INSTYTUT
INŻYNIERII CHEMICZNEJ
Polskiej Akademii Nauk

Prof. dr hab. inż. Julita Mrowiec-Białoń
Pracownia materiałów funkcjonalnych
i mikroreaktorów
ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Recenzja (jawna)

rozprawy doktorskiej (doktorat wdrożeniowy) mgr inż. Michała Walczaka pt.: „Optymalizacja parametrów procesowych wybranych węzłów instalacji wysokociśnieniowych wytwarzania melaminy"

wykonanej w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego

Promotor: dr hab. inż. Robert Kubica, prof. Politechniki Śląskiej

1. Podstawa formalna wykonania recenzji

Podstawą przygotowania recenzji jest pismo prof. dr hab. inż. Wojciecha Simki, Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej z dnia 6.12.2023 r. (sygnatura RDICh.512.8.2023) z prośbą o przygotowanie recenzji utajnionej rozprawy doktorskiej mgr inż. Michała Walczaka pt.: „Optymalizacja parametrów procesowych wybranych węzłów instalacji wysokociśnieniowych wytwarzania melaminy".

2. Cel i zakres rozprawy doktorskiej

Inspiracją do podjęcia badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej przez mgr inż. Michała Walczaka były zaburzenia pracy dwóch instalacji do procesu otrzymywania melaminy metodą wysokociśnieniową w Grupie Azoty Zakłady Azotowe Puławy.

Celem prac przedstawionych w rozprawie było zidentyfikowanie głównych źródeł generujących negatywne zjawiska w instalacji oraz opracowanie rozwiązań zapobiegających ich występowaniu.

3. Ocena merytoryczna

Rozprawa doktorska jest opracowaniem pisemnym, obejmującym 159 stron maszynopisu. Zawiera dziewięć rozdziałów ułożonych w sposób odbiegający od zazwyczaj stosowanego, ale jest on logiczny i uzasadniony tematyką badawczą. Spis literatury to 86 pozycji ściśle związanych z tematyką rozprawy. Ponadto, zamieszczono spis rysunków i tabel.

W rozdziale pierwszym Doktorant omówił właściwości fizykochemiczne melaminy oraz jej zastosowania. Przedstawił rozkład termiczny melaminy prowadzący do wydzielania amoniaku i otrzymywania produktów kondensacji o dużych masach cząsteczkowych, takich jak melam, melem, melon. Ponadto, pokazał duże zapotrzebowanie na ten związek oraz scharakteryzował światowy rynek, na którym silnie konkuruje kilka firm. Opisał pięć przemysłowych technologii wytwarzania melaminy wraz z schematami technologicznymi. Szczegółowo odniósł się do problemów technologicznych i ruchowych, występujących

w instalacji GA ZAP, w której wykorzystywana jest wysokociśnieniowa, niekatalityczna technologia firmy EUROTECHNIKA. Zdefiniował obszary prac badawczych niezbędnych do poprawy jakości melaminy oraz warunki konieczne do prawidłowej pracy instalacji. Zakres prac zaplanowanych do rozwiązania problemu podzielił na trzy obszary badawcze obejmujące:

1) diagnozę, czyli jakościowe i ilościowe oznaczenia składu złogów oraz wyjaśnienie mechanizmu ich tworzenia,

2) pierwotne metody ograniczenia depozycji złogów, w ramach których optymalizowano warunki procesowe, z wykorzystaniem symulatora procesowego ChemCAD,

3) wtórne metody, które obejmowały modelowanie CFD zaproponowanych rozwiązań.

Szczegółowy opis prac zamieszczono w tajnej recenzji.

W kolejnym rozdziale szczegółowo opisał przebieg procesu technologicznego w badanej instalacji, przedstawił dane bilansowe węzłów, istotnych z punktu widzenia pracy instalacji.

Ważnym etapem prac było zbadanie składu złogów, pobieranych podczas postojów remontowych instalacji w okresie dwóch lat. Próbki pobierano w trzech miejscach. W badanych próbkach określono zawartość melaminy, polikondensatów, mocznika, oksyaminotriazyn. Ponadto, zbadano skład pierwiastkowy metodą spektrometrii ICP-OES oraz metodą spektrometrii rentgenowskiej EDS. Próbki poddano również analizie w podczerwieni (FTIR-ATR) oraz za pomocą spektroskopii NMR, dyfrakcji promieni X i skaningowej mikroskopii elektronowej. W części tej opisano także metody badania próbek za pomocą wymienionych powyżej technik. Wyniki tych badań umożliwiły określenie składu i właściwości fizykochemicznych złogów, poznanie mechanizmu ich tworzenia, a także analizę równowag rozpuszczalności istotnych z punktu widzenia badań i optymalizacji parametrów procesu w węźle rozdziału produktów. Rezultaty badań przedstawiono w rozprawie oraz pracy opublikowanej w czasopiśmie *Materials 16 (2023) 5795.* Na podstawie analizy wyników stwierdzono, że w złogach oprócz melaminy występuje melem oraz hydrat melemu, a osadzanie się złogów związane jest z przesyceniem roztworu, wynikającym z małej rozpuszczalności polikondensatów w temperaturze 125 °C. Krystalizację polikondensatów potwierdzono metodami XRD oraz SEM.

