



Politechnika Łódzka

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej
dr hab. inż. Mariusz Wójcik, prof. PŁ

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Adriana Sulicha

pt. „Wczesne etapy radiolizy wybranych rozcieńczalników i ligandów
do procesu SANEX”

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr. inż. Adriana Sulicha poświęcona jest badaniom reakcji chemicznych zachodzących pod wpływem promieniowania jonizującego w układach w fazie ciekłej mających zastosowanie w procesach przetwórstwa zużytego paliwa do reaktorów jądrowych. Praca została wykonana w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie – wiodącym ośrodku w dziedzinie chemii radiacyjnej i szeroko rozumianych technologii radiacyjnych. Promotorem pracy był początkowo dr hab. Jan Grodkowski, prof. IChTJ, a po jego odejściu od nas w roku 2014 funkcję promotora przyjął prof. dr hab. Krzysztof Bobrowski.

Znaczna część badań przedstawionych w pracy doktorskiej mgr. Sulicha wykonana była w ramach realizacji projektu pt. „Actinide recycling by separation and transmutation” (Euroatom FP7 ACSEPT) ufundowanego przez Komisję Europejską. Sam ten fakt świadczy o dużym znaczeniu podjętej tematyki badawczej dla rozwoju technologii związanych z energetyką jądrową. Proces SANEX, polegający na rozdzielaniu aktywności i lantanowców przy użyciu odpowiednio dobranych ligandów kompleksujących jony tych pierwszych w rozcieńczalnikach organicznych, rozwijany jest z powodzeniem od kilkunastu lat. Choć badania dotyczące odporności radiacyjnej układów stosowanych w technologii SANEX prowadzone już były w innych ośrodkach, sprowadzały się one tylko do obserwacji trwałych produktów radiolizy. W pracy wykonywanej przez mgr. Sulicha po raz pierwszy podjęto próbę analizy przejściowych, krótkożyjących indywiduów powstałych wskutek napromieniowania badanych układów, pozwalającej na pełne zrozumienie mechanizmów ich radiolizy.

Warto w tym momencie zwrócić uwagę na stopień trudności podjętych badań, który wynika ze złożoności układów ekstrakcyjnych stosowanych w procesie SANEX. Oprócz rozcieńczalnika organicznego i cząsteczek liganda zawierają one wodę i kwas azotowy. Pod wpływem promieniowania tworzy się w takich układach wiele różnych, wzajemnie oddziaływujących indywiduów, z których znaczna część nie może być bezpośrednio obserwowana przy użyciu dostępnych technik pomiarowych. Należy wyrazić uznanie dla



doktoranta i promotorów za odwagę przy podjęciu się badań tak skomplikowanych układów.

Przechodzę teraz do szczegółowej analizy rozprawy doktorskiej mgr. Sulicha. Rozprawa ma klasyczny układ z wydzieloną tzw. „częścią literaturową” (rozdział II) oraz częścią prezentującą badania wykonywane przez doktoranta wraz z dyskusją i wnioskami (rozdziały III-VI). Zamieszczona jest również bibliografia obejmująca prawie 200 pozycji.

Część literaturowa rozpoczyna się od przeglądu procesów technologicznych służących do rozdzielania różnych składników zużytego paliwa jądrowego, ze szczególnym uwzględnieniem procesów oddzielania lantanowców od aktynowców. Obok krótkiego wprowadzenia o charakterze ogólnym, przedstawione są dość szczegółowo różne warianty procesu SANEX oraz wskazane inne procesy o podobnym zastosowaniu.

Kolejny, obszerny fragment części literaturowej poświęcony jest opisowi obecnego stanu wiedzy w zakresie procesów radiolizy alkoholi i ketonów, jak również ich układów z wodą i kwasem azotowym. Wyróżnienie w tym opisie alkoholi i ketonów związane jest z wyborem do badań dwóch konkretnych rozcieńczalników – 1-oktanolu oraz cykloheksanonu. W przypadku obu omawianych grup związków, doktorant rozpoczyna od ogólnego opisu procesów radiolizy układów czystych, rozważa następnie wpływ na przebieg tych procesów obecności wody i kwasu azotowego, a na koniec dość szczegółowo charakteryzuje wszystkie pierwotne produkty radiolizy powyższych układów. Charakterystyka ta obejmuje mechanizmy powstawania poszczególnych indywiduów, ich właściwości spektralne oraz reaktywność. Po tej części pracy następuje opis procesów radiolizy wybranych do badań ligandów z rodziny związków chemicznych zawierających dwa pierścienie triazynowe oraz jeden lub dwa pierścienie pirydynowe, oznaczonej skrótem BT(B)P.

