

Gliwice, 26.11.2024 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej  
mgr inż. Kamili Józwiak

pt. "Analiza warunków pracy i optymalizacja węzła kontaktowego konwersji  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$   
współpracującego z kotłem odzysknicowym"  
wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Krzysztofa Czajki, prof. Uczelni (promotor  
pomocniczy dr inż. Jędrzej Kantor)  
na Wydziale Mechaniczno-Energetycznym Politechniki Wrocławskiej.

## 1. Podstawa opracowania

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie zastępcy Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Pana dr hab. inż. Bartosza Zajązkowskiego, prof. uczelni (pismo RDND08/39/2024 z dnia 10.10.2024r.).

## 2. Wprowadzenie

Problematyka emisji dwutlenku siarki ( $\text{SO}_2$ ) jest jednym z kluczowych wyzwań środowiskowych, szczególnie w kontekście przemysłu ciężkiego. Źródła emisji obejmują spalanie paliw kopalnych zawierających siarkę, procesy produkcji chemicznej oraz przetwarzanie rud siarczkowych. Nadmierna emisja  $\text{SO}_2$  prowadzi do szeregu negatywnych skutków środowiskowych i zdrowotnych, takich jak kwaśne deszcze, degradacja gleb i wód, a także choroby układu oddechowego. W odpowiedzi na te zagrożenia wprowadzono regulacje, takie jak Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (IED), które zobowiązują przedsiębiorstwa do stosowania technologii ograniczających emisje.

Jedną z najbardziej efektywnych metod redukcji  $\text{SO}_2$  jest jego usuwanie z gazów odlotowych i wykorzystanie w produkcji kwasu siarkowego ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Proces ten pozwala na ograniczenie emisji oraz odzysk cennych surowców. Produkcja kwasu siarkowego opiera się na wieloetapowym procesie, który obejmuje:

1. Usunięcie zanieczyszczeń z gazów odlotowych.
2. Utlenianie  $\text{SO}_2$  do trójtlenku siarki ( $\text{SO}_3$ ) w węźle kontaktowym przy użyciu katalizatora, zwykle opartego na tlenku wanadu ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ).

3. Absorpcję  $\text{SO}_3$  w roztworze kwasu siarkowego lub wodzie w celu otrzymania produktu końcowego.

Węzeł kontaktowy, w którym zachodzi kluczowa reakcja utleniania  $\text{SO}_2$ , jest sercem instalacji do produkcji kwasu siarkowego. Efektywność tego procesu zależy od wielu czynników, w tym jakości katalizatora oraz stabilności pracy instalacji w zmiennych warunkach procesowych. Istnieje ciągła potrzeba badań i optymalizacji tego procesu, zwłaszcza w kontekście opracowywania nowych katalizatorów i algorytmów wspierających projektowanie oraz eksploatację instalacji.

Praca doktorska pt. „Analiza warunków pracy i optymalizacja węzła kontaktowego konwersji  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  współpracującego z kotłem odzysknicowym” ma na celu optymalizację węzła kontaktowego do utleniania  $\text{SO}_2$ . Dodatkowym celem pracy jest opracowanie nowatorskiego katalizatora na bazie wanadu, umożliwiającego efektywną pracę instalacji w zmiennych warunkach. Ważnym aspektem praktycznym jest stworzenie algorytmu matematycznego, który posłuży do opracowania oprogramowania symulującego pracę instalacji, co przyczyni się do lepszego projektowania i zarządzania procesem.

Mając powyższe na względzie, uważam rozprawę doktorską mgr inż. Kamili Józwiak pt. „Analiza warunków pracy i optymalizacja węzła kontaktowego konwersji  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  współpracującego z kotłem odzysknicowym” za ważną zarówno z poznawczego jak i utylitarne go względu, a tematykę pracy za niezwykle aktualną.

### 3. Zakres i ocena rozprawy

Praca doktorska mgr inż. Kamili Józwiak została napisana w języku polskim i liczy 178 stron. Składa się z sześciu rozdziałów merytorycznych, streszczenia w języku polskim i angielskim, wprowadzenie, wykazu literatury (127 pozycji), spisu tabel i rysunków oraz załączników w formie schematu technologiczno-montażowego węzła kontaktowego i algorytmu obliczeniowego. Układ pracy jest logiczny, a zawartość spójnie przedstawia wyniki badań, które zostały przeprowadzone z uwzględnieniem zarówno podejścia eksperymentalnego, jak i modelowania matematycznego.

