

Verwydering van MoF₆ en HF uit 'n helium-MoF₆-gasmengsel

Outeurs:

Esbè Ungerer
Philippus L Crouse

Affiliaties:

Departement Chemiese
Ingenieurswese,
Universiteit van Pretoria,
h/v Roperstraat en
Lynnwoodweg, 0002,
Suid-Afrika

Korresponderende outeur:

E Ungerer
E-pos:
esbe2015@gmail.com

Datums:

Ontvang: 11/02/20
Aanvaar: 18/08/20
Gepubliseer: 26/10/20

Hoe om hierdie artikel aan te haal:

Esbè Ungerer, Philippus
L Crouse, Verwydering
van MoF₆ en HF uit 'n
helium-MoF₆-gasmengsel,
*Suid-Afrikaanse Tydskrif
vir Natuurwetenskap en
Tegnologie* 39(1) (2020).
[https://doi.org/10.36303/
SATNT.2020.39.1.785](https://doi.org/10.36303/SATNT.2020.39.1.785)

An English copy of this
paper is available online at
[http://www.satnt.ac.za/
index.php/satnt/article/
view/785](http://www.satnt.ac.za/index.php/satnt/article/view/785)

Kopiereg:

© 2020. Authors.
Licensee: *Die Suid-
Afrikaanse Akademie vir
Wetenskap en Kuns*.
Hierdie werk is onder
die Creative Commons
Attribution License
gelisensieer.

Klydon het die aërodinamiese skeidingsproses (ASP) met die doel van isotoopverryking in molibdeen-100 vir die doeleindes van mediese-isotoopproduksie ontwikkel. Helium word as draergas saam met molibdeen in die vorm van molibdeenheksafluoried (MoF₆) tydens die proses gebruik. Die MoF₆ word as produk uit die heliumstroom verwyder deur dit uit te vries. Die helium moet gesuiwer word en indien waterstoffluoried (HF) of MoF₆ nog teenwoordig is, moet dit effektief verwyder word. Nadat verskillende moontlikhede van gasskeiding en verwydering van HF en MoF₆ ondersoek is, het die keuse op adsorbente geval met die oorwig van keuse op ionuitruilharse. Die rede vir die keuse was dat harse maklik bekombare sintetiese polimeermateriale is, wat in staat is om spesifieke ione uit te ruil of vas te lê. As gevolg van die reaktiwiteit van beide MoF₆ en HF, is dit meer waarskynlik dat die twee reagentie onomkeerbaar met die vaste stowwe reageer. Die eksperimente het getoon dat MN102 en A100Mo potensiaal het om MoF₆ in die finale poleringsstap uit helium te verwyder. Verder het die eksperimente getoon dat alumina en koolstof moontlik die potensiaal het om HF selektief uit 'n heliumstroom te verwyder. Die resultate was nie verrassend nie want A100Mo is 'n makroporeuse, gemengde basisanioon hars, wat juis gebruik word om molibdeen uit suuroplossings te verwyder. MN102 is 'n makroporeuse hidrofobiese, swak basisanioon hars. Verdere studie en eksperimentering met 'n mengsel van HF en MoF₆ om die selektiewe reaksie van HF te ondersoek word dus sterk aanbeveel.

Sleutelwoorde: Adsorpsie, ionuitruilharse, MoF₆, HF, MN102, A100Mo, alumina, koolstof.

Removal of MoF₆ and HF from a helium-MoF₆ gas mixture: Klydon developed an aerodynamic separation process (ASP) with the aim of establishing an industrial method for isotope enrichment with respect to molybdenum-100 for medical usage. Helium is used as carrier gas for molybdenum, present in the form of molybdenum hexafluoride (MoF₆). MoF₆ is separated as product from the helium by freezing. The helium has to be purified subsequently and traces of hydrogen fluoride (HF) and MoF₆ have to be removed. Several gas separation technologies were considered with the final choice being the use of adsorbents, with emphasis on ion exchange resins. The reason for the choice was the fact that resins are easily obtainable synthetic polymeric materials, capable of exchanging or trapping specific ions. Because of the reactivity of both HF and MoF₆, it is more likely that both compounds will react irreversibly with the solid resins. The experimental results indicated that MN102 and A100Mo showed potential for removal of MoF₆ from the helium stream in the final polishing step. The results were not surprising; A100Mo is a macroporous, mixed base-ion resin, used for removal of molybdenum form acid solutions, and MN102 is a macroporous, hydrophobic weak base-ion material. Alumina and activated carbon showed potential for removing HF. Further work is required for with mixtures of HF and MoF₆ to confirm the selective nature of the reactions.

