

چاره‌جویی برای حل بعضی از مسائل موجود در بازیابی سوخت‌های مصرف شده راکتورهای اتمی*
(جداسازی فلزات نجیب مثل روتنیوم و پالادیوم با استفاده از مواد کمپلکس دهنده)

حسین غفوریان
مرکز تحقیقات کشاورزی و پزشکی هسته‌ای
سازمان انرژی اتمی ایران

چکیده

هدف از اجرای این کار تحقیقاتی جداسازی فلزات نجیب مانند روتنیوم و پالادیوم که به مقدار قابل توجهی در شکافت سوخت‌های هسته‌ای اورانیوم و پلوتونیوم موجود در راکتورهای اتمی بدست می‌آید می‌باشد. روتنیوم که یکی از عناصر گروه فلزات پلاتین می‌باشد با بهره شکافتی حدود ۷/۴۴ درصد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و می‌تواند بعنوان جانشینی برای پلاتین که امروزه مصارف زیادی در صنایع مختلف دارد بصورت خالص یا ترکیب آلیاژ مورد استفاده قرار گیرد. شیمی روتنیوم در محلول اسید نیتریکی بسیار پیچیده بوده و از کمپلکس‌های متعدد کاتیونی و خنثی و آنیونی تشکیل شده که مجموعاً شامل ۲۱ ترکیب می‌باشد. در تحقیقات اولیه بعمل آمده در محیط اسید نیتریکی خالص به کمک تعویض یونی آنیونی و کاتیونی نشان داده شد که جداسازی کمی روتنیوم در محیط اسید نیتریکی و با حضور ترکیبات تیواوره به عنوان کمپلکس دهنده با ترکیب سیمتری دی‌اتیل تیواوره می‌تواند با روتنیوم تشکیل دو کمپلکس کاتیونی با بارهای ۲ و ۳ مثبت را داده که به سادگی و با ظرفیت خوبی به کمک رزین کاتیونی با درجه قوی اسیدی AG50W قابل جدا نمودن می‌باشد. ساختمان کمپلکس با استفاده از روش‌های مختلفی مانند روش الکتروفورز، الوشن متغیر و اسپکتروسکوپی IR تعیین و مشخص گردید که دو محصول کاتیونی حاصل این واکنش بسوده و لیگاندهای H_2O و NO_3^- و گروه‌های CS و NH در ترکیب شرکت دارند. در مورد پالادیوم بررسیها نشان داد که ابتدا با افزودن دی‌اتیل تیواوره یک کمپلکس زرد رنگی تشکیل شده که رفته رفته با افزودن ماده شدت رنگ افزایش یافته تا بالاخره به صورت ترکیب غیر قابل حل رسوب می‌نماید. با استفاده از اسپکتروسکوپی IR و تعیین نسبت پالادیوم به دی‌اتیل تیواوره توانسته شد یک شکل فضائی برای این کمپلکس پیشنهاد شود.

* این مقاله نتیجه تحقیقاتی مربوط به دو ثبت اختراع بوده که در اداره ثبت اختراعات

آلمان غربی و اروپا به ثبت رسیده است.

- 1- H. Ghafourian, H. Ache and A. Sameh, P 38 21 295.1, June (1988).
- 2- H. Ghafourian, H. Ache and A. Sameh, P 38 43 887.9, December (1988).

ح. غفوریان . چاره‌جویی در بازیابی سوخته‌های مصرف شده راکتورهای اتمی .

مقدمه

با افزایش کاربرد فلزات نجیب جهت استفاده کاتالیزورها در صنایع شیمیائی و اتومبیل‌سازی سعی بر این است که بتوان فلزی با قیمت مناسب‌تر بجای پلاتین جایگزین نمود (۱) . بدین منظور در کشورهای پیشرفته صنعتی دنیا پژوهش‌های وسیعی جهت دستیابی به چنین فلز جانشینی که حداقل بتواند آلیاژ مناسبی با پلاتین تشکیل دهد شروع شده است .

یکی از منابع موجود فلزات نجیب سوخته‌های مصرف شده در راکتورهای اتمی می‌باشد که شامل فلزات گروه پلاتین (روتنیوم ، رودیوم و پالادیوم) می‌باشد .

از فلزات نامبرده روتنیوم که از نظر شکافت دارای راندمان بالائی بوده از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است . راندمان تولید برای تمام ایزوتوپ‌های روتنیوم که در اثر شکافت هسته‌ای اورانیوم - ۲۳۵ و یا پلوتونیوم - ۲۳۹ بوجود می‌آید برابر با ۷/۴۴ درصد می‌باشد . ایزوتوپ‌های موجود آمده شامل ^{101}Ru ، ^{102}Ru ، ^{103}Ru ، ^{104}Ru و ^{106}Ru که با احتساب راندمان ۲۰۰ درصد شکافت به ترتیب ۵/۱۹، ۴/۳۴، ۳/۰۳، ۱/۹۳ و ۰/۴۰ درصد اتمی می‌باشد .

تمام ایزوتوپ‌های ذکر شده بجز ^{103}Ru با نیمه عمر ۳۹/۳۵ روز و ^{106}Ru با نیمه عمر ۳۶۸ روز پایدار می‌باشند . ایزوتوپ‌های رادیواکتیو ^{103}Ru و ^{106}Ru به خاطر نیمه عمر نسبتاً " کوتاهی که دارند و با توجه به زمان نگهداری میله‌های سوخت جهت کاهش پرتوزائی (رادیواکتیویته) (زمان خنک شدن) که معمولاً " بالغ بر ۷ سال می‌باشد مسئله مهمی را از نظر پرتوزائی ایجاد نمی‌کنند و بعد از نگهداری ۲۵ سال دیگر می‌توان روتنیوم جدا شده را بدون مشکل استفاده نمود زیرا بعد از این مدت پرتوزائی

رادیوایزوتوپ با نیمه عمر بلند ^{106}Ru به $2/9 \times 10^4 \text{ Bq/g}$ بالغ می‌شود که پائین تر از حد مجاز $3/7 \times 10^4 \text{ Bq/g}$ می‌باشد .

علاوه بر روتنیوم فلزات نجیب دیگر مانند رودیوم و پالادیوم نیز در سوخت مصرف شده یافت می‌شود که پالادیوم بدلیل اینکه از مجموعه ۵ ایزوتوپ تولید شده تنها ^{107}Pd با نیمه عمر $6/5 \times 10^6$ سال پرتوزا بوده که مقدار سهم آن به نسبت کل ایزوتوپ‌ها حدود ۱۰ درصد می‌باشد و بنا به اعتقاد عده‌ای از دانشمندان اروپائی و امریکائی می‌توان در صنایع ویژه‌ای از این عنصر استفاده نمود . علاوه بر عناصر یاد شده مجموعه وسیعی از عناصر پایدار و یا پرتوزا دیگر بعد از گذشت ۷ سال زمان خنک شدن میله‌های سوخت موسوم به محصولات شکافت در اثر تجزیه‌های پی در پی بوجود می‌آید . شکل شماره ۱ درصد اتمی عناصر مختلف را که در اثر شکافت ^{235}U با نوترون‌های حرارتی تولید شده نشان می‌دهد .

