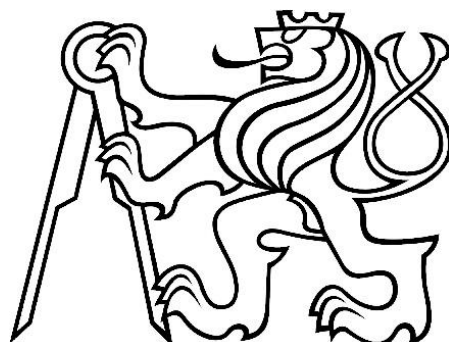


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE



DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Charakteristika vlastností extrakčních systémů
pro separaci minoritních aktinoidů a lantanoidů
využívajících lipofilní extrakční činidla**

Autor: Bc. Miriam Mindová

Vedoucí práce: RNDr. Ing. Petr Distler, Ph.D. et Ph.D

Konzultant: prof. Ing. Jan John, CSc.

Praha, 2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. Miriam Mindová**

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Název práce: **Charakteristika vlastností extrakčních systémů
(česky) pro separaci minoritních aktinoidů a lanthanoidů
využívajících lipofilní extrakční činidla**

Název práce: **Characteristics of extraction systems based on lipophilic
(anglicky) extracting agents for minor actinoids and lanthanoids
separation**

Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše doporučené literatury a dalších zdrojů o současném stavu problematiky se zaměřením na vzájemnou separaci daných kovů a na testování radiační stability extrakčních systémů.
2. Návrh a příprava experimentální části.
3. Provedení radiačních studií, extrakčních experimentů a jejich vyhodnocení.
4. Zhodnocení získaných výsledků a jejich interpretace. Porovnání s literaturou.

Doporučená literatura:

[1] Afsar, A.; Distler, P. et al: Synthesis and Screening of Modified 6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[e] [1,2,4]triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine Ligands for Actinide and Lanthanide Separation in Nuclear Waste Treatment. *The Journal of Organic Chemistry*, 2016, 81 (21), 10517–10520.

[2] Distler, P.; Kondé, J. et al: Characterization of Solvents Containing CyMe4-BTPPhen in Selected Cyclohexanone-Based Diluents after Irradiation by Accelerated Electrons. *Nukleonika - International Journal of Nuclear Research*, 2015, 60(4), 885–891.

[3] Panak, P.; Geist, A. Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides. *Chemical Reviews - American Chemical Society*, 2013, 113 (2), 1199–1236.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

RNDr. Ing. Petr Distler, Ph.D. et Ph.D., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

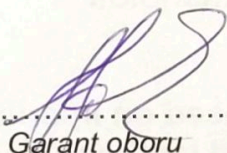
Jméno a pracoviště konzultanta:

prof. Ing. Jan John, CSc., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Datum zadání diplomové práce: 21. 10. 2019

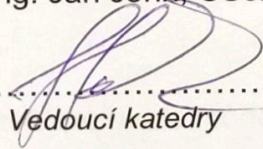
Termín odevzdání diplomové práce: 4. 5. 2020

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.



.....
Garant oboru

prof. Ing. Jan John, CSc.



.....
Vedoucí katedry

V Praze dne 21. října 2019



prof. Ing. Igor Jex, DrSc.



.....
Děkan

Čestné prehlásenie

Prehlasujem, že som túto diplomovú prácu vypracovala samostatne pod vedením vedúceho diplomovej práce RNDr. Ing. Petra Distlera, Ph.D. et Ph.D., s použitím odbornej literatúry a prameňov uvedených v zozname, ktorý je súčasťou tejto práce.

V Prahe, dňa

.....

Bc. Miriam Mindová

Pod'akovanie

Týmto by som sa chcela hlavne poďakovať vedúcemu práce, RNDr. Ing. Petrovi Distlerovi, Ph.D. et Ph.D., za jeho cenné rady, námety, pripomienky a podporu pri písaní tejto práci. A taktiež by som chcela poďakovať môjmu konzultantovi prof. Ing. Janovi Johnovi, CSc.

Název práce: **Charakteristika vlastností extrakčních systémů pro separaci minoritních aktinoidů a lantanoidů využívajících lipofilní extrakční činidla**

Autor: Bc. Miriam Mindová

Studijní obor: Jaderná chemie

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: RNDr. Ing. Petr Distler, Ph.D. et Ph.D

Konzultant: prof. Ing. Jan John, CSc.

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

Abstrakt:

Pre separáciu trojmocných aktinoidov a lantanoidov boli doposiaľ vyvinuté rôzne extrakčné procesy. Jedným z perspektívnych je proces CHALMEX. Organickú fázu CHALMEXu reprezentuje extrakčná molekula $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$, extrakčné činidlo a zároveň rozpúšťadlo TBP, a rozpúšťadlo FS-13. Predložená práca skúmala kinetiku extrakcie daného systému a vplyv teploty na hodnotu extrakčných veličín. Keďže pri prepracovaní ožiareného jadrového paliva bude extrakčný systém vystavený vysokej dávke, ktorá môže spôsobiť degradáciu činidla aj rozpúšťadiel a ich následnú neschopnosť extrahovať, je potrebné najprv daný systém otestovať v laboratórnom meradle, ožiarit ho a skúmať jeho správanie a vlastnosti. Pre priblíženie sa skutočnosti behom prepracovania sa práca zaoberala skúmaním vlastností systému po ožiarení pomocou urýchlených elektrónov rôznymi dávkami až do 500 kGy pri štyroch rôznych teplotách v kombinácii s rôznymi koncentraciami kyseliny dusičnej. U ožiarených systémov bola študovaná zostatková koncentrácia $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ v závislosti na absorbovanej dávke.

Kľúčová slova:

CHALMEX proces, $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$, FS-13, TBP, radiačná stabilita

Title: **Characteristics of extraction systems based on lipophilic extracting agents for minor actinoids and lanthanoids separation**

Author: Bc. Miriam Mindová

Field of Study: Nuclear Chemistry

Type of thesis: Master's Degree Thesis

Supervisor: RNDr. Ing. Petr Distler, Ph.D. et Ph.D

Consultant: prof. Ing. Jan John, CSc.

Czech Technical University in Prague

Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering

Department of Nuclear Chemistry

Abstract:

Various extraction processes have been developed to separate trivalent actinoids and lanthanoids. One of the promising is the CHALMEX process. The organic phase of CHALMEX is represented by the extraction molecule CyMe₄-BTBP, the extraction agent and diluent TBP and the diluent FS-13. The presented work examined the kinetics of extraction of a given system and the influence of temperature on the value of extraction quantities. Since the reprocessing of irradiated nuclear fuel will expose the extraction system to a high dose, which can cause degradation of both reagent and solvents and their subsequent inability to extract, the system must first be tested on a laboratory scale, irradiated and examined for behavior and properties. To get closer to reality during the reprocessing, the work focused on examining the properties of the system after irradiation with accelerated electrons at different doses up to 500 kGy at four different temperatures in combination with different concentrations of nitric acid. For irradiated systems, the residual concentration of CyMe₄-BTBP was studied as a function of absorbed dose.

Keywords:

CHALMEX process, CyMe₄-BTBP, FS-13, TBP, radiation stability

Obsah

1	Použité symboly a skratky	8
2	Úvod.....	10
3	Cieľ práce.....	12
4	Energetická koncepcia	13
5	Prepracovávajúce procesy	15
5.1	PUREX proces.....	16
5.2	DIAMEX proces.....	16
5.3	SANEX proces	16
5.4	GANEX proces.....	17
5.5	CHALMEX proces	17
6	Použité extrakčné systémy	21
6.1	Extrakčná molekula CyMe ₄ -BTBP	21
6.2	Molekula TBP.....	22
6.3	Sulfónované rozpúšťadlo FS-13	22
6.4	Kinetika extrakcie.....	24
6.5	Termodynamika systému.....	25
7	Radiačná stabilita rôznych systémov	26
8	Experimentálna časť	34
8.1	Chemikálie.....	34
8.2	Prístroje a zariadenia	34
8.3	Metodológia.....	35
9	Výsledky a diskusia	40

9.1	Reprodukcia CHALMEX procesu.....	40
9.2	Kinetika extrakcie pri 1500 RPM.....	40
9.3	Termostatovaná kinetika extrakcie pri 250 RPM	42
9.4	Termodynamika extrakčného systému	44
9.5	Ožarovanie urýchlenými elektrónmi	47
9.5.1	CHALMEX proces pri rôznych teplotách.....	47
9.5.2	System s rôznymi koncentraciami kyseliny dusičnej.....	58
9.5.3	Ďalšie skúmané systémy	63
10	Záver práce.....	65
11	Zoznam literatúry.....	68

1 Použité symboly a skratky

BK-1	Bis(2,2,3,3-tetrafluórprop-1-yl)ester kyseliny uhličitej
BK-2	Bis(2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluórprop-1-yl)ester kyseliny uhličitej
BTBP	6,6'-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridín
BTP	2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridín
BTPhen	6,6'-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-fenantrolín
CANDU	Canada Deuterium Uranium
CR	Model chemickej reakcie
CyMe ₄ -BTBP	6,6'-bis(5,5,8,8-tetrametyl-5,6,7,8-tetrahydro-1,2,4-benzotriazin-3-yl)-2,2'-bipyridín
CyMe ₄ -BTPhen	2,9-bis(5,5,8,8-tetrametyl-5,6,7,8-tetrahydro-1,2,4-benzotriazin-3-yl)-1,10-fenanthrolín
ČR	Česká republika
D(M)	Distribučný koeficient prvku M
DIAMEX	Diamide extraction
DM	Dvojfilmový model
DMDOHEMA	<i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -dioktylhexyletoxymalonamid
FD	Model filmovej difúzie
FS-13	Fenyltrifluórmetyl sulfón
GANEX	Group Actinide Extraction
GD	Model gélovej difúzie
CHALMEX	Chalmers GANEX
ID	Model difúzie v inertnej vrstve
i-SANEX	Innovative SANEX
K	Rovnovážna konštanta

LINAC	Linear accelerator
LWR	Light water reactor
M ³⁺	Trojmocný kov
MA	Minoritné aktinoidy
PUREX	Plutonium Uranium Redox Extraction
R	Univerzálna plynová konštanta
RLD	Model difúzie v zreagovanej vrstve
RPM	Rotations per minute
r-SANEX	Regular SANEX
SANEX	Selective Actinide Extraction
SF	Separáčny faktor
SO ₃ -Ph-BTP	2,6-bis(5,6-di(sulfofenyl)-1,2,4-triazin-3-yl) pyridín
SR	Slovenská republika
T	Termodynamická teplota
TBP	Tributylfosfát
TODGA	<i>N,N,N',N'</i> -tetraoktyldiglykolamid
ÚACH	Ústav anorganickej chémie
UNEX	Universal extraction
WSOS/DF	Weighted sum of squares divided by the degrees of freedom
%E	Percento extrakcie
1c-SANEX	1-Cycle SANEX
ΔG	Zmena voľnej Gibbsovej funkcie
ΔH	Zmena voľnej entalpie
ΔS	Zmena voľnej entropie

2 Úvod

Výroba elektriny prostredníctvom jadrovej energie sa stáva čoraz dôležitejšou, aby sa uspokojila budúca energetická náročnosť a zároveň sa minimalizovala produkcia skleníkových plynov. [1] V dôsledku toho sa bude naďalej zvyšovať množstvo vyprodukovaného jadrového odpadu na celom svete a tým aj jeho environmentálna záťaž. Preto je potrebné zaviesť účinnú stratégiu na zlepšenie bezpečného dlhodobého nakladania a likvidácie odpadu. [2] Proti tomuto sa nájdu v súčasnosti určité záujmové skupiny, ktoré bojujú proti jadrovej energetike a chcú odstaviť jadrové reaktory.

Vyhorené jadrové palivo vyprodukované v typickom ľahkovodnom reaktore obsahuje urán (U), plutónium (Pu) a minoritné aktinoidy (MA), ako napríklad amerícium (Am), curium (Cm) a neptúnium (Np), ktoré sú vysoko rádiotoxické. Taktiež toto palivo obsahuje aj krátkodobé štiepne produkty, ktoré nepredstavujú dlhodobé nebezpečenstvo [3] a časť dlhodobých štiepných produktov.

Niektoré krajiny (Anglicko, Francúzsko, Rusko,..) okrem ukladania použitého jadrového paliva do hlbinných úložísk toto palivo aj prepracovávajú. Získaný urán a plutónium opätovne používajú na výrobu čerstvého jadrového paliva. Keď sa od vyhoreného paliva odseparujú U a Pu, tak toto prepracované palivo je stále vysoko toxické, z dôvodu obsahu MA a dlhodobých štiepných produktov (napr. ^{99}Tc , ^{129}I). [4] Na separáciu MA bolo vyvinutých niekoľko metód (otestovaných na laboratórnej úrovni). V súčasnosti je najpoužívanejšia kvapalinová extrakcia, ktorá používa určité rozpúšťadlo a extrakčnú molekulu (ligand). Tá musí vykazovať dostatočnú selektivitu voči aktinoidom, musí mať rýchlu kinetiku extrakcie, dobrú rozpustnosť v organickej fáze, musí byť rezistentná voči hydrolýze a rádiolýze a všetky vzniknuté problematické produkty degradácie musia byť v procese eliminované. [5]

V súčasnosti ligand $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ bol úspešne študovaný a nakoniec vybraný ako európska referenčná molekula pre separáciu minoritných aktinoidov. V dôsledku pomalej extrakcie amerícia a európie pomocou ligandu (extrakčnej molekuly) $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ bol syntetizovaný derivát – $\text{CyMe}_4\text{-BTPhen}$. [6]

Rádiolytická a chemická stabilita sú dôležitými aspektmi pre potenciálnu aplikáciu ligandov v priemyselných procesoch separácie. V procese extrakcie, pri ktorom sa používa vyhorené jadrové palivo, bude organická fáza nevyhnutne vystavená vysokým dávkam rádioaktivity a nastane rádiolytická degradácia. Rádiolýza vedie k rozpadu (vznikajú

degradačné produkty) alebo k zmene (vznikajú adukty) extrakčnej molekuly a k tvorbe produktov rádiolýzy, ktoré zvyčajne negatívne ovplyvňujú účinnosť rozpúšťadla, napríklad tým, že dochádza k zmene viskozity rozpúšťadla a aj k zmene separačných faktorov. [7]

V súčasnosti je perspektívnym procesom na separáciu aktinoidov a lantanoidov proces CHALMEX, ktorý bol v rámci tejto práce skúmaný. Ten bol vyvinutý na Chalmers University of Technology vo Švédsku. Základom procesu je organická fáza pozostávajúca z extrakčnej molekuly CyMe₄-BTBP, extrakčného činidla a zároveň rozpúšťadla TBP, ktorý sa používa v PUREX procese na separáciu U(VI) a Pu (IV), a rozpúšťadla FS-13, ktoré doposiaľ vykazovalo dobrú stabilitu voči ionizujúcemu žiareniu.

3 Cieľ práce

Hlavným cieľom diplomovej práce bolo skúmanie vlastností CHALMEX systému pre separáciu minoritných aktinoidov (reprezentant - amerícium) a lantanoidov (reprezentant – európium) s využitím lipofilných extrakčných činidiel. V prvom rade bolo potrebné CHALMEX systém zreprodukovať. Po zreprodukovaní boli v systéme konkrétne skúmané nasledujúce vlastnosti:

- kinetika extrakcie s použitím dvoch rôznych rýchlostí trepania na rôznych trepacích zariadeniach,
- termodynamika systému, ako vplýva teplota pri trepaní na extrakciu rádionuklidov,
- chovania systému po ožiarení pomocou urýchlených elektrónov pri rôznych teplotách a zložení systému.

4 Energetická koncepcia

Hlavným poslaním Štátnej energetickej koncepcie v Českej republike (ČR) je zaistiť spoľahlivú, bezpečnú a k životnému prostrediu šetrnú energiu pre potreby obyvateľstva a ekonomiky ČR, a to za konkurencieschopnej a prijateľnej ceny za štandardných podmienok.

Hlavný podiel na celkových primárnych zdrojoch elektriny tvoria aktuálne tuzemské zdroje energie, a to skoro 45 %, a veľkú časť tepla, z domáceho hnedého a čierneho uhlia. Spotreba uhlia na výrobu elektriny do budúcnosti bude postupne klesať, kvôli poklesu zásob uhlia. Druhým významným zdrojom energie v ČR sú jadrové zdroje. Tie aktuálne dodávajú viac ako 33 % vyrábanej elektriny. Typickými vlastnosťami jadrových zdrojov je dlhá životnosť, vysoký faktor využitia, spoľahlivosť, lacnosť a predvídateľná prevádzka. Nezanedbateľnou strategickou výhodou je vysoká koncentrácia paliva, čo umožňuje, na rozdiel od všetkých ostatných zdrojov, možnosť vytvorenia strategických zásob na niekoľko rokov prevádzky.

V ČR fungujú dve jadrové elektrárne, v Dukovanoch a v Temelíne. V časovom horizonte Štátnej energetickej koncepcie je v závislosti na predpovedi bilancie výroby a spotreby energie, aktuálna dostavba ďalších jadrových blokov s výrobou približne 20 TWh do roku 2035, predĺženie životnosti existujúcich štyroch blokov v elektrárni Dukovany (na 50 až 60 rokov) a neskôr prípadná stavba ďalšieho bloku v horizonte odstavovania jadrovej elektrárni Dukovany. Jadrová energia by dlhodobou mala presiahnuť 50 % podiel na výrobe elektriny a nahradiť tak významnú časť uhľových zdrojov. Ďalším významným energetickým zdrojom je v ČR zemný plyn, využívaný na výrobu elektriny alebo tepla. Súčasný podiel plynu na výrobe elektriny je približne 2,5 %. [8]

Energetická politika Slovenskej republiky (SR) definuje primárne ciele a priority energetického odvetia na obdobie do roku 2035 s výhľadom do roku 2050. Cieľom energetickej politiky je zabezpečiť trvalú udržateľnosť slovenského energetického sektora s cieľom prispieť k udržateľnému rastu národného hospodárstva a jeho konkurencieschopnosti.

Na Slovensku má najväčší podiel na výrobe elektriny jadrová elektráreň, a to skoro 55 %, ďalej necelých 22 % fosílnych zdrojov a viac ako 14 % vodné zdroje.

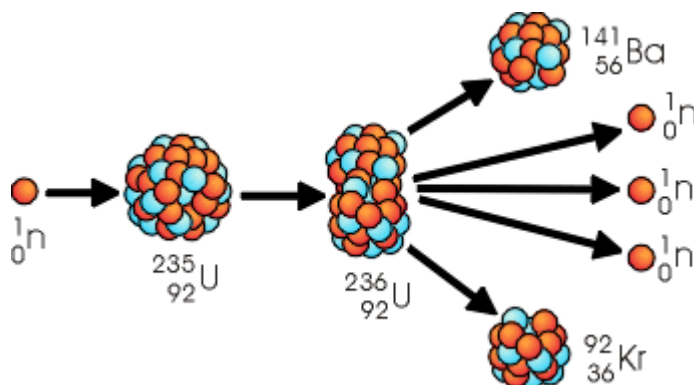
Bloky 1 a 2 Elektrárne Mochovce boli uvedené do prevádzky v roku 1998, resp. 1999. Technickými úpravami bol zvýšený ich výkon na súčasných 2x470 MWe. Predpokladaná

životnosť blokov je 50 rokov ale v prípade splnenia všetkých bezpečnostných podmienok môžu byť teoreticky prevádzkované až do 2058, resp. 2059. Bloky elektrárne Jaslovské Bohunice V2 boli uvedené do prevádzky v roku 1985 a 1986. Technickými úpravami bol výkon postupne zvýšený na 505 MWe. Okrem výroby elektriny zásobuje atómová elektráreň Jaslovské Bohunice teplom Trnavu, Leopoldov, Hlohovec a obec Jaslovské Bohunice. Ich teoretická životnosť sa končí v roku 2045. V súčasnosti je vo finálnom štádiu dokončenia 3. blok Elektrárne Mochovce s inštalovaným výkonom 470 MW. S ročným odstupom je plánované spustenie 4. bloku a SR tak bude mať v prevádzke 6 jadrových blokov s celkovým inštalovaným výkonom 2880 MW.

Nový jadrový zdroj v lokalite Jaslovské Bohunice s celkovým inštalovaným výkonom 1200 MW by v prípade jeho realizácie patril medzi významné perspektívne projekty slovenskej energetiky. [9]

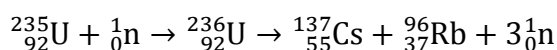
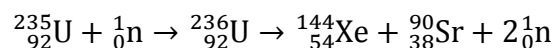
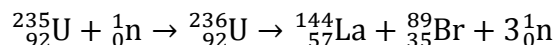
5 Prepracovávajúce procesy

V komerčných, vodou chladených reaktoroch (LWR, CANDU) [10] dochádza k štiepnej reakcii na ^{235}U , pričom vznikajú v palive dve štiepne trosky, a v priemere 2,43 neutrónov na jeden štiepny akt, ako vidieť na Obr. 1.

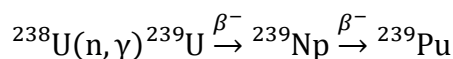


Obr. 1: Priebeh štiepenia ^{235}U pomocou záchytu neutrónu

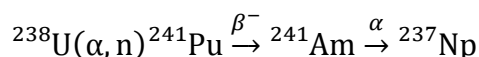
Vzniknuté trosky sa od seba líšia hmotnostným aj protónovým číslom a pri každom štiepnom akte vznikajú iné, a iný počet neutrónov, napr.:



Taktiež dochádza k iným reakciám, ktoré vedú k vzniku rôznych nuklidov a ich izotopov. Sú to napríklad: reakcia (n, γ) na uráne ^{238}U , kde vzniká jeho izotop ^{239}U , a následnými β^- rozpadmi vznikajú ďalšie prvky:



alebo (α, n) tiež na uráne ^{238}U :



Na takto vzniknutých rádionuklidoch môžu ďalej prebiehať reakcie, za vzniku dlhodobých aj krátkodobých nuklidov s rôznym protónovým a nukleónovým číslom. Tieto nuklidy spôsobujú v ožiarenom jadrovom palive vysokú toxicitu. Preto bolo navrhnuté, aby sa od paliva, ktoré stále obsahuje zvyškový štiepny urán a plutónium, tieto nuklidy odseparovali.