Keywords: Adsorption, ion exchange resins, MoF₆, HF, MN102, A100Mo, alumina, activated carbon.

Inleiding

Die wêreldmark vir kernmedisyne, wat radio-isotope en mediese toerusting insluit, sal na verwagting tot \$10 miljard styg teen 2026 (Cision, 2020). Die vervalproduk van Mo-99, Tegnesium-99m, is die mediese radio-isotoop wat die meeste gebruik word (Richards *et al.*, 1982). Jaarliks word dit as 'n radioaktiewe spoorelement in meer as 40 miljoen mediesdiagnostiese prosedures gebruik. Tc-99m (die m dui op die metastabiele energietoestand) is ongewoon omdat dit 'n halfleeftyd van 6,03 uur het wat baie lank is vir elektromagnetiese verval – gewoonlik is dit sekondes (Aaseth *et al.*, 2016). Die algemeenste metode om Mo-99 te produseer, is deur die splitsing van ²³⁵U in 'n kernreaktor. Die Mo-99 verval met 'n halfleeftyd van 66 uur na die metastabiele toestand van Tc. Hierdie proses laat die produksie van Tc-99 vir mediese doeleindes toe. Die kernroete om Mo-100 te produseer vereis verrykte uraan as brandstof. 'n Nadeel hiervan is die radio-aktiewe afval wat vorm, en uitdagings in die vervoer van radioaktiewe molibdeen.

Kommer oor tekorte in Tc-99, veral na die onverwagte, langdurige afsluiting van die Chalk River (Kanada) en Petten (Nederland) reaktore, en die nadele van die huidige kernreaktorroete van produksie het tot hernieude belangstelling in die siklotronproduksie van hierdie isotoop gelei (IAEA, 2017). In die siklotronproses word Mo-100 met protone bestraal om Tc-99 te vorm. Die aanvangsmateriaal vir hierdie roete is 98% suiwer Mo-100 wat van al sy ander isotope geskei moet word en tot die nodige suiwerheid verryk moet word.

Die aërodinamiese skeidingsproses (ASP-tegnologie) van Klydon is geskik om komponente van 'n gasmengsel of verskillende isotope van 'n spesifieke gasverbinding gebaseer op die massaverskil van die gaskomponente of die isotope te skei. Klydon gebruik hoë-spoed sentrifugale rotasie van die gas- of isotoopmengsel in 'n stilstaandewandsentrifuge met geen bewegende meganiese dele. Helium word as draegas saam met molibdeen in die vorm van molibdeenheksafluoried (MoF₆) tydens ASP-skeiding gebruik. Die voordeel van ASP-tegnologie is dat 'n stabiele Mo-100 isotoop, wat nie radioaktief is nie, gevorm word. Die Mo-100 word in 'n siklotron na Tc-99 omgeskakel (Ronander *et al.*, 2012).

Na die skeidingsproses en uitvries van die gewenste produk bly volgens berekeninge ongeveer 0,0009 molfraksie MoF₆ ('n massafaksie van 0,045) in die heliumgasstroom oor.

Alhoewel alle moontlike voorsorgmaatreëls getref is om die vorming van HF sover as moontlik te beperk, is daar 'n groot waarskynlikheid dat die heliumgasstroom geringe hoeveelhede HF kan bevat. Indien HF wel gevorm het, moet dit effektief uit die sisteem verwyder word. Alle MoF₆ en HF moet in die finale poleringstap verwyder word aangesien die helium met ASP-tegnologie herbruik word.

