

Dr hab. inż. Marian Niesler, prof. IMŻ
Instytut Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica
44 – 100 Gliwice
ul. K. Miarki 12 – 14

Gliwice, 07.11.2019 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Mateusz Kaniewski

pt.:

„WPLYW WYBRANYCH PRZETERMINOWANYCH LEKÓW NA PRZEBIEG PROCESU KOKSOWANIA WĘGLI SŁABOSPIEKAJĄCYCH”

Wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego
Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pt. „Wpływ wybranych przeterminowanych leków na przebieg procesu koksowania węgla słabospiekających”, wykonana została przez Pana mgr Mateusza Kaniewskiego na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym, kierunek: Chemia, pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Walentyny Zubkovej, prof. UJK. Promotorem pomocniczym był Pan dr Andrzej Strójwąg.

Przeterminowane leki są odpadami niebezpiecznymi, które wprowadzone do środowiska naturalnego, mogą powodować jego skażenie. Leki te, będące substancjami biologicznie aktywnymi, poddawane są zazwyczaj kosztownej utylizacji termicznej. Podobnie jak w przypadku utylizacji odpadów tworzyw sztucznych w procesie produkcji koksu metalurgicznego, które stosuje się np. w Japonii, można przypuszczać, że istnieje również możliwość utylizacji przeterminowanych leków w tym procesie.

Dlatego też w prezentowanej rozprawie Autor podjął próbę sprawdzenia, czy dodatek przeterminowanych leków do mieszanki węglowej nie spowoduje pogorszenia właściwości technologicznych węgla i nie zmniejszy ich zdolności do uplastycznienia i pęcznienia oraz nie spowoduje nadmiernej ekspansji wsadu węglowego, doprowadzającego do niszczenia ścian komór koksowniczych.

Układ pracy jest typowy dla tego rodzaju rozpraw i logicznie prowadzi przez rozumowanie Autora. Recenzowana rozprawa zawiera się na 186 stronach, w 12 rozdziałach. Rozdział 1 zawiera wstęp. W rozdziale 2 zamieszczono cel pracy. Rozdział 3 zawiera obszerną część literaturową, która opisuje otrzymywanie koksu wielkopiecowego, zjawiska zachodzące podczas koksowania węgla, wpływ ciśnienia rozprężania na proces koksowania oraz ogólną charakterystykę sposobów utylizacji przeterminowanych leków. Rozdział 4 to część doświadczalna, charakteryzująca badane handlowe próbki węgla i zastosowane w badaniach dwa przeterminowane niesteroidowe leki przeciwzapalne, paracetamol oraz naproksen. Rozdział 5 poświęcony jest dyskusji uzyskanych wyników. Autor przedstawia wpływ ogrzewania na zmiany zachodzące w handlowych próbkach węgla o różnym stopniu uwęglenia i wpływ dodatków przeterminowanego paracetamolu i naproksenu na zmiany zachodzące podczas ogrzewania wsadu węgla niżej oraz wyżej uwęglonego.

Dysertacja zakończona jest podsumowaniem, literaturą, spisem rysunków i tabel, suplementem, streszczeniem pracy w języku angielskim oraz dorobkiem naukowym Doktoranta. Bibliografia zawiera 165 pozycji. Doktorant jest autorem lub współautorem 3 pozycji literaturowych, na których bazuje recenzowana rozprawa doktorska. Dwie publikacje zostały wydane w języku angielskim w czasopiśmie Fuel. Jedna publikacja w języku polskim, to rozdział w monografii.

Autor wykazał się dobrą znajomością stanu wiedzy w w/w zakresie, co pozwoliło mu na właściwe postawienie celu pracy. Cel pracy jest jasno sformułowany, a zaproponowany zakres badań przejrzysto prezentuje drogę, jaką Autor zamierza zrealizować ten cel.

