

INSTYTUT BADAŃ JĄDROWYCH
ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
INSTITUTE OF NUCLEAR RESEARCH

PL800-405

INR - 1754 /XXII/C/B

**WPŁYW RADIOLIZY ROZPUSZCZALNIKA
NA PROCESY EKSTRAKCJI I REEKSTRAKCJI
URANU ORAZ NIEKTÓRYCH PRODUKTÓW
ROZSZCZEPIENIA**

W. Gawłowska
M. Nowak

Warszawa 1978

**INSTYTUT BADAŃ JĄDROWYCH
ZAKŁAD CHEMICZNEJ INŻYNIERII JĄDPOWEJ**

**WPLYW RADIOLIZY ROZPUSZCZALNIKA
NA PROCESY EKSTRAKЦИИ I REEKSTRAKЦИИ URANU
ORAZ NIEKTÓRYCH PRODUKTÓW ROZSZCZEPIONIA**

**INFLUENCE OF SOLVENT RADIOLYSIS
ON EXTRACTION, SCRUBBING AND STRIPPING OF URANIUM
AND SOME FISSION PRODUCTS**

**ВЛИЯНИЕ РАДИОЛИЗА РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕССЫ ЭКСТРАКЦИИ
И РЕЭКСТРАКЦИИ УРАНА И НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ**

**WACŁAWA GAWŁOWSKA
MACIEJ NOWAK**

**Instytut Badań Jądrowych, Zakład Chemicznej
Inżynierii Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, Polska**

WARSZAWA 1978

Streszczenie

Wpływ degradacji radiolitycznej rozpuszczalnika (30% TBP w n-parafinach C₁₀-C₁₄) na stopień dekontaminacji uranu od produktów rozszczepienia badano w ciągłym procesie ekstrakcyjno-reekstrakcyjnym w warunkach laboratoryjnych. Przedyskutowano zachowanie się uranu i badanych produktów rozszczepienia w poszczególnych stadiach I cyklu w zależności od dawki gamma i warunków prowadzenia procesu.

Abstract

Radiolytically degraded TBP-n-paraffins solvent was used in the laboratory flow-sheet to study the influence of radiation exposure on decontamination of uranium. The influence of accumulated doses on extraction, scrubbing and stripping of uranium and some fission products has been discussed. (continues)

Резюме

Исследовано влияние радиолиза растворителя (30% ТБФ в насыщенных n-углеводородах C₁₀-C₁₄) на эффективность очистки урана от продуктов деления в лабораторных условиях непрерывного процесса экстракции и реэкстракции. Обсуждено поведение урана и избранных продуктов деления в отдельных стадиях первого цикла в зависимости от дозы излучения и условий хода процесса.

1. WSTĘP

Obecny rozwój energetyki jądrowej zmierza do uzyskania możliwie wysokiego stopnia wypalenia paliw w reaktorach termicznych, jak też do energetycznego zastosowania reaktorów prędkich. Paliwo wypalone w tych reaktorach odznacza się wysoką zawartością radioaktywnych produktów rozszczepienia. Ponadto dążenie do skrócenia czasu zewnętrznego cyklu paliwowego, dyktowane względami ekonomicznymi, prowadzi do skracania czasu schładzania wypalonego paliwa jądrowego. Powyższe tendencje stawiają zakładom trudne zadanie przerobu paliwa o bardzo wysokiej radioaktywności. Aczkolwiek szereg nowych metod przerobu jest w stadium badań, dominujące znaczenie będzie miała nadal [1] metoda Purex, w której jako ekstrahent stosuje się trój-n-butylofosforan, zwykle rozcieńczony n-dodekanem lub mieszaniną zbliżonych węglowodorów n-parafinowych. Oddzielenie uranu i plutonu od produktów rozszczepienia, z wysokimi współczynnikami dekontaminacji, w dużej mierze zależy od składu i czystości rozpuszczalnika. Zjawiskiem, którego nie da się całkowicie uniknąć podczas ekstrakcyjnego przerobu wypalonego paliwa, jest radiolityczny rozkład ekstrahenta i rozcieńczalnika, zależny od poziomu radioaktywności roztworu paliwa, czasu kontaktu faz, stężeń, temperatury i innych parametrów procesu. Obok głównych produktów radiolizy TBP, jakimi są kwasy dwu-n-butylofosforowy i mono-n-butylofosforowy, tworzy się szereg innych produktów radiolizy, mających silne właściwości kompleksujące i emulgujące. Produkty radiolizy rozpuszczalnika bardzo utrudniają przebieg procesów rozdzielania, tworząc z uranem, plutonem i niektórymi produktami rozszczepienia trwałe związki chemiczne, co prowadzi do strat uranu i plutonu oraz jest przyczyną tworzenia się zawiesin i osadów zakłócających pracę urządzeń ekstrakcyjnych [2,3].

Najbardziej kłopotliwymi produktami rozszczepienia, tworzącymi trwałe związki z produktami radiolizy, są Zr-95, Nb-95, Ru-103 i Ru-105, stanowiące znaczny procent ogólnego promieniowania β i γ . Na skutek tworzenia się zawiesin z tymi produktami rozszczepienia może dojść do nagromadzenia się radioaktywnych osadów w pewnych miejscach ekstraktora i znacznego przyspieszenia radiolizy rozpuszczalnika, w stosunku do spodziewanych dawek, obliczonych z danych literaturowych i warunków ekstrakcji [3,4]. Z powyższych względów celowe było zbadanie w warunkach laboratoryjnych wpływu stopnia degradacji radiolitycznej rozpuszczalnika na procesy ekstrakcji i reekstrakcji uranu prowadzone w sposób ciągły.

Celem niniejszej pracy było:

- 1) Zbadanie stopnia dekontaminacji uranu od Zr/Nb-95 i Ru-106 w procesach ekstrakcji i reekstrakcji w zależności od dawki gamma.
- 2) Zbadanie stopnia kontaminacji rozpuszczalnika radionuklidami Zr-95, Nb-95 i Ru-106 oraz zatrzymania uranu w zależności od dawki, jaką napromieniono rozpuszczalnik.
- 3) Zbadanie wpływu stężenia uranu i warunków prowadzenia procesu ekstrakcji na stopień dekontaminacji uranu.

Ponieważ uzyskanie wysokiego i kontrolowanego stopnia radiolizy rozpuszczalnika podczas procesu ekstrakcji było niemożliwe w naszych warunkach laboratoryjnych, wpływ degradacji radiolitycznej na omawiane procesy badano napromieniając rozpuszczalnik przed ekstrakcją w kontrolowanych warunkach.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Aparatura

Procesy ekstrakcji i reekstrakcji prowadzono w 16-stopniowych ekstraktorach "EL", umieszczonych w komorze gorącej wraz ze zbiornikami roztworów radioaktywnych. Opisy i charakterystyki pracy tych ekstraktorów podano w raporcie IBJ [5]. Pompy dozujące, z wyjątkiem podającej roztwór wyjściowy, były umieszczone na zewnątrz komory. Odbiór prób do analiz odbywał się zdalnie za pomocą zaworów elektromagnetycznych i manipulatorów. Aparatura do pomiarów radiometrycznych, produkcji "Polon", składała się z dwu zestawów analizatorów jednokanałowych z przelicznikami, połączonych z sondą scyntylicyjną. Jedną gałąź aparatury służyła do pomiarów aktywności Ru-106, druga - Zr/Nb-95. Próbkę roztworów badano także za pomocą analizatora 800-kanałowego "NOKIA-POLON" połączony z detektorem półprzewodnikowym Ge/Li (produkcji IBJ) o zdolności rozdzielczej 3,8 keV.

2.2. Odczynniki

- 1) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cz., prod. Chemapol, Praga, CSRS
- 2) trój-n-butylofosforan cz., prod. Reachim, ZSRR
- 3) n-parafiny $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$, prod. ITN, Kraków, Polska

- 4) $Zr(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ p.a., prod. Serva, RFN
 - 5) Zr/Nb-95, bežnośnikowy kompleks szczawianowy, prod. ZJK, NRD
 - 6) $RuNO(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$, produkcji własnej
 - 7) $RuNO(NO_3)_3$ (Ru-105), bežnośnikowy, prod. Radiochemical Center, Amersham, Anglia
 - 8) HNO_3 stęż. cz.d.a., prod. POCh, Polska
- ad.5) - kompleks szczawianowy Zr/Nb-95 przeprowadzano w azotany przez dodanie stężonego HNO_3 , utlenianie na gorąco 30 % H_2O_2 i odparowywanie ze stężonym HNO_3 ,
- ad.6) - kompleks azotanowy nitrozylorutenu otrzymywano ze spekt-ralnie czystego rutenu poprzez RuO_4 , metodą opartą na danych literaturowych [6,7].

2.3. Roztwór wyjściowy do ekstrakcji

Roztwór wyjściowy przygotowano zgodnie z danymi literaturo-
wymi [8] podającymi typowy skład roztworu paliwa o wypaleniu ok.
3000 MWd/t i chłodzeniu około 100-150 dni. Dodatkowo wprowadzono
magnez (15 % względem U), którego obecność jest charakterystyczna
dla paliwa typu EK-10. Roztwór wyjściowy do naszych badań miał
skład następujący:

Uran	175 g/l lub 140 g/l
Magnez	26 g/l lub 21 g/l
HNO_3	3 M
Ruten	$2,5 \cdot 10^{-4}$ M lub $2 \cdot 10^{-4}$ M
Ru-106	aktywność 0,5 mCi/l
Cyrkon	$0,75 \cdot 10^{-3}$ M lub $0,6 \cdot 10^{-3}$ M
Zr/Nb-95	aktywność $\sim 1,1$ mCi/l.

