

# Ekstrakcija uranija(VI) i plutonija (IV) it otpadnog nuklearnog goriva

---

Zenunović, Lidija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:796535>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-29**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**EKSTRAKCIJA URANIJA(VI) I PLUTONIJA(IV) IZ  
OTPADNOG NUKLEARNOG GORIVA**

**ZAVRŠNI RAD**

**LIDIJA ZENUNOVIĆ**

**Matični broj: 1184**

**Split, rujan 2020.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE  
KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**EKSTRAKCIJA URANIJA(VI) I PLUTONIJA(IV) IZ  
OTPADNOG NUKLEARNOG GORIVA**

**ZAVRŠNI RAD**

**LIDIJA ZENUNOVIĆ**

**Matični broj: 1184**

**Split, rujan 2020.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL**  
**TECHNOLOGY**  
**CHEMICAL ENGINEERING**

**EXTRACTION OF URANIUM(VI) AND PLUTONIUM(IV)**  
**FROM A NUCLEAR WASTE**

**BACHELOR THESIS**

**LIDIJA ZENUNOVIĆ**  
**Parent number: 1184**

**Split, September 2020**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Kemijsko inženjerstvo

**Znanstveno područje:** prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** kemija

**Tema rada** je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko- tehnološkog fakulteta održanoj 25. rujna 2019.

**Mentor:** doc. dr. sc. Boris-Marko Kukovec

### EKSTRAKCIJA URANIJA(VI) I PLUTONIJA(IV) IZ OTPADNOG NUKLEARNOG GORIVA

Lidija Zenunović, broj indeksa: 1184

**Sažetak:** Ekstrakcija uranija i plutonija se izvodi primjenom PUREX procesa (engl. Plutonium Uranium Reduction Extraction). U radu su objašnjene današnje metode i varijacije PUREX procesa koje su najviše zastupljene. Utvrđene su značajke PUREX procesa i optimalni načini provođenja istog, te istaknuta važnost oporabe otpadnog nuklearnog goriva. Plutonij(IV) i uranij(VI) tvore stabilne komplekse s nitratima i organskim ekstraktantom tri-*n*-butil fosfatom (TBP), a što omogućuje njihovo odvajanje od fizijskih produkata. Nastali neutralni kompleksi plutonija(IV) i uranija(VI) s nitratima i TBP-om se koekstrahiraju u organsku fazu (npr. kerozin) dok kationi fizijskih produkata uglavnom ne tvore komplekse s TBP-om i ne ekstrahiraju se. Nakon uklanjanja fizijskih produkata, plutonij(IV) i uranij(VI) se međusobno odvajaju na temelju selektivnog reduciranja Pu(IV) do Pu(III) koji se ne ekstrahira u opisanim uvjetima, te se zadržava u vodenoj fazi. Uranij(VI) se ne reducira i ekstrahira se u organsku fazu. Razdvojeni uranij(VI) i plutonij(IV) se dodatno pročišćavaju.

**Gljučne riječi:** ekstrakcija, uranij(VI), plutonij(IV), uporaba nuklearnog otpada

**Rad sadrži:** 26 stranica, 13 slika, 15 referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol, član
2. doc. dr. sc. Nives Vladislavić, član
3. doc. dr. sc. Boris-Marko Kukovec, mentor

**Datum obrane:** 28. rujna 2020.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku (pdf format)** pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, Split

## BASIC DOCUMENTACION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Undergraduate study Chemical Technology: Chemical Engineering**

**Scientific area:** Natural Sciences

**Scientific field:** Chemistry

**Thesis subject** was approved by the Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28 held on the 25<sup>th</sup> September 2019.

**Advisor:** Assist Prof Boris-Marko Kukovec

### EXTRACTION OF URANIUM(VI) AND PLUTONIUM(IV) FROM A NUCLEAR WASTE

Lidija Zenunović, parent no. 1184

**Abstract:** Extraction of uranium and plutonium is performed by the PUREX process (Plutonium Uranium Reduction Extraction). The thesis explains contemporary methods and variations of the PUREX process that have been studied and most commonly used. The characteristics of the PUREX process and the optimal ways of its implementation have been determined, and the importance of recovering a nuclear waste fuel has been emphasized.

Plutonium(IV) and uranium(VI) form stable nitrate complexes with the organic extractant tri-*n*-butyl phosphate (TBP) that allows their separation from the fission products. The neutral plutonium(IV) and uranium(VI) complexes formed with nitrates and TBP are then coextracted into an organic phase (e. g. kerosene), while the cations of fission products generally do not form TBP complexes and do not extract. After a removal of the fission products, plutonium(IV) and uranium(VI) are separated from each other based on a selective reduction of Pu(IV) to Pu(III). Plutonium(III) does not extract and remains in the aqueous phase, while uranium(VI) is not reduced and is extracted into the organic phase under described conditions. The separated uranium(VI) and plutonium(IV) are additionally purified.

**Keywords:** extraction, uranium(VI), plutonium(IV), nuclear waste recovery

**Thesis contains:** 26 pages, 13 figures, 15 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Assoc Prof Vesna Sokol, member
2. Assist Prof Nives Vladislavić, member
3. Assist Prof Boris-Marko Kukovec, advisor

**Defence date:** 28<sup>th</sup> September 2020

Printed and electronic (pdf format) version of the Thesis is deposited at the Library of the Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, Split.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Borisa-Marka Kukovca u razdoblju od ožujka do rujna 2020. godine.*



*Zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Borisu-Marku Kukovcu na ukazanoj pomoći i savjetima prilikom izrade završnog rada.*

*Želim zahvaliti i svojoj obitelji, te prijateljima koji su mi bili potpora tijekom mog školovanja.*

## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

Zadatak završnog rada je objasniti razdvajanja radioaktivnih metalnih iona uranija(VI) i plutonija(IV) ekstrakcijom pomoću tri-*n*-butil fosfata, te navedene spoznaje primijeniti u odvajanju prethodno spomenutih metalnih iona iz otpadnog nuklearnog goriva u svrhu oporabe istog (PUREX proces).

## **SAŽETAK**

Ekstrakcija uranija i plutonija se izvodi primjenom PUREX procesa (engl. Plutonium Uranium Reduction Extraction). U radu su objašnjene današnje metode i varijacije PUREX procesa koje su najviše zastupljene. Utvrđene su značajke PUREX procesa i optimalni načini provođenja istog, te istaknuta važnost uporabe otpadnog nuklearnog goriva. Plutonij(IV) i uranij(VI) tvore stabilne komplekse s nitratima i organskim ekstraktantom tri-*n*-butil fosfatom (TBP), a što omogućuje njihovo odvajanje od fisijskih produkata. Nastali neutralni kompleksi plutonija(IV) i uranija(VI) s nitratima i TBP-om se koekstrahiraju u organsku fazu (npr. kerozin) dok kationi fisijskih produkata uglavnom ne tvore komplekse s TBP-om i ne ekstrahiraju se. Nakon uklanjanja fisijskih produkata, plutonij(IV) i uranij(VI) se međusobno odvajaju na temelju selektivnog reduciranja Pu(IV) do Pu(III) koji se ne ekstrahira u opisanim uvjetima, te se zadržava u vodenoj fazi. Uranij(VI) se ne reducira i ekstrahira se u organsku fazu. Razdvojeni uranij(VI) i plutonij(IV) se dodatno pročišćavaju.

**Ključne riječi:** ekstrakcija, uranij(VI), plutonij(IV), uporaba nuklearnog otpada

## **SUMMARY**

Extraction of uranium and plutonium is performed by the PUREX process (Plutonium Uranium Reduction Extraction). The thesis explains contemporary methods and variations of the PUREX process that have been studied and most commonly used. The characteristics of the PUREX process and the optimal ways of its implementation have been determined, and the importance of recovering a nuclear waste fuel has been emphasized.