[11] Tým by sa znížila toxicita odpadu ale aj jeho množstvo, ktorého osudom je uloženie do hlbinného úložiska. [12] Pre separáciu jednotlivých nuklidov bolo navrhnutých niekoľko prepracovávajúcich procesov, ktoré sú v krátkosti rozpísané v nasledujúcich podkapitolách.

5.1 PUREX proces

Prepracovanie začína procesom PUREX (Plutonium Uranium Redox Extraction), v ktorom sa selektívne extrahuje U(VI) a Pu(IV) do organickej fázy obsahujúcej TBP (Tributylfosfát) z roztoku rozpusteného ožiareného jadrového paliva v kyseline dusičnej (7 mol/l). Po separácii týchto nuklidov vodná fáza (kyselina dusičná) obsahuje hlavne štiepne produkty a minoritné aktinoidy. [13] Tento proces dosahuje už priemyslového využitia.

5.2 DIAMEX proces

Nasledujúcim krokom v separácii je proces DIAMEX (Diamide extraction), ktorý súčasne extrahuje trojmocné aktinoidy a trojmocné lantanoidy z rafinátu PUREX použitím diamidového extrakčného činidla DMDOHEMA (*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dioktylhexyletoxymalonamid). [14]

5.3 SANEX proces

Proces, ktorý nasleduje po procese DIAMEX je SANEX (Selective Actinide Extraction). Tento proces bol navrhnutý na separáciu trojmocných aktinoidov od trojmocných lantanoidov. V tomto procese však existujú problémy s rýchlosťou extrakcie. [14] Tento problém je možné prekonať zmenou organickej molekuly a/alebo organickej fázy. Podľa typu použitého činidla má proces SANEX tri modifikácie:

- **r-SANEX** – (regular) – ide o kvapalinovú extrakciu zameranú na extrakciu minoritných aktinoidov z DIAMEX rafinátu. Referenčnou v súčasnosti používanou extrakčnou molekulou toho procesu je CyMe₄-BTBP (6,6'-bis(5,5,8,8-tetrametyl-5,6,7,8-tetrahydro-1,2,4-benzotriazin-3-yl)-2,2'-bipyridín) testovaná v celom rade rozpúšťadiel (oktan-1-ol, FS-13, BK-1,...).

- **i-SANEX** – (innovative) – taktiež ide o kvapalinovú extrakciu, ktorej úlohou je selektívna extrakcia minoritných aktinoidov priamo z PUREX rafinátu, a tým sa vyhnúť DIAMEX procesu. Použitá tu je extrakčná molekula TODGA (*N,N,N',N'*-tetraoktyldiglykolamid) v určitom rozpúšťadle ako organická fáza a SO₃-Ph-BTP (2,6-bis(5,6-di(sulfofenyl)-1,2,4-triazin-3-yl) pyridín) ako maskovacie činidlo vo vodnej fáze, ktoré selektívne extrahuje aktinoidy z organickej fázy do vodnej. [15]
- **1c-SANEX** – (1-cycle) – rovnako ako u i-SANEX je zámerom sa vyhnúť DIAMEX procesu a priamo selektívne extrahovať minoritné aktinoidy z PUREX rafinátu. Používa sa kvapalinová extrakcia, kde roztok má zloženie TODGA, CyMe₄-BTBP a oktan-1-ol.

5.4 GANEX proces

Ďalšia možnosť prepracovania je pomocou procesu GANEX (Grouped Actinide Extraction), ktorý je založený na koncepcii skupinovej extrakcie aktinoidov z ožiareného jadrového paliva. Tento proces má za cieľ nahradiť proces PUREX, pričom pozostáva z dvoch cyklov. [16] V prvom cykle je úlohou odstrániť z rozpusteného ožiareného paliva urán (nahradenie PUREX procesu) a v druhom cykle (skutočný GANEX proces) sú aktinoidy, štiepne produkty, ale aj zvyškový urán extrahované spoločne ako skupina. [17] Pri tomto procese sa očakáva prínos výhod v oblasti bezpečnosti procesu, nakladania s odpadmi, odolnosti proti šíreniu jadrových zbraní a zároveň získavanie aktinoidov na recykláciu. [18]

5.5 CHALMEX proces

Výskum v rámci Európskej únie sa v poslednom desaťročí zameriava pri separačných procesoch na vývoj niekoľkých GANEX procesov na spoločnú extrakciu všetkých transuránových prvkov z vyhojeného jadrového paliva. Všetky tieto procesy zahŕňajú primárny cyklus na hromadnú extrakciu uránu, po ktorom nasleduje druhý cyklus na extrakciu transuránových prvkov. V súčasnosti sa skúmajú tri rôzne procesy GANEX v druhom cykle: CEA-GANEX, EURO-GANEX, a Chalmers-GANEX (CHALMEX). Prvé dva sú založené na zásade spoločnej extrakcie aktinoidov a lantanoidov a následnom selektívnom oddelení aktinoidov. Posledný menovaný, proces CHALMEX, sa líši selektívnou spoločnou extrakciou

aktinidov z vyhoreteho jadroveho paliva, čím potenciálne znižuje počet krokov procesu. [19] Na extrakciu trojmocných a päťmocných aktinoidov bola vyvinutá extrakčná molekula CyMe₄-BTBP s dobrou selektivitou An (III) / Ln (III). Okrem toho má CyMe₄-BTBP dobrú rádiolytickú a hydrolytickú stabilitu.

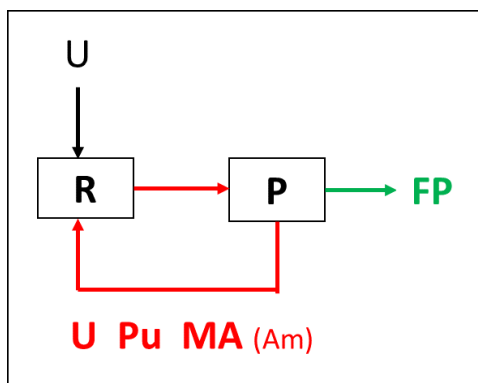
CyMe₄-BTBP sa kombinuje s TBP na extrakciu štvormocných a šesťmocných aktinoidov. Chémia TBP je dobre známa z jej rozsiahleho použitia v súčasných spôsoboch prepracovania (proces PUREX). Konkrétne extrahuje plutónium (Pu (IV)) a urán (U (IV, VI)) so všeobecne nízkymi distribučnými pomermi pre štiepne produkty. TBP sa preukázal tepelne stabilný. Kombináciou TBP a CyMe₄-BTBP vo vhodnom rozpúšťadle je potreba redoxnej kontroly procesu významne znížená, ak nie eliminovaná a je možné selektívne izolovať aktinoidy alebo ich priamo použiť v homogénnej recyklácii. [20]

Uskutočnilo sa niekoľko štúdií s cieľom rozhodnúť, aké rozpúšťadlo bude najvhodnejšie pre CHALMEX proces. Najnovšie používané rozpúšťadlo je FS-13. Má vysokú tepelnú, hydrolytickú a rádiolytickú stabilitu a poskytuje vysokú rozpustnosť pre CyMe₄-BTBP. Bolo preukázané, že má vyššiu rádiolytickú stabilitu v porovnaní s cyklohexanónovým rozpúšťadlom.

Homogénna recyklácia

Pri homogénnej recyklácii sa regenerujú MA (Am, Cm,...) spolu s ostatnými aktinoidmi (U, Pu,...) prostredníctvom špecializovaného separačného procesu označovaného ako GANEX. [21] Transmutácia je docielená pri štiepení a záchytných reakciách na palive v reaktoroch. Toto palivo obsahuje ako prímes skôr separované minoritné aktinoidy. Tento prístup nevyžaduje výrobu špecifických palív, ale má výrazný vplyv na palivový cyklus, pretože každý palivový článok obsahuje MA, ktoré si počas výrobného procesu vyžadujú špecifické tienie.

Schéma homogénnej recyklácie je zobrazená na Obr. 2, kde symbol „R“ znamená reaktor (tepelný alebo rýchly), „P“ zariadenie na prepracovanie, „U“ urán, „MA“ minoritné aktinoidy a „FP“ štiepne produkty. [22]

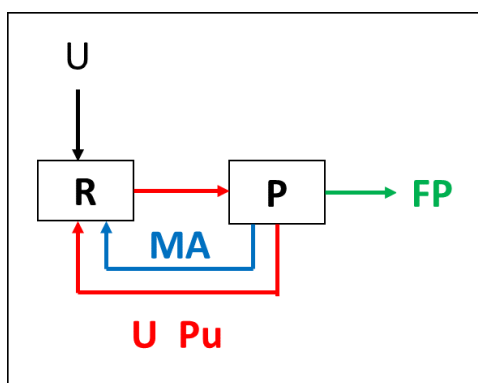


Obr. 2: Schéma homogénnej recyklácie ožiareného jadrového paliva

V tejto recyklácii je jednoduchšia výroba paliva ale v rámci palivového cyklu sa musí zvládnuť vyšší tok hmoty. Správanie tohto paliva je pri ožiarení veľmi podobné chovaniu typickému štandardnému palivu. [23]

Heterogénna recyklácia

Pri heterogénnej recyklácii, sa MA regenerujú v určenom toku nezávisle od ostatných aktinoidov. Tento proces sa označuje ako „vylepšené delenie“ a je založený na separačných procesoch DIAMEX / SANEX a jeho derivátoch. [22] Transmutácie sa následne dosiahne výrobou špeciálneho paliva s vyšším obsahom MA (v rozsahu 20%), ktoré má špeciálne umiestnenie v rámci aktívnej zóny. Schému recyklácie možno vidieť na Obr. 3.



Obr. 3: Schéma heterogénnej recyklácie ožiareného jadrového paliva

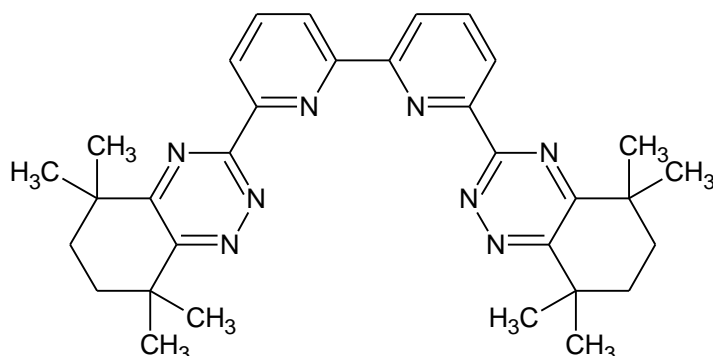
V porovnaní s homogénnou recykláciou je výroba paliva zložitejšia, ale sústreďuje sa na obmedzený tok hmoty. Správanie paliva pri ožiarení je úplne iné ako v prípade neožiareného. Návrh terčov musí byť validovaný v dôsledku veľkej produkcie uvoľneného Cm a He. [24]

6 Použité extrakčné systémy

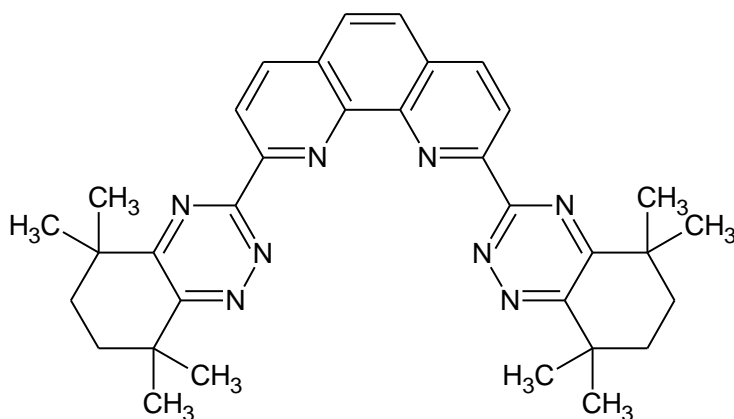
V tejto kapitole budú popísané vlastnosti použitých extrakčných molekúl a rozpúšťadiel, ktoré boli použité pri vypracovaní diplomovej práci. Taktiež popis kinetiky extrakcie a termodynamiky skúmaného CHALMEX systému.

6.1 Extrakčná molekula CyMe₄-BTBP

Prvé perspektívne činidlá v procese SANEX patrili do skupiny BTP (2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridín) a nasledujúca generácia do skupiny BTBP (6,6'-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridín). Ešte lepšie extrakčné vlastnosti boli dosiahnuté v tretej skupine, a to BTPPhen (6,6'-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-fenantrolín). Zástupcom druhej skupiny je CyMe₄-BTBP a zástupcom tretej CyMe₄-BTPPhen (2,9-bis(5,5,8,8-tetrametyl-5,6,7,8-tetrahydro-1,2,4-benzotriazin-3-yl)-1,10-fenanthrolín), ktoré sú zobrazené na Obr. 4, resp. na Obr. 5.



Obr. 4: Molekulová štruktúra CyMe₄-BTBP

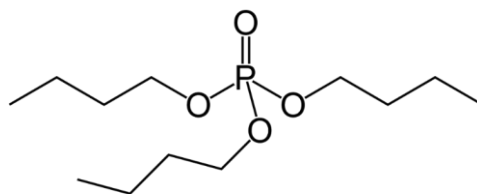


Obr. 5: Molekulová štruktúra CyMe₄-BTPPhen

CyMe₄-BTBP ligand má sľubný procesný potenciál, keďže sa ukázal byť odolný voči kyslému prostrediu a žiareniu z rádioaktívneho rozkladu prítomnému pri separačnom procese aktinoidov z použitého jadrového paliva. [6] Bohužiaľ, kinetika extrakcie s použitím CyMe₄-BTBP sa ukázala pomerne pomalá. Táto nevýhoda viedla k vývoju molekuly CyMe₄-BTPPhen, v ktorej sa bipyridínová skupina nahradila fenantrolínovou skupinou. Tento vývoj má pozitívny vplyv na termodynamiku extrakcie a kinetiku. Zistilo sa, že distribučné pomery Am(III) a Eu(III) sú vyššie v porovnaní s CyMe₄-BTBP a taktiež aj kinetika extrakcie je oveľa rýchlejšia. [25] Bohužiaľ molekula CyMe₄-BTPPhen má vysokú selektivitu voči aktinoidom. Dosahuje príliš vysoké hodnoty distribučného koeficientu amerícia, čo má za následok znemožnenie extrakcie z organickej fázy do vodnej. [26]

6.2 Molekula TBP

Tributylfosfát (TBP) je organofosforečná zlúčenina, ktorej štruktúra je znázornená na Obr. 6. Táto bezfarebná kvapalina, bez zápachu, nachádza aplikáciu ako extrakčné činidlo a rozpúšťadlo zároveň. Je to ester kyseliny fosforečnej s butan-1-olom.



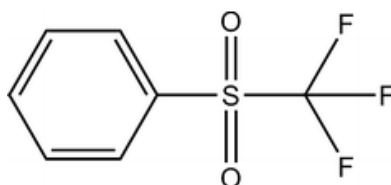
Obr. 6: Molekulová štruktúra tributylfosfátu

15 až 40 % (zvyčajne okolo 30 %) roztoku tributylfosfátu v kerosene alebo dodekane sa používa na kvapalinovú extrakciu uránu a plutónia z vyhorených palivových článkov rozpustených v kyseline dusičnej. Tento proces je súčasťou prepracovávajúceho procesu známeho ako PUREX. [28]

6.3 Sulfónované rozpúšťadlo FS-13

Rozpúšťadlo FS-13 (Fenyltrifluórmetyl sulfón) bolo pôvodne vyvinuté pre proces Universal Extraction (UNEX), s preukázanou dobrou stabilitou voči kyseline dusičnej

a vysokou odolnosťou voči žiareniu. Má nízku viskozitu, hustotu 1,4 kg/l a je polárnym rozpúšťadlom s dobrou chemickou stabilitou. [29] Na Obr. 7 je zobrazená štruktúra toho rozpúšťadla.



Obr. 7: Molekulová štruktúra rozpúšťadla FS-13

FS-13 sa skúma ako rozpúšťadlo pre GANEX proces kvôli úspešnému použitiu v procese UNEX. Polarita FS-13 poskytuje podmienky pre dobrú rozpustnosť CyMe₄-BTBP. Vysoká hustota rozpúšťadla vytvára systém GANEX s ťažkou organickou fázou. Ťažká organická fáza uľahčuje separáciu organickej a vodnej fázy od seba po extrakcii kovu, pretože sa zvyšuje rozdiel v hustotách. Na druhej strane systémy, v ktorých je organická fáza ľahšia ako vodná fáza, môžu počas extrakcie spôsobiť problémy. Hustota organickej fázy sa zvyšuje s rastúcou koncentráciou kovu v organickej fáze a môže sa rovnať hustote vodnej fázy, čo sťažuje ich separáciu od seba alebo ju dokonca prevýši. Avšak jednou nevýhodou rozpúšťadla FS-13 je obsah síry a fluóru. Pretože rozpúšťadlo nedodržiava princíp CHON, musí sa namiesto spálenia recyklovať, pretože nie je úplne horľavé a navyše by produkovalo nechcené produkty horenia, ako deriváty uhlíkovodíkov. [30]

CHON princíp

Tento princíp pritiahol veľkú pozornosť pri zavádzaní nového bez zvyškového extrakčného procesu založeného na úplnej spáliteľnosti. Ide o extrakčné činidlá zložené iba z atómov uhlíka (C), vodíka (H), kyslíka (O) a dusíka (N), ktoré je možné spáliť na plynné zlúčeniny, hlavne CO₂ a H₂O, bez produkcie popola. [31] Doteraz bolo vyvinuté množstvo extrakčných látok typu CHON na extrakciu lantanoidov. Sú to napríklad zlúčeniny typu karboxylových kyselín, 4-β diketónov a kalixarénov. Avšak takmer všetky extrakčné látky typu CHON poskytujú nízku extrakciu a separačné výkony lantanoidov v porovnaní s organofosorečnými extrakčnými činidlami. [32]

6.4 Kinetika extrakcie

Kinetika extrakcie kovu z vodnej fázy do organickej, ktorá je mimoriadne dôležitá pre všetky priemyselné aplikácie, je preto vo veľkej miere určovaná medzifaciálnou chémiou. [33]

Na zrýchlenie fázového prenosu sa vedci pokúšajú maximalizovať povrch rozhrania napr. intenzívnym miešaním alebo produkciou miliardy malých kvapôčok. Aj keď je táto teória pokročilá, rozhranie je veľmi komplikované a jej vlastnosti sa ťažko skúmajú, najmä na molekulárnej úrovni. Niekoľko použiteľných techník je k dispozícii a výsledky sa často ťažko interpretujú. [34]

Najväčším výskumným úsilím v oblasti kinetiky extrakcie je pravdepodobne vývoj techník súvisiacich s extrakciou rozpúšťadlom, ako sú rôzne verzie kvapalinovej chromatografie, kvapalných membrán, atď. Tieto techniky vyžadujú podrobnú znalosť kinetiky systému na predpovedanie stupňa separácie.

Veličina, ktorá popisuje akej účinnosti bolo dosiahnuté pri vzájomnej extrakcii separovaných látok sa nazýva percento extrakcie, %E, a je daná vzťahom:

$$%E = \frac{100 \cdot D}{1 + D} \quad (1)$$

kde D je distribučný pomer rozpustenej látky. Pre $D = 1$ je rozpustená extrahovaná látka rovnomerne rozdelená medzi dve fázy. [35]

K popisu kinetiky extrakcie je možné taktiež použiť rôzne kinetické modely [36], ktorých výsledkom sú hodnoty celkových koeficientov prenosu hmoty, k , a hodnoty kritéria fitu, **WSOS/DF** (weighted sum of squares divided by the degrees of freedom). Tieto kinetické modely sú:

- **DM (mass transfer)** – dvojfilmový model
- **FD (film diffusion)** – model filmovej difúzie
- **ID (diffusion in inert layer)** – model difúzie v inertnej vrstve
- **RLD (diffusion in reacted layer)** – model difúzie v zreagovanej vrstve
- **CR (chemical reaction)** – model chemickej reakcie
- **GD (gel diffusion)** – model gélovej difúzie

6.5 Termodynamika systému

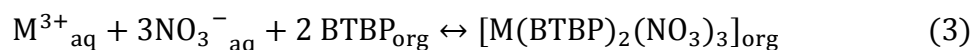
Termodynamické veličiny ΔH a ΔS , charakterizujúce chemické reakcie prebiehajúce v rovnakom type dvojfázových systémov, sa môžu určiť pomocou mikrokolorimetrickej titrácie alebo vyhodnotením rovnovážnych parametrov (konštanty, distribučné koeficienty), získaných pri rôznych teplotách T pomocou modifikovanej van't Hoffovej rovnice. [37]

Zmena voľnej Gibbsovej funkcie je definovaná ako:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2)$$

kde R je univerzálna plynová konštanta, T je teplota v Kelvinoch, K je rovnovážna konštanta, ΔH je zmena voľnej entalpie a ΔS je zmena voľnej entropie.