Indien daar nog MoF₆ teenwoordig is in die helium wat herbruik word, lei dit tot verlies in skeidingswerk van die aanleg. Die HF en MoF₆ wat verwyder word in die finale poleerstep word nie hergebruik nie. Dit mag egter sinvol wees om die hergebruik van MoF₆ uit die adsorbent in verdere studies te ondersoek.

Die sorpsie van 'n verskeidenheid harse en adsorbente is vir hierdie studie ondersoek, met die doel om die kapasiteit vir die opname van HF en MoF₆ van die vaste materiale te bepaal. Twaalf verskillende tipiese adsorbente is gekies en eksperimente is gedoen en data van druk en temperatuur teenoor tydverloop is versamel. Die grootste voordeel van die metode is dat onsuiverhede op 'n relatief eenvoudige manier uit die heliumstroom verwyder word.

Materiaal

Molibdeenheksafluoried MoF₆

By kamertemperatuur is MoF₆ 'n kleurlose, vlugtige vloeistof met 'n molêre massa van 209,93 g/mol. MoF₆ word gebruik in sy gasvorm om isotope van molibdeen te skei deur gebruik te maak van die aërodinamiese skeidingsproses om sodoende Mo-99 te vervaardig. Die MoF₆ hidroliseer vinnig om waterstoffluoried (HF) en molibdeenoksiede te vorm. Die vorming van HF gaan gepaard met die reduksie van MoF₆ na laer oksidasietoestande en moet vermy word. Plaaslik word F₂ en MoF₆ deur Necsa vervaardig.

HF

Gevare van HF

Die vorming en vrystelling van HF is uiters gevaarlik en moet ten alle koste vermy word. Die gevaar van HF is as gevolg van die fisies-chemiese eienskappe van HF en die spesifieke aanval van HF op lewende weefsel.

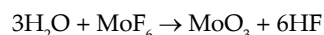
HF bestaan uit 'n sterk H—F-binding en dit veroorsaak dat die verbinding baie stabiel is soos gesien kan word uit die pK_a waarde van HF wat 3,19 is (O'Neil, 2013). Die H—F ---- H—F binding bestaan ook in die gasfase en lei tot groot afwyking van die ideale gaswet en is verantwoordelik vir die hoë kookpunt. Dit is een van die gasse wat die meeste van idealiteit afwyk.

Hidrofluooruur is uiters korrosief en dit moet in ag geneem word in eksperimentele opstellings. Soos ander sure, is waterige HF korrosief teenoor 'n aantal algemene, industriële materiale insluitend yster, vlekvrystaal, koper, glas, asbes, beton en natuurlike rubber. Die meeste metale reageer met AHF (anhidriese waterstoffluoried) en vorm metaalfluoriede en waterstof.

Vlekvrystaal absorbeer water, asook vog deur die vorming van metaalhidroksiedverbindinge by sy oppervlak. Sodanige vog sal uitgas van 'n vlekvrystaalkomponent en daarom moet vlekvrystaal behandel word om

die oppervlak van die staal te passiver deur geadsorbeerde en geabsorbeerde vog te verwyder en die korrosieweerstand teen korrosiewe materiale te verbeter. Volgens Davidson *et al.* (1991) word die beste resultate in oppervlakpassiveringsbehandeling verkry as die oppervlak wat behandel moet word, gespoel word met 'n droë chemies nie-reaktiewe gas wat geen suurstof bevat nie, terwyl die staal vir 'n voorafbepaalde tyd en temperatuur gebak en dan afgekoel word. Volgens Fine *et al.* (1994), kondenseer atmosferiese vog maklik op metaaloppervlaktes in verskeie lae. Onder normale atmosferiese toestande wat 20 °C (293.15 K) en 'n absolute druk van 1 atm (101.325 kPa) is, sal minder as een molekulêre laag suurstof of stikstof fisies op 'n metaaloppervlak geadsorbeer word. Onder dieselfde toestande sal veelvoudige molekulêre lae vog op die metaal adsorbeer. Hierdie sterk adsorpsie van veelvoudige lae vog maak die verwydering van vog uit 'n sisteem 'n baie moeilike taak. Stelsels word verhit tot hoë temperatuur om vog te verwyder. Verhitting is egter nie altyd prakties nie, en dit doen niks om re-adsorpsie van water te voorkom as die stelsel weer aan die omgewing blootgestel word nie.