Plutonium(IV) and uranium(VI) form stable nitrate complexes with the organic extractant tri-*n*-butyl phosphate (TBP) that allows their separation from the fission products. The neutral plutonium(IV) and uranium(VI) complexes formed with nitrates and TBP are then coextracted into an organic phase (e. g. kerosene), while the cations of fission products generally do not form TBP complexes and do not extract. After a removal of the fission products, plutonium(IV) and uranium(VI) are separated from each other based on a selective reduction of Pu(IV) to Pu(III). Plutonium(III) does not extract and remains in the aqueous phase, while uranium(VI) is not reduced and is extracted into the organic phase under described conditions. The separated uranium(VI) and plutonium(IV) are additionally purified.

**Keywords:** extraction, uranium(VI), plutonium(IV), nuclear waste recovery

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. Ekstrakcija otapalom .....	2
1.1 Distribucijski koeficijent (koeficijent raspodjele) .....	3
2.2 Omjer raspodjele .....	4
2.3 Primjena ekstrakcije otapalima .....	5
2.4 Odabir otapala .....	5
Ekstrakcijsko odjeljivanje metalnih iona u obliku kelata .....	7
3.1 pH vrijednost i koncentracija ekstraktanta - utjecaj na omjer raspodjele	8
3.2 Ekstrakcija nitrata.....	10
4. Uranij(VI) i plutonij(IV) u vodenim otopinama .....	11
1.2 Uranij(VI).....	11
1.3 Plutonij(IV) .....	16
5. PRERADA ISTROŠENOG RADIOAKTIVNOG GORIVA.....	18
5.1 PUREX PROCES .....	18
5.2 Kemija PUREX procesa.....	19
5.3 Tri- <i>n</i> -butil fosfat kao ekstraktant u PUREX procesu .....	22
6. Ekstrakcija urana(VI) i plutonija(IV) s tetraalkilkarbamidima .....	23
6.1 Zamjena TBP-a.....	23
7. ZAKLJUČAK.....	24
8. LITERATURA .....	25

# 1. UVOD

Radioaktivnost označava svojstvo nekih vrsta atomskih jezgri da se spontano dijele ili mijenjaju, te prilikom toga emitiraju alfa čestice, beta čestice i prodorne gama elektromagnetske valove [1].

Pojam radioaktivnosti je usko vezan s korištenjem nuklearne energije, te se smatra prirodnim fenomenom. Vrste jezgri koje su radioaktivne (nestabilne) su radionuklidi, a emitirane čestice i elektromagnetski valovi nazivaju se radioaktivnim zračenjem. Spontane promjene nestabilnih jezgri nazivaju se radioaktivnim raspadima. Spontani raspad nestabilnih jezgri je proces statističke prirode, ne može se sa sigurnošću predvidjeti kada će se pojedina radioaktivna jezgra raspasti, niti postoji način utjecanja ili bilo kakvog modificiranja procesa raspadanja, zbog toga je vrijeme poluraspada radionuklida (specifično za svaki pojedini radionuklid) definirano kao vremenski period u kojem se raspadne polovica početnog broja radioaktivnih jezgri [2,3].

Alfa čestice prirodno nastaju alfa raspadom atomskih jezgri, odnosno alfa raspadom se jedna atomska jezgra pretvara u drugu uz zračenje alfa-čestica. Jezgra se raspada na manju jezgru masenog broja manjeg za 4 i atomskog broja manjeg za 2 i na alfa-česticu. Za razliku od alfa-raspada, kod beta-raspada, pri kojem atomska jezgra zrači elektron ili pozitron, ne dolazi do promjene atomske mase, već se samo atomski broj poveća ili smanji za jedan ili atomska jezgra se pretvori (transmutira) u novi kemijski element, kojem pripada sljedeći ili prethodni redni broj u periodnom sustavu elemenata. U beta-minus raspadu atomski broj poveća se za jedan, a u beta-plus raspadu atomski broj smanji se za jedan. Gama zračenje je oblik elektromagnetnog zračenja, koje nastaje uslijed interakcija subatomskih čestica. To je zračenje visoke frekvencije i energije (kratkih valnih dužina - ispod 10 pikometara) [4].

Radioaktivni otpad potencijalna je opasnost za okoliš i zdravlje ljudi pa njime treba odgovorno gospodariti. Takav otpad nastaje procesiranjem tvari (poput ugljena, plina, nafte, minerala) koje sadrže radionuklide prirodnih uranijevih i torijevih nizova te korištenjem radionuklida u medicinskim ustanovama (npr. u

terapijske svrhe/postavljanje dijagnoza), u industriji, u znanstveno-istraživačke svrhe [1].

## 2. Ekstrakcija otapalom

Ekstrakcija otapalima jest odjeljivanje tvari iz vodenih otopina pomoću otapala ili u njemu otopljenih ekstraktanata, tj. organskih reagensa (ekstrakcija tekućina-tekućina). To je laboratorijski i industrijski postupak i osnovna tehnološka operacija, koja se temelji na raspodjeli otopljene tvari između dviju tekućina (primarnog i sekundarnog otapala) koje se međusobno ne miješaju (teža i lakša faza) i koje su dovedene u neposredni kontakt u vremenu, a to pak omogućuje uspostavljanje ravnoteže. Prijenos tvari odvija se difuzijom otopljene tvari kroz faznu granicu. Raspodjela tvari među fazama ovisi o topljivosti tih tvari ili tvari nastalih reakcijom s ekstraktantom otopljenim u organskoj fazi. Organska faza, obogaćena nakon ekstrakcije s ekstrahiranom tvari, naziva se ekstrakt. Druga faza je vodena faza koja se nakon ekstrakcije sastoji od vode i ključne komponente u tragovima. Kad se ekstrakcija primjenjuje za odvajanje vrijedne tvari (npr. metala) iz smjese, ekstrakt ide u daljnji postupak, reekstrakciju, tj. ponovno prevođenje ekstrahirane tvari u vodenu otopinu uz regeneraciju otapala. Kada se pak ekstrakcija primjenjuje za pročišćivanje, pri čemu u ekstrakt prelaze nepoželjne tvari ili nečistoće, preostala vodena faza je koristan produkt ekstrakcije [5,6].

Stupanj do kojeg će se određene otopljene organske ili anorganske tvari odvojiti između dva otapala koja se ne miješaju, ponajviše ovisi o karakteristikama kemijske vrste. Različitost kemijskih vrsta je razlog korištenja ove metode već desetljećima, jer su te razlike osnova za razdvajanje kemijskih vrsta [5,6].

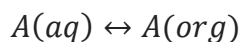
Kad govorimo o raspodjeli otopljene tvari između dva otapala koja se međusobno ne miješaju bitno je spomenuti dva pojma. To su koeficijent raspodjele (distribucijski koeficijent) i omjer raspodjele (distribucijski omjer) [6].

## 1.1 Distribucijski koeficijent (koeficijent raspodjele)

Distribucijski koeficijent dviju otopljenih tvari koje treba razdvojiti (separacijski faktor) pokazuje selektivnost ekstrakcijskoga postupka. Na učinkovitost i selektivnost ekstrakcije, osim otapala, odnosno ekstraktanta, mogu utjecati i drugi čimbenici: temperatura, vrsta i koncentracija sastojaka ekstrakcijskoga sustava, volumni omjeri faza, vrijeme kontakta faza i dr. Za ekstrakciju se upotrebljava velik broj poznatih organskih otapala (npr. kloroform, etilni eter, butilni alkohol), a u novije se doba sintetiziraju organski spojevi potrebnih ekstrakcijskih karakteristika (npr. organofosforni spojevi za ekstrakciju metala), koji se primjenjuju otopljeni u prikladnom organskom otapalu [6].

