

Warszawa 07.01.2016

Prof. dr hab. inż. Mikołaj Szafran

Wydział Chemiczny

Politechniki Warszawskiej

Katedra Technologii Chemicznej

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Patryka Wojtowicza

pt. „Synteza szkieł krzemionkowych metodą zol-żel i ocena możliwości ich zastosowania w procesie zastalania odpadów promieniotwórczych” wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej

Energetyka jądrowa, pomimo szeregu jej wad, jest ciągle jednym z najważniejszych źródeł energii w wielu krajach świata. Również w Polsce, pomimo zaniechania budowy elektrowni jądrowej w Żarnowcu po katastrofie w Czarnobylu, zaplanowano uruchomienie pierwszego bloku takiej elektrowni w 2020 roku. Jak wiadomo, każda elektrownia jądrowa generuje także pewną ilość wysokoaktywnych odpadów promieniotwórczych. Z tego powodu także na 2020 rok zaplanowano w Polsce budowę składowiska takich odpadów. Pierwiastki występujące w wysokoaktywnych odpadach promieniotwórczych są radiotoksyczne oraz wytwarzają znaczne ilości ciepła i z tego powodu stanowią bardzo poważne zagrożenie dla ludzi i środowiska. Jedną z metod immobilizacji wysokoaktywnych odpadów promieniotwórczych jest ich wbudowanie w strukturę szkła krzemionkowego. Odpowiednio zaprojektowane szkła krzemionkowe, ze względu na ich odporność chemiczną i właściwości mechaniczne, stanowią jedną z najbardziej obiecujących metod zmniejszania zagrożeń związanych ze składowaniem wysokoaktywnych odpadów promieniotwórczych. Obecnie stosowane konwencjonalne metody witrafikacji odpadów promieniotwórczych wymagają zastosowania wysokich temperatur (rzędu 2000°C), co sprzyja ich uwolnieniu w procesie parowania i sublimacji. Obniżenie temperatury witrafikacji takich szkieł w znacznym stopniu wyeliminowałoby wspomniane wyżej negatywne zjawiska oraz znacznie obniżyłoby koszty przerobu takich odpadów promieniotwórczych. Dlatego celem pracy doktorskiej mgr inż. Patryka Wojtowicza wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Andrzeja Chmielewskiego oraz dr Andrzeja Deptuły (promotor pomocniczy), znanego specjalisty i prekursora w Polsce metody zol-żel,

była synteza szkielek krzemionkowych metodą zol-żel z wbudowanymi w osnowę szkła surogatami pierwiastków zawartych w odpadach promieniotwórczych. Spośród wielu pierwiastków promieniotwórczych zawartych w takich odpadach wybrano stront, cez, kobalt i neodym, a ze względu na ewentualne zastosowanie metody PUREX (Plutonium and Uranium Recovery by Extraction) do przerobu wypalonego paliwa jądrowego ich azotany. W metodzie PUREX wypalone paliwo jądrowe jest rozpuszczane w stężonym kwasie azotowym, a więc końcowym produktem tego procesu są azotany pierwiastków występujących w wypalonym paliwie jądrowym.

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Patryka Wojtowicza tradycyjnie podzielona została na część literaturową poprzedzoną streszczeniem w języku polskim i angielskim oraz wstępem i część doświadczalną zakończoną krótkim podsumowaniem i wnioskami wynikającymi z pracy. Całość pracy liczy 153 strony, przy czym część literaturowa opisana została na 69 stronach. Wyniki badań, przedstawione zostały w 9 tablicach oraz na 55 rysunkach. Część wyników przeniesiona została do załączników 1-4. Spis literatury zawiera 123 pozycje literaturowe, z których pewną część stanowią pozycje podstawowe związane z energetyką jądrową czy problemami związanymi z składowaniem odpadów promieniotwórczych. Zdecydowaną większość stanowią jednak najnowsze pozycje literaturowe związane z metodą zol-żel będącą przedmiotem rozprawy doktorskiej.

Rozprawa tradycyjnie, oprócz wstępu, i celu pracy, zawiera część literaturową, w której Doktorant zamieścił opis ciśnieniowych reaktorów jądrowych generacji III i III+ oraz cykl otwarty i cykl zamknięty składowania i przerobu wypalonego paliwa jądrowego. Dużo miejsca poświęcił także odpadom powstającym w trakcie eksploatacji i przerobu paliwa wypalonego. Obszerny rozdział części literaturowej pracy poświęcony został metodom zastalania odpadów promieniotwórczych oraz szkłom krzemionkowym stosowanym powszechnie do immobilizacji takich odpadów. W rozdziale tym nie zabrakło także informacji o wpływie promieniowania na właściwości szkła krzemionkowego oraz informacji o procesie korozji takich szkielek. Ostatni rozdział tej części pracy poświęcony został metodzie zol-żel. Oceniając część literatury tej rozprawy chciałbym podkreślić, iż Doktorant dokonał właściwego doboru materiału pozwalającego na wprowadzenie Czytelnika nie tylko w problematykę związaną z wykorzystaniem energii jądrowej, ale przede wszystkim z problematyką składowania odpadów promieniotwórczych ze szczególnym podkreśleniem ich wityfikacji. Zabrakło jednak podsumowania części literaturowej, czyli krytycznego spojrzenia na dostępną literaturę związaną z rozprawą doktorską. Takie spojrzenie ułatwiłoby

