



Prof. dr hab. Andrzej Czerwiński
Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii
Wydział Chemii
UNIwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: aczerw@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 2.06.2019

Recenzja rozprawy doktorskiej
Mgra inż. Adriana Sulicha
pt. " **Wczesne radiolizy wybranych rozcieńczalników i ligandów do procesu SANEX**",

promotorzy: **Prof. dr hab. Krzysztof Bobrowski**

Dr hab. Jan Grodkowski, prof. IChTJ

Rozprawa doktorska magistra inż. Adriana Sulicha dotyczy zbadania wczesnego etapu radiolizy zachodzącego z udziałem reaktywnych indywiduów redukujących na wczesnych etapach roztworów wybranych ligandów i rozpuszczalników stosowanych podczas ekstrakcji procesu SANEX (selektywnej ekstrakcji aktywności) radionuklidów o wysokiej aktywności wytwarzanych podczas pracy reaktora. Rozcieńczalniki 1-oktanol oraz cykloheksanon zostały wybrane jako substancje przykładowe. Badania te są prowadzone do zwiększenia odporności radiacyjnej stosowanych układów przeznaczonych do ekstrakcji poprzez modyfikację ich składu chemicznego. Ostatecznym celem jest rozdzielenie zużytego paliwa na różne grupy pierwiastków, a następnie ponowne użycie niektórych z nich jako paliwa w reaktorach nowszej generacji. Prowadzi to do zminimalizowania ilości odpadów przeznaczonych jedynie do składowania. Praca została wykonana w Instytucie Chemii i Technologii Jądrowej pod kierunkiem profesorów Śp. Jana Grodkowskiego oraz Krzysztofa Bobrowskiego. Przedstawiona praca doktorska jest tematycznie zgodna z „nurtem” prowadzonych w Instytucie od lat prac związanych z problematyką ekstrakcji, rozdziału, utylizacji i unieruchamiania radioizotopów będących produktami pracy reaktorów jądrowych oraz powstałych podczas produkcji izotopów.

W związku ze światowym rozwojem energetyki jądrowej coraz to szerszym zastosowaniem radionuklidów w badaniach naukowych i przemyśle prace badawcze dotyczące opracowania nowych technologii związanych z recyklingiem, dekontaminacją i składowaniem radioizotopów są jak najbardziej wskazane.

Rozprawa została przedstawiona w formie zbindowanego maszynopisu obejmującego 164 strony i zawierającego 41 rysunków oraz 21 tabel. Spis literatury zawiera ok.170 pozycji. Praca składa się z wprowadzenia oraz części teoretycznej (66 stron), części eksperymentalnej (63 strony), wniosków (3 strony) oraz spisu literatury i

streszczenia. Do rozprawy został dołączony aneks obejmujący działalność naukową Autora rozprawy.

W części teoretycznej Autor opisał procesy oddzielania trójwartościowych lantanowców od aktywnowców ze szczególnym naciskiem na proces SANEX. Inne metody rozdzielania lantanowców od aktywnowców takie jak np. CYANEX 301, TALSPEAK, DEPHA zostały opisane w pracy bardzo pobieżnie. Opisał stan wiedzy na temat takich procesów radiolizy jak radioliza alkoholi z uwzględnieniem 1-oktanolu obecności wody i kwasu azotowego(V). Scharakteryzował najważniejsze pierwotne produkty radiolizy alkoholi z wodą, w tym elektrony solwatowane, rodniki hydroksylowe, wodór atomowy, rodniki alkoksylowe, radiolizę ketonów i ich układów z wodą. Następnie Doktorant omówił stosowane w tych badaniach techniki badawcze. Należy do nich radioliza impulsowa, spektrofotometria UV-VIS oraz dozymetria promieniowania jonizującego. Na koniec Doktorant opisał właściwości benzofenonu, acetofenonu jako zmiataczy rodników oraz produkty powstające podczas radiolizy benzofenonu.