Pierwszy rozdział (str. 12 – 29) przedstawia szeroki przegląd literatury dotyczący emisji tlenków siarki, takich jak  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ . Autorka omawia kluczowe źródła tych emisji, w tym przemysł metalurgiczny, spalanie paliw kopalnych oraz przetwarzanie surowców siarczkowych. Szczególną uwagę zwrócono na chemiczne mechanizmy powstawania  $\text{SO}_3$  w wyniku utleniania  $\text{SO}_2$  oraz skutki środowiskowe i zdrowotne wynikające z emisji tych związków.



W rozdziale tym omówiono także dostępne metody ograniczania emisji  $\text{SO}_2$ , takie jak technologie mokre, półsuche i katalityczne, podkreślając ich zalety i ograniczenia. Dodatkowo, Autorka odnosi się do regulacji prawnych, takich jak Dyrektywa IED, wskazując na ich wpływ na redukcję emisji w przemyśle. Rozdział stanowi solidne teoretyczne podstawy dla dalszych badań.

W rozdziale 2 (str. 30 – 70) opisano szczegółowo instalację przemysłową Huty Miedzi „Legnica”, skupiając się na konstrukcji i działaniu aparatu kontaktowego, gdzie  $\text{SO}_2$  przekształcany jest w  $\text{SO}_3$ , oraz kotła odzysknicowego, który wykorzystuje ciepło gazów procesowych do produkcji pary technologicznej. Przedstawiono schemat technologiczny oraz podkreślono kluczowy wpływ tych elementów na efektywność procesu i jego opłacalność. Dalsza część obejmuje opis ciągu technologicznego zakładu, uwzględniając historię rozwoju Huty i inwestycje proekologiczne, takie jak instalacja Solinox. Omówiono główne etapy procesów technologicznych, w tym topienie, konwertowanie, rafinację ogniową i elektrorafinację miedzi. W części poświęconej Fabryce Kwasu Siarkowego opisano operacje oczyszczania gazów, katalityczną konwersję  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$  oraz absorpcję  $\text{SO}_3$ , zwracając uwagę na zastosowanie zaawansowanych technologii minimalizujących emisje i odzyskujących ciepło. Następnie omówiono konstrukcję i działanie aparatów kontaktowych oraz absorpcyjnych, wskazując na ich znaczenie w procesie. Opisano również kotły odzysknicowe, wraz z ich rolą w zagospodarowaniu ciepła odpadowego i metodami minimalizacji problemów eksploatacyjnych. Podkreślono znaczenie katalizatorów wanadowych, ich właściwości, mechanizmy działania i działania zapobiegające dezaktywacji. Podsumowano optymalizację procesów przemysłowych, wskazując na korzyści z wdrażania innowacji technicznych i analizy danych w celu poprawy efektywności i eliminacji nieprawidłowości w produkcji.

Rozdział trzeci (strona 71) precyzuje cele pracy oraz tezę, która zakłada, że możliwe jest zwiększenie ilości produkowanego kwasu siarkowego, w wyniku optymalizacji parametrów pracy przemysłowego węzła kontaktowego należącego do Fabryki Kwasu Siarkowego Huty Miedzi „Legnica”. Celem głównym pracy jest optymalizacja węzła kontaktowego do utleniania  $\text{SO}_2$  współpracującego z kotłem odzysknicowym, co stanowi kluczowy element procesu przemysłowego opisanego w pracy. Celem pobocznym jest opracowanie nowatorskiego katalizatora na bazie wanadu, charakteryzującego się zdolnością do pracy w zmiennych warunkach procesowych, co odpowiada na wyzwania związane z niestabilnością parametrów technologicznych. Celem praktycznym natomiast jest stworzenie algorytmu matematycznego, który posłuży do opracowania oprogramowania symulacyjnego

w formie cyfrowego bliźniaka instalacji. Przedstawione narzędzie ma umożliwiać prognozowanie parametrów procesowych, analizowanie zależności między jakością przetapianej rudy a wydajnością węzła kontaktowego, a także wspierać dobór optymalnych parametrów pracy. Dodatkowo, ma wspierać wczesne wykrywanie problemów eksploatacyjnych i potencjalnych awarii, co przekłada się na poprawę niezawodności i efektywności całego procesu technologicznego. Tak kompleksowe podejście do optymalizacji i diagnostyki procesu podkreśla innowacyjny charakter pracy, który łączy aspekty teoretyczne, badawcze i praktyczne.

Rozdział czwarty (str. 72-98) szczegółowo opisuje zastosowane metody badawcze, które obejmują główne elementy:

- charakterystykę katalizatorów komercyjnych i opracowanego katalizatora za pomocą technik takich jak WD-XRF, ATR-FTIR, XRPD, TGA, DSC oraz XPS,
- etap wytwarzania katalizatora,
- pomiary obiektowe,
- opracowanie modelu matematycznego symulującego pracę aparatu kontaktowego.