Czytelnikowi zorientowanie się przede wszystkim w tym, co nowego wnosi niniejsza rozprawa doktorska.

Celem badań przeprowadzonych w ramach recenzowanej rozprawy było synteza szkieł krzemionkowych metodą zol-żel dotowanych cezem, strontem, kobaltem i neodymem oraz szkła krzemionkowego dotowanego jednocześnie cezem, strontem, kobaltem i neodymem. Szkła krzemionkowe dotowane pojedynczymi pierwiastkami zawierały odpowiednio 60% mol. tlenku cezu, strontu, kobaltu i neodymu i 40% mol. SiO_2 lub 30% tych tlenków oraz 70% SiO_2 . Szkło jednocześnie dotowane cezem, strontem, kobaltem i neodymem zaprojektowano o składzie molowym $40\text{SiO}_2\text{-}57\text{Cs}_2\text{O-}1\text{SrO-}1\text{CoO-}1\text{Nd}_2\text{O}_3$. Nie znalazłem głębszego uzasadnienia dlaczego takie a nie inne składy syntezowanych szkieł zostały wybrane do badań. Daleko niewystarczającym i jedynym uzasadnieniem jest dla mnie stwierdzenie „ponieważ w literaturze naukowej nie podjęto próby syntezy szkieł krzemionkowych z taką ilością kobaltu (cezu, strontu, neodymu)”. Oczekuję, że Doktorant ustosunkuje się do tego zagadnienia podczas obrony.

Źródłem SiO_2 dla wszystkich syntezowanych w recenzowanej rozprawie szkieł był tetraetoksylian (TEOS) ulegający hydrolizie w reakcji z wodą w obecności alkoholu etylowego i katalizatora (kwasu solnego lub kwasu askorbinowego), natomiast źródłem pozostałych pierwiastków będących surogatami ich promieniotwórczych izotopów były ich azotany. Procedura otrzymywania tych szkieł była zawsze analogiczna tzn. polegała na hydrolizie tetraetoksylianu połączonej z polikondensacją w 50°C , odparowaniu rozpuszczalnika pod próżnią w 70°C , suszeniu otrzymanego proszku w 140°C oraz jego obróbce termicznej w zakresie $600\text{-}900^\circ\text{C}$. Nie bardzo rozumiem, dlaczego Doktorant zamiast jednego opisu sposobu otrzymywania tych szkieł zamieścił aż 9 ich opisów różniących się tylko rodzajem i ilością substratów użytych do tego celu. Moim zdaniem w zupełności wystarczyłby jeden taki opis i jeden schemat otrzymywania takich szkieł (rozprawa doktorska przecież nie jest dziennikiem laboratoryjnym). Także schematy syntezy takich szkieł przedstawione na rys 25, 26, 33, 40, 47 i 54 są praktycznie identyczne. W zupełności wystarczyłby tylko jeden ogólny schemat przedstawiony na rys. 25. Wszystkie syntezowane w ten sposób szkła badane były metodami analizy termicznej, dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), spektroskopii w podczerwieni (IR), spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Na podstawie krzywej TG Doktorant dobierał temperaturę, w której powinno prowadzić się obróbkę termiczną takich szkieł. Jak wynika z części doświadczalnej recenzowanej rozprawy, optymalną temperaturą

obróbki termicznej powinna być taka temperatura, w której kończy się ubytek masy. Tak rzeczywiście postępował Doktorant w swoich badaniach, chociaż nie zawsze. Nie bardzo rozumiem, dlaczego dla obróbki termicznej szkła $30\text{CoO}-70\text{SiO}_2$, którego krzywe TG i DTA zamieszczono na rys 28 s.78, wybrał 600°C , pomimo tego, że w wyższych temperaturach w dalszym ciągu obserwowany jest spadek masy próbki. Czy rzeczywiście wystarczy tylko ten jeden parametr oraz brak jonów NO_3^- stwierdzonej metoda spektroskopii IR? Czy można cyt. s. 72 „Wykorzystując metodę analizy termogravimetrycznej (TG) mogłem określić optymalną temperaturę obróbki termicznej, w której następuje przekształcenie żeli krzemionkowych do szkieł krzemionkowych” w tak prosty sposób określić taką przemianę? Nie bardzo rozumiem dlaczego Doktorant nie zamieszczał krzywej DTG a temperaturom zamieszczonym na krzywej DTA nie próbował przypisać odpowiednich reakcji chemicznych zachodzących podczas ogrzewania syntezowanych szkieł. Praca doktorska jest przecież pracą naukową i obowiązkiem Doktoranta powinna być przynajmniej próba znalezienia odpowiedzi na pytania pojawiające się podczas realizacji badań.

