



**Prof. dr hab. inż. Krzysztof Krawczyk**  
Politechnika Warszawska Wydział Chemiczny  
Katedra Technologii Chemicznej

Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, tel: +48 (22) 6287856, e-mail: kraw@ch.pw.edu.pl

Warszawa, 2017.09.30

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Ewy Anny Zwolińskiej pt.**

**„Usuwanie NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> ze spalin technologią hybrydową wykorzystującą wiązkę elektronów” (The removal of NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> from exhaust gases using a hybrid electron beam method) wykonanej w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Laboratorium Techniki Ochrony Środowiska, której promotorem jest dr hab. Yongxia Sun prof. nzw. IChTJ.**

Przedstawiona do recenzji praca dotyczy zagadnień związanych z oczyszczaniem spalin z NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> technologią hybrydową wykorzystującą wiązkę elektronów.

Należy podkreślić, że od wielu lat prowadzone są badania, których celem jest rozkład tych związków zawartych w gazach powstających w procesach spalania paliw w energetyce i transporcie. Do najważniejszych metod eliminacji NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> w energetyce należą metody absorpcyjne, zarówno suche jak i mokre. W metodzie suchej wiązanie SO<sub>2</sub> zachodzi, z wprowadzonym z paliwem wapieniem, w wyniku czego dużą część tlenków siarki przetwarzana jest w siarczan(VI) wapnia. W metodach mokrych stosowany jest węglan wapnia, tlenek magnezu lub woda amoniakalna, a produktami końcowymi są odpowiednio uwodniony CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> i (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Tlenki azotu można częściowo usuwać podczas prowadzenia metody mokrej z węglanem wapnia, w wyniku czego powstaje Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Kolejną metodą jest usuwanie tlenków azotu (bez NO) w wodnym roztworze sody (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Najczęściej stosowaną metodą usuwania tlenków azotu jest ich redukcja amoniakiem do azotu za pomocą selektywnie działających katalizatorów.

W ostatnich latach poszukując nowych metod rozkładu trwałych związków chemicznych podejmowane są próby zastosowania niskotemperaturowej plazmy i wiązki elektronów do zmniejszenia, między innymi, emisji NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub>. Ważną zaletą tych metod jest to, że są one prowadzone pod ciśnieniem atmosferycznym. Szczególne znaczenie ma w tych badaniach stosowanie wiązki elektronów, ze względu na wysoką wydajność tworzących się w procesie rodników i innych czynników utleniających. W praktyce przemysłowej wykorzystywana była przez zespół profesora Chmielewskiego w elektrowni Pomorzany. Zastosowanie

niskotemperaturowej plazmy generowanej przez wiązkę przyspieszonych elektronów jest obecnie jedną z najbardziej obiecujących technologii.

Przedstawiona do recenzji praca dotyczy usuwania  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$  ze spalania oleju napędowego w silnikach Diesla w wiązce elektronów i układzie hybrydowym: wiązka elektronów – metody absorpcyjne. W pracy wykonano modelowanie teoretyczne, badania praktyczne i porównano wyniki modelowania z uzyskanymi w doświadczeniach.

Rozprawa doktorska zawiera 211 stron i 174 cytowania. Część literaturowa ze wstępem liczy 63 strony, opis programu Kinetic i Matlab i jego zastosowanie do modelowania wstępnego 31 stron, a część poświęcona wynikom i dyskusja 53 strony. Praca zawiera również załącznik z wykazem reakcji, które były uwzględnione w obliczeniach modelowych.

Doktorantka w części literaturowej przedstawiła szczegółowo opis głównych zanieczyszczeń powietrza tj. cząstki stałe, ozon, tlenki węgla ( $\text{CO}$  i  $\text{CO}_2$ ), ołów, lotne związki organiczne, amoniak, trwałe związki organiczne,  $\text{SO}_2$  i tlenki azotu oraz ich właściwości. Doktorantka omówiła poziom emisji tych związków z różnych źródeł. Część literaturowa zawiera również bardzo szczegółowe rozważania na temat szkodliwego wpływu poszczególnych grup związków na środowisko i organizmy żywe oraz akty prawne dotyczące wielkości ich emisji. W rozdziale 2.2.1 Doktorantka wymieniła główne metody oczyszczania paliw ze związków siarki i przedstawiła problemy występujące w trakcie zmniejszania emisji tlenków azotu. W pracy Doktorantka omówiła również sposoby zmniejszania emisji  $\text{NO}_x$  skupiając głównie uwagę na dwóch metodach tj. selektywnej redukcji z udziałem i bez udziału katalizatora. Doktorantka przedstawiła również mechanizmy tych reakcji oraz inne metody zmniejszania emisji tj. metody adsorpcyjne, absorpcje i za pomocą mikroorganizmów. W rozdziale 2.2.1.4 Doktorantka przedstawiła wyniki badań rozkładu  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$  w wyładowaniach koronowym, barierowym, wyładowaniu wysokiej częstotliwości i wyładowaniu ślizgowym oraz w wiązce elektronów i w skojarzonym układzie: wiązka elektronów z metodą absorpcyjną.

