



AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W
KRAKOWIE

Wydział Energetyki i Paliw

Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku

prof.dr hab. Barbara Kubica

Kraków, 14.09.2018

RECENZJA

pracy doktorskiej **mgr** Barbary Filipowicz

pt.: „Nanostruktury ditlenku tytanu jako sorbenty radionuklidów z ciekłych odpadów promieniotwórczych”

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie pod kierunkiem naukowym Pana prof.dr hab. Aleksandra Bilewicza i dr Moniki Łyczko jako promotora pomocniczego. Zainteresowania naukowe promotora związane są między innymi z chromatografią jonowymienną pierwiastków *s*-,*p*-,*d*- i *f*-elektronowych, z metodami rozdzielania związków nieorganicznych, badaniem mechanizmu usuwania jonów metali z wody chłodzącej reaktor atomowy .

Tematyka pracy dotyczy aktualnych i ważnych, zarówno w aspekcie poznawczym a przede wszystkim praktycznym zagadnień związanych z mechanizmem sorpcji i desorpcji pierwiastków radioaktywnych na sorbentach związanych z obecnością ditlenku tytanu w różnych formach krystalicznych z wodnych układów chemicznych . Szczególnie, uwaga doktorantki zwrócona została na grupę kationów jedno, dwu i trój wartościowych izotopów radioaktywnych obecnych w chłodziwie reaktorów jądrowych. Badania prowadzone były na układach modelowych posiadających prawie identyczny skład pod względem jakościowym jak i ilościowym jaki może występować w chłodziwie reaktorowym. Nowością prezentowanej pracy jest opracowanie metody z wykorzystaniem fotokatalicznego rozkładu kompleksów zawierających radionuklidy obecne w chłodziwie reaktorowym, a następnie sorpcji jonów tychże radionuklidów na różnych nanostrukturach ditlenku tytanu. Doktorantka przeprowadziła badania związane z oceną wielofunkcyjnych właściwości różnych nanoform ditlenku tytanu dedykowanych w szczególności dla takich kationów jak Co^{+2} , Zn^{+2} , Sr^{+2} , Eu^{+3} oraz Cs^{+1} .

Przedstawiona do recenzji praca dotyczy zarówno badań podstawowych a zwłaszcza aplikacyjnych. Badania te będą miały duże znaczenie i mogą być zastosowane przy opracowywaniu metod dezaktywacji chłodziwa w reaktorach jądrowych, co może znaleźć zastosowanie w energetyce jądrowej. Podjęte w rozprawie zagadnienia zostały zainspirowane pracami Promotora, a związanymi z poszukiwaniem nowych, tanich, selektywnych sorbentów do wydzielania metali ciężkich i ich niektórych radioizotopów.

Celem nadrzędnym pracy było poznanie i przedstawienie mechanizmów otrzymywania sorbentów na bazie ditlenków tytanu dedykowanych do sorpcji i desorpcji radionuklidów z odpadów dekontaminacyjnych, w tym z chłodziwa reaktorowego. Autorka przeprowadziła w swojej pracy badania własności fizycznych i chemicznych, ze szczególnym zwróceniem uwagi na możliwości sorpcyjne monostruktur ditlenku tytanu takich jak; nanorurki, amorficzny ditlenek tytanu, nanowstążki, nanoprzewody. Nowością podjętej przez Doktorantkę w swojej pracy było zastosowanie techniki fotokatalitycznej przy usuwaniu między innymi takich radioaktywnych kationów : Co^{+2} , Zn^{+2} , Sr^{+2} , Eu^{+3} oraz Cs^{+1} z chłodziwa reaktorowego na różnych formach tlenku tytanu. Zastosowanie takiej metodyki polegało na wprowadzeniu do środowiska chłodziwa reaktorowego zawierającego wyżej wymienione radionuklidy związków kompleksowych (kwasu cytrynowego, kwasu szczawiowego, kwasu etylenodiaminotetraoctowego). Następnie stosując różne nanostruktury ditlenku tytanu jako fotokatalizatorów doprowadzić do rozpadu związków koordynacyjnych, a uwolnione kationy radionuklidów ponownie zasorbować na TiO_2 . Tak zaproponowany model sorpcji i desorpcji radionuklidów może znaleźć zastosowanie w energetyce jądrowej, ale także przy pewnych modyfikacjach może być brany pod uwagę w badaniach środowiskowych.

Struktura formalna rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji praca doktorska liczy 109 stron, zawiera 11 tabel i 41 rysunków. Jest napisana w języku polskim. Składa się z 5 rozdziałów, spisu literatury liczącego 142 pozycji oraz wykazu dorobku naukowego doktorantki.