Kolejnym działaniem podjętym przez Doktoranta było zbadanie hydrodynamiki strefy zasilania kolumny odpędowej w celu identyfikacji/potwierdzenia występowania warunków prowadzących do krystalizacji polikondensatów z roztworu. Badanie hydrodynamiki prowadzono z wykorzystaniem narzędzi numerycznej mechaniki płynów CFD. Doktorant w rozdziale 5. rozprawy we wprowadzeniu do CFD opisał metodykę obliczeń, oraz modele odwzorowania turbulencji. Przedstawił założenia do modelowania oraz warunki brzegowe, opracował modele przestrzenne i siatki dyskretyzacji. Symulacje wykonano z wykorzystaniem oprogramowania ANSYS w wersji 2022 R2 dla dwóch stanów: ustalonego i zależnego od czasu. Na podstawie wyników modelowania hydrodynamiki układu dwufazowego stwierdzono, że w badanym obszarze dochodzi do wytworzenia warstwy cieczy, będącej roztworem przesyconym, w której następuje krystalizacja nierozpuszczalnych pochodnych melaminy. Wyniki modelowania dobrze korelują z rzeczywistymi obrazami depozytów wykonanymi podczas postoju remontowego.

Doktorant podjął następnie badania w zakresie możliwości i) ograniczenia tworzenia polikondensatów, w szczególności melemu w węźle reakcyjnym oraz ii) kontroli równowag rozpuszczalności polikondensatów w warunkach panujących w węźle rozdziału. Badania te prowadził z wykorzystaniem symulatora procesowego ChemCAD i zastosował dwa niezależne podejścia obliczeniowe: pierwsze oparte na kinetyce reakcji wyznaczonej w oparciu o minimum energii swobodnej Gibbsa, a w drugim wykorzystał dane literaturowe, dane ruchowe oraz bilansowe dostarczone przez licencjodawcę technologii. Oba podejścia zostały wykorzystane do badania kinetyki reakcji, a drugie do badania równowag fazowych w węźle rozdziału.

Doktorant zbadał kinetykę reakcji głównej otrzymywania melaminy oraz ubocznych reakcji następczych zachodzących w układzie reakcyjnym, tj. tworzenia kolejno melamu, melemu i melonu. Symulacje reakcji prowadził dla reaktora rurowego z przepływem tłokowym oraz reaktora zbiornikowego z ciągłym mieszaniem.

Na podstawie wyników symulacji Doktorant stwierdził, że instalacja produkcji melaminy pracuje w optymalnych warunkach. Symulacje potwierdziły również, że parametry pracy węzła rozdziału są optymalne (temperatura, ciśnienie), a ich zmiana nie wpływa w istotny sposób na równowagi rozpuszczalności polikondensatów. Dlatego też podjęto działania w kierunku zmian konstrukcyjnych, które mogłyby ograniczyć krystalizację polikondensatów i osadzanie depozytów. Zbadano hydrodynamikę trzech różnych rozwiązań z wykorzystaniem narzędzi CFD i wybrano najkorzystniejszy układ do zastosowania w instalacji. Ponadto wprowadzono dwie istotne zmiany do instalacji.

Podsumowanie

Jasno sformułowany cel rozprawy doktorskiej został w pełni zrealizowany. Przedstawione zmiany w instalacji do produkcji melaminy powinny usprawnić jej działanie. Zaproponowane rozwiązania zostały poprzedzone bardzo dobrze zaplanowanymi badaniami. Doktorant wykazał się znajomością licznych technik badawczych i umiejętnością ich wykorzystania w eksperymentach. Na szczególne podkreślenie zasługuje wykorzystanie narzędzi numerycznej mechaniki płynów CFD do modelowania skomplikowanych układów hydrodynamicznych dwufazowych oraz symulatora procesowego ChemCAD do badania kinetyki reakcji otrzymywania melaminy, reakcji ubocznych i równowag fazowych rozpuszczalności polikondensatów. Wątpliwości nie budzi interpretacja wyników. Praca ma charakter wdrożeniowy z elementami naukowymi, opublikowanymi w czasopiśmie Materials.

Pytania i uwagi zostały zamieszczone w recenzji tajnej rozprawy.

4. Wniosek końcowy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z póź. zm.). W związku z tym składam wniosek do Rady Dyscypliny inżynieria chemiczna Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr inż. Michała Walczaka do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora.

Gliwice, 26.02.2024 r. Podpisano odręcznie przez autora