W rozdziale 4 Doktorantka przedstawiła opis, metodykę prowadzenia obliczeń i warunki przyjęte podczas obliczeń modelowych z zastosowaniem programu Kinetic i Matlab z obecnością amoniaku w badanych gazach (K1 i M1) i bez amoniaku (K2 i M2) oraz porównała wyniki obliczeń modelowych z rezultatami prac Profesora Chmielewskiego i dr. Lickiego. Określiła również główne parametry decydujące o przebiegu procesu (dawka promieniowania, temperatura, wilgotność oczyszczanego gazu i obecność amoniaku). Uzyskane wyniki badań modelowych są zgodne jakościowo z eksperymentami przedstawionymi w powyższych pracach. W tej części pracy Doktorantka zaproponowała mechanizm rozkładu  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$  i główne reakcje decydujące o przebiegu tego procesu.

Bardzo interesującym wnioskiem z przeprowadzonych badań jest wykazanie, że stosując niewielką dawkę promieniowania (20 kGy) w układzie z niskimi stężeniami  $\text{NO}_x$  (200 i 400 ppm) możliwe jest uzyskanie niemal całkowitego rozkładu tego związku. W przypadku stężenia 1000 ppm stopień przemiany wynosił ok. 45%. Duża zgodność matematycznego modelowania z wynikami doświadczeń świadczą o rzetelnym i prawidłowym przeprowadzeniu tych obliczeń.

W badaniach doświadczalnych w zmodyfikowanej komorze reakcyjnej, Doktorantka przeprowadziła szereg eksperymentów rozkładu  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$  w wiązce elektronów i skojarzonym procesie wiązka elektronów i absorpcja w roztworze wodnym zawierającym NaCl (woda morską), NaOH, buforowany roztwór NaCl z, i bez dodatku  $\text{NaClO}_2$  lub roztwór wody morskiej z  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Doktorantka w eksperymentach z wiązką elektronów, stosując gaz o zawartości  $\text{NO}_x$  1000 i powyżej 1000 ppm, uzyskała stopnie przemiany poniżej 10% dla  $\text{NO}_x$  i poniżej 20% dla  $\text{SO}_2$

W części doświadczalnej Doktorantka omówiła metody badawcze oraz budowę aparatury, którą stosowała w pracy doktorskiej. W badaniach wykorzystywała nowoczesne techniki określania zawartości  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$  w gazie po oczyszczaniu. Doktorantka zastosowała m.in. nowoczesny analizaor  $\text{NO}_x$  oparty na chemiluminescencji i  $\text{SO}_2$ , który wykorzystuje impulsową fluorescencję i chromatografię jonową do oznaczania składu roztworu po skojarzonym procesie oczyszczana gazu.

W części eksperymentalnej Doktorantka określiła parametry wpływające na proces rozkładu  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$  w samej wiązce elektronów stosując początkowe stężenie  $\text{NO}_x$  200-1700 ppm i dawkę promieniowania od 4,4 do ok.33 kGy. Doktorantka, na podstawie uzyskanych wyników potwierdziła, że stopień przemiany  $\text{NO}_x$  dla wysokich stężeń nie przekracza 10% i dla wyższych stężeń nie zależy od dawki promieniowania. Z tej części badań wynika bardzo ważny wniosek, że wzrost początkowego stężenia  $\text{NO}_x$  niekorzystnie wpływa na stopień przemiany  $\text{SO}_2$ , natomiast wzrost początkowego stężenia  $\text{SO}_2$  w oczyszczanym gazie wpływa korzystnie na stopień przemiany  $\text{NO}_x$  oraz, że temperatura gazu (70 i 90 °C) nie wpływa na przebieg rozkładu  $\text{NO}_x$ . W przypadku rozkładu  $\text{SO}_2$  obserwowano tylko niewielki wpływ temperatury.

Na podstawie uzyskanych wyników Doktorantka stwierdziła, że w układzie hybrydowym współczynnik usuwania  $\text{NO}_x$  zależy od dawki promieniowania, jednak ma on mniej znaczący wpływ niż w badaniach z użyciem samej wiązki elektronów. Doktorantka wykazała, że najkorzystniejszym rozwiązaniem jest układ hybrydowy kojarzący działanie wiązki elektronów i absorpcję tlenków azotu i dwutlenku siarki w buforowanym roztworze NaCl

z dodatkiem  $\text{NaClO}_2$ . W takim układzie uzyskano niemal 90% współczynnik usuwania  $\text{NO}_x$ . Na podstawie analizy składu roztworu po absorpcji Doktorantka stwierdziła, że może on być bezpośrednio usuwany do wody morskiej.