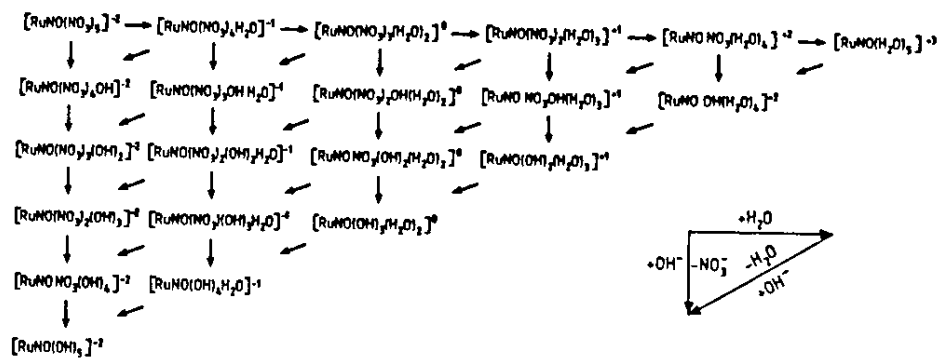
نکته بسیار مهم و قابل ذکر در اینجا این است که حدود ۹۰ درصد فلزات نجیب موجود در سوخته‌های مصرف شده در بقایای رسوب حاصل از حل نمودن میله‌های سوخت که بخشی از آن کلوتیدی می‌باشد یافت می‌شود (۲-۴) . عمل صاف نمودن رسوب که موسوم به تصفیه می‌باشد به وسیله عمل سانتریفیوژ انجام می‌شود . در شکل شماره ۲ شمای ساده مرحله حل نمودن و بازیابی و تصفیه سوخت مصرف شده نشان داده شده است .

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی و روش‌های نوری دیگر نشان داده شده است که این رسوب از دو فاز خاکستری روشن و تیره تشکیل یافته است (۲) . روش‌های تجزیه ثابت نمودند که فاز خاکستری تیره از ذرات مخلوط اکسیدی که از پلوتونیوم بوده تشکیل یافته و درون آن اکسیدهای عناصر شکافت قرار دارند . فاز خاکستری روشن شامل اکسیدهای عناصر

مواد و روش‌ها

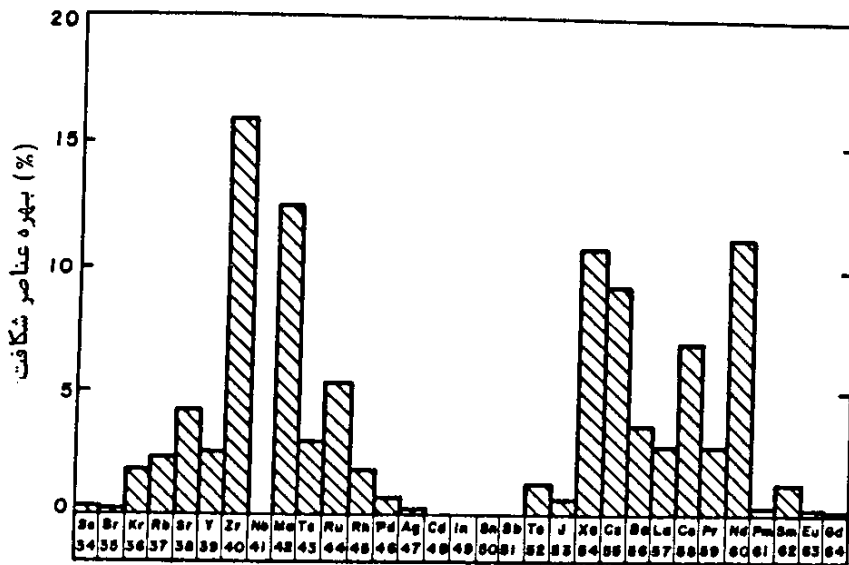
کلیه مواد شیمیایی با درجه خلوص بالا جهت آنالیز از شرکت‌های مرک (Merck)، فلوکا (Fluka) و آلدریش (Aldrich) تهیه و استفاده شده است. از تری کاپریل متیل آمونیوم کلراید معروف به آلیکات - ۳۳۶ (Aliquat - 336) و همچنین از مخلوط ۴۵% بیس اتیل فسفات (2-ethylhexy phosphat) و ۵۵% دی اتیل فسفات (Di(2-ethylhexy phosphat) به ترتیب بعنوان تعویض آنیونی و کاتیونی مایع استفاده شده است. تعویض کاتیونی با AG50W محصول کارخانه بیوراد (Bio Rad) با حداکثر درجه خلوص و به صورت H^+ مصرف شده است. به عناصر روتنیوم، مولیبدن، زیر کونیوم و سزیم جهت اندازه‌گیری ثابت تفکیک ردیاب پرتوزا ^{144}Ce ، ^{95}Zr ، ^{99}Mo ، ^{103}Ru اضافه شده است. جهت بررسی و اطمینان از وجود حالت تعادل بین کلیه کمپلکس‌های تشکیل شده حاصل از روتنیوم نیتروزیل نیتراتو کمپلکس که در اثر حل نمودن $[RuNO(NO_3)_3]$ در محلول اسید نیتریک بوجود آمده‌اند از روش اسپکتروفتومتری استفاده شده است. با این بررسی که در درجه حرارت $80^\circ C$ انجام شد، نشان داده شد که در ابتدا و تا روز اول مراحل تعادل سریع انجام می‌شود (شکل شماره ۳) و بعد

شکافت بوده که در هنگام و یا بعد از مرحله حل نمودن میله‌های سوخت مصرف شده به صورت اکسید یا اکسید هیدراته مجدداً "ته‌نشین شده است. روش‌های مختلف تجزیه شیمیایی نشان داده است که روتنیوم مطابق با راندمان تولید در این رسوبات وجود دارد. لذا، منظور از انجام مرحله اول این کار پژوهشی بررسی‌های مختلف جهت جداسازی روتنیوم به روش کروماتوگرافی از یک محلول اسید نیتریک شامل یک ماده تولید کمپلکس می‌باشد، چون در محلول اسید نیتریک کمپلکس‌های بسیار زیادی از روتنیوم بدلیل وجود لیگاند NO ، NO_2 ، NO_3^- و H_2O می‌تواند بوجود آید که مجموع‌های از کمپلکس‌های کاتیونی و آنیونی و خنثی را تشکیل می‌دهد (جدول شماره ۱)، بنابراین این می‌بایست ماده‌ای که کمپلکس دهنده انتخاب شده است قادر باشد تعداد کمپلکس‌ها را در محلول اسید نیتریک کاهش داده و حتی‌الامکان ترکیبات جدیدی با بار الکتریکی بالا را بوجود آورد. کمپلکس‌های بوجود آمده می‌بایست دارای خصوصیات بهتری جهت استخراج در مقایسه با روش پر هزینه جداسازی کمپلکس‌های روتنیوم نیتروزیل داشته باشند. ضمناً در این کار می‌بایست ترکیبات جدید روتنیوم و مکانیسم جداسازی آن بررسی و تحقیق گردد.



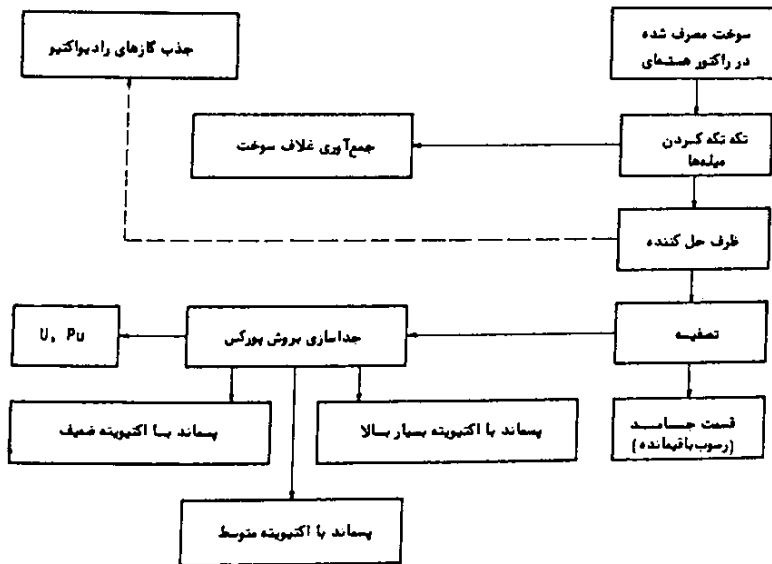
جدول ۱- دیاگرام کمپلکس‌های تک هسته‌ای نیترات روتنیوم نیتروزیل.

