بررسی روشی جدید جهت عاری کردن آب سنگین مورد استفاده در راکتوراز گادولینیوم

محمد بنی‌نجاریان
سازمان انرژی اتمی ، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای ، پژوهشکده تحقیقات و توسعه راکتورها و شتابدهنده ها، آدرس پست الکترونیکی: baninajarian@entc.org.ir

چکیده

فرآیندی جدید جهت حذف گادولینیوم از آب سنگین آلوده شده با مقادیر زیاد سم نوترونی گادولینیوم نیترات مورد بررسی قرار گرفته است. رسوب حاصله $GdPO_4..6H_2O$ حاوی مقادیر قابل ملاحظه ای از عنصر نادر میباشد. ماده شناور باقیمانده حاصل از عملیات عاری کردن ، حاوی نیترات (KNO_3 یا $NaNO_3$) بوده و از سمیت کمتری برخوردار است. بنابراین جابجا کردن پسمان فلزی قلیائی از لحاظ مسائل محیط زیستی دارای مشکلات جانبی کمتری است. این پسمانها در نهایت تحت فرآیندهای الکتروشیمیائی و بیولوژیکی قرار میگیرند. این روش دارای مزایای متعددی نسبت به روشهای متداول تبادل یونی جهت حذف گادولینیوم از آب سنگین میباشد.

واژه های کلیدی : *گادولینیوم ، آب سنگین ، سم نوترونی و تبادل یونی*

سازمان انرژی اتمی - پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای (پژوهشکده تحقیقات و توسعه راکتورها و شتابدهنده ها- معاونت فناوری) ، ۱۵ کیلومتری جنوب شرقی اصفهان، صندوق پستی ۸۱۴۶۵/۱۵۸۹

۱- مقدمه

بررسی فرآیندهای مناسب برای خالص سازی آب سنگین آلوده شده با گادولینیوم نیترات که بعنوان سم نوترون (neutron poison) عمل میکند در عملیات راکتورهای آب سنگین از اهمیت خاصی برخوردار است. بعضی از ایزوتوپهای گادولینیوم دارای سطح مقطع جذب بالا بوده و نمکهای آن از قبیل گادولینیوم نیترات در کنترل فعالیتهای هسته ای سیستمهای آبی موثر میباشند[1,2,3] این فرآیندخالص سازی آب سنگین آلوده به گادولینیوم دارای امتیاز کاهش هزینه خالص سازی بابکارگیری تجهیزات کوچکتر و همچنین کاهش پسمان ایجاد شده در مقایسه با فرآیندهای متداولی از قبیل تبادل یونی است. اضافه بر این ، بازیابی و استفاده مجدد فلز نادر گادولینیوم دراین روش پراهمیت است . این عنصر بارها میتواند بازیابی بشود و در تکنیکهای MRI مورد استفاده قرار گیرد[4,5].

مطالعات میکروب شناسی [6] نشانداده است که از رشد میکربها درحضور گادولینیوم با محدوده غلظت mg/l ۱۰۰-۱۰۰۰ جلوگیری بعمل می آید. رشد میکربهادرحضور کاتیونهای دیگر شبیه پتاسیم و سدیم باغلظتهای خیلی بالاتر انجام میگیرد. از آنجائیکه میزان گادولینیوم در آب سنگین مصرف شده در راکتور بطور متوسط حدود ۸۰۰۰۰ میلی گرم در لیتراست، بنظر میرسد استفاده از جلبک یا میکربهای دیگربرای جداکردن گادولینیوم ویا نیترات درغیاب عملیات دیگرامکانپذیر نباشد. این موضوع منجر به این نتیجه گیری میشودکه ارزیابی خروج گادولینیوم توسط رسوبگیری قبل از خروج با نیترات انجام میگیرد.