Na zakończenie części literaturowej doktorant przedstawia zwięzły opis swojej głównej techniki badawczej – metody radiolizy impulsowej. Szerzej ujęte są w tym opisie zagadnienia dotyczące pomiaru dawek promieniowania jonizującego absorbowanych przez próbki, kluczowe dla określenia wydajności radiacyjnych obserwowanych indywiduów. W tej części pracy doktorant zdecydował się również zamieścić opis procesów radiolizy benzofenonu i acetofenonu – związków wykorzystywanych przez niego jako tzw. sondy chemiczne. Związki te, posiadające łatwe w detekcji spektrometrycznej indywidua przejściowe, są w stanie efektywnie zmiatać szereg pierwotnych produktów radiolizy innych substancji posiadających widma absorpcyjne niedogodne do bezpośredniej obserwacji.

Uważam, że część literaturowa rozprawy zasługuje na wysoką ocenę. Wybór prezentowanego materiału jest właściwy z punktu widzenia przedstawionych dalej własnych badań doktoranta. Opisywane zagadnienia zaprezentowane są na ogół w sposób klarowny, świadczący o ich dobrym zrozumieniu przez autora. Szczególnie dobrze oceniam część poświęconą opisowi procesów radiolizy alkoholi i ketonów oraz ich układów z wodą i kwasem. Opis ten jest szczegółowy i wyczerpujący, oparty zarówno na klasycznych pracach

chemii radiacyjnej sięgających lat 60-tych ubiegłego wieku, jak i na publikacjach współczesnych. Skrótowo doktorant potraktował opis radiolizy samej wody, co można zaakceptować biorąc pod uwagę fakt, że woda nie jest głównym obiektem jego badań, a przebieg radiolizy wody jest zagadnieniem dobrze znanym w środowisku chemików radiacyjnych.

Choć moja ocena części literaturowej jest generalnie wysoka, chciałbym zwrócić uwagę na jedno zagadnienie, którego opis w rozprawie może budzić wątpliwości. Chodzi tu o opis procesu rekombinacji bliźniaczej elektronów i kationów w rozpuszczalnikach polarnych oraz jego relacji w stosunku do procesu solwatacji elektronów (strony 28 i 29 w rozprawie). Autor podaje, że prawdopodobieństwo wydostania się elektronów presolwatowanych z pola kulombowskich oddziaływań bliźniaczych kationów alkoholi opisane jest równaniem Onsagera (równanie 42) oraz że elektrony które wydostaną się z pola tych oddziaływań ulegają solwatacji przez cząsteczki rozpuszczalnika. W rzeczywistości solwatacja elektronów zachodzi w dużym stopniu niezależnie od ich odległości od kationów, a równanie Onsagera opisuje dość ogólnie proces separacji dwóch cząstek przeciwnie naładowanych poruszających się ruchem dyfuzyjnym, a więc może stosować się (z zastrzeżeniami) zarówno do elektronów „suchych”, jak i solwatowanych. Muszę też dodać, że wartości tzw. promienia Onsagera dla różnych alkoholi podane w Tabeli 1 na str. 29 obliczone są niepoprawnie.

Druga część rozprawy, poświęcona badaniom prowadzonym przez doktoranta, rozpoczyna się od precyzyjnego określenia celu pracy i zakresu badań. Autor podjął się scharakteryzowania przejściowych produktów radiolizy w układach opartych na dwóch wspomnianych już wcześniej rozcieńczalnikach organicznych, 1-oktanolu i cykloheksanonie, z wybranymi czterema związkami z rodziny BT(B)P w obecności wody i kwasu azotowego. Za cel prowadzonych badań postawiono pełne zrozumienie wczesnych etapów radiolizy tych układów z myślą o ewentualnej modyfikacji ich składu chemicznego w celu poprawienia ich odporności radiacyjnej.