Indien metaaloppervlaktes nie genoegsaam gedroog word nie, sal die molibdeenheksafluoried met die water op die oppervlak reageer om molibdeentrioksied en waterstof-fluoried te vorm:



Passivering

Die passiveringsprosedure behels kortliks die omsigtige blootstelling van die aanleg aan 'n verdunde fluoorgas-mengsel by verskillende drukke vir sekere tydperodes. Die gepassiveerde stelsel word gehou by 'n oordruk helium en moet teen blootstelling aan vog en kontaminasie beskerm word.

Sorbente

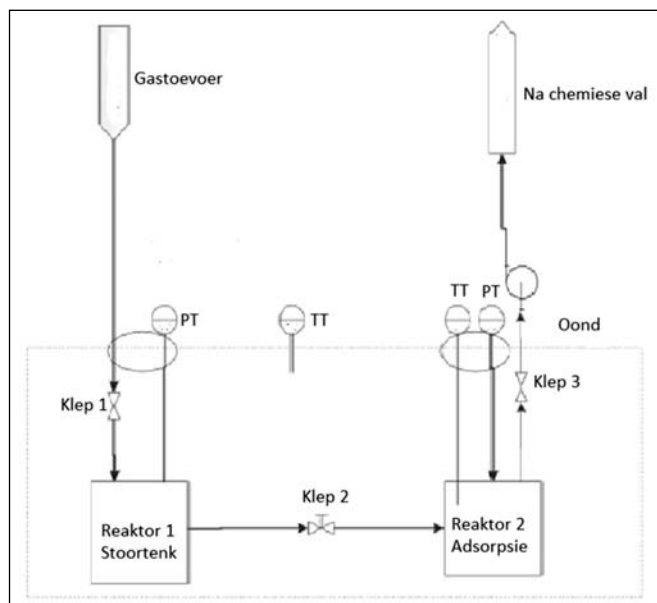
Na deeglike oorweging, is die volgende vaste materiale gekies vir die bepaling van hulle vermoë om om HF en MoF₆ uit die He-stroom te verwyder: sewe Purolite harse, nl. A110, A111, A870, S984 A850FL, MN102 A100Mo; twee adsorbente, nl. CCP510 en CCP310; alumina; geaktiveerde koolstof; en bentoniet. Ioonuitruilharse bestaan uit twee hoofstipes, nl. kationuitruilharse wat positief gelaaiede ione, soos natrium, vir kalsium uitruil en anioonuitruilharse, wat negatief gelaaiede ione, soos chloried, vir arseen uitruil. Die ruggraat van harse is gewoonlik 'n polistireen polimeer en hulle verskil slegs volgens hul spesifieke funksionele groepe (Vagliasindi *et al.*, 1998). Die harse is goedgunstelik verskaf deur Purolite in Suid-Afrika. Die adsorbente CCP 310 en CCP 510 is verskaf deur Freudenberg Filtration Technologies. Die bentoniet is Yellow Star Bentoniet van Parys, Vrystaat. Die eienskappe van die harse, adsorbente en bentoniet word opsommend in Tabel 1 gegee. Die geaktiveerde koolstof was Carbosorb NC48. Die alumina was in-huis.

Eksperimentele metode

'n Toetslus is ontwerp en in bedryf gestel. Sien Figuur 1. Die lus word in 'n elektriese oond geplaas sodat droging deur hittebehandeling kan plaasvind. Ongeveer 0,05 g hars is per keer gebruik. Die harse is oornag in 'n droogoond, by korrekte temperatuur volgens elke hars, gedroog.

