

dr hab. inż. Mirosław Dors, prof. IMP PAN  
Zakład Oczyszczania Powietrza i Wody  
Ośrodek Techniki Plazmowej i Laserowej  
Instytut Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Ewy Anny Zwolińskiej  
pt. „**The removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> from exhaust gases  
using a hybrid electron beam method**”

Recenzowana praca dotyczy wykorzystania wiązki elektronów i absorberów do usuwania tlenków azotu i ditlenku siarki z mieszanin gazowych o składzie odpowiadającym spalinom emitowanym przez silniki zasilane olejem napędowym. Opisane w niej badania dotyczyły modelowania numerycznego oraz prac eksperymentalnych w dziedzinie chemii.

Struktura rozprawy jest właściwa, z wyraźnie przedstawionym celem i zakresem pracy oraz czytelnym podziałem na część literaturową, numeryczną i doświadczalną. Objętość pracy, wynosząca 149 stron tekstu z rysunkami i tabelami (nie licząc spisu literatury i załączników), nie zniechęca do uważnego studiowania pracy. Zastrzeżenia może budzić streszczenie w języku polskim, które jest napisane w sposób mało zrozumiały, z niepotrzebnymi powtórzeniami (np. wpływ zwiększenia stężenia początkowego SO<sub>2</sub> na stopień eliminacji NO<sub>x</sub> jest opisany trzykrotnie) i błędami językowymi.

*Opinia o części literaturowej, celu i zakresie pracy*

Przegląd literatury w temacie związanym z przedmiotem badań Doktorantki, stanowiący rozdział 2, obejmuje 175 pozycji i zajmuje niecałe 30% rozprawy, co nie budzi zastrzeżeń. Układ części literaturowej jest logiczny i w pełni obrazujący motywację wykonanych badań. Moim zdaniem jedynie dwa miejsca w tekście wymagałyby poprawy:

- strona 17 – określenie monotlenku węgla jako trudnego w detekcji jest nieaktualne. Na rynku są łatwo dostępne domowe detektory elektrochemiczne w cenie od 100 zł.

- strona 54 – w przeglądzie literatury o zastosowaniu wiązki elektronów do oczyszczania spalin zabrakło liczb pokazujących uzyskiwane efektywności usuwania tlenków azotu i ditlenku siarki.

Opis celu i zakresu pracy przedstawiony w rozdziale 3 nie budzi zastrzeżeń. Z rozdziału tego wynika, że przedmiotem części eksperymentalnej są różne aspekty związane z optymalizacją oczyszczania spalin z  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$  metodą wiązki elektronów: zmiana konstrukcji komory reakcyjnej, parametry procesu oraz modyfikacje roztworów absorbujących. W części numerycznej nowością jest zbadanie wpływu wysokich stężeń tlenków azotu i siarki na mechanizmy odpowiedzialne za ich usuwanie z oczyszczanych spalin. Nie mogę się jedynie zgodzić ze stwierdzeniem, że podrozdziale 2.2.1.6 dyskutowano optymalizację procesu wykorzystującego wiązkę elektronów poprzez zmiany konstrukcyjne komory. Na ten temat nie ma tam żadnej wzmianki.

#### *Opinia o części numerycznej*

Opis modeli numerycznych służących do badania kinetyki reakcji chemicznych w mieszaninach gazowych poddanych działaniu wiązki elektronów wraz z walidacją zajmuje nieco ponad 20% rozprawy. W czterech modelach zawarto reakcje chemiczne i stałe ich szybkości zaczerpnięte z sześciu źródeł literaturowych, choć w tabeli stanowiącej Załącznik 1 nie znalazłem odwołania do bazy NIST. Jeśli chodzi o Załącznik 1 to szkoda, że reakcje nie zostały pogrupowane według typów jak w pracach Matzinga i Baulcha.

Generalnie modelowanie zostało wykonane i opisane prawidłowo. Natomiast wnioski z uzyskiwanych rozbieżności w stosunku do wyników eksperymentalnych są zbyt uproszczone. Z tekstu nie wynika czy Doktorantka ma świadomość, że opracowane modele są bezwymiarowe, nie zawierają elementów mechaniki płynów, termodynamiki, równań transportu masy. Elementy te bardzo mocno wpływają na zgodność ilościową wyników obliczeniowych z eksperymentalnymi.

Uwagi szczegółowe odnośnie części numerycznej rozprawy są następujące:

- strona 69 – z tekstu wynika, że 100% usuwania  $\text{NO}_x$  uzyskano przy dawce 8.8 kGy podczas, gdy na rysunku 4.4 100% odpowiada dawce około 18 kGy. Ponadto w podpisie rysunku podano, że przedstawiono na nim wyniki modelowania i eksperymentu, ale z legendy nie widać, które są które.
- strona 70 – jakie było kryterium wyznaczania ważności reakcji?