Za predpokladu, že stechiometria medzi M^{3+} a $CyMe_4$ -BTBP je v pomere 1:2, reakcia, v priebehu ktorej vznikne neutrálny komplex, má nasledujúci priebeh:



Z rovnice (3) možno vyjadriť rovnovážnu konštantu ako:

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{R \cdot T}} = \frac{[M(BTBP)_2(NO_3)_3]}{[M^{3+}] \cdot [NO_3^{-}]^3 \cdot [BTBP]^2} \quad (4)$$

Porovnaním koncentrácie BTBP (10 mmol/l) a NO_3^{-} (4 mol/l) s koncentráciou trojmocných rádionuklidov M^{3+} ($\sim 10^{-8}$ mol/l), môžeme predpokladať, že koncentrácia BTBP a NO_3^{-} sa počas extrakcie nemenia. [39] Ak extrakčný ión existuje iba v jednej forme v organickej fáze a v jednej forme vo vodnej fáze, potom hodnota rovnovážnej konštanty K je rovná distribučnému koeficientu D . Za týchto podmienok možno prepísať rovnicu (4) na:

$$K = D = \frac{[M(BTBP)_2(NO_3)_3]}{[M^{3+}]} = e^{-\frac{\Delta G}{R \cdot T}} \quad (5)$$

Spojením tejto rovnice s rovnicou (2) dostávame:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln D \quad (6)$$

Následne spojením rovnice (2) s rovnicou (6) dostávame:

$$\ln D = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{T} \quad (7)$$

7 Radiačná stabilita rôznych systémov

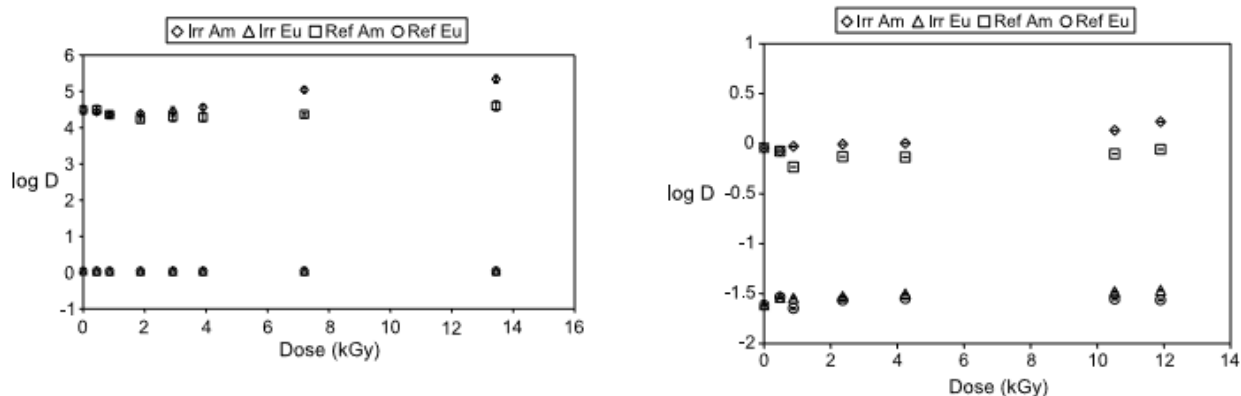
V súčasnosti v mnohých krajinách boli uskutočnené rôzne experimenty, skúmania systémov, podľa toho, ako reagujú na rôzne druhy žiarenia (alfa, gama,...). Boli skúmané rôzne kombinácie systémov s rozličnými rozpúšťadlami aj extrakčnými molekulami.

Nasledujúce podkapitoly obsahujú niekoľko rôznych výsledkov experimentov v oblasti radiačnej stability, ktoré boli doposiaľ robené, s dôrazom na lipofilné extrakčné činidlá.

Chovanie systémov ožiarených nízkymi dávkami^[40]

Táto práca skúma radiačnú stabilitu v oblasti nízkych dávok (do 14 kGy). Použité systémy obsahovali organickú fázu – 5 mmol/L CyMe₄-BTBP v cyklohexanone alebo v hexanole a vodnú fázu – 0,01 mol/L kyselinu dusičnú s prídavkom skúmaných nuklidov ²⁴¹Am a ¹⁵²Eu.

Organická fáza bola ožiarené pomocou Gamma celu 220 (žiarič ⁶⁰Co) s dávkovým príkonom, ktorý činil približne 20 Gy/h. Po ožiarení bola organická fáza zmiešaná s čerstvou vodnou fázou a vytrepaná. Po zmeraní boli stanovené distribučné koeficienty jednotlivých nuklidov a porovnané s referenčnými (neožiarenými), ako je znázornené na Obr. 8.



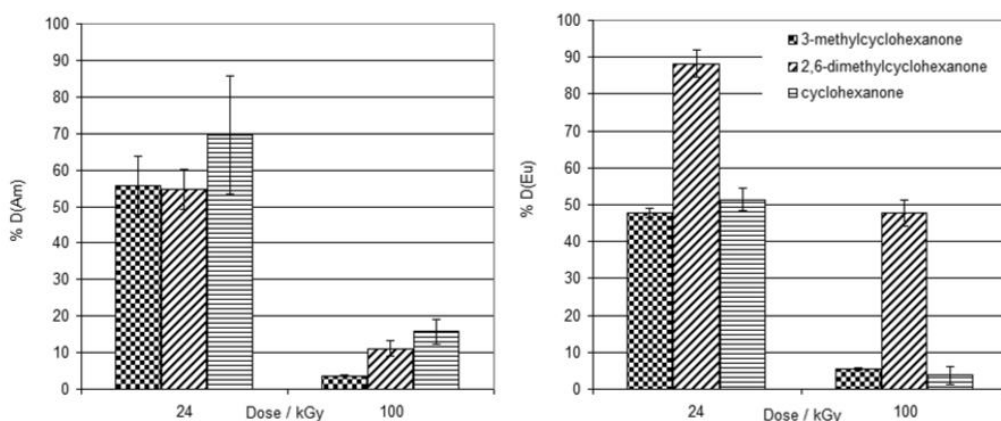
Obr. 8: Grafy závislosti distribučných koeficientov jednotlivých nuklidov na absorbovanej dávke systému obsahujúcom 5 mmol/L CyMe₄-BTBP v cyklohexanone (vľavo) a hexanole (vpravo) [40]

Z grafov vyplýva, že pre systém obsahujúci cyklohexanol boli hodnoty D do dávky 3 kGy pre oba nuklidy ešte stále konštantné, ale so zvyšujúcou sa dávkou hodnota D pre amerícium mierne začala rásť oproti referenčným hodnotám a pre európium zostala stále konštantná. Systém s hexanolom má odlišnosti hneď na začiatku ožarovania (do 1 kGy) pre amerícium, kde hodnoty pre ožiarené vzorky majú vyššiu hodnotu D ako pre neožiarené. Ožiarená vzorka obsahujúca európium sa chová celú dobu rovnako ako referenčná vzorka.

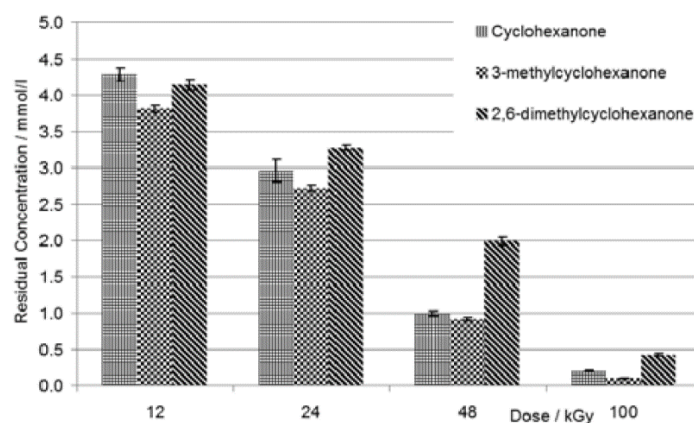
Charakterizácia roztokov obsahujúcich CyMe₄-BTPPhen v rôznych rozpúšťadlách po ožiarení urýchlenými elektrónmi^[41]

Táto publikácia sa zaoberala štúdiom vlastností systému po ožiarení pomocou impulzného lineárneho urýchľovača elektrónov LINAC 4-1200, kde energia elektrónu činila 4,5 MeV.

Pripravený roztok organickej fázy mal koncentráciu 5 mmol/L CyMe₄-BTPPhen v troch rôznych rozpúšťadlách (cyklohexanon, 3-metylcyklohexanon a 2,6-dimetylcyklohexanon), a vodnú fázu reprezentovala 1 mol/L kyselina dusičná s obsahom dvoch skúmaných nuklidov ²⁴¹Am a ¹⁵²Eu. Výsledky experimentu sú zobrazené na Obr. 9 a Obr. 10.



Obr. 9: Grafy závislosti percenta distribučných koeficientov jednotlivých nuklidov (Am vľavo a Eu vpravo) pre 5 mmol/L CyMe₄-BTPPhen v troch rôznych rozpúšťadlách na absorbovanej dávke [41]



Obr. 10: Graf poklesu koncentrácie CyMe₄-BTPPhen pre tri rôzne rozpúšťadlá v závislosti na absorbovanej dávke. Počiatočná koncentrácia CyMe₄-BTPPhen bola 5 mmol/L [41]

Zo získaných výsledkov vyplýva, že s rastúcou absorbovanou dávkou jednak klesá koncentrácia extrakčnej molekuly CyMe₄-BTPPhen v jednotlivých organických rozpúšťadlách, ako vidieť na Obr. 10, ale taktiež klesajú hodnoty distribučných koeficientov jednotlivých nuklidov, čo zobrazuje Obr. 9.

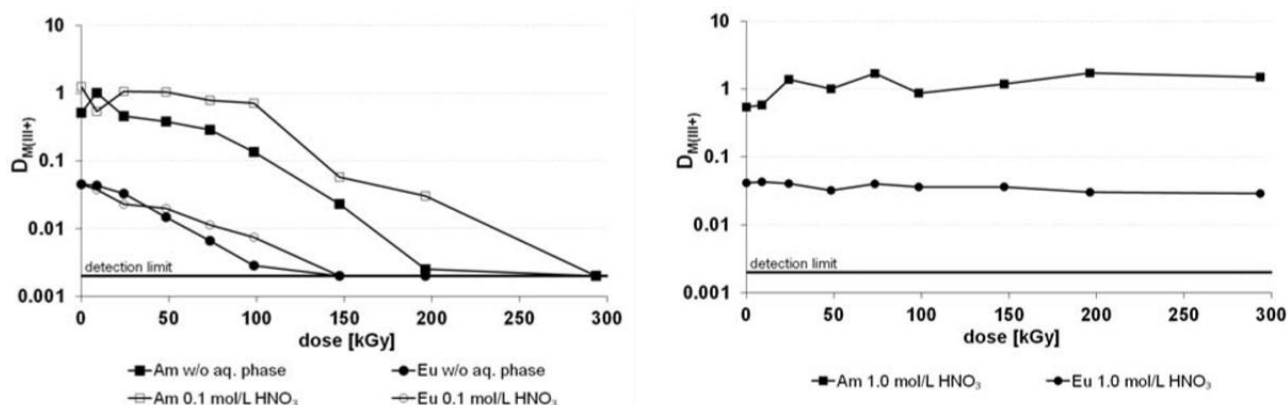
Zvyškové koncentrácie CyMe₄-BTPPhen v ožiarených vzorkách boli stanovené pomocou HPLC a údaje ukazujú kontinuálny pokles koncentrácie s aplikovanou dávkou. Pri rozpúšťadle 2,6-dimetylcyklohexanone sú hodnoty koncentrácie oproti ostatným rozpúšťadlám výrazne vyššie, čo môže byť spôsobené zrejme v dôsledku blokovania oboch miest v α -polohe ku karbonylovej skupine dvomi metylovými skupinami alebo v dôsledku sterického tienenia uhlíka samotnej karbonylovej skupiny.

Vplyv HNO₃ na radiačnú stabilitu CyMe₄-BTBP^[42]

Bola študovaná závislosť hodnôt distribučných koeficientov (pre nuklidy ²⁴¹Am a ¹⁵²Eu) na absorbovanej dávke žiarenia pre 10 mmol/L roztok CyMe₄-BTBP v 1-oktanele buď s alebo bez kontaktovania s vodnou fázou (kyselina dusičná) pri ožarovaní. Použitý zdroj bol ⁶⁰Co, ktorého dávkový príkon činil približne 9,5 kGy/h. Zmeny boli skúmané až do absorbovanej dávky 300 kGy. Výsledky práce sú zobrazené na Obr. 11.

Zistilo sa, že pre ožarovanie organickú fázu bez kontaktu s kyselinou dusičnou hodnoty distribučných koeficientov oboch nuklidov so zvyšujúcou sa absorbovanou dávkou klesajú,

pričom výrazný pokles je zaznamenaný od dávky 75 kGy vyššie. Keď však bola organická fáza v kontakte s vodnou fázou pri ožarovaní, tak sa distribučný koeficient skoro nemenil pri všetkých absorbovaných dávkach (pre 1,0 mol/L HNO₃, pri nižšej koncentrácii HNO₃ distribučný koeficient klesá, ale pomalšie ako vo variante bez kontaktu s vodnou fázou). Zrejme je extrakčný systém „chránený“ kyselinou dusičnou proti gama žiareniu. Zdá sa, že pridaná kyselina dusičná vychytáva radikály vytvorené počas rádiolýzy rozpúšťadla.

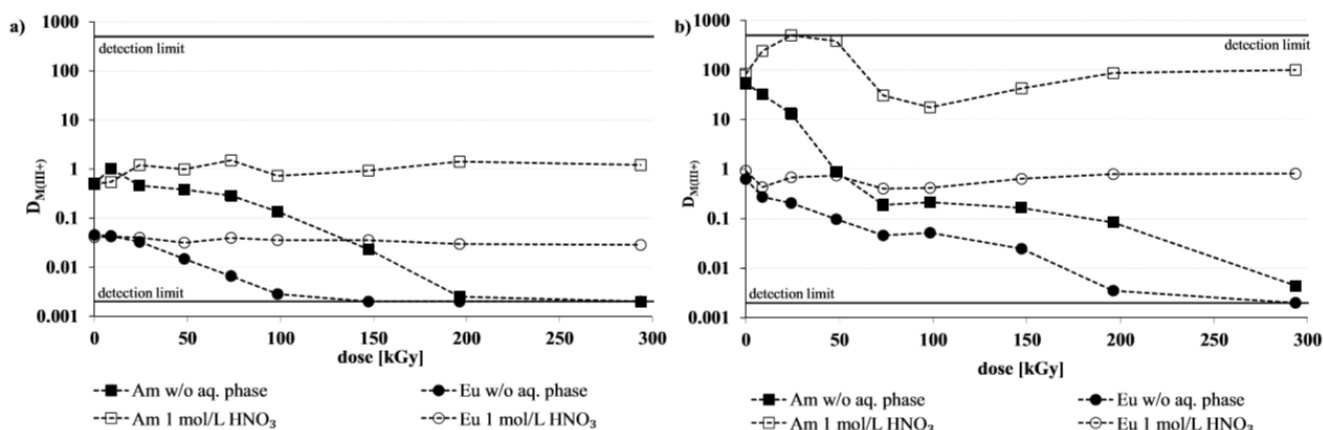


Obr. 11: *Vľavo* – Graf závislosti distribučného koeficientu pre dané nuklidy na absorbovanej dávke, kde plné symboly sú bez kontaktovania s vodnou fázou a prázdne sú v kontakte s 0,1 mol/L HNO₃. *Vpravo* – Graf závislosti distribučného koeficientu pre dané nuklidy na absorbovanej dávke, kde roztok bol kontaktovaný s 1,0 mol/L HNO₃ [42]

Gama rádiolýza CyMe₄-BTBP a CyMe₄-BTPPhen^[43]

Táto práca nadväzuje na predchádzajúci experiment, no však v tomto prípade boli využité dva rôzne ligandy (CyMe₄-BTBP a CyMe₄-BTPPhen). Pripravená organická fáza mala koncentráciu 10 mmol/L jedného alebo druhého ligandu v rozpúšťadle 1-oktanol. Študovanými nuklidmi boli ako v predchádzajúcej práci ²⁴¹Am a ¹⁵²Eu.

Experiment bol tiež spravený jednak s ožiarenou čistou organickou fázou, ale taktiež prípad, kedy organickú fázu bola v kontakte s vodnou fázou pri ožarovaní, ktorú reprezentovala 1,0 mol/L HNO₃. Na ožarovanie bol znovu použitý kobaltový zdroj ⁶⁰Co s dávkovým príkonom približne 9,5 kGy/h.

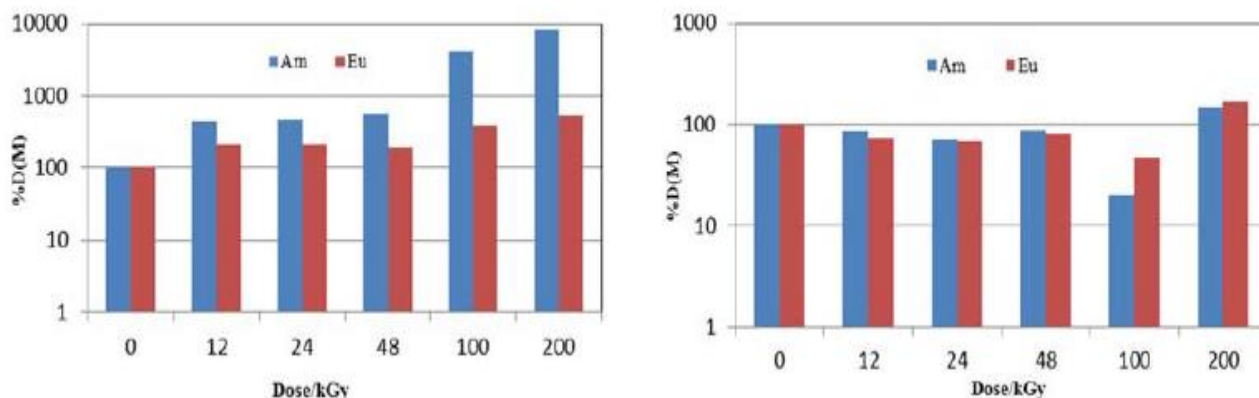


Obr. 12: Grafy závislosti distribučných koeficientov pre Am a Eu na absorbovanej dávke. *Vľavo* je systém s ligandom CyMe₄-BTBP a *vpravo* s CyMe₄-BTPhen. Plné symboly značia čistú organickú fázu a prázdne symboly značia systém kedy organická fáza bola kontaktovaná s vodnou fázou [43]

Výsledky z Obr. 12 ukazujú, že distribučné koeficienty jednotlivých nuklidov s rastúcou absorbovanou dávkou v prípade použitia čistej organickej fázy klesajú aj pre CyMe₄-BTBP aj pre CyMe₄-BTPhen. No však, ak bola organická fáza kontaktovaná s vodnou fázou, tak distribučné koeficienty americia aj európie zostali skoro konštantné, čo indikuje, že kyselina dusičná „chráni“ extrakčný systém pred gama žiarením, ako v predchádzajúcom prípade. Tento jav možno pripísať rádiolytickému nahromadeniu extrakčných zvyškov, ktoré sú so zvyšujúcou sa absorbovanou dávkou náchylné k rádiolýze. Taktiež z výsledkov hmotnostnej spektrometrie vidieť, že so zvyšujúcou sa absorbovanou dávkou rastie množstvo vzniknutých aduktov z rozpúšťadla.

Vplyv radiácie na extrakčné vlastnosti CyMe₄-BTBP a CyMe₄-BTPhen v rozpúšťadle FS-13^[44]

Boli študované vlastnosti ligandov CyMe₄-BTBP a CyMe₄-BTPhen rozpustených vo fluórovanom rozpúšťadle FS-13 o koncentrácii 5 mmol/L. Roztok bol ožiarený pomocou impulzného lineárneho urýchľovača elektrónov LINAC 4-1200, kde energia elektrónu činila 4,5 MeV. Absorbované dávky boli 12-24-48-100-200 kGy.



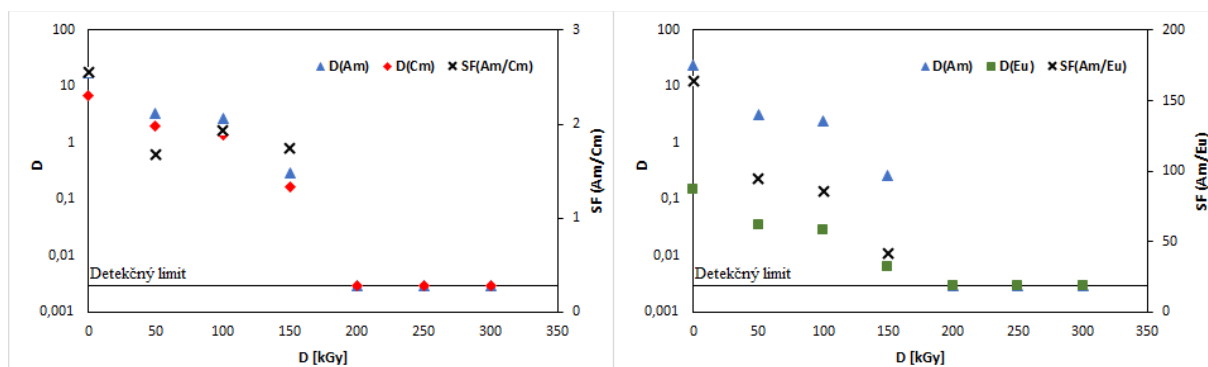
Obr. 13: Grafy závislosti percenta distribučních koeficientů jednotlivých nuklidů (Am a Eu) pre 5 mmol/L CyMe₄-BTPPhen – **vl'avo** a CyMe₄-BTBP – **vpravo** v rozpúšťadle FS-13 na absorbovanej dávke [44]

Bolo zistené, že s rastúcou absorbovanou dávkou rastie aj distribučný koeficient (viď Obr. 13) jednak amerícia (²⁴¹Am) a taktiež aj európie (¹⁵²Eu) pre oba použité ligandy. Koncentrácia molekuly CyMe₄-BTBP aj CyMe₄-BTPPhen, ako aj v ostatných systémoch, klesá s rastúcou absorbovanou dávkou. No však v porovnaní s rozpúšťadlom cyklohexanonového typu [41] systém s rozpúšťadlom FS-13 je menej náchylný na degradáciu. Pri dávke 48 kGy zostáva z originálnej molekuly CyMe₄-BTBP o niečo menej ako 75 % a z molekuly CyMe₄-BTPPhen okolo 90 %. Zjavne produkty degradácie extrakčnej molekuly CyMe₄-BTPPhen, ktoré vznikajú počas ožarovania v rozpúšťadle FS-13 vykazujú veľmi zaujímavé extrakčné vlastnosti. Nielenže sú účinnejšie extraktanty pre rádionuklidy Am(III) a Eu(III), ale tiež majú schopnosť selektívne oddeliť Am od Eu.