Distribucijski koeficijent je konstanta ravnoteže koja izražava kako se otopljena tvar raspodijelila između dva otapala koja se ne miješaju.

Ako neka vodena otopina sadrži otopljenu komponentu A, prilikom mućkanja s nekim organskim otapalom uspostaviti će se ravnoteža opisana sljedećim izrazom.



Konstanta ravnoteže  $K_d$  označava koeficijent raspodjele odnosno distribucijski koeficijent.

$$K_d = \frac{[A(org)]}{[A(aq)]}$$

Oznake *aq* i *org* označavaju vodenu i organsku fazu. Izrazi u uglatim zagradama označavaju ravnotežnu koncentraciju tvari A u dva otapala. Konstanta ravnoteže  $K_d$  se često može poistovjetiti s omjerom topljivosti tvari A u dva otapala [6].



## 2.2 Omjer raspodjele

Učinkovitost ekstrakcijskog postupka najčešće se iskazuje omjerom koncentracija ekstrahirane tvari u organskoj i vodenoj fazi nakon ekstrakcije (distribucijski omjer). Kada je taj omjer već samo jednak jedinici (a može dosezati i nekoliko tisuća), znači da su koncentracije ekstrahirane tvari u obje uravnotežene faze jednake, pa je ponavljanjem ekstrakcije, tj. dovođenjem otopine koja se ekstrahira u kontakt s jednakim volumenom svježeg otapala, moguće već nakon tri ponavljanja ekstrakcije (tri ciklusa) izdvojiti 87,5% željene tvari (50% + 25% + 12,5%) [6].

Oznaka za omjer raspodjele je  $D$ . Omjer raspodjele je definiran kao omjer analitičkih koncentracija analita u dva otapala koja se međusobno ne miješaju. Za jednostavne sustave je jednak koeficijentu raspodjele [6].

$$D = Kd$$

U složenijim sustavima te dvije vrijednosti se mogu značajno razlikovati.

$$D = \frac{[c(org)]}{[c(aq)]}$$

Prethodno navedeni izraz možemo iskoristiti za izračunavanje dosega ekstrakcije. Ove dvije veličine o kojima je prethodno bilo govora, koeficijent raspodjele i omjer raspodjele, upotrebljavaju se jer osiguravaju podatke o najdjelotvornijem načinu izvođenja ekstrakcije u svrhu odjeljivanja [6].

## **2.3 Primjena ekstrakcije otapalima**

Ekstrakcija otapalima u laboratoriju služi za prekoncentriranje ili pročišćivanje tvari (npr. uzoraka za analizu). Za najjednostavnije se ekstrakcije najčešće upotrebljava lijevak za odjeljivanje s brušenim čepom, u kojem se vodena otopina i organsko otapalo izmiješaju i iz kojeg se, nakon postizanja ravnoteže i odjeljivanja, slojevi odvojeno ispuštaju kroz pipac na dnu [5].

U industriji ekstrakcija ima široku i ustaljenu primjenu (prvi patent 1908). Osim u hidrometalurgiji, gdje je to glavna tehnološka operacija, primjenjuje se u nuklearnoj tehnologiji (pročišćavanje nuklearnoga goriva), biotehnologiji (npr. ekstrakcija bjelančevina, ekstraktivna kultivacija mikroorganizama), zaštiti okoliša (npr. uklanjanje teških metala iz industrijskih otpadnih voda) i dr [5].

## **2.4 Odabir otapala**

Postoje određeni faktori koji su bitni prilikom odabira otapala za ekstrakciju. Nužna je dobra topljivost ključne komponente u otapalu, tj. komponente koju želimo ekstrahirati. Bolja topljivost ključne komponente povećava njenu količinu u otapalu tijekom ekstrakcije. Ekstrakcijom se dobivaju dvije nove faze, tj. otopina iz koje se komponenta odvaja i otopina obogaćena komponentom koja se odvaja (ekstrakt). Nadalje, otapalo bi trebalo biti selektivno prema komponenti koja se ekstrahira; primarno otapalo (voda) i sekundarno otapalo (organsko otapalo) se ne smiju miješati. Regeneracija otapala koje se utroši u ekstrakciji treba biti jednostavna, a potrebna je i velika razlika u gustoći dvaju otapala koja se koriste. Otapalo mora biti slabo viskozno, imati odgovarajuću površinsku napetost, nizak tlak para, te ga mora karakterizirati toplinska i kemijska stabilnost. Na kraju, otapalo treba biti ekonomski isplativo, što znači da mora lako dostupno i jeftino. Također, potrebno je omogućiti siguran rad i rukovanje s odabranim otapalom [5].



Slika 1. Ekstrakcija tekućina-tekućina [5].

Ekstrakcija tekućina-tekućina koristi razliku u topljivosti ključne komponente u dva otapala. Proces se odvija kroz nekoliko stupnjeva. Najprije, ključna komponenta u vodenoj otopini se dovodi u bliski kontakt sa otapalom koje je selektivno prema ključnoj komponenti koja se ekstrahira, zatim se odvija separacija novonastalih faza uz odgovarajući stupanj separacije (koji se može poboljšati ponovljenom ekstrakcijom sa svježim obrocima otapala). Nakon toga, potrebno je obaviti regeneraciju otapala koje se koristilo za ekstrakciju. Faza koju je potrebno pročititi jest vodena faza nakon ekstrakcije, a selektivno otapalo obogaćeno otopljenom komponentom se naziva ekstrakt [5].

## **Ekstrakcijsko odjeljivanje metalnih iona u obliku kelata**

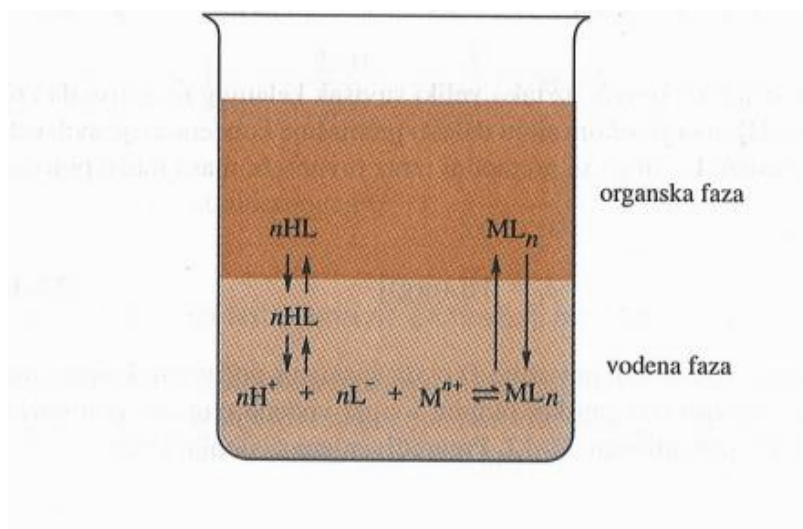
Kelati (prema grč. χηλή: pandža) su kompleksni spojevi u kojima je metalni ion koordinacijski vezan s dva ili više donorna atoma iz iste molekule. Pritom molekula (nazvana ligand) okruži, odn. »obuhvati« metalni ion (odatle ime tim spojevima) pa nastaju kelatni prsteni (najčešće sastavljeni od 5 ili 6 atoma) u molekulskoj strukturi takvih spojeva [6].

Kelatni organski ligandi su uglavnom slabe kiseline (prema Brønsted-Lowryjevoj teoriji) te u reakciji s metalnim ionima daju neutralne komplekse. Nastali neutralni kompleksi su dobro topljivi u organskim otapalima poput etera, ugljikovodika, kloroforma, tetraklorugljika (i ostalih kloriranih otapala) [6].

