



RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Andrzeja Olejniczaka pt:
Badanie radiolizy i składu wybranych olejów podstawowych
Wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Jerzego P. Łukaszewicza

Zmiany składu i właściwości olejów smarowych podczas ich użytkowania są istotnym problemem zarówno naukowym, jak również praktycznym. Istotnie, intensyfikacja tego zjawiska może mieć miejsce w przypadku występowania dodatkowych czynników, tj. promieniowanie jonizujące. Ten niezwykle interesujący temat stanowi przedmiot recenzowanej rozprawy doktorskiej mgr Andrzeja Olejniczaka.

Tematyka badań jest istotna nie tylko z naukowego punktu widzenia, ale także praktycznego z uwagi na rosnące zainteresowanie energetyką jądrową w Polsce.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska wraz z dodatkowymi materiałami składa się z 242 stron. Wprowadzenie i analiza stanu wiedzy zajmują pierwsze 54 strony rozprawy. Następnie, omówiono w sposób syntetyczny cel pracy oraz kolejno materiały i metodykę badań. Opis wyników badań i dyskusji przekracza 100 stron. Rozprawę zakończono podsumowaniem. Spis literatury zawiera 278 odnośników literaturowych. Układ rozprawy doktorskiej jest więc klasyczny dla tego rodzaju opracowań.

Rozprawa zawiera liczne wykresy i tabele, co urozmaica czytanie dysertacji.

W części „teoretycznej” dysertacji, moim zdaniem, brakuje zwięzłego podsumowania przeglądu literatury, co stanowiłoby dobrą bazę i wprowadzenie do omówienia i uzasadnienia celu pracy.

Cel i teza pracy.

Jako zasadniczy cel rozprawy doktorskiej autor wskazał określenie wpływu promieniowania jonizującego na oleje podstawowe pochodzące z przeróbki ropy naftowej oraz syntetyczne węglowodory, tj. poli- α -olefiny i alkilonaftaleny. Zaznaczono, że główny nacisk położono na analizę trwałych produktów radiolizy. Drugim, ważnym celem pracy było opracowanie metody

dyskryminacji próbek rafineryjnych ze szczególnym uwzględnieniem olejów podstawowych.

Uważam, że cel pracy został sformułowany poprawnie.

Rozprawa zawiera niezwykle obszerny, ale bardzo systematyczny, materiał dotyczący metodyki badań. Bardzo szczegółowo opisano wszystkie wykorzystywane techniki i metody badań. Opis uzupełniono odpowiednimi zależnościami matematycznymi, wykresami oraz tabelami. Wśród stosowanych technik i metod badań wykorzystywano m.in. dozymetrię, spektroskopię w podczerwieni, spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego, fluorescencję promieniowania rentgenowskiego, spektroskopię ciekłoscintylacyjną oraz techniki chromatograficzne (zarówno chromatografię gazową, jak również chromatografię cieczową). W celu dogłębnego opracowania wyników oraz klasyfikacji i przewidywania stabilności radiacyjnej olejów podstawowych i półproduktów rafineryjnych wykorzystano techniki chemometryczne.

Opis metodyki oraz wyników badań dowodzi ogromnego doświadczenia autora w zakresie analizy olejów podstawowych oraz opanowanie szerokiej gamy technik analizy instrumentalnej.

Przedstawione wyniki wskazują jednoznacznie, że związki chemiczne wchodzące w skład wykorzystanych w badaniach próbek olejów podstawowych ulegają określonym przemianom chemicznym podczas ich ekspozycji na promieniowanie jonizujące. Potwierdzono istotność doboru rodzaju olejów podstawowych pod względem ich właściwości użytkowych, z uwzględnieniem stabilności radiacyjnej.

Za najważniejsze dokonania kandydata uważam:

- Obszerne przedstawienie zmian składu badanych materiałów na skutek radiolizy oraz zależności generowanych produktów ubocznych od składu początkowego materiału.
- Bardzo szczegółowe scharakteryzowanie składu olejów podstawowych.
- Wykazanie efektywności metody PCA do opracowania wyników ^{13}C NMR, prowadzące do pogłębienia wniosków na temat reaktywności poszczególnych grup węglowodorów wchodzących w skład olejów podstawowych.
- Sklasyfikowanie grup węglowodorów pod względem stabilności radiacyjnej.
- Potwierdzenie zjawiska wbudowania trytu w produkty utleniania olejów. Na tej podstawie wskazanie możliwości regeneracji olejów poprzez separację frakcji „polarnej” skupiającej produkty uboczne.

Przedstawione w pracy wyniki pozwalają sądzić, że cel pracy został osiągnięty.

Poniżej, przedstawiam zagadnienia budzące moje wątpliwości, a także pytania do kandydata – proszę o ustosunkowanie się do wymienionych punktów podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

1. Nie zgodzę się z stwierdzeniem (rodz. 1.1.1), że katalitycznym odpowiednikiem odparafinowania jest hydrokraking i hydroizomeryzacja. Ponadto, czy hydrokraking i hydroizomeryzację stosuje się do ciężkich frakcji z destylacji próżniowej?
2. W rozdziale 2.4.1 (FT-IR) podano: „...w kuwetach z KBr o długości drogi optycznej 0.105mm” – czy faktycznie droga optyczna wynosiła 0.105mm?
3. W metodyce podano (XRF): „W celu wyznaczenia stężeń pierwiastków przygotowano odpowiednie roztwory wzorcowe” – proszę o doprecyzowanie jak wykonano kalibrację na siarkę (jaką substancję zastosowano jako wzorzec)? Czy stosowano automatyczną korektę wyników ze względu na skład matrycy?
4. Czy ze względu na promieniotwórczy charakter próbek, stosowano jakieś specjalne procedury BHP przy pracy z próbkami? Proszę o krótki komentarz.
5. „Oznaczenia prowadzono przy użyciu chromatografu Chromatron GChF 18.3, zaopatrzonego w przystawkę do analiz produktów gazowych” – proszę o doprecyzowanie jaką funkcję miała „przystawka” – chodzi o zawór dozujący z pętlą?
6. Rozdz. 3.1.3 – proszę o wyjaśnienie terminu „termoosydacyjna” – w nazwie i w tekście.
7. W dysertacji podano, że: „W porównaniu z NMP wykazuje on wyższą selektywność, mniejszą skłonność do tworzenia emulsji, krótszy czas opadania oraz większą koalescencję. NMP z kolei cechuje się korzystniejszymi właściwościami ekstrakcyjnymi” – czy są to wnioski z własnej praktyki laboratoryjnej, jeśli nie warto podać odnośnik do literatury.
8. Czy w wyniku radiolizy można spodziewać się przemian, które prowadziłyby do nabywania przez produkty reakcji właściwości fluorescencyjnych (część węglowodorów aromatycznych, takie właściwości posiada)?
9. Rysunek 3.24 - proszę o wyjaśnienie terminu „liniowe alkeny wewnętrzne”.
10. W dorobku naukowym wymieniono imponującą listę publikacji, których współautorem jest autor rozprawy. Nie znalazłem jednak ani jednego wystąpienia konferencyjnego ani informacji o uczestniczeniu lub kierowaniu projektem badawczym - proszę o komentarz.

Uwagi dodatkowe:

1. W wykazie skrótów brakuje niektórych symboli/oznaczeń użytych w tekście – np. API. Co prawda w tekście, w innym miejscu, pojawia się określenie „Amerykański Instytut Nafty” ale nie oznaczono go skrótem API.
2. Termin kontaminacja, warto zastąpić polskim określeniem „zanieczyszczenia/zanieczyszczanie”.
3. Określenie „dekontaminacja” można było zastąpić poprawnym polskim odpowiednikiem.
4. W przyszłości, proponuję zastąpienie określenia „uszlachetnianie wodorem” powszechnie stosowanym określeniem hydrorafinacja.
5. Zamiast terminu „symulowana destylacja”, proponuję stosować termin „destylacja symulowana”.
6. Termin „czasy retencji” warto zastąpić terminem „wartości czasu retencji”.
7. „Siarczki” organiczne noszą nazwę (nomenklatura) „sulfidy”, np. sulfid fenylo-
dodecylowy.

Powyższe uwagi i wątpliwości mają charakter dyskusji naukowej i dlatego poddaję je polemice, mając nadzieję na uzyskanie odpowiedzi oraz wyjaśnień w trakcie publicznej obrony.

Kandydat posiada bogaty dorobek naukowy, jest współautorem 8-miu publikacji w czasopiśmie z listy filadelfijskiej związanych z tematyką rozprawy oraz 30—tu innych publikacji (lista filadelfijska). Co ciekawe, dla prac związanych z tematyką rozprawy nie podano indywidualnych wartości IF oraz wartości punktowej (MNISzW), natomiast uczyniono to dla wymienionych publikacji nie związanych w tematyką pracy doktorskiej.

PODSUMOWANIE

Biorąc pod uwagę powyższe fakty, stwierdzam że przedłożona do oceny rozprawa spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie mgra Andrzeja Olejniczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

WNIOSEK O WYRÓŻNIENIE

Z uwagi na wysoką jakość zrealizowanych badań, wnikliwość wniosków oraz ponadprzeciętny dorobek naukowy wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.



dr hab. inż. Grzegorz Boczkaj, prof. PG