



Kraków, 28.08. 2021

Prof. dr hab. Jerzy W. Mietelski
Kierownik Zakładu Fizykochemii Jądrowej IFJ PAN
jerzy.mietelski@ifj.edu.pl
+48 12 6628 392

Recenzja rozprawy doktorskiej pt. „Badanie możliwości wykorzystania materiałów zeolitowych do oczyszczania wód z radu“ autorstwa mgr. inż. Krzysztofa Samoleja

Problemy związane z obecnością izotopów radu w wodach zrzutowych z kopalń węgla kamiennego na obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) są przedmiotem badań i studiów prowadzonych w Głównym Instytucie Górnictwa (GIG) w Katowicach od blisko pięćdziesięciu już lat. Trudno więc przecenić dorobek GIG w tej dziedzinie. Jest on ogromny. Oprócz licznych publikacji powstałych wokół tych zagadnień powstały też mnogie prace na stopnie naukowe, zarówno rozprawy habilitacyjne, dysertacje doktorskie jak i prace magisterskie czy inżynierskie. Z tym większym zainteresowaniem podjąłem się recenzji nowopowstałej dysertacji pana mgr. inż. Krzysztofa Samoleja kierując się ciekawością poznania, jakie to nowe zagadnienia w tej tematyce są przedmiotem obecnych badań? Nie zawiodłem się. Praca powstała pod opieką promotorską pana dr hab. Stanisława Chałupnika, Profesora GIG z pomocą promotora pomocniczego pana dr. inż. Michała Bonczyka, znanych i rozpoznawalnych badaczy Śląskiego Centrum Radiometrii Środowiskowej im. Marii Goeppert-Mayer GIG w Katowicach, ośrodka o renomie światowej. .

Przedmiotem dysertacji, jak sugeruje to jej nieco przydługi może tytuł, jest zbadanie możliwości użycia zeolitów do oczyszczania wód kopalnianych z izotopów radu. Idea pomysłu jest prosta. Zeolity są to glinokrzemiany powszechnie występujące w otoczeniu, minerały łatwo dostępne, przez co tanie. Są one znane z swoich właściwości silnego pochłaniania różnych substancji z roztworów wodnych. Są dlatego nawet wykorzystywane w typowych filtrach dla wody pitnej. Próba wykorzystania ich do pochłaniania radu z wody jest więc ze wszech miar naturalną ideą.

Praca podzielona jest na dziewięć rozdziałów, zawiera też „Wstęp” oraz nieuwzględniony w Spisie Treści anglojęzyczny „Abstract”. „Wstęp” okazuje się treściowo w praktyce tożsamym z „Abstractem”, jest więc raczej polskojęzycznym streszczeniem pracy niż wstępem jako takim. Niemniej jednak w sensie logicznym stanowi wprowadzenie do zapoznania się z pracą, chociaż w moim przekonaniu niepotrzebnie zawiera elementy o charakterze w pewnym sensie autorecenzji, jak np. próbę określenia najważniejszych osiągnięć pracy (str. 11).

Wstęp zawiera też sprecyzowany cel pracy. Jest on określony (str. 10) jako „zbadanie procesu adsorpcji i desorpcji radu na materiałach zeolitowych”. W rozwinięciu tego akapitu okazuje się, że w badaniach użyto materiałów o różnej zawartości zeolitów oraz dwie próbki popiołów lotnych i tlenek aluminium, nie będące zeolitami.



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Dwa pierwsze rozdziały poświęcone są ogólnie przedmiotowi badań w szerszym ujęciu, stanowią więc tzw. „część teoretyczną” pracy. W pierwszym rozdziale, zatytułowanym „Promieniotwórczość” Autor omawia występowanie pierwiastków radioaktywnych w środowisku, definiuje pojęcia NORM i TENORM i przechodzi do scharakteryzowania obecności substancji radioaktywnych w wodach. Następnie przedstawia izotopy radu i ich występowanie w wodach. W dalszej części rozdziału pierwszego koncentruje się na zwięzłym opisie zjawiska występowania radu w wodach kopalnianych oraz omawia przepisy normujące to zagadnienie. Rozdział pierwszy kończy przegląd istniejących metod oczyszczania wód z radu. Z recenzenckiego obowiązku zauważę, że tytuł pierwszego rozdziału nie do końca pokrywa się jego zawartością, gdyż jest on bardziej poświęcony zjawisku obecności radu w wodzie niż samemu zjawisku promieniotwórczości. Chciałbym jasno podkreślić, że moja krytyczna uwaga dotyczy tu jedynie tytułu rozdziału, który uważam za chybiony (zbyt szeroki) a nie jego zawartości, która jest poprawna i całkowicie na miejscu, należycie przedstawia zagadnienia prowadząc czytelnika do meritum w sposób właściwy. O zjawisko promieniotwórczości napisano już tomy i nie byłoby by sensu ich tu przepisywać. W mojej ocenie ten rozdział mógłby raczej nazywać się „Promieniotwórczość wód kopalnianych” albo wręcz „Rad w wodach kopalnianych”. Inną sprawą jest to, że trochę brakuje mi jednak tu pewnego naszkicowania zagadnień związanych z promieniotwórczością jako taką, a więc np. prezentacji typów rozpadów, szeregów promieniotwórczych, równowagi bądź nie w obrębie szeregów. Do tej wiedzy Autor odwołuje się w tekście, z racji aspektów dydaktycznych prac doktorskich ich zarysowanie byłoby może pożądane.

