



КИНЕТИКА ОСАЖДЕНИЯ СЕРЕБРА НА СИНТЕТИЧЕСКИЙ ЦЕОЛИТ NaX

Е.В. Черноокая, В.А. Сивкова

АО «ГНЦ НИИАР», г. Димитровград, Ульяновская обл., Россия

При получении радионуклида Мо-99 облучением урансодержащих мишеней в ядерном реакторе, около 15 % от общей массы радиоактивных примесей составляют изотопы йода. В технологии ROMOL-99 [1], являющейся основой процесса применяемого в АО «ГНЦ НИИАР», предполагается растворение облученных уран-алюминиевых мишеней в комплексном растворителе, представляющем собой смесь 3 моль/л NaOH и 4 моль/л NaNO₃. При этом уран отделяется в виде осадка, а целевой радионуклид с большинством примесей остается в растворе. Этот щелочной раствор подается на хроматографическую колонку с серебросодержащим сорбентом - оксидом алюминия с восстановленным на его поверхности серебром [1]. Очистка от йода происходит за счет образования малорастворимых соединений йода с серебром. Соответственно, чем выше содержание серебра в сорбенте, тем эффективнее очистка от йода. А в качестве матрицы, на которой нанесено серебро, может быть использован и другой материал. Так, для этих целей может быть использован модифицированный серебром цеолит [2-5]. По природе цеолиты - это пористые алюмосиликаты с каркасной структурой, в состав которых входят щелочные и щелочноземельные металлы. Синтетические цеолиты помимо определенной структуры имеют строго определенный размер пор. Сорбироваться цеолитами могут вещества, молекулы которых способны проникнуть внутрь кристаллической решетки. [4] Поры, заполненные катионами щелочных и щелочноземельных металлов, делают цеолит химически высокоактивным адсорбентом, в котором можно легко поменять активный металл. Селективность цеолитов к ионам серебра позволяет осуществлять процесс сорбции, при этом он зависит от ряда факторов: катионного состава цеолита, размеров входных окон, состояния и концентрации металла в исходном растворе, продолжительности сорбции и температуры процесса. Сам процесс насыщения цеолита ионами серебра довольно прост. Цеолит пропитывается раствором нитрата серебра, при этом происходит замена части ионов металла в составе цеолита на серебро. Для выбора оптимальных условий получения сорбента на основе цеолита NaX, модифицированного ионами серебра, необходимо изучить влияние продолжительности контакта серебросодержащего раствора и исходного цеолита, содержания серебра в исходном растворе и т.п.

I. Кинетика сорбции серебра на синтетический цеолит NaX в зависимости от размера зерен цеолита

Изучение кинетики сорбции серебра на образцах синтетического цеолита NaX с различным размером зёрен (рис.1) показало зависимость, как скорости сорбции, так и количества серебра, перешедшего в цеолит, от размера зёрен сорбента.