Po zmieszaniu wszystkich składników roztworu wyjściowego,
gotowy roztwór w pojemniku pozostawiono na 2-3 doby w celu osią-
gnięcia równowagi chemicznej między poszczególnymi postaciami azo-
tanów nitrozylorutenu i cyrkonu.

2.4. Napromienianie roztworu TBP

Do prowadzonych badań stosowano jako ekstrahent handlowy
trój-n-butylofosforan w postaci 30 % (obj.) roztworu w n-parafinach

C¹⁰-C¹⁴. Roztwór ten nazywany będzie dalej rozpuszczalnikiem. Przed użyciem do ekstrakcji lub przed napromienianiem rozpuszczalnik nasycano 3 M HNO₃ przez kilkakrotne wytrząsanie w ciągu 10 min. z nowymi porcjami HNO₃, przy zachowaniu stosunku faz O/A = 2:1. Napromieniano układ dwufazowy z 3 M HNO₃ w obecności powietrza w schronie paliwa wypalonego Zakładu XI IBJ. Pomiary mocy dawek dokonane przez Zakład XI służyły do określenia czasu napromieniania i uzyskania pożądanej dawki gamma. Dawki kontrolowano także dozymetrem feliowym. We wszystkich partiach rozpuszczalnika wykonywano oznaczenie zawartości HDBP i H₂MBP (w Zakładzie VIII IBJ) a następnie stosowano go do badań procesów I cyklu ekstrakcyjnego.

2.5. Warunki prowadzenia ekstrakcji i reekstrakcji

Badania ekstrakcji i reekstrakcji uranu w systemie ciągłym prowadzone w ubiegłych latach pozwoliły na określenie optymalnych warunków tych procesów. Wyniki te zostały opisane w raporcie IBJ [9] i zastosowane w niniejszej pracy.

Roztwór wyjściowy do ekstrakcji (jak w p. 2.3) podawano do 7 lub 11 stopnia mixer-settlera, stosując stały przepływ 5 ml/min. Jako roztwór przemywający fazę organiczną zwykle stosowano 3 M HNO₃, który podawano do 1 stopnia z szybkością 2,5 ml/min. Do 16 stopnia ekstraktora podawano nasycony 3 M HNO₃ rozpuszczalnik (30% (obj.) TBP w n-parafinach) z szybkością 8,7 ml/min. Fazę organiczną z pierwszego ekstraktora przesyłano do zbiornika przejściowego a następnie podawano na 1 stopień następnego mixer-settlera, na którym prowadzono reekstrakcję uranu. Szybkość podawania fazy organicznej była stała i wynosiła 8 ml/min. Fazę wodną - 0,01 M HNO₃ - służącą do reekstrakcji uranu podawano do 16 stopnia mixer-settlera z szybkością 12 ml/min.

Do analiz chemicznych i radiometrycznych pobierano próbki roztworów wodnych i organicznych z końców obu ekstraktorów oraz z odstojnika stopnia zasilanego 1 ekstraktora. Pomiary radiometryczne wykonywano w czasie 10-15 min po pobraniu prób. Oznaczenia stężeń uranu w roztworach wodnych i organicznych były wykonywane w Zakładzie VIII IBJ.

2.6. Definicje stosowanych pojęć

Wszystkie wyniki, przedstawione na rys. 1, 2, 5, 6 i 7, są podane w wartościach względnych, w odniesieniu do wartości podanych dla roztworu wyjściowego.

Skuteczność oczyszczenia uranu od produktów rozszczepienia dla badanego procesu określa się za pomocą pojęcia dekontaminacji uranu. Stopień dekontaminacji uranu przyjęty w niniejszej pracy, jest to stosunek aktywności danego radioizotopu usuniętej z roztworu uranu w wyniku danego procesu do aktywności tego radioizotopu w roztworze wyjściowym, przeliczonych na 1 g uranu.

Pojęciem kontaminacji (skażenia) rozpuszczalnika określa się trwałe zanieczyszczenie go składnikami roztworu wyjściowego w wyniku reakcji zachodzących z produktami rozkładu rozpuszczalnika. Stopień kontaminacji rozpuszczalnika jest to stosunek ilości (aktywności) danego składnika trwale zatrzymanego w rozpuszczalniku do ilości (aktywności) składnika w roztworze wyjściowym.

Pojęcie nasycenia rozpuszczalnika uranem określa stężenie uranu w stosunku do stężenia stechiometrycznego. Dla 30 % roztworu TBP w n-parafinach nasycenie przyjmuje się za 100 % wtedy, gdy stężenie uranu wynosi 129,7 g/l lub, uwzględniając zmiany objętości faz po ekstrakcji, 125 g/l roztworu organicznego.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

3.1. Zależność dekontaminacji uranu od nasycenia rozpuszczalnika uranem

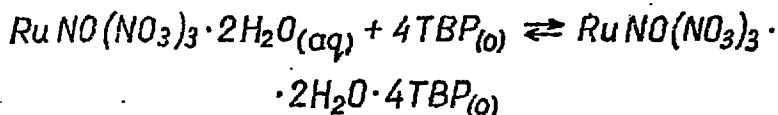
Badane przez nas produkty rozszczepienia ulegają obok uranu częściowej ekstrakcji roztworem TBP w stopniu zależnym od ich współczynników ekstrakcji. W niezdegradowanym rozpuszczalniku jedynym ekstrahentem jest TBP, który jest wiązany w konkurencyjnych reakcjach przez związki ulegające ekstrakcji. Aby poznać wpływ stężenia uranu na wartości współczynników ekstrakcji badanych produktów rozszczepienia, wykonano kilka jednostopniowych ekstrakcji wstępnych, zachowując te same stężenia nośników Ru-106 i Zr-95 oraz kwasu azotowego (3 M), jakie stosowano podczas ekstrakcji ciągłej. Stosunek faz wynosił $O/A = 1,74$, a czas mieszania 15 sekund. Wyniki otrzymane na podstawie pomiarów aktywności gamma, badanych na analizatorze NOKIA z detektorem Ge/Li,

przedstawia poniższa tabela.

Roztwór wyjściowy: 3 M HNO ₃ , stężenie U g/l	Współczynniki ekstrakcji			
	Zr-95	Nb-95	Ru-106	U
0,0	0,263	0,0028	0,054	-
140	0,063	0,003	0,012	4,4
175	0,044	0,0026	0,010	9,95

Jak widać, stężenie uranu wywiera znaczny wpływ na ekstrakcję Zr-95 i Ru-106. Wpływ stężenia uranu na stopień jego dekontaminacji od Zr-95 i Ru-106 po ekstrakcji zbadano w procesach ciągłych. Stosowano przy tym nienapromieniany roztwór 30% TBP w n-parafinach, uprzednio nasycony 3 M HNO₃, pracowano bez przemywania oraz zachowano stałe przepływy faz jak w p.2.5. Stężenia uranu w roztworach wyjściowych do ekstrakcji wynosiły: 140, 152, 163, 174, 182 mg/ml. Stężenie nośników Zr-95 i Ru-106 zmieniano odpowiednio do stężeń uranu. Otrzymane wyniki są przedstawione na rys.1.

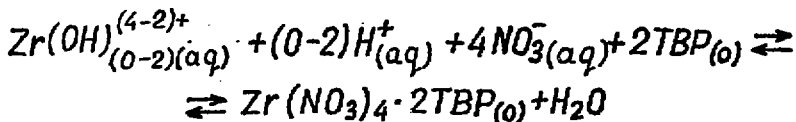
Jak wynika z rys.1, stopień dekontaminacji uranu od Ru-106 jest wysoki już dla niskich stężeń uranu w roztworze wyjściowym. Kompleksy nitrozylorutenu w kwasie azotowym ulegają ekstrakcji w myśl reakcji:



W reakcji bierze udział tylko "wolny" TBP [10], gdyż tylko taki ma możliwość utworzenia wiązań wodorowych z cząsteczkami H₂O, wchodzącymi w skład uwodnionego azotanu nitrozylorutenu [11]. Z ekstrakcją Ru-106 konkuruje nie tylko uran, ale także kwas azotowy, wiążący TBP w kompleks TBP·HNO₃. Z tego względu stopień dekontaminacji uranu od Ru-106 jest wysoki już dla małych stężeń uranu i ulega dalszej poprawie ze wzrostem stężenia U. Wywiera to wpływ na dalsze zmniejszanie się współczynnika ekstrakcji Ru-106, który

jest także łatwo wypierany z fazy organicznej podczas przemywania 3 M HNO₃.

Natomiast ekstrakcja cyrkonu silnie wzrasta ze wzrostem stężenia kwasu azotowego, który wywiera wpływ na hydrolizę i ekstrakcję cyrkonu [12-14]. Wydaje się, że w roztworze 3 M HNO₃ obok jonów Zr⁴⁺ będą występować także jony Zr(OH)³⁺ i Zr(OH)₂²⁺ [12] i ekstrakcja cyrkonu przebiega według uogólnionego równania [14-17]:



Oznacza to, że kwas azotowy pośrednio bierze udział w ekstrakcji cyrkonu, a głównym procesem konkurencyjnym jest ekstrakcja uranu. Tłumaczy to znacznie większą zależność stopnia oczyszczenia uranu od Zr-95 od stężenia uranu, tj. od nasycenia rozpuszczalnika uranem. Uzyskane zależności stopnia dekontaminacji od stężenia uranu w roztworze wyjściowym wskazują, że dla niezdegradowanego rozpuszczalnika korzystny jest taki stosunek faz, który zapewnia wysokie nasycenie rozpuszczalnika uranem.