Jednym z ważnych badań wykonanych w ramach recenzowanej rozprawy było badanie kinetyki ługowania cezu, strontu, kobaltu i neodymu ze szkła $40\text{SiO}_2-57\text{Cs}_2\text{O}-1\text{SrO}-1\text{CoO}-1\text{Nd}_2\text{O}_3$ w wodzie dejonizowanej. Badania te prowadzono w temperaturze 90°C przez 30 dni, oznaczając stężenie badanych pierwiastków w $[\text{g}/\text{cm}^2 \text{ dzień}]$. Aby przedstawić takie dane w ten sposób konieczne było oznaczenie powierzchni właściwej zsyntezowanych szkieł. Nie znalazłem jednak takich pomiarów w recenzowanej pracy. Oczekuję ustosunkowania się Doktoranta do tego zagadnienia podczas obrony tej rozprawy.

Jak wiadomo, rozprawy doktorskie, w szczególności o charakterze eksperymentalnym, powinny spełniać trzy podstawowe warunki, a mianowicie pozwolić Doktorantowi na:

- właściwe rozpoznanie stanu wiedzy w zakresie objętym badaniami przez zapoznanie się z większością publikacji na ten temat;
- wykazanie się umiejętnością właściwego doboru i przeprowadzenia odpowiednich badań umożliwiających uzyskanie w miarę jednoznacznej odpowiedzi na pytania postawione w trakcie realizacji celu pracy;
- wykazanie się umiejętnością klarownego, wyczerpującego i pozbawionego istotnych błędów przedyskutowania wyników uzyskanych badań.

O ile w stosunku do wyżej przedstawionych dwóch pierwszych warunków w rozprawie doktorskiej mgr inż. P. Wojtowicza znalazłem wystarczająco dużo materiału, aby można było odpowiedzieć twierdząco, to moje wątpliwości budzi sposób przedyskutowania uzyskanych wyników badań. Recenzent zdaje sobie sprawę, iż z powodu złożoności wielu procesów nie zawsze jest to łatwe. Pomimo tego trzeba podejmować takie próby, bo na tym polega przecież praca naukowa a rozprawa doktorska, jak wiadomo, jest pracą o charakterze naukowym. Moim zdaniem, Doktorant najczęściej jedynie przedstawia uzyskane wyniki, a tylko w niewielkim stopniu odpowiada na pytanie, dlaczego uzyskano takie a nie inne wyniki danego eksperymentu. Dyskusja wyników zamieszczona po każdym badaniu każdego zsyntezowanego szkła jest praktycznie taka sama i do tego na bardzo dużym stopniu ogólności. Nie bardzo rozumiem, co miały Czytelnikowi rozprawy pokazać zdjęcia poszczególnych szkieł umieszczonych na szalce Petriego czy też zdjęcia uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego tylko przy powiększeniu 250X. Dlaczego nie spróbowano uzyskać zdjęć przy takich powiększeniach, aby można było przynajmniej oszacować wielkość otrzymanych krystalitów. Nie bardzo rozumiem, w jaki sposób za pomocą SEM można ocenić homogeniczność szkieł. Nie bardzo też rozumiem sformułowania pojawiającego się po każdym omówieniu wyników analizy XRD struktury syntezowanych szkieł, np. sformułowanie umieszczone na s. 81, 90, 99, 107, 116 „*uporządkowanie bliskiego zasięgu tworzą regularne struktury, które znajdują się na niewielkich odległościach w materiale*”. Chyba Doktorant miał na myśli to, iż w materiałach amorficznych, w odróżnieniu od materiałów krystalicznych, można mówić jedynie o uporządkowaniu bliskiego zasięgu i czasami w przypadku krystalitów o wielkości kilku nanometrów można także mówić o uporządkowaniu bliskiego zasięgu. Daleko na wyrost są niektóre stwierdzenia Doktoranta, np. na s. 77 „*Posiadający strukturę amorficzną produkt ma korzystne, z uwagi na jego trwałość, cechy takie jak: wysoka odporność chemiczna na działanie stężonych kwasów i zasad. Struktura amorficzna zapewnia szkłu krzemionkowemu wysoka wytrzymałość mechaniczną*”. Doktorant nie podjął przecież próby oceny zarówno właściwości chemicznych jak i wytrzymałości mechanicznej zsyntezowanych przez siebie szkieł, co moim zdaniem znacznie zwiększyłoby walory aplikacyjne recenzowanej rozprawy. Zdaniem recenzenta, praca ta zyskałaby także, gdyby podjęte zostały próby przeprowadzenia otrzymanych metodą zol-żel proszków w bezpostaciowe i nieporowate próbki poprzez dodatek odpowiednich topników oraz dobór warunków termicznych ich obróbki. Recenzent jednak zdaje sobie sprawę, że nie jest to proste i być może rzeczywiście przekracza zakres tej pracy. Jak rozumiem, chociaż Doktorant nie wyraził tego *explicite*, pozytywnym aspektem