ح. غفوریان . چاره‌جویی در بازیابی سوخته‌های مصرف شده راکتورهای اتمی .

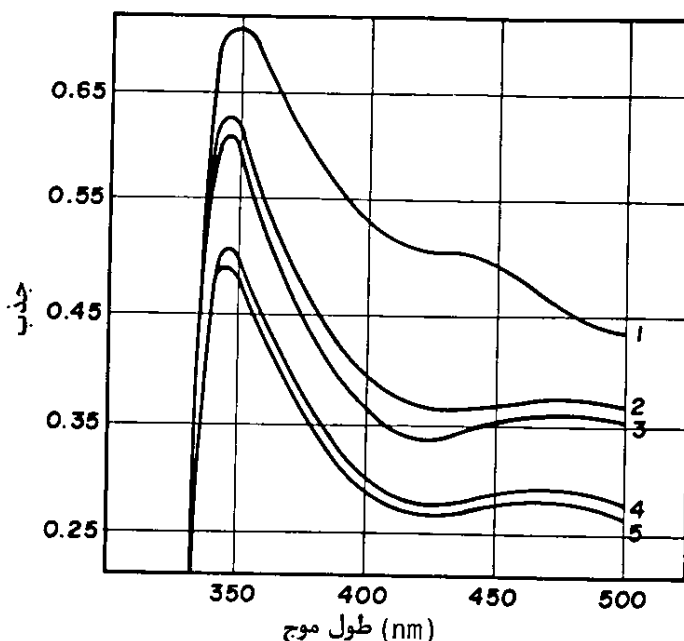


محصولات شکافت پایدار و پرتوزا با نیمه عمر بلند

شکل ۱- درصد مقادیر محصولات شکافت حاصل از شکافت اورانیوم - ۲۳۵ بوسیله نوترون حرارتی بعد از گذشت ۷ سال .



شکل ۲- شمای ساده بازیابی و تصفیه سوخت مصرف شده در راکتور هسته‌ای



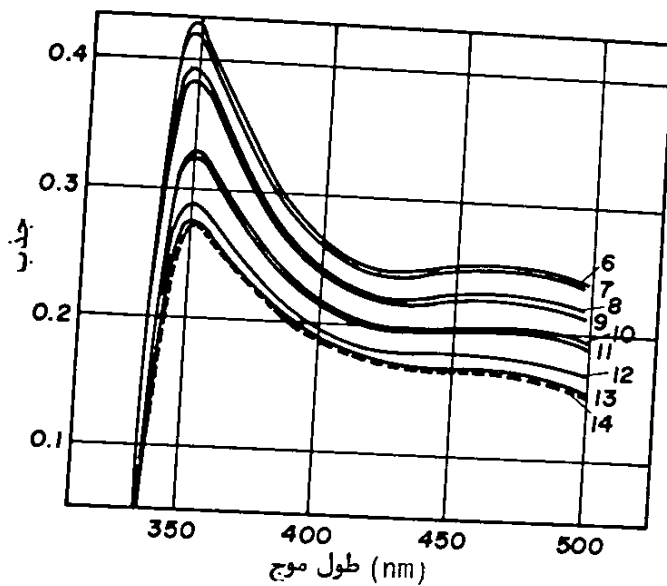
شکل ۳- اسپکتر UV-Vis کمپلکس نیترات روتنیوم
نیتروزیل که تابع زمان تهیه نمونه بعد از گذشت ۳، ۱،
۲۲ و ۲۱ ساعت بترتیب برای اعداد ۱ الی ۵ می باشد.

و نیترات آماده شده بود بررسیهایی جهت جدا سازی ترکیبات آنیونی انجام شد. شکل ۶ راندمان استخراج روتنیوم بدست آمده را در زمانهای مختلف تماس نشان می دهد.

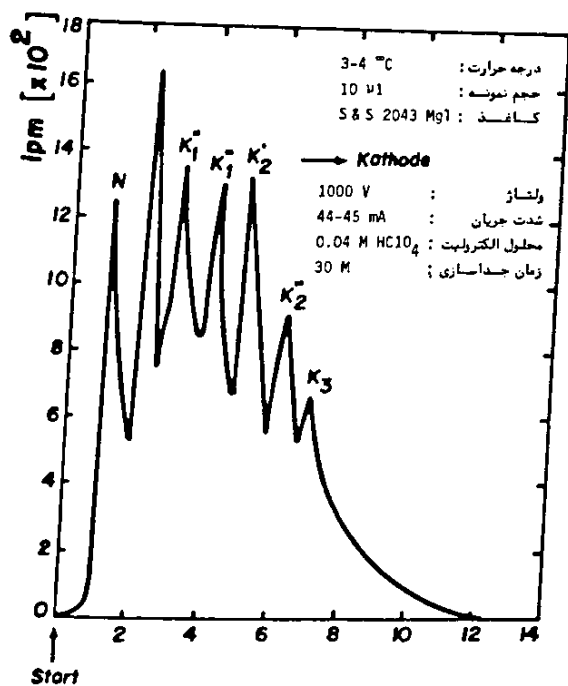
حالت موازی منحنی های استخراج این نتیجه را به ما می دهد که سرعت هر دو جهت رسیدن به حالت تعادل قابل مقایسه می باشند. بعلاوه منحنی مربوط به استخراج بایون کلرید که افزایشی را هم در بر دارد نشان دهنده این واقعیت است که در حضور یون کلرید امکان تشکیل کمپلکسهای کرب با درجه استخراج بهتر را عملی ساخته است. آزمایش بعدی تعیین سرعت تعادل جدید بعد از استخراج اول بود که نشان داد در محلول یک نرمال اسید نیتریک بعد از ۱۵ دقیقه حالت تعادل جدید بوجود می آید و این عمل در حضور اسید نیتریک ۵

بتدریج کند شده و بعد از گذشت ۴ روز تعادل نهایی حاصل می شود که این عمل با مطابقت اسپکترهای روزهای ۴ و ۵ در شکل ۴ نشان داده شده است. برای بررسی دقیقتر وضعیت استخراج روتنیوم ابتدا با استفاده از روش الکتروفورز کمپلکسها را حتی الامکان از یکدیگر جدا نموده و بوسیله تعویض یونی و استخراج مطالعات انجام شده که شکل ۵ جدا سازی کمپلکسهای روتنیوم را در محلول یک نرمال اسید نیتریک نشان می دهد. علائم N و K1 و K2 و K3 مربوط به کمپلکسهای خنثی و کاتیونهای با یک، دو و سه بار مثبت می باشد و $K'x$ و $K''x$ و $K'''x$ مربوط به کاتیونهای هم بار ولی دارای ساختمان مختلف می باشد (مثلاً یکبار NO_3^- و بار دیگر OH^-). ابتدا با استفاده از ۳۰ درصد حجمی آلکات - ۳۳۶ در گزینول که بصورت کلرید

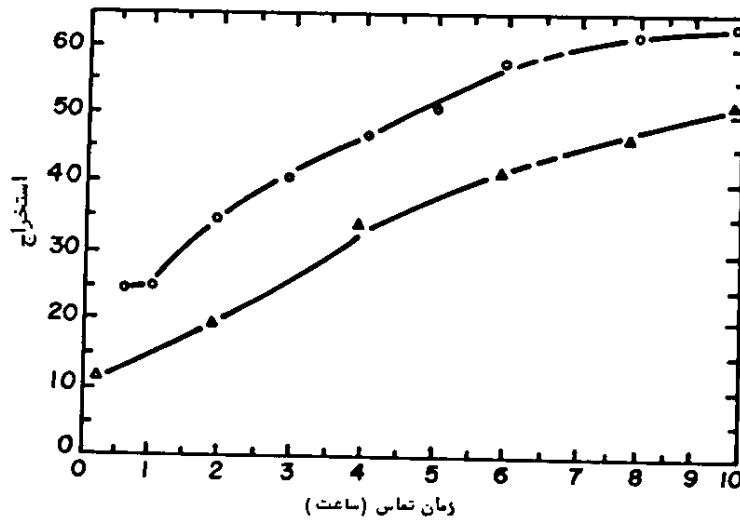
ح. غفوریان . چاره‌جویی در بازیابی سوخته‌های مصرف شده راکتورهای اتمی .



