

Zabrze 05.11.2019

## **Recenzja**

### **rozprawy doktorskiej mgr Mateusza Kaniewskiego pt. *Wpływ wybranych przeterminowanych leków na przebieg procesu koksowania węgla słabospiekających***

Podstawowym celem rozprawy doktorskiej było określenie wpływu dodatków przeterminowanego paracetamolu i naproksenu na przebieg procesu pirolizy i koksowania węgla niżej i wyżej uwęglonych z uwzględnieniem: (i) analizy przebiegu zmian objętości ogrzewanego wsadu podczas koksowania handlowych próbek węgla o różnym stopniu uwęglenia, (ii) wizualizacji powierzchni uplastycznionych ziaren węgla przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej, (iii) określenia wydajności materiału ekstrahowanego mieszaniną chloroformu i metanolu z uplastycznionych węgla, (iv) określenie wydajności i składu produktów lotnych wydzielanych podczas pirolizy węgla oraz (v) ocenę wpływu dodatku przeterminowanego paracetamolu i naproksenu na zmiany objętości wsadu podczas koksowania węgla słabospiekających, wydajności i składu lotnych produktów ich termolizy.

Metody analityczne stosowane w pracy to głównie: technika rozproszonego odbicia w podczerwieni, technika osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni, spektroskopia w zakresie UV, skaningowa mikroskopia elektronowa, transmisyjnego mikroskopu elektronowego, mikroanaliza rentgenowska.

W pierwszym etapie badań Doktorant scharakteryzował węgle pod względem właściwości fizyko-chemicznych oraz plastometrycznych. Następnie przeprowadził koksowanie badanych węgla bez i z dodatkami farmaceutyków o udziale 2% masowych. Ponadto wykonał pirolizę badanych materiałów w temperaturze 750°C w układzie TG/FT-IR. Badania te pozwoliły na rozdzielenie warstwy plastycznej obejmującej strefy

ziaren wydętych, nasyconą gazami (lub strefa osłabionej gęstości dla węgla niżej uwęglonego) oraz zagęszczoną. Odseparowane warstwy plastyczne badano techniką rozproszonego odbicia w podczerwieni określając w ten sposób udział poszczególnych wiązań i ugrupowań atomów w stosunku do wiązania C=C, który określił jako „stosunkowy udział”. Przeprowadzone przez Doktoranta prace obejmowały również badania uplastycznionych próbek z wykorzystaniem techniki SEM co miało na celu porównanie stopnia uplastycznienia ziaren w ogrzewanym wsadzie węgla oraz badania ekstraktów z wykorzystaniem techniki STEM-HAADF i UV. Na podstawie przeprowadzonych badań mgr Kaniewski wykazał, że różnica w przewodnictwie temperaturowym badanych węgli następuje w temperaturach stadium plastyczności, co zdaniem Doktoranta prawdopodobnie jest skutkiem zróżnicowanych właściwości wyjściowych węgli. Ponadto budowa warstwy plastycznej dla każdego z węgli jest inna. W przypadku średnio- i wyżej uwęglonego węgla warstwa ta składa się z trzech stref: wydętych ziaren, strefy nasyconej gazami i strefy zagęszczonej natomiast w środkowej części warstwy plastycznej słabospiekającego węgla niżej uwęglonego występuje strefa osłabionej gęstości. W celu potwierdzenia wpływu różnicy w budowie warstwy plastycznej na przebieg zmian w ogrzewanym wsadzie badanych węgli, Doktorant obliczył zmiany pozycji markerów względem nieruchomego repera. Na podstawie przeprowadzonych stwierdził, że związki obecne w produktach rozkładu węgla średnio uwęglonego charakteryzują się zdolnością do tworzenia w strumieniu gazu koksowniczego nanostruktur w postaci rogów.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że największą wydajnością materiału wyekstrahowanego mieszaniną chloroform/metanol ze stref warstwy plastycznej charakteryzuje się strefa osłabionej gęstości i strefa nasyconej gazami warstwy plastycznej węgla. Ponadto dowiedziono, że dla badanych próbek, podczas przejścia od strefy osłabionej gęstości lub strefy nasyconej gazami do strefy zagęszczonej dochodzi do zmniejszenia wydajności materiału wyekstrahowanego. Doktorant sugeruje, że przyczyną tak małego zmniejszenia wydajności materiału wyekstrahowanego w przypadku próbki węgla wyżej uwęglonego może być zwiększone pęcznienie ziaren węglowych w warstwie plastycznej i brak istotnej redukcji objętości warstwy tych ziaren podczas przejścia do strefy zagęszczonej. Analiza ekstraktów metodą UV wykazała obecność w nich mieszaniny nienasyconych węglowodorów z grupami chromoforowymi o charakterze cyklicznym i acyklicznym. Na podstawie kształtu widm