Rozdział drugi zatytułowany jest „Zeolity”. Zawiera przegląd wszystkich informacji o tych minerałach, ich składzie chemicznym i budowie, niezbędnych do rozumienia pracy. Przedstawiono też zarys ich zastosowań. Jest to zrobione bardzo dobrze.

Rozdział 3 poświęcony jest metodom pomiarowym wykorzystanym w pracy. Są to z jednej strony metody badań używane w mineralogii takie jak techniki mikroskopowe, dyfraktometryczne oraz porozymetryczne, badające teksturę. Z drugiej strony to techniki radiometryczne, w tym przypadku spektrometria ciekłoscyntylacyjna oraz techniki analityczne, a więc fluorescencja rentgenowska i optyczna analiza emisyjna (ICP-OES). W prezentacji metod brakuje mi opisu podstaw fizycznych stosowanej metody. Opisane są jedynie zastosowane przyrządy poprzez wymienienie ich nazw i umieszczenie zdjęcia, bez scharakteryzowania ich możliwości i ograniczeń. Ten rozdział pozostawić może wnikliwego czytelnika z pewnym niedosytem poznawczym.

Rozdział czwarty zatytułowany jest „Charakterystyka wybranych do badań wód i zeolitów”. Scharakteryzowane są w nim pod względem parametrów fizykochemicznych zarówno wody kopalniane w całej ogólności jak i te, użyte w badaniach a więc również wody preparowane na potrzeby eksperymentów. Opisano pobór i przygotowanie próbek wód do badań. Przystawiono wybrane parametry takie jak np. przewodność elektrolityczna czy zawartość wapnia, magnezu i sodu dla pięciu rodzajów wód wykorzystanych w badaniach oraz baru strontu i siarczanów w wybranych trzech rodzajach wód. Przedstawiono też wyniki analiz pierwiastków śladowych w tych trzech rodzajach wód. W dalszej części scharakteryzowano czternaście rodzajów badanych materiałów mających oczyszczać wodę z radu. Dwanaście z nich to zeolity o różnym składzie chemicznym i typie sieci krystalicznej, pozostałe dwa to popioły lotne ze spalania węgla. Na szeregu wykresach przedstawiono dyfraktogramy uzyskane dla poszczególnych materiałów, na ich podstawie określono ich skład mineralogiczny. Wyniki zbiorcze przedstawiono na czytelnym diagramie (rys. 4.16). Scharakteryzowano też teksturę (rozwinięcie powierzchni) badanych zeolitów. Przy tej okazji brakuje mi omówienia na czym polegają różne stosowane modele wyznaczania powierzchni



właściwej i powierzchni porów. Rozdział kończy przedstawienie wyników badań mikroskopowych i mikrochemicznych zeolitów.

Rozdział piąty noszący tytuł „Badania wydajności oczyszczania wód z wykorzystaniem zeolitów” prezentuje wyniki kolejno prowadzonych eksperymentów korzystających z różnych możliwych technik badania procesu oczyszczania wody z radu z wykorzystaniem badanych w tej roli materiałów. Wykorzystują one kolumny wypełnione materiałem lub nie. Uzyskano duże zróżnicowanie oczyszczania dla różnych materiałów. Eksperymenty pokazały nieprzydatność nieprzetworzonych popiołów powęglowych do pełnienia tej roli. Jednocześnie syntezowane zeolity powstawały z przetworzenia tych popiołów. Wyniki prezentowane są na czytelnych wykresach oraz w tabelach. Zastanawiam się, czy przedstawiana na tych rysunkach na osi odciętych objętość przepuszczanej wody nie powinna być normalizowana masą oczyszczającego materiału. Wtedy porównywanie wyników dla różnych materiałów byłoby może bardziej oczywiste.