شکل ۴- ادامه تغییرات جذب در اثر زمان بعد از گذشت ۲۳، ۲۴، ۲۸، ۲۹، ۴۵، ۴۸، ۷۲، ۹۶ و ۱۲۰ ساعت بترتیب برای اعداد از ۶ الی ۱۴.



شکل ۵- جداسازی کمپلکس نیترات روتنیوم نیتروزیل بوسیله الکترو فورز کاغذی .

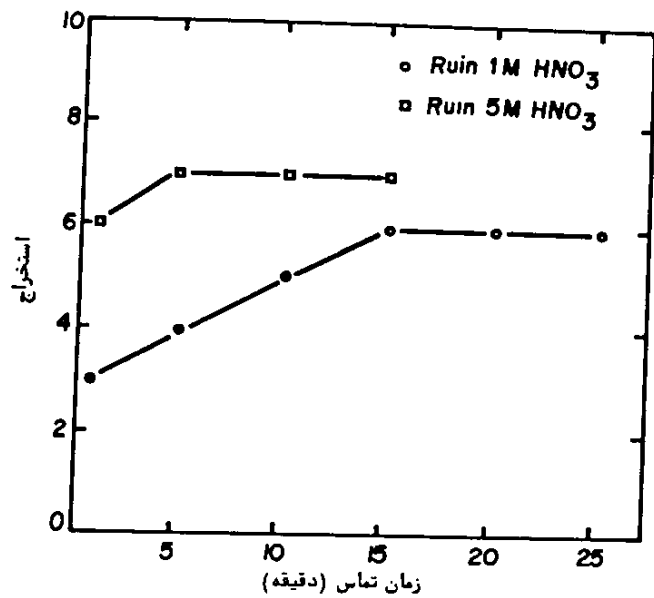


شکل ۶- اثر تعادل اولیه آلکات - ۳۳۶ از نظریونی (Δ) در حالت تعادل با یون نیترات و علامت ۵ در حالت تعادل با یون کلرید) بر روی استخراج کمپلکس نیترات روتنیوم نیتروزیل در تابعیت از زمان تماس. فاز آبی: آلکات ۳۳۶ (۳۰٪ در درگزیل) و فاز آبی: اسید نیتریک یک نرمال.

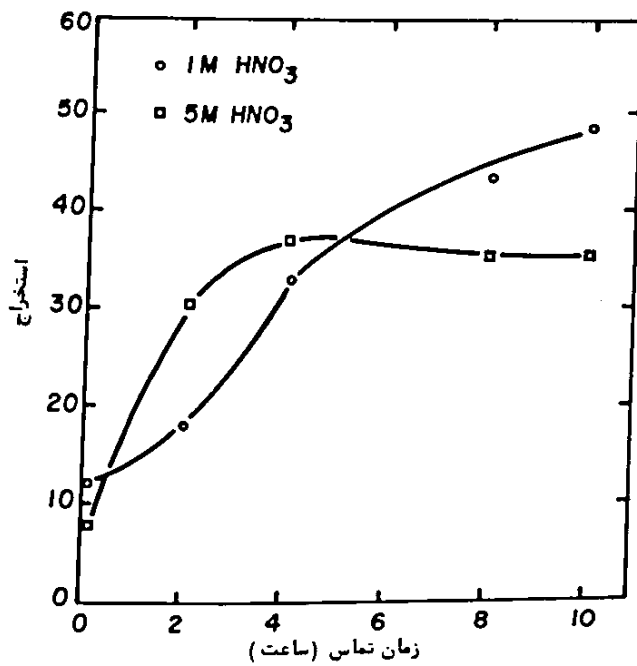
می‌باشد که در تعویض با آنیونهای موجود سهم اشتراکی داشته و در یک غلظت خاص به صورت یون رقیب وارد سیستم می‌شود. نتایج کسب شده در آزمایشات انجام شده نشان دادند که انجام یک روش کاربردی تکنولوژیکی جهت جداسازی روتنیوم از محلول اسید نیتریک خالص بوسیله استخراج ترکیبات آنیونی مفهومی ندارد. همانطوریکه در شکل ۵ مشاهده شد قسمت اعظم روتنیوم در اسید نیتریک بصورت کمپلکسهای کاتیونی وجود دارد. آزمایشات انجام شده با استفاده از تعویض یونی کاتیونی جهت سوق دادن تعادل و انحراف در مسیر به منظور تشکیل مجدد کاتیونها بی نتیجه ماند. شکل ۹ جداسازی روتنیوم را بر روی تعویض یونی خیلی اسیدی AGSOW - X در رابطه با زمان تماس در فاز آبی نشان می‌دهد. بعد از ۱۵ ساعت زمان تماس مقدار روتنیوم موجود در روی ستون تقریباً "از ۴۰ درصد تجاوز نمی‌کند. با تغییر در اندازه

نرمال تنها ۵ دقیقه به طول می‌انجامد (شکل ۷). نتایج فوق این بررسیها را بسوی جدید سوق داده است و آن اینکه با افزایش زمان تماس می‌بایست در یک مدت مناسب بتوان بیش از ۹۹ درصد از روتنیوم را جداسازی نمود ولی تجربه چیز دیگری را نشان داد که در شکل ۸ مشاهده می‌شود. تفسیر نتایج می‌تواند بدین صورت باشد که در ابتدا بدلیل تشکیل سریعتر حالت جدید تعادل بهره استخراج روتنیوم در اسید نیتریک ۵ نرمال با سرعت بیشتری از یک نرمال مشاهده می‌شود ولی رفته رفته بهره راندمان در اسید نیتریک یک نرمال زیاد شده بطوریکه منحنی را در محلی قطع نموده و بالاخره بعد از مدتی راندمان استخراج آن از محلول ۵ نرمال بیشتر می‌شود. ولی با این وجود بعد از گذشت ۱۰ ساعت تماس، بهره راندمان حدود ۵۰ درصد ناکافی می‌باشد. یکی از دلایل کاهش راندمان روتنیوم در ۵ نرمال بالا بودن غلظت یون نیترات

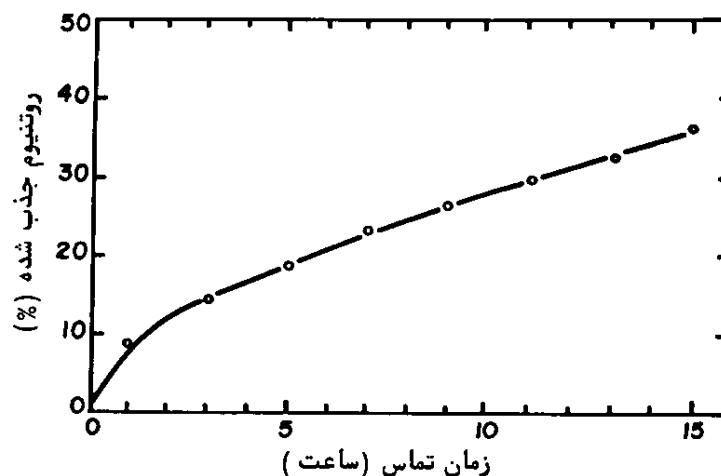
ح. غفوریان . چاره‌جویی در بازیابی سوخته‌های مصرف شده راکتورهای اتمی .



شکل ۷- اثر غلظت اسید در زمان رسیدن حالت تعادل جدید در استخراج کمپلکس نیترات روتنیوم نیتروزیل .



شکل ۸- درصد استخراج کمپلکس نیترات روتنیوم نیتروزیل به تابعیت از زمان تماس در غلظت‌های مختلف اسید نیتریک .



