Posudek diplomové práce

“Význam speciace uranu v alkalickém prostředí pro popis sorpce uranu na cementových materiálech”

Autorka: Bc. Lucie Švamberová

Vedoucí práce: Ing. Barbora Drtinová, PhD.
Konzultant: doc. Mgr. Dušan Vopálka, Csc.

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra jaderné chemie

V Praze, dne 18. 7. 2022

Předkládaná diplomová práce má celkem 77 stran, dále je zde 22 obrázků, 6 tabulek, 70 literárních odkazů a 2 přílohy (z toho jedna je tabulka shrnující vybrané konstanty z databáze Thernochimie, verze 10d, použité ve speciačním proramu PhreeqC).

Práce je klasicky členěna do 5 základních kapitol, ze kterých rozsahem jsou srovnatelné Teoretická a Praktická část (cca po 25 str.), Vyhodnocení a diskusi a Závěru jsou věnovány vždy cca 2 str. Kromě těch je zde krátký Abstrakt a Úvod. Jsem toho názoru, že po formální stránce odpovídá požadavkům na tento typ práce kladeným.

Bohužel, takovéto hodnocení nesplňuje však po odborné stránce, neboť je zde řada nedostatků, které její kvalitu nutně snižují. A na některé její nedostatky chci v dalším textu upozornit, především pak s tím cílem, aby v případě přípravy publikace, která by jistě byla na místě, měla diplomantka poněkud usnadněn postup při její přípravě.

Které konkrétní připomínky mám k předkládané diplomové práci (dále jako DP):

1) Text Abstraktu není plně kompaktibilní s náplní a předmětem DP, chybí, např., zmínka o kinetických pokusech, nejsou vyjmenovány všechny sledované složky systému aj.

2) Jsem toho názoru, že v kapitole Úvod, by měla být citace konkrétního zadání DP.

3) Na str. 16, v kap. 2.3, je mylně označen uranový minerál, jako uranová ruda.

4) Na str. 23 se uvádí, že sorpční izotermy jsou lineární se směrnicí 1, současně však hodnoty Rd se pohybují v rozmezí 10^2 - 10^4, což nepovažuji za teoreticky možné.

5) V kap. 2.4.2, str. 26, pojednávající o degradaci cementových materiálů, která má za následek zvyšování porezity a snižování pevnosti, se udává, že mají nejvýznamnější vliv karbonáty. S tím ovšem nekoresponduje domněnka (či spíše tvrzení), že vliv atmosférického oxidu uhličitého je nevýznamný – to je ovšem chybný názor, protože je všeobecně známo, že absorpce oxidu uhličitého do kapalné fáze se zvyšujícím se pH, zde do roztoku 0,1M NaOH, roste a tvoří se právě karbonáty, což je i ligand karbonátových komplexů (není bez zajímavosti, že v případě delšího kontaktování experimentálního roztoku s atmosférickým oxidem uhličitým, roztok se postupně mění na směs NaOH + Na_2CO_3, což je dávná zkušenost chemiků, používajících alkalimetrické titrace). V této souvislosti musím pak upozornit na to, že je velmi podivné, že speciačními výpočty se tento jev nezachytil – proč ? - domnívám se, že na vině může být neúplnost použité databáze Thermochimie, což dokládá i v textu uváděné možné rozmezí výpočtů pouze od pH 6 do 10 ?? Příčinou může být též nekompatibilita této databáze s programem PhreeqC, způsob zadávání vstupních data, pod.

6) Chci upozornit na to, že na str. 39, v kap. 3.1.1, kde jsou popisovány rovnovážné sorpční experimenty, že rovnováha se ustavuje, nikoliv ustanovuje (je třeba však přiznat, že diplomantka použila oba výrazy).

7) V případě vyhodnocování (přesněji fitování) kinetických i rovnovážných dat (viz kap. 3.1.3 a 3.1.4), nikde nejsou počítána a uváděna kriteria fitu, např. regresní koeficienty, nebo veličiny WSOS/DF, pomocí kterých se pak hodnotí vhodnost použitého modelu, např., Langmuirova, nebo Freundlichova. To je ovšem základní nedostatek, na který by každý recenzent ihned poukázal.