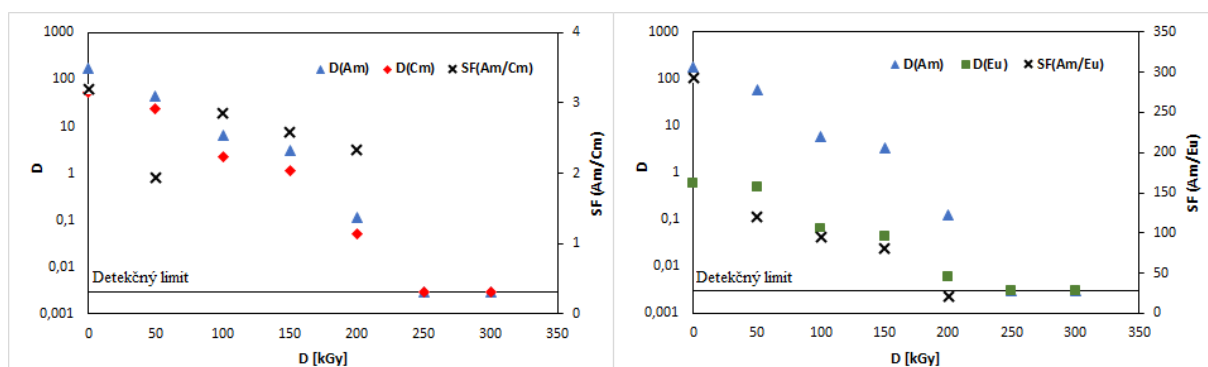
Radiačná stabilita fluórovaného rozpúšťadla BK-1^[45]

Táto práca bola súčasťou mojej výskumnej úlohy. Bola skúmaná radiačná stabilita nového perspektívneho fluórovaného rozpúšťadla BK-1 Bis(2,2,3,3-tetrafluórprop-1-yl)ester kyseliny uhličitej s extrakčnými molekulami CyMe₄-BTBP a CyMe₄-BTPPhen (koncentrácia roztokov 1 mmol/L). Ožarované systémy jednak reprezentovala samotná organická fáza, ale taktiež organická fáza v kontakte s vodnou fázou (1 mol/L kyselina dusičná). Na ožarovanie bol použitý ⁶⁰Co zdroj, pričom najvyššia absorbovaná dávka bola 300 kGy.

Po ožiarení boli jednotlivé organické fázy kontaktované s čerstvou vodnou fázou s prídavkom trojmocných kovov ^{152}Eu , ^{244}Cm a ^{241}Am .



Obr. 14: Grafy závislosti distribučných koeficientov a separačných faktorov na absorbovanej dávke žiarenia pre jednotlivé nuklidy pre extrakčnú molekulu $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$



Obr. 15: Grafy závislosti distribučných koeficientov a separačných faktorov na absorbovanej dávke žiarenia pre jednotlivé nuklidy pre extrakčnú molekulu $\text{CyMe}_4\text{-BTPhen}$

Výsledky z grafov na Obr. 14 a Obr. 15 ukazujú, že skúšané rozpúšťadlo nie je voči žiareniu odolné ani keď je v kontakte s vodnou fázou pri ožarovaní, ako to bolo v predchádzajúcich prípadoch s inými rozpúšťadlami.

Zhrnutie jednotlivých systémov

V kapitole literárna rešerš bolo popísaných šesť systémov o radiačnej stabilite $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ alebo $\text{CyMe}_4\text{-BTPhen}$ v rôznych rozpúšťadlách..

Jednotlivé skúmané systémy boli ožarované rôznymi zdrojmi žiarenia. V popísaných systémoch boli využité dva ožarovače. Jednak to bol impulzný lineárny urýchľovač elektrónov LINAC 4-1200 s energiou elektrónov 4,5 MeV a potom to bolo ožarovanie gamou, kde ako ožarovací zdroj slúžil kobaltový zdroj ^{60}Co .

Skúmanie radiačnej stability každý skúšal po svojom, a preto jednotlivé absorbované dávky v uvedených systémoch sú rôzne. Boli skúmané vlastnosti už pri nízkych dávkach, cca do 15 kGy, no taktiež boli skúšané vyššie dávky, až stovky kGy. Najvyššia skúmaná hodnota v daných systémoch dosahovala až 300 kGy.

V troch systémoch bolo dokázané, že s rastúcou absorbovanou dávkou klesajú distribučné koeficienty pre jednotlivé nuklidy a v ďalších dvoch systémoch bolo vyskúmané, že s rastúcou absorbovanou dávkou taktiež rastie, alebo sa nemení veľkosť distribučných koeficientov.

8 Experimentálna časť

8.1 Chemikálie

- **Kyselina dusičná** – HNO_3 o koncentrácii 65 %, Lach-Ner
- **CyMe₄-BTBP** – Technocomm Ltd. čistota > 98 %
- **CyMe₄-BTPPhen** – syntetizovaná a charakterizovaná na Univerzite v Readingu, v skupine profesora Lawrence Harwooda
- **Amerícium** – $^{241}\text{Am}(\text{III})$ – Zásobný roztok ^{241}Am bol pripravený rozpustením oxidu (Isotope Products Cesio s.r.o. Praha) v 2 ml 5 mol/L HNO_3 a pracovné roztoky zmiešaním 20 μl zásobného roztoku s 1 ml destilovanej vody
- **Curium** – $^{244}\text{Cm}(\text{III})$ – Zásobný roztok ^{244}Cm bol pripravený rozpustením dusičnanu (TENEX Rusko) v 2 ml 0,01 mol/L HNO_3 a pracovné roztoky zmiešaním 20 μl zásobného roztoku s 1 ml 0,001 mol/L HNO_3
- **Európium** – $^{152}\text{Eu}(\text{III})$ – Zásobný roztok ^{152}Eu bol pripravený rozpustením komerčného prípravku chloridu europitého (REu-2, Polatom) v 2 ml 0,001 mol/L HNO_3 a pracovné roztoky zmiešaním 5 μl zásobného roztoku s 2,5 ml 0,001 mol/L HNO_3
- **FS-13** – Marshallton Research Labs Inc
- **TBP** – Sigma Aldrich, čistota $\geq 99\%$
- **Oktan-1-ol** – Sigma Aldrich, čistota $\geq 99\%$

8.2 Prístroje a zariadenia

- **Analytické váhy**, ANSELMA®-Industrie Scientech SA210D
- **Automatické pipety**, Eppendorf
- **Centrifúga**, Hettich, EBA 20
- **Ultrazvuková kúpeľ**, D 78224 singen HTV
- **Trepačka**, Heidolph, Multi Reax Shaker
- **Trepačka**, GFL 3005
- **Gama spektrometer**, EG&G Ortec s PGT HPGe detektorom
- **Alfa spektrometer**, AlphaPRO, amber-8, Baltic Scientific Instruments
- **Lineárny urýchľovač**, TESLA V.T. MIKROEL, s.r.o., LINAC 4-1200, zdroj elektrónov so strednou energiou 3,5 MeV

8.3 Metodológia

Pri skúmaní extrakčných vlastností zvoleného systému v tejto diplomovej práci bola použitá kvapalinová extrakcia, kedy sú v kontakte dve nemiesiteľné kvapalné fáze (vodná a organická).

Reprodukcia CHALMEX procesu

Samotný CHALMEX proces pozostáva z dvoch nemiesiteľných fáz. Prvá, vodná fáza pozostáva zo 4 M kyseliny dusičnej so stopovým množstvom rádionuklidov – amerícia, curia a euróbia. Druhá, organická fáza je reprezentovaná 10 mmol/l roztokom zloženým z extrakčnej molekuly CyMe₄-BTBP, 70 % FS-13 a 30 % TBP (objemové %). [20]

Pred samotným započatím skúmania niektorých vlastností CHALMEX procesu, bolo potrebné ho najprv zreprodukovat', za daných podmienok, z ktorej sa vychádza. Ide o extrakciu Am, Eu a Cm, z vodnej fázy do organickej fázy. Po zmiešaní fáz v pomere 1:1 bol vzniknutý roztok trepaný pri 1500 RPM po dobu jednej hodiny pri laboratórnej teplote (~ 22 °C). Po dotrepaní boli jednotlivé fázy odseparované, pripravené na meranie a zmerané pomocou alfa a gama spektrometru.

Kinetika extrakcie pri 1500 RPM

Po zreprodukovaní experimentu nasledovalo skúmanie kinetiky systému pri laboratórnej teplote pri 1500 RPM. Na toto trepanie bolo použité trepacie zariadenie *Multi Reax Shaker* s vibračným pohybom. Bolo použité rovnaké zloženie vodnej a organickej fázy ako pri predchádzajúcom experimente, a taktiež trepanie prebiehalo v pomere 1:1 (objemy fáz 1ml : 1ml). Teplota laboratória sa pohybovala okolo ~ 22 °C. Pre zistenie ustálenia rovnováhy bol systém trepaný pri siedmych rôznych časových intervaloch.

Termostatovaná kinetika extrakcie pri 250 RPM

Ďalšou časťou bolo skúmanie kinetiky extrakcie, pri menších otáčkach, pri 250 RPM. V tomto prípade bolo použité trepacie zariadenie *GFL 3005* s krúživým pohybom. Experiment prebiehal pri teplote 25 °C, pričom zloženie systému bolo rovnaké, ako pri skúmaní kinetiky pri 1500 RPM. Teplota 25 °C sa dosiahla pomocou termostatovania ampuliek so skúmanou vzorkou.

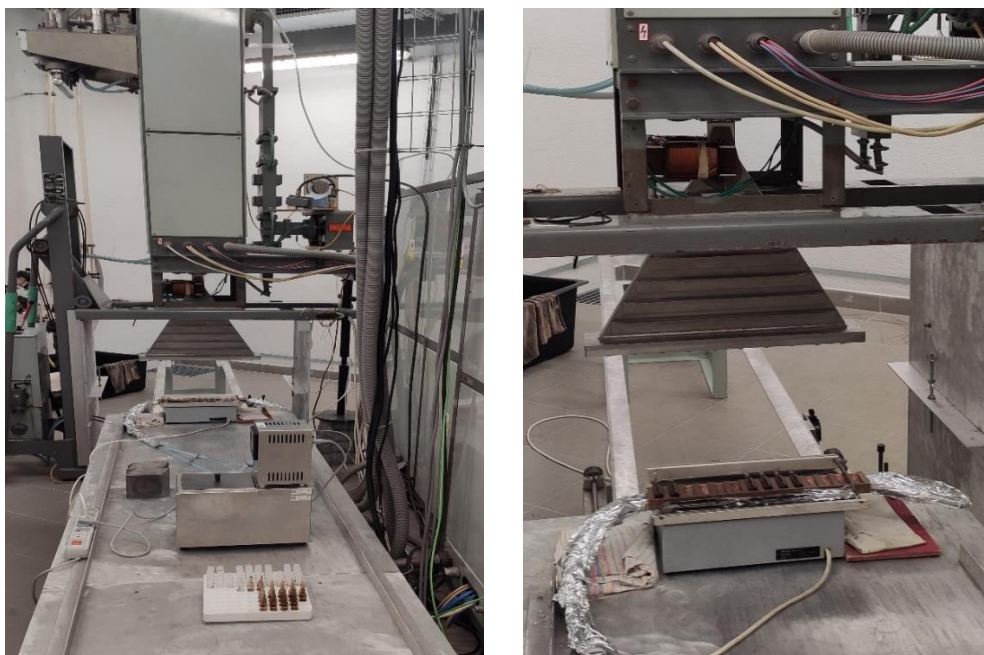
Termodynamika extrakčného systému

Nasledujúcim experimentom bolo skúmanie termodynamiky CHALMEX procesu. Systém bol trepaný pri 250 RPM, z dôvodu umiestnenia termostatu na trepúce zariadenie, pri štyroch rôznych teplotách (15, 25, 35 a 45 °C). Extrakčný systém bol rovnaký (organická a vodná fáza) ako pri kinetike a trepalo sa znovu v pomere 1:1 (1ml :1ml). Doba trepania (kedy sa ustanoví rovnováha) bola dve hodiny, čo bolo zistené v predchádzajúcom skúmaní.

Ožarovanie urýchlenými elektrónmi

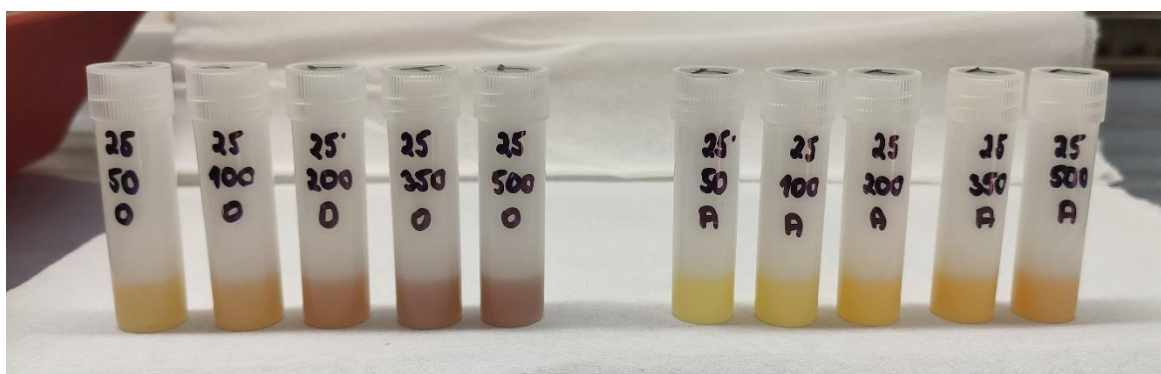
Pre priblíženie sa skutočnosti behom prepracovania ožiareného jadrového paliva, bol skúmaný systém ožiarený pomocou urýchlených elektrónov. Stredná energia urýchlených elektrónov bola 3,5 MeV. Počas celého ožarovania boli vzorky termostatované pre udržanie požadovanej teploty a zároveň boli celú dobu trepané. Pre zaujímavosť je na Obr. 16 zobrazená aparátúra použitá pri ožarovaní.

Boli pripravené vzorky z CHAMLEX procesu – jednak samotná organická fáza a taktiež organická fáza v kontakte s 4 M kyselinou dusičnou v objemovom pomere 1:1 (1,3ml : 1,3ml). Vzorky boli zatavené do malých sklenených ampuliek a ožarované pri štyroch rôznych teplotách, rovnakých ako pri skúmaní termodynamiky, a to 15, 25, 35 a 45 °C, piatimi rôznymi dávkami (50, 100, 200, 350 a 500 kGy).



Obr. 16: *Urýchľovač elektrónov so vzorkami umiestnenými na trepačke a termostatom na udržanie požadovanej teploty*

Na skúmanie extrakcie bolo odobratých 0,8 ml z každej organickej fázy. Na Obr. 17 vidieť odobrané vzorky organických fáz pri teplote ožarovania 25 °C. Z obrázku je vidieť očividnú zmenu farby roztoku (pôvodný, neožiarený roztok mal farbu sýte žltú) po ožiarení. S rastúcou absorbovanou dávkou roztok tmavne, a zároveň roztok pre systém, kedy bola ožarovaná samotná organická fáza je tmavší než roztok systému, kedy sa ožarovala organická fáza v kontakte s vodnou fázou.



Obr. 17: *Vzorky ožarované pri teplote 25°C. **Vľavo** – ožarovaná samotná organická fáza CHALMEX procesu. **Vpravo** – ožarovaná organická fáza v kontakte so 4M kyselinou dusičnou*

Ďalšie vzorky pozostávali z organickej fázy z CHALMEX procesu, pričom boli v kontakte buď s 8 M alebo 2 M kyselinou dusičnou. Tieto vzorky tiež boli zatavené do sklenených ampuliek a všetky boli ožarované pri teplote 25 °C, rovnakými dávkami ako v predchádzajúcom prípade. V oboch prípadoch bolo odobratých 0,3 ml len organickej fázy pre skúmanie pomocou HPLC-ESI-MS na Ústave anorganickej chémie AV (ÚACH AV) v Řeži. Na samotné skúmanie extrakcie po ožiarení bolo odobratých 0,8 ml z každej organickej fázy, ku ktorej bolo pridané ekvivalentné množstvo čerstvej vodnej fázy s obsahom trojmocného amerícia a európie.

V rámci spolupráce s ÚACH AV v Řeži boli zvlášť pripravené ďalšie dve vzorky s rozdielnym zložením organickej fázy. Prvá vzorka - organická fáza, skúmaný roztok mal koncentráciu 20 mM CyMe₄-BTBP v 30% TBP a 70% FS-13 a druhá vzorka – organická fáza bola 10 mM roztok CyMe₄-BTBP v FS-13. Bolo celkovo pripravených 25 ml z každej vzorky a tie boli spolu so 4 M kyselinou dusičnou v ekvivalentnom pomere zatavené do sklenených ampuliek. Oba systémy sa ožarovali pri laboratórnej teplote, pričom 20 mM systém obdržal dávku 1200 kGy a 10 mM systém 700 kGy. Pri otvárani niektoré ampulky boli veľmi degradované, sklo puklo a časť roztoku vytiekla. Na extrakciu bolo použitých 0,6 ml ožiarenej organickej fázy a zostatok bol poslaný do anorganického ústavu. Pre porovnanie bolo taktiež skúmané chovanie neožiarených vzoriek týchto dvoch systémov, kde na trepanie bolo použitý 1 ml.

Meranie pomocou gama spektrometru

Vzorky boli odoberané do malej plastovej ampulky. Odoberalo sa dvakrát množstvo 0,1 – 0,2 ml podľa trepaného objemu. Vždy sa odobrala vodná a aj organická fáza. Po odseparovaní boli steny ampuliek zmyté splachovacím roztokom. Pre vodnú fázu to bol 1 ml destilovanej vody a pre organickú fázu 1 ml oktan-1-olu. Takto pripravené vzorky boli následne merané na gama spektrometre. Po zmeraní boli vyhodnotené píky v oblasti 59,5 keV pre amerícium a 121,8 keV pre európieum.

Meranie pomocou alfa spektrometru

Na meranie bolo vždy odobratých dvakrát 10 μl z každej fázy na oceľový pliešok. Pred samotným meraním bolo potrebné roztok z mištičky nechať odpariť a následne vyžíhať nad kahanom do červena, pre úplné odparenie vodnej fázy a organických zvyškov. Po vyžíhaní bolo možné vzorky zmerať pomocou alfa spektrometru.

Vyjadrenie nameraných výsledkov

Z nameraných hodnôt počtov impulzov z alfa a gama spektrometru boli potom dopočítané distribučné koeficienty (D) pre jednotlivé rádionuklidy, a ich separačné faktory (SF), podľa vzťahov (8), resp. (9)

$$D(M) = \frac{c_{M,\text{org}}}{c_{M,\text{aq}}} \cong \frac{I_{\text{org}}}{I_{\text{aq}}} \quad (8)$$

Kde $c_{M,\text{aq}}$, resp. $c_{M,\text{org}}$ je koncentrácia látky M vo vodnej, resp. organickej fázy a I_{org} , resp. I_{aq} je počet impulzov v organickej, resp. vo vodnej fázy.

$$SF = \frac{D(M_1)}{D(M_2)} \quad (9)$$

kde $D(M_1)$ a $D(M_2)$ sú distribučné koeficienty dvoch rôznych kovov.

Pre popis, akej účinnosti bolo dosiahnuté pri vzájomnej extrakcii separovaných látok sa používa veličina percento extrakcie (%E), ktorá je vyjadrená pomocou vzťahu (1).

9 Výsledky a diskusia

Pomocou gama a alfa spektrometru boli namerané počty impulzov amerícia a európie pre jednotlivé merania, ktoré boli následne spracované a vyhodnotené.

9.1 Reprodukcia CHALMEX procesu

Pred samotným započatím skúmania niektorých vlastností CHALMEX procesu, bolo potrebné ho najprv zreprodukovať.

Získané hodnoty distribučných koeficientov amerícia a európie sú uvedené v Tab. 1 **Vľavo**. Pre porovnanie sú uvedené v Tab. 1 **Vpravo** hodnoty z článku [43].

Tab. 1: *Distribučné koeficienty a separačné faktory trojmocných rádionuklidov Am, Eu a Cm pre proces CHALMEX. Vľavo – hodnoty z experimentu pri diplomovej práci, Vpravo – hodnoty z článku [43] pre porovnanie*

D(Am)	22,4	+/-	1,7
D(Eu)	0,272	+/-	0,009
D(Cm)	5,4	+/-	1,0
SF(Am/Eu)	82	+/-	7
SF(Am/Cm)	1,7	+/-	0,4

D(Am)	29,0	+/-	0,3
D(Eu)	0,300	+/-	0,004
D(Cm):	17,0	+/-	0,6
SF(Am/Eu)	84	+/-	4
SF(Am/Cm)	1,5	+/-	0,2

Zo získaných výsledkov vidieť, že hodnoty môjho experimentu pre amerícium sa od hodnôt z [43] líšia o približne 23 %, pre európie je to približne 9 % a pre curium až o 68 %. Tieto odchýlky mohli byť spôsobené inou šaržou použitých chemikálií, či teplotou behom experimentu. Navzdory tomu boli dosiahnuté zhodné separačné faktory v rámci experimentálnej chyby.

9.2 Kinetika extrakcie pri 1500 RPM

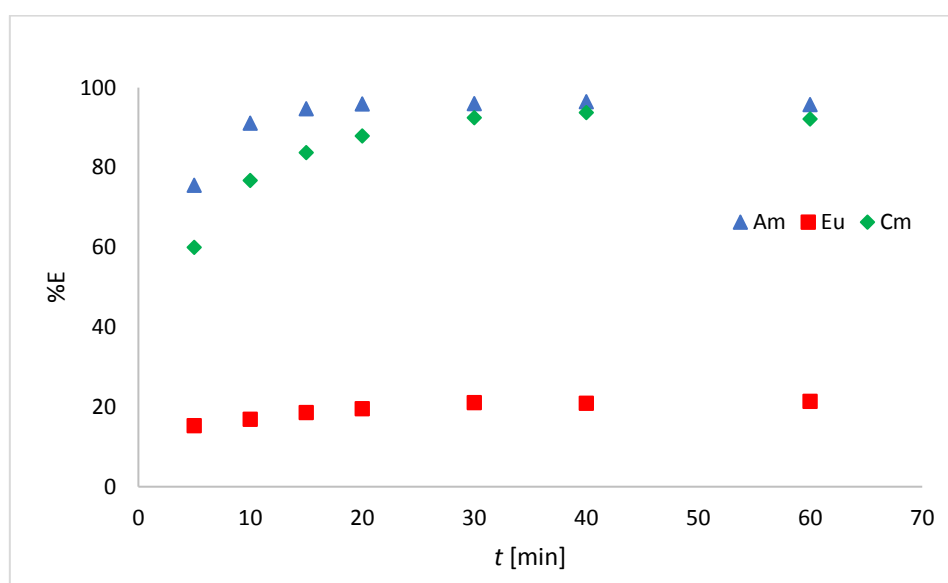
Po zreprodukovaní CHALMEX procesu, bola pre tento proces skúmaná kinetika extrakcie pri 1500 RPM, pri laboratórnej teplote.