Po zapoznaniu się z częścią literaturową stwierdzam, że została opracowana przez Doktoranta dobrze pod względem tematycznym i merytorycznym. Na podstawie kompetentnie przedstawionego materiału widać, że mgr Adrian Sulich jest zaangażowany w tematykę prezentowaną w rozprawie. Podsumowując część literaturową rozprawy stwierdzam, że zebrane informacje oraz przeprowadzone podsumowania i analizy są istotne dla całości pracy doktorskiej i są one niezbędne do opisanie wyników i przeprowadzenia dyskusji w następnych rozdziałach, a więc stanowią integralną część rozprawy.

Część doświadczalna rozprawy obejmowała określenie celu i zakresu badań wraz z opisem eksperymentu. Badania obejmują roztwory 1-oktanolu oraz cykloheksanolu z wybranymi ekstrahentami aktywnowców z grupy BT(B)P (skrótowo określanymi jako CyMe₄-BTBP, CyMe₄-BTB, C₂-BTBP, C₅-BTBP). Eksperymenty miały na celu obserwacje i identyfikacje produktów radiolizy badanych układów do zastosowania w procesie SANEX, pomiar wydajności radiacyjnej najważniejszych indywiduów przejściowych o charakterze redukującym oraz wyznaczenie stałych szybkości reakcji zachodzących z ich udziałem. Doktorant zbadał także wpływ na procesy radiolizy warunków panujących podczas prowadzenia procesu SANEX, a konkretnie tlenu z powietrza i obecności rozcieńczonego kwasu azotowego(V). Do pomiarów zostały zastosowane techniki radiolizy impulsową z wykorzystaniem liniowego akceleratora elektronów sprzężoną z spektrofotometrią UV-VIS. Do zbadania indywiduów przejściowych zastosował dwa aromatyczne ketony – benzofenon (BP) i acetofenon (AP), które to pełniły funkcje sond chemicznych.

W ramach przeprowadzonych eksperymentów mgr Sulich:

1. Wyznaczył stałe szybkości reakcji drugiego rzędu solwatowanych elektronów w 1-oktanolu z wytypowanymi ligandami. Uzyskane wyniki świadczą, że są to reakcje

kontrolowane dyfuzją, w których z ligandów są tworzone aminorodniki – [BT(B)P]. Jednocześnie stwierdził, że w obecności kwasu azotowego(V) elektrony solwatowane rekombinując z protonami tworzą wodór atomowy.

2. Autorowi udało się po raz pierwszy zarejestrować przejściowe widma stanów trypletowych CyMe-BTP i CyMe₄-BTBP w cykloheksanionie.
3. Zbadał kinetykę reakcji BP z rodnikami hydroksyalkilowymi w 1-oktanolu i cykloheksanionie. Na podstawie wyników Autor ocenił, że indywidualnie te mogą również być reaktywne z BT(B)P. Doktorant ustalił, że najbardziej stabilnym produktem pośrednim w obu rozpuszczalnikach jest rodnik ketylowy BPH[•]. Autor wyznaczył jego reaktywność względem ligandów w warunkach procesu SANEX, a więc w także obecności 1M HNO₃.
4. Na podstawie uzyskanych wyników Doktorant wykazał, że szybkość reakcji BPH[•] z BT(B)P jest rzędu 10⁷ dm³mol⁻¹s⁻¹ czyli prawie stukrotnie wolniejsza od reakcji solwatowanych elektronów w czystym 1-oktanolu.
5. Wykazał, że rodniki anionowe BP^{•-} w czystym cykloheksanionie występują jako dimery, natomiast w cykloheksanionie równoważonym wodą lub w 1-oktanolu są monomerami. Przedstawił również hipotezę, że dimerami mogą być anionowe rodniki cykloheksanonu w czystym cykloheksanionie oraz w roztworach nierównoważonych wodą.
6. Autor określił wystarczające stężenie BP (0,4M) do wychwycenia wszystkich (w przybliżeniu) redukujących związków pośrednich obecnych w roztworze zawierającym 1M HNO₃. Wyznaczył także sumaryczną wydajność radiacyjną tych indywidualów w układach z wytypowanymi rozpuszczalnikami. Doktorant określił, że wydajność tego procesu w cykloheksanionie jest niższa w porównaniu z 1-oktanołem i rodzaj kwasu nie ma wpływu na uzyskaną wartość. W próbkach nie zawierających kwasu wydajność nie zależy od rodzaju rozpuszczalnika.
7. Doktorant zbadał także wpływ tlenu z powietrza na radiolizę systemu ekstrakcji w procesie SANEX. Wyniki wykazały, że gaz ten jest reaktywny wobec rodników, jest on szybko zużywany w roztworze izolowanym od otoczenia - powietrza, co oznacza, że zapewnienie ciągłego dostępu tlenu podczas ekstrakcji może uchronić ligandy BT(B)P przed uszkodzeniami radiacyjnymi podczas przebiegu procesu SANEX.