۲- دستورالعمل تجربی رسوبگیری گادولینیوم

واکنشهای شیمیائی اصلی در رسوبگیری گادولینیوم نیترات با سدیم فسفات و پتاسیم فسفات بصورت زیر است:

$$Gd(NO_3)_3.6H_2O + Na_3PO_4.12H_2O \text{ (1:1 molar ratio)} \longrightarrow GdPO_4 + NaNO_3$$

$$Gd(NO_3)_3.6H_2O + KH_2PO_4 \longrightarrow Gd(H_2PO_4)_3 + KNO_3$$

مراحل رسوبگیری بارها با مقادیر مختلف از ۱۰۰ میلی گرم تا ۲ گرم $Gd(NO_3)_3$ مورد آزمایش قرار گرفته است ونتایج آن در مراجع آورده شده است . این واکنشها با هردو ترکیب Na_3PO_4 و KH_2PO_4 مورد بررسی قرار گرفته است. فرآیند تجربی کلی با انحلال۲ گرم $Gd(NO_3)_3.6H_2O$ در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه داخل یک ارلن ۱۲۵ میلی لیتری انجام میگیرد. مقدار مولی معادل از $Na_3PO_4.12H_2O$

در ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شده و به محلول گادولینیوم اضافه میشود. همزن مغناطیسی باعث سهولت انجام عملیات رسوبگیری میشود. در اکثر مواقع ، عملیات رسوبگیری در کمتر از ۵ دقیقه کامل میشود. رسوب بدست آمده از طریق سیستم صافی همراه با خلا (۰/۱ تور) آماده میشود. سپس ۵ میلی لیتر آب دیونیزه به ظرف واکنش اضافه شده و محتویات ظرف برروی رسوب قرار میگیرد تا آنکه تمام مواد معدنی حل شدنی از روی صافی عبور کنند. این مرحله مجدداً تکرار شده تا عملیات رسوبگیری تکمیل شود. بالاخره رسوب با ۵ میلی لیتر آب دیونیزه شسته شده و مایع زیر صافی در یک ظرف مدرج به حجم رسیده میشود. مایع زیر صافی جهت ارزیابی غلظت گادولینیوم و نیترات توسط کروماتوگرافی یونی مورد تجزیه قرار میگیرد. رسوب ژلی سفید رنگ حاصله بر روی شیشه ساعت از قبل توزین شده منتقل و در یک آون خلا در دمای ^{0C} ۱٤۸ بمدت یک شب حرارت داده میشود.بررسی نتایج نشاندهنده آنست که راندمان بازیابی گادولینیوم در رسوب بیش از ۹۹/۹ درصد است. این رسوب به شدت رطوبت گیر است.جدول زیر اطلاعات حاصل از آنالیز عنصری رسوب بدست آمده از واکنش گادولینیوم نیترات و پتاسیم فسفات رانشان میدهد:

