

Wydział Energetyki i Paliw

Dr hab. Barbara Kubica, prof. AGH
Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku

Kraków, 31.08.2015

RECENZJA

pracy doktorskiej **mgr Eweliny Grabias**

pt.: „Sorpccja uranu (VI) na glinie czerwonej i bentonicie, wspomagana jonami fosforanowymi”.

Opiniowana rozprawa doktorska Pani mgr Eweliny Grabias została wykonana w Zakładzie Chemii Nieorganicznej na Wydziale Chemii na Uniwersytecie Marii Skłodowskiej-Curie w Lublinie pod kierunkiem Pana Prof. dr hab. Marka Majdana, specjalisty z zakresu chemii nieorganicznej i koordynacyjnej. Promotorem pomocniczym wyżej wymienionej pracy była Pani dr Agnieszka Gładysz-Płaska. W grupie prof. Marka Majdana jednym z wielu realizowanych tematów są poszukiwania naturalnych i stosunkowo niedrogich sorbentów stosowanych do usuwania związków U(VI).

WSTĘP

Recenzowana praca przedstawia badania optymalnych warunków sorpcji związków U(VI), zarówno w obecności jak i nieobecności jonów fosforanowych (V), na czerwonej glinie i bentonicie (sorbentach naturalnych). Autorka badała kinetykę sorpcji i desorpcji związków U(V) na wyżej wymienionych minerałach (ich różnych formach-modyfikowanych przy zastosowaniu czynników chemicznych- 1M NaCl, 1M HNO₃, 0,01M HDTMA bądź fizycznych- temperatury do 220 °C) w zależności od pH badanego układu. Podjęte w rozprawie eksperymenty zostały zainspirowane pracami Promotora związanymi z poszukiwaniem nowych, naturalnych i selektywnych sorbentów do wydzielania metali ciężkich.

Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Energetyki i Paliw

1

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

STRUKTURA ORAZ TREŚĆ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Opiniowana rozprawa doktorska Pani mgr Eweliny Grabias licząca 226 stron składa się z dwóch zasadniczych części: teoretycznej oraz eksperymentalnej. Rozpoczyna się spisem treści oraz wykazem skrótów i symboli stosowanych dalej w opracowaniu.

Część teoretyczna jest przedstawiona systematycznie. Składa się z trzech rozdziałów. Rozdział pierwszy poświęcony jest geochemii uranu ze szczególnym uwzględnieniem jego specjacji oraz właściwości fizykochemicznych i radiochemicznych. W drugim rozdziale – najobszerniejszym, Autorka dużo uwagi poświęca problemowi składowania i zabezpieczania odpadów radioaktywnych generowanych głównie przez siłownie jądrowe. Trzeci rozdział przedstawia przegląd literaturowy dotyczący sorpcji U(VI) na różnych sorbentach organicznych i nieorganicznych. Wskazuje on na fakt, że mechanizm sorpcji uranu na różnych adsorbentach w obecności jonów fosforanowych oraz tworzących się kompleksów uranylowo-fosforanowych i ich stechiometrii jest bardzo słabo poznany. Fakt ten zainspirował mgr Ewelinę Grabias do rozwiązania tego trudnego problemu, który w rezultacie jest tematem jej pracy doktorskiej. Ta część pracy mieści się na 79 stronach.

Druga część dysertacji doktorskiej mgr Eweliny Grabias zawiera, w rozdziałach od 4-8, cel pracy, opis przeprowadzonych przez Autorkę badań, wyniki tych badań, ich omówienie oraz wnioski.

Na wstępie Autorka przedstawia cel pracy, którym było określenie warunków sorpcji i desorpcji uranu(VI) na surowej i zmodyfikowanej zarówno czerwonej glinie jak i bentonicie. W badaniach Autorka podjęła próbę wykazania wpływu jonów fosforanowych na sorpcję uranu na obydwu proponowanych naturalnych sorbentach w szerokim zakresie pH i przy różnym czasie prowadzenia tego procesu. Do tej pory nie ukazało się całościowe opracowanie wyjaśniające wpływ jonów fosforanowych na mechanizm sorpcji uranu na wyżej przedstawionych minerałach. Wybór tych sorbentów ma ścisły związek z wymaganiami stawianymi dla bezpiecznego funkcjonowania podziemnych magazynów różnej klasy odpadów promieniotwórczych. Tak postawiony cel sprawia, że praca ta ma charakter nie tylko poznawczy ale także aplikacyjny. Wybór takiego obszernego tematu badań ma związek z rozwojem energetyki jądrowej, a właściwie z problemem wysokoaktywnych odpadów radioaktywnych.