Niniejsza praca jest przykładem realizacji konkretnego, trudnego zadania, opracowania nowego hybrydowego układu do zmniejszania emisji  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$  i wyjaśnienie wpływu parametrów prowadzenia procesu na jego przebieg. Pani mgr inż. Ewa Anna Zwolińska z powodzeniem zrealizowała nakreślony cel swoich badań. Uzyskała oryginalne wyniki, które w sposób istotny wzbogaciły naszą wiedzę o wpływie parametrów hybrydowego procesu oczyszczania gazów na jego przebieg.

Praca została zredagowana starannie, przy dbałości o stronę językową, stylistyczną i graficzną. Przy tak znacznej długości tekstu (211 stron) drobne błędy tzw. literówki są nieuniknione. Z obowiązku recenzenta muszę wymienić kilka błędów

1. Doktorantka nie przedstawiła w części literaturowej informacji o procesie zmniejszania emisji  $\text{SO}_2$  przez oczyszczanie gazu ziemnego i paliw płynnych otrzymanych z ropy naftowej metodą hydroodsiarczania.
2. Strona 15, linia 6 i 7 od dołu. Skład suchego powietrza podany jest nieprawidłowo.
3. Tabela 2.1. Stężenie gazów jest podane nieprawidłowo. Udział 4 pierwszych składników wynosi ponad 100%.
4. Strona 19, linia 6 od dołu. Nazwa oxygen peroxide powinna być zastąpiona przez ozone.
5. Strona 44. Doktorantka nieprawidłowo podała wzór siarczku sodu, 9 wiersz od góry i reakcje 2.58 i 2.59.
6. Strona 51, linia 8 od dołu. W nawiasie podana nieprawidłowo reakcja 2,65. Powinno być 2.76.
7. Strona 97. Pierwsza linia od dołu, zamiast point 6 powinno być point 7.
8. Doktorantka w zapisie reakcji rodnikowych bardzo często pomija oznaczenia rodników.
9. Strona 108, 6 linia od dolnej części strony jest compared with Figure 5.12, powinno być compared with Figure 5.13.
10. Ze względu na dużą rozpuszczalność  $\text{SO}_2$  w wodzie na rysunku 5.22 Doktorantka powinna umieścić również wyniki współczynnika usuwania  $\text{SO}_2$  w samej wodzie morskiej.
11. Strona 124. Ostatnie zdanie jest powtórzeniem poprzedniego.

12. Podpis rysunku 5.32. Stężenie  $\text{NaClO}_2$  jest zmienne, a nie stałe (25 mM).
13. Strona 133, 2 linia od dołu. Zamiast Figure 5.41 powinno być Figure 5.42.
14. Podpisy rysunków 6.5 i 6.6 są nieprawidłowe. Chodzi nie o współczynnik usuwania  $\text{SO}_2$ , a o początkowe stężenie  $\text{SO}_2$ .
15. Podpis rysunku 6.8 jest nieprawidłowy. Jest analogiczny jak rysunku 6.7.

Te drobne błędy nie umniejszają wartości merytorycznej przestawionej do recenzji pracy doktorskiej, Uważam, że mgr inż. Ewy Anny Zwolińskiej wykonała bardzo solidną pracę doktorską, która zawiera nowe elementy poznawcze nie tylko w zakresie modelowania procesów zachodzących w wiązce elektronów, lecz również w bardzo ważnej dziedzinie ochrony środowiska. Badany hybrydowy układ może znaleźć zastosowanie do oczyszczania  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$  z gazów spalinowych. Stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji praca stanowi interesującą i bardzo wartościową pracę naukową o praktycznym charakterze. Pracę tę charakteryzuje przejrzysty układ omawianych zagadnień, które zostały podkreślone w końcowym podsumowaniu.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Ewy Anny Zwolińskiej pt. Usuwanie  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$  ze spalin technologią hybrydową wykorzystującą wiązkę elektronów, spełnia wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem

Krzysztof Krawczyk



**Prof. dr hab. inż. Krzysztof Krawczyk**  
Politechnika Warszawska Wydział Chemiczny  
Katedra Technologii Chemicznej

Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, tel: +48 (22) 6287856, e-mail: kraw@ch.pw.edu.pl

---

Warszawa, 2017.09.30

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską mgr inż. Ewy Anny Zwolińskiej pt. Usuwanie  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$  ze spalin technologią hybrydową wykorzystującą wiązkę elektronów uważam, że stanowi ona interesującą i bardzo wartościową pracę naukową o praktycznym charakterze. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że spełnia ona wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej o jej wyróżnienie.

Z poważaniem

Krzysztof Krawczyk