Korisnost ekstrakcijskog odjeljivanja ovisi o omjeru raspodjele, a omjeri raspodjele takvih reagensa ovise pak o tipu metalnog iona, te se mogu kontrolirati mijenjanjem pH vrijednosti i mijenjanjem koncentracije reagensa – organskog liganda (ekstraktanta) [6].

### 3.1 pH vrijednost i koncentracija ekstraktanta - utjecaj na omjer raspodjele

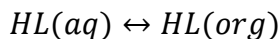
Za odjeljivanja temeljena na selektivnoj ekstrakciji metalnih iona iz puferiranih vodenih otopina učinkovitim se pokazalo nekoliko kelatnih reagensa. Taj postupak uključuje nekoliko ravnoteža i nekoliko kemijskih vrsta, što je vidljivo na slici 2. Te kemijske vrste su nedisocirani ligand HL, s pripadajućom konjugiranom bazom  $L^-$ , kompleks metalnog iona  $ML_n$ , metalni ion i hidronijev ion [6].



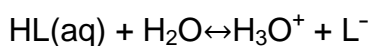
Slika 2. Ravnoteža prilikom ekstrakcije kationa  $M^{n+}$  iz vodene otopine u organsku fazu koja se ne miješa s vodom i sadrži organski kelatni reagens HL [6].

Na slici 2. vidimo da organski ligand HL slabo disocira u vodenoj fazi na  $H^+$  i  $L^-$  (ovisno o pH vodene otopine),  $L^-$  reagira s metalnim ionom i nastaje metalni kompleks  $ML_n$ . Nastali kompleks je neutralan i bolje se otapa u organskoj fazi te se ekstrahira u organsku fazu [6].

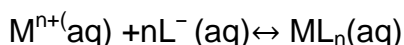
Bitne ravnoteže su:



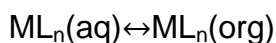
$$Kd1 = \frac{[HL(org)]}{[HL(aq)]}$$



$$Ka = \frac{[H_3O^+(aq)][L^-(aq)]}{[HL(aq)]}$$



$$Kf = \frac{[ML_n(aq)]}{[M^{n+}(aq)][L^-(aq)]^n}$$



$$Kd2 = \frac{[ML_n(org)]}{[ML_n(aq)]}$$

Organski kelatni reagensi su uglavnom dobro topljivi u organskim otapalima, stoga su pripadajući koeficijenti raspodjele  $K_{d1}$  i  $K_{d2}$  visokih brojčanih vrijednosti. Selektivnost reagensa određuje relativna veličina konstante nastajanja kompleksa  $K_f$  za različite katione. Koncentracija aktivnog reagensa  $L^-$  ovisna je o pH vrijednosti. Dakle, kontroliranjem pH vrijednosti kontroliramo i koncentraciju  $L^-$ , a ujedno i se kationi ekstrahiraju, odnosno ne ekstrahiraju.

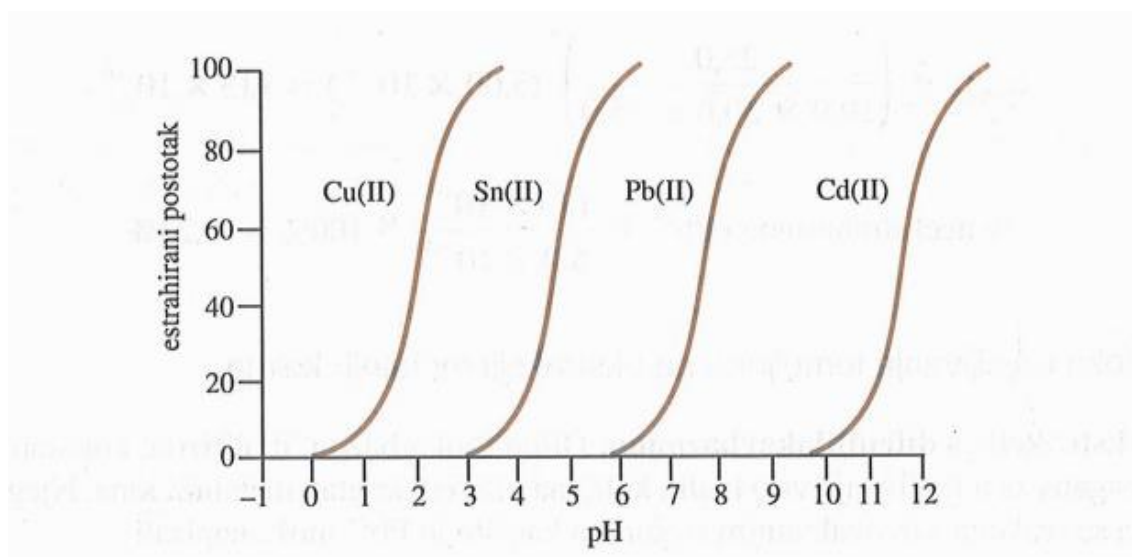
Za ravnotežni sustav prikazan na slici 2, omjer raspodjele ima oblik:

$$D = \frac{[C_{org}]}{[C_{aq}]} = \frac{[ML_n(org)]}{[M^{n+}(aq)] + [ML_n(aq)]} \cong \frac{[ML_n(org)]}{[M^{n+}(aq)]}$$

Koncentracije  $c_{org}$  i  $c_{aq}$  su molarne analitičke koncentracije vrste  $M^{n+}$  u organskoj i u vodenoj fazi. Kelat općenito nije dobro topljiv u vodi pa vrijedi da je  $[ML_n(aq)] \ll [M^{n+}(aq)]$ , a onaj koji je u otopini, većinom je disociran [6].

Ravnoteža je ovisna o pH vrijednosti, a kontrola pH vrijednosti nam omogućuje uspješno odjeljivanje metala [6].

Slika 3. prikazuje utjecaj pH vrijednosti na ekstrakciju kationa (korišten je ditizon otopljen u  $\text{CCl}_4$  kao ekstraktant). Ova četiri metalna iona [Cu(II), Sn(II), Pb(II), Cd(II)] mogu se međusobno odvojiti ekstrakcijom s istim organskim ligandom (ditizonom), podešavanjem pH vrijednosti vodene faze koja sadrži navedene metalne ione. Ako se pH drži oko 3, ekstrahira se samo bakrov(II) ion. Povećavanjem pH do 6 ekstrahira se kositar(II), a povećavanjem pH na 9 ekstrahira se olovo(II). Za potpunu ekstrakciju kadmija(II) potrebno je povećati pH preko 12. Dakle, variranjem pH vrijednosti vodene faze selektivno se ekstrahiraju navedeni metalni ioni [6].



Slika 3. Grafički prikaz ekstrahiranog postotka u ovisnosti o pH vrijednosti za pojedine metalne ione [Cu(II), Sn(II), Pb(II), Cd(II)] [6].

### 3.2 Ekstrakcija nitrata

Moguće je ekstrahirati pojedine nitratne soli uz pomoć dietiletera i drugih organskih otapala. Tako se npr. uranij(VI) odvaja od elemenata poput torija i olova, koristeći eter za ekstrakciju. Ekstrahira se iz vodene otopine koja je

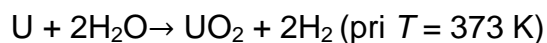
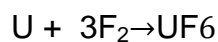
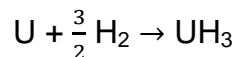
zasićena amonijevim nitratom, gdje koncentracija dušične kiseline približno iznosi  $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ . Uz to se djelomično ekstrahiraju i bizmutov i željezov(III) nitrat [6].

## 4. Uranij(VI) i plutonij(IV) u vodenim otopinama

Aktinoidi su izuzetno nestabilni metali zbog radioaktivnog raspada. Svi aktinoidi su visokootrovni, gutanje dugovječnih  $\alpha$ -emitera poput  $^{231}\text{Pa}$  (protaktinij) može biti izuzetno opasno, a letalne doze su jako male [7].

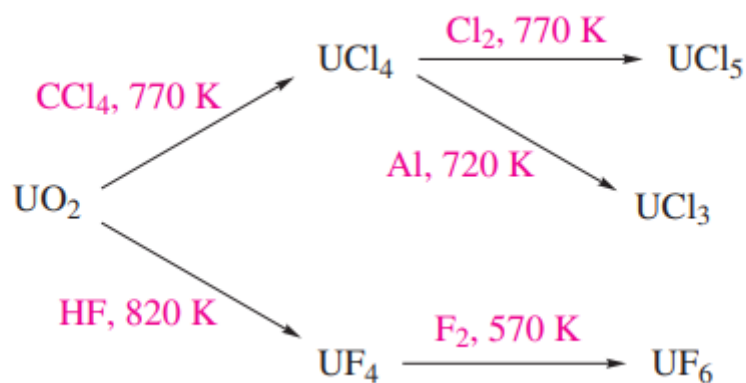
### 1.2 Uranij(VI)

Elementarni uranij korodira na zraku i na njega utječu voda, razrijeđene kiseline, ali ne i lužine. Tipične reakcije elementarnog uranija su npr. reakcija uranija s kisikom pri čemu nastaje uranijev dioksid,  $\text{UO}_2$ , ali zagrijavanjem nastaje kompleksniji oksid uranija,  $\text{U}_3\text{O}_8$  [7].



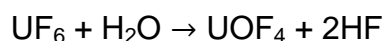
Oksidacijska stanja uranija u spojevima su od III do VI, premda su IV i VI najčešća. Uranijev dioksid,  $\text{UO}_2$ , je prekursor za pripravu mnogih uranijevih spojeva. Slika 4 prikazuje sinteze fluorida i klorida uranija. Uranijev pentafluorid,  $\text{UF}_5$ , nastaje kontroliranom redukcijom uranijevog heksafluorida,  $\text{UF}_6$ , ali se disproporcionira na uranijev tetrafluorid,  $\text{UF}_4$ , i uranijev heksafluorid,  $\text{UF}_6$  [7].





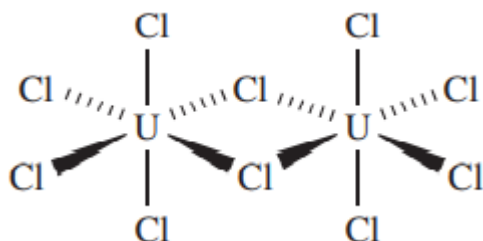
Slika 4. Sinteza uranijevih fluorida i klorida, počevši s  $\text{UO}_2$  [23]

Uranijev heksafluorid je bezbojna, hlapljiva krutina s tlakom pare od 1 bara pri 329 K; od velike je važnosti u odvajanju izotopa uranija. Krutina i para sastoji se od oktaedarskih molekula  $\text{UF}_6$ . Heksafluorid se odmah hidrolizira u vodenoj otopini prema jednadžbi:



U reakciji  $\text{UF}_6$  s borovim(III) kloridom,  $\text{BCl}_3$ , nastaje nestabilan uranijev heksaklorid,  $\text{UCl}_6$  [7].

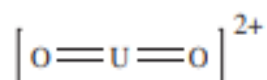
Teško topljiv, zeleni uranijev tetraklorid,  $\text{UF}_4$ , inertna je krutina (temperatura taljenja 1309 K) u kojoj je uranijev(IV) ion koordiniran s osam atoma fluora. Čvrsti uranijev tetraklorid,  $\text{UCl}_4$ , također sadrži uranijev(IV) ion s jednakim koordinacijskim okruženjem, ali je uranijev pentaklorid,  $\text{UCl}_5$ , dimer (Slika 5) i disproportionira se pri zagrijavanju [7].



Slika 5. Dimer u strukturi uranijevog pentaklorida,  $\text{UCl}_5$  [7].

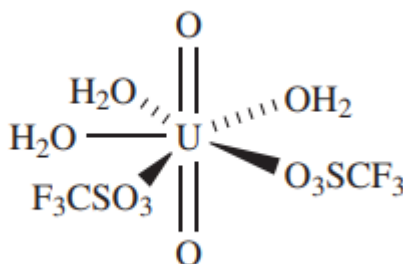
Spomenuti halogenidi uranija reagiraju s halogenidima alkalijskih metala dajući soli poput  $\text{NaUF}_7$ ,  $\text{Cs}_2\text{UCl}_6$  i  $[\text{NH}_4]_4\text{UF}_8$  u kojima uranijev ion ima veliki koordinacijski broj [7].

Oksid  $\text{UO}_3$  je polimorfan i svi se njegovi polimorfni oblici zagrijavanjem raspadaju do oksida  $\text{U}_3\text{O}_8$  koji sadrži uranij u miješanom oksidacijskom stanju. Većina kiselina otapa  $\text{UO}_3$  pri čemu nastaju žute otopine koje sadrže uranil ion,  $[\text{UO}_2]^{2+}$ , prikazan na slici 6. Uranil ion postoji u vodenoj otopini, a izoliran je i u čvrstom stanju kao perkloratna sol. U navedenoj soli prisutan je kao  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ . Koordinacijsko okruženje uranija(VI) u ovom kompleksnom kationu je pentagonska bipiramida. Uranil ion je prisutan i u strukturama raznih zemnoalkalijskih uranata npr.  $\text{BaUO}_4$  u čvrstom stanju [7].

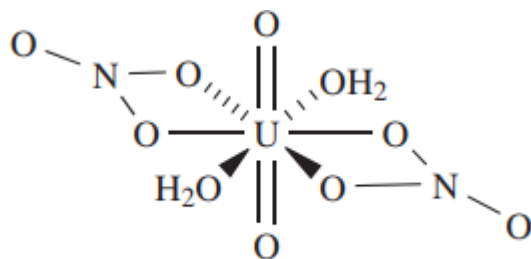


Slika 6. Uranil ion [7].

Tipične oksokiseline izvedene iz uranilovog iona uključuju  $[\text{UO}_2][\text{NO}_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{UO}_2][\text{MeCO}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $[\text{UO}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . U tim spojevima je uranijev(IV) ion koordiniran sa sedam ili osam donornih atoma (slika 7 i 8), a uglavnom su to okso kisikovi atomi, kisikovi atomi iz molekula vode i/ili nitrata i dr.



Slika 7. Koordinacijski broj 7 oko uranija(VI) [7].



Slika 8. Koordinacijski broj 8 oko uranija(VI) [7].

U vodenoj otopini je  $[\text{UO}_2]^{2+}$  ion djelomično hidroliziran do vrsta poput  $[\text{U}_2\text{O}_5]^{2+}$  i  $[\text{U}_3\text{O}_8]^{2+}$ , a u lužnatoj otopini prisutne su vrste koje ovise o koncentraciji i  $[\text{UO}_2]^{2+}$  i  $\text{OH}^-$  iona. Istraživanje kompleksa nastalih u lužnatoj otopini je otežano zbog taloženja U(VI) u obliku soli  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Međutim, ako se tetrametilamonijev hidroksid,  $\text{Me}_4\text{NOH}$ , koristi umjesto hidroksida alkalijskog metala moguće je izolirati soli oktaedarskog aniona *trans*- $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ . Uranil ion tvori stabilniji kompleks s fluoridima nego s drugim halogenidima. Slika 9. prikazuje dijagram standardnih redukcijskih elektrodnih potencijala za pripravu različitih oksidacijskih stanja uranija pri  $\text{pH} = 0$  [7].