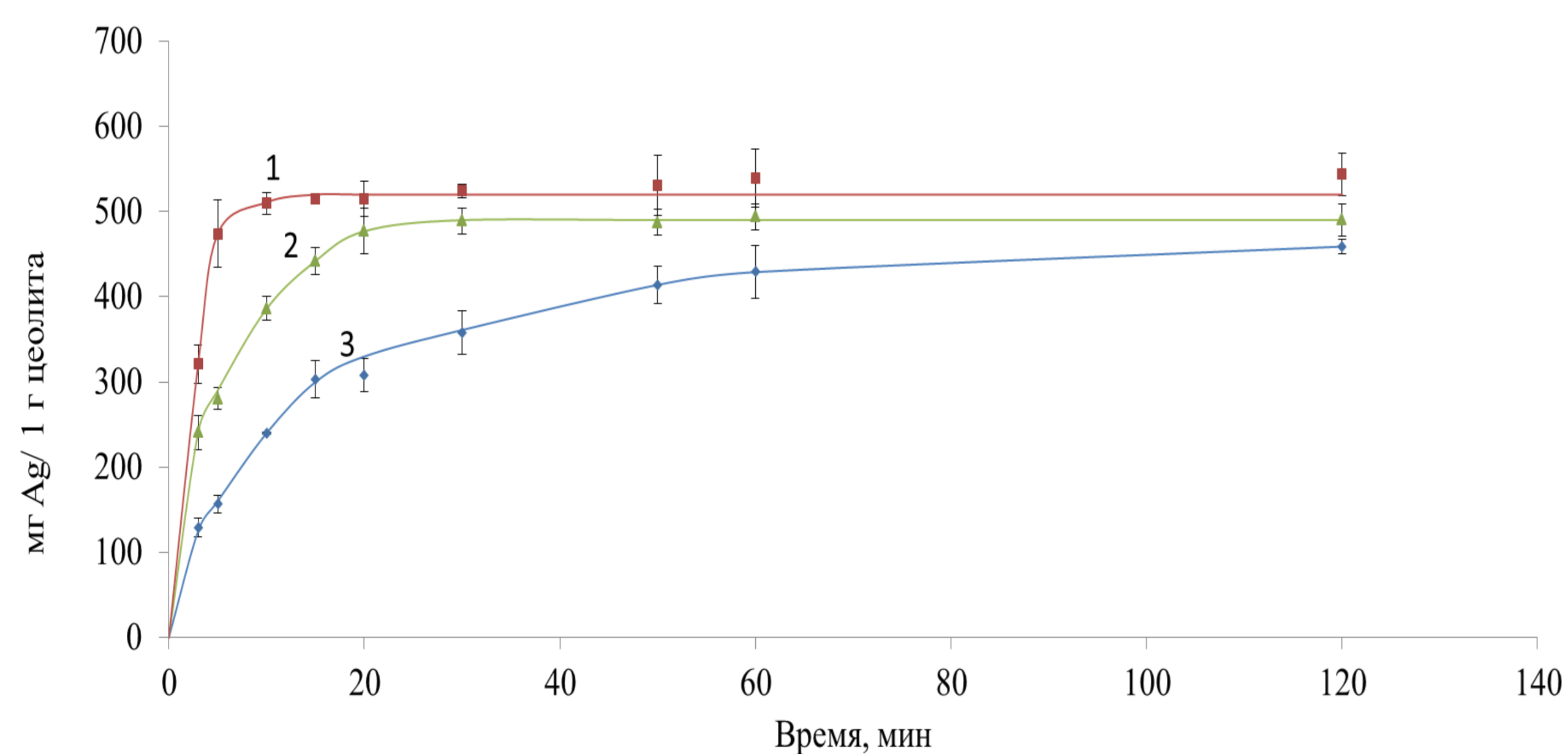


Рисунок 1 – Кинетические кривые осаждения серебра на цеолите NaX (для цеолита с размером зерна в пределах 1 - 0,050-0,063 мм; 2 - 0,063-0,25 мм; 3 - 0,25-2,00 мм).

Таблица 1. Содержание серебра в цеолите в зависимости от времени контакта цеолита с нитратом серебра.

Время, мин	Содержание серебра, мгAg/1 г цеолита		
	0,05 – 0,063 мм	0,063 – 0,25 мм	0,25 – 3 мм
3	321 ± 22	241 ± 20	130 ± 11
5	474 ± 40	280 ± 13	156 ± 10
10	510 ± 13	386 ± 14	250 ± 1
15	515 ± 3	442 ± 16	306 ± 22
20	515 ± 21	477 ± 27	301 ± 19
30	525 ± 8	489 ± 15	352 ± 26
50	531 ± 35	487 ± 15	403 ± 22
60	540 ± 34	494 ± 15	401 ± 31
120	544 ± 25	490 ± 19	440 ± 9

Известно [6], что если лимитирующей стадией сорбции является химическая реакция между сорбируемой частицей и активным центром сорбента, то скорость поглощения не будет зависеть от крупности частиц. В случае, когда медленной стадией являются диффузионные процессы (диффузия к поверхности цеолита или продвижение сорбируемой частицы в грануле), изменение размера частиц сорбента приведет к изменению скорости установления равновесия. По полученным данным можно предположить, что для данного процесса лимитирующими является диффузионные процессы.