Opis metodologii jest precyzyjny i szczegółowy, a zastosowanie zaawansowanych technik badawczych znacząco wzbogaca merytoryczną wartość pracy.

W rozdziale 5 (str. 99-158) Autorka zaprezentowała wyniki badań eksperymentalnych oraz symulacyjnych. Wyniki zostały podzielone na te dotyczące właściwości fizykochemicznych katalizatorów, katalitycznego utleniania  $\text{SO}_2$  w warunkach laboratoryjnych, analizy różnych wariantów danych właściwych dla instalacji przemysłowej, walidacji modelu matematycznego i optymalizacji procesu.

Rozdział jest bogato zilustrowany wykresami, schematami i tabelami, co znacząco ułatwia interpretację wyników.

Ostatni rozdział (str. 159-161) syntetyzuje kluczowe wyniki badań oraz wskazuje na ich potencjalne zastosowania przemysłowe. Autorka podkreśla, że przeprowadzone badania potwierdzają tezę pracy oraz przedstawia rekomendacje dotyczące dalszego rozwoju technologii przemysłowych w zakresie optymalizacji procesu produkcji kwasu siarkowego.



Za główne osiągnięcia Autorki pracy uważam:

1. Opracowanie innowacyjnego katalizatora wanadowego wzbogaconego renem, charakteryzującego się znaczną poprawą efektywności konwersji  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$  w zmiennych warunkach operacyjnych.
2. Szczegółową analizę właściwości katalizatorów komercyjnych i opracowanego katalizatora z wykorzystaniem zaawansowanych technik analitycznych.
3. Stworzenie modelu matematycznego wspierającego symulację i optymalizację pracy węzła kontaktowego.
4. Przedstawienie praktycznych rekomendacji opartych na wynikach eksperymentalnych i symulacyjnych.

Mając to wszystko na względzie, stwierdzam, że tytuł rozprawy trafnie oddaje jej zakres. Geneza tematu i uzasadnienie celowości podjęcia go jako problemu badawczego wynikają z przeglądu stanu wiedzy. W rozprawie wyznaczono cel, sformułowano tezy i określono zakres badań. Zdaniem recenzenta tematyka pracy jest oryginalna, aktualna i interesująca. Warto zauważyć kompleksowy charakter prowadzonych badań. Uważam zakres, strukturę merytoryczną i układ recenzowanej za właściwe.

#### 4. Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Poniżej przedstawiam uwagi krytyczne i dyskusyjne jakie nasunęły się podczas lektury pracy:

1. Str. 10 – sformułowanie „tematyka analizowanej instalacji”; sugerowałbym np. „opis analizowanej instalacji”.
2. Wielokrotnie użyte sformułowanie „energia cieplna” jest nieprawidłowe; winno być „ciepło”.
3. W podrozdziale 1.3.5 Autorka wskazuje metody stosowane w skali przemysłowej. Czy należy to rozumieć, że metody opisane we wcześniejszych podrozdziałach nie znajdują zastosowania w tej skali?
4. Podając przykłady technologii odsiarczania (np. Lurgi-Sulfacid, Solinox, Cat-OX itd.), Autorka unika wskazywania konkretnych źródeł literaturowych. Uzupełnienie tych informacji o odpowiednie odwołania do literatury