W rozdziale szóstym pt. „Badania adsorpcji i desorpcji nie promieniotwórczych pierwiastków w trakcie oczyszczania” omówiono różne aspekty obecności innych pierwiastków, zaburzających właściwy proces oczyszczania wody z radu za pomocą zeolitów. Po pierwsze dany zeolit musi być przed wykorzystaniem oczyszczony z zawartych w nim wcześniej zaadsorbowanych pierwiastków. Jest to nazwane „wymywaniem zeolitu”. Przedstawiono uzyskane wyniki. W dalszych częściach rozdziału szóstego omówiono adsorpcję innych pierwiastków niż rad, ze szczególnym uwzględnieniem baru i strontu i ogólnie pierwiastków grupy drugiej. Potwierdzono przypuszczany a-priori negatywny wpływ obecności baru na proces oczyszczania wody z radu. Stwierdzono dosyć zaskakujący brak sorbowania strontu (str. 111) przy znaczącym sorbowaniu wapnia i baru.

Rozdział 7 nosi tytuł „Analiza i interpretacja wyników badań oczyszczania wód z radu przy użyciu zeolitów”. Podsumowano w nim wyniki testów kolumnowych, sekwencyjnych testów dynamicznych i sekwencyjnych testów batch (do tej trochę nieszczęśliwej nazwy jeszcze wrócimy). Autor próbuje wskazać parametry zeolitów mogących mieć kluczowy wpływ na sorpcję radu. Najlepsze wyniki uzyskano dla zeolitów NaP1 i NaX, syntezowanych metodą hydrotermalną z popiołów lotnych. Co ciekawe, okazało się, że duże rozwinięcie powierzchni wcale nie gwarantuje wysokiej wydajności sorpcji radu z wody (str. 122). Wysoką wydajność uzyskano dla zeolitów niskokrzemowych o proporcjach Si:Al. ~1. Mają one też selektywność sorpcji dla atomów grupy drugiej. W rozdziale tym podsumowano też wpływ składu wody na oczyszczanie jej z radu. Widać negatywny wpływ zawartości siarczanów w wodzie. Dyskutowane tu wyniki wydają mi się nie w pełni potwierdzać wcześniejszej konkluzji (str. 111) o braku wpływu obecności strontu na oczyszczanie radu. Mam w kwestii wpływu obecności strontu niejasność, jakie są ostateczne wyniki przeprowadzonych badań w tym zakresie (zwłaszcza wobec zdania ze str. 132 w pkt. 8 i zdania ze str. 111)? Licze na szersze omówienie tego zagadnienia w czasie obrony.

Rozdział 8 zatytułowany jest „Możliwe zastosowania technologii oczyszczania”. Autor przeprowadza w nim rozważania na temat praktycznego zastosowania wyników przeprowadzonych badań. Wydaje się, że dobrą koncepcją byłyby kolumny wypełnione zeolitem NaP1 w formie na tyle gruboziarnistej frakcji, by uniemożliwić zarówno blokowanie się kolumny jak i wyciekanie z niej złoża. Postulowane są dalsze badania już nad konkretnymi szczegółami technologicznymi.

Ostatni rozdział, dziewiąty, opatrzony jest tytułem „Podsumowanie i wnioski”. W postaci enumeratywnej zebrano w nim dziesięć najważniejszych wniosków wynikających z przeprowadzonych badań uzupełnione przez sześć najważniejszych osiągnięć w trakcie realizacji pracy. Cel pracy został osiągnięty, co więcej jest spora szansa na szybkie wdrożenie



wyników badań w rozwiązaniach praktycznych. Autor widzi też możliwość kontynuacji pracy, rozszerzającej zastosowanie zeolitów na inne rodzaje wód. Tu pojawiają się moje wątpliwości, bo stosowanie zeolitów do ogólnego oczyszczania wody, nie dedykowanego szczególnemu zagadnieniu oczyszczania z radu, to technologia dobrze poznana i szeroko stosowana. Istotnym novum prowadzonych badań jest szczególnie badany układ a więc zastosowanie zeolitu do oczyszczania z radu wody kopalnianej.

Całość pracy wieńczy spis 120 pozycji literaturowych oraz dodatek pokazujący izotermy adsorpcji i desorpcji.