Rozdział 6 podzielony na 12 podrozdziałów bardzo szczegółowo opisuje sposób przygotowania próbek gliny czerwonej i bentonitu, w różnych formach, do badań sorpcji U(VI). Do badań wzięto pod uwagę formy sorbentów modyfikowane za pomocą chlorku sodu, bromku heksadecyloamoniowego, kwasu azotowego oraz temperatury (220 °C). Tak przygotowane formy były poddawane analizie elementarnej, a następnie ze względu na złożoną formę pierwotnych sorbentów (próbki zarówno w stanie zmodyfikowanym jak i po absorpcji U(VI), w obecności jak i nieobecności jonów fosforanowych (V)) były poddawane analizie rentgenowskiej (XRD), a także był badany ich skład przy zastosowaniu spektroskopii fotoelektronowej (XPS) i spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR). W tym rozdziale, Doktorantka także przedstawiła badania kinetyki procesu sorpcji U(VI), wpływu zmian stężenia U(VI), a także U(VI) i P(V) oraz zmian kwasowości na czerwonej glinie i bentonicie. W celu uzupełnienia pełnej charakterystyki wyżej wymienionych sorbentów została poprzez adsorpcję azotu wyznaczona ich powierzchnia właściwa (w oparciu o teorię adsorpcji wielowarstwowej BET) oraz określona objętość mikroporów metodą t-plot de Boera.

Rozdział 7 poświęcony Dyskusji wyników składa się z 23 podrozdziałów i liczy 86 stron. Lektura tej części pracy przekonuje o dobrym przygotowaniu teoretycznym Doktorantki i jej dojrzałości eksperymenatorskiej. Z wielką swobodą posługuje się literaturą. W tej części pracy poruszony jest szeroki wachlarz wątków połączonych ze sobą w logiczną całość. Ze względu na dużą ilość pomiarów Autorka wprowadza ocenę statystyczną wyników. Następnie Doktorantka zajmuje się procesami sorpcji i desorpcji uranu na glinie czerwonej w obecności lub bez jonów fosforanowych. Ten sam typ pomiarów prowadzony jest na bentonicie.

Podsumowanie oraz wnioski wypływające z przeprowadzonych badań Autorka przedstawia w rozdziale 8.

W rozdziale 9 zawarta jest literatura źródłowa, na której w swoich badaniach opiera się Autorka pracy doktorskiej, obejmuje 200 pozycji (oraz 5 raportów i 3 akty prawne), z czego dokładnie 62,5% stanowią publikacje z ostatniego 10-lecia. Świadczy to o dobrym rozeznaniu Doktorantki w aktualnych trendach i problemach badawczych w omawianej dziedzinie.

Praca zawiera 87 tabel oraz 107 rysunków i wykresów.

OCENA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ OD STRONY MERYTORYCZNEJ I FORMALNEJ

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr Eweliny Grabiasa ma charakter nie tylko poznawczy, ale także aplikacyjny. Wybór takiego obszernego tematu ma związek z rozwojem energetyki jądrowej, a właściwie z problemem składowania i utylizacji odpadów radioaktywnych. Rozwój energetyki jądrowej powodują, że staje się koniecznym poszukiwanie nowych, tanich i naturalnych sorbentów. Wśród bardzo dużej ilości różnych radioizotopów, szczególną uwagę zwracają pierwiastki α -promieniotwórcze, a przede wszystkim izotopy transuranowców (między innymi uran). Pierwiastki te ze względu na krótki zasięg promieniowania α są mało szkodliwe, natomiast stanowią poważne zagrożenie dla człowieka w momencie przedostania się ich do wnętrza organizmu (duża zdolność jonizacyjna cząstek α).

Autorka pracy biegle posługując się różnymi technikami pomiarowymi (dyfraktografie rentgenowską, spektrometrię w podczerwieni IR-FT czy spektroskopię XPS) dokonała bardzo wnikliwej analizy mechanizmu sorpcji U(VI) na dwóch naturalnych sorbentach (glinie czerwonej i bentonicie) zarówno zmodyfikowanych jak i w stanie surowym. Doktorantka wykazała, że jony fosforanowe znajdujące się w środowisku naturalnym znacznie zwiększają sorpcję U(VI) i ograniczają czas prowadzenia tego procesu. W przypadku bentonitu, desorpcja jest nieco niższa w porównaniu z gliną czerwoną co może sugerować, że bentonit w pewnych warunkach może być lepszym składnikiem barier inżynierskich okalających zarówno siłownie jądrowe jak i składowiska odpadów promieniotwórczych. Ze względu na bardziej skomplikowaną budowę gliny czerwonej w porównaniu z bentonitem, opis sorpcji uranu można dokonać jedynie w oparciu o modele Langmuira-Freundlicha, BET i Dubinina-Raduszkiewicza. Nie obserwowano wpływu procesu strącania fosforanów uranu (VI) na mechanizm sorpcji. W dyskusji Doktorantka w sposób przekonywujący wykazała, że sorpcja kompleksów uranu na bentonicie ma raczej charakter fizyczny.