„pozostawienia” syntezowanych szkielek w postaci proszków o dość rozwiniętej powierzchni była znacznie większa powierzchnia wymiany podczas procesu ich ługowania w wodzie.

Autor rozprawy nie ustrzegł się szeregu błędów, z których część ma charakter tzw. błędów drobnych a część znacznie poważniejszych. W części literaturowej Doktorant wykorzystuje skany wziętych z literatury rysunków wraz z opisami w języku angielskim lub opisami w języku polskim. Powszechnie przyjęte jest, że jeśli praca napisana została w języku polskim to opisy są także w języku polskim. Gdyby wszystkie opisy były w języku angielskim to można byłoby to tłumaczyć łatwiejszym przystosowaniem takich rysunków do publikacji, które są przecież najczęściej publikowane w języku angielskim, ale tak nie jest; jedne opisy rysunków są w języku polskim a inne w języku angielskim. W pracach doktorskich powinno się też stosować układ SI, np. s.51 zamiast „Puaz” powinno być „Pa.s”. Jeśli chodzi o temperaturę to polska norma dopuszcza stosowanie zarówno [°C] lub [K]. Nie można jednak stosować zarówno [°C] i [K] i to często na jednej stronie. Należy wybrać jakiś sposób i konsekwentnie stosować ten sposób w całej pracy. Powszechnie mylone jest przez także przez Doktoranta pojęcie *agregatu* z pojęciem *aglomeratu* syntezowanych proszków. Aglomerat jest przecież tworem porowatym w odróżnieniu od nieporowatego agregatu. Nie mogę także przejść obojętnie do powszechnie stosowanego w recenzowanej pracy doktorskiej pojęcia „cyfry” zamiast pojęcia „liczby”. Mogę się tylko zżymać na często zamienne stosowanie tych pojęć przez niektórych redaktorów z telewizji, ale nie mogę się pogodzić z faktem używania pojęcia „cyfry” zamiast „liczby” przez absolwenta Politechniki Warszawskiej. Nie zgadzam się także ze stwierdzeniem Doktoranta na s. 52, że „dolomit wprowadza do szkła tlenek magnezu MgO ”. Dolomit ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$) wprowadza do szkła nie tylko MgO ale także CaO . Rozumiem, że jest to pewien skrót myślowy Doktoranta, ale z obowiązku recenzenta zwracam uwagę także na ten szczegół.

Na zakończenie chciałbym podkreślić, pomimo moich wielu uwag, które mogą mieć charakter dyskusyjny, że zarówno tematyka rozprawy jak i jej cel mieszczą się w ogólnym, szeroko badanym i dyskutowanym nie tylko wśród naukowców problemie jakim jest wykorzystanie energetyki jądrowej, z którym bezpośrednio powiązane jest poszukiwanie coraz to nowych, tańszych ale i bardziej bezpiecznych metod utylizacji wysokoaktywnych odpadów promieniotwórczych. Recenzowana rozprawa doktorska poświęcona badaniom nad zastosowaniem metody zol-żel w syntezie szkielek krzemionkowym zawierającym w swoim składzie surogaty promieniotwórczych izotopów znajdujących się w odpadach promieniotwórczych wychodzi tym zagadnieniom naprzeciw.

Reasumując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Patryka Wojtowicza pt. „Synteza szkieł krzemionkowych metodą zol-żel i ocena możliwości ich zastosowania w procesie zestalania odpadów promieniotwórczych” spełnia warunki stawiane przez ustawę rozprawom doktorskim (Rozporządzenie Prezesa Rady Ministrów z dnia 15 stycznia 2004r. w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych-tekst jednolity: Dz. U. nr 65, poz. 596 z 2004 r.), wnoszę więc o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Patryka Wojtowicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'S. H. H.', written in a cursive style.