II. Влияние концентрации Ag⁺ в исходном растворе на его сорбцию на синтетический цеолит NaX

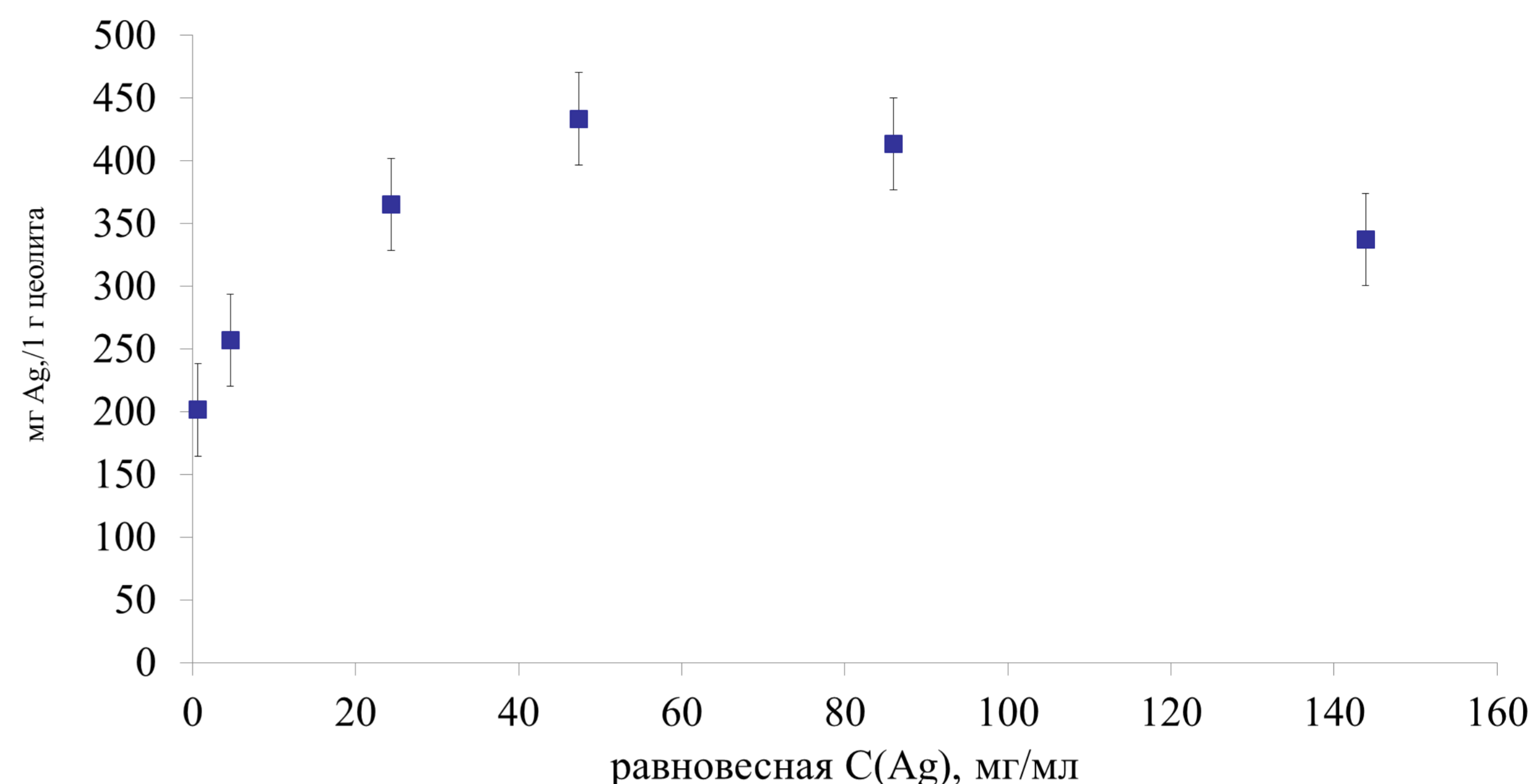


Рисунок 2 – Зависимость количества серебра на синтетическом цеолите NaX (0,050-0,063 мм) от равновесной концентрации серебра.

Таблица 2. Содержание серебра в синтетическом цеолите NaX (0,050-0,063 мм) в зависимости концентрации серебра в исходном растворе.

Концентрация серебра в исходном растворе, г/л	Содержание серебра, мгAg/1 г цеолита
10,8	202 ± 6
21,6	277 ± 4
43,2	380 ± 5
75,6	439 ± 7
106,9	441 ± 7
162,0	325 ± 4