Lektura pracy przekonuje o przygotowaniu teoretycznym oraz pracowitości Doktorantki. W pracy poruszony jest szeroki wachlarz wątków połączonych ze sobą w całość, a wnioski końcowe nie budzą większych zastrzeżeń. W moim przekonaniu praca ma nieco zaburzone proporcje pomiędzy częścią teoretyczną, a doświadczalną.

Omówienie i ocena problematyki badawczej.

Rozprawę można podzielić na dwie zasadnicze części: część pierwszą, teoretyczną oraz drugą eksperymentalną wraz z dyskusją otrzymanych wyników.

Część teoretyczna

Część teoretyczna jest przedstawiona systematycznie. Składa się z pięciu podrozdziałów liczących 33 strony. Zawiera 15 rysunków oraz 3 tabele. Ta część pracy jest według mojej oceny, napisana przejrzysto i w sposób zrozumiały. Podaje potrzebne i właściwe informacje, które są istotne dla interpretacji własnych wyników.

Pierwszy podrozdział poświęcony jest charakterystyce odpadów promieniotwórczych, ich klasyfikacji oraz ich dekontaminacji z chłodziwa reaktorowego. Stanowi on ciekawą, wartościową i spójną całość. W moim przekonaniu ten podrozdział oparty na 58 publikacjach omawia wyżej wymienione zagadnienia i mógłby stanowić dobry materiał dydaktyczny dla studentów zajmujących się problematyką odpadów promieniotwórczych zarówno wysoko jak i nisko aktywnych.

W drugim podrozdziale Doktorantka dokonuje przeglądu literaturowego dotyczącego charakterystyki różnych wymienników jonowych i sorbentów zarówno naturalnych jak syntetycznych.

W tym rozdziale mgr Barbara Filipowicz rozważa własności jonowymienne jak i sorpcyjne przydatnych do usuwania kationów izotopów radioaktywnych na:

- minerałach ilastych,
- syntetycznych zeolitach,
- heksacyjanożelazianach,
- kwaśnych solach wielowartościowych metali,
- uwodnionych tlenkach wielowartościowych metali,

W moim przekonaniu wymiennicze jonowe, które też pełnią rolę sorbentów, a związane z minerałami ilastymi są bardzo interesujące. Mankamentem tych minerałów jest fakt, że charakteryzują się sitowo-jonowym mechanizmem i nie zawsze są w sposób zadawalający sorbować kationy metali (w tym interesujące nas radionuklidy) ze względu na różnice pomiędzy wielkościami przestrzeni między pakietowymi, a rozmiarami sorbowanych jonów. Ich wielką zaletą jest niska cena i pochodzenie naturalne. Natomiast omawiane heksacyjanożelaziany są materiałami zarówno występującymi w formach krystalicznych jak bezpostaciowych, częściej jako formy mieszane. Ten fakt sprawia, że w rezultacie są bardzo trudne w zastosowaniu zarówno laboratoryjnym jak i przemysłowym. Znacznie lepiej sprawdzają się jako sorbenty kompozytowe.

Według mojej wiedzy klinoptylolit jest bardzo selektywnym sorbentem dla dwuwartościowych kationów metali ciężkich, ale czasem stosuje się go do separacji także jednowartościowych kationów cezu.

W trzecim podrozdziale Autorka szczegółowo omawia warunki otrzymywania oraz właściwości fizykochemiczne ditlenku tytanu, który jest głównym przedmiotem zainteresowań z punktu widzenia jego możliwości sorpcyjnych z uwagi na jego różne formy krystaliczne w stosunku do radionuklidów znajdujących się w chłodziwie reaktorowym jak i jego możliwości fotokatalitycznych.

W podrozdziale czwartym uwaga Doktorantki skupia się na procesach membranowych i ultrafiltracyjnych.

Część doświadczalna pracy wraz z wnioskami

W części eksperymentalnej wraz z wnioskami recenzowanej dysertacji, znajdują się trzy rozdziały podzielone na osiem podrozdziałów mieszczących się na 56 stronach. Zawierają 26 rysunki (w tym 5 zdjęć) oraz 8 tabel.

Rozdział drugi wskazuje na cele pracy doktorskiej jakie Doktorantka zamierzała zrealizować:

- określić własności sorpcyjnych wybranych nanoform TiO_2 w stosunku do takich kationów radionuklidów : $^{137}\text{Cs}^+$, $^{60}\text{Co}^{+2}$, $^{65}\text{Zn}^{+2}$, $^{85}\text{Sr}^{+2}$, $^{152}\text{Eu}^{+3}$
- zbadać własności pięciu wybranych nanostruktur ditlenku tytanu jako związków wykazujących możliwości fotokatalityczne
- określić warunki kalcynacji ditlenku tytanu wraz z zasorbowanymi radionuklidami z płynów podekontaminacyjnych.

W podrozdziale trzecim Autorka przedstawia techniki analityczne stosowane w dysertacji oraz bazę aparaturową z której korzystała przy realizacji części doświadczalnej pracy. W swoich badaniach Pani mgr Barbara Filipowicz korzystała z następujących technik:

- transmisyjnej mikroskopii elektronowej,
- skaningowej mikroskopii elektronowej,
- proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej,
- spektroskopii gamma
- metody BET do oznaczenia powierzchni właściwej.

W tej części pracy zapomniała Doktorantka przedstawić jeszcze jedną technikę pomiarową, a mianowicie analizę termogravimetryczną, z której w dalszej części pracy Autorka korzystała. Pani mgr Barbara Filipowicz zastosowała tą technikę przy badaniach właściwości zsyntezowanych przez siebie nanostruktur ditlenku tytanu (podrozdział 4.1).

W moim przekonaniu dla lepszej przejrzystości pracy podrozdział 4.1 w którym Autorka przedstawia mechanizm formowania i badania właściwości fizykochemicznych nanostruktur TiO_2 może lepiej być, gdyby został umiejscowiony po podrozdziale 3.3.3.

W podrozdziale 3.3.5 Pani mgr Barbara poświęconym wyznaczeniu współczynnika podziału powinna też wprowadzić pojęcie % sorpcji, który jest związany z K_d . Wielkość tą używa Autorka w podrozdziale 4.2.4 (rys.30, 31) i podrozdziale 4.4 (rys.38) i myślę, że słusznie, bo w rozważaniach aplikacyjnych lepiej obrazuje możliwości sorpcyjne wybranych pierwiastków na badanych sorbentach.

W rozdziałach 3 i 4 Pani mgr Barbara Filipowicz przedstawia badania warunków sorpcji radionuklidów ^{137}Cs , $^{60}\text{Co}^{+2}$, $^{65}\text{Zn}^{+2}$, $^{85}\text{Sr}^{+2}$, $^{152}\text{Eu}^{+3}$ na różnych nanostrukturach ditlenku tytanu zarówno zsyntezowanych przez Doktorantkę jak i na handlowym produkcie P25 będącym mieszaniną anatazu i rutylu. Doktorantka przebadła sorpcję wyżej wymienionych radionuklidów na różnych formach ditlenku tytanu z uwagi na obecność jonów sodowych lub potasowych, na zmienne pH roztworów z których prowadzony był proces, a także w zależności od dodawanych do płynów dekontaminujących, związków silnie kompleksujących badane kationy. Stwierdziła, że forma nanorurek TiO_2 spełnia rolę dobrego sorbentu i fotokatalizatora w przypadku sorpcji $^{137}\text{Cs}^+$, $^{60}\text{Co}^{+2}$, $^{65}\text{Zn}^{+2}$, $^{85}\text{Sr}^{+2}$, $^{152}\text{Eu}^{+3}$. Do usuwania ^{137}Cs można też zastosować inny selektywny sorbent jakim niewątpliwie będzie sorbent kompozytowy na bazie heksacyjanożelazianów dwuwartościowych metali przejściowych. Pani mgr Barbara Filipowicz podjęła się oceny fotokatalitycznego rozkładu tych wiążących radionuklidy związków koordynacyjnych w zależności od czasu naświetlania jak i typu sorbentu, a następnie ponownej sorpcji na badanych formach TiO_2 . Natomiast w dalszej części pracy prowadzi Doktorantka badania nad wykorzystaniem wieloetapowej ultrafiltracji do zateżnienia ciekłych odpadów promieniotwórczych. Ta metoda wymaga jeszcze dopracowania, ale niewątpliwie znajdzie zastosowanie w laboratoriach radiochemicznych. Natomiast jak potem stwierdza Autorka nie może być stosowana na skalę "przemysłową" z uwagi na szybkie blokowanie porów membran. Końcowym etapem było przeprowadzenie w zakresie temperatur od 700 do 1000 °C procesu kalcynacji nanomateriałów wraz z zasorbowanymi radionuklidami. Proces kalcynacji Autorka prowadzi w celu zredukowania objętości odpadów radioaktywnych co ma ogromną zaletę w przypadku składowania tychże materiałów.

Reasumując podsumowanie oraz wyciągnięte wnioski z przeprowadzonych badań są prawidłowe. Doktorantka zaproponowała ciekawą metodę pozwalającą na zastosowanie nanostruktur ditlenku tytanu posiadających zarówno właściwości sorpcyjne jak i fotokatalityczne do usuwania radionuklidów zarówno na skalę przemysłową w przemyśle jądrowym jak i niektóre rozwiązania mogą być zastosowane na skalę laboratoryjną czy po pewnej modyfikacji w badaniach środowiskowych.

