



## Recenzja

# rozprawy doktorskiej mgr. inż. Dominika Böhm p.t. „Nuclear fuel recycling by distillation based separation”

Promotor pracy: prof. dr hab. Zbigniew Konrad Czerski

Podstawą prawną sporządzenia niniejszej recenzji jest pismo Przewodniczącego Rady Naukowej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Szczecińskiego, prof. dr. Jerzego Ciosłowskiego, informująca o decyzji Rady wg Uchwały Nr 7/2023 z dnia 13. lipca 2023 powołującej mnie na recenzenta ww. rozprawy doktorskiej pana mgr. inż. Dominika Böhm

### 1. Zakres pracy

Przedłożona mi ww. rozprawa doktorska napisana jest w języku angielskim i zawiera:

- oświadczenie doktoranta w języku polskim z dnia 21.06.2023
- streszczenie pracy w języku angielskim i w języku polskim
- spis treści
- spis rysunków
- spis skrótów i użytych w pracy symboli.

Główna część pracy liczy 130 stron i 5 rozdziałów. Ponadto praca zawiera 82 strony załączników (6 części), 182 pozycji literaturowych oraz wykaz najważniejszych publikacji autora dotyczących tematu rozprawy doktorskiej (str. 209-211).

Rozprawa doktorska, napisana w języku angielskim, poświęcona jest zagadnieniu zagospodarowania i regeneracji odpadów wypalonego paliwa jądrowego za pomocą chlorowania i destylacji frakcyjnej do ponownego przetwarzania w reaktorze DFR.

## 2. Przedmiot pracy

W związku ze światowym szybkim wzrostem kosztów energii, rozwój gospodarczy w świecie zależy głównie od efektywności technologii w procesach produkcyjnych, szczególnie w tych, w których stosowana jest rektyfikacja. W tych procesach niezbędne są tanie i ekologiczne źródła energii niezbędne do prowadzenia termicznych procesów rozdziału. Istniejące metody produkcji energii elektrycznej przy pomocy reaktorów jądrowych uznawane są w świecie za bardzo drogie ze względu na nierozwiązany do tej pory problem składowania odpadów promieniotwórczych oraz ich uciążliwość dla środowiska naturalnego oraz ludności a także ze względu na brak sprawdzonych i tanich technologii do regeneracji tych odpadów. Stąd m.in. z tych powodów w takich krajach jak np. Niemcy aktualnie całkowicie zrezygnowano z produkcji prądu w elektrowniach atomowych. Ponadto surowiec stosowany w elektrowniach jądrowych w krajach EU importowany jest głównie z krajów politycznie niestabilnych, co aktualnie ogranicza ich powszechne zastosowanie.

Dużym postępem w tej dziedzinie jest zastosowanie do produkcji energii elektrycznej wysokosprawnego i wydajnego reaktora dwufluidowego (DFR = dual fluid reactor) na ciekłe paliwo jądrowe, co prowadzi do znacznej redukcji kosztów produkcji energii elektrycznej oraz co jest szczególnie istotne w tej technologii, umożliwia regenerację zużytego paliwa przez oczyszczanie przy użyciu systemu kolumn rektyfikacyjnych, w których następuje odzysk nie tylko uranu w postaci  $UCl_4$ , ale i szeregu pierwiastków chemicznych m.in. metali ziem rzadkich jak np. trójchlorek plutonu.

W przedstawionej rozprawie głównym jej celem jest uzasadnienie przydatności i stosowalności procesów destylacyjnych i rektyfikacyjnych przy użyciu chlorowania zużytego paliwa pod normalnym ciśnieniem i uzyskanie go w postaci czterochlorku uranu, który dzięki dużej różnicy temperatury wrzenia w stosunku do innych chlorków różnych metali ciężkich da się uzyskać w postaci na tyle czystej ok. 95%, że można go zawrócić do procesu DFR. Doktorant, ze względu na brak publikacji i wyników na rzeczywistych układach, oparł się na wynikach eksperymentalnej pracy z 1947 roku, na tej podstawie dokonał walidacji danych eksperymentalnych przy użyciu dostępnego programu ChemSep oraz kodu Octav/MATLAB opracowanego przez doktoranta.

Praca jest bardzo obszerna, liczy z dodatkami 225 stron, z czego główna część pracy przedstawiona jest na 130 stronach.

We wstępie (część I) doktorant omówił szczegółowo istniejący do dziś problem komercyjnej utylizacji odpadów w klasycznej elektrowni jądrowej, który do dziś nie został całkowicie rozwiązany i przedstawił w nim cel rozprawy, w której uzasadnia stosowalność procesów rektyfikacji do regeneracji zużytego paliwa jądrowego. Doktorant prezentował na kilku konferencjach w mniejszym zakresie w swoich licznych publikacjach i referatach w kraju i za granicą, str. 209/211.