ATR ekstraktów Doktorant wykazał różny stosunkowy udział związków o określonych wiązaniach w zależności od badanego węgla. Przykładowo sugeruje On, że w ekstraktach z warstwy plastycznej próbki węgla niżej uwęglonego z przejściem od strefy wydętych ziaren do strefy osłabionej gęstości zmniejsza się stosunkowy udział związków z wiązaniami  $C_{al}-H$  i związków zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych, zwiększa się natomiast stosunkowy udział związków z wiązaniami  $C_{ar}-H$ . Zdaniem Doktoranta wyniki badań ekstraktów ze strefy nasyconej gazami węgla średnio uwęglonego metodą ATR sugerują większą zdolność materiału ekstraktu do spontanicznej samoasocjacji i agregacji. Aby potwierdzić zmiany w wydajności i składzie materiału wyekstrahowanego ze stref warstwy plastycznej w zależności od różnic w topologii materiału wyekstrahowanego Doktorant wykonał badania techniką STEM. Z analizy tej oraz na podstawie widm EDX wraz z mapowaniem elementarnym wynika, że cząstki występujące w materiale wyekstrahowanym ze strefy osłabionej gęstości próbek NUW i strefy nasyconej gazami próbek SUW i WUW posiadają różny kształt i tworzą różne struktury topologiczne. Badania prowadzone w pierwszej części pracy skupiające się głównie na charakterystyce materiałów wsadowych oraz produktów ich koksowania i pirolizy dowiodły, że badane węgle w różny sposób zachowują się pod wpływem temperatury, a zatem w różny sposób ulegają procesom uplastycznienia, co skutkuje powstawaniem warstw plastycznych różniących się budową. Ich ziarna w różny sposób ulegają procesom pęcznienia, a obecny w ich organicznej substancji materiał o małej masie cząsteczkowej w różny sposób oddziałuje z lotnymi produktami destrukcji i tworzy w strefie nasyconej gazami różne struktury topologiczne o różnym składzie pierwiastkowym.

W drugiej części rozprawy doktorskiej oceniono wpływ dodatków przeterminowanego paracetamolu i naproksenu na zmiany zachodzące podczas koksowania węgla.

Porównanie wyników badań termolizy węgla bez/z dodatkami farmaceutyków wskazują, że paracetamol i naproksen dodane do wsadu w ilości 2% wagowych w różny sposób zmieniają termiczne zachowanie badanych węgla słabospiekających. Dodatek paracetamolu zmniejszył wydajność stałego produktu pirolizy mieszanki z węglem niżej uwęglonym o 0,5%, a naproksenu o 7,7% w porównaniu z próbką tego węgla bez dodatku. Ponadto pod wpływem naproksenu zwiększyła się szybkość ubytku masy o 23% i zmniejszyła się o 25% pod wpływem paracetamolu w porównaniu z próbką węgla niżej uwęglonego, pirolizowanego bez dodatku.