8) V kap. 3.1.4, str. 42 – 52, není jednotně používán symbol pro poměr fází, převážně je sice L/S, nicméně i V/m.

9) Podle mého názoru, není přesvědčivě definován rozdíl mezi distribučními parametry Rd a Kd – viz str. 42. Kd je zde definováno jako termodynamický parameter za podmínek převzatých z publikace Pointeau (2004). Ty však spíše definují iontově výměnný mechanismus sorpce/desorpce, obecně substituční vratné reakce, jejíž rovnovážná konstanta, za určitých podmínek, může být vyjádřena jako termodynamická veličina. Těžko to ovšem může nahrazovat distribuční koeficient Kd.

10) V kap. 3.2, str. 52, je uváděn problém s dostupností konstant stability pro iontovou sílu = 0, že lze sice nalézt konstanty pro jinou hodnotu iontové díly, které pak ale nelze aplikovat v rámci programu PhreeqC. Zde se ovšem zapomíná na to, že hodnoty lze vzájemně přepočítávat, což konec-konců v rámci speciačních programů se v průběhu řešení děje (program si nejdříve vypočítá intovou sílu daného systému, dále pomocí, např., Davisovy rovnice, spočítá aktivitní koeficienty a následně vypočítá hodnoty potřebných konstant stability pro danou hodnotu iontové síly. Ostatně, diplomantka má v seznamu literatury take skripta Modelování migračních procesů v životním prostředí, kde je tento postup přesně popsán).

11) Pokud by kombinace PhreeqC + Thermochimie byla funkční, potom by na Obr. 3.2.1, str. 54, měl být také zastoupen karbonát. K Obr. 3.2.2, pro jehož výpočet byla použita vstupní koncentrace $1{,}2 \times 10^{-4}$ M U(VI), by mělo být poznamenáno, že za těchto podmínek dochází již ke srážení uranu, takže závislosti na grafu odpovídají koncetraci cca o řád nižší, ovšem, pokud v použité databázi jsou příslušné součiny rozpustnosti a výpočet je funkční. (Na str. 17 je uvedeno, že za podmínek zde použitých ke srážení U(VI) dochází při koncentraci vyšší než 5×10^{-5} M.)

12) Na str. 57, kap. 3.2.3, doporučuji doložit minimální vliv ftálatu hodnodnotami odpovídajících konstant stability.

Další upozornění: v Tab. 3.2.1, str. 58, chybí koncentrační rozměr (asi [M]), a v příloze č. 2 pro úplnost je doplnit, že hodnoty veličin platí pro iontovou sílu = 0.

4. kap. Vyhodnocení a diskuse (str. 64), je vcelku dobře a reálně formulovaná. V posledním odstavci se pak konstatuje, že "p*ro zvýšení přesnosti modelování by také bylo vhodné zařadit ustavení rovnováhy se vzdušným oxidem uhličitým, avšak PhreeqC s tímto případem nedokáže počítat pro silně zásaditou oblast pH".* Že PhreeqC nedokáže modelovat speciaci v silně zásadité oblasti je zpochybněno v připomínce sub 5) a apeluji tímto na diplomantku, aby se tomuto problému, dříve než bude uvažovat o sepsání rukopisu publikace, znovu věnovala.

S formulací Závěru (str. 66), který představuje rozšířený abstract DP, podle mého názoru lze souhlasit – ovšem, jistě by závěry byly přesvěčivější, pokud by byly k dispozici též, např., kriteria fitů sorpčních izoterem a spolehlivě fungující program PhreeqC.

Závěrem chci konstatovat, že přes všechny uvedené připomínky a námitky považuji předloženou diplomovou práci za přijatelnou k obhajobě, zvláště pak oceňuji provedené experimenty, kterými byla sledována a studována důležitá problematika. Nicméně doufám, že diplomantka k jednotlivým připomínkám se pokud možno detailně vyjádří.

Celkově navrhuji předloženou diplomovou práci hodnotit klasifikačním stupněm **C**.

V Praze, dne 20. srpna 2022

Doc. Ing. Karel Štamberg, CSc.