Pani mgr Ewelina Grabias zastosowała metodę zmian ciągłych (de Job) do oszacowania stechiometrii powstających kompleksów uranylowo-fosforanowych podczas sorpcji na zmodyfikowanych: czerwonej glinie i bentonicie. Badania te prowadziła z roztworów wodnych przy zmiennej kwasowości. W przypadku obu sorbentów mineralnych zaobserwowano trzy różne przypadki tworzących się kompleksów o różnym stosunku molowym U(VI)/P(V).

Jeśli ten stosunek był mniejszy od jedności to tworzyły się kompleksy $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)$ lub $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)^+$, zaś jeśli wartość tego stosunku molowego była 1,5 to obserwowano wytrącanie się fosforanu uranylowego. W przypadku gdy stosunek molowy uranu do fosforu był większy od dwóch to hydroksokompleksy uranylowe wiązały się zarówno z grupami powierzchniowymi aluminolowymi, silanowymi i jonami fosforanowymi. Zastosowanie wyżej wymienionej metody stanowi duży element nowości w tego typu badaniach.

Nie mam zastrzeżeń do strony formalnej opiniowanej dysertacji doktorskiej. Tytuł pracy jest adekwatny do jej treści. Objętość części wstępnej pracy (61 stron) stoi w dobrej proporcji do objętości części doświadczalnej (118 stron). Przebieg badań oraz uzyskane wyniki są przedstawione poprawnie i jasno w postaci rysunków (wykresów) i tabel. Pracę kończy podsumowanie i dobrze sformułowane najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Poniżej zamieszczam z obowiązku Recenzenta drobne uwagi i komentarze, które w żaden sposób nie umniejszają wartości pracy.

UWAGI

- str 37- 13 linijka od dołu- zdanie bardzo długie i niezrozumiałe -przypuszczam niezbyt dobre tłumaczenie z j.angielskiego (6 linijek)
- str 68 - 14 linijka od dołu – brak spacji pomiędzy 100 a μM
- str 77 - 1 linijka od góry –stwierdzenie „poprawa krystaliczności” w moim przekonaniu bardzo niejasne sformułowanie
- str 83 - tabela nr 16. Przedstawiona tabela jest mało przejrzysta. Znacznie lepiej byłoby gdyby ta tabela była rozdzielona –jedna podawałaby skład mineralny gliny czerwonej, a druga skład chemiczny.
- str 89 – 6 linijka od góry –jest: wytrzasano -powinno być: wytrząsano
- str 93 – 9 linijka od góry – jest: nalizowany - powinno być: analizowany
- str 94 - 8 linijka od góry- jest: izterm - powinno być: izoterm
- str 119 i 120 –na rysunkach 42 i 43 dla przejrzystości lepiej zastosować taką samą skalę
- str 124 – 10 linijka od góry-bardzo niezrozumiałe zdanie: ..."Bardziej dokładna inspekcja składu fazy wodnej pokazuje, że w roztworze jest cała gama różnych kompleksów.....
- str 137 i 138 –rysunki 62,63 i 64 lepiej zastosować taką samą skalę
- str 156 – rys 82, podpis pod rysunkiem: Jest: Zmiana stałej podziału U(VI) ze wzrostem stężenia wyjściowego dla różnych rodzajów bentonitu.....

Powinien być: Zmiana wartości stałej podziału $U(VI)$ dla procesu sorpcji i desorpcji, ze wzrostem stężenia wyjściowego dla różnych rodzajów bentonitu.....

-str 161- 8 linijka od dołu – jest: spośród - powinno być: spośród

-str 170 -rys. 98- w moim przekonaniu dla jasności dyskusji powinno się zamieścić jeszcze drugi rysunek, porównujący widmo XPS dla gliny czerwonej-Na z zasorbowanym $U(VI)$ w obecności $P(V)$ (rys.61) z widmem XPS dla bentonitu –Na (rys. 98)

PROBLEMY DO DYSKUSJI

-Czy skład mineralny i chemiczny gliny czerwonej wziętej z innych kopalni niż kopalni Pałęgi jest podobny?

-Proszę wyjaśnić typ drgań i ich charakter (Si-O) widmie IR-FT przy glinie czerwonej modyfikowanej –HDTMA (str 132)

WNIOSEK KOŃCOWY

W podsumowaniu 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). Zwracam się do Rady Naukowej Wydziału Chemii na Uniwersytecie Marii Curie –Skołodowskiej z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr Eweliny Grabias do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie w przekonaniu o wysokiej wartości merytorycznej i aplikacyjnej rozprawy zawierającej elementy nowości naukowej popartej pięcioma publikacjami (dwoma z tzw. listy filadelfijskiej) i 28 wystąpieniami konferencyjnymi wnioskuję o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Barbara Kubice