W części II doktorant przedstawił podstawowe procesy rozdziału substancji, głównie destylacji i krystalizacji oraz klasyczne metody rozdziału głównie układów dwu- i wieloskładnikowych, opisał znane metody wyznaczania minimalnej ilości stopni teoretycznych rozdziału, minimalnego stosunku orosienia dla znanych danych równowagowych VLE oraz wyznaczania ilości stopni teoretycznych niezbędnych w procesie rozdziału.

Dużo miejsca poświęcił doktorant w części III wyznaczaniu danych równowagowych VLE dla układów chlorków różnych metali występujących w paliwie oraz analizował ich wpływ na realny przebieg danych równowagowych w całym zakresie stężeń czterochlorku uranu od 0 do 100 %, w kombinacji z innymi pierwiastkami/metalami m.in. plutonem.

Część IV doktorant poświęcił opisowi całego procesu regeneracji odpadów nuklearnych (rys. 32) przedstawiając kolejno ogólną koncepcję a następnie specyfikację poszczególnych stopni rozdziału. Metoda przedstawiona w pracy na rys. 32 oparta jest na rozważaniach teoretycznych, opisanych częściowo w literaturze dla podobnych układów i przez analogię zastosowaną do odzysku paliwa w postaci  $UCl_4$  celem zawrotu do DFR.

W części V doktorant przedstawił w skrócie analizę i podsumowanie uzyskanych wyników oraz przedstawił perspektywę realizacji procesu omówionego w pracy po walidacji i przeprowadzeniu dalszych badań na podstawie których w przyszłości będzie można zrealizować technologię, którą przedstawiono na rys. 32.

### 3. Ogólna ocena merytoryczna pracy

Recenzjonowana rozprawa doktorska poświęcona jest problemowi regeneracji / zawracania zużytego paliwa jądrowego stosowanego w tzw. reaktorach DFR, który da się wg doktoranta rozwiązać na drodze rektyfikacji ciekłych i stabilnych roztworów szeregu w paliwie zawartych



chlorków metali, m.in. czterochlorku uranu  $UCl_4$ , który jest głównym produktem w szeregu w procesie DFR. W tym celu doktorant opracował program symulacyjny do walidacji dostępnych danych ekperymentalnych w literaturze autorów Stoddard i Pietz (1947) w procesie Krolla destylacji chlorków tytanu oraz porównał uzyskane wyniki z dostępnym i szeroko stosowanym w praktyce programem komercyjnym ChemSep, autorów Kooijman i Taylor (2020) uzyskując doskonałą zgodność z wynikami doświadczalnymi w procesie Krolla destylacji  $TiCl_4$ . Na tej podstawie oraz na podstawie opublikowanej w 2023 koncepcji autora stosowania przez chlorowanie i destylację  $NdFeB$  (2023) oparł doktorant koncepcję technologii do tzw. procesu regeneracji paliwa jądrowego SNF na drodze rektyfikacji, rys. 2,

W części II doktorant przedstawił podstawy i założenia do obu programów do symulacji procesu SNF z procesami wstępnymi w procesach oszyszczenia zużytego paliwa jądrowego i definiując poszczególne procesy jednostkowe nadające się do realizacji proponowanej nowej technologii tak, aby uzyskany materiał do zasosowania w procesie SNF zawierał około 95% uranu  $UCl_4$ . Przedstawiona lista operacji jednostkowych niezbędna do tego celu nie budzi zastrzeżeń i jest zgodna z tymi stosowanymi w praktyce przemysłowej.

W punkcie 2 doktorant przedstawił podstawy transportu masy dla układów wieloskładnikowych para-ciecz i ciało stałe-ciecz oraz modelowania podstawowych operacji jednostkowych a także obszernie omówił, co można było przedstawić w znacznie bardziej skróconej wersji powołując się na literaturę przedmiotu, podstawy destylacji i rektyfikacji w aparatach kolumnowych, co w zasadzie opisane jest obszernie w znanych monografiach zagranicznych cytowanych w rozprawie, ale i w krajowych jak w nie cytowanej monografii profesora Ziolkowskiego „Destylacja i rektyfikacja w przemyśle chemicznym”, WNT Warszawa.

Przedstawione w tej części metody obliczeniowe wyznaczania liczby stopni teoretycznych metodami McCabe’a i Thielego oraz Fenske, podrozdział 2.2.4.3, są niezbędne do wstępnego zaprojektowania głównych gabarytów kolumn destylacyjnych zbyt obszerne, ale bardzo dobrze opisane w literaturze przedmiotu oraz dostępne także w literaturze polskiej.