Praca nie jest jednak wolna od usterek, których waga ich jest różna. Czytając ją, odniosłam wrażenie jakby Autorka pisała swoją dysertację w dużym pośpiechu, co może niewątpliwie tłumaczyć wyżej wymienione niedociągnięcia. Z obowiązku recenzenta muszę jednak zwrócić uwagę na pewne istotne wady, a niektóre mało ważne głównie natury redaktorskiej czy korektorskiej w mojej ocenie pomijam i tak:

-str.-54 -Autorka używa sformułowania "czysty detektor Ge" -myślę, że chodziło tutaj o stosowanie czystego kryształu germanowego stanowiącego znaczącą część detektora

-str. 55- w rozdziale 3.3.6 Autorka mówi o adsorpcji radionuklidów $^{137}\text{Cs}^+$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$, $^{60}\text{Co}^{2+}$, $^{65}\text{Zn}^{2+}$, $^{152}\text{Eu}^{3+}$ a może lepiej byłoby napisać o sorpcji, zwłaszcza, że Autorka słusznie przypisuje temu procesowi mechanizm jonowo-sitowy.

-str.59- Autorka używa niezgrabnego sformułowania-jest napisane: Aby zbadać związanie radionuklidów po kalcynacji sorbentów przeprowadziłam badania ługowania-brak podania jakimi odczynnikami było prowadzone ługowanie.

-str. 67, rys 24- do dalszej dyskusji związanej oceną zmian wartości współczynnika podziału dla ^{137}Cs na różnych formach nanastruktur TiO_2 w obecności jonów sodu (rys.A) i w obecności jonów potasu (rys.B) dobrze było zastosować tę samą skalę na osi rzędnych

-str. 69, rys.25 -proponowałabym ograniczyć skalę odciętych od -2,00 do -0,75 a oś rzędnych od 1 do 5

-str. 73- dane zawarte w tabeli 10, a określające wartość K_d dla sorpcji cezu na nanorurkach ditlenku tytanu w obecności 0,1 M r-rów wodorotlenków sodu i potasu nie korespondują z danymi pokazanymi na rysunku 24 : w tabeli wartość współczynnika K_d dla cezu w obecności jonów sodowych wynosi $2,3 \cdot 10^2$ zatem wartość logarytmu wynosi 2,361 zaś na rysunku 24 jego wartość jest około 2,8 natomiast dla potasu-wartość $K_d= 3,7 \cdot 10$ a logarytm tej wielkości= 1,56 podczas gdy na rysunku pokazana jest wartość około 2,5.

-str.74- zamiast podrozdziału 4.2.3 Autorka wprowadza numerację 5.2.3

Autorka w prezentowanej pracy na wielu rysunkach wprowadza niekompletne podpisy np: -str 76-rys.30- Na osi rzędnych na rysunku A, B i C powinno być zaznaczone, że % sorpcji dotyczy jonów ^{137}Cs , a opis rysunku powinien brzmieć: Wykres zależności procentu sorpcji jonów ^{137}Cs na nanorurkach (A), nanowstążkach (A), nanoprzewodach (B), nanowłóknach (B) oraz amorficznym TiO_2 (C) w funkcji czasu. Ten sam komentarz dotyczy rysunku 31 na stronie 78.

W całej prezentowanej pracy Autorka używa czasem do określenia objętości roztworów stosuje starą nomenklaturę-ml, czasem nową-cm³. Dla dobra jakości pracy byłoby dobrze ujednoczyć sposób wyrażani jednostek objętości wg nowej nomenklatury w całym tekście .

Autorka w trakcie swoich badań musiała się natknąć na trudności wynikające z konieczności zapewnienia odpowiedniej jakości wyników oznaczeń, z czym wiąże się właściwa kalibracja, stosowanie materiałów odniesienia. Przy tego typu badaniach potrzebna jest okresowa weryfikacja

stabilności pracy aparatury oraz odpowiednia obróbka statystyczna wyników. Tego brakuje w przedstawionej do recenzji pracy.

Pomimo kilku krytycznych uwag pracę Pani mgr Barbary Filipowicz oceniam z uwagi na zawarte w niej rezultaty badań, jako dobre źródło eksperymentalnych danych, które wraz z przedstawioną interpretacją znajdą z pewnością zastosowanie aplikacyjne w pracach związanych z usuwaniem i unieszkodliwianiem odpadów podekontaminacyjnych (metali ciężkich i radionuklidów). W posumowaniu uważam, że przedstawiona do oceny praca o charakterze interdyscyplinarnym spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określonych w ustawie z dnia 14 marca 2005 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U.Nr 65,poz.595)

W związku z tym, zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr Barbary Filipowicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Barbara Kubieć



Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Energetyki i Paliw

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 20 66, , +48 12 617 21 55, fax +48 12 617 45 47
e-mail: wpebiuro@agh.edu.pl