شکل ۹- تغییرات جذب کمپلکس نیترات روتینیوم نیتروزیل به تابعیت از زمان تماس بر روی تعویض یونی کاتیونی AG50W.

الکتروفورز نیز این موضوع را تأیید نمود که تنها دو ترکیب وجود دارد و هر دو نیز بصورت کاتیونی می‌باشند که جهت اجرای فرضیه ابتدائی مادر مورد جداسازی و توسعه یک روش جدید نتیجه فوق‌العاده مهمی بود.

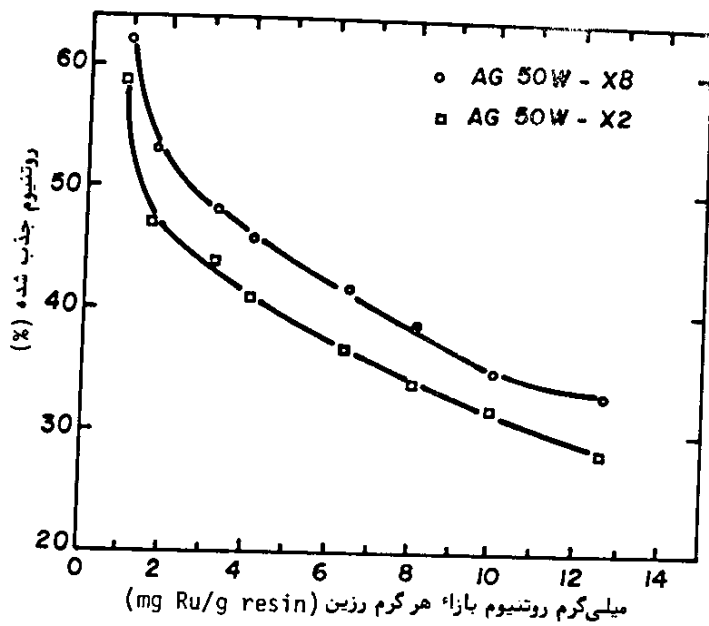
مرحله بعدی بررسیها بدست آوردن زمان لازم جهت رسیدن به حالت تعادل نسبت مناسب Ru : DETU بود. زمان لازم جهت رسیدن به حالت تعادل بوسیله افزودن DETU جامد به محلول اسید نیتریکی روتینیوم با استفاده از روش اسپکتروفتومتری در ناحیه مرئی دنبال شد. شکل ۱۱ نتایج بدست آمده را در طول موج ۹۰۰ - ۵۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. مقدار جذب نور بین زمانهای ۳۱۵ - ۲۸۵ دقیقه بمدت نیم ساعت ثابت ماند و تغییراتی را نشان نداد. با افزایش تماس مقدار جذب کاهش پیدا نموده که این نقصان با آزاد شدن گوگرد و تجزیه کمپلکس همراه می‌باشد.

این نتایج که در درجه حرارت اطاق انجام شده است با توجه به مسائل عیدهای که در هنگام

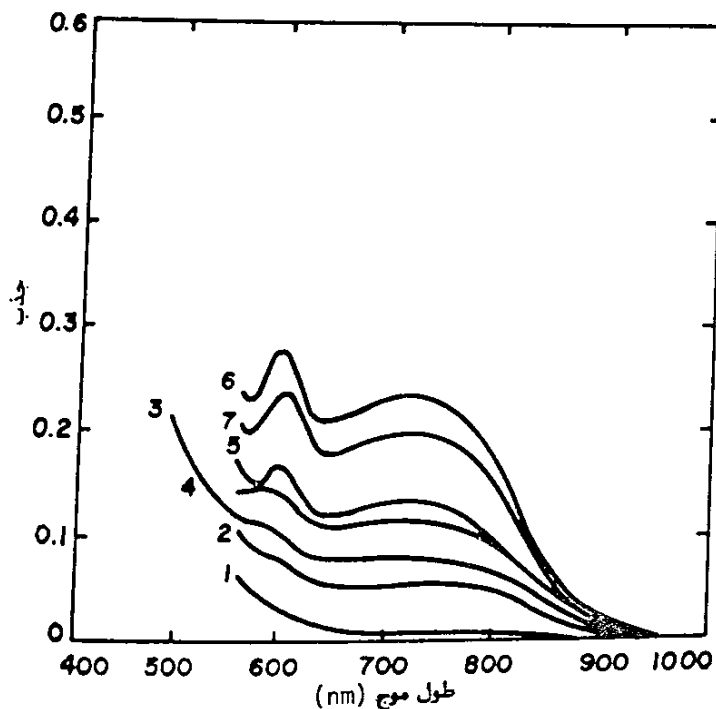
حفره‌های موجود در تعویض یونی ثابت شد که راندمان عمل با کاهش فواصل حفره‌ها افزایش می‌یابد که دلیل بر کوچک بودن ترکیبات تعویض شده می‌باشد (شکل ۱۰).

بدلیل اینکه تمام تلاشها و آزمایشات دلالت بر عدم امکان جداسازی کمی با هزینه اندک در محیط اسید نیتریکی بود، توجهات بسوی کمپلکس - دهنده‌های مناسب جهت تشکیل ترکیبات با درجه استخراج بالا معطوف شده و بررسیهای بعدی بر روی ترکیباتی انجام شد که هم از نظر اقتصادی مقرون بصره باشند و هم در مقابل پرتوگیریهای بالا در برابر مواد پرتوزای محیط کار و تفکیک نشدن ماده مقاوم بوده و حتی الامکان بعد از جداسازی بسادگی قابل تفکیک باشند. در اثریک سری آزمایشات اولیه انجام شده بر روی ترکیبات متعددی از تیواوره‌ها نشان داده شد که ترکیب متجانس -N-N' diethylthiourea (از این به بعد با حروف اختصاری DETU نشان داده می‌شود) می‌تواند موفقیت‌آمیز باشد. نتایج آنالیز با استفاده از روش

ح. غفوریان . چاره‌جویی در بازیابی سوخته‌های مصرف شده راکتورهای اتمی .



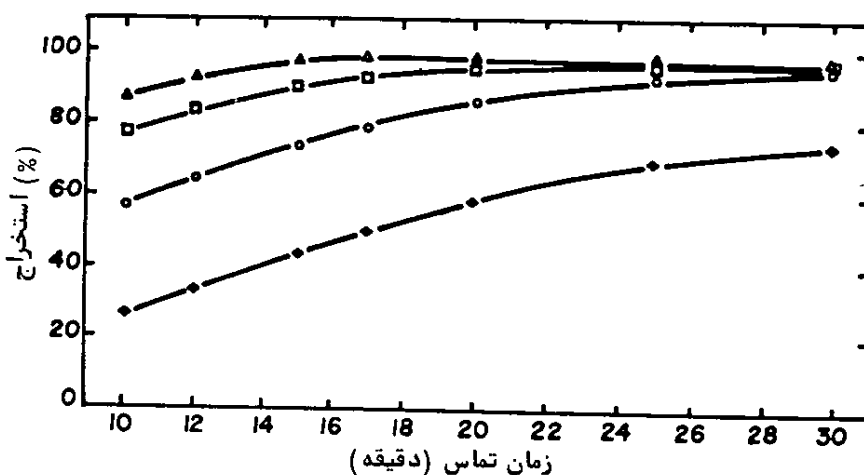
شکل ۱۰- درصد جذب کمپلکس نیتروژن روتنیوم نیتروزیل به تابعیت از مقدار روتنیوم بر روی تعویض یونی کاتیونی AG50W با اندازه حفره‌های مختلف.



شکل ۱۱- اسپکتر جذب کمپلکس روتنیوم نیتروزیل نیترات در زمانهای مختلف تشکیل (بترتیب برای شماره‌های ۱ تا ۶: ۰۵، ۰۶، ۰۱۲، ۰۱۸، ۰۲۴، ۰۲۸۵، ۰۳۱۵ و ۰۳۶۰ دقیقه).

