, co prowadzi do powstawania w roztworze poreakcyjnym niepożądanych azotynów.

Badając utlenianie dwutlenku siarki, wprowadzonego do gazu modelowego nie zauważono wpływu ozonu na utlenianie dwutlenku siarki, ozon ma jednak wpływ na utlenianie anionu siarczynowego do siarczanowego.

W toku badania równoczesnego utleniania tlenku azotu i dwutlenku siarki stwierdzono, że przy odpowiednio dużej intensywności utleniania w roztworze poreakcyjnym występują wyłącznie kationy azotanowe i siarczanowe.

Przeprowadzając badania nad wpływem zawartości tlenu na konwersję anionu siarczynowego zastąpiono powietrze jako gaz modelowy czystym azotem, do którego wprowadzano tlenek azotu, dwutlenek siarki i ozon z tlenem. Zauważono, że przyczyną utleniania w blisko 100% siarczynu do siarczanu jest dwutlenek azotu, działający jak katalizator utleniania anionu siarczynowego, o czym wcześniej donosili inni badacze. Obecność anionu siarczynowego zwiększa efektywność absorpcji dwutlenku azotu. Skuteczność usuwania tlenków azotu rośnie wraz ze wzrostem stosunku  $\text{SO}_2/\text{NO}$ . Ten etap doświadczeń umożliwił przedstawienie przebiegu reakcji jednoczesnego usuwania  $\text{NO}$  i  $\text{SO}_2$  w roztworze wodorotlenku sodowego przy zastosowaniu utleniania ozonem.

Wprowadzając płuczkę do nawilżania strumienia azotu z wprowadzonym  $\text{NO}_x$  stwierdzono pozytywny wpływ wilgoci na skuteczność usuwania  $\text{NO}_x$  badaną metodą.

Aby skład oczyszczanych gazów upodobnić do spalin z energetycznego spalania węgla, do gazu nośnego – azotu dodawano dwutlenek węgla w ilości 15% obj. Stwierdzono nieznaczny spadek skuteczności usuwania  $\text{NO}_x$ . Obecność dwutlenku węgla w gazach sprawia, że w roztworze wodorotlenku sodowego aniony wodorotlenowe są zastąpione anionami węglanowymi. Wprowadzony do roztworu wodorotlenek sodowy został zużyty w absorpcji  $\text{CO}_2$ , a reakcja tlenków azotu z węglanem sodu powoduje wydzielanie  $\text{CO}_2$ .

Tlenek węgla wprowadzony do oczyszczanych gazów nie podlega utlenianiu ozonem i nie wpływa na skuteczność usuwania  $\text{NO}_x$ .

Ponieważ efektywność wykorzystania ozonu decyduje o atrakcyjności metody przeprowadzono badania nad zwiększeniem czasu kontaktu substratów: ozonu i tlenków azotu. W tym celu do zestawu laboratoryjnego wstawiono dodatkową płuczkę jako reaktor utleniający, w wersji suchej i mokrej. Skutkowało to zwiększeniem skuteczności usuwania NO. Ułatwione było utlenianie NO do  $N_2O_5$ . Tzw. reaktor utleniający zwłaszcza z wypełnieniem przyczyniał się do zwiększenia do ponad 90% udziału sumy azotynu i azotanu w reaktorze utleniającym, podczas gdy zatrzymywano tylko 5 % sumy siarczynu i siarczanu. Można oczekiwać, że instalacja wykorzystująca te doświadczenia pozwoli na rozdzielanie produktów usuwania dwutlenku siarki od produktów usuwania tlenków azotu.

Czas kontaktu ozonu z zanieczyszczeniami w reaktorze utleniającym w instalacji laboratoryjnej został oszacowany na ok. 6 s., na podstawie objętości płuczki i strumienia przepływającego gazu nośnego. Beczka zastosowana na instalacji pilotowej miała objętość  $200 \text{ dm}^3$ , co przy przepływie spalin przez instalację  $200 \text{ m}^3/\text{h}$  zapewniało czas kontaktu na poziomie 3,6 s. Należy zauważyć, że beczka była połączona z absorberem przewodem rurowym o długości ok. 2,5 m i średnicy 0,2 m, co wydłużało czas kontaktu ozonu ze spalinami do ok. 5,1 s.

Przechodząc od skali laboratoryjnej do pilotażowej zachowano podobny czas kontaktu ozonu ze spalinami. Podobna była ilość wody na dnie płuczki i beczki w obu instalacjach. W badaniach laboratoryjnych było to ok 30 ml, co wystarczało do zakrycia dna płuczki w taki sposób, że kontakt gazu z wodą był tylko powierzchniowy. W przypadku beczki, na dnie znajdowały się wytłoczenia przez co ilość wody musiała zostać zwiększona, 5 litrów wystarczyło aby zakryć jej dno. Kontakt zanieczyszczeń z wodą był tylko na powierzchni, tak jak w badaniach laboratoryjnych.

Przedstawiając zachęcające rezultaty usuwania tlenków azotu i siarki, Doktorant podaje informację o rtęci. Usuwanie rtęci zostało wspomniane, na s. 95, przy przedstawianiu wyników osiągniętych w instalacji pilotażowej, gdzie skuteczność sięgała 90%. Warto tu przypomnieć informacje zawarte w monografii Wojciecha Józewicza (Control of Mercury emissions from coal-fired power plants, 2007 r.) o ponownej redukcji rozpuszczonych związków rtęci do  $Hg^0$  i reemisji z FGD metodą mokrą.

Pod koniec Doktorant przenosi spostrzeżenia powzięte w czasie badań w skali laboratoryjnej i pilotażowej na obszar zastosowań komercyjnych. Podkreśla możliwość

rozdzielenia produktów odsiarczania spalin i oczyszczania z tlenków azotu i rozwija optymistyczne prognozy na temat możliwości wykorzystania azotanów. Jak już wspomniałem, zachowuję dystans do prognoz i oceniając pracę doktorską ograniczyłem się do oryginalnych dokonań badawczych w skali laboratoryjnej i pilotażowej.

### **Zauważone usterki**

Doktorant wybrał w swojej pracy doktorskiej tematykę, która w badaniach i interpretacji wyników wymaga wiedzy chemicznej i to się powiodło. Zauważyłem kilka usterek dotyczących terminologii. Co prawda w publikacjach w języku angielskim, a także w polskich, używa się ozonation dla określenia ozonowania i dezynfekcji, usuwania nieprzyjemnych zapachów, np. ozonowania pomieszczeń, samochodu i podobnych. Jednak lepiej używać utlenianie ozonem (oxidizing by ozone).

Zamiast wyższe tlenki azotu lepiej: azot na wyższym stopniu utlenienia. Trudno też zgodzić się z objaśnieniem na s. 3: N - odnosi się do związków zawierających azot, znajdujących się w gazie lub cieczy posorpcyjnej, to znaczy NO, NO<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub>. W tym objaśnieniu N jest symbolem chemicznym funkcjonującym od początku XIX w. Natomiast NaNO<sub>3</sub> wzorem chemicznym, zapisem w pewnej kolejności symboli pierwiastków chemicznych, z podaniem liczby atomów tworzących cząsteczkę. Wypada wykazać się większą starannością, zwłaszcza że chemia jest mocna we Wrocławiu, a miasto wydało trzech chemików noblistów. Warto przypomnieć ich nazwiska: Eduard Buchner, Fritz Haber i Friedrich Bergius.

Są też nieścisłości w objaśnieniu pod rys. 14.2. Powinno być: 3-zbiornik absorbentu, 4-pompa obiegowa absorbentu, 5-kolumna natryskowa, 6-odkrapacz, 7-wentylator wyciągowy.

### **Wniosek końcowy**

Przedstawiona praca doktorska Pan mgr inż. Dariusz Łuszkiewicz, ma godną podkreślenia wartość naukową. Nie mogą tego podważyć zapisane w recenzji uwagi krytyczne. Doktorant samodzielnie rozwiązał skomplikowane zagadnienia chemiczne występujące w metodzie oczyszczania spalin kotłowych z tlenków azotu i siarki poprzez

utlenianie ozonem i ustalił optymalne warunki procesu pozwalające na zastosowanie metody w sposób nie zagrażający środowisku szkodliwymi odpadami.

W konkluzji stwierdzam, że praca doktorska pt. Usuwanie zanieczyszczeń ze spalin ozonem - charakterystyka produktów, Pana mgr inż. Dariusza Łuszkiewicza spełnia wymagania ustalone w Ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 r., z późniejszymi zmianami i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony. Ponadto, uwzględniając wkład pracy i inwencję twórczą Doktoranta uważam, że recenzowana praca doktorska zasługuje na wyróżnienie.

*Jan Kamiński*