'n Volumetriese metode, ook manometrie genoem, is gebruik vir die bepaling van adsorpsievermoë. Die beginsel van volumetriese gasadsorpsie is eenvoudig: 'n gegewe hoeveelheid gas word vrygestel na die reaktor wat aanvanklik geëvakueer is en wat 'n monster van die adsorbent insluit. Die gas word op die (eksterne en interne) oppervlak van die adsorbentmateriaal geadsorbeer. Massabalans en die ideale gasvergelyking word gebruik om die hoeveelheid gas wat geadsorbeer word te bereken (Keller & Staudt, 2005).

Twee reaktore, reaktor 1 en reaktor 2, van vlekvrystaal, met flense sodat dit lugdig kan sluit, is met drukmeters en temperatuurkoppels toegerus. Klep 1 is voor die eerste reaktor en klep 2 tussen die twee reaktore geïnstalleer. Klep 3 is tussen die toetsbank en die spuitstuk geïnstalleer. Die spuitstuk voorsien helium en MoF₆-gas en die afvoer na 'n kalsiumkarbonaatchemieseval. Reaktor 1 word gelaai met die gas terwyl klep 2 na reaktor 2 waarin die adsorbent is, gesluit is. Aangesien die volume van reaktor 1 bekend is, kan die mol gas met die ideale gasvergelyking bereken word. Na lading van die gas en bepaling van druk en temperatuur word klep 2 tussen reaktor 1 en reaktor 2 oopgemaak. In reaktor 2 is die adsorbent, wat vooraf gedroog en geweeg is, geplaas. Die volume van die reaktor 2 is ook bekend. Die verandering in druk en temperatuur word gebruik om te bepaal hoeveel gas word deur die adsorbent geadsorbeer. Sodoende kan die adsorpsievermoë van 'n spesifieke adsorbent bepaal word. Die ideale gaswet



FIGUUR 1: Pyp- en instrumentasiediagram (P&ID) van adsorbenttoetslus

is gebruik om die aantal mol, aanvanklik teenwoordig, te bereken deur die druk op die oomblik wat klep 2 oopgedraai is te gebruik.

Dit was moeilik om die aanvangsdruk presies te stel. Dit was tipies tussen 10 en 20 kPa. Alle eksperimente is sonder temperatuurbeheer uitgevoer. Eksperimente is by kamertemperatuur begin, en daarna is die temperatuur deurgaans gemoniteer. Die druk is gemoniteer totdat gestadige toestande bereik is, tipies na 8 tot 20 minute. Die druk was in alle gevalle in oormaat, noodsaaklik om die hoeveelheid gas gereageer/adsorbeer uit die verskil tussen die begin- en finale drukke te bepaal. Soos bo genoem, is nagenoeg konstante massas, 0,05 g, adsorbent/vaste reagens vir alle eksperimente gebruik.

As gevolg van die moeilike aard van die eksperimentele werk, is slegs geselekteerde eksperimente herhaal. Hieruit kan die fout op die data geraam word as $\pm 5-10\%$.

Resultate en bespreking

Die eksperimentele resultate word in Tabel 2 onder opsommend getabelleer.

A110 is gekies omdat dit 'n makroporeuse polistireen kruisverbinding met divinielbenseen is wat suur en kleur kan verwyder. Die ioniese vorm is 'n vry basis met primêre amien as funksionele groep. Die temperatuurlimiet van 60 °C vergemaklik droging van die adsorbentkorrels. Die adsorbeer vermoë van A110 is bereken as 0,842 g MoF₆ per gram adsorbent

A111 is gekies omdat dit 'n makroporeuse polistireen kruisverbinding met divinielbenseen is wat vir demineralisering gebruik word. Die ioniese vorm is 'n vry basis met tersiêre amien as funksionele groep. Droging word vergemaklik met die temperatuurlimiet van 60 °C. Alhoewel die adsorbent swart verkleur het a.g.v. adsorpsie van oormaat MoF₆, het die korrels steeds hul vorm behou en nie gesinter nie. Die adsorbeer vermoë van A111 is as 1,30 g MoF₆ per gram adsorbent bereken.