3.2. Zależność dekontaminacji uranu od liczby stopni ekstraktora w strefie przemywania oraz od czasu kontaktu faz

Przemywanie fazy organicznej 3 M HNO₃ stosowane jest w celu usunięcia z niej produktów rozszczepienia, zanieczyszczających U i Pu. Z powodów, poruszonych w punkcie 3.1, przemywanie ma większy wpływ na oczyszczenie uranu od Ru-106 niż od Zr-95. Jest zrozumiałe, że im więcej stopni ekstraktora zostanie przeznaczonych dla przemywania, tym większa będzie skuteczność tego procesu. Wpływ przemywania na stopień dekontaminacji uranu autorzy badali przeznaczając dla przemywania 6 stopni lub 10 stopni 16-stopniowego ekstraktora. Czas kontaktu faz zmieniano poprzez proporcjonalną zmianę szybkości przepływów podawanych roztworów. Stosowano stałe stężenie uranu w roztworze wyjściowym.

Na rys. 2 przedstawiono skuteczność oczyszczania uranu od Ru-106 i Zr-95 (Nb-95) w wyniku sumarycznego działania procesów ekstrakcji i przemywania. Dla świeżego, niezdegradowanego rozpuszczalnika i w przypadku użycia 6 stopni ekstraktora do przemywania fazy organicznej dobrze uwidaczniają się różnice w zachowaniu

się badanych produktów rozszczepienia. Stopień oczyszczenia uranu od Ru-106 jest dość wysoki i nieznacznie wzrasta wraz ze skracaniem czasu kontaktu faz. Współczynnik ekstrakcji uranu jest bardzo wysoki w porównaniu do współczynnika ekstrakcji Ru-106 i skracanie czasu kontaktu faz wywiera mały wpływ na ekstrakcję uranu, natomiast wpływa na zmniejszenie ekstrakcji Ru-106. Kompleksy azotanowe nitrozylorotenu są wypierane z fazy organicznej przez 3 M HNO_3 i 6 stopni przemywania zapewnia dobre oczyszczenie od Ru-106. Oczyszczanie uranu od Zr-95 początkowo wzrasta ze wzrostem przepływów i osiąga maksimum dla przepływów (w przeliczeniu na sumę faz) 14-17 ml/min., tj. dla czasów kontaktu 15-12 s/stopień. Wskazuje to, że podobnie jak dla Ru-106, szybkość ekstrakcji uranu ma decydujący wpływ na dekontaminację od Zr-95. Ponieważ zarówno w strefie ekstrakcji, jak i przemywania, stężenie HNO_3 jest takie samo, nadmiar HNO_3 ma niewielki wpływ na zmianę równowagi ekstrakcyjnej Zr-95, którego przejście do fazy wodnej wymaga określonego czasu kontaktu faz. Z tego względu proces przemywania prowadzony w 6 stopniach ekstraktora wymaga optymalnego czasu kontaktu faz. Natomiast przy zastosowaniu do przemywania 10 stopni ekstraktora, oczyszczanie uranu od Ru-106 jak i od Zr-95 jest wysokie i prawie niezależne od czasu kontaktu faz w badanych granicach. Podczas przeciwprądowej ekstrakcji i przemywania ustala się pewien rozkład stężeń uranu w określonej liczbie stopni ekstraktora. Wydaje się, że przy mniejszej liczbie stopni przeznaczonych na ekstrakcję zmniejsza się liczba stopni z małym stężeniem uranu. Ponieważ ekstrakcja cyrkonu odbywa się w znacznej mierze w stopniach wolnych od uranu, taki rozkład stężeń obniża ekstrakcję cyrkonu do fazy organicznej. Wskutek tego reekstrakcja cyrkonu w sekcji przemywania jest ułatwiona. Tak więc układ, zmniejszający liczbę stopni ekstrakcyjnych a zwiększający liczbę stopni przemywania, wpływa na ogólną poprawę stopnia dekontaminacji uranu i zmniejsza wpływ czasu kontaktu faz na proces przemywania.

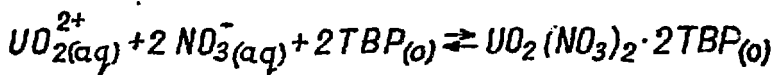
Opisany wpływ stężenia uranu oraz sposobu prowadzenia ekstrakcji i przemywania znajdował swe odbicie w opisach schematów technologicznych przerobu paliwa. Dotychczasowy przerób paliwa dotyczył paliw nisko lub średnio wypalonych i długo chłodzonych, zjawisko radiolizy rozpuszczalnika miało znikomy wpływ na stopień dekontaminacji uranu. Dlatego też celowo utrzymywano takie warunki ekstrakcji, aby otrzymać wysokie nasycenie rozpuszczalnika uranem [18] oraz stosowano staranne przemywanie rozpuszczalnika, gdyż zapewniało to wysokie współczynniki dekontaminacji.

3.3. Zależność kontaminacji rozpuszczalnika od dawki promieniowania gamma

Jak wspomniano we wstępie, na przebieg ekstrakcyjnego oczyszczenia U i Pu od produktów rozszczepienia znaczny wpływ wywiera czystość rozpuszczalnika. W pierwszym cyklu ekstrakcyjnym - podczas kontaktowania z promieniotwórczym roztworem wypalonego paliwa - zarówno ekstrahent, jak i rozcieńczalnik ulegają rozkładowi w stopniu zależnym od poziomu promieniotwórczości roztworu paliwa, stężenia kwasu azotowego i warunków ekstrakcji. Głównym produktem rozkładu TBP jest kwas dwubutylofosforowy (HDBP) i tworzący się ze znacznie mniejszą wydajnością kwas monobutylofosforowy (H_2MBP). Zależność zawartości HDBP i H_2MBP od dawki gamma w roztworach TBP (30%) w parafinach napromienionych w obecności 3 M HNO_3 , oznaczanych w 24 godz. po napromienieniu, przedstawiona jest na rys.3. Ponadto oprócz produktów hydrolizy TBP, radioliza powoduje tworzenie się związków nitrowych i karbonylowych oraz nowych związków fosforoorganicznych [19-23]. Produkty radiolizy TBP i rozcieńczalnika tworzą trwałe kompleksy z niektórymi produktami rozszczepienia, co zmniejsza stopień dekontaminacji uranu i plutonu. Po pierwszym cyklu ekstrakcyjnym rozpuszczalnik jest oczyszczany przez kontaktowanie z roztworami Na_2CO_3 [24,25], co powinno usuwać z niego zatrzymane produkty rozszczepienia oraz produkty radiolizy. Skuteczność takiego oczyszczania jest zależna od dawki pochłoniętej przez rozpuszczalnik. Stwierdziliśmy, że zatrzymane produkty rozszczepienia, jak i uran oraz niektóre produkty radiolizy można usunąć roztworami Na_2CO_3 , jeśli dawka jaką napromieniono rozpuszczalnik nie przekraczała 4-5 Mrad [8]. Przy wyższych dawkach oczyszczanie rozpuszczalnika wodnymi roztworami alkalicznymi jest bardzo trudne ze względu na powstawanie trwałych emulsji.

Zależność zawartości uranu, pozostającego w rozpuszczalniku po reekstrakcji, od dawki gamma przedstawiona jest na rys.4. Reekstrakcję prowadzono 0,01 N HNO_3 w 16 stopniach ekstraktora przy stałym stosunku faz ($O/A = 0,66$). Krzywa I na rys.4 przedstawia zawartość uranu po reekstrakcji dla wyjściowego stężenia uranu 140 g/l, a krzywa II - dla wyjściowego stężenia uranu 175 g/l. Jak widać, dawki rzędu 0,1 - 1 Mrad nie wywierają większego wpływu na wzrost zatrzymania uranu w fazie organicznej. Przy wyższym stężeniu uranu w roztworze wyjściowym widoczne jest nieco wyższe zatrzymanie uranu. Wskazuje to, że przy wyższym nasyceniu rozpuszczalnika uranem pełna reekstrakcja wymaga zastosowania ekstraktora o większej liczbie stopni lub zmniejszenia stosunku

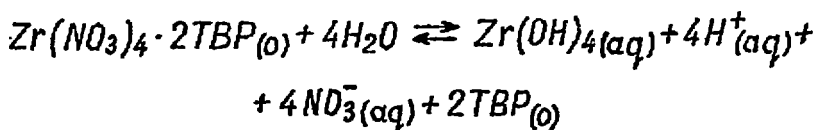
fazy organicznej do wodnej. Dla dawek wyższych od 1 Mrad zatrzymanie uranu w rozpuszczalniku szybko wzrasta w wyniku tworzenia przez uran kompleksów z HDBP [19,26-29]. Przebieg krzywych sugeruje, że mieszane roztwory TBP i HDBP ekstrahują uran w konkurujących ze sobą reakcjach [30,31]:



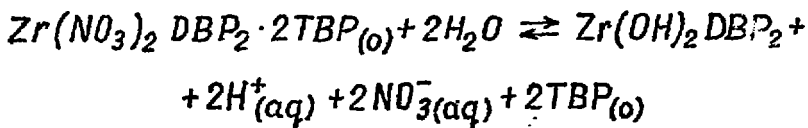
Prawdopodobnie ten ostatni kompleks ulega następnie nieodwracalnej przemianie w $UO_2(DBP)_2$. Przy niższym nasyceniu rozpuszczalnika uranem, tj. przy wyższym stężeniu wolnego TBP w fazie organicznej, reakcja z udziałem HDBP zachodzi z mniejszą wydajnością, co wpływa korzystnie na możliwość reekstrakcji uranu. Z tego względu dla roztworu wyjściowego o stężeniu 140 g U/l zatrzymanie uranu w fazie organicznej jest mniejsze od obliczonego ze stężenia HDBP dla związku $UO_2(DBP)_2$. Mimo to rozpuszczalnik po pierwszym cyklu ekstrakcyjnym musi być poddany oczyszczaniu od uranu. Ponieważ roztwory wodne z oczyszczania kierowane są do odpadów, pochłonięcie przez rozpuszczalnik dawki promieniowania w granicach do 5 Mrad pociąga za sobą straty 0,5-1 % uranu. Natomiast zatrzymanie produktów rozszczepień w zdegradowanym rozpuszczalniku jest mniejsze przy wyższym stężeniu uranu w roztworze wodnym do ekstrakcji. Zatrzymanie w rozpuszczalniku Zr-95, Nb-95 i Ru-106 po zakończonej reekstrakcji uranu przedstawione jest na rys.5 jako zależność od dawki promieniowania gamma, jaką uprzednio napromieniano rozpuszczalnik. Jak widać, produktem rozszczepienia, który w największym stopniu powoduje kontaminację fazy organicznej, jest Zr-95. Cyrkon tworzy z produktami radiolizy rozpuszczalnika szereg kompleksów, które poznane są tylko częściowo. Tworzący się podczas radiolizy HDBP jest dobrym ekstrahentem dla cyrkonu tworząc kompleks $Zr(NO_3)_2DBF_2 \cdot 2HDBP$ [28,32], który w obecności TBP przechodzi w $Zr(NO_3)_2DBP_2 \cdot HDBP \cdot TBP$ lub $Zr(NO_3)_2DBP_2 \cdot 2TBP$ [30,31]. Nie można jednak wykluczyć tworzenia się kompleksów o innym składzie. Wpływ degradacji

rozpuszczalnika na zachowanie się Zr-95 należy rozpatrywać, biorąc pod uwagę wpływ dawki na stopień dekontaminacji uranu, przedstawiony na rys.6. Otrzymane przez nas wyniki wskazują, że stopień dekontaminacji uranu od Zr-95 wykazuje silny spadek dla małych dawek. Sugeruje to, że już niewielkie stężenia produktów radiolizy wywołują wzrost ekstrakcji cyrkonu. Następnie jednak część cyrkonu przechodzi podczas reekstrakcji do fazy wodnej wraz z uranem, pogarszając stopień jego dekontaminacji. Znaczne zwiększenie współczynników ekstrakcji mieszaninami HDBP i TBP było dla aktywności tłumaczone występowaniem efektu synergetycznego [30,33-36]. Mimo różnic w poglądach dotyczących tego efektu można przyjąć, że tworzą się wówczas mieszane kompleksy, w skład których wchodzi cząsteczki obu ekstrahentów, zarówno zdolnego do tworzenia anionów jak i obojętnego.

Jeśli cytowane wzory kompleksów cyrkonu są słuszne, efekt synergetyczny występuje także podczas ekstrakcji cyrkonu i być może osiąga maksimum dla dawek gamma 4-5 Mrad. Nie tłumaczy to jednak wyraźnej reekstrakcji Zr-95, obniżającej stopień dekontaminacji uranu w tym zakresie dawek. Reekstrakcja przebiega zgodnie z przeciwnym kierunkiem reakcji ekstrakcji cyrkonu. Ponieważ reekstrakcja jest prowadzona rozcieńczonym kwasem azotowym (0,01 N), powinna prowadzić do utworzenia całkowicie lub w znacznym stopniu zhydrolizowanych form cyrkonu, np.



Znaczna trwałość związków cyrkonu z kwasami fosforowymi [37] pozwala wątpić, by hydroliza kompleksu $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2 \cdot 2\text{TBP}$ była całkowita bez zastosowania do reekstrakcji roztworu alkalicznego. Natomiast częściowa hydroliza, np.

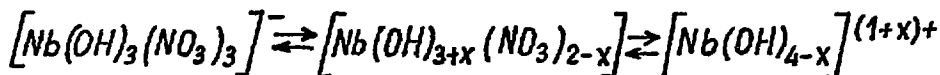


może być niewystarczająca dla przejścia cyrkonu do fazy wodnej. Badania nad ekstrakcją cyrkonu za pomocą TBP z roztworów z deficytem HNO_3 [38] wykazały, że ekstrahowane są wówczas

kompleksy $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot TBP$, mające skłonność do dimeryzacji w fazie organicznej. Można więc przypuszczać, że przy małych stężeniach HDBP w zdegradowanym rozpuszczalniku tworzą się kompleksy o stosunku DBP/Zr mniejszym od 2, np. $Zr(NO_3)_3 \cdot DBP \cdot 2TBP$, które podczas reekstrakcji ulegają stopniowej hydrolizie do $Zr(OH)_3 \cdot DBP$. Jak podaje Klucznikow [35], związki mające stosunek $OH/Zr > 2$ nie są ekstrahowane przez TBP. Tworzenie się kompleksów o stosunku molowym $HDBP/Zr < 2$ może być powodem zwiększonej reekstrakcji cyrkonu w zakresie małych dawek, natomiast tworzące się równolegle kompleksy o stosunku molowym $HDBP/Zr \geq 2$ mogą powodować zatrzymanie cyrkonu w rozpuszczalniku. W miarę zwiększania się stężenia HDBP udział kompleksów $HDBP/Zr < 2$ staje się coraz mniejszy, natomiast tworzenie innych kompleksów przebiega z coraz większą wydajnością. Ponadto zachodzące procesy nitrowania, a zwłaszcza utlenianie ekstrahenta i rozpuszczalnika [22,39,40], dostarczają związków nitrowych oraz karbonylowych, zdolnych do enolizacji i tworzenia z cyrkonem związków chelatowych. Są to związki o znacznej trwałości. W przeciwieństwie do zatrzymanego w fazie organicznej uranu [41], cyrkon jest tylko częściowo usuwany z rozpuszczalnika 0,25 M roztworem Na_2CO_3 , stosowanym do regeneracji. Zatrzymanie Zr-95 w zdegradowanym rozpuszczalniku jest mniejsze, gdy stężenie uranu w roztworze wyjściowym zostaje podwyższone do 175 g/l. Dowodzi to, że uran dzięki znacznej przewadze stężenia dość skutecznie konkuruje z cyrkonem w reakcjach z produktami rozkładu rozpuszczalnika.

Zatrzymanie pozostałych dwu produktów rozszczepienia w zdegradowanym rozpuszczalniku, zwłaszcza Ru-106, jest znacznie mniejsze od zatrzymania Zr-95 w całym badanym zakresie dawek gamma. Jak wspomniano uprzednio, ekstrakcja kompleksów nitrozylorutenu zależy głównie od stężenia wolnego TBP w układzie, a obecność HDBP w zasadzie nie wywiera wpływu na współczynnik ekstrakcji Ru-106 [42]. Jednakże rozpuszczalniki zawierające TBP po dłuższym czasie użytkowania do przerobu naświetlonego paliwa zatrzymują pewne ilości Ru-106 w postaci nie ulegającej wymyciu ani 5 M HNO_3 , ani 1 M $NaOH$ [3,43]. W procesie przerobu wypalonego paliwa ruten, który przeszedł do fazy organicznej, jest w znacznej mierze usuwany z niej w sekcji przemywania 3 M HNO_3 . Pozostała część ulega reekstrakcji wraz z uranem. Przeprowadzone przez nas badania nad ekstrakcją kompleksów $RuNO$ zdegradowanymi roztworami TBP potwierdziły brak zależności ekstrakcji rutenu od stopnia radiolizy rozpuszczalnika. Jednak proces reekstrakcji rutenu rozcieńczonym kwasem azotowym wykazuje taką zależność i zatrzymanie rutenu w fazie

organicznej wzrasta ze wzrostem dawki promieniowania gamma. Nasuwa to wniosek, że po ekstrakcji azotanu nitrozylorutenu wolnym TBP, w fazie organicznej następuje utworzenie innego kompleksu. Możliwość tworzenia kompleksów RuNO z HDBP oraz H₂MBP została potwierdzona doświadczalnie przez Wallace'a [44]. Otrzymano związki typu RuNO(DBP)_{1,4-3,2}(NO₃)_{0,5-0,94}OH(H₂O) rozpuszczalne w węglowodorach n-parafinowych i wykazujące skłonność do polimeryzacji. Wprawdzie uważa się, że kompleksy RuNO z HDBP ulegają usunięciu z fazy organicznej przy stosowaniu roztworów NaOH w temp. 60°, jednakże inne kompleksy rutenu, utworzone przez nieznanne produkty radiolizy (tzw. "do-bads"), nie są usuwane z fazy organicznej roztworami NaOH [43]. Najtrudniej uzasadnić zachowanie się Nb-95 w badanych przez nas procesach. Przyczyną tego jest znaczna niepewność co do postaci chemicznej, w jakiej występuje niob w roztworze wypalonego uranu w kwasie azotowym. Stężenie niobu w tych roztworach jest rzędu 10⁻⁶ - 10⁻⁵ M i przy tym stężeniu wg Hardy'ego i Scargill'a [45] niob znajduje się głównie w postaci polimerów kwasu niobowego (Nb₂O₅ · xH₂O)_n. Autorzy zakładają, że w równowadze z polimerem istnieją także monomeryczne - obojętne lub jonowe - formy niobu:



Natomiast wg innych autorów [46,47] niob w roztworach kwasu azotowego istnieje tylko w postaci kompleksów obojętnych lub naładowanych dodatnio, przy czym ilość tych ostatnich rośnie ze stężeniem HNO₃. Jednakże nie stwierdzono tworzenia się jonów Nbⁿ⁺ ani Nb(OH)_x^{(n-x)+} w tych roztworach i uważa się, że azotany niobu nie istnieją [48,49]. Być może, że podobnie jak w przypadku kwasu siarkowego lub kwasów polifosforowych możliwe jest tworzenie się połączeń addycyjnych typu Nb₂O₅ · xH₂O · nHNO₃. W przypadku istnienia tylko kationowych kompleksów niobu, należałoby spodziewać się, że ekstrakcja Nb-95 z roztworów z HNO₃ będzie wyraźnie zależna od stężenia HDBP w rozpuszczalniku, tj. także od dawki gamma. Przeprowadzone przez nas badania nad ekstrakcją Zr/Nb-95 w środowisku 3 M HNO₃ dały wyniki, wskazujące na brak prostej zależności ekstrakcji niobu od dawki pochłoniętej przez rozpuszczalnik. Wyniki ekstrakcji dla Nb-95 okazały się podobne do wyników uzyskanych dla Ru-106, który ulega ekstrakcji w postaci kompleksów obojętnych lub anionowych. Jednakże

zatrzymanie Nb-95 w fazie organicznej po reekstrakcji rośnie wraz z dawką pochłoniętą przez rozpuszczalnik i jest nieco większe od zatrzymania Ru-106 (rys.5). Sugeruje to, że Nb-95 ulega ekstrakcji tworząc kompleksy $TBP - Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ lub $TBP \cdot HNO_3 \cdot Nb_2O_5 \cdot xH_2O$, a następnie ulega trwałemu związaniu przez produkty radiolizy rozpuszczalnika. Sądząc po wpływie różnych związków na ekstrakcję Nb-95 [50], obecność w rozpuszczalniku związków typu dwuketonów, hydroksykwasów, a zwłaszcza hydroksynadtlenków organicznych, może mieć znaczny wpływ na kompleksowanie niobu.

3.4. Wpływ radiolizy ekstrahenta i rozcieńczalnika na stopień dekontaminacji uranu w poszczególnych procesach I cyklu ekstrakcyjnego

Wpływ radiolizy na końcowy stopień dekontaminacji uranu od Zr-95 został omówiony w punkcie 3.3. Jak wynika z przebiegu krzywych na rys.6, radioliza nie ma większego wpływu na stopień dekontaminacji uranu od Ru-106 i Nb-95. Istnienie nieznacznego minimum w zakresie dawek 4-8 Mrad może być wywołane odmiennym przebiegiem jednego z trzech procesów I cyklu. Wpływ radiolizy rozpuszczalnika na zachowanie się badanych produktów rozszczepienia w poszczególnych procesach przedstawiony jest na rys.7. Jak widać, obecność produktów radiolizy ma największy wpływ na zachowanie się cyrkonu podczas ekstrakcji. Już niewielkie dawki, 1-5 Mrad, wywołują zwiększoną ekstrakcję cyrkonu, wskutek czego stopień dekontaminacji uranu jest bardzo mały i dla większych dawek zmierza do zera. Przemycanie fazy organicznej 3 M HNO_3 jest najmniej skuteczne dla oczyszczenia od Zr-95, przy dawkach większych od 10 Mrad. Dopiero proces reekstrakcji daje szybki wzrost stopnia dekontaminacji uranu od Zr-95, ale powyżej dawek 5-6 Mrad. Omówione uprzednio zatrzymanie Zr-95 w rozpuszczalniku jest dość trwałe i przechodzący do fazy wodnej uran jest w znacznym stopniu oczyszczony od cyrkonu.

W przeciwieństwie do cyrkonu, oczyszczenie uranu od Nb-95 w procesie ekstrakcji wzrasta w zakresie dawek 0-6 Mrad. Oznacza to, że ekstrakcja niobu w tym zakresie ulega zmniejszeniu, być może wskutek zmniejszenia się stężenia wolnego TBP. Dla dawek wyższych od 10 Mrad ekstrakcja niobu rośnie, powodując spadek stopnia dekontaminacji uranu. Być może wpływają na to produkty utlenienia rozcieńczalnika, których obecność zaznacza się dopiero dla dawek większych od 8-10 Mrad. Wydajność procesu przemycania dla Nb-95 zmniejsza się wraz z dawką równie szybko jak dla Zr-95, jednak

w całym zakresie dawek dla Nb-95 jest wyższa niż dla Zr-95. Pozostały w fazie organicznej Nb-95 jest w małym stopniu reekstrahowany i stopień oczyszczania uranu od Nb-95 jest wysoki, zwłaszcza dla wysoko zdegradowanych rozpuszczalników.

Zachowanie się Ru-106 w badanych procesach 1 cyklu jest w niewielkim stopniu zależne od radiolizy rozpuszczalnika. Stopień dekontaminacji uranu od Ru-106 nieznacznie wzrasta dla dawek 0-8 Mrad, przypuszczalnie z powodu zmian stężenia wolnego TBP. Dla dawek większych od 10 Mrad stopień dekontaminacji od Ru-106 po ekstrakcji wykazuje nieznaczny spadek, co świadczy o małym wpływie HDBP oraz produktów utleniania lub nitrowania na ekstrakcję azotanów nitrozylo-rutenu.

Przemywanie, które dla niezdegradowanego rozpuszczalnika jest skutecznym procesem oczyszczania uranu od Ru-106, bardzo szybko traci znaczenie przy postępującej degradacji ekstrahenta. Niskie współczynniki ekstrakcji oraz zatrzymanie w rozpuszczalniku są przyczyną wysokich wartości stopnia dekontaminacji dla Ru-106, prawie niezależnych od dawki promieniowania.

4. UWAGI KOŃCOWE

Wyniki, uzyskane z przeprowadzonych badań, wskazują na znaczne komplikacje, jakie degradacja radiolityczna ekstrahenta może wprowadzić do procesu przerobu wypalonego paliwa. Zanieczyszczenie rozpuszczalnika produktami rozszczepienia rośnie bardzo szybko wraz z dawką pochłoniętą podczas procesu ekstrakcji. Największą radioaktywność fazy organicznej wywoływał w naszych badaniach Zr-95, natomiast Nb-95 i Ru-106 miały kilkakrotnie mniejszy udział w ogólnej kontaminacji rozpuszczalnika. Oprócz produktów rozszczepienia zdegradowany rozpuszczalnik zatrzymuje także zwiększone ilości uranu. Zatrzymanie uranu w rozpuszczalniku napromienionym dawkami 4-5 Mrad jest w przybliżeniu 10-krotnie wyższe niż w świeżym rozpuszczalniku. Wysoki stopień nasycenia rozpuszczalnika uranem wywiera korzystny wpływ na poprawę stopnia dekontaminacji uranu, także dla ekstrakcji zdegradowanymi radiacyjnie rozpuszczalnikami. Jednakże ilość uranu, zatrzymanego po reekstrakcji w fazie organicznej, ulega wówczas znacznemu zwiększeniu. Najbardziej niekorzystne dla stopnia dekontaminacji uranu mogą być takie warunki prowadzenia procesu, przy których rozpuszczalnik może otrzymać dawkę 4-6 Mrad. Dla wyższych dawek stopień dekontaminacji uranu od badanych produktów rozszczepienia ulega poprawie na skutek trwałego wiązania

przez rozpuszczalnik Zr-95, Nb-95, Ru-106, a także pewnych ilości uranu.