Brakuje mi jednak wyraźnie zaznaczonej tezy, którą zamierzał udowodnić Doktorant. Ponadto, chcę zwrócić uwagę na niekonsekwencję w stosowanej terminologii. W tytule pracy doktorskiej Autor odnosi się do koksowania węgla słabospiekających, a w celu pracy do węgla niżej i wyżej uwęglonego, by ponownie w celu szczegółowym, podpunkt e), str.12, ponownie odnieść się do węgla słabospiekających. Analizując charakterystykę badanych typowych węgla koksujących, Tabela 1, str.44, i biorąc pod uwagę spiekalność RI oznaczoną metodą Rogi, spiekalność tych węgla jest bardzo dobra.

Jakie więc było kryterium kwalifikacji tych węgla do grupy węgla słabospiekających ?

Ważnym fragmentem części literaturowej, jest część, w której Doktorant wskazuje na aspekt ekologiczny i ekonomiczny zastosowania metody koksowania do utylizacji przeterminowanych leków. Powołuje się tutaj bardzo obszernie na próby utylizacji m.in. różnego rodzaju tworzyw sztucznych, opon, biomasy itd. i ich wpływ na właściwości mieszanek węglowych i koksu. Bardzo istotną kwestią, na którą zwrócił uwagę Pan mgr Mateusz Kaniewski, i która była następnie podstawą jego badań, to wpływ tych dodatków na m.in. spiekalność węgla czy mechanizm generowania niebezpiecznego ciśnienia koksowania. Wstępne badania koprolizy węgla z przeterminowanymi lekami, na które powołuje się doktorant, sugerują, że metoda ta z powodzeniem może służyć ich utylizacji. Rozprawa ma więc bardzo silny akcent utylitarny. Autor stwierdza, że: „Na utylizacji niezużytych leków państwo polskie traci ponad 1 mld zł rocznie”. Jest to bardzo silny bodziec do wdrażania takiej technologii w polskich koksowniach. Jeżeli podejmuje się tak ważny temat utylizacji przeterminowanych leków, to niejako automatycznie rodzi się pytanie:

Ile takich odpadów powstaje w Polsce, Europie, świecie? Ile w tej ilości jest badanych niesteroidowych leków przeciwzapalnych naproksenu i paracetamolu ?

W dysertacji nie znalazłem żadnej wzmianki na ten temat.

Zakres tematyczny literatury jest właściwy dla realizacji pracy, a przeprowadzona analiza źródeł jest zadowalająca. Podsumowaniem tego rozdziału, które może mieć cechy tezy, którą chce udowodnić Doktorant jest stwierdzenie:

„Biorąc pod uwagę temperatury panujące w komorach koksowniczych oraz doświadczenia rozwiniętych krajów (takich jak chociażby Japonia), byłoby opłacalne prowadzić utylizację niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ), jak i szeregu innych odpadów, podczas koksowania mieszanek węglowych. Przeszkodą w realizacji tych czynności jest brak wiedzy o wpływie dodatków w postaci przeterminowanych leków na zjawiska zachodzące we wsadzie węgla w komorach koksowniczych”.

W części doświadczalnej doktorant przedstawił przedmiot badań, którym były trzy handlowe próbki węgla, zakwalifikowane według Polskiej Normy PN-G-97002:2018-11 do następujących typów: Próbką 1 – typ 34.2, Próbką 2 – typ 35.1, Próbką 3 – typ 35.2.

Zastosowanymi przez Doktoranta dodatkami były dwa niesteroidowe leki przeciwzapalne: paracetamol oraz naproksen. Dodatki te zostały wykorzystane przez Autora ze względu na fakt, że w ich strukturze występują takie same ugrupowania atomów, co w organicznej substancji węglowej. Ponadto są powszechnie stosowanymi w społeczeństwie lekami, co powoduje powstawanie dużej ilości ich odpadów, i stąd wynika potrzeba prowadzenia ich kosztownej utylizacji termicznej.