Praca została napisana poprawnie językowo, aczkolwiek czytając rozprawę miałem odczucie, że była pisana w pewnym pośpiechu. Nie mam także zastrzeżeń co do jej formy edytorskiej.

Mam natomiast uwagi co do wykresów przedstawionych w pracy. Uważam, że na nich przy poszczególnych punktach wyznaczonych eksperymentalnie powinny być zaznaczone obliczone błędy pomiarowe. Łączenie bezpośrednie punktów eksperymentalnych (proste odcinki od punktu do punktu) na wykresie moim zdaniem „zaciemnia” tendencje uzyskanej zależności ponieważ skrajne położenia niektórych z nich jest wynikiem statystycznego rozrzutu. Taka procedura jest spotykana obecnie w

wielu pracach naukowych. Na niektórych wykresach Autor prowadzi linię nie zawsze przechodzącą przez punkty dzięki czemu została bardziej wyraźnie wykazana tendencja uzyskanej zależności, ale brakuje zaznaczonych błędów pomiaru dla poszczególnych punktów w związku z czym wyznaczony przebieg zależności jest dość dowolny. Przedstawienie tych samych rezultatów za pomocą tych dwóch sposobów może prowadzić do różnych wniosków. Nie rozumiem dlaczego Doktorant przedstawiał uzyskane zależności z różnych eksperymentów w dwojaki sposób zamieszczając je czasami nawet na jednym wykresie np. rys.19, 21.

Powyższe uwagi nie wpływają na moją pozytywną ocenę recenzowanej przeze mnie rozprawy doktorskiej, w której magister inż. Adrian Sulich przedstawił ciekawe i wartościowe wyniki dotyczące procesów radiacyjnych zachodzących w układzie stosowanym do ekstrakcji w procesie SANEX. Rozprawa ma znaczenie nie tylko podstawowe, ale także aplikacyjne. Należy pamiętać, że za przedstawionymi rezultatami kryje się czasochłonna praca wymagająca dużej cierpliwości i dokładności eksperymentatora. O zaangażowaniu Doktoranta z zagadnienia związane z badanymi procesami świadczy współautorstwo w czterech artykułach opublikowanych w czasopiśmie o międzynarodowym obiegu. Doktorant także prezentował swoje rezultaty na wielu konferencjach naukowych krajowych i międzynarodowych. Mgr inż. Adrian Sulich przedstawił się jako dobry eksperymentator, umiejący zaprojektować doświadczenie i wyciągnąć z uzyskanych rezultatów prawidłowe wnioski. Należy także podkreślić dobrą znajomość i umiejętność stosowania w badaniach nowoczesnych technik fizykochemicznych m.in. radiacyjnych.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr inż. Adriana Sulicha w pełni spełnia warunki określone Ustawą o stopniach i tytułach naukowych. Na tej podstawie wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej o dopuszczenie mgra inż. Adriana Sulicha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