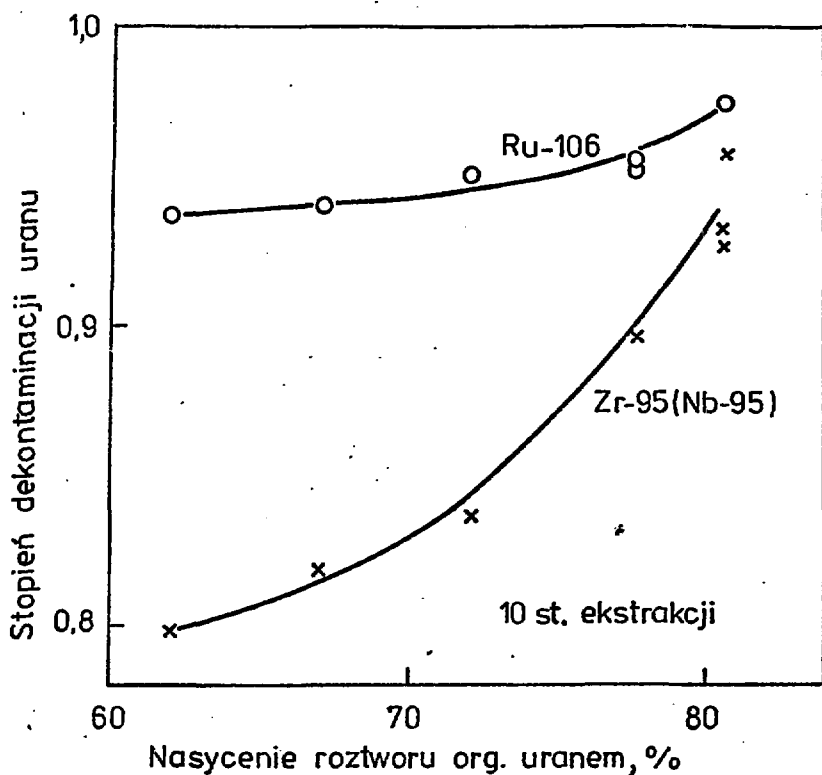
Wpływ procesu przemywania fazy organicznej, która dla niezdegradowanego ekstrahenta ma znaczny wpływ na stopień dekontaminacji uranu, maleje bardzo szybko już w zakresie małych dawek promieniowania (do 5 Mrad), odgrywa jednak pewną rolę w nieznanym oczyszczeniu uranu od Ru-106. Stopień dekontaminacji uranu po procesie reekstrakcji wykazuje wyraźne minimum dla dawek 4-6 Mrad, a następnie szybko wzrasta dla wyższych dawek, wraz ze wzrostem trwałego zatrzymania w rozpuszczalniku badanych produktów rozszczepienia. Sugeruje to, że zagadnienie oczyszczania rozpuszczalnika i jego trwałość mogą stanowić ważny problem w przerobie paliw o wysokiej radioaktywności.

W niniejszej pracy badano wpływ degradacji radiolitycznej rozpuszczalnika, rozdzielając z konieczności proces radiolizy od procesów cyklu ekstrakcyjnego. Stosowanie takiego przybliżenia było jednak konieczne, gdyż zamierzano przebadać szeroki zakres stopnia degradacji rozpuszczalnika. Uzyskane wyniki są wskutek tego przybliżone, lecz pozwalają na określenie kierunku zmian, jakie do procesu przerobu paliwa wypalonego może wprowadzić daleko posunięta degradacja rozpuszczalnika.

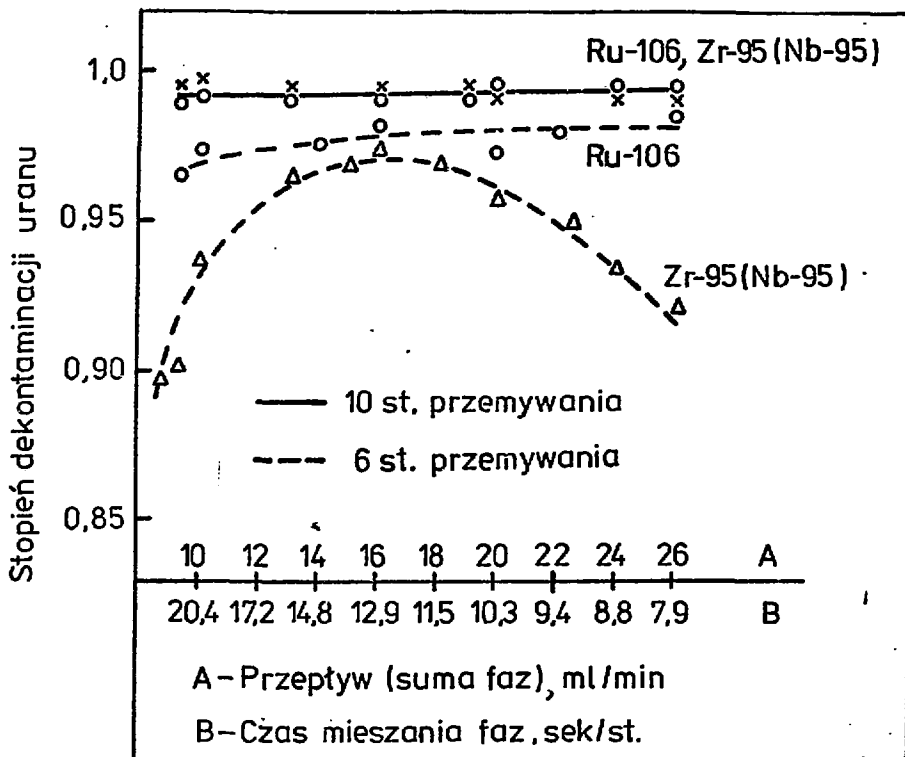
L i t e r a t u r a

1. IAEA , Panel of experts. Rep.IAEA-115, Vienna 1959.
2. L.Salomon, B.Lopez, Menchero. Rep.ETR-203 (1967)
3. P.Faugeras, X.Talmont, Proc.of Fifth International Conf. of Solv.Extr.Chem., s.411-423., Jerusalem 1968.
4. Ch.A.Blake, jr., Rep.ORNL-4212 (1968).
5. W.Gawłowska, Rep.INR-1463/XXII/C/B (1974).
6. F.S.Martin, Chem.Ind., 824 (1953).
7. Sintez kompleksnych soedinenij metallov platinovoj grupy. Izd. "Nauka", Moskva 1954.
8. A.Duncan, A.Naylor, B.F.Warner, Solv.Extr.Chemistry of Metals, s.3, Ed.H.A.C.McKay, 1965.
9. W.Gawłowska, Rep.INR-1552/XXII/C/B, 1975.
10. J.M.Fletcher, D.Scargill, Solv.Extr.Chemistry of Metals, s.27, Ed.H.A.C.McKay, 1955.
11. J.M.Fletcher, A.J.Wain, J.Inorg.Nucl.Chem. 27, 1841 (1965).
12. A.S.Solovkin, A.I.Ivanov, Ž.Neorg.Chimii, 11, 1897 (1956).
13. A.Herman, Izotopenpraxis, 9, 107 (1972).
14. G.A.Jagodina, E.G.Teterin, J.Kasak, Ž.Neorg.Chimii, 17, (11), 3026 (1972).
15. E.Hesford, H.A.C.McKay, Trans.Faraday Soc., 54, 573 (1958).
16. Z.N.Cvetkova i in., Ž.Neorg.Chimii, 6, 489 (1961).
17. J.P.Nikitina, M.F.Pušlenkov, Radiochimija, 5, 436 (1953).
18. J.T.Long, Engineering for Nuclear Fuel Reprocessing, s.164-194, Ed. Gordon and Bridge, N.Y. 1967.
19. L.L.Burger, Progr.in Nucl.Energy, Series III, Process Chemistry. Vol.2, s.307, N.Y. 1958.
20. L.Stieglitz, Proc.Intern.Solv.Chem., s.155, Haga 1971.
21. C.A.Blake, W.Davis, J.U.Schmitt, Nucl.Sci.Eng., 17, 626 (1953).
22. H.J.Huggard, B.F.Warner, Nucl.Sci.Eng., 17, 620 (1953).
23. R.Becker, L.Stieglitz, Rep.KFK 1373 (1973).