Zo získaných výsledkov merania bolo dopočítané percento extrakcie (%E) pre skúmané trojmocné rádionuklidy. Tieto hodnoty aj s danými odchýlkami sú uvedené v Tab. 2.

Tab. 2: Hodnoty percenta extrakcie aj s odchýlkami pre dané trojmočné rádionuklidy pre proces CHALEMEX. Systém trepaný pri 1500 RPM rôzne doby

t [min]	%E (Am)	+/-	%E (Eu)	+/-	%E (Cm)	+/-
5	75,5	0,7	15,3	0,6	59,9	2,3
10	91,1	0,5	16,9	0,6	76,7	1,9
15	94,7	0,4	18,5	0,6	83,7	1,7
20	95,9	0,4	19,5	0,6	87,9	1,5
30	96,0	0,3	21,0	0,7	92,4	1,2
40	96,4	0,3	20,9	0,7	93,7	1,1
60	95,7	0,3	21,4	0,6	92,1	1,5

Následne z hodnôt z Tab. 2 bol zostrojený graf závislosti percenta extrakcie na dobe trepania pre dané nuklidy, ktorý sú zobrazené na Obr. 18. Zo získaných hodnôt vidieť, že rovnováha systému sa pre amerícium ustanovuje už pri 20 minútach trepania, a pre európium a curium je táto doba 30 minút. Doby ustanovenia rovnováh sú približne zrovnateľné, ale hodnoty %E sa od seba líšia. Pre amerícium dosahuje percento extrakcie hodnotu 96 % v rovnováhe, pre curium približne 92 % a pre európium približne 21 %.



Obr. 18: Graf závislosti percenta extrakcie na dobe trepania pri 1500 RPM pre trojmočné rádionuklidy, trepanie pri laboratórnej teplote. Zloženie fáz z CHALMEX proces

V zrovnaní tejto kinetiky s kinetikou, ktorá bola spravená na Chalmers univerzite, vyplýva, že doba ustanovenia rovnováhy pre amerícium aj európium je taká istá, teda 20 minút.

[46] Avšak v našom prípade je doba pre európium o 10 minút dlhšia, čo mohlo byť spôsobené inou šaržou použitých chemikálii, či teplotou behom experimentu.

V porovnaní so systémom, ktorý som skúmala pri bakalárskej práci [27] (organická fáza – CyMe₄-BTBP rozpustené v BK-1, vodná fáza – 1 M kyselina dusičná) bolo zistené, že rovnováha sa dosiahla o niečo neskôr ako pri CHALMEX procese. Pre amerícium sa ustanovila pri 45 minútach a taktiež dosahovala percento extrakcie 96 %. No však pre európium, aj keď sa rovnováha ustanovila tiež pri 30 minútach, tak percento extrakcie nepresahovalo 10 %. Pre curium rovnováha bola ustanovená po hodine trepania, pričom percento extrakcie sa pohybovalo v okolí 90 %.

9.3 Termostatovaná kinetika extrakcie pri 250 RPM

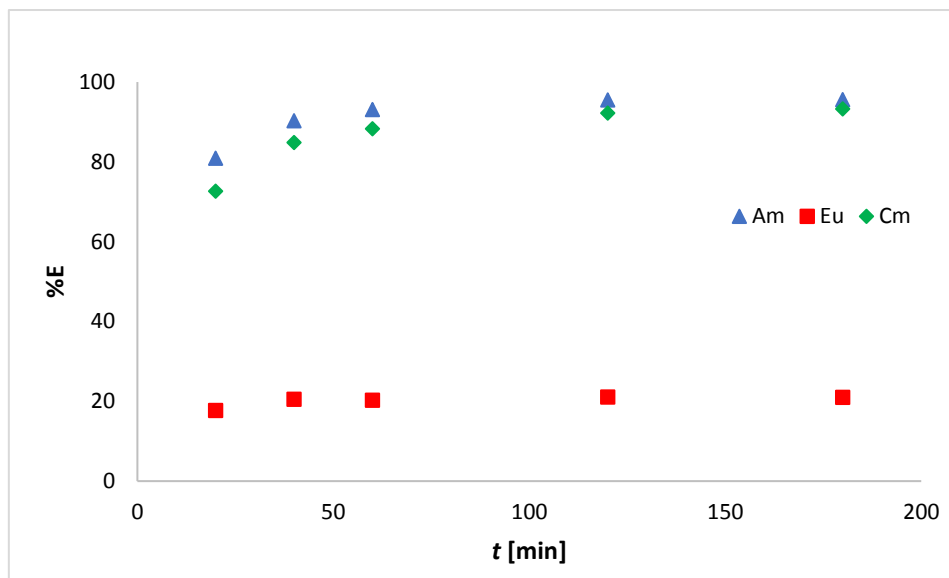
Keďže sa chcela v systéme skúmať termodynamika, tak bolo potrebné zistiť kinetiku extrakcie systému pri nižších otáčkach. Je to z dôvodu, že na rýchlejšie trepacie zariadenie nie je možné umiestniť termostatovací blok.

Dopočítané hodnoty percenta extrakcie pre skúmané trojmocné rádionuklidy sú uvedené v Tab. 3 a vyobrazené na grafe na Obr. 19.

Tab. 3: Hodnoty percenta extrakcie aj s odchýlkami pre dané trojmocné rádionuklidy pri 250 RPM rôzne doby, pri teplote 25°C pre CHALMEX systém

t [min]	%E (Am)	+/-	%E (Eu)	+/-	%E (Cm)	+/-
20	81,0	0,7	17,7	0,6	72,7	1,8
40	90,3	0,5	20,6	0,7	84,8	1,6
60	93,1	0,5	20,3	0,7	88,3	1,5
120	95,5	0,4	21,1	0,7	92,2	1,2
180	95,6	0,4	21,0	0,7	93,3	1,1

Zo získaných hodnôt vidieť, že rovnováha sa pre každý rádionuklid ustanovuje v inej dobe. Pre amerícium je to približne po hodine kontaktovania fáz, pre európium po 40 minútach a pre curium po približne dvoch hodinách. V rovnováhe všetky nuklidy dosahujú rovnaké %E ako pri trepaní pri vyšších otáčkach. Môže to byť spôsobené tým že pri nižších otáčkach je použitý na trepanie krúživý pohyb a pri vyšších vibračný.



Obr. 19: Graf závislosti percenta extrakcie na dobe trepania pri 250 RPM pre trojzložkové rádionuklidy, trepanie pri teplote 25°C, pre CHALMEX proces

Ďalej boli dopočítané hodnoty celkového koeficientu prenosu hmoty, k , a $WSOS/DF$ pre rôzne kinetické modely [36] pre rádionuklidy Am a Eu. Podrobný spôsob výpočtu je uvedený v publikácii [36]. Tieto kinetické modely boli aplikované na dva systémy – prvý, robený pri laboratórnej teplote, ktorá mala priemerne 22 °C a pri 1500 RPM a druhý, temperovaný na 25 °C pri 250 RPM. Tieto hodnoty sú zobrazené v Tab. 4.

Tab. 4: Hodnoty celkových koeficientov prenosu hmoty, k , a $WSOS/DF$ aplikované na rôzne kinetické modely pre Am a Eu, pre CHALMEX proces pri dvoch rôznych teplotách a otáčkach trepania

Model	22 °C - Am		25 °C - Am		22 °C - Eu		25 °C - Eu	
	k [1/min]	WSOS/DF	k [1/min]	WSOS/DF	k [1/min]	WSOS/DF	k [1/min]	WSOS/DF
DM	1,18E-02	0,187	3,25E-03	2,61	8,46E-02	0,0362	2,27E-02	0,0641
FD	2,69E-01	0,188	5,92E-02	10,4	1,98E-02	0,0796	6,58E-03	0,0772
ID	6,54E-02	13	1,00E-02	11,6	5,20E-03	0,0128	1,55E-03	0,0179
CR	4,66E-01	38,8	8,19E-02	0,834	3,26E-02	0,0187	1,07E-02	0,579
GD	2,16E-03	7,04	4,31E-04	2,63	2,15E-02	0,0178	6,99E-03	0,0418
RLD	2,84E-03	13	4,57E-04	11,6	1,63E-02	0,00541	6,32E-03	0,0266

Ako najlepší z testovaných modelov sa pre extrakciu Am ukázal dvojfilmový model DM. U tohto modelu je medzifázová difúzia považovaná za najpomalší krok, ktorý určuje rýchlosť reakcie. Aj s ohľadom na doterajšie výsledky hodnotenia kinetik extrakcie prebiehajúcich v tomto type systému je model DM najvhodnejším.

Hodnoty WSOS/DF pre extrakciu Eu sú veľmi malé. To môže byť spôsobené malými hodnotami stupňa extrakcie, preto znalosť najvhodnejšieho typu modelu, ktorý napovedá aj niečo o riadiacom deji, nie je v prípade Eu významná.

Vplyv rýchlosti trepania na rovnovážne hodnoty distribučných koeficientov je malý, resp. nulový, pretože ide o rovnováhu, ktorá by teoreticky mohla byť ovplyvnená teplotou, no však tu vplyv teploty je ťažko uvažovať, pretože ide o rozdiel cca 3 °C.

Celkový koeficient prenosu hmoty je pre DM model približne 3,7 krát väčší pre rýchlejšie trepanie než pre pomalšie. Priemerne sú tieto hodnoty pre všetky modely pre rýchlejšie trepanie vyššie u amerícia asi 5 krát a u európie asi 3 krát.

Vplyv RPM na kinetiku v sledovanom rozmedzí (1500 vs. 250) je evidentný. Zvyšovaním RPM sa zväčšuje medzifaciálna plocha a taktiež úplne jednoznačne rastie stupeň dispergácie (rovnomé rozptýlenie pevnej alebo kvapalnej látky najmä v kvapalnom prostredí), avšak, pretože prebieha súbežne aj koalescencia (redispergácia – spájanie disperzných častíc do väčších celkov) a nová dispergácia, resp. redispergácia, a s tým spojená obnova povrchu dispergovanej fázy, rastie aj rýchlosť extrakcie. Vyššie RPM ďalej znižujú hrúbku povrchového filmu a tým zvyšujú aj rýchlosť extrakcie.

Konkrétne hodnoty celkových koeficientov prenosu hmoty sú $k_{Am1} = 0,0118 \text{ min}^{-1}$ (22 °C, 1500 RPM), $k_{Am2} = 0,00325 \text{ min}^{-1}$ (25 °C, 250 RPM), $k_{Eu1} = 0,0846 \text{ min}^{-1}$ (22 °C, 1500 RPM), $k_{Eu2} = 0,0227 \text{ min}^{-1}$ (25 °C, 250 RPM). Pre podobný systém zatiaľ obdobné rýchlostné konštanty neboli publikované, preto nemôžu byť ich hodnoty porovnané s literatúrou.

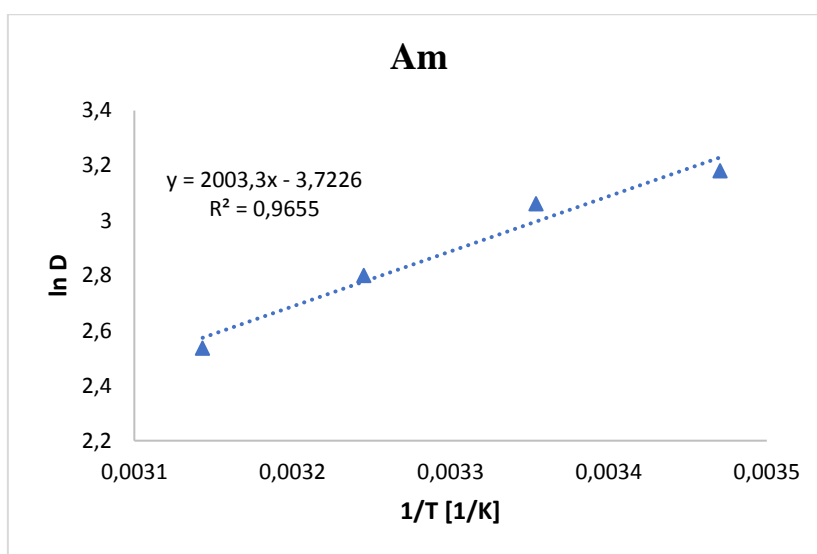
9.4 Termodynamika extrakčného systému

V Tab. 5 sú uvedené získané distribučné koeficienty pre amerícium a európie. Následne jednotlivé distribučné koeficienty boli zlogaritmované a ich hodnoty boli vynesené do grafov, pričom $\ln D$ bolo na osi y a osu x reprezentovala prevrátená hodnota termodynamickkej teploty

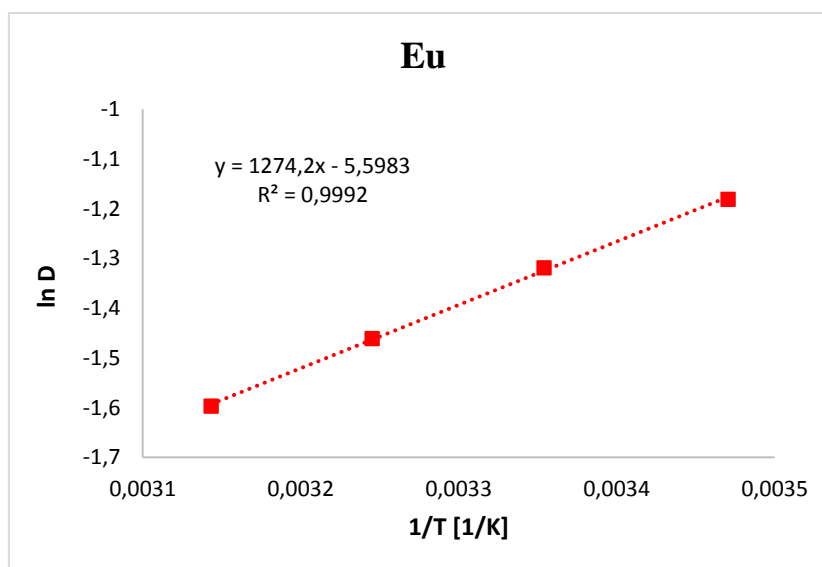
v jednotkách kelvin. Takýto graf pre amerícium je vyobrazený na Obr. 20, pre európium na Obr. 21.

Tab. 5: Distribučné koeficienty skúmaných trojmocných kovov pri rýchlosti trepania 250 RPM pri rôznych teplotách systému pre CHALMEX proces

$T [^{\circ}\text{C}]$	$D(\text{Am})$	+/-	$D(\text{Eu})$	+/-
15	24,1	3,2	0,31	0,02
25	21,4	2,1	0,27	0,01
35	16,5	1,7	0,23	0,01
45	12,6	1,1	0,20	0,01



Obr. 20: Graf závislosti logaritmu distribučného koeficientu pre amerícium na prevrátenej hodnote teploty v Kelvinoch pre skúmaný CHALMEX proces



Obr. 21: Graf závislosti logaritmu distribučného koeficientu pre európium na prevrátenej hodnote teploty v Kelvinoch pre skúmaný CHALMEX proces

Následne grafy boli preložené lineárnou funkciou a boli zistené ich predpisy, jednotlivé koeficienty. Táto funkcia má rovnicu spoľahlivosti R^2 pre oba nuklidy skoro rovnú jednej, čím vidieť efektívne preloženie získaných dát. Z takto získaných koeficientov bola dopočítaná zmena voľnej entalpie a entropie pre trojmocné rádionuklidy z rovnice (7). Vypočítané hodnoty sú uvedené v Tab. 6.

Tab. 6: Hodnoty zmeny voľnej entalpie ΔH a entropie ΔS pre skúmané trojmocné rádionuklidy pre CHALMEX proces

	ΔH [kJ/mol]			ΔS [J/mol·K]		
		+/-			+/-	
Am	-16,7		2,2	-30,9		7,4
Eu	-10,6		0,2	-46,5		0,7

Pri zrovnaní je treba dbať na fakt, že použitý TBP je rozpúšťadlo a zároveň extrakčné činidlo v porovnaní s nižšie uvedenými rozpúšťadlami (viď Tab. 7.)

Tab. 7: Hodnoty zmeny entalpie a zmeny entropie dávnejšie skúmaných systémov s rôznymi extrakčnými molekulami a rozpúšťadlami

	ΔH [kJ/mol]			ΔS [J/mol·K]		
		+/-			+/-	
CyMe ₄ -BTBP v cyklohexanone [39]						
Am	-21		1,8	29		6,0
CyMe ₄ -BTBP v hexanole [39]						
Am	-19		1,1	37		3,6
CyMe ₄ -BTBP v nitrobenzéne [39]						
Am	-44		6,2	-23		21
Eu	-26,2		3,8	0,60		13
CyMe ₄ -BTPPhen v acetonitrile [47]						
Eu	-113		6	-224		23
CyMe ₄ -BTPPhen v cyklohexanone [37]						
Am	-25,4		2	-57		7
Cm	-23,3		4,7	-56		15
Eu	-7,7		2,6	-41		8

Hodnota ΔH pre amerícium je v porovnaní s ostatnými rozpúšťadlami najvyššia a jej hodnota je -16,7 kJ/mol, pričom pri použití rozpúšťadla niktrobenzén v spojení s CyMe₄-BTBP hodnota dosahuje -44 kJ/mol. Pre európium je v našom skúmanom systéme hodnota ΔH ako

v prípade amerícia najvyššia, $-10,6$ kJ/mol, pričom pri acetonitrile s molekulou CyMe₄-BTPPhen je táto hodnota až -113 kJ/mol.

Pre zmenu voľnej entropie ΔS pre amerícium, náš systém dosahuje zápornej hodnoty $-30,9$ J/K·mol. Zápornej hodnoty je tiež dosiahnuté pri cyklohexanone s CyMe₄-BTPPhen a nitrobenzéne s molekulou CyMe₄-BTBP, naopak kladných hodnôt pre ΔS bolo dosiahnutých pre molekulu CyMe₄-BTBP v cyklohexanone a hexanole. Výsledky pre európium sú v našom systéme záporné, ako aj v prípade molekuly CyMe₄-BTPPhen v cyklohexanone a acetonitrile, pričom pre CyMe₄-BTBP v nitrobenzéne, je hodnota ΔS je kladná, a to tesne nad nulou, s hodnotou $0,60$ J/K·mol.

Tieto zmeny môžu byť spôsobené tým, že TBP slúži ako rozpúšťadlo a zároveň extrakčné činidlo. Taktiež to mohlo byť v dôsledku použitia iných extrakčných molekúl a ich koncentracii, či použitím rôznych koncentracii kyseliny dusičnej pri experimente.

9.5 Ožarovanie urýchlenými elektrónmi

Rôzne typy systémov boli ožiarené pomocou urýchlených elektrónov. Boli skúmané vplyvy žiarenia na systémy ožarované pri rôznych teplotách a zložení, ktoré obdržali rôzne dávky.

9.5.1 CHALMEX proces pri rôznych teplotách

Boli porovnávané dva systémy po ožiarení. Prvý, kedy bola ožarovaná samotná organická fáza a druhý, kde bola organická fáza v kontakte s vodnou fázou počas ožarovania.

Ožarovaná samotná organická fáza:

Získané hodnoty $D(M)$ sa nachádzajú v Tab. 8 pre amerícium a v Tab. 9 pre európium. Tieto hodnoty boli následne vynesené do grafu závislosti distribučného koeficientu daného nuklidu na absorbovanej dávke pri rôznych teplotách ožarovania, ako vidieť na Obr. 22.