Podanie natomiast przybliżonej wartości HETP (16 cali) do obliczania wysokości aktywnej części kolumny H wymagałoby osobnego szerszego uzasadnienia i omówienia, gdyż wielkość ta zależy nie tylko od typu, wielkości zastosowanej zabudowy (wypełnienia czy półki), ale i od właściwości fizykochemicznych i dyfuzyjnych układu i od stosowanych warunków ruchowych, czyli obciążeń fazą

gazową i ciekłą. Stąd opisany w pracy sposób ich projektowania jest bardzo mocno uproszczony i mocno orientacyjny a cytowane źródła literaturowe daleko odbiegają od stosowanych aktualnie metod projektowych opisanych w literaturze przedmiotu (strona 41/42).

Analizując opis przedstawienia procesów destylacji w procesie SNF doktorant przyjął rozdział mieszaniny ciekłych chlorków stosując destylację okresową przy całkowitym powrocie (stosunek orosienia  $L/D = u = \infty$ ), z okresowym odbiorem destylatu, który ma zawierać docelowo w destylacie 95%  $UCl_4$ . Dlatego zasilanie surowcem odbywa się periodycznie do kuba kolumny po oddestylowaniu najbardziej lotnego  $UCl_4$ .

W części III stanowiącej główną i bardzo interesującą część pracy, doktorant po przedstawieniu metod obliczania równowag dla układów ciecz-para VLE i po wnikliwej ich analizie w uzasadniony sposób opisał zasady modelowania rektyfikacji wieloskładnikowej przyjmując model równowagowy dla mieszanin zawartych w odpadach radioaktywnych, dla których brak jest danych równowagowych dla układów ciecz-para VLE w zakresach wyższych temperatur rzędu 1000 – 2000 K.

Doktorant założył, wskutek braku danych literaturowych, że do obliczania równowag można przyjąć wartości współczynników aktywności dla stanów SLE i przenieść je dla układów VLE ciecz-para przyjmując, że skład mieszaniny w punkcie azeotropowym nie zmienia się ze wzrostem ciśnienia. Dla rozważanego głównego produktu w procesie  $UCl_4$  i dla innych wyższych występujących w odpadach chlorków metali, doktorant założył, że można przenieść procedury ważne dla mieszanin dwuskładnikowych na wieloskładnikowe a dla wyznaczenia współczynników aktywności zastosował równania Margulesa. To założenie jest bardzo interesujące i jego zasadność wymagałoby szerszego omówienia w pracy. Wartości tych stałych dla czterochlorku uranu  $UCl_4$  wraz z innymi wybranymi chlorkami metali zestawiał doktorant w tabeli 9 a dane równowagowe VLE dla szeregu układów  $UCl_4$  z innymi metalami przedstawił graficznie na rysunku 16.

W punkcie 4. części III doktorant przedstawił własny model implemmentowany do Octave/MATLAB i porównał dodatkowo uzyskane wyniki symulacji z danymi wg programu ChemSep, stosowanego do symulacji znanych procesów jak destylacji jednostopniowej, odgazowywania jednostopniowego (flash) do destylacji ciągłej i destylacji przy całkowitym nawrocie orosienia, tab.10.



W punkcie 5.2 opisał proces destylacji przy całkowitym nawrocie orosienia i okresowym odbiorze destylatu, gdzie głównie chodzi o odzysk produktu roztworu  $UCl_4$  wg procesu regeneracji odpadów, rys. 23.

W dalszej części pracy przedstawił wyniki walidacji symulacji danych eksperymentalnych w procesie Krolla wg obu programów, dokumentując bardzo dobrą zgodność obu modeli z opublikowanymi danymi eksperymentalnymi z 1947, co potwierdza przyjęte przez doktorant założenia.

Uzyskane wyniki stanowiły dla doktoranta podstawę do opracowania koncepcji technologii do regeneracji odpadów SNF celem odzyskania głównego produktu, czyli 95%  $UCl_4$ , przedstawionej na uproszczonym schemacie technologicznym na rys. 32 i omówionej w części IV od stopnia mechanicznej obróbki odpadów do głównego procesu, którym jest trzystopniowa destylacja prowadząca do uzyskania destylatu 95%  $UCl_4$  oraz proces oczyszczenia gazu odpadowego przy zastosowaniu znanego procesu Lindego.

Doktorant bardzo precyzyjnie opisał poszczególne stopnie technologii ze szczególnym uwzględnieniem wyników symulacji destylacji SNF, rys. 36. W poszczególnych stopniach i temperaturach aż do  $t = 2000$  K, 1 atm pod normalnym ciśnieniem najbardziej interesujących doktoranta procesów rozdziału w poszczególnych stopniach.

Podsumowanie wyników doktorant przedstawił w części V i streścił główny cel pracy oraz przedstawił wizję dalszych prac niezbędnych jeszcze do przeprowadzenia i będących podstawą do realizacji przedstawionej na rys. 32 technologii w praktyce.