- pozwoliłoby na weryfikację przedstawionych danych oraz zwiększyłoby wiarygodność analizy.
5. W wielu miejscach pracy należałoby skonkretyzować opisy, aby uniknąć ogólnikowych stwierdzeń. Przykładem może być sformułowanie na stronie 28: *'Kilka hut w Norwegii niedawno...'*, które wymaga doprecyzowania, np. poprzez podanie konkretnych nazw zakładów, okresu, w którym przeprowadzono działania, oraz szczegółów dotyczących wdrożonych rozwiązań. Takie uściślenia zwiększyłyby wartość merytoryczną pracy.
  6. Na rysunku 8 użyto skrótu „odpady HW”. Co to oznacza?, zaś na rysunku 9 zastosowano zapis „??”; czy to jest błąd?
  7. Autorka niekonsekwentnie oznacza „normalne metry sześciennie”, czasem jako  $Nm^3$ , a czasem  $m^3_n$
  8. Na stronie 35 pozostawiono roboczy zapis „na”.
  9. Strona 45 i w innych miejscach – należałoby precyzyjniej odnosić się do terminu „stężenie”; winno być „stężenie objętościowe”; podobnie w rozdziale 5 wielokrotnie na wykresach wykorzystane jest pojęcie stężenia, zapewne molowego? Czy w pracy założono, że stężenia molowe są równe objętościowym? Niestety, kontynuując ten wątek, Pani Doktorantka w tabeli 11 i kolejnych używa sformułowania „zawartość” myśląc zapewne o stężeniu (molowym/objętościowym?)
  10. W rozdziale 2.5.2. (str. 62) Autorka przedstawia „analizowany katalizator”, choć dopiero na stronie 71 zostanie przedstawiony cel pracy.
  11. Co oznacza sformułowanie „dogłębne analizy laboratoryjne” użyte na stronie 72?
  12. Rysunek 22 powinien być uszczegółowiony; np. wlot (czego?), wylot (czego); kolory jasne, ciemne itd.
  13. W kilku miejscach, np. na stronie 80 Autorka używa słowa ilość, zamiast liczba (np. ilość konwertorów – winno być liczba konwertorów).
  14. Ile wynosi sprawność kotła K-601 wskazana na stronie 86?
  15. Entalpie, które występują we wzorach w rozdziale 4 są entalpiami właściwymi; zabrakło tego sformułowania – stosowano nazwę „entalpia”.
  16. Prawidłowy zapis jednostki:  $kJ/(kg \cdot K)$ ; zamiast  $kJ/kgK$ .
  17. Autorka wykazała się daleko idącą niekonsekwencją w stosowaniu symboli we wzorach. W rozdziale 4 przyjęto generalną zasadę, że symbol Q oznacza ilość ciepła, zaś w rozdziale 5 ten sam symbol Q oznacza strumień objętości. W tym kontekście należy podkreślić, że dużym mankamentem pracy jest brak podrozdziału wprowadzającego spis stosowanych oznaczeń.



**Podkreślić należy, że powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają wartości naukowej pracy i pozytywnej oceny pracy.**

## **5. Zagadnienia do wyjaśnienia podczas obrony**

1. W dyskusji nie uwzględniono stosunku Ca/S jako parametru charakteryzującego porównywane metody. Czy istnieje konkretny powód pominięcia tego wskaźnika? Jego analiza mogłaby dostarczyć dodatkowych informacji w kontekście efektywności procesów redukcji emisji SO<sub>2</sub>. Proszę, aby ten aspekt został szczegółowo przedyskutowany podczas obrony.
2. Autorka wskazuje, że Rysunek 18 przedstawia konstrukcję kotła odzysknicowego. Niestety, rysunek ten nie pozwala na szczegółową analizę poszczególnych elementów kotła, takich jak układ wymiennika ciepła, komora spalania czy rozmieszczenie kanałów przepływu gazów procesowych. W związku z tym uprzejmie proszę, aby Autorka przygotowała na obronę bardziej szczegółowy rysunek, który dokładnie przedstawi konstrukcję kotła oraz umożliwi analizę jego kluczowych elementów.
3. Jakie są oszacowane koszty, w tym zużycie energii, związane z wytworzeniem katalizatora zawierającego ren, uwzględniając poszczególne etapy procesu, takie jak przygotowanie frakcji, impregnacja, suszenie, kalcynacja oraz redukcja?
4. Proszę o przedstawienie dokładności wyników pomiarów przedstawionych w tabeli 8 oraz na wykresach pokazanych w rozdziale 5.
5. Jak został sporządzony wykres pokazany na rysunku 64? Które dane wykorzystano do jego przygotowania?

## **6. Wnioski końcowe**

**W podsumowaniu chciałbym zaznaczyć, że wszelkie krytyczne uwagi odnoszące się do rozprawy nie wpływają na jej ocenę, która jest całkowicie pozytywna i bardzo wysoka.**

Przedstawiona rozprawa reprezentuje oryginalne podejście do rozwiązania naukowego problemu. Doktorantka skutecznie osiągnęła wyznaczone cele. Moim zdaniem, szczególnie warto podkreślić szeroki zakres przeprowadzonych analiz. Autorka rozprawy, mgr inż. Kamila Józwiak wykazała się ogólną wiedzą teoretyczną w dyscyplinie Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka, niezbędną do przygotowania rozprawy. Wynika to jednoznacznie z treści pracy.

Na podstawie przedstawionej pracy do recenzji, mogę stwierdzić, że Doktorantka wykazała się doskonałym opanowaniem podstaw teoretycznych badanego problemu, umiejętnością precyzyjnego formułowania zadania naukowego, głęboką znajomością obecnych osiągnięć w obszarze wiedzy związanym z pracą oraz zdolnością do samodzielnego prowadzenia badań. Stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa mgr inż. Kamili Józwiak pt. „Analiza warunków pracy i optymalizacja węzła kontaktowego konwersji SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> współpracującego z kotłem odzysknicowym” spełnia wymagania Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2023 poz. 742).

**Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Kamili Józwiak do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.**