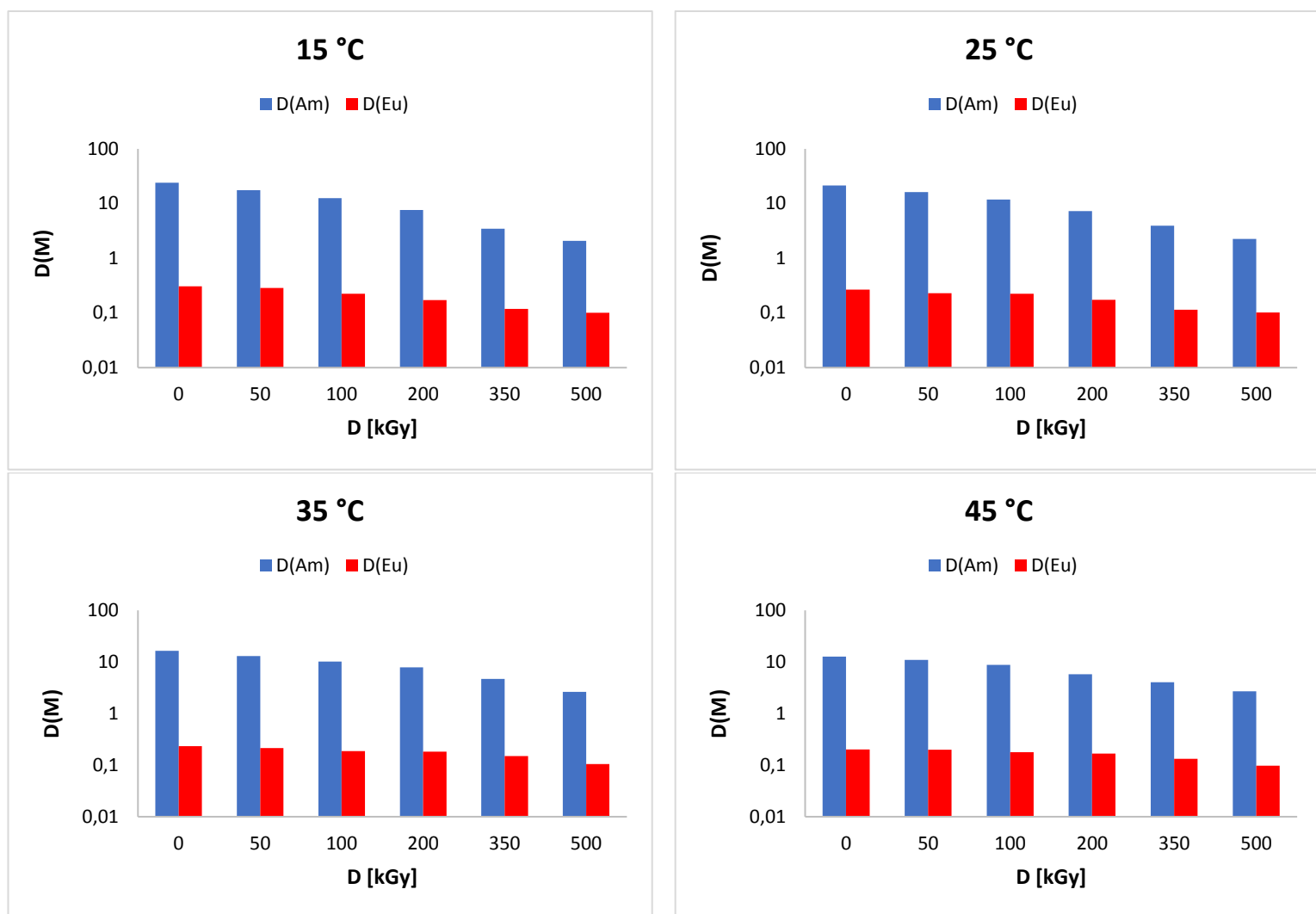
Tab. 8: Hodnoty distribučných koeficientov amerícia pre rôzne teploty počas ožarovania a absorbované dávky. Systém, kedy bola ožarovaná samotná organická fáza z CHALMEX procesu

		<i>D</i> (Am)							
		15 °C		25 °C		35 °C		45 °C	
D[kGy]	0	24,1	+/- 3,2	21,4	+/- 2,1	16,5	+/- 1,7	12,6	+/- 1,1
	50	17,6	+/- 2,2	16,1	+/- 1,8	13,0	+/- 1,4	11,0	+/- 1,2
	100	12,6	+/- 1,3	11,8	+/- 1,1	10,1	+/- 1,0	8,8	+/- 0,9
	200	7,7	+/- 0,6	7,3	+/- 0,5	7,8	+/- 0,6	5,8	+/- 0,4
	350	3,5	+/- 0,2	3,9	+/- 0,2	4,7	+/- 0,3	4,0	+/- 0,3
	500	2,1	+/- 0,1	2,3	+/- 0,1	2,6	+/- 0,1	2,7	+/- 0,2

Tab. 9: Hodnoty distribučných koeficientov európie pre rôzne teploty počas ožarovania a absorbované dávky. Systém, kedy bola ožarovaná samotná organická fáza z CHALMEX procesu

		<i>D</i> (Eu)							
		15 °C		25 °C		35 °C		45 °C	
D[kGy]	0	0,31	+/- 0,02	0,27	+/- 0,01	0,23	+/- 0,01	0,20	+/- 0,01
	50	0,29	+/- 0,02	0,23	+/- 0,01	0,21	+/- 0,01	0,20	+/- 0,01
	100	0,22	+/- 0,01	0,22	+/- 0,01	0,19	+/- 0,01	0,18	+/- 0,01
	200	0,17	+/- 0,01	0,17	+/- 0,01	0,18	+/- 0,01	0,17	+/- 0,01
	350	0,12	+/- 0,01	0,11	+/- 0,01	0,15	+/- 0,01	0,13	+/- 0,01
	500	0,10	+/- 0,01	0,10	+/- 0,01	0,11	+/- 0,01	0,10	+/- 0,01

Z výsledkov je vidieť, že s rastúcou absorbovanou dávkou distribučné koeficienty oboch nuklidov klesajú, pričom hodnoty pre amerícium klesajú výraznejšie ako pre európie, čo môže nastať z dôvodu, že na začiatku je hodnota *D*(Am) oveľa vyššia ako hodnota *D*(Eu). Taktiež vidieť trend klesajúcich hodnôt *D*(M) so vzrastajúcou teplotou systému.



Obr. 22: Grafy závislosti distribučného koeficientu skúmaného rádionuklidu (Am, Eu) na absorbovanej dávke, pre jednotlivé teploty počas ožarovania. Systém, kedy bola ožarovaná samotná organická fáza z CHALMEX procesu

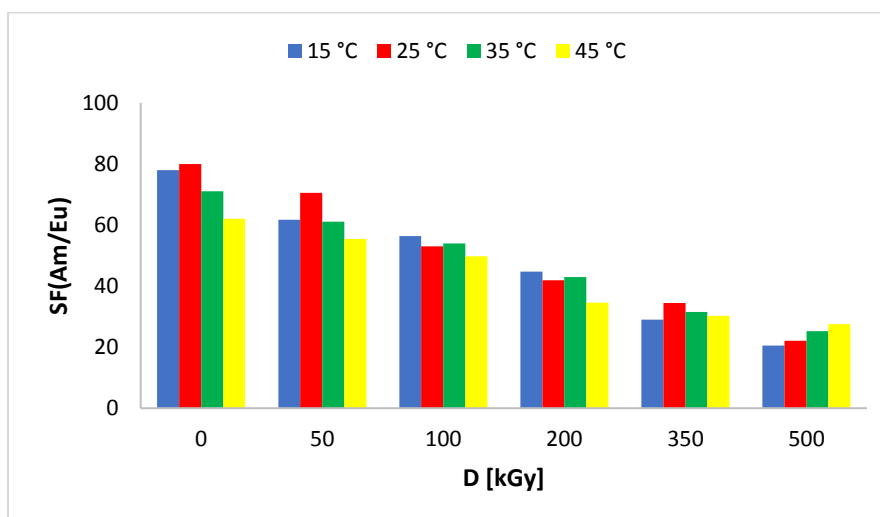
V porovnaní s inými systémami výsledky pri skúmanom CHALMEX procese ukazujú dobrú radiačnú stabilitu a vyššie hodnoty distribučných koeficientov po ožiarení. V systéme, v ktorom bolo použité rozpúšťadlo oktan-1-ol v spojení s extrakčnou molekulou CyMe₄-BTBP [42] bol systém schopný extrakcie americiumu len do 200 kG a európie do 100 kGy, pričom hodnoty $D(M)$ boli tesne nad detekčným limitom. Pri použití fluórovaného rozpúšťadla BK-1 [45] systém nebol schopný extrakcie už ani len pri absorbovanej dávke 50 kGy. Neočakávaný trend sa ukázal pri použití samotného rozpúšťadla FS-13 s extrakčným činidlom CyMe₄-BTBP. [44] Aj keď pri nízkych dávkach (do 20 kGy) dochádza k veľmi malému poklesu distribučných koeficientov, tak následným zvyšovaním dávky je tento trend opačný. Systém bol skúmaný do dávky 200 kGy a pri tejto hodnote boli distribučné koeficienty americiumu aj európie vyššie oproti neožiarenej hodnote $D(M)$.

Z jednotlivých distribučných koeficientov potom boli dopočítané separačné faktory $SF(\text{Am}/\text{Eu})$ podľa vzťahu (9). Tieto hodnoty sú uvedené v Tab. 10 a v grafe na Obr. 23.

Tab. 10: Hodnoty separačných faktorov pre americium/európium pre rôzne teploty počas ožarovania a absorbované dávky. Systém, kedy bola ožarovaná samotná organická fáza z CHALMEX procesu

		$SF(\text{Am}/\text{Eu})$											
		15 °C			25 °C			35 °C			45 °C		
D[kGy]	0	78	+/-	11	80	+/-	6	71	+/-	8	62	+/-	7
	50	62	+/-	9	71	+/-	9	61	+/-	8	55	+/-	7
	100	56	+/-	7	53	+/-	6	54	+/-	7	50	+/-	6
	200	45	+/-	5	42	+/-	4	43	+/-	5	35	+/-	4
	350	29	+/-	3	34	+/-	3	31	+/-	3	30	+/-	3
	500	21	+/-	2	22	+/-	2	25	+/-	3	28	+/-	3

Výsledky ukazujú klesajúci trend SF s rastúcou dávkou, ako u $D(\text{M})$. So zvyšujúcou sa teplotou pri ožarovaní hodnoty SF klesajú do 350 kGy, pričom hodnoty pre 25 °C sú raz vyššie, raz nižšie. Pri dávke 500 kGy je tento trend opačný, a teda s rastúcou teplotou hodnoty SF rastú.



Obr. 23: Graf závislosti separačného faktoru americium/európium na absorbovanej dávke, pre jednotlivé teploty počas ožarovania. Systém, kedy bola ožarovaná samotná organická fáza z CHALMEX procesu

Z merania na HPLC-ESI-MS z ÚACH AV v Řeži sme dostali hodnoty zostatkových koncentrácií extrakčnej molekuly $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ v závislosti na absorbovanej dávke. Tieto hodnoty sú uvedené v Tab. 11. Vidieť, že s rastúcou dávkou koncentrácia molekuly klesá.

Jednotlivé hodnoty pre rôzne teploty sú skoro rovnaké, a teda aj distribučné koeficienty pri rôznych teplotách by mali mať podobné hodnoty. Avšak tieto hodnoty nie sú podobné, čím vidieť, že teplota ovplyvňuje účinnosť separácie, ako bolo ukázané v kapitole „Termodynamika“. Hoci u 15 °C (50 kGy) je vidieť pokles koncentrácie vyšší ako u 100 kGy, do hodnôt $D(M)$ sa tento fakt neprejavil.

Tab. 11: Hodnoty koncentrácií extrakčnej molekuly $CyMe_4-BTBP$ pre rôzne absorbované dávky a teploty ožarovania. Systém, kedy bola ožarovaná samotná organická fáza z CHALMEX procesu

		c [mmol/l]			
		15 °C	25 °C	35 °C	45 °C
D[kGy]	0	10,0	10,0	10,0	10,0
	50	5,9	7,2	7,7	7,2
	100	6,3	6,3	6,2	6,7
	200	4,7	4,8	5,0	5,1
	350	3,7	3,7	3,6	3,6
	500	2,8	2,7	2,7	2,8

Následne z hodnôt zostatkových koncentrácií z Tab. 11 boli dopočítané jednotlivé radiačne-chemické výťažky, podľa nasledujúceho vzťahu:

$$G = \frac{c_0 - c_{zost.}}{D \cdot \rho} \quad (10)$$

kde c_0 je počiatková koncentrácia organickej fázy (10 mmol/l), $c_{zost.}$ je koncentrácia organickej fázy po ožiarení, D je absorbovaná dávka a ρ je hustota organickej fázy (spočítaná z jednotlivých percentuálnych zastúpení rozpúšťadiel. Výsledná hodnota hustoty je $\rho = 1,274$ kg/l). Spočítané hodnoty G sa nachádzajú v Tab. 12.

Tab. 12: Hodnoty radiačne-chemických výťažkov pre jednotlivé absorbované dávky pri rôznych teplotách ožarovania. Systém, kedy bola ožarovaná samotná organická fáza z CHALMEX procesu

		G [μ mol/J]			
		15 °C	25 °C	35 °C	45 °C
D[kGy]	50	0,0641	0,0434	0,0367	0,0437
	100	0,0292	0,0289	0,0299	0,0258
	200	0,0206	0,0203	0,0196	0,0192
	350	0,0142	0,0141	0,0143	0,0143
	500	0,0112	0,0114	0,0115	0,0114

Výsledky ukazujú klesajúci trend G s rastúcou dávkou. Tento trend bol očakávaný z dôvodu poklesu koncentrácie ligandu CyMe₄-BTBP po ožiarení. Pri dávke 50 kGy je hodnota G najvyššia, pričom aj pokles koncentrácie extrakčnej molekuly je najvyšší. So zvyšujúcou sa dávkou je tento pokles menší, a tým je aj hodnota radiačne-chemického výťažku nižšia.

Z hodnôt zostatkových koncentrácií taktiež boli dopočítané teoretické hodnoty distribučných koeficientov amerícia a európie podľa vzťahu:

$$D_{teo} = \frac{D_0(M)}{c_0^2} \cdot c_{zost.}^2 \quad (11)$$

kde $D_0(M)$ je distribučný koeficient pre neožiarenú vzorku daného nuklidu. Tento vzťah vychádza zo stechiometrie zo vzťahu (3). Hodnoty D_{teo} sú uvedené v Tab. 13 pre amerícium a v Tab. 14 pre európiu.

Tab. 13: *Teoretické hodnoty distribučných koeficientov amerícia pre rôzne absorbované dávky a teploty ožarovania. Systém, kedy bola ožarovaná samotná organická fáza z CHALMEX procesu*

		$D_{teo}(Am)$			
		15 °C	25 °C	35 °C	45 °C
D[kGy]	50	8,4	11,2	9,7	6,6
	100	9,5	8,5	6,3	5,7
	200	5,4	5,0	4,1	3,3
	350	3,2	3,0	2,2	1,6
	500	1,9	1,6	1,2	1,0

Tab. 14: *Teoretické hodnoty distribučných koeficientov európie pre rôzne absorbované dávky a teploty ožarovania. Systém, kedy bola ožarovaná samotná organická fáza z CHALMEX procesu*

		$D_{teo}(Eu)$			
		15 °C	25 °C	35 °C	45 °C
D[kGy]	50	0,108	0,141	0,135	0,104
	100	0,122	0,108	0,088	0,090
	200	0,070	0,063	0,058	0,052
	350	0,042	0,038	0,030	0,026
	500	0,025	0,020	0,017	0,015

V porovnaní so skutočnými hodnotami (vid' Tab. 8 a Tab. 9) sú teoretické hodnoty $D(M)$ o niečo nižšie. To môže znamenať, že v skutočnosti extrakčný systém (extrakčná molekula CyMe₄-BTBP a TBP) extrahuje viac ako by mal teoreticky, čo môže byť spôsobené tým, že pri

ožarovani vznikajú rôzne degradačné produkty či adukty, ktoré sú sami schopné extrakcie alebo extrakciu podporujú.

Ožarovaná organická fáza v kontakte s vodnou

V Tab. 15, resp. v Tab. 16 sú uvedené získané distribučné koeficienty pre amerícium, resp. pre európium. Tieto hodnoty boli následne vynesené do grafu závislosti distribučného koeficientu daného nuklidu na absorbovanej dávke pri rôznych teplotách ožarovania, ako vidieť na Obr. 24. Vzorka ožarovaná pri teplote 35 °C dávkou 500 kGy sa počas ožarovania rozbila.

Tab. 15: Hodnoty distribučných koeficientov amerícia pre rôzne teploty počas ožarovania a absorbované dávky. Systém, kedy bola ožarovaná organická fáza z CHALMEX procesu v kontakte s vodnou fázou (4M HNO₃)

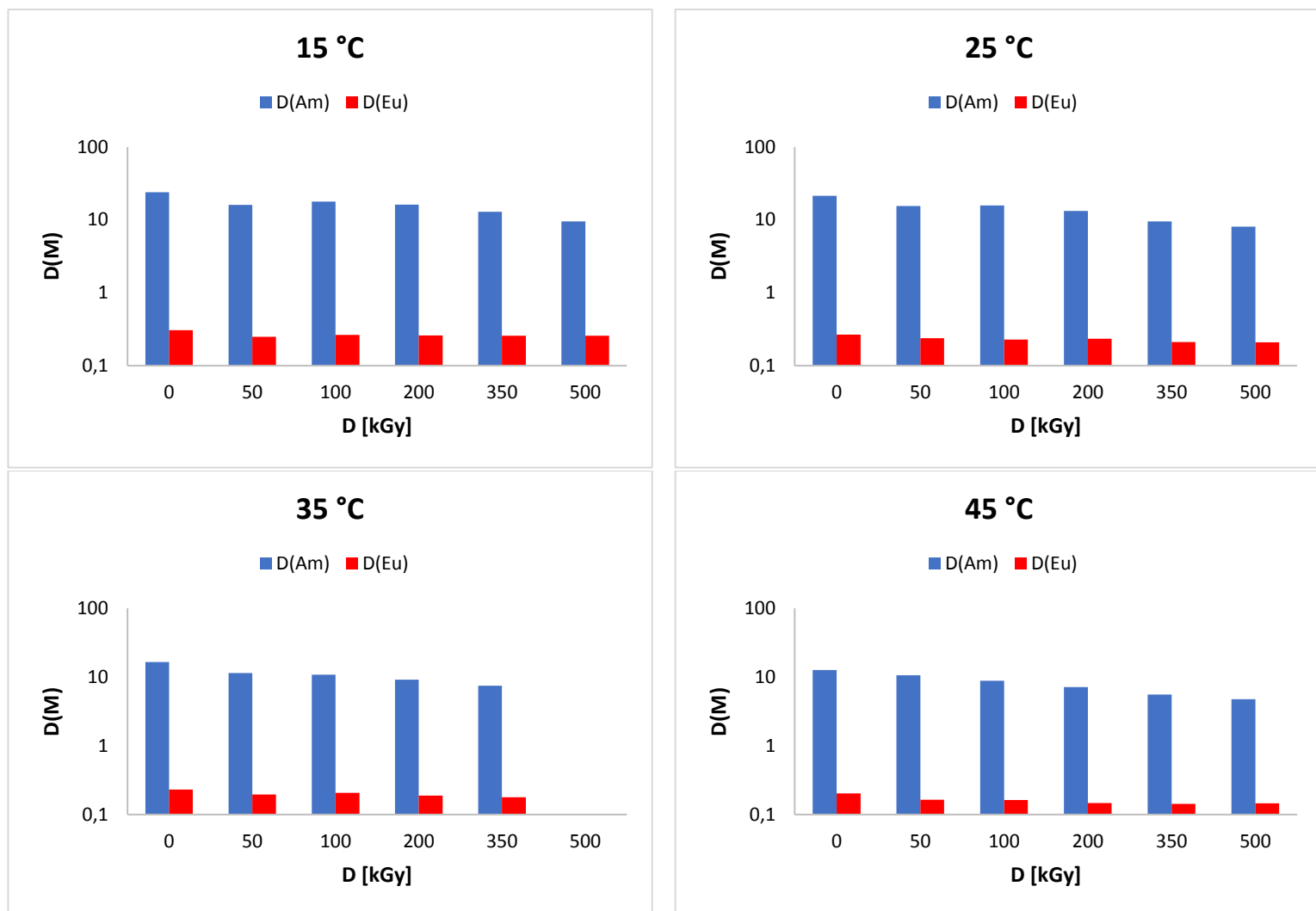
		D(Am)											
		15 °C			25 °C			35 °C			45 °C		
D[kGy]	0	24,1	+/-	3,2	21,4	+/-	2,1	16,5	+/-	1,7	12,6	+/-	1,1
	50	16,0	+/-	1,8	15,6	+/-	1,8	11,4	+/-	1,3	10,6	+/-	1,1
	100	17,8	+/-	2,4	15,7	+/-	1,8	10,9	+/-	1,2	8,8	+/-	0,9
	200	16,1	+/-	1,8	13,3	+/-	1,5	9,2	+/-	0,8	7,2	+/-	0,7
	350	12,9	+/-	1,4	9,5	+/-	0,9	7,5	+/-	0,7	5,6	+/-	0,4
	500	9,5	+/-	0,8	8,1	+/-	0,7				4,8	+/-	0,3

Tab. 16: Hodnoty distribučných koeficientov európie pre rôzne teploty počas ožarovania a absorbované dávky. Systém, kedy bola ožarovaná organická fáza z CHALMEX procesu v kontakte s vodnou fázou (4M HNO₃)

		D(Eu)											
		15 °C			25 °C			35 °C			45 °C		
D[kGy]	0	0,31	+/-	0,02	0,27	+/-	0,01	0,23	+/-	0,01	0,20	+/-	0,01
	50	0,25	+/-	0,02	0,24	+/-	0,01	0,20	+/-	0,02	0,17	+/-	0,01
	100	0,26	+/-	0,02	0,23	+/-	0,01	0,21	+/-	0,02	0,16	+/-	0,01
	200	0,26	+/-	0,02	0,24	+/-	0,02	0,19	+/-	0,01	0,15	+/-	0,01
	350	0,26	+/-	0,01	0,21	+/-	0,01	0,18	+/-	0,01	0,14	+/-	0,01
	500	0,26	+/-	0,02	0,21	+/-	0,01				0,15	+/-	0,01

Tak isto ako v prípade, kedy bola ožarovaná len samotná organická fáza, tiež hodnoty distribučných koeficientov pre amerícium s absorbovanou dávkou klesajú. V prípade európie, je tento pokles minimálny a hodnoty D(Eu) sú približne konštantné. V závislosti na teplote

taktiež vidieť pokles hodnôt $D(M)$ ako v predchádzajúcom prípade, no však pokles hodnôt je miernejší. Pre amerícium hodnoty $D(\text{Am})$ klesajú viac menej nezávisle na teplote. Vidieť tam rozdiel hodnôt, ale nie až taký veľký ako v prípade, keď bola ožarovaná len samotná organická fáza.



Obr. 24: Grafy závislosti distribučného koeficientu skúmaného rádionuklidu (Am, Eu) na absorbovanej dávke, pre jednotlivé teploty počas ožarovania. Systém, kedy bola ožarovaná organická fáza z CHALMEX procesu v kontakte s vodnou fázou ($4M \text{HNO}_3$)

Pre porovnanie výsledkov s predchádzajúcim systémom sú v Tab. 17 uvedené hodnoty $D(\text{Am})$ pre oba systémy pri teplote ožarovania 15 °C. Vidieť, že hodnoty $D(\text{Am})$ pre systém ožarovaný v kontakte s vodnou fázou sú vyššie a teda prítomnosť kyseliny dusičnej razantne spomaľuje pokles $D(M)$. Dôsledkom je, vyššia koncentrácia extrakčnej molekuly $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ pri vyššej dávke. Hodnoty zostatkových koncentrácií pre tento systém sú uvedené v Tab. 19. Taktiež je tu možnosť, že kyselina dusičná mohla vycytiť radikály

vytvorené počas rádiolýzy rozpúšťadla a tým môžu hodnoty distribučných koeficientov v porovnaní so samotnou ožarovanou organickou fázou vyššie.