W kolejnych fragmentach pracy autor zwięźle opisuje preparatykę próbek i szczegóły techniczne dotyczące wykorzystywanego stanowiska radiolizy impulsowej. Następnie przechodzi do dokładnej prezentacji przeprowadzonych badań oraz dyskusji ich wyników.

Analizując tą część rozprawy od razu można dostrzec dobrze skonstruowany, systematyczny plan badań, w którym pomiary rozpoczyna się od czystych rozcieńczalników, a następnie stopniowo zwiększa się stopień skomplikowania badanych układów uwzględniając obecność kolejno wody, kwasu azotowego, a w końcu również badanych ligandów z rodziny BT(B)P. W znacznej części wykonanych pomiarów stosowane są ponadto wspomniane wcześniej sondy chemiczne – benzofenon i w nieco mniejszym zakresie acetofenon.

Przed rozpoczęciem właściwych obserwacji przejściowych produktów radiolizy autor wyznaczył stacjonarne widma absorpcyjne UV-VIS badanych układów, co pozwoliło określić użyteczny zakres długości fal dla pomiarów metodą radiolizy impulsowej z detekcją spektrofotometryczną.

Główne wyniki badań wykonanych przez doktoranta i przedstawionych w rozprawie to zbiór kilkudziesięciu przejściowych widm absorpcyjnych badanych układów wyznaczonych najczęściej dla długości fal 400-700 nm w zakresie czasowym od 20 ns do 500 μ s po impulsie elektronów. Widma te zostały poddane analizie jakościowej i ilościowej, pozwalającej na identyfikację obserwowanych przejściowych produktów radiolizy oraz wyznaczenie ich wydajności radiacyjnych. Dla części badanych układów doktorant przeprowadził ponadto szczegółową analizę zależności kinetycznych pozwalającą na wyznaczenie stałych szybkości obserwowanych reakcji.

Widma otrzymane przez doktoranta dla czystego 1-oktanolu oraz jego układów z wodą są, zgodnie z oczekiwaniami, zdominowane przez szerokie pasmo absorpcyjne elektronów solwatowanych. Pasma te zanika w obecności HNO_3 na skutek reakcji elektronów z protonami i anionami kwasu. Więcej informacji o przejściowych produktach radiolizy układów z 1-oktanolem dostarczyły badania z wykorzystaniem jako sondy chemicznej benzofenonu. W jego obecności doktorant obserwuje anionorodniki $\text{BP}^{\bullet-}$, które stopniowo konwertują do rodników ketylowych $\text{BP}^{\bullet\text{H}}$ z widocznym na widmach punktem izobestycznym wykształcającym się po czasie ok. 500 ns. W rozprawie dość szeroko dyskutowane są mechanizmy powstawania i reakcji obu tych indywiduali, a wyjaśnienie braku punktu izobestycznego dla wspomnianej wyżej przemiany w czasach krótszych niż 500 ns (poprzez wskazanie różnych możliwych populacji rodników $\text{BP}^{\bullet\text{H}}$) wydaje się być przekonujące.

Aby upewnić się, że zastosowany jako sonda chemiczna benzofenon jest w stanie zmiatać praktycznie wszystkie indywiduali redukujące powstałe w trakcie radiolizy 1-oktanolu i jego układów, doktorant wykonał pomiary absorbancji pochodzącej od rodników $\text{BP}^{\bullet\text{H}}$ w funkcji stężenia benzofenonu. Na podstawie wyników tych pomiarów przedstawionych na Rys. 20 doktorant stwierdził, że mierzona absorbancja rośnie aż do stężenia 400 mM, powyżej którego zależność zbliża się do plateau, a dalszy wzrost byłby stosunkowo nieznaczny. Wniosek ten jest zdecydowanie nieuprawniony. Został wyciągnięty na podstawie pomiarów wykonanych jedynie dla trzech stężeń benzofenonu (100 mM, 200 mM i 400 mM), przy czym zmiany absorbancji obserwowane przy każdorazowym zwiększeniu stężenia są porównywalnej wielkości.