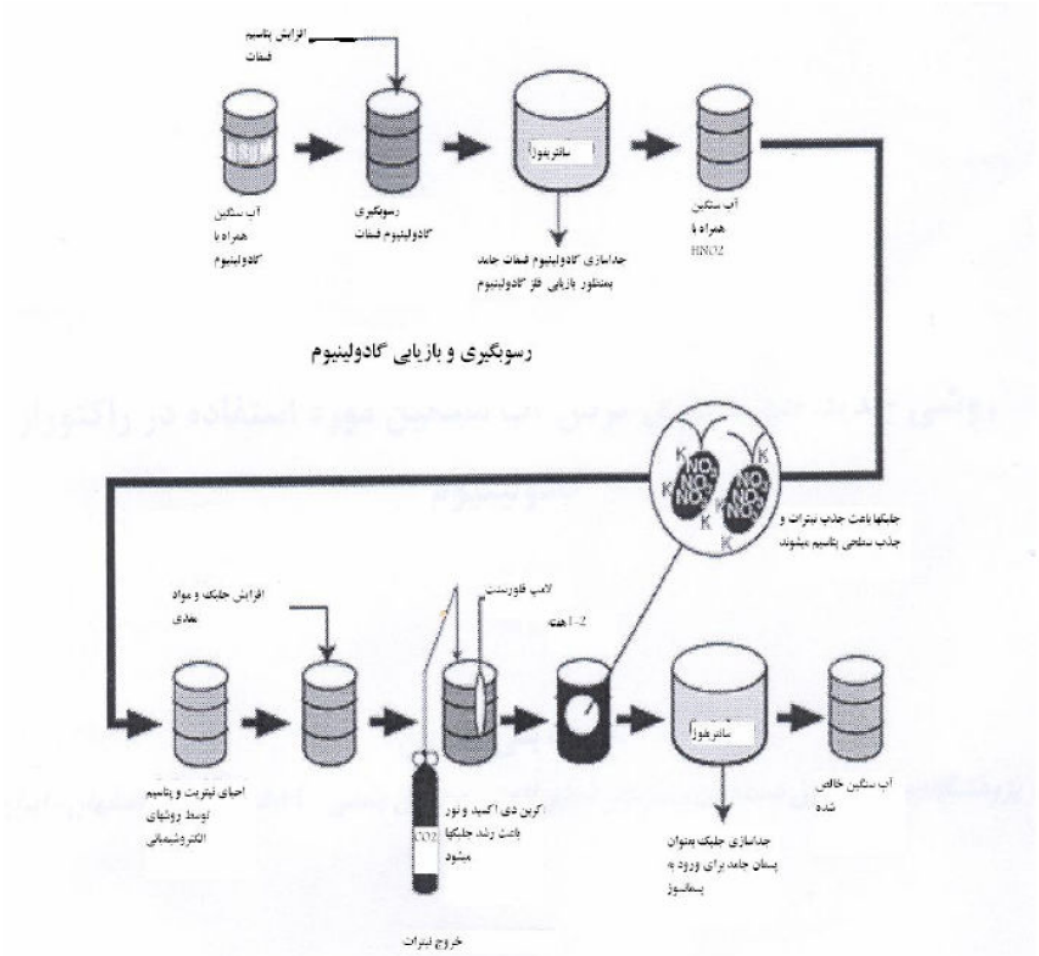
جدول ۱- اطلاعات حاصل از آنالیز عنصری رسوب بدست آمده از واکنش گادولینیوم نیترات و پتاسیم فسفات[7]

عنصر	مقدار اندازه گیری شده(٪)	$GdPO_4.6H_2O$ مقدار تئوری(٪)
Gd	۴۸/۲۴	۴۳/۶۵
P	۸/۲۹	۸/۳۸
O	۴۳/۴۷	۴۴/۴۱

آزمایشهای انجام گرفته با پتاسیم فسفات یا سدیم فسفات بعنوان عامل رسوبگیری نشانداده است که تمام گادولینیوم حل شده با یک مرحله رسوبگیری درمدت چند دقیقه قابل جمع آوری است. بررسی نتایج نشاندهنده آنست که راندمان در کلیه حالات نزدیک به ۱۰۰درصد است. آنالیز رسوب نشاندهنده وجود ترکیبی با فرمول $GdPO_4.6H_2O$ میباشد. اگرچه مرحله رسوبگیری منجر به از دست دادن مقدار کمی آب سنگین ناشی از تشکیل هیدرات در رسوب است ، ولی آب سنگین مذکور با حرارت دادن در ^{0C} ۱۵۰ و سپس میعان بخارات حاصله قابل بازیابی است.

۳ - فرآیند بازیابی آب سنگین مصرف شده

شمای فرآیندمورد استفاده جهت بازیابی آب سنگین مصرف شده حاوی مقادیر زیاد گادولینیوم نیترات بصورت زیر میباشد[7]:



شکل ۱- شمای فرآیندمورد استفاده جهت بازیابی آب سنگین مصرف شده حاوی مقادیر زیاد گادولینیوم نیترات

مراحل فرآیند مذکور بشرح زیر است:

۱. رسوبگیری شیمیائی بمنظور خارج کردن گادولینیوم از بشکه های نگهداری آب سنگین مصرف شده.
۲. خروج عوامل رسوب دهنده کاتیونی (برای مثال پتاسیم)و اکثریت نیترات موجود با استفاده از تکنیکهای الکتروشیمیائی
۳. خروج کامل نیترات (برای مثال درسطح ppb) ازطریق رشدو سپس خروج میکربهای انتخابی

٤. بالا بردن خلوص آب سنگین در حد نیاز بمنظور استفاده مجدد

٥. بازیابی و بازفرآوری بمنظور جمع آوری گادولینیوم بمنظور استفاده مجدد با توجه به قیمت بالای آن اجرای تجربی مرحله ۱ براحتی قابل انجام و اجرای مرحله ۲ مستلزم استفاده از روشهای الکتروشیمیائی متداول است. مراحل ۳و٤ ازلحاظ تجربی قابل اجرا بوده[6] و انجام مرحله ٥ همراه با بازیابی مقادیر قابل توجهی محصول جانبی گادولینیوم است که از لحاظ اقتصادی بسیار باصرفه است.