III. Влияние нагревания на кинетику сорбции серебра на синтетический цеолит NaX

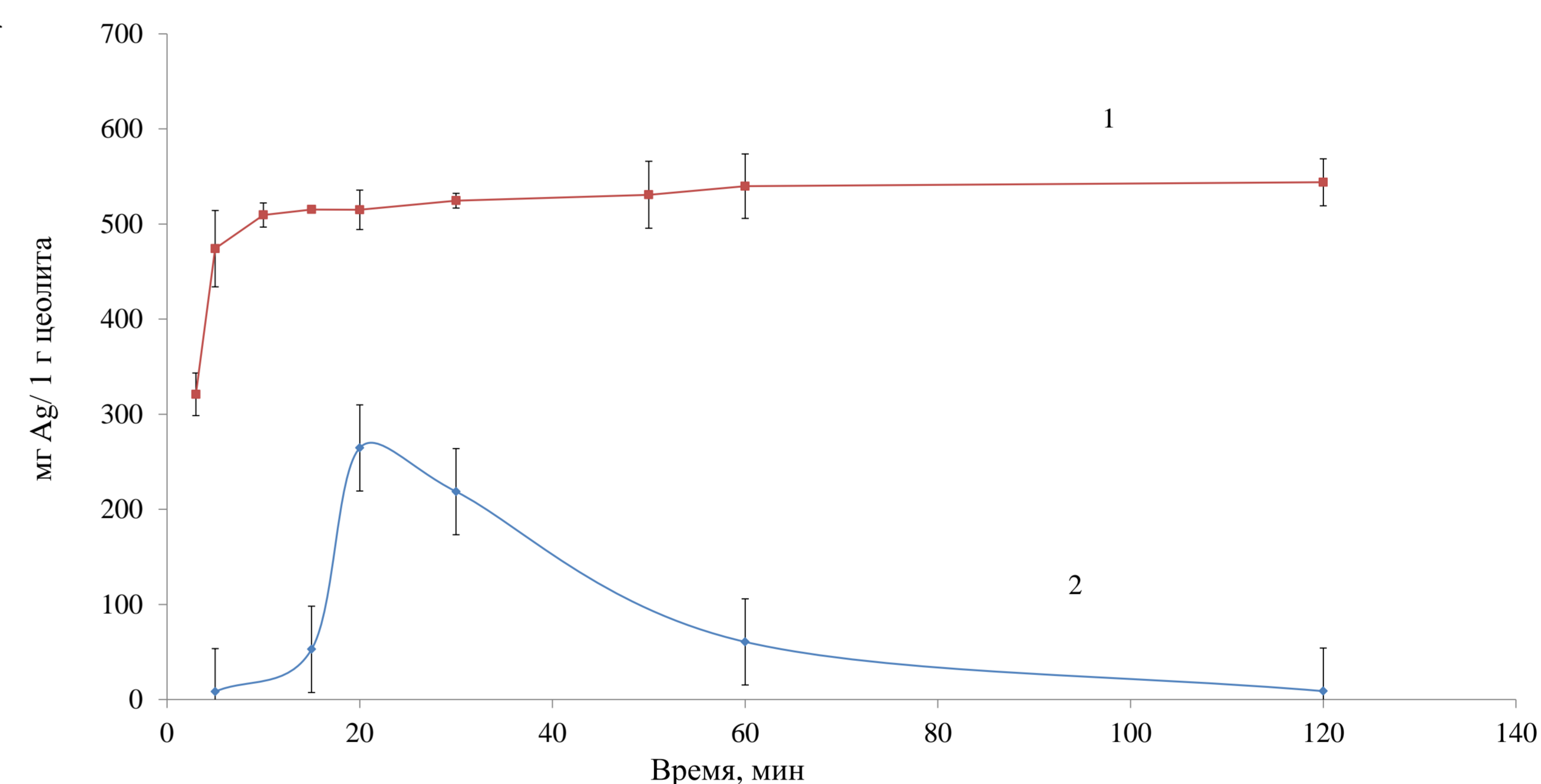


Рисунок 3 – Зависимость процесса осаждения серебра на синтетическом цеолите NaX (0,050-0,063 мм) от температуры (1 – 24°C; 2 – 85°C).

Таблица 3. Содержание серебра в цеолите в зависимости от температуры проведения процесса осаждения.

время, мин	Содержание серебра, мгAg/1 г цеолита	
	t=24°C	t=85°C
5	474 ± 40	7 ± 1
15	515 ± 3	51 ± 6
20	515 ± 21	269 ± 11
30	525 ± 8	217 ± 6
60	540 ± 34	59 ± 6
120	544 ± 25	7 ± 1

Заключение

В процессе выполнения работы получены:

- кинетические кривые сорбции серебра синтетическим цеолитом в зависимости от размера зерен цеолита а также при нагревании (для фракции 0,050-0,063 мм);
- зависимость количества сорбированного серебра на синтетическом цеолите NaX (для фракции 0,050-0,063 мм) от равновесной концентрации серебра при постоянном времени контакта;

По полученным данным были выбраны условия получения сереброзамещенного цеолита для дальнейших экспериментов.

Литература

1. Muenze R. et al. The fission-based ⁹⁹Mo production process ROMOL-99 and its application to PINSTECH Islamabad // Science and Technology of Nuclear Installations. – 2013. – Т. 2013.
2. Исследование свойств модифицированного сорбента на основе цеолита Бухарева П.Б., Мартемьянов Д.В., Толмачёва Т.П., Мартемьянова И.В.;
3. Использование синтетических цеолитов в системах очистки газовых выбросов одноконтурных АЭС [Текст] : отчет : 740, 20103743 / Л. Н. Рождественская [и др.] ; НИИАР. - Димитровград: НИИАР, 1973. - 60 с.: рис.9, табл.8. - Библиогр.: с. 44-46. - Б. ц.
4. Айвазов Б. В. Основы газовой хроматографии: Учебное пособие. – Высш. шк., 1977.
5. Патент Ru 2104085C1 «Сорбент на основе цеолитов». Михеев Н.Б. и др. Институт физической химии РАН.
6. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена.- Л.: Химия, 1970.- 336 с.