

**Streszczenie pracy doktorskiej**

**WCZESNE ETAPY RADIOLIZY  
WYBRANYCH ROZCIEŃCZALNIKÓW I LIGANDÓW DO PROCESU SANEX**

Rozprawa powstała w ramach europejskiego projektu „Actinide recycling by SEParation and Transmutation” (Euroatom FP7 ACSEPT) i została poświęcona studiom nad wczesnymi etapami radiolizy wybranych substancji przeznaczonych do procesu SANEX (selective actinide extration), który stanowi ważną część recyklingu zużytego paliwa jądrowego.

Do badań wytypowano dwa organiczne rozcieńczalniki: 1-oktanol i cykloheksanon oraz cztery lipofilowe ligandy selektywnie kompleksujące trójwartościowe jony aktynowców: CyMe<sub>4</sub>-BTBP, CyMe<sub>4</sub>-BTP, C<sub>2</sub>-BTBP i C<sub>5</sub>-BTBP.

Głównym celem badań była identyfikacja i charakteryzacja reaktywnych, krótkożyciowych indywiduów przejściowych, jakie powstają w roztworach wymienionych związków wskutek działania promieniowania jonizującego. Chodziło zwłaszcza o pomiar wydajności chemoradiacyjnej najważniejszych indywiduów redukujących oraz opis kinetyczny reakcji zachodzących z ich udziałem. Jednym z celów było także określenie wpływu rozcieńczonego kwasu HNO<sub>3</sub> obecnego w układzie ekstrakcyjnym podczas procesu SANEX i tlenu z powietrza na te reakcje.

Doświadczenia wykonano techniką radiolizy impulsowej z detekcją spektrofotometryczną UV-VIS. Do zbadania indywiduów przejściowych niedogodnych do bezpośredniej obserwacji zastosowano w funkcji sond chemicznych dwa aromatyczne ketony – benzofenon (BP) i acetofenon (AP).

Zmierzono stałe szybkości reakcji wytypowanych ligandów z elektronami solwatowanymi w 1-oktanolu. Stwierdzono, że są to procesy kontrolowane dyfuzyjnie, prowadzące do wygenerowania anionorodników ligandów. Po raz pierwszy zarejestrowano przejściowe widma absorpcyjne stanów trypletowych CyMe<sub>4</sub>-BTP i CyMe<sub>4</sub>-BTBP w cykloheksanionie. Przystudowano kinetykę reakcji BP z rodnikami hydroksyalkilowymi w 1-oktanolu i w cykloheksanionie i na tej podstawie oceniono, że indywidua te mogą wykazywać reaktywność także wobec BT(B)P. Stwierdzono, że najtrwałszym produktem pośrednim

radiolizy BP w obu rozcieńczalnikach jest rodnik ketylowy BPH<sup>•</sup>. Zbadano jego reaktywność wobec ligandów w obu rozcieńczalnikach w warunkach procesu SANEX (w obecności 1M HNO<sub>3</sub>) i ustalono, że indywiduum to reaguje z BT(B)P około stukrotnie wolniej niż elektrony solwatowane w czystym 1-oktanolu. Wykryto, że anionorodniki BP<sup>•-</sup> przybierają w czystym cykloheksanonie postać dimerów, natomiast w cykloheksanonie równoważonym wodą oraz w 1-oktanolu są monomerami. Sformułowano hipotezę, że dimerami mogą być także anionorodniki cykloheksanonu w jednoskładnikowych próbkach oraz w roztworach nierównoważonych wodą. Wyznaczono (w obecności 1M HNO<sub>3</sub>) stężenie BP, przy którym następuje wychwytywanie w przybliżeniu wszystkich indywiduów redukujących z roztworu przez ten keton a następnie zmierzono sumaryczną wydajność chemoradiacyjną tych indywiduów w układach wytypowanych rozcieńczalników. Stwierdzono, że jest nieco niższa w cykloheksanonie niż w 1-oktanolu a w przypadku próbek zawierających kwas nie zależy od jego rodzaju. Zweryfikowano rolę tlenu w radiolizie rozcieńczalników do procesu SANEX ustalając, że gaz ten jest reaktywny, jednak w układzie zamkniętym szybko się zużywa. Jakkolwiek zauważono też, że efektywnie zmiata rodniki ketylowe benzofenonu, co oznacza, że dodanie tego ketonu w wysokim stężeniu do układu ekstrakcyjnego w połączeniu z ciągłym nasycaniem tego układu tlenem mogłoby w pewnym stopniu chronić ligandy przed radiacyjną degradacją, która zachodzi pod wpływem promieniowania emitowanego przez zużyte paliwo jądrowe.