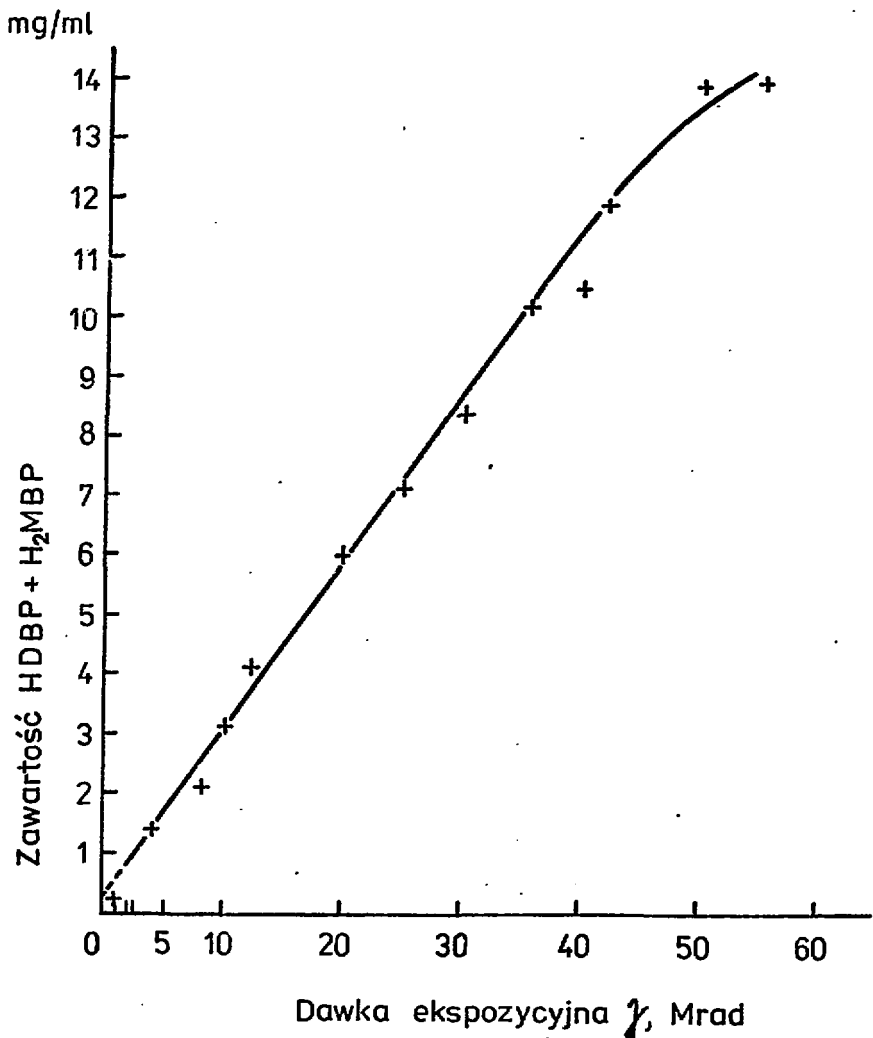
24. W.W.Schulz, Proc.Intern.Solv.Extr.Chemistry, s.174, P179, Haga 1971.
25. W.Davis,Jr., Rep.ORNL 2843 (1960).
26. J.F.Flagg, Chemical Processing of Reactor Fuels, s.231, Acad.Press, 1961.
27. S.M.Stoller, R.B.Richards, Reactor Handbook, Vo.II, s.195, Intern.Sci.Publ., N.Y. 1961.
28. C.J.Hardy, Nucl.Sci.Eng., 16, 401 (1953).
29. D.Dyrssen, Acta Chem.Scand., 11, 1771 (1957).
30. D.Dyrssen, L.Kuča, Acta Chem.Scand., 14, 1945 (1960).
31. J.Kennedy, J.Inorg.Nucl.Chem., 14, 114 (1960).
32. C.J.Hardy, D.Scargill, J.Inorg.Nucl.Chem., 17, 337 (1961).
33. T.V.Healy, J.Inorg.Nucl.Chem., 19, 314 (1961).
34. H.Irving, D.N.Edgington, J.Inorg.Nucl.Chem., 20, 321 (1961).
35. S.Siekierski, M.Taube, Nukleonika, 6, 489 (1961).
36. T.Sato, J.Inorg.Nucl.Chem., 26, 311 (1954).
37. W.B.Blumenthal, The Chemical Behaviour of Zirconium, s.297-307, Ed. Van Nostrand, 1958.
38. W.M.Klučnikov, L.M.Zajcev, S.S.Korovin, Ž.Neorg.Chimii, 17, 3030 (1972).
39. Z.Nowak, Nukleonika, 16, 133 (1971).
40. Z.Nowak, Nukleonika, 18, 447 (1973).
41. Z.Nowak, M.Nowak, Radiochimija, 17, 362 (1975).
42. R.F.Bruce, Progr.Nucl.Energy, Series III, Vol.I, s.130.
43. J.Kennedy, W.H.Peckett, J.M.Fletcher, Solv.Extr.Chem.of Metals, s.187, Ed.H.A.C.McKay 1965.
44. R.M.Wallace, Nucl.Sci.Eng., 19, 296 (1964).
45. C.J.Hardy, D.Scargill, J.Inorg.Nucl.Chem., 13, 174 (1960).
46. V.J.Nabivanec, Ž.Neorg.Chimii, 9, 1079 (1964)
47. C.Konečný, Z.Phys.Chem., 235, 39 (1967).
48. L.Gmelin, Handbuch der anorg.Chemie, Vol.49, B1, s.190, 407.
49. F.Fairbrother, The Chemistry of Niobium and Tantalum, Elsevier, s.62,63, Amsterdam 1967.
50. N.Suzuki, T.Omori, Bull.Chem.Soc.Japan, 35, 595 (1962).



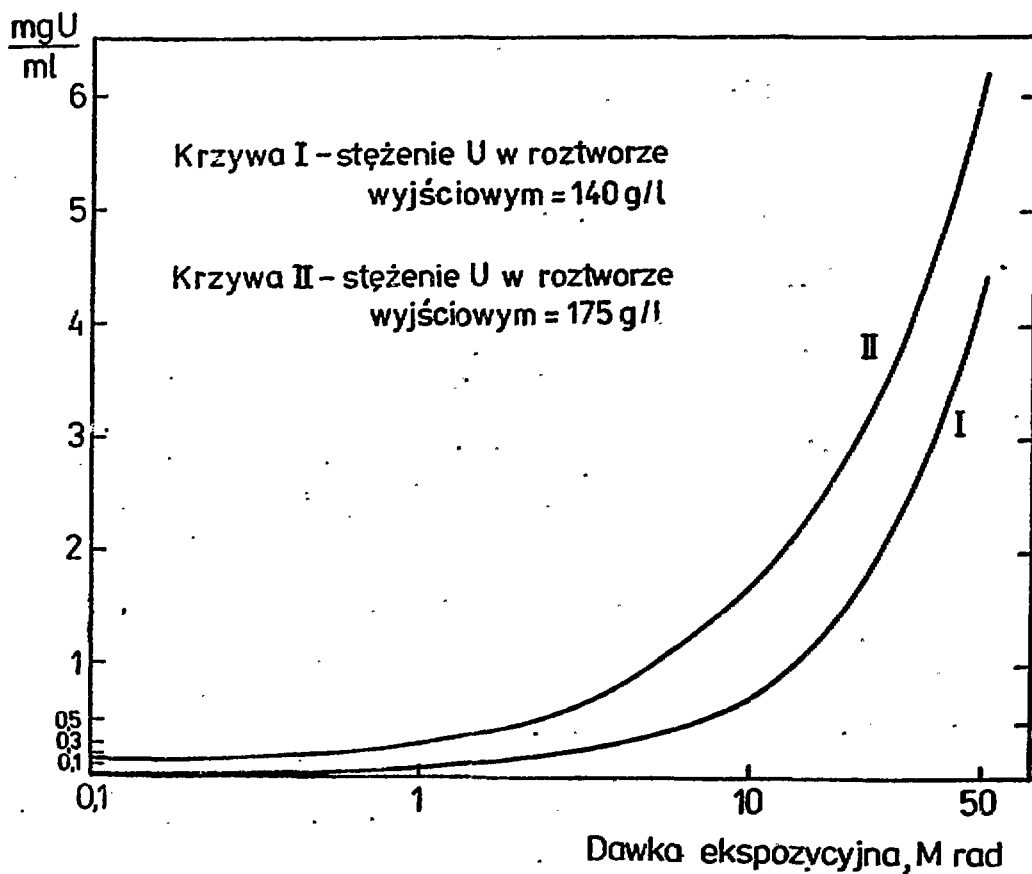
RYS.1. Zależność dekontaminacji uranu od stopnia nasycenia rozpuszczalnika uranem, po ekstrakcji. Rozpuszczalnik niezdegradowany. Pomiary aktywności licznikiem NaJ/Tl.



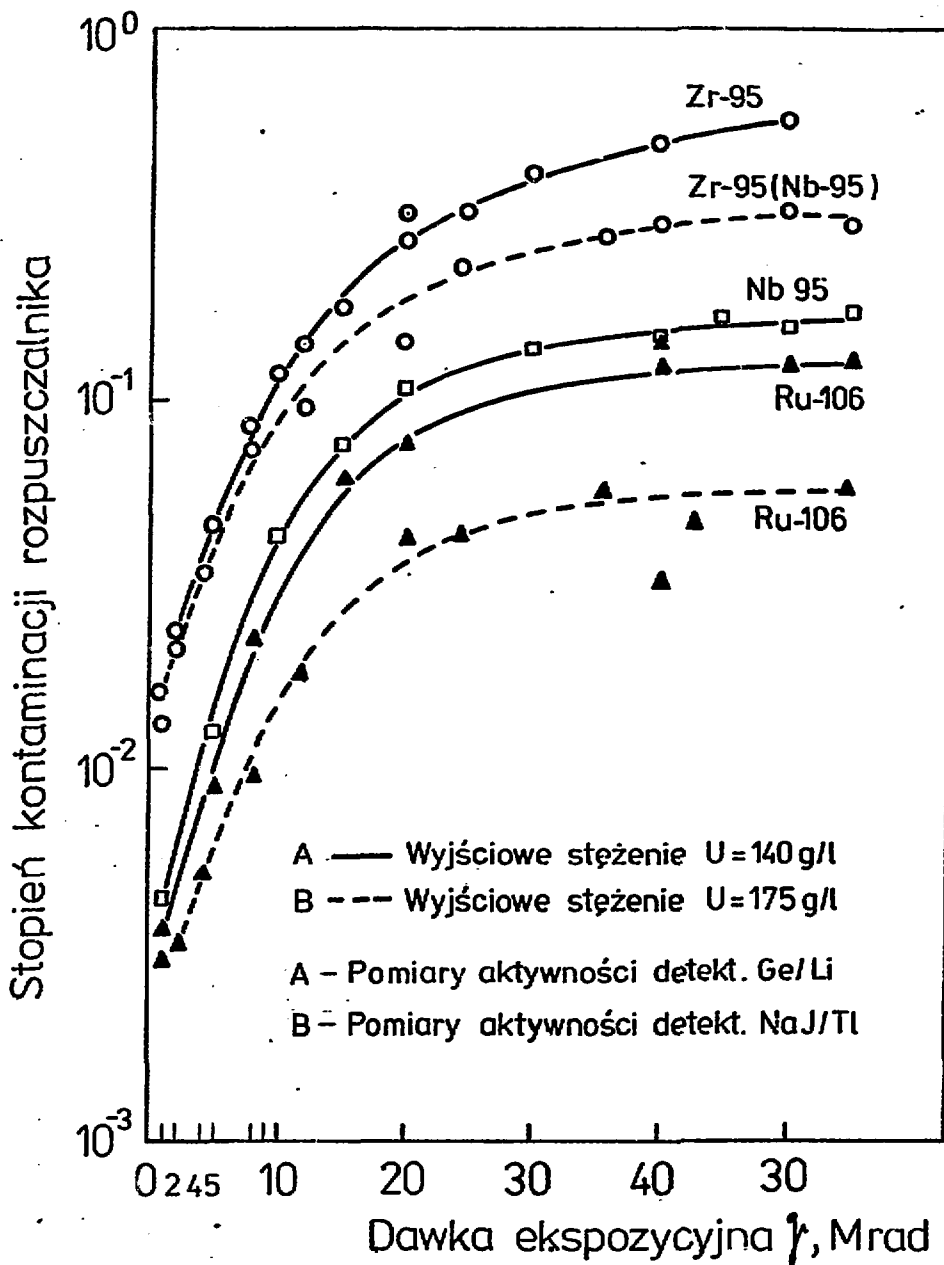
RYS.2. Zależność dekontaminacji uranu od czasu kontaktu faz, w wyniku ekstrakcji i prze-
mywania.
Stężenie wyjściowe uranu - 140 g/l
Rozpuszczalnik niezdegradowany.
Pomiary aktywności licznikiem NaJ/Tl.