Redukcija  $[\text{UO}_2]^{2+}$  prvo daje  $[\text{UO}_2]^+$ , ali je donekle nestabilan s obzirom na daljnje disproporcioniranje prema jednadžbi:

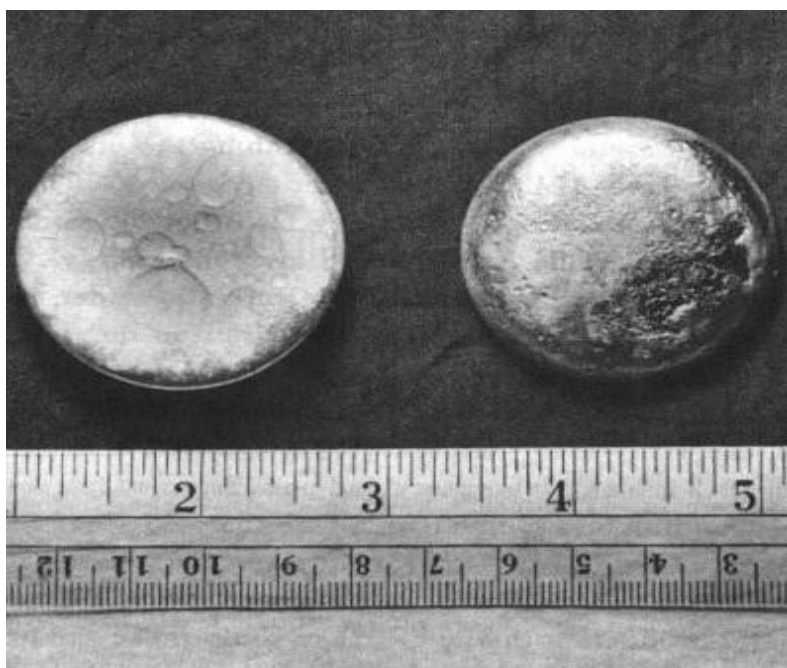


Budući da su protoni uključeni u ovu reakciju, položaj ravnoteže ovisi o  $\text{pH}$ . Uranij(V) može se stabilizirati, odnosno spriječiti njegovo disproporcioniranje, pomoću kompleksiranja s fluoridima pri čemu nastaje  $[\text{UF}_6]^-$  [7].



### 1.3 Plutonij(IV)

Unatoč činjenici da kritična masa plutonija koju treba dosegnuti kako bi počeo spontani fisijski raspad iznosi  $< 0,5$  kg, te unatoč visokoj otrovnosti plutonija, taj je element dobro proučavan zbog njegove upotrebe kao nuklearno gorivo i eksploziv. Elementarni plutonij reagira s  $O_2$ , parom i kiselinama, ali je inertan prema lužini. Pri zagrijavanju elementarni plutonij reagira s različitim nemetalima (H, Cl, O, C) pri čemu nastaju  $PuH_2$ ,  $PuH_3$ ,  $PuCl_3$ ,  $PuO_2$  i  $Pu_3C_2$  [7].



Slika 10. Plutonij- srebrni metal [8].

Plutonij se u svojim spojevima nalazi u oksidacijskim stanjima od III do VII, iako se stanje VII pojavljuje samo u nekoliko soli, npr. u  $Li_5PuO_6$ , koja se dobije zagrijavanjem  $Li_2O$  i  $PuO_2$  u struji kisika. Dakle, dijagram standardnih redukcijskih elektrodnih potencijala na slici 9. pokazuje samo najčešća oksidacijska stanja od III do VII [7].

Najstabilniji oksid plutonija jest  $\text{PuO}_2$  koji nastaje zagrijavanjem nitrata ili hidroksida plutonija u bilo kojem oksidacijskom stanju u struji zraka.

Plutonijev heksafluorid,  $\text{PuF}_6$ , se raspada na  $\text{PuF}_4$  i  $\text{F}_2$ , a to je obrnuto od ponašanja  $\text{UF}_6$  koji je relativno stabilan spoj. Klorid plutonija s najvišim oksidacijskim stanjem jest  $\text{PuCl}_3$ , iako se i plutonij(IV) može pojaviti u soli  $\text{Cs}_2[\text{Pu}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ . Ta sol se može pripremiti iz  $\text{CsCl}$ ,  $\text{PuCl}_3$  i  $\text{Cl}_2$  zagrijavanjem pri 320 K [7].

U vodenim otopinama  $[\text{PuO}_2]^+$  se smatra termodinamički nestabilnim i disproporcionira se prema sljedećoj reakciji:



Prva tri standardna redukcijska elektrodna potencijala u redukciji  $[\text{PuO}_2]^{2+}$  su vrlo slična (slika 9). Ako se  $\text{PuO}_2$  otopi u  $\text{HClO}_4$  (kiselina koja sadrži anion jako slabog koordinacijskog potencijala) pri 298 K, otopina u stanju ravnoteže sadrži Pu(III), Pu(IV), Pu(V) i Pu(VI).

Ravnoteža se u redoks sustavima koji sadrže Pu ne uspostavlja uvijek brzo. Kao i kod uranija, reakcije koje uključuju samo premještanje elektrona, poput  $[\text{PuO}_2]^{2+}/[\text{PuO}_2]^+$ , su reverzibilne. Međutim, kod onih reakcija gdje je uključeno i premještanje kisika, proces je sporiji npr.  $[\text{PuO}_2]^+/\text{Pu}^{4+}$ . Zbog hidrolize i formiranja kompleksa, proučavanje ravnoteže kod plutonija je poprilično otežano. Uobičajeni načini proučavanja kemije plutonija uključuju otapanje metala u vodenoj otopini kiselina poput  $\text{HClO}_4$  ili  $\text{HNO}_3$  [7].

Kloridni i nitratni ioni imaju sposobnost stvaranja koordinacijskih kompleksa plutonija, Perkloratni ion  $\text{ClO}_4^-$  ima slab koordinacijski potencijal, a perkloratne soli su također potencijalno eksplozivne. Novootkriveni pristup za ispitivanje kemije plutonija jest otapanje plutonija u  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , pri čemu nastaje Pu(III) u obliku soli  $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{CF}_3\text{SO}_3]_3$  [7].

## 5. PRERADA ISTROŠENOG RADIOAKTIVNOG GORIVA

Prerada istrošenog goriva se obavlja u različite svrhe npr. izdvajanje uranija, ponovno obogaćivanje, stvaranje plutonija zbog izrade nuklearnog oružja, izdvajanje plutonija za proizvodnju MOX goriva (vrsta goriva koje se koristi u nuklearnim reaktorima, izrađena od prerađenog plutonija, pomiješanog s prirodnim ili osiromašenim uranijem), izdvajanje korisnih radionuklida koji se mogu upotrijebiti u industriji i medicini. Najpoznatiji i najčešće korišten proces za preradu istrošenog goriva je PUREX proces. Ostali procesi koje je vrijedno spomenuti su UREX, TRUEX, UNEX i SANEX procesi [9].