Praca jest dobrze napisana, starannie wyedytowana i zrozumiała. Odczuwam pewien wspomniany już powyżej niedosyt jak chodzi o szczegółowość opisu metod pomiarowych i wykorzystywanych w nich zjawisk fizycznych, wykorzystywanych w pracy, ale może to moje przyzwyczajenie wynikające z recenzowania na ogół prac doktorskich z zakresu fizyki, w której fizyczne aspekty wykonywanych pomiarów są na ogół przedmiotem detalicznych opisów. Dużym walorem pracy jest jej aspekt praktyczny, a więc możliwość wykorzystania wykonanych badań do wdrożenia metody w praktyce, w kopalnictwie węgla w przewidywalnej nieodległej przyszłości.

Obowiązkiem recenzenta jest też znalezienie różnych niedociągnięć czy też pomyłek Autora. Poniżej zamieszczam listę moich drobnych krytycznych spostrzeżeń, zarzutów oraz sugestii poprawy przed ewentualną publikacją dysertacji w Internecie:

Str. 9, W pierwszym zdaniu jest określenie „serii promieniotwórczych”, podczas gdy w polskim piśmiennictwie w użytych tu znaczeniu od lat ugruntowane jest pojęcie „szeregów promieniotwórczych”. Powinno się trzymać prawidłowej, ogólnie przyjętej terminologii.

Str. 15. W zdaniu zaczynającym się od „Radionuklidy, które występują w wodach...” ostatecznie wymienione są: uran, tor i rad, a więc pierwiastki. Radionuklid to jądro o określonej zarówno liczbie porządkowej Z jak i liczbie masowej A , więc nie można terminu „radionuklid” utożsamiać z terminem „pierwiastkiem chemicznym” mającym sprecyzowane Z ale posiadającym na ogół wiele izotopów o różnych masach, czyli nie mającym sprecyzowanego A . Ponadto w wodach obecne są nie tylko wymienione pierwiastki lecz też np. izotopy polonu, bizmutu, ołowiu itp. Całe to zdanie jest zbyt powierzchowne a jednocześnie aspiruje do wysokiego poziomu ogólności.

Str. 15 Pojęcie „Elektroujemność” wymaga doprecyzowania w jakiej skali są podawane jej wartości: Paulinga czy raczej Allreda-Rochowa.

Str. 16, Tab. 1.2, ostatnia kolumna powinna być zatytułowana raczej „aktywność właściwa”.

Str. 21, rys. 1.2. Dlaczego aktywności dwóch izotopów radu przedstawione są łącznie? Czy dane rozłączne nie są znane?

Str. 43. Rys. 3.7 Nie jest jasne, czy przedstawiony schemat jest w całości zaczerpnięty z poprzednich opracowań, czy są w nim modyfikacje Autora? To ostatnie jest zasugerowane przez brak odnośnika literaturowego.

Str. 43. Nie jest prawdą, że izotopy radu są izotopami macierzystymi w trzech szeregach promieniotwórczych, są jedynie macierzyste dla pewnych ich części, zwanych „podszeregami” tych szeregów.

Str. 46. Podane w przykładzie wyniki dotyczące przewodności i stężenia strontu- jaki jest sens podania tego pojedynczego wyniku? czy jest to wynik uzyskany w ramach pracy czy cytaty z literatury? czy jest on typowy?

Str. 64. Rys. 4.20. Czy logarymiczna skala osi rzędnych nie byłaby bardziej właściwa?

Str 70. „Sekwencyjny test batch”? - Czy nie dało się uniknąć jednak takiego polsko-angielskiego laboratoryjnego żargonu?.

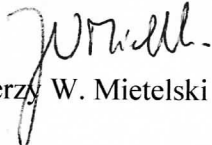
Str. 70. Brak referencji do projektu RATZEO.



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Str. 110. Czy zmianę stężenia z poziomu 620 mg/l baru do poziomu 466 mg/l lub 560 mg/l Autor uważa rzeczywiście za „oczyszczenie” czy raczej powinno być „jedynie częściowe usunięcie”?

Powyższe drobne uwagi krytycznie nie zmieniają mojej jednoznacznie pozytywnej oceny przedstawionej przez pana mgr. inż. Krzysztofa Samoleja rozprawy. Uważam że spełnia ona wszystkie wymogi stawiane rozprawie doktorskiej przez aktualnie obowiązujące w tej materii przepisy i rozporządzenia, stąd wnoszę o dopuszczenie pana mgr. inż. Krzysztofa Samoleja do dalszych etapów procesu doktorskiego.


/-/ Jerzy W. Mietelski