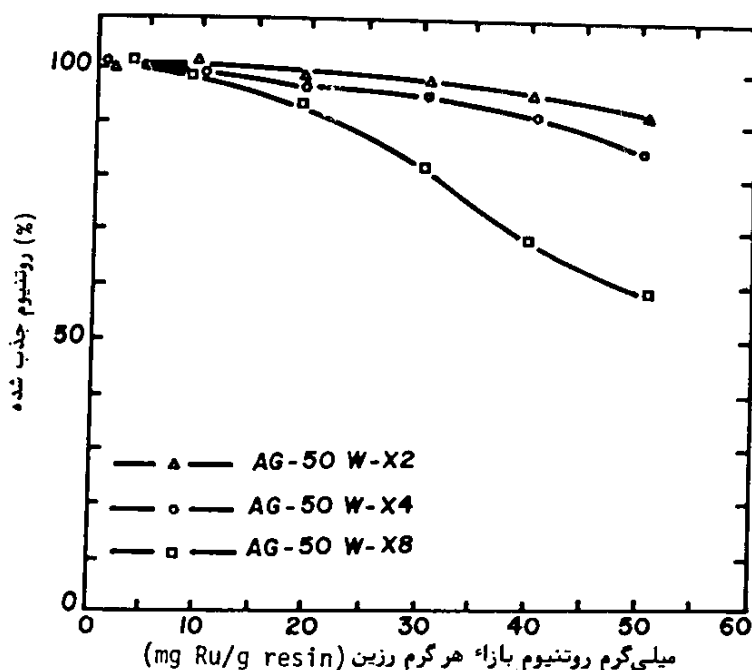
۳، ۶، ۱۰ و ۱۳ از Ru:DETU تهیه و در زمانهای تماس مختلف در درجه حرارت 70°C راندمان استخراج اندازه‌گیری شد. شکل ۱۲ نتایج حاصله از این آزمایشات را نشان می‌دهد که در نسبت ۱۳ برابر اضافی DETU روتنیوم بطور کمی در یک زمان حدود ۳۰ دقیقه جداسازی می‌شود. این مزایا جهت استخراج مایع - مایع روتنیوم که شامل ساده بودن تعویض و قابلیت حلالیت زیاد ترکیب ایجاد شده در فاز آلی بود مانند هر پدیده دیگر دارای عیوبی هم بود که مهمترین عیب ماده استخراج‌کننده این بود که می‌توانست اکتینیدها و لانانیدها را هم با ضریب بالای استخراج جدا نماید که مغایر با اهداف کار ما بود. از اینرو بمنظور رسیدن به یک روش کاربردی بجای استخراج مایع - مایع مطالعات و آزمایشات متعددی جهت یافتن یک جداکننده جامد انجام گرفت. از میان تعویض یونی کاتیونها، AG50W که فوق‌العاده اسیدی است مناسب تشخیص داده شد. مرحله بعدی انجام پژوهش جهت مطالعه

کاربرد مواد تحت شرایط ویژه با پرتوژائی بالا انجام می‌شود گرفتاریهای مختلفی را باعث می‌شد که می‌بایست جهت نقصان عملیات در زمان کوتاهتری روش مناسبی را جویا می‌شدیم بدین منظور در آزمایشات بعدی جهت کاهش زمان تعادل درجه حرارتهای مختلفی انتخاب شد که مناسب‌ترین و بهترین نتایج در درجه حرارت 70°C - 65°C بدست آمد. مرحله بعدی تعیین نسبت مناسب Ru:DETU بود که ابتدا برای بدست آوردن یک ماده استخراج - کننده مناسب بررسیهای متعددی بعمل آمد و از میان آنها (2-ethylhexyl) Phosphat انتخاب شد. حلالهای مختلفی جهت رقیق نمودن ماده استخراج‌کننده استفاده شد که از آن جمله شامل هگزان، تولوئن، دی‌اتیل اتر و ایزوبوتیل متیل کتن بود که از میان آنها تولوئن بدلیل عدم حلالیت در آب و بالا بودن نسبی ثابت دی‌الکتریک (موثر در عمل دپلمریزه کردن) ضریب استخراج بهتری را نشان داد و بعنوان حلال انتخاب گردید. نسبت‌های



شکل ۱۲- تعیین زمان حالت تعادل در کمپلکس نیترات روتنیوم نیتروزیل در نسبت‌های متفاوت روتنیوم به کمپلکس‌کننده (نسبت‌های ۱۳، ۱۰، ۶، ۳ با علائم Δ، □، ○، ◇ نشان داده شده است).

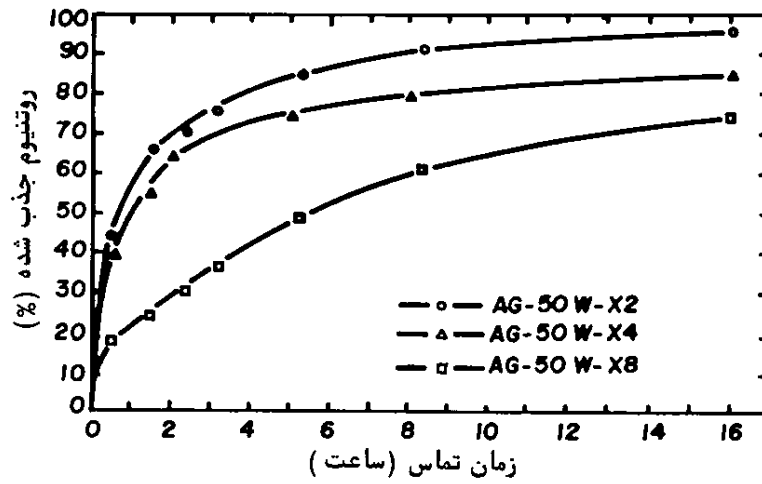
ح. غفوریان . چاره‌جویی در بازیابی سوخته‌های مصرف شده راکتورهای اتمی .



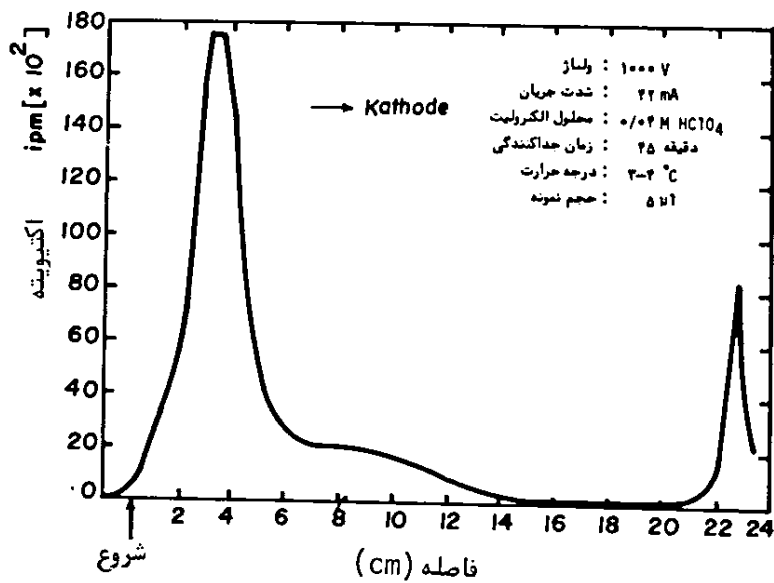
شکل ۱۳- جذب روتنیوم به تابعیت از مقدار روتنیوم جذب شده در روی رزین تعویض‌کننده کاتیونی AG50W با درصد حفره‌های مختلف.