### 5.1 PUREX PROCES

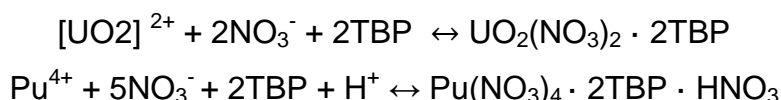
PUREX (engl. Plutonium Uranium Reduction Extraction) je kemijski proces koji se koristi u pročišćavanju goriva za nuklearne reaktore ili nuklearno oružje. Purex je *de facto* standardni proces za oporabu uranija i plutonija iz iskorištenog nuklearnog goriva ili ozračenog nuklearnog goriva. Temelji se na ranije spomenutoj ekstrakciji tekućina-tekućina [9]

PUREX se primjenjuje kod iskorištenog nuklearnog goriva, koje se primarno sastoji od fisijskih produkata – većih količina težih elementa (U, Pu, Am) i manjih količina lakših elemenata [9].

## 5.2 Kemija PUREX procesa

Gorivo se prvo otopi u dušičnoj kiselini u koncentraciji od oko 7 mol dm<sup>-3</sup>. Krutine se uklanjaju filtracijom da se ne bi stvorile emulzije (treće faze).

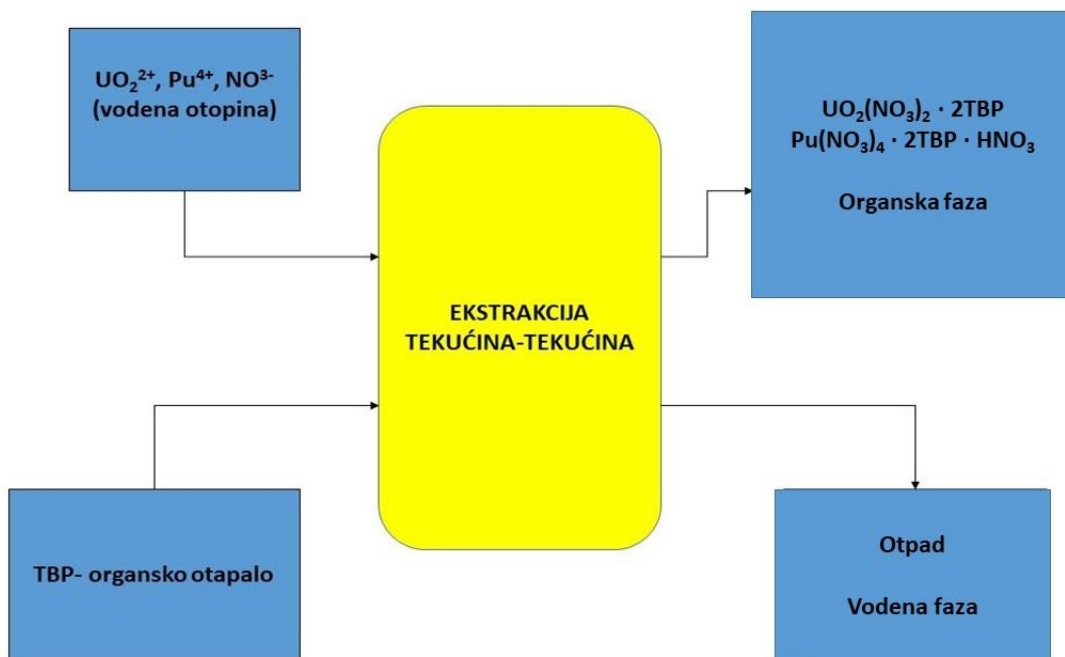
Organsko otapalo sastoji se od 30%-tnog tri-*n*-butil fosfata (TBP) u organskom otapalu npr. ugljikovodik poput kerozina. Ioni uranija ekstrahiraju se u obliku kompleksa UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2TBP, a ioni plutonija u obliku Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 2TBP · HNO<sub>3</sub> prema sljedećim jednadžbama:



Ostali fisijski produkti ostaju u vodenoj fazi, uključujući americij i kirij.

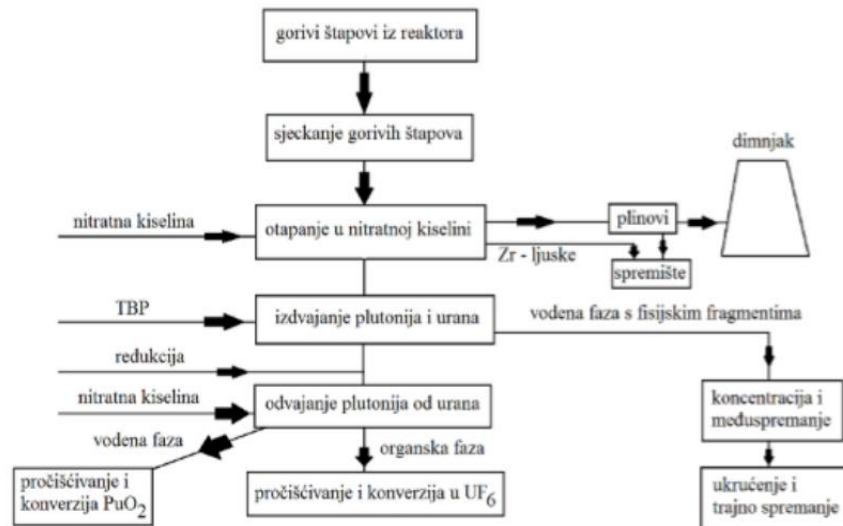
Plutonij se odvaja od uranija obrađivanjem otopine goriva primjenom redukcijskih sredstava kako bi plutonij prešao iz oksidacijskog stanja IV u III. Tipična redukcijska sredstva uključuju *N*, *N*-dietil-hidroksilamin, željezov sulfamat i hidrazin. Plutonij u oksidacijskom stanju III ostaje u vodenoj fazi, a uranij(VI) se ekstrahira u organsku fazu. Uranij(VI) i plutonij(IV) prvo se koekstrahiraju u organsku fazu, a potom se plutonij reducira do plutonija(III) navedenim redukcijskim sredstvima koja ne reduciraju uranij(VI). Ponovnom ekstrakcijom s tri-*n*-butil fosfatom uranij(VI) se ekstrahira u organsku fazu, a plutonij(III) ostaje u vodenoj fazi. Do kojeg stupnja i u kojoj mjeri će odvajanje uranija od plutonija biti postignuto ovisi o ekstraktivnosti Pu(III) u tri-*n*-butil fosfat. Dakle, određivanje omjera raspodjele (distribucijskog omjera) Pu(III) u danim uvjetima je od velike važnosti, jer distribucijski omjer ukazuje na količinu plutonija koja se nije ponovno ekstrahirala odnosno koja je ostala u vodenoj fazi [9].





Slika 11. Shematski prikaz kemije PUREX procesa

U literaturi se mogu pronaći već određeni podaci o vrijednostima distribucijskog omjera, za ekstrakciju plutonija Pu(III) u 30%-tnom tri-*n*-butil fosfatu u *n*-dodekanu, koji je zasićen s uranijem (od 20% do 80%). Obično se jedna varijabla drži konstantnom, to može biti zasićenost TBP-a uranijem ili konstantna vrijednost koncentracije dušične kiseline. Uz konstantnu zasićenost TBP-a uranijem, vrijednosti distribucijskog omjera za plutonij(III) se povećavaju proporcionalno povećanju koncentracije dušične kiseline HNO<sub>3</sub>. Naime, kada se održava konstantna vrijednost koncentracije dušične kiseline HNO<sub>3</sub>, vrijednosti omjera raspodjele se smanjuju što se TBP više zasićuje s uranijem [10].

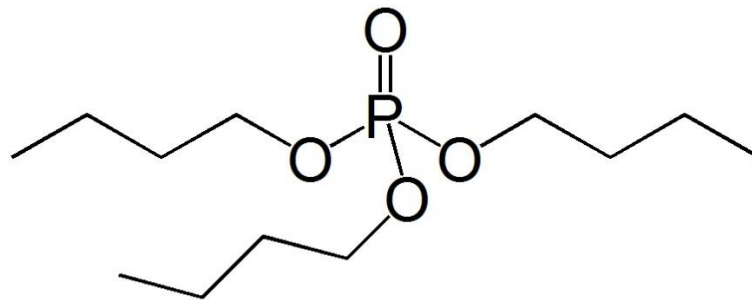


Slika 12. Shema PUREX procesa u industrijskom pročišćavanju nuklearnog goriva [11].