Po przeanalizowaniu procesów związanych z radiolizą rozcieńczalnika, doktorant przeszedł do badań roztworów ligandów BT(B)P. Zaobserwował, że obecność ligandów powoduje wygaszanie pasm pochodzących od elektronów solwatowanych w 1-oktanolu, co świadczy o zachodzącej reakcji. Po zastosowaniu w badaniach zmiataczy elektronów

solwatowanych (N_2O i O_2), uzyskane widma absorpcyjne okazały się trudne do interpretacji i nie pozwoliły na identyfikację przejściowych produktów radiolizy badanych układów. Za istotne osiągnięcie tej części pracy należy uznać wyznaczenie wartości stałych szybkości reakcji elektronów solwatowanych ze wszystkimi czterema badanymi ligandami. Stałe te okazały się być rzędu $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, wobec czego doktorant stwierdził, że reakcje te są najprawdopodobniej kontrolowane dyfuzyjnie. Należy tu zauważyć, że nie musimy charakteryzować mechanizmu tych reakcji w kategoriach prawdopodobieństwa. Wystarczyłoby oszacować stałą szybkości reakcji kontrolowanej dyfuzyjnie w badanych układach stosując znane równanie dostępne w podręcznikach.

W badaniach prowadzonych dla najbardziej złożonych układów – roztworów ligandów w 1-oktanolu w obecności kwasu azotowego – doktorant zastosował jako sondę chemiczną benzofenon. Wyniki tych badań zaprezentowane w rozprawie są tylko częściowe. Doktorant przedstawił zależności kinetyczne dotyczące zaniku pasma odpowiadającego rodnikom $BP^{\bullet}H$ ($\lambda=550 \text{ nm}$) zmierzone przy różnych stężeniach dwóch ligandów, na podstawie których wyznaczył drugorzędowe stałe szybkości reakcji tych ligandów z $BP^{\bullet}H$. Nie zostały jednak przedstawione pełne widma absorpcyjne dla badanych układów. Ciekawość czytelnika rozprawy nie jest więc w pełni zaspokojona, tym bardziej że na zamieszczonych wykresach kinetycznych można dostrzec interesujący efekt. W układach zawierających niskie stężenia ligandów, szczególnie związku oznaczonego jako $CyMe_4\text{-BTBP}$ [Rys. 28 (b)], absorbancja pochodząca od rodnika $BP^{\bullet}H$ jest w krótkich czasach wyraźnie wyższa niż w układach niezawierających ligandów.

Pełen cykl badań, analogiczny do opisanego powyżej, został przeprowadzony przez doktoranta również dla układów opartych na drugim rozpatrywanym rozcieńczalniku – cykloheksanonie. Ponieważ w czystym rozcieńczalniku oraz jego układach z wodą i kwasem przejściowe widma absorpcyjne okazały się trudne do interpretacji, większość prezentowanych wyników została uzyskana w obecności benzofenonu lub acetofenonu. W przypadku benzofenonu zaobserwowano w krótkich czasach oprócz pasma absorpcji anionorodników $BP^{\bullet-}$ również wyraźne pasmo absorpcji stanów trypletowych ${}^3BP^*$, których powstanie przypisano transferowi energii od stanów trypletowych rozcieńczalnika. Na uwagę w tej części pracy zasługuje bardzo dobra dyskusja procesów zachodzących z udziałem ${}^3BP^*$ i $BP^{\bullet-}$ prowadzących do wytworzenia się stosunkowo trwałego rodnika ketylowego $BP^{\bullet}H$, w tym dyskusja możliwej roli w tych procesach zjawiska dimeryzacji anionorodników benzofenonu, jak również cykloheksanonu.

W badaniach roztworów ligandów z rodziny $BT(B)P$ w cykloheksanonie udało się po raz pierwszy zaobserwować pasma produktów przejściowych radiolizy tych układów, co należy uznać za osiągnięcie pracy doktorskiej. Pasma te przypisano wzbudzonym stanom trypletowym cząsteczek ligandów. Badania najbardziej złożonych układów cykloheksanon-ligand-benzofenon w obecności HNO_3 przedstawione są w rozprawie w sposób niepełny,

podobnie jak omawiane wcześniej analogiczne badania dla układów z 1-oktanołem. Udało się jednak doktorantowi wyznaczyć także tutaj drugorzędowe stałe szybkości reakcji badanych ligandów z rodnikiem $BP^{\bullet}H$.