Doktorant przeprowadził analizę termiczną próbki węgla średnio uwęglonego z dodatkiem 2, 4 i 6% wag. naproksenu, która miała na celu wyjaśnienie zmian zachodzących podczas ogrzewania próbek węgla pod wpływem proponowanych dodatków. Jak wynika z tych badań, już dodatek 2% naproksenu istotnie zmienia przebieg krzywej TG. Dlatego też do mieszanki węgla nisko oraz wysoko uwęglonego Pan mgr Mateusz Kaniewski zastosował, w oparciu o wyniki tych badań oraz badań innych autorów, jako optymalną, zawartość 2% wag. naproksenu i paracetamolu. Następnie Doktorant przeprowadził koksowanie węgla i ich mieszanek z dodatkami w laboratoryjnym urządzeniu z możliwością prześwietlania promieniami rentgenowskimi ogrzewanego wsadu. W kolejnym kroku badań przeprowadzono pirolizę węgla z dodatkami w temperaturze 750°C w zestawie pomiarowym TG/FT-IR.

Do analizy uzyskanego materiału ze stref warstwy plastycznej badanych węgla Doktorant zastosował szereg metod badawczych m.in.: technikę rozproszonego odbicia w podczerwieni DRIFT, technikę osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni ATR, spektrometrię UV, mikroskopię z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM, transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM. Imponująca jest ilość zastosowanych przez Doktoranta metod badawczych.

Czy doktorant samodzielnie przeprowadzał te wszystkie badania ?

Analizując wyniki badań w rozdziale Wyniki i ich dyskusja, Pan mgr Mateusz Kaniewski stwierdził, że paracetamol i naproksen dodane do wsadu w ilości 2% wag. zmieniają termiczne zachowanie badanych węgli. Dodatek paracetamolu zmniejszył wydajność stałego produktu pirolizy mieszanki z węglem niżej uwęglonym o ok. 0,5%. Zdaniem Recenzenta, te obniżenie wydajności jest praktycznie pomijalne. Istotne natomiast było obniżenie wydajności przy stosowaniu naproksenu i wyniosło ono ok. 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.

W przypadku stosowania węgla wyżej uwęglonego dodatek naproksenu lub paracetamolu spowodowały przesunięcie maksimów na krzywych pochodnej ubytku masy w kierunku wyższych temperatur. Dodatki te mogą więc oddziaływać na badany węgiel w temperaturach poprzedzających jego przejście w stan plastyczny. Ponadto dodatki te sprzyjają zwiększeniu zakresu temperatur występowania stanu lepko-płynnego we wsadzie węgla wyżej uwęglonego i obniżeniu o 10°C temperatury początku pojawienia się tego stanu. Wskazuje to na uplastyczniające działanie obydwu dodatków. Stwierdzono również, że dodatek naproksenu powoduje zwiększenie objętości warstwy ogrzewanego wsadu o 20% względem przyrostu warstwy wsadu węgla bez tego dodatku. Paracetamol umożliwił natomiast redukcję przyrostu objętości warstwy wsadu o około 1,4 raza.

Reasumując: dodatek paracetamolu do wsadu węgla niżej uwęglonego sprzyjał powstawaniu bardziej zwartej i mniej porowatej pozostałości koksowania i praktycznie nie zmienił wydajności lotnych produktów pirolizy. Paracetamol dodany do węgla wyżej uwęglonego umożliwił redukcję przyrostu objętości warstwy wsadu.

Nowością przeprowadzonych badań mogą być uzyskane dane, które wskazują, że powstałe podczas karbonizacji węgla niżej uwęglonego z dodatkami związki heterogeniczne mogą być katalizatorami reakcji chemicznych. Różnice w budowie tych związków mogą decydować o przebiegu pirolizy, uplastyczniania, karbonizacji, czy generowania niebezpiecznego ciśnienia rozprężania tego węgla. Przykładem tego są wyniki badań stwierdzające, że przeterminowany paracetamol, który zawiera substancję czynną o właściwościach protonodonorowych, może być stosowany jako dodatek do wsadów węgla o gorszej spiekalności. Uzyskano z niego

bardziej zwarty karbonizat z częściowo skarbonizowanego wsadu mieszanki paracetamolu z węglem niżej uwęglonym o wysokiej zawartości części lotnych.