PUREX proces nije jednoznačno opisan u literaturi, jer postoji veliki broj varijacija osnovnog procesa opisanog 1955. godine. Ono što je zajedničko svim varijantama PUREX procesa jest da se kao otapalo koristi TBP, a vodena faza je zakiseljena dušičnom kiselinom. Razne varijante ovog osnovnog procesa očituju se u različitoj koncentraciji TBP-a u organskoj fazi, u vrsti upotrijebljenog organskog otapala, u različitoj kiselosti vodene faze, u različitoj koncentraciji uranija u vodenoj fazi, u različitom vremenu kontakta vodene i organske faze itd. Kemijski uvjeti pri izvođenju procesa i najvažniji tehnološki postupci su osnova ovog procesa [12].

### 5.3 Tri-*n*-butil fosfat kao ekstraktant u PUREX procesu

U PUREX procesu mogu se koristiti i druga organska otapala, npr. heksen, međutim TBP se pokazao optimalnim u pogledu selektivnosti i vrijednosti distribucijskih koeficijenata koji se dobiju njegovom upotrebom. Upravo ta selektivnost TBP-a prema uraniju i plutoniju (ključne komponente koje se ekstrahiraju) je razlog visokih vrijednosti omjera raspodjele. TBP ima još jednu prednost, a to je uspješno ekstrahiraju iz kiselih otopina bez dodatne upotrebe soli, što je vrlo važno kod koncentriranja ili odvajanja fizijskih produkata iz vodene faze. TBP ima niski tlak para i slabo je zapaljiv, u usporedbi s ostalim organskim otapalima koji bi mogli poslužiti za provedbu PUREX procesa [10, 13, 14].



Slika 12: Strukturna formula tri-*n*-butil fosfata(TBP) [13].

## 6. Ekstrakcija urana(VI) i plutonija(IV) s tetraalkilkarbamidima

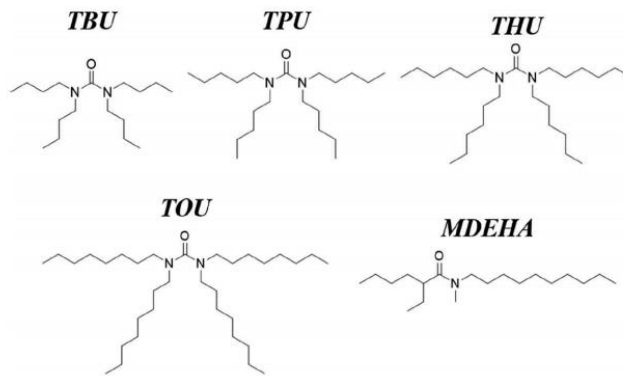
Tri-*n*-butil fosfat (TBP) je ekstraktant koji se koristi desetljećima ali ima određena ograničenja: činjenica da ne sagorijeva dovodi do stvaranja čvrstog fosfata, te njegovom radiolizom nastaju spojevi poput DBP (di-*n*-butil fosfat) ili MBP (*n*-butil fosfat) koji smanjuju učinkovitost procesa [15].

Također, TBP pokazuje snažni afinitet prema aktinoidima u visokim oksidacijskim stanjima IV i VI. Posljedično, odjeljivanje uranija i plutonija zahtijeva redukciju Pu(IV) do Pu(III) korištenjem redukcijskih sredstava poput hidrazinijevog nitrata. Međutim, TBP nije dovoljno selektivan [15].

### 6.1 Zamjena TBP-a

Kako bi se TBP zamijenio u PUREX procesu, mora se odabrati tvar s velikim afinitetom za stvaranje kompleksa s U(VI), ali i visoke selektivnosti u odnosu na fizijske produkte i lakše aktinoida. Kako bi se postigao velik afinitet prema uraniju(VI), treba odabrati solvatirajuću molekulu kao ekstraktant. Štoviše, za postizanje visoke selektivnosti koriste se monofunkcionalni ekstraktanti (diglikolamidi ili malonamidi) kako bi se izbjegla ekstrakcija neželjenih fizijskih produkata i lakših aktinida. Takvi monofunkcionalni ekstraktanti uglavnom sadrže jednu karbonilnu skupinu [15].

Među karbonilnim spojevima, monoamidi i karbamidi pokazuju veći afinitet prema uraniju i plutoniju. Monoamidi kao ekstraktanti ispitivani su kao potencijalna zamjena za TBP, jer pokazuju veću selektivnost u odvajanju uranija i plutonija. Tako se trenutni PUREX proces može poboljšati primjenom *N*, *N*-dialkilmmonoamida koji omogućuje odvajanje uranija(VI) od plutonija(IV) u jednom koraku, bez potrebe za redukcijom plutonija iz oksidacijskog stanja IV u oksidacijsko stanje III [15].



Slika 13. Strukturne formule tetraalkilkarbamidnih i monoamidnih liganada [15].

## 7. ZAKLJUČAK

PUREX proces temelji se na primjeni ekstraktanta (organskog liganda) u organskom otapalu u svrhu međusobnog odvajanja uranija i plutonija, te odvajanja uranija i plutonija od fisijskih produkata prisutnih u iskorištenom nuklearnom otpadu. Također je potrebno optimizirati navedeni proces kako bi se postiglo učinkovito razdvajanje uranija i plutonija, kao i njihova zadovoljavajuća radiokemijska čistoća. Postoje različite varijacije PUREX procesa, međutim kroz ovaj završni rad je najviše obrađen osnovni proces te kemijski postupci na kojima se temelji. Također, PUREX proces se pokazao kao visokoučinkovit proces koji se može koristiti za oporabu iskorištenog nuklearnog goriva, a što objašnjava toliki opseg primjene postupka. PUREX proces se neprekidno usavršava, te se nove varijacije osmišljavaju i istražuju sve do danas.

## 8. LITERATURA

- [1] D. Feretić, N. Čavlina, N. Debrecin, *Nuklearne elektrane*, Školska knjiga, Zagreb, **1995**
- [2] URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Alfa-%C4%8Destica> (1.9.2020.)
- [3] URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Beta-%C4%8Destica> (1.9.2020.)
- [4] URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=21168> (1.9.2020.)
- [5] URL: <https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/ekstrakcija.pdf> (15.6.2020.)
- [6] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, **1999**
- [7] E. C. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, London, **2005**
- [8] URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Plutonij> (9.7.2020.)
- [9] URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/PUREX> (12.6.2020.)
- [10] V. Sagar, K. Venugopal Chetty, D.D. Sood, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2000**, 18, 307-317.
- [11] URL: <http://www.nemis.hr/index.php/radioaktivni-otpad/prerada-istro%C5%A1enog-goriva.html> (20.8.2020.)
- [12] I. J. Gal, *Odvajanje urana, plutonijuma i fisionih produkata iz isluženog goriva reaktora u Vinči*, Beograd, **1961**
- [13] URL: [https://www.wikiwand.com/en/Tributyl\\_phosphate](https://www.wikiwand.com/en/Tributyl_phosphate) (15.5.2020.)
- [14] P. R. Zalupski, J. R. Klaehn, D. R. Peterman, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2015**, 33, 430-441.
- [15] C. Berger, C. Marie, D. Guillaumont, E. Zekri, L. Berthon, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2019**, 37, 111-125.