Interesującym uzupełnieniem rozprawy są przedstawione w niej wyniki badań dotyczących roli tlenu w radiolizie układów rozcieńczalnik-benzofenon w obecności HNO_3 . Stwierdzono wprawdzie, że tlen istotnie wpływa na przebieg radiolizy efektywnie zmiatając rodniki $BP^{\bullet}H$, jednak w układzie zamkniętym ulega szybkiemu zużyciu. Pozwoliło to na wyciągnięcie ważnego wniosku, że obecność tlenu atmosferycznego nie powinna istotnie wpływać na radiolizę układów ekstrakcyjnych w realnych warunkach procesu SANEX.

Oceniając całość badań przeprowadzonych przez doktoranta należy stwierdzić, że udało mu się w znacznym stopniu zrealizować założone cele pracy. Doprowadził do wyjaśnienia zasadniczych mechanizmów procesów radiolizy badanych układów w zakresie nano- i mikrosekund, pomimo znacznego stopnia złożoności tych układów i ograniczeń stosowanej techniki badawczej. Udało mu się również wyciągnąć kilka wniosków o potencjalnym znaczeniu dla rozwoju technologii SANEX. Stwierdził m.in., że odporność radiacyjna cykloheksanonu powinna być nieco wyższa niż 1-oktanolu, a ewentualne dodanie do układu ekstrakcyjnego benzofenonu w wysokim stężeniu połączone z ciągłym nasycaniem układu tlenem mogłoby być czynnikiem ochraniającym rozcieńczalniki i ligandy.

Badania przeprowadzone zostały generalnie bardzo dobrze od strony warsztatowej. Ich opis w rozprawie jest wyczerpujący i precyzyjny, wyniki przedstawione są poprawnie, a ich dyskusja jest na wysokim poziomie. Moje uwagi krytyczne przedstawione w recenzji mają w większości charakter polemiczny i nie wpływają na dobrą ocenę całości pracy. Liczę na to, że uwagi te będą poddane dyskusji w trakcie obrony pracy doktorskiej.

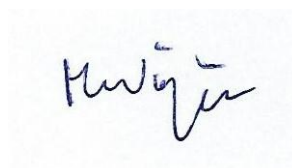
Należy dodać, że część wyników badań została opublikowana w czasopiśmie *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* oraz została zaprezentowana na kilku konferencjach krajowych i zagranicznych. Doktorant posiada również w swoim dorobku trzy publikacje i kilka doniesień konferencyjnych poświęconych innej tematyce badawczej.

Oceniając rozprawę od strony edytorskiej, należy stwierdzić że wykonana została bardzo dobrze. Napisana jest w sposób klarowny, używając właściwego języka naukowego. Została również poddana dobrej korekcie. Z obowiązku recenzenta muszę jednak wskazać kilka niedociągnięć. Niektóre symbole wykorzystywane są do oznaczenia dwóch różnych wielkości. Na przykład, k oznacza stałą Boltzmanna i jednocześnie stałe szybkości reakcji, ϵ oznacza molowy współczynnik absorpcji i jednocześnie stałą dielektryczną (ta ostatnia wielkość oznaczona jest też jako D_s na str. 30). Rodnik ketylowy benzofenonu oznaczany jest raz jako $BP^{\bullet}H$, a raz jako BPH^{\bullet} . Niewyjaśniony jest np. skrót TODGA, a wykaz najważniejszych skrótów i symboli nie ma układu alfabetycznego, co utrudnia

wyszukiwanie. Format opisu pozycji bibliografii jest dość nietypowy, z dwukrotnie powtarzaniem nazwiskiem pierwszego autora.

Podsumowując przeprowadzoną wyżej szczegółową analizę rozprawy doktorskiej mgr. inż. Adriana Sulicha mogę jednoznacznie stwierdzić, że rozprawa ta spełnia wszystkie wymagania ustawowe oraz zwyczajowe stawiane pracom doktorskim. Dlatego z przekonaniem składam wniosek do Rady Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr. inż. Adriana Sulicha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Łódź, 17.05.2019 r.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Kwójca", is centered on the page.