امتیازات عمده این روش بر روش متداول تبادل یونی عبارتند از:

- گادولینیوم بمنظور استفاده مجدد یا فروش بعنوان عنصر نادر کمیاب بسیار باارزش است.
- رقیق سازی کم آب سنگین در این فرآیند در هنگام استفاده مجدد آب سنگین خالص شده داخل راکتورهای هسته ای از لحاظ اقتصادی عمل اصلاحی باارزشی است.
- پسمانهای ثانویه بیش از سیصد برابر (از حدود ۳۰۰ درصد حجم تا کمتر از ۱ درصد اصلی) در مقایسه با روش تبادل یونی کاهش پیدا میکند.

٤- نتیجه گیری

حذف گادولینیوم که بعنوان سم نوترون(neutron poison) در راکتورهای آب سنگین عمل میکند مهم و ضروری است. رسوب حاصل از افزایش پتاسیم فسفات به آب سنگین حاوی گادولینیوم نیترات با انجام عمل سانتریفوژ جداشده و برای بازیابی گادولینیوم آماده میشود. سپس با انجام اعمال الکتروشیمیائی، پتاسیم و نیترات موجود خارج میشود. با افزایش جلبک و ماده مغذی به بشکه های حاوی آب سنگین در این مقطع و گذشت ۲-۱ هفته ، آب سنگین با گذراندن فرآیندهای بیولوژیکی تحت تاثیر عمل سانتریفوژ قرار گرفته وپسمان جامد و جلبک آن بمنظور ورود به پسمان سوز جدا میشود. آب سنگین حاصله دراین مرحله با خلوص مناسب میباشد. مزیت انجام حذف گادولینیوم به روش توضیح داده شده در این مقاله نسبت به فرآیندهای متداول تبادل یونی بشرح زیر میباشد:

۱- پایین آوردن هزینه خالص سازی آب سنگین
۲- استفاده از تجهیزات ساده تر نسبت به روش تبادل یونی
۳- حجم کمتر پسمان ایجاد شده نسبت به روش تبادل یونی
٤- بازیابی مکرر و استفاده مجدد فلز گادولینیوم که فلز نادر کمیاب و با ارزشی است و میتواند در تکنیک MRI مورد استفاده قرار گیرد.

۵ – مراجع

1) Baumann , E. W. preparation and properties of nitrate-deficient gadolinium nitrate solutions. J. Inorg. Nucl. Chem. 42: 1705-1709(1980).
2) Gilbert, R. Lepine, L. ,Laurin , M. , Ouellet, l., and R. Gauthier. Study of complexing reactions causing the depletion of gadolinum ions from the moderator of CANDU-PHW Nuclear Reactors. Can. J. Chem. Eng. 63:978-986(1985).
3) Rodenas , L. G. , Prini, R. F. , and S. J. Liberman. Radiolysis of Aqueous Solutions of gadolinium nitrate. J. Radioanalytical and Nuclear Chem. Articles. 139: 277-286(1989).
4) Engstrom M. Thuomas KA, Naeser P., Stalberg E, Jonsson L. Facial nerve enhancement in Bells palsy demonstrated by different gadolinium – enhanced magnetic resonance imaging techniques. Arch Otolaryngol Head Neck Surge 119:221-225(1993).
5) Embry A, Snowdon, Vieth L. Gadolinium-Enhancing Magnetic Resonance Imaging Lesions in Multiple Sclerosis. Annals of Neurology 48:271-272 (2000).
6) Wild , E. W., Berry, C. J. and Goli, M. B. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 68:420-427(2002).
7) E. Wilde and C. Berry , WRSC-MS-2002 – 00146 , Westinghouse Savannah River Company Aiken , SC 29808 , 2002.