Tab. 17: Vybrané hodnoty $D(\text{Am})$ pre oba systémy ožarované pri 15°C (**O** – systém, kedy bola ožarovaná samotná organická fáza, **O+A** – systém, kedy bola ožarovaná organická fáza v kontakte s vodnou)

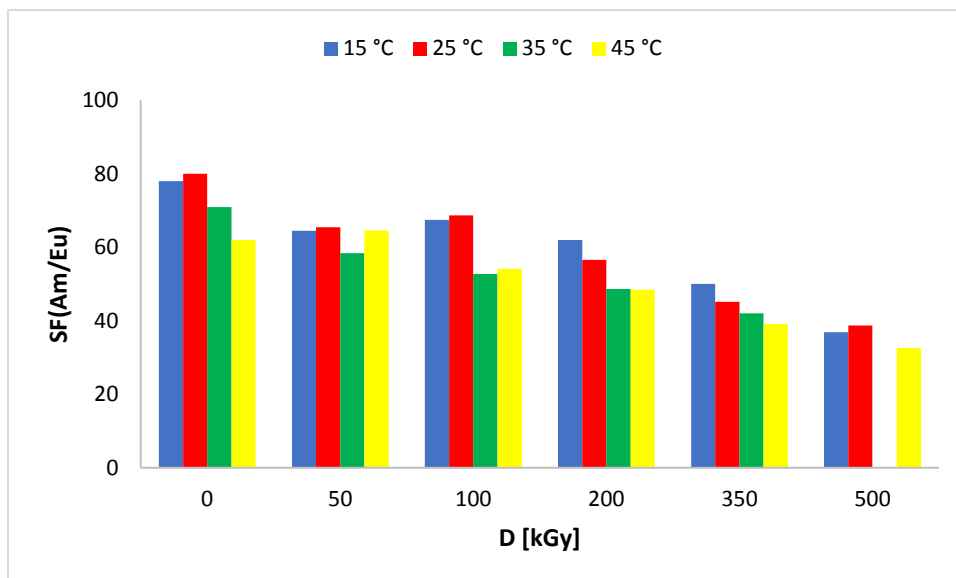
		$D(\text{Am})$					
		15 °C , O			15 °C , O+A		
D[kGy]	0	24,1	+/-	3,2			
	50	17,6	+/-	2,2	16,0	+/-	1,8
	100	12,6	+/-	1,3	17,8	+/-	2,4
	200	7,7	+/-	0,6	16,1	+/-	1,8
	350	3,5	+/-	0,2	12,9	+/-	1,4
	500	2,1	+/-	0,1	9,5	+/-	0,8

Oproti skôr skúšaným rozpúšťadlám vykazuje spojenie extrakčnej molekuly $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ s TBP a FS-13 lepšiu radiačnú stabilitu. Pri použití fluórovaného rozpúšťadla BK-1 v spojení s $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$, bol systém schopný extrahovať amerícium a európium len do 150 kGy, [45] pri vyššej dávke bola už extrakčná molekula už úplne rozložená. Ak bola použitá extrakčná molekula $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$, schopnosť extrakcie bola až do 200 kGy. Ak bolo ako rozpúšťadlo použitý oktan-1-ol s molekulou $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$, tak hodnoty $D(\text{M})$ pre oba rádionuklidy boli až do dávky 300 kGy boli približne konštantné s neožiarenou hodnotou. V spojení s molekulou $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ boli dosiahnuté vyššie hodnoty $D(\text{M})$ a bol zaznamenaný ich mierny nárast so zvyšujúcou sa dávkou. [43]

Následne v Tab. 18 sú spočítané separačné faktory pre amerícium/európium a zobrazené na grafe na Obr. 25.

Tab. 18: Hodnoty separačných faktorov pre amerícium/európium pre rôzne teploty počas ožarovania a absorbované dávky. Systém, kedy bola ožarovaná organická fáza z CHALMEX procesu v kontakte s vodnou fázou (4M HNO_3)

		$SF(\text{Am}/\text{Eu})$											
		15 °C			25 °C			35 °C			45 °C		
D[kGy]	0	78	+/-	11	80	+/-	6	71	+/-	8	62	+/-	7
	50	65	+/-	8	65	+/-	9	58	+/-	8	65	+/-	8
	100	67	+/-	10	69	+/-	9	53	+/-	7	54	+/-	7
	200	62	+/-	8	57	+/-	7	49	+/-	6	49	+/-	6
	350	50	+/-	6	45	+/-	5	42	+/-	5	39	+/-	4
	500	37	+/-	4	39	+/-	4				33	+/-	4



Obr. 25: Graf závislosti separačného faktoru amerícium/európium na absorbovanej dávke, pre jednotlivé teploty počas ožarovania. Systém, kedy bola ožarovaná organická fáza z CHALMEX procesu v kontakte s vodnou fázou (4M HNO₃)

Z výsledkov SF je vidieť taktiež klesajúci trend s rastúcou dávkou. V porovnaní so systémom, kedy bola ožarovaná samotná organická fáza, je pre tento systém pokles hodnôt SF miernejší. Predpokladá sa teda, že vzniknuté adukty alebo degradačné produkty budú prednostne extrahovať amerícium.

Hodnoty zostatkových koncentrácií extrakčnej molekuly CyMe₄-BTBP sú oproti systému so samotnou organickou fázou vyššie (vid' Tab. 19) vyššie, čo má za následok aj vyššie hodnoty distribučných koeficientov Am a Eu.

Tab. 19: Hodnoty koncentrácií extrakčnej molekuly CyMe₄-BTBP pre rôzne absorbované dávky a teploty ožarovania. Systém, kedy bola ožarovaná organická fáza z CHALMEX procesu v kontakte s vodnou fázou (4M HNO₃)

		c [mmol/l]			
		15 °C	25 °C	35 °C	45 °C
D[kGy]	0	10,0	10,0	10,0	10,0
	50	7,9	7,9	8,0	7,0
	100	7,3	7,5	7,6	7,9
	200	6,7	6,7	6,8	7,3
	350	6,1	5,9	6,4	6,1
	500	5,6	5,4	-	5,3

Rovnako ako v predchádzajúcom systéme, taktiež boli dopočítané radiačne-chemické výťažky podľa vzťahu (10). Vypočítané hodnoty sú uvedené v Tab. 20.

Tab. 20: Hodnoty radiačne-chemických výťažkov pre jednotlivé absorbované dávky pri rôznych teplotách ožarovania. Systém, kedy bola ožarovaná organická fáza z CHALMEX procesu v kontakte s vodnou fázou (4M HNO₃)

		G [μmol/J]			
		15 °C	25 °C	35 °C	45 °C
D[kGy]	50	0,0327	0,0327	0,0318	0,0470
	100	0,0209	0,0194	0,0192	0,0168
	200	0,0128	0,0128	0,0125	0,0104
	350	0,0088	0,0092	0,0081	0,0087
	500	0,0069	0,0072		0,0074

V porovnaní s Tab. 12 je možné vidieť, že pre systém kedy sa organická fáza ožarovala v kontakte s vodnou fázou sú hodnoty *G* nižšie, čo je v súlade s vyššími zostatkovými koncentraciami extrakčnej molekuly. Týmto sa tak isto ukázalo, že systém ožarovaný s vodnou fázou je stabilnejší voči žiareniu.

Následne tiež boli dopočítané teoretické hodnoty distribučných koeficientov amerícia a európie podľa vzťahu (11). Hodnoty pre amerícium sú v Tab. 21 a pre európie v Tab. 22.

Tab. 21: Teoretické hodnoty distribučných koeficientov amerícia pre rôzne absorbované dávky a teploty ožarovania. Systém, kedy bola ožarovaná organická fáza z CHALMEX procesu v kontakte s vodnou fázou (4M HNO₃)

		<i>D</i>_{teo}(Am)			
		15 °C	25 °C	35 °C	45 °C
D[kGy]	50	15,1	13,4	10,5	6,2
	100	13,0	12,1	9,4	7,8
	200	11,0	9,7	7,6	6,8
	350	8,9	7,5	6,8	4,7
	500	7,6	6,2		3,5

Tab. 22: Teoretické hodnoty distribučných koeficientov európie pre rôzne absorbované dávky a teploty ožarovania. Systém, kedy bola ožarovaná organická fáza z CHALMEX procesu v kontakte s vodnou fázou (4M HNO₃)

		<i>D_{teo}(Eu)</i>			
		15 °C	25 °C	35 °C	45 °C
D[kGy]	50	0,194	0,169	0,146	0,098
	100	0,167	0,153	0,131	0,124
	200	0,141	0,123	0,107	0,108
	350	0,115	0,094	0,094	0,075
	500	0,098	0,079		0,056

Oproti predchádzajúcemu systému (ožarovaná samotná organická fáza) je vidieť, že hodnoty D_{teo} sa od skutočných hodnôt $D(M)$ líšia menej. Tento jav by mohol byť vysvetlený pozitívnym vplyvom prítomnosti HNO₃ na degradáciu TBP.

9.5.2 Systém s rôznymi koncentraciami kyseliny dusičnej

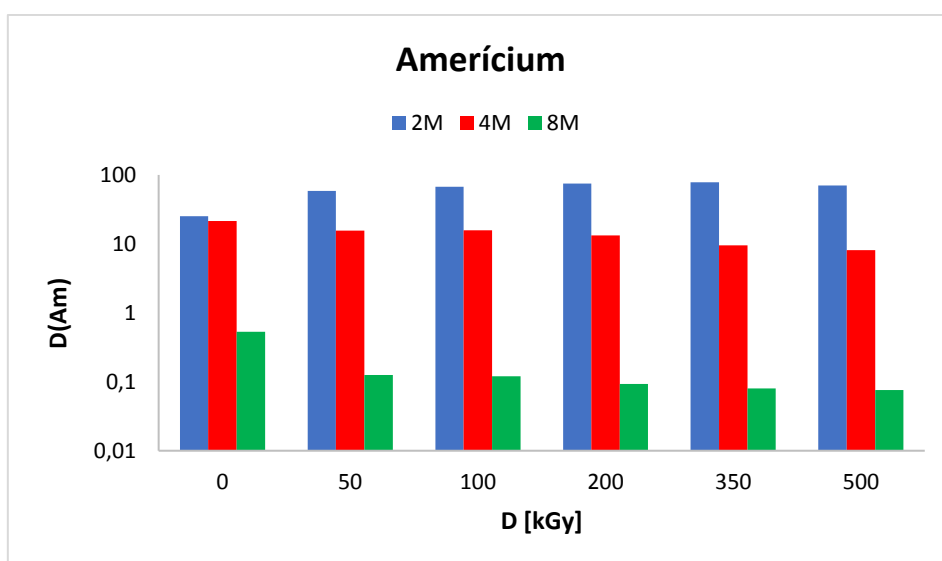
Ďalej bol skúmaný systém, kedy pri ožarovaní bola organická fáza v kontakte s 2 M alebo s 8 M kyselinou dusičnou. Hodnoty $D(M)$ pre 2, 4 a 8 M koncentráciu sú pre amerícium v Tab. 23 a pre európie v Tab. 24. Tieto hodnoty boli následne vynesené do grafov závislosti distribučného koeficientu skúmaného rádionuklidu na absorbovanej dávke, ako vidieť na Obr. 26, resp. na Obr. 27.

Tab. 23: Hodnoty distribučných koeficientov amerícia pre rôzne koncentrácie vodnej fázy počas ožarovania a absorbované dávky pri teplote 25°C pre CHALMEX proces

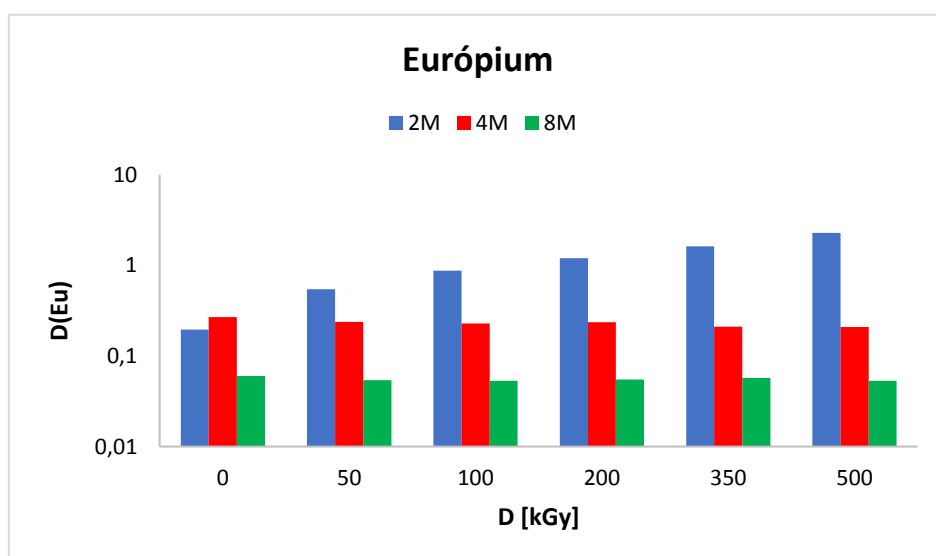
		<i>D(Am)</i>					
		2 M		4 M		8 M	
D[kGy]	0	25	+/- 8	21,4	+/- 2,1	0,53	+/- 0,04
	50	59	+/- 17	15,6	+/- 1,8	0,13	+/- 0,01
	100	67	+/- 22	15,7	+/- 1,8	0,12	+/- 0,01
	200	75	+/- 24	13,3	+/- 1,5	0,09	+/- 0,01
	350	79	+/- 24	9,5	+/- 0,9	0,08	+/- 0,01
	500	71	+/- 22	8,1	+/- 0,7	0,08	+/- 0,01

Tab. 24: Hodnoty distribučných koeficientov európie pre rôzne koncentrácie vodnej fázy počas ožarovania a absorbované dávky pri teplote 25°C pre CHALMEX proces

		<i>D</i> (Eu)					
		2 M		4 M		8 M	
<i>D</i> [kGy]	0	0,20	+/- 0,03	0,27	+/- 0,01	0,060	+/- 0,010
	50	0,55	+/- 0,05	0,24	+/- 0,01	0,054	+/- 0,006
	100	0,87	+/- 0,07	0,23	+/- 0,01	0,053	+/- 0,007
	200	1,20	+/- 0,11	0,24	+/- 0,02	0,055	+/- 0,007
	350	1,63	+/- 0,15	0,21	+/- 0,01	0,057	+/- 0,007
	500	2,28	+/- 0,24	0,21	+/- 0,01	0,053	+/- 0,007



Obr. 26: Graf závislosti distribučného koeficientu amerícia na absorbovanej dávke, pre rôzne koncentrácie kyseliny dusičnej počas ožarovania pre CHALMEX proces



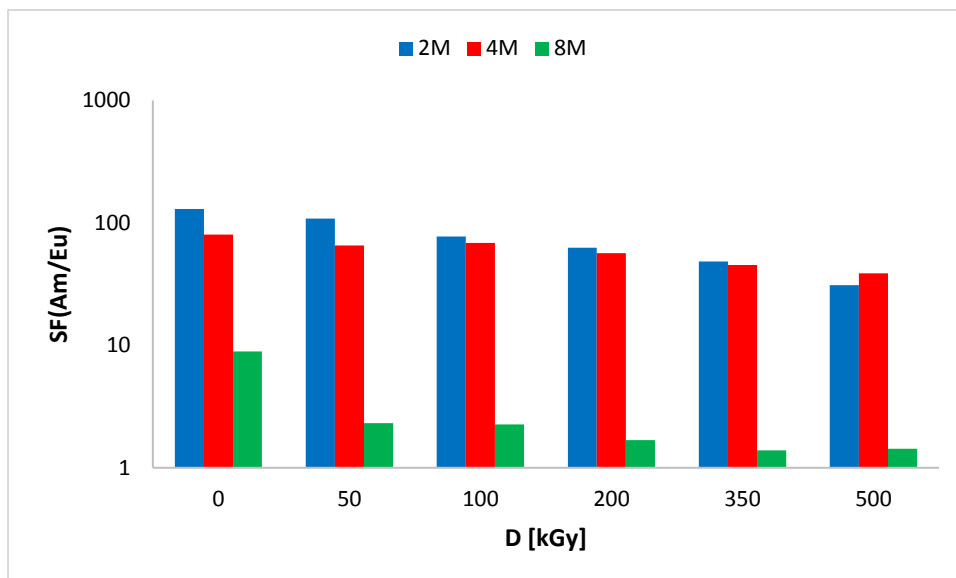
Obr. 27: Graf závislosti distribučného koeficientu európie na absorbovanej dávke, pre rôzne koncentrácie kyseliny dusičnej počas ožarovania pre CHALMEX proces

Z výsledkov vyplýva, že s rastúcou koncentráciou kyseliny dusičnej rýchlejšie klesajú hodnoty $D(M)$ jednotlivých rádionuklidov. Preto možno usúdiť, že druh vznikajúcich produktov po ožiarení bude závisieť na koncentrácii HNO_3 prítomnej pri ožarovaní. Pre 4 a 8 M kyselinu dusičnú s rastúcou dávkou tieto hodnoty klesali, pričom pri 8 M koncentrácii tieto hodnoty boli niekoľkonásobne menšie oproti 4 M. Pri 4 M HNO_3 hodnoty $D(M)$ klesali úmerne s koncentráciou $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$. Pre 8 M HNO_3 je možné, že produkty vznikajúce pri ožiarení vôbec nepomáhali pri extrakcii. Neočakávaným trendom sa objavilo, že keď sa pri ožarovaní použila 2 M kyselina dusičná, tak so vzrastajúcou dávkou hodnoty $D(M)$ oproti ostatným koncentráciám rástli pre oba nuklidy. To môže byť spôsobené zrejme možným vznikom degradačných produktov či aduktov, ktoré extrahujú Am aj Eu viac ako samotné extrakčné činidlo.

Z $D(\text{Am})$ a $D(\text{Eu})$ boli následne spočítané ich separačné faktory SF . Ich hodnoty je možné vidieť v Tab. 25. Tieto výsledky sú taktiež zobrazené v grafe na Obr. 28. Separačné faktory majú klesajúci trend so zvyšujúcou sa absorbovanou dávkou pre všetky tri použité koncentrácie HNO_3 , aj keď pri 2 M HNO_3 sú hodnoty $D(M)$ rastúce.

Tab. 25: Hodnoty separačných faktorov amerícium/európium v závislosti na absorbovanej dávke pre rôzne koncentrácie HNO_3 pri ožarovaní pri teplote 25 °C. Systém, kedy bola ožarovaná organická fáza z CHALMEX procesu v kontakte s vodnou fázou

		$SF(\text{Am}/\text{Eu})$								
		2 M			4 M			8 M		
D[kGy]	0	130	+/-	43	80	+/-	6	8,9	+/-	1,7
	50	108	+/-	33	65	+/-	9	2,3	+/-	0,3
	100	77	+/-	26	69	+/-	9	2,3	+/-	0,3
	200	63	+/-	21	57	+/-	7	1,7	+/-	0,3
	350	48	+/-	15	45	+/-	5	1,4	+/-	0,2
	500	31	+/-	10	39	+/-	4	1,4	+/-	0,2



Obr. 28: Graf závislosti separačného faktoru amerícium/európium na absorbovanej dávke, pre rôzne koncentrácie HNO_3 pri ožarovaní pri teplote 25°C . Systém, kedy bola ožarovaná organická fáza z CHALMEX procesu v kontakte s vodnou fázou

Pre zistenie zostatkových koncentrácií extrakčnej molekuly $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ boli taktiež poslané vzorky na analýzu do ÚACH AV v Řeži. Získané hodnoty sú v Tab. 26. Koncentrácia extrakčnej molekuly klesá nezávisle na koncentrácii kyseliny dusičnej použitej pri ožarovaní.

Tab. 26: Hodnoty koncentrácií extrakčnej molekuly $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ pre rôzne absorbované dávky a koncentrácie kyseliny dusičnej počas ožarovania pre CHALMEX proces

		c [mmol/l]		
		2 M	4 M	8 M
D[kGy]	0	10,0	10,0	10,0
	50	8,4	7,9	8,0
	100	7,7	7,5	7,5
	200	6,8	6,7	6,8
	350	6,0	5,9	6,0
	500	5,0	5,4	5,3

Následne boli taktiež dopočítané radiačne-chemické výťažky pre jednotlivé koncentrácie kyseliny dusičnej. Hodnoty spočítané podľa vzťahu (10) sa nachádzajú v Tab. 27.

Hodnoty G , taktiež ako koncentrácie extrakčnej molekuly $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ sú takmer nezávislé na použitej koncentrácii HNO_3 pri ožarovaní.

Tab. 27: Hodnoty radiačne-chemických výťažkov pre jednotlivé absorbované dávky pre rôzne koncentrácie kyseliny dusičnej počas ožarovania pre CHALMEX proces

		G [$\mu\text{mol}/\text{J}$]		
		2 M	4 M	8 M
D[kGy]	50	0,0252	0,0327	0,0314
	100	0,0181	0,0194	0,0199
	200	0,0125	0,0128	0,0127
	350	0,0089	0,0092	0,0090
	500	0,0078	0,0072	0,0074

Zo zostatkových koncentrácií extrakčnej molekuly boli ďalej dopočítané teoretické distribučné koeficienty amerícia aj európie. Ich hodnoty sa nachádzajú v Tab. 28, resp. v Tab. 29.

Tab. 28: Teoretické hodnoty distribučných koeficientov amerícia pre rôzne absorbované dávky a použité koncentrácie kyseliny dusičnej pri ožarovaní pre CHALMEX proces

		$D_{teo}(\text{Am})$		
		2 M	4 M	8 M
D[kGy]	50	17,9	13,4	0,34
	100	15,0	12,1	0,30
	200	11,7	9,7	0,24
	350	9,2	7,5	0,19
	500	6,4	6,2	0,15

Tab. 29: Teoretické hodnoty distribučných koeficientov európie pre rôzne absorbované dávky a použité koncentrácie kyseliny dusičnej pri ožarovaní pre CHALMEX proces

		$D_{teo}(\text{Eu})$		
		2 M	4 M	8 M
D[kGy]	50	0,137	0,169	0,038
	100	0,115	0,153	0,034
	200	0,090	0,123	0,028
	350	0,071	0,094	0,022
	500	0,049	0,079	0,017

Teoreticky by mali distribučné koeficienty oboch rádionuklidov so vzrastajúcou absorbovanou dávkou klesať pre všetky tri koncentrácie kyseliny dusičnej. Tento jav však platí len pre 4 a 8 M HNO_3 . Avšak skutočnosť ukazuje, že pre 2M kyselinu dusičnú je tento trend opačný. Hodnoty $D(\text{M})$ amerícia aj európie rastú, aj keď koncentrácia molekuly $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$

klesá. Rozdiely vo výsledkoch vznikli zrejme z toho, že na výpočet sa vychádza zo vzťahu (3). Ten berie v úvahu jednak stechiometriu medzi M^{3+} a $CyMe_4-BTBP$ v pomere 1:2, taktiež, že do reakcie vstupujú len dusičnanové ióny. Keďže pri použití rôznych koncentrácií HNO_3 sa systémy chovajú inak, tak do reakcie (3) musia vstupovať ďalšie členy ovplyvňujúce extrakciu. Tento pozorovaný jav by si zaslúžil ďalšie štúdium.