Zdaniem Recenzenta, jest to bardzo cenny wynik badań, który może sugerować w jakim kierunku w przyszłości winny iść prace wdrażające ten pomysł w koksowniach. Badania i praktyka koksownicza pokazuje, że stosowanie w mieszance węglowej już skarbonizowanych odpadów (np. cytowanych przez Doktoranta, odpadów tworzyw sztucznych) przynosi bardzo dobry efekt produkcyjny.

Ponadto Doktorant stwierdził, że podczas koksowania mieszanki paracetamolu z węglem wyżej uwęglonym, który może generować niebezpieczne ciśnienia rozprężania, zmniejsza się przyrost objętości warstwy wsadu podczas pęcznienia ziaren węglowych, w stosunku do węgla wyjściowego. Jest to niezmiernie istotny parametr technologiczny, dzięki znajomości którego, możliwa jest ochrona ścian komór koksowniczych przed zniszczeniem.

Zakres i metodyka badawcza potwierdzają, że Autor przemyślał temat pracy oraz sposób jej realizacji. Dysertacja zakończona jest podsumowaniem, w którym odniesiono się do celu rozprawy, potwierdzając jego osiągnięcie. Wyciągnięte wnioski są logicznie i mają potwierdzenie w prezentowanych wynikach.

Z obowiązku recenzenta muszę zwrócić uwagę na kilka, które jednak nie umniejszają wartości rozprawy, a jedynie przeszkadzają w swobodnym jej czytaniu:

- str. 14 - pierwsze zdanie od dołu strony, jest: pełni on (koks) funkcje...reduktora rudy żelaznej. Powinno być:...reduktora rudy żelaza. Dla ścisłości, w nowoczesnym procesie wielkopieczowym praktycznie nie używa się rudy żelaza. Stosuje się spiek wyprodukowany z rudy żelaza i/lub grudki żelaza,
- str.15 – pierwsze zdanie od góry, jest: Li ze wsp. podkreślają i czwartą funkcję koksu, polegającą na nawęglaniu gorącej surówki żelaznej. Powinno być: ...polegającą na nawęglaniu płynnej surówki żelaza,
- str.15 – drugie zdanie od góry, jest: Obecnie funkcję koksu jako paliwa i reduktora rudy żelaznej w wielkim piecu może zastąpić wstrzykiwanie sproszkowanego węgla (PCI)...W żargonie wielkopieczowym stosuje zwrot: wdmuchiwanie pyłu węglowego (PCI). Ponadto w następnym zdaniu, zamiast sformułowania: Jednakże, żadne paliwo czy reduktor zastępczy nie odegra roli

koksu...Powinno być: Jednakże, żadne paliwo czy paliwo zastępcze nie odegra roli koksu...,

- str.15 – ósme i dwunaste zdanie od dołu, jest: Parametr ten wyznacza się podczas traktowania próbki koksu w temperaturze 1100°C przez dwie godziny strumieniem CO₂. Zamiast „traktowania” powinno być: zgazowania.
- str.49 – trzecie zdanie od dołu jest: rysunek 12a, rysunek 12b. Powinno być rysunek 11a, rysunek 11b.

Zawarte w recenzji uwagi krytyczne mają charakter dyskusyjny i oczekuję, że Doktorant odniesie się do nich w trakcie obrony. Nie umniejszają one mojej pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej.

Podsumowanie

Stwierdzam, że przeprowadzone przez Autora badania wpływu wybranych przeterminowanych leków na przebieg procesu koksowania węgla słabospiekających stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Praca ma niewątpliwe cechy pracy użytecznej, wyniki której w przyszłości mogą być, a właściwie powinny być wdrożone w koksowniach, jako nowatorski sposób utylizacji przeterminowanych niesteroidowych leków przeciwzapalnych.

Zakres pracy jaki został włożony przez Pana mgr Mateusza Kaniewskiego w przeprowadzenie badań, opracowanie otrzymanych wyników oraz ich interpretację, wymagał od doktoranta umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, szerokiej wiedzy z zakresu chemii oraz trudnego procesu koksowniczego.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595) oraz w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z 30.01.2018 poz.261) i **wniosuję o dopuszczenie Pana mgra Mateusza Kaniewskiego do publicznej obrony rozprawy.**