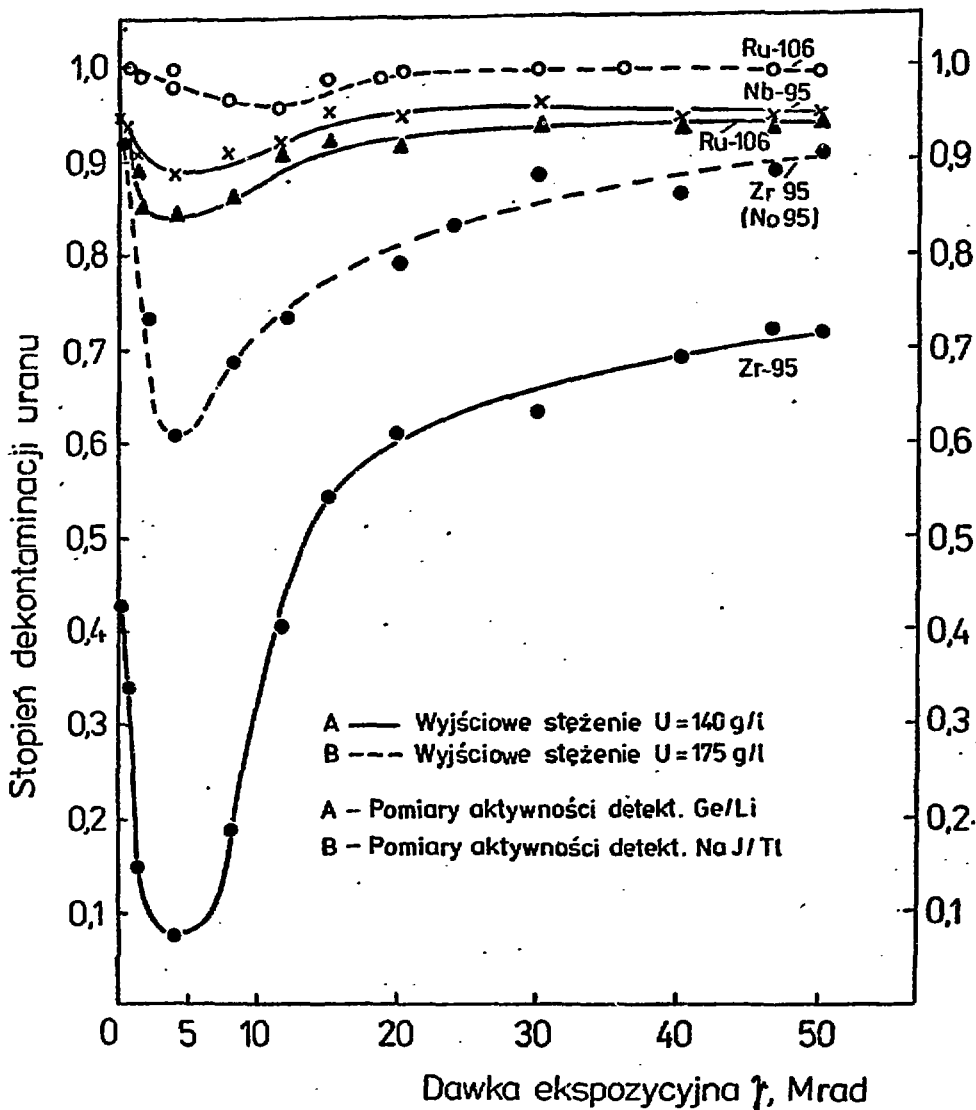
RYS.3. Zależność stężenia produktów hydrolizy TBP w rozpuszczalniku (30 % obj. TBP - n - parafiny C₁₀-C₁₄), od dawki γ .



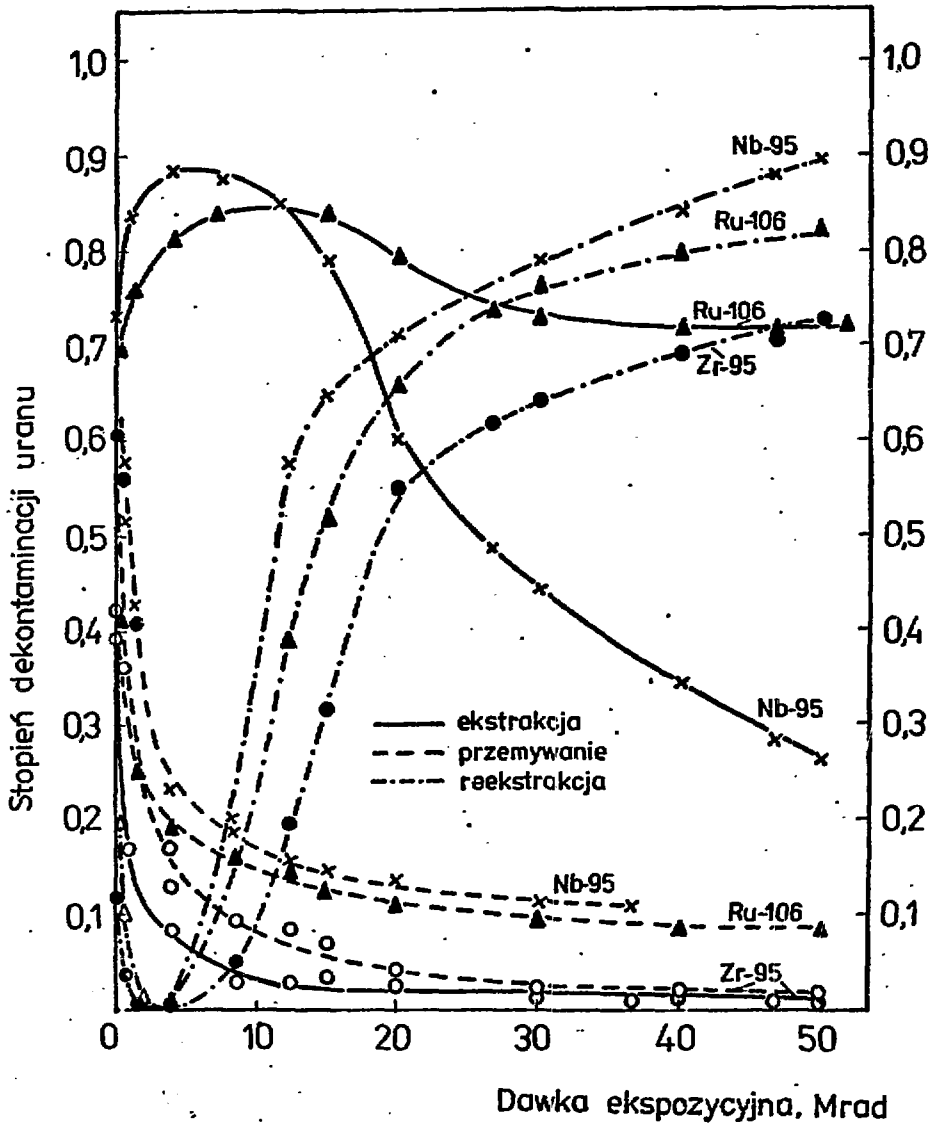
RYS.4. Zależność zatrzymania uranu w rozpuszczalniku od dawki \uparrow , po reekstrakcji 0,01 N HNO₃.



RYS.5. Zależność kontaminacji rozpuszczalnika od dawki promieniowania γ .



RYS.6. Zależność dekontaminacji uranu od dawki γ , w wyniku I cyklu ekstrakcyjnego.



RYS.7. Dekontaminacja uranu na poszczególnych etapach I cyklu.

Stężenie wyjściowe U = 140 g/l

Pomiary aktywności det. Ge/Li.