Głównie są to prace związane z wyznaczaniem danych równowagowych VLE dla rozważanych układów i walidacja założeń przedstawionych w rozprawie, budowa instalacji pilotowych i przeprowadzenie badań destylacji poszczególnych stopni na instalacjach pilotowych. Jest to szczególnie dziś kolejne ekstremalne wyzwanie dla konstruktorów oraz inżynierii materiałowej oraz automatyki opisanych w pracy procesów.

W części VI (Appedix) podzielonej na rozdziały A – E doktorant zamieścił kolejno w rozdziałach informacje uzupełniające A i B podstawy obliczania własności fizykochemicznych i dyfuzyjnych, i równowag niezbędnych przy modelowaniu procesów rozdziału dla poszczególnych substancji czystych i mieszanin występujących w odpadach SNF, co świadczy o dobrej znajomości podstaw metod w procesie projektowania instalacji do procesów rozdziału.

W rozdziale C zestawiał układ i listę głównych składników materiałów odpadowych SNF i HLW (high-level radioactivity waste) oraz szczegółowo opisał proces ich chlorowania oraz rezultaty symulacji rozdziału na drodze destylacji odpowiednio do koncepcji technologii do utylizacji odpadów SNF i HLW w procesie destylacji poszczególnych stopni regeneracji odpadów przedstawionej na rys. 32.

Główny proces rozdziału mieszaniny  $UCl_4$  i  $CrCl_2$  przebiega wg koncepcji do odzysku czystego  $UCl_4$  w kolumnie DC-1, rys. 32, w zakresie temperatur od 1068 do 1575 K, 1 atm w dwóch kolumnach, w których niezbędna jest realizacja 3+2=5 stopni teoretycznych, rys. 66. W dalszej części przedstawiono wyniki symulacji w kolejnych stopniach wg koncepcji przedstawionej na rys. 32.

W rozdziale D doktorant zamieścił wyniki uzupełniające symulacje procesów destylacji dla szeregu mieszanin testowych z uwzględnieniem ciepła akumulacji w kolumnach destylacyjnych, przykładowo przy zastosowaniu kolumn półkowych sitowych, co moim zdaniem należało uzasadnić wstępnym oszacowaniem parametrów ruchowych na podstawie metod projektowania kolumn półkowych opisanych w literaturze.

W rozdziale E pracę doktorant kończy krótkim opisem programu ChemSep użytego w pracy celem porównania i walidacji modelu równowagowego Octave/MATLAB, opracowanego przez doktoranta.

#### 4. Wniosek końcowy

Mgr. Dominik Böhm przedstawił rozprawę doktorską p.t. „Nuclear fuel recycling by distillation based separation”.

Stwierdzam, że ww. rozprawa stanowi pionierskie i innowacyjne, oryginalne aktualnie jeszcze teoretyczne rozwiązanie dotyczące nierozwiązanego problemu utylizacji odpadów w elektrowniach jądrowych metodami destylacji i rektyfikacji i zwracania zregenerowanego głównego produktu 95%  $UCl_4$  do reaktora DFR.

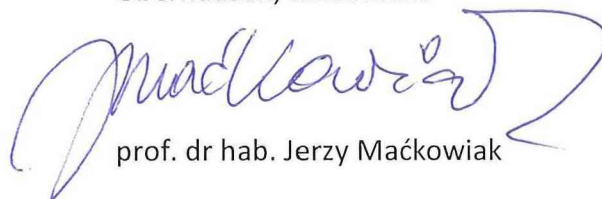
Przedstawiona została przez doktorant oryginalna metodyka opracowania danych równowagowych VLE dla układów wrzących w zakresie bardzo wysokich temperatur do 2000 K. Ponadto a tej bazie doktorant opracował własne oprogramowanie symulacyjne, przy pomocy którego zweryfikowano dane eksperymentalne z literatury, co pozwoliło na opracowanie nowatorskiej koncepcji utylizacji odpadów SNF i HLW celem odzysku głównego produktu 95%  $UCl_4$  zwracanego do reaktora DFR.

Doktorant wykazał także, że opanował nowoczesne metody obliczeniowe i programy symulacyjne do rozwiązywania skomplikowanych procesów rektyfikacji w ekstremalnych warunkach ruchowych i materiałowych, i wykazał się bardzo dobrą znajomością termodynamiki oraz literatury przedmiotu.

Praca spełnia wymagania stawiane rozprawie doktorskiej określone w art. 187 ust.1-3 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

**Biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy rozprawy, stwierdzam, że przedstawiona mi praca spełnia w pełni wszelkie wymagania stawiane rozprawie doktorskiej, stawiam także wniosek o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie jej do publicznej obrony, jak również wnioskuję o jej wyróżnienie.**

Oberhausen, 11.09.2023



prof. dr hab. Jerzy Maćkowiak