9.5.3 Ďalšie skúmané systémy

Okrem CHALMEX procesu boli skúmané ešte aj dva systémy, kedy absorbovaná dávka systému bola buď 700 kGy (10 mmol/l $CyMe_4-BTBP$ v FS-13) alebo 1200 kGy (20 mmol/l $CyMe_4-BTBP$ v 70% FS-13 + 30% TBP). Hodnoty distribučných koeficientov pre Am a Eu pre ožiarené aj neožiarené vzorky sa nachádzajú v Tab. 30.

Tab. 30: Hodnoty $D(M)$ pre oba skúmané rádionuklidy pre dva rôzne použité systémy, jednak pre neožiarenú vzorku, taktiež pre ožiarenú vzorku

		$D(Am)$			$D(Eu)$			$SF(Am/Eu)$		
<i>10 mmol/l $CyMe_4-BTBP$ v FS-13</i>										
D [kGy]	0	0,31	+/-	0,01	0,024	+/-	0,004	12,9	+/-	2,2
	700	0,21	+/-	0,02	0,008	+/-	0,004	25,2	+/-	12,9
<i>20 mmol/l $CyMe_4-BTBP$ v 70% FS-13 + 30% TBP</i>										
D [kGy]	0	83	+/-	28	0,80	+/-	0,03	104	+/-	36
	1200	18	+/-	3	0,39	+/-	0,03	46	+/-	8

V porovnaní systému 20 mmol/l $CyMe_4-BTBP$ v 70% FS-13 + 30% TBP (laboratórna teplota ~ 22°C) s 10 mmol/l $CyMe_4-BTBP$ v 70% FS-13 + 30% TBP (teplota 25°C) vidieť, že hodnoty pre neožiarené vzorky oboch nuklidov sú výrazne vyššie pre systém s vyššou koncentráciou. Pre amerícium je táto hodnota približne štyrikrát vyššia a pre európium trikrát. V systéme kde je rozpúšťadlo FS-13 samé, sú hodnoty $D(M)$ pre neožiarené vzorky oveľa nižšie oproti systému 70% FS-13 + 30% TBP.

Z výsledkov je vidieť, že hodnoty $D(M)$ pre oba rádionuklidy jednak závisia od použitej koncentrácie organickej fázy (10 mmol/l vs. 20 mmol/l), ale taktiež od jej zloženia (aké všetky rozpúšťadlá a v akom pomere obsahuje).

V spolupráci s ÚACH AV v Řeži bolo pre tento experiment použité väčšie množstvo roztoku. Je to z dôvodu podrobnejšej analýzy a stanovenia degradačných produktov a aduktov

vznikajúcich behom ožarovania. Výsledky skúmania sme zatiaľ neobdržali. Znalosť všetkých produktov vznikajúcich behom ožarovania nám pomôžu pri pochopení reakcii prebiehajúci pri samotnej extrakcii.

10 Záver práce

Pre separáciu trojmocných lantanoidov a aktinoidov bol v súčasnosti vyvinutý proces CHALMEX využívajúci extrakčnú molekulu $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ v zmesi rozpúšťadiel FS-13 a TBP. Predložená diplomová práca sa venuje štúdiu extrakčných vlastností CHALMEX procesu za rôznych podmienok.

V prvej časti práce bola skúmaná kinetika extrakcie procesu CHALMEX. Pre účely výskumu boli použité dve rôzne trepacie zariadenia. Rozdiel bol v druhu (vibračný vs. krúživý pohyb) a v rýchlosti trepania (1500 vs. 250 RPM). Z výsledkov vyplýva, že rýchlosť trepania má vplyv na rýchlosť (dobu) ustanovenia rovnováhy. Pre systém, ktorý je trepaný pri 1500 RPM, sa rovnováha pre Am ustanovila po 20 minútach a pre Eu a Cm už po 30 minútach trepania, pričom pri rýchlosti 250 RPM bola doba ustálenie rovnováhy pre Am 60 minút, Eu 40 minút a Cm až 120 minút. Hodnoty percenta extrakcie rádionuklidov v rovnováhe v oboch prípadoch dosahovali rovnaké hodnoty. Pri tomto štúdiu sa aplikovali na systém aj kinetické modely. Najvhodnejším modelom sa ukázal dvojfilmový model, pre ktorý hodnota celkového koeficientu prenosu hmoty pre termostatovaný systém trepaný pri 250 RPM na 25 °C je $k(\text{Am}) = 3,25 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a $k(\text{Eu}) = 2,27 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

V systéme sa následne študovala termodynamika, konkrétne vplyv teploty počas trepania na extrakciu trojmocných kovov. Skúmanie prebiehalo pri štyroch rôznych teplotách – 15, 25, 35 a 45 °C. Distribučné koeficienty rádionuklidov s rastúcou teplotou klesali, pričom pre amerícium je hodnota $D(\text{Am})$ pri 15 °C 2-krát vyššia ako pri 45 °C a pre európium 1,5-krát. Zo získaných dát bola potom dopočítaná zmena voľnej entalpie a entropie systému. Pre amerícium tieto hodnoty boli $\Delta H = -16,7 \text{ kJ/mol}$ a $\Delta S = -30,9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Pre európium boli stanovené hodnoty $\Delta H = -10,6 \text{ kJ/mol}$ a $\Delta S = -46,5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

Pre priblíženie sa skutočnosti behom prepracovania sa práca zaoberala skúmaním vlastností rôznych systémov po ožiarení pomocou urýchlených elektrónov až do dávky 500 kGy. V prvom rade sa porovnávali vlastnosti, keď bola ožarovaná samotná organická fáza, a ďalej keď bola organická fáza ožarovaná v kontakte so 4 M kyselinou dusičnou pri rôznych teplotách. Zo získaných dát možno konštatovať, že s rastúcou absorbovanou dávkou hodnoty $D(\text{Am})$ a $D(\text{Eu})$ klesajú, pričom v systéme, v ktorom pri ožarovaní bola aj vodná fáza, sú tieto hodnoty vyššie, než keď sa ožarovala len samotná organická fáza. Pre demonštráciu je tu

uvedený jeden príklad. Pre 15 °C systém, pre neožiarenú vzorku bola hodnota $D(\text{Am}) = 24,1$. V systéme, ktorý obdržal dávku 500 kGy boli hodnoty $D(\text{Am})$ pre ožarovanú samotnú organickú fázu $D(\text{Am}) = 2,1$, pričom keď bola organická fáza v kontakte s vodnou táto hodnota bola približne 5-krát väčšia, a to $D(\text{Am}) = 9,5$.

Výsledky zostatkových koncentrácií extrakčnej molekuly CyMe₄-BTBP po ožiarení signalizujú pokles s rastúcou absorbovanou dávkou, a zároveň vyššie hodnoty koncentrácií u systému ožarovanom v kontakte s kyselinou dusičnou, čo korešponduje s dátami získanými pri extrakčných experimentoch. Zo získaných koncentrácií boli spočítané radiačne-chemické výťažky systémov, ktoré s rastúcou absorbovanou dávkou klesali úmerne so skutočnou koncentráciou v roztoku. Taktiež boli dopočítané teoretické distribučné koeficienty americia a európia. Trendy teoretických hodnôt boli v zhode s experimentálnymi výsledkami.

Ďalší systém sa zaoberal skúmaním vplyvu koncentrácie kyseliny dusičnej pri ožarovaní na extrakciu rádionuklidov. Boli použité tri rôzne koncentrácie (2, 4 a 8 M) kyseliny dusičnej. Neočakávaným výsledkom bolo, že keď sa systém ožaroval v kontakte s 2 M kyselinou dusičnou, tak hodnoty $D(\text{M})$ oboch nuklidov s rastúcou dávkou rástli. Pri 350 kGy bola dosiahnutá hodnota $D(\text{Am}) = 79$, čo je 3-krát vyššia hodnota oproti hodnote pri neožiarenom systéme. Pri 4 a 8 M koncentracii tieto hodnoty s rastúcou dávkou klesali a zároveň pri 8 M koncentracii boli hodnoty $D(\text{M})$ niekoľkonásobne menšie ako pri 4 M. Pri absorbovanej dávke 500 kGy bolo pre 4 M HNO₃ $D(\text{Am}) = 8,1$ a pre 8 M HNO₃ len $D(\text{Am}) = 0,08$. Taktiež boli skúmané zostatkové koncentrácie extrakčnej molekuly, a hodnoty pre všetky tri koncentrácie s rastúcou dávkou klesali. V prípade 2 M kyseliny dusičnej zrejme dochádzalo ku vzniku aduktov či degradačných produktov, ktoré podporovali extrakciu alebo boli sami schopné extrahovať.

Pre lepšie pochopenie správania sa systému by bolo vhodné určiť, aké druhy degradačných produktov vznikajú pri ožiarení. Za týmto účelom bolo ožarované väčšie množstvo roztoku dvoch rôznych systémov. Ďalším vhodným skúmaním by bol vplyv 2 M HNO₃ na organickú fázu behom ožarovania, z akého dôvodu so zvyšujúcou sa absorbovanou dávkou distribučné koeficienty rastú.

Táto práca poskytla veľa nových informácií pre charakterizáciu CHALMEX procesu. Pre aplikáciu laboratórnych dát vo väčšom meradle je potrebné detailne dané systémy popísať,

čo bolo v tejto práci spravené z hľadiska kinetiky extrakcie, termodynamiky a radiačnej stability. Prínosom je, že získané informácie môžu napomôcť s uzatváraním jadrového palivového cyklu. Vďaka uzatvorenému cyklu bude jadrová energia prívetivejšia k životnému prostrediu. Nebude zostávať také veľké množstvo ožiareného jadrového paliva pre ukladanie do hlbinných úložísk, čím si budeme menej zaťažovať a znečisťovať našu planétu.

11 Zoznam literatúry

- [1] *Implications of Partitioning and Transmutation in Radioactive Waste Management*; International Atomic Energy Agency Technical Reports Series 435: Vienna, 2004.
- [2] LEWIS, F.; HUDSON, M.; HARWOOD, L.: Development of Highly Selective Ligands for Separations of Actinides from Lanthanides in the Nuclear Fuel Cycle. *Synlett*. 2011, **2011**(18), 2609-2632.
- [3] KAUFHOLZ, P.; SADOWSKI, F.; WILDEN, A.; MODOLO, G.; LEWIS, F. W.; SMITH, A. W.; HARWOOD, L. M.: TS-BTPPhen as a promising hydrophilic complexing agent for selective Am(III) separation by solvent extraction. *Nukleonika*. 2015, **60**(4).
- [4] ANEHEIM, E.; EKBERG, Ch.; FERMVIK, A.; FOREMAN, M. R. St. J.; RETEGAN, T.; SKARNEMARK, G.: A TBP/BTBP-based GANEX Separation Process. Part 1: Feasibility. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2010, **28**(4), 437-458.
- [5] MULLER, J. M.; BERTHON, C.; COUSTON, L.; ZORZ, N.; SIMONIN, J.-P.; BERTHON, L.: Extraction of Lanthanides(III) by a Mixture of a Malonamide and a Dialkyl Phosphoric Acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2016, **34**(2), 141-160.
- [6] EKBERG, Ch.; LÖFSTRÖM-ENGDAHL, E.; ANEHEIM, E.; FOREMAN, M. R. StJ.; GEIST, A.; LUNDBERG, D.; DENECKE, M.; PERSSON, I.: The structures of CyMe₄-BTBP complexes of americium(III) and europium(III) in solvents used in solvent extraction, explaining their separation properties. *Dalton Transactions*. 2015, **44**(42).
- [7] MAGNUSSON, D.; CHRISTIANSEN, B.; MALMBECK, R.; GLATZ, J. P.: Investigation of the radiolytic stability of a CyMe₄-BTBP based SANEX solvent. *Radiochimica Acta*. 2009, 97(9).
- [8] *STÁTNÍ ENERGETICKÁ KONCEPCE ČESKÉ REPUBLIKY* [online]. Ministerstvo průmyslu a obchodu. Praha, 12/2014 [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: https://www.mpo.cz/dokument158059.html?fbclid=IwAR0BfwPouwmTEMwWixzE-dDAYgvrTvvtCpBUCn79_6mBr3XvKUIAry7Zyvo.
- [9] *Integrovaný národný energetický a klimatický plán na roky 2021 – 2030* [online]. Ministerstvo Hospodárstva Slovenskej republiky. Bratislava, 12/2019 [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://www.economy.gov.sk/energetika/navrh-integrovaneho-narodneho-energetickeho-a-klimatickeho-planu>.
- [10] SALVATORES, M. Partitioning and transmutation of spent nuclear fuel and radioactive waste. *Nuclear Fuel Cycle Science and Engineering*. Elsevier, 2012, 2012, s. 501-530, ISBN 9780857090737.

- [11] MODOLO, G.; GEIST, A.; MIGUIRDITCHIAN, M.: Minor actinide separations in the reprocessing of spent nuclear fuels. *Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel*. Elsevier, 2015, s. 245-287. ISBN 9781782422129.
- [12] KAUFHOLZ, P.; SADOWSKI, F.; WILDEN, A.; MODOLO, G.; LEWIS, F. W.; SMITH, A. W.; HARWOOD, L. M.: TS-BTPhen as a promising hydrophilic complexing agent for selective Am(III) separation by solvent extraction. *Nukleonika*. 2015, **60**(4).
- [13] ŠTAMBERG, K.: *Technologie jaderných paliv II*. 3. vydání. V Praze: České vysoké učení technické, 2017. ISBN 978-80-01-06077-3.
- [14] JOLY, P.; BOO, E.: *Actinide separation processes*. SACSESS. 2015.
- [15] MAGNUSSON, D.; GEIST, A.; MALMBECK, R.; MODOLO, G.; WILDEN, A.: Flow-Sheet Design for an Innovative SANEX Process Using TODGA and SO₃-Ph-BTP. 2012, **7**, 245-250.
- [16] ANEHEIM, E.; BAUHN, L.; EKBERG, Ch.; FOREMAN, M.; LÖFSTRÖMENGDAH, E.: Extraction experiments after radiolysis of a proposed GANEX solvent - the effect of time. *Procedia Chemistry*. Atlanta, 2012, (7), 123-129.
- [17] ANEHEIM, E. H. K.: *Development of a Solvent Extraction Process for Group Actinide Recovery from Used Nuclear Fuel*. Gothenburg, Švédsko, 2012. Chalmers University of Technology.
- [18] TAYLOR, R.; CARROTT, M.; GALAN, H.; et al.: The EURO-GANEX Process: Current Status of Flowsheet Development and Process Safety Studies. *Procedia Chemistry*. 2016, **21**, 524-529.
- [19] LYSEID AUTHEN, T.; WILDEN, A.; HALLERÖD, J.; SCHNEIDER, D.; KREFT, F.; MODOLO, G.; EKBERG, Ch: Batch Tests for Optimisation of Solvent Composition and Process Flexibility of the CHALMEX FS-13 Process. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2020, 1-17.
- [20] HALLERÖD, J.; EKBERG, Ch.; AUTHEN, T.; et al.: On the Basic Extraction Properties of a Phenyl Trifluoromethyl Sulfone-Based GANEX System Containing CyMe 4 -BTBP and TBP. 2018, **36**(4), 360-372.
- [21] JACKSON, D. P.; DORMUTH, K.: *Watching Brief on Reprocessing, Partitioning and Transmutation (RP&T) and Alternative Waste Management Technology - Annual Report 2010*: Nuclear Waste Management Organization. **Canada**, December, 2010.
- [22] NUCLEAR ENERGY AGENCY. *Homogeneous versus Heterogeneous Recycling of Transuranics in Fast Nuclear Reactors*. OECD, 2012. ISBN 978-92-64-99177-4.

- [23] POINSSOT, Ch.; ROSTAING, Ch.; BARON, P.; WARIN, D.; BOULLIS, B.: Main Results of the French Program on Partitioning of Minor Actinides, a Significant Improvement Towards Nuclear Waste Reduction. 2012, **7**, 358-366.
- [24] PRIEUR, D.; JANKOWIAK, A.; LEORIER, C.; et al.: Fabrication and characterization of minor actinides bearing fuels obtained by conventional powder metallurgy process. 2011, **208**(2), 553-557.
- [25] BREMER, A.; WHITTAKER, D. M.; SHARRAD, C. A.; GEIST, A.; PANAK, P. J.: Complexation of Cm(iii) and Eu(iii) with CyMe 4 -BTPhen and CyMe 4 -BTBP studied by time resolved laser fluorescence spectroscopy. *Dalton Trans.* 2014, **43**(6), 2684-2694.
- [26] PANAK, P.; GEIST, A.: Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides. *Chemical Reviews – American Chemical Society*, 2013, Volume 113 (2), p. 1199-1236.
- [27] MINDOVÁ, M.: *Extrakční činidla pro pokročilé palivové cykly*. Bakalárska práca, Praha 2018, České vysoké učení technické.
- [28] Tributyl phosphate. *Wikipedia* [online]. [cit. 2020-02-02]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Tributyl_phosphate.
- [29] SINHA, P. K.; KUMAR, S.; MUDALI, U. K.; NATARAJAN, R.: Thermal stability of UNEX/HCCD-PEG diluent FS-13. 2011, **289**(3), 899-901.
- [30] HALLERÖD, J.; EKBERG, Ch.; ANEHEIM, E.: Phenyl trifluoromethyl sulfone as diluent in a grouped actinide extraction process: extraction properties of the solvent components TBP and CyMe4-BTBP. 2016, **307**(3), 1711-1715.
- [31] SHIMOJO, K.; NAGANAWA, H.; NORO, J.; KUBOTA, F.; GOTO, M.: Extraction Behavior and Separation of Lanthanides with a Diglycol Amic Acid Derivative and a Nitrogen-donor Ligand. 2007, **23**(12), 1427-1430.
- [32] YANG, Y.; WALTON, A.; SHERIDAN, R.; et al.: REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review. 2017, **3**(1), 122-149.
- [33] DANESI, P. R.; CHIARIZIA, R.; COLEMAN, Ch. F.: The Kinetics of Metal Solvent Extraction. *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2008, **10**(1), 1-126.
- [34] STEVENS, G. W.; PERERA, J. M.: Kinetics of Solvent Extraction Processes. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 1997, **17**(1-4), 205-226.

- [35] RYDBERG, J.; COX, M.; CHOPPIN, G. R.: *Solvent extraction principles and practice*. Second edition, revised and expanded. New York, USA: Marcel Dekker, 2004. ISBN 0-8247-5063-2.
- [36] DISTLER, P.; STAMBERG, K.; JOHN, J.; HARWOOD, L. M.; LEWIS, F. W.: Modelling of the Am(III) – Cm(III) kinetic separation effect observed during metal ion extraction by bis-(1,2,4)-triazine ligands. 2017, **53**(2), 277-285.
- [37] DISTLER, P.; ŠTAMBERG, K.; JOHN, J.; HARWOOD, L. M.; LEWIS, F. W.: Thermodynamic parameters of Am(III), Cm(III) and Eu(III) extraction by CyMe4-BTPhen in cyclohexanone from HNO₃ solutions. 2020, **141**.
- [38] PANAK, P. J.; GEIST, A.: Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides by Triazinylpyridine N -Donor Ligands. 2012, **113**(2), 1199-1236.
- [39] LÖFSTRÖM-ENGDAHL, E.; ANEHEIM, E.; EKBERG, Ch.; FOREMAN, M.; HALLERÖD, J.; SKARNEMARK, G.: Extraction thermodynamics of Am(III) and Eu(III) using CyMe4-BTBP in various organic diluents. 2014, **76**, 64-69.
- [40] RETEGAN, T.; EKBERG, Ch.; ENGLUND, S.; FERMVIK, A.; FOREMAN, M. R. S.; SKARNEMARK, G.: The behaviour of organic solvents containing C5-BTBP and CyMe4-BTBP at low irradiation doses. *Radiochimica Acta*. 2007, **95**(11).
- [41] DISTLER, P.; KONDE, J.; JOHN, J.; HÁJKOVÁ, Z.; ŠVEHLA, J.; GRÜNER, B.: Characterization of solvents containing CyMe4-BTPhen in selected cyclohexanone-based diluents after irradiation by accelerated electrons. *Nukleonika*. 2015, **60**(4), 885-891.
- [42] SCHMIDT, H.; WILDEN, A.; MODOLO, G.; ŠVEHLA, J.; GRÜNER, B.; EKBERG, Ch.: Gamma radiolytic stability of CyMe4BTBP and the effect of nitric acid. *Nukleonika*. 2015, **60**(4), 879-884.
- [43] SCHMIDT, H.; WILDEN, A.; MODOLO, G.: Gamma Radiolysis of the Highly Selective Ligands CyMe4BTBP and CyMe4BTPhen: Qualitative and Quantitative Investigation of Radiolysis Products. *Procedia Chemistry*. 2016, **21**, 32-37.
- [44] KONDE, J.; DISTLER, P.; JOHN, J.; ŠVEHLA, J.; GRÜNER, B.; BĚLČICKÁ, Z.: Radiation Influencing of the Extraction Properties of the CyMe4-BTBP and CyMe4-BTPhen Solvents with FS-13. *Procedia Chemistry*. 2016, **21**, 174-181.
- [45] MINDOVÁ, M.: *Studium vlivu záření na vlastnosti systémů pro separaci Ln(III)/An(III) využívajících lipofilní extrakční činidla*. Výskumná úloha, Praha 2019, České vysoké učení technické.

- [46] HALLEROD, J.: *Phenyl Trifluoromethyl Sulfone as Diluent in a Grouped Actinide EXtraction Process*. Gothenburg, Sweden, 2015. Thesis for the degree of Licentiate of Engineering. Chalmers University of Technology.
- [47] LEWIS, F. W.; HARWOOD, L. M.; HUDSON, M. J.; et al.: BTBPs versus BTPHens: Some Reasons for Their Differences in Properties Concerning the Partitioning of Minor Actinides and the Advantages of BTPHens. 2013, **52**(9), 4993-5005.