Na podstawie badań procesu pirolizy węgla niżej uwęglonych z farmaceutykami potwierdzono, że podczas ogrzewania dodatki te w różny sposób wpływają na transformację organicznej substancji węglowej próbki NUW. Szczegółowe analizy wykazały, że pod wpływem dodatków w ich składzie istotnie zmniejsza się stosunkowy udział węglowodorów nasyconych i nienasyconych. Również dochodzi do zanikania obecności drugorzędowych alkoholi i fenoli. Ponadto dodatek naproksenu spowodował zwiększenie udziału pary wodnej w składzie lotnych produktów pirolizy, natomiast dodatek paracetamol sprzyjał zwiększeniu udziału węglowodorów nienasyconych i nasyconych. Niewątpliwą nowością pracy jest stwierdzenie metodą SEM we wnętrzu wydętych ziaren ze wsadu mieszanki węgla niżej uwęglonego z paracetamolem obecności nieobserwowanych dotąd w węglach obiektów. Jeden układ miał postać „jeża” a drugi - postać hantli lub egzotycznego kwiatu, składającego się z pęka nanowłókien. Układów tych nie udało się znaleźć w wydętych ziarnach ze wsadu węgla niżej uwęglonego bez dodatków i z mieszanki tego węgla z naproksenem. Doktorant powstanie tych obiektów wyjaśnia kondensacją w strefie wydętych ziaren fazy gazowej, która przebiegała z powstawaniem dwóch rodzajów układów topologicznych. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że dodatek paracetamolu do wsadu węgla niżej uwęglonego sprzyjał powstawaniu bardziej zwartej i mniej porowatej pozostałości koksowania i prawie nie zmienił wydajności lotnych produktów pirolizy. Z kolei dekonwolucja widm ATR ekstraktów ze wsadu mieszanki z paracetamolem wykazały rozkład wiązań wodorowych oraz wiązań typu  $C_{al}-H$  i  $C_{ar}-H$  między strefami warstwy plastycznej, podobny do rozkładu tych wiązań w warstwie plastycznej węgla średnio uwęglonego.

W procesie pirolizy mieszaniny wsadowej z dodatkiem naproksenu obserwowano większy ubytek masy węgla w ilości półtorakrotnie przekraczającej ilość dodatku. Dodatek paracetamolu również zwiększył ubytek masy, jednak w ilości prawie trzykrotnie mniejszej od ilości zastosowanego dodatku. Ponadto dodatek farmaceutyków spowodował przesunięcie maksimum na krzywych pochodnej ubytku masy w kierunku wyższych temperatur, co sugeruje, że oddziałują one z organiczną substancją badanego węgla w temperaturach poprzedzających jego przejście w stan plastyczny.

Wyniki badań wykazały również zwiększenie rozpiętości temperatur występowania stanu lepko-płynnego we wsadzie węgla wyżej uwęglonego i obniżeniu o  $10^{\circ}C$

temperatury początku pojawienia się tego stanu w przypadku termolizy mieszanek, co wskazuje na uplastyczniające działanie obydwu dodatków. Badania materiału ekstrahowanego mieszaniną chloroformu i metanolu ze stref warstwy plastycznej dowiodły zmiany w jego składzie w przypadku węgla wyżej uwęglonego z dodatkami oraz wykazały zmiany w składzie lotnych produktów pirolizy tj. paracetamol spowodował zwiększenie stosunkowego udziału nasyconych i nienasyconych węglowodorów w zakresie temperatur występowania stanu plastycznego, natomiast dodatek naproksenu zmniejszył ten udział.

Z punktu widzenia procesu koksowania przeterminowany paracetamol zawierający substancję czynną o właściwościach protonodonorowych, może być stosowany jako dodatek do wsadów węgla o gorszej spiekalności.

Rozprawa doktorska obejmuje obszerny wstęp dobrze opisujący aktualny stan wiedzy z zakresu termolizy węgla, bardzo bogaty materiał badawczy potwierdzony różnymi technikami analitycznymi oraz dyskusję otrzymanych wyników. Podjęcie zagadnień związanych z poszukiwaniem technologii usuwania przeterminowanych farmaceutyków jest zadaniem jak najbardziej aktualnym i ważnym z punktu widzenia ochrony środowiska. Praca zawiera wiele elementów nowości zarówno w podejściu metodycznym do prowadzenia tego typu badań jak i sposobie analizy materiałów badawczych z wykorzystaniem najnowszych technik i interpretacji wyników. Na szczególną uwagę zasługuje identyfikacja nowych obiektów we wnętrzu wydętych ziaren produktów termolizy mieszanek wsadowych węgla niżej uwęglonych metodą SEM. Niewielkim mankamentem pracy jest brak spisu stosowanych skrótów, co uwagi na liczne używanie akronimów w nazwach technik analitycznych i węgla utrudnia odbiór pracy.

Reasumując, uważam, że praca wykonana przez mgr Mateusza Kaniewskiego spełnia wymagania stawiane pracom przy ubieganiu się o stopień naukowy doktora i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z uwagi na wagę podjętych zagadnień, przyjętą metodykę badawczą i obszerny materiał analityczny wnioskuję o wyróżnienie pracy.

*Kaniewski Mateusz*