واسپکتروسکوپی IR استفاده شد که شکل شماره ۱۵، ۱۶، ۱۷ و ۱۸ نتایج حاصله را نشان می‌دهند. در بررسی پیکهای مربوط به اسپکتر IR که نتایج آن در جدول ۲ منعکس شده است دخالت لیگندهای H_2O ، NO_3^- و NO در کمپلکس قطعی می‌باشد که با توجه به دوروش مستقل اندازه‌گیری (روشهای الکتروفورز و الوشن متغیر) تعداد ترکیبات که موبد وجود دو کمپلکس با بارهای مثبت ۲ و ۳ را مسلم کرده بود می‌تواند دلیل بر حضور لیگندهای H_2O و NO_3^- به ترتیب برای کاتیونهای سه و دو ظرفیتی باشد. علاوه بر آن وجود نوسانات خنثی و کشی مربوطه به گروههای NH ، NCS ، CNS ، CS ، CN می‌تواند دلالت بر شرکت گروههای CS و NH در کمپلکس باشد ولی در ضمن پیکهای جذب مربوط به گروه NH نیز می‌تواند مربوط به پلهای ارتباطی که

اثر اندازه حفره‌های تعویض یونی بر روی سینتیک جذب و ظرفیت جانشینی ترکیبات $Ru(NO)DETU$ بر روی AG50W بود. از شکل ۱۳ چنین نتیجه می‌شود که می‌بایست در اینجا ترکیبات با حجم بزرگتری تشکیل شده باشند زیرا راندمان بالا در شبکه با درصد کمتری بدست آمده است. علاوه بر آن چنانکه منحنی‌ها نشان می‌دهند ظرفیت جانشینی روتنیوم تا حدود ۲۰ گرم بازای هر کیلوگرم تعویض یونی، تقریباً ۱۰۰ درصد می‌باشد. تعویض یونی با حفره‌های بزرگتر با سرعت بیشتری انجام شده که حاصل آن جذب حدود ۴۰ گرم روتنیوم بازای هر کیلوگرم تعویض یونی در مدتی کمتر از ۵ ساعت بود (شکل ۱۴). جهت بررسی ساختمان کمپلکسهای روتنیوم نیتروزیل دی اتیل تیواره از روشهای الکتروفورز کاغذی، الوشن متغیر

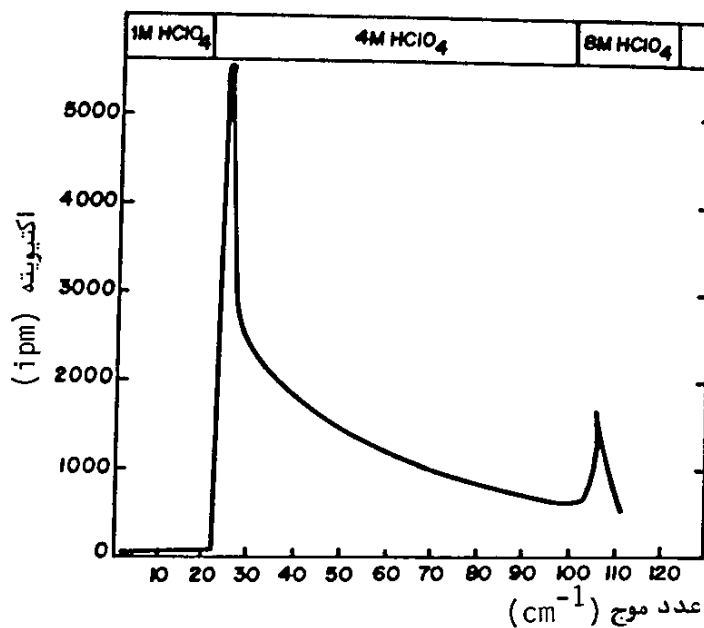


شکل ۱۴- تعیین سرعت جذب روتنیوم بر روی تعویض کننده یونی کاتیونی AG50W با درصد حفره‌های مختلف.

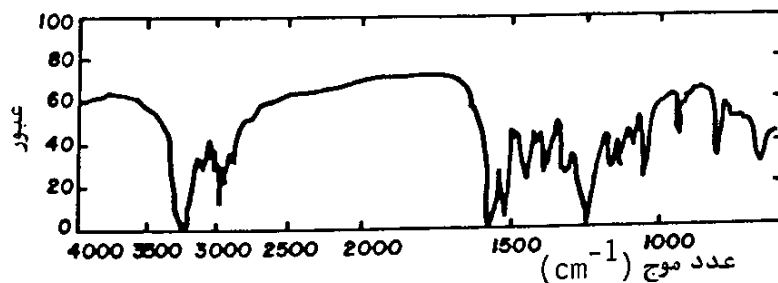


شکل ۱۵- جداسازی کمپلکس‌های روتنیوم نیتروزیل دی‌اتیل تی‌اواره بوسیله الکترو فورز کاغذی.

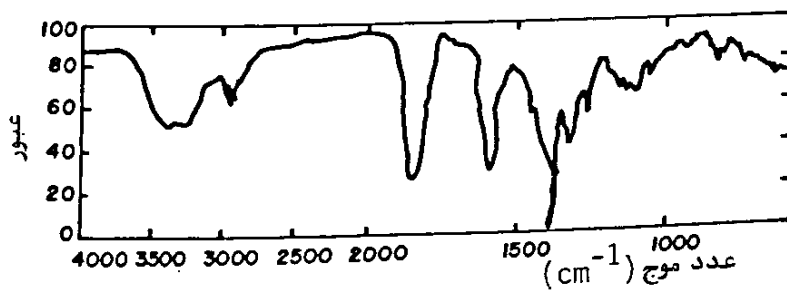
ح. غفوریان . چاره‌جویی در بازیابی سوخته‌های مصرف شده راکتورهای اتمی .



شکل ۱۶- الوشن کمپلکس روتنیوم نیتروزیل دی‌اتیل تیواوره جذب شده بر روی ستون محتوی تعویض یونی کاتیونی AG-50W-X2 بوسیله اسید پرکلریک با غلظت‌های مختلف .



شکل ۱۷- اسپکتر IR دی‌اتیل تیواوره .



شکل ۱۸- اسپکتر IR روتنیوم نیتروزیل دی‌اتیل تیواوره .

جدول ۲ - پیکهای IR مربوط به کمپلکس روتنیوم نیتروزیل دی اتیل تیواوره و تغییر نوسانات

شرح پیکها	عدد موجی (cm^{-1})	
	RU(NO)DETH	DETH/82/
ارتعاش کششی H_2O و پل های آب	۳۴۱۴	-
ارتعاش کششی NH	۳۲۹۲	۳۲۳۳
NO	۱۸۵۱	-
ارتعاش تغییر شکل NH ارتعاش کششی غیر سمتری CN	۱۵۹۵	۱۵۶۸
ارتعاش کششی CS, NCN و ارتعاش تغییر شکل NH	-	۱۵۱۸
ارتعاش کششی NO_3^-	۱۳۸۴	
ارتعاش تغییر شکل NCS	۱۱۰۹	۱۰۵۲
ارتعاش کششی CS, CN	۸۲۱	۷۹۵
ارتعاش تغییر شکل NCS, CNC	۶۴۱	۶۳۸