Net soos A111 is A100Mo 'n makroporeuse polistireen kruisverbinding met divinielbenseen wat vir demineralisering gebruik word. A100Mo verskil van A111 in die opsig dat die ioniese vorm Cl⁻ is en dat die funksionele groep bestaan uit 'n tersiêre en kwaternêre amien. Droging word vergemaklik met die temperatuurlimiet van 60 °C. Om die adsorbeer vermoë van A100Mo te bepaal is slegs 0,0339 g adsorbent en 0,0006 mol MoF₆ gebruik sodat MoF₆ in oormaat is. Die adsorbeer vermoë van A100Mo was dan 2,17 g gas/gram adsorbent.

MN102 is ook 'n makroporeuse polistireen kruisverbinding met divinielbenseen met die ioniese vorm as 'n vry basis en tersiêre amien as funksionele groep. Sy totale kapasiteit is egter aansienlik minder as die van A111 of van A100Mo. Die korrels is donkerbruin en word vir demineralisering gebruik. Droging word vergemaklik met die temperatuurlimiet van 60 °C. Om die adsorbeer vermoë van MN102 te bereken moet MoF₆ in oormaat teenwoordig wees. Nadat slegs 0,01 g adsorbent en 0,00071 mol MoF₆ gebruik is, is adsorbeer vermoë van MN102 as 3,30 g gas/gram adsorbent bereken.

TABEL 1: Opsommende inligting van adsorbente

Naam	Polimeerstruktuur	Funksionele groep	Ioniese vorm	Totale kapasiteit	Partikelgrootte	SG	Temperatuurlimiet	Toepassing
A110	Makroporeuse polistireen kruisverbinding met divinielbenseen	Primêre amiene	Vry basis (VB)	2 ek/l	300 - 1200 µm	1,07	60 °C	Suur en kleur verwyder. CO ₂ en aldehyd adsorpsie.
A111	Makroporeuse polistireen kruisverbinding met divinielbenseen	Tersiêre amiene	Vry basis (VB)	1,7 ek/l	300 - 1200 µm	1,02	100 °C Cl ⁻ vorm 60 °C VB vorm	Demineralisering.
A870	Gel poliakriel kruisverbinding met divinielbenseen	Kwaternêre en tersiêre amiene	VB of Cl ⁻ vorm	1,25 ek/l	300 - 1200 µm	1,08	35 °C (OH ⁻ vorm)	Organiese materiaal, sterk suur en swak suur verwydering.
S984	Makroporeuse poli-akriel kruisverbinding met divinielbenseen	Poli-amiene	VB	2,7 ek/l		1,1		Verwydering van swaar metale en anione.
A850FL	Gel poliakriel kruisverbinding met divinielbenseen	Kwaternêre ammonium	Cl ⁻ vorm	1,25 ek/l	500 - 1000 µm	1,09	35 °C (OH ⁻ vorm)	Demineralisering.
MN102	Makroporeuse polistireen kruisverbinding met divinielbenseen	Tersiêre amiene	Vry basis (VB)	0,15 ek/l	535 ± 85 µm	1,07	60 °C VB vorm	Sorpsie, hidrofobiese organiese spesie skeiding
A100 Mo	Makroporeuse polistireen kruisverbinding met divinielbenseen	Tersiêre amiene	Vry basis (VB)	1,3 ek/l	0,6 - 0,85 mm	1,04	60 °C VB vorm	Demineralisering.
Geaktiveerde Alumina	Baie poreuse keramiekagtige verbinding.				5 mm - 8 mm	0,75		Verwydering van waterdamp uit lug, industriële gase, CO ₂ , natuurlike en gekraakte gasstrome.
Koolstof Carbosorb	Groot oppervlakte. Groot aantal mikroporië				1,5 mm - 4 mm			Gas suiwering en skeiding
Bentoniet	Lamellêre, drie-laag mineraal met twee tetrahedriese lae wat 'n sentrale oktahedriese laag omring				Lae 1 nm in dikte en 2 mikron in deursnee			

TABