

Kraków, 12.11.2015

Prof. dr hab. Jerzy W. Mietelski  
Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego PAN  
31-341 Kraków  
Radzikowskiego 152

**Recenzja pracy doktorskiej „Synteza szkieł krzemionkowych metodą zol-żel i ocena możliwości ich zastosowań w procesie zestalania odpadów promieniotwórczych”  
przygotowanej przez mgr. inż. Patryka Wojtowicza**

Wysokoaktywne odpady radioaktywne mają dosyć zasłużoną opinię jednych z najmniejbezpiecznych substancji wytworzonych przez obecną cywilizację techniczną. Chociaż, w odróżnieniu od odpadów przemysłu chemicznego, przemiany czasowe zawartych w odpadach radioaktywnych substancji są bardzo przewidywalne to jednak z racji obecności w nich substancji długożyciowych postuluje się dla nich niespotykane gdzie indziej oczekiwanie pewnego i trwałego zabezpieczenia (odizolowania od biosfery) na okres miliona lat. Nawiasem mówiąc byłoby pożądane, by podobne oczekiwania opinia publiczna wyrażała z podobną determinacją również w stosunku do wysokotoksycznych odpadów przemysłu chemicznego. Być może w przyszłości takie postulaty pojawią się. Rozszerzy to znacznie zakres stosowalności i potrzebę prowadzenia takich badań, jak opisane w recenzowanej tu pracy doktorskiej mgr. inż. Patryka Wojtowicza przygotowanej w IChTJ w Warszawie pod promotorską opieką prof. dr hab. Andrzeja G. Chmielewskiego i przy współpromotorskiej pomocy dr. Anrzeja Deptuły.

W obecnej chwili najlepszą metodą odizolowywania substancji od biosfery jest ich zeszklenie nazywane inaczej witrifikacją. Istotą tej metody jest to, że stopione materiały, służące do wytworzenia szkła, zmieszane z substancjami radioaktywnymi wlewa się do stalowych pojemników, gdzie stygnąc podlegają zeszkleniu. Warto nadmienić, że pomimo odizolowania substancji radioaktywnych od przedostania się do środowiska tak zbiornik zawierający wysokoaktywne odpady radioaktywne pozostaje niebezpieczny dla otoczenia, gdyż moc dawki na powierzchni stalowego pojemnika może sięgać nawet 1000 Sv/h. Ta początkowa ogromna dawki wynika głównie z obecności  $^{137}\text{Cs}$  o czasie połowicznego zaniku 30 lat, tak więc po 1000 lat aktywność spada o czynnik rzędu  $2^{30}$  czyli ok. miliard razy. Znacznie wcześniej decydujące znaczenie dla mocy dawki mają już inne niż  $^{137}\text{Cs}$ , znacznie bardziej długożyciowe radionuklidy obecne w wysokoaktywnych odpadach. Ocenia się, że dopiero po czasie rzędu kilku tysięcy lat pojemnik stalowy traci szczelność i zeszkłony materiał może zacząć być penetrowany przez wodę. Na tym etapie samo szkło musi stanowić barierę utrudniającą wymywanie się pozostających bardzo długożyciowych substancji obecnych w odpadzie. Nie wszystkie substancje wydzielane z wypalonego paliwa jądrowego są planowane do przechowywania w szklach. Niektóre z nich, jak uran i pluton są zbyt cenne by zrezygnować z ich recyklingu. Podobnie można podchodzić do aktynowców mniejszościowych, głównie  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{237}\text{Np}$  i  $^{244}\text{Cm}$  mający pewien potencjał energetyczny do wykorzystania np. w reaktorach typu ADR. Inne bardzo długożyciowe substancje takie jak  $^{99}\text{Tc}$  lub  $^{129}\text{I}$  są na tyle lotne, że w trakcie procesów wysoko temperaturowych, obecnych przy

witryfikacji, przechodzą do fazy gazowej i nie udaje się ich uwięzić w szkłe. Bardzo pożądane jest więc obniżenie temperatury wytwarzania szkła, tak by zmniejszyć paletę radioizotopów nie związanych w szkłe. W tym nurcie mieści się badana w dysertacji metoda zol-żel, w której materiał szklisty wytwarzany jest w temperaturach poniżej 1000 °C.

Recenzowana praca liczy 147 stron i ma formę klasyczną – podzielona jest na „Część literaturową” i „Część doświadczalną”, poprzedzone „Wstępem” i „Streszczeniami” w języku polskim i angielskim. Pod koniec „Wstępu” (str. 15) określony jest cel pracy. Jest nim „Synteza szkieł krzemionkowych metodą zol-żel oraz ocena możliwości ich zastosowania w procesie zestalania odpadów promieniotwórczych”. I dalej: „Wykorzystując metody fizyczne zbadano również strukturę szkieł krzemionkowych. Przeprowadzono również test ługowani wyżej wspomnianych pierwiastków ze szkieł krzemionkowych.”

Część literaturowa rozpoczyna się opisem rodzajów reaktorów jądrowych EPR i AP1000 oferowanych Polsce oraz kilku innych konstrukcji reaktorów należących do generacji III, III+ i IV. Następnie opisany jest cykl paliwowy otwarty i zamknięty, z przerobem paliwa jądrowego. Scharakteryzowano powstające odpady radioaktywne i przedstawiono postępowanie z odpadami. Kolejny podrozdział poświęcony jest witryfikacji a następny już bardziej szczegółowo omawia szkło krzemionkowe jako materiał wykorzystany do przechowywania odpadów radioaktywnych. Omówiono tu w kolejnych podrozdziałach czym jest szkło krzemionkowe, z jakich surowców jest wytwarzane, jakie ma własności, jak może być udoskonalane oraz jak podlega degradacji pod wpływem promieniowania i czynników zewnętrznych. Część literaturową kończy opis metody zol-żel.

Część doświadczalna rozpoczyna się na 70 stronie pracy spisem wykorzystanych odczynników oraz opisem procedur syntezy szkieł w metodzie zol-żel. Wymienione są kolejno metody analityczne: termo grawimetria (TG), różnicowa analiza termiczna (DTA), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), dyfrakcja rentgenowska (XRD), spektroskopia podczerwona (IR), spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (EDS) oraz spektrometria masowa (ICP-MS). Autor następnie opisuje syntezę szkła metodą zol-żel dotowanego kobaltem i omawia po kolei wyniki badania uzyskanych próbek za pomocą TG, DTA a następnie SEM, XRD, IR oraz EDS. Dokładnie w tym samym schemacie omawia kolejno szkła dotowane strontem, cezem, neodymem a w końcu mieszaniną wszystkich w/w dodatków. Rozdział kończy opis wyników ługowania domieszek uzyskany metodą ICP MS.

Po opisie wyników w pracy znajduje się rozdział zatytułowany „Dyskusja wyników pracy”. Wbrew tytułowi treściowo jest to raczej podsumowanie pracy – nie ma tu znacząco przeprowadzonej dyskusji z wynikami uzyskanymi dotychczas na świecie. Część doświadczalną kończy krótki rozdział zatytułowany „Wnioski”, gdzie Autor konkluduje osiągnięcie postawionych celów pracy w ośmiu szczegółowych podpunktach. Po nim następuje spis literatury liczący 123 pozycję oraz załączniki zawierające zdjęcia, wykresy i tabelę wyników z eksperymentu dotyczącego ługowania dotowanych pierwiastków ze szkła krzemionkowego.

Głównym atutem pracy jest rzetelnie przeprowadzony cykl badań prowadzących do znalezienia optymalnych warunków uzyskiwania szkieł dla odizolowania poszczególnych pierwiastków mających istotne znaczenie dla odpadów radioaktywnych. W badaniach wykorzystano szereg adekwatnych metod analitycznych potwierdzających uzyskanie pożądanych szkieł. Wyniki mają istotne znaczenie praktyczne. Określono przecież optymalne parametry i procedury uzyskiwania szkieł krzemionkowych metodą zol-żel i wyniki te mogą znaleźć bezpośrednie zastosowanie w procedurach wytwarzania właściwych form przechowywania wysokoaktywnych odpadów radioaktywnych. To osiągnięcie jest bardzo wartościowe, stanowi bezsprzecznie o doniosłej wartości pracy. Oprócz aspektu poznawczego jest tu bardzo istotny aspekt konkretny, wdrożeniowy.

Przechodząc to uwag krytycznych muszę wyznać, że oprócz wymienionego już w mojej ocenie wyraźnego niedoboru dyskusji uzyskanych wyników z dotychczasowymi ustaleniami w badanym obszarze, praca również pod względem redakcyjnym pozostawia sporo do życzenia. Nie budzi mojego entuzjazmu bardzo szerokie korzystanie w części literaturowej z rysunków, na których wszystkie opisy pozostawiono wyłącznie w języku angielskim. Rozumiem, że Autor ma wszelkie dane przypuszczać, że współczesny czytelnik, sięgający po ocenianą tu dysertację zna dobrze język angielski jednak pomimo to uważam, że dobre obyczaje nakazują bądź zastąpienie napisów obcojęzycznych polskimi bądź umieszczenie tłumaczeń obok napisów angielskich. Tak jak to jest obecnie tworzy wrażenie pewnej nonszalancji względem czytelnika. Kolejnym problemem, mam nadzieję że tylko redakcyjnym jest upraszczanie przez Autora opisywanej rzeczywistości. Przykładowo – gdy mowa jest o sprawności elektrowni jądrowej (str. 27) mowa jest, że wynosi ona 30%. To uproszczenie, bo chociażby z danych zawartych w tabeli 3 wynika, że sprawność cieplna w przypadku AP 1000 wynosi 33% a dla EPR 36%. Wobec powyższego powinno być „około 30%” lub „nieznacznie przewyższa 30%” a nie „równa się 30%”. Podobnie nieprecyzyjne myślowo jest zdanie ze strony 14 jakoby „Witryfikacja przebiega w temperaturach powyżej 2000 °C”. – na kolejnych stronach Autor prezentuje przykłady wielu procesów witryfikacji przebiegających w niższych temperaturach. Podobnie nieściśle jest zdanie ze strony 26, sugerujące, jakoby ciepło powyłaczeniowe spadało do zera „niekiedy nawet dopiero po 100 dniach”. W rzeczywistości ciepło powyłaczeniowe jest generowane przez rozpady radioaktywne opisywane krzywymi wykładniczymi, stąd nie spada do faktycznego zera nigdy. Dalsze przykłady - w tabelach 1 i 3 znajdują się inne wartości dla mocy cieplnej reaktora EPR. Wykorzystany w opisanym na str. 16 teście wytrzymałości osłony reaktora samolot nazywał się „Phantom” a nie jak jest w tekście spolszczone „Fantom”. Na str. 28 i 39 twierdzi się, że w reaktorze „powstaje pluton w formie Pu-239”. Abstrahując od niezręczności samego sformułowania, w reaktorze powstają przecież i inne izotopy plutonu – o masach 238, 240, 241 a nawet 242. Na str. 37 pośród gazów szlachetnych znalazł się również  $^{131}\text{I}$ , ponadto twierdzi się tam, że tryt powstaje z rozszczepienia uranu. Podobnie nieprecyzyjnie określa się tam, że  $^{134}\text{Cs}$  jest produktem rozszczepienia. Jest to duże uproszczenie jeśli nie rozminięcie się z prawdą. Jeśli tak by było, to dlaczego nie ma go w opadzie po wybuchu jądrowym? W rzeczywistości powstawanie  $^{134}\text{Cs}$  w reaktorze jest bardziej złożone. W istocie jest wynikiem aktywacji neutronowej stabilnego  $^{133}\text{Cs}$ , pojawiającego się w reaktorze po rozpadzie  $^{133}\text{Xe}$ , który to dopiero jest produktem rozszczepienia. Nie wiem też z jakiego względu w całej pracy nie ma słowa o takich ważnych długożyciowych produktach rozszczepienia jak:  $^{99}\text{Tc}$ -,  $^{129}\text{I}$  czy  $^{135}\text{Cs}$ ? Mam nadzieję, że Autor o ich istnieniu wie a nie wymienia ich z jakiegoś innego powodu. To garść przykładów, którymi ilustruję mój zarzut pewnej niestaranności (braku precyzji) formułowania myśli czy też niedbałości redakcji ostatecznego tekstu przez Autora.

W części opisującej własne badania Autora pewnym niedoborem w mojej ocenie jest brak opisu osi na rysunkach przedstawiających widma w podczerwieni. Można się ich domyślić, ale formalnie to jest rzecz wymagająca zauważenia przez recenzenta. Jednak bardziej ważny jest tu pewien problem merytoryczny. Mam wątpliwości, czy rzeczywiście na widmach z rysunków 38, 45, 52, 59 nie widać śladów pasma w zakresie  $1330\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$  świadczącego obecności azotanów. Wydaje mi się, że co najmniej ślady struktur w tych widmach są widoczne dla tych zakresów, świadczące jednak o pewnej co najmniej śladowej obecności azotanów. Spektrometria jest metodą badania ilościowego i zapewne istniała możliwość ilościowego oszacowania rezydualnej pozostałości azotanów, zamiast twierdzenia o ich pełnej nieobecności. Kolejnym niedopatrzaniem raczej jednak tylko redakcyjnej natury jest również i to, że rys. 64 ma złą skalę osi rzędnych i przez to jest nieczytelny.

Opisane powyżej mankamenty redakcyjne pracy niepotrzebnie obniżają jej ciekawe i ważne ustalenia uzyskane w trakcie realizacji doktoratu i opisane w dysertacji. Jestem przekonany, że pomimo szeregu wymienionych tu uchybień praca ciągle spełnia wszystkie wymagania stawiane dysertacjom doktorskim przez obecną Ustawę o Stopniach i Tytułach Naukowych i w dziedzinie Sztuki zatem wnioskuję o dopuszczeniu mgr. inż. Patryka Wojtowicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego

KIEROWNIK  
Zakładu Fizykochemii Jądrowej  
IFJ PAN

  
*prof. dr hab. Jerzy W. Mietelski*