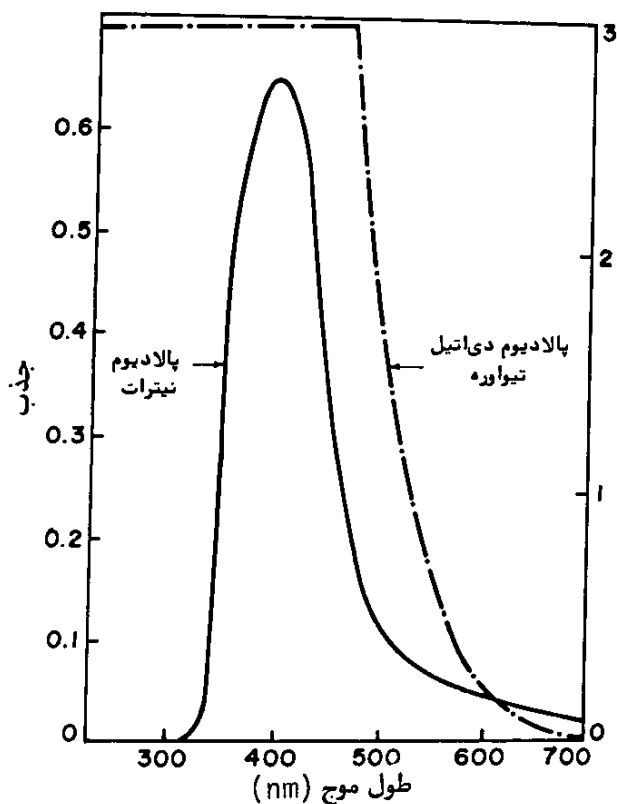
تیواوره با کمپلکس پالادیوم نیترات مقایسه شده است. با افزودن دی اتیل تیواوره به محلول بتدریج رنگ شدیدتر شده و بالاخره بصورت ترکیبی غیرقابل حل رسوب می کند. دریک رسوب گیری کمی نشان داده شد که نسبت استیوکیومتری پالادیوم به دی اتیل تیواوره ۱:۴ می باشد. با توجه به این امر و همچنین اندازه گیری و بررسی IR و مقایسه با مراجع موجود توانستیم یک شکل فضائی برای این کمپلکس پیشنهاد کنیم که در شکل ۲۰ ملاحظه می شود.

نتیجه گیری

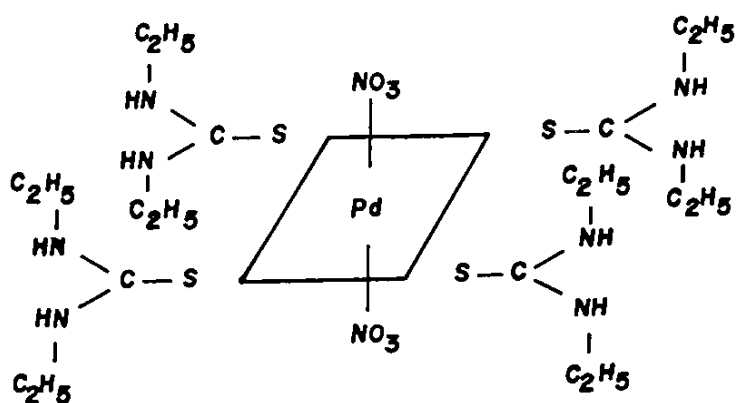
نتایج بررسیهای انجام شده در این مرحله پژوهشی نشان داده است که امکان جداسازی ترکیبات آنیونی روتنیوم در محیط اسید نیتریکی خالص در غلظتهای مختلف با استفاده از روش کروماتوگرافی

در اثر دو قطبی های موجود در کمپلکس ایجاد می شود باشد. وجود چنین احتمالاتی تصمیم گیری در مورد پیشنهاد شکل فضائی کمپلکس را مشکل ساخت بطوریکه تنها با نتیجه گیری اینکه روتنیوم در محلول اسید نیتریکی با دی اتیل تیواوره تشکیل دو کمپلکس کاتیونی با بارهای مثبت ۲ و ۳ داده و می توان بسادگی بوسیله تعویض یونی کاتیونی با فواصل حرفه ای نسبتاً "بالا (۲ درصد مشبک) از نظر کمی آن را با ظرفیت حدود ۲۰ گرم روتنیوم در هر کیلوگرم رزین جدا نمود به بررسیها خاتمه داد. البته این همان هدفی بود که دنبال می شد تا اینکه به نتیجه رسید. در مورد پالادیوم در محیط اسید نیتریکی بررسیهای اولیه نشان داد که این عنصر با افزودن DETU یک کمپلکس زرد رنگی که جذب فوق العاده زیادی در منطقه نور مرئی دارد می دهد. شکل ۱۹ اسپکتر جذبی کمپلکس پالادیوم دی اتیل

ح. غفوریان . چاره‌جویی در بازیابی سوختهای مصرف شده راکتورهای اتمی .



شکل ۱۹- اسپکتر جذبی کمپلکس پالادیوم نیترات و پالادیوم دی اتیل تیواوره که بترتیب با علائم نشان داده شده است .



شکل ۲۰- شکل فضائی کمپلکس پالادیوم دی اتیل تیواوره .

انجام شد بسیار موفقیت آمیز بود. در این کار پژوهشی کمپلکس های کاتیونی از روتنیوم با استفاده از ترکیب دی اتیل تیواوره تشکیل گردید که براحتی و با ظرفیت نسبتاً بالا (حدود ۲۰ گرم روتنیوم بازای هر کیلوگرم رزین) بر روی ستونهای محتوی رزینهای کاتیونی قابل جذب بود. آزمایشهای بعدی هم بیشتر در جهت تعیین ساختمان و بار کمپلکس با استفاده از روشهای مختلف انجام گردید و مشخص شد که روتنیوم با ترکیب دی اتیل تیواوره تشکیل دو کمپلکس کاتیونی با بارهای مثبت ۲ و ۳ می دهد.

مایع و جامد بصورت کمی امکان پذیر نبوده و یا اینکه با توجه به حجم مواد مصرف شده و زمان لازم جهت جداسازی مقرون بصرفه نمی باشد. در ضمن با توجه باینکه بعد از جداسازی ترکیبات آنیونی تشکیل مجدد به حالت تعادل سریع انجام می گیرد و لیکن به علت مزاحمت یونهای مشترک آنیونی مربوط به اسید نیتریک عمل جداسازی مشکل می گردد. جداسازی ترکیبات کاتیونی نیز بدلیل درصد کم روتنیوم جذب شده (حدود ۴۰ درصد) بر روی رزین کاتیونی نتیجه خوبی را ارائه نداد. مرحله بعدی این بررسیها که با استفاده از ترکیبات تیواوره

References

- 1- K. Kutzsche, Günter Häubler Gewinnung und Verwendung der Platinmetalle, Neue Hütte, 32. Jahrgang, Heft 7, 226-271, (1987).
- 2- H. Kleykamp, Atomwirtschaft, Zusammensetzung von Rückständen aus der Auflösung von Bestrahltem LWR-(U,Pu) O₂ mit rückgeführtem Pu, July, 385-6, (1982).
- 3- H. Kleykamp, and J.O. Paschoal, x-ray Diffraction Studies on Irradiated Nuclear Fuels, Journal of Nuclear Materials 124. 56-63, (1984).
- 4- H. Kleykamp, and J.O. Paschoal, Composition and Structure of EP Precipitation in Irradiated Oxide Fuels, Journal of Nuclear Materials 130, 426-433, (1985).

ح. غفوریان . چاره‌جویی در بازیابی سوخته‌های مصرف شده راکتورهای اتمی .

SEPARATION OF NOBLE METALS RUTHENIUM AND PALLADIUM USING COMPLEXING AGENTS

H. Ghafourian

Nuclear Research Center for
Agriculture and Medicine
Atomic Energy Organization of Iran

Abstract

Chromatographic method for the separation of noble metals and palladium, originated from residue of the nuclear fuel of reprocessing plants has been developed. One of the most important fission products, with a fission yield of 7.44%, is ruthenium. It can be used as a replacement of platinum or as an alloy in different kind of

varieties of ruthenium in nitric acid medium is very complex and it forms different anionic, neutral and cationic complexes, which consist of several species.

Quantitative separation of ruthenium from nitric acid solution is not possible unless formed only after elimination of the variety of its species which are present in that medium after formation of compounds capable of complexing ruthenium. N,N diethylthiourea (DETU) forms some complexes with ruthenium which can be a suitable reagent. It has been found out by means of electrophoretic separation that only the two cationic species with double and triple positive charges are present. The structure of these complexes were elucidated by electrophoresis, ion exchange and IR spectroscopy.

Under the same conditions, palladium forms an insoluble DETU-complex with the formula $Pd(DETU)_4$, which allows the separation of this metal quantitatively. The structure of this complex was determined by means of IR spectroscopy.