- strona 71 – której reakcji dotyczy zdanie o zmniejszonym potencjale produkcji rodników hydroksylowych? Przydałby się rysunek obrazujący zmiany stężeń wybranych cząsteczek w czasie. Taki rysunek ułatwiłby zrozumienie procesów. Dotyczy to również pozostałych modeli.
- strona 77 – nie rozumiem stwierdzenia o nieprawidłowych reakcjach prowadzących do usuwania NO i NO<sub>2</sub> i brakujących reakcjach odtwarzania tych tlenków. Czy oznacza to, że w modelu M2 brakuje reakcji z modelu K2, który wydawał się być prawidłowy?

#### *Opinia o części doświadczalnej i porównaniu z częścią numeryczną*

Opis części doświadczalnej, zajmujący niecałe 30% rozprawy, jest rozplanowany i przedstawiony właściwie. Procedura badawcza zastosowana przez Doktorantkę jest jak najbardziej prawidłowa i przeprowadzona rzetelnie. Jedynie opis eksperymentu z metodą hybrydową na stronie 100 nie jest w pełni zrozumiały: czy przez 10 minut gaz przepływał tylko przez płuczki bez stosowania wiązki elektronów, czy też przez 10 minut był napromieniowany a nie przepływał przez płuczki?

Wyniki badań uzyskane przez Doktorantkę są przedstawione w sposób uporządkowany, zrozumiałe i z należytą starannością choć brakuje informacji o zastosowanej częstotliwości wiązki elektronów.

W trakcie czytania opisu części doświadczalnej nasunęły się następujące uwagi szczegółowe:

- strona 117 – nie jest jasny powód zwiększenia pH w roztworze NaOH przy absorpcji kwaśnych tlenków azotu.
- strona 118 – ile czasu trwała absorpcja? od tego przecież zależy końcowe pH
- strona 122 – wniosek o optymalizacji poprzez zmianę składu roztworu absorbującego jest przedwczesny w tym podrozdziale. Jest on uprawniony dopiero po badaniach z utleniaczami.
- strona 137 – ponownie nie rozumiem stwierdzenia o nieprawidłowych reakcjach w modelu bez dodatku amoniaku. Nie jest również jasne co dodano do modeli K2 i M3.
- strona 138 – skąd wniosek o większej dokładności algorytmu Matlab od Kinetic skoro jeden dotyczył trybu ciągłego, a drugi impulsowego napromieniowania wiązką elektronów, podczas gdy wszystkie eksperymenty były prowadzone

w trybie impulsowym. Ponadto, jak wynika z rysunku 4.6 obliczenia w programie Matlab wykazały bardzo małą wrażliwość modeli na zmiany temperatury w zakresie 20°C, a więc wpływ uproszczonego obliczania stałych szybkości reakcji dla modeli Kinetic jest pomijalny.

- strona 143 – ponownie nasuwa się pytanie o kryterium ważności reakcji (pogrubienie strzałek). Szybkość podanych reakcji bardzo zmienia się w czasie, a więc należy podać jakiego momentu procesu podany mechanizm dotyczy.

Zakończenie rozprawy podsumowuje w sposób zwięzły wyniki wszystkich prac numerycznych i eksperymentalnych. Wnioski ściśle nawiązują do opisanych wyników i są w zdecydowanej większości prawidłowe. Niejasny wydaje się jedynie wniosek o dominującym mechanizmie usuwania NO do HNO<sub>2</sub> a nie do HNO<sub>3</sub>. Jak to się ma do wyniku analizy chromatograficznej roztworu w płuczkach (rysunek 5.41), pokazującego porównywalne lub znacznie większe stężenie azotanów niż azotynów?

#### *Wniosek końcowy*

Na podstawie przedstawionej rozprawy doktorskiej uważam, że pani mgr inż. Ewa Anna Zwolińska wykazała się wiedzą i umiejętnościami samodzielnego planowania i prowadzenia badań naukowych, a osiągnięte przez nią rezultaty są oryginalne i stanowią istotny wkład w rozwój technologii plazmowych stosowanych do oczyszczania spalin. Doktorantka wykazała się umiejętnością zorganizowanego i czytelnego przedstawienia licznych wieloparametrycznych wyników badań. Nieliczne niedociągnięcia nie umniejszają wartości naukowej rozprawy, która w mojej ocenie spełnia wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”. W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie pani mgr inż. Ewy Anny Zwolińskiej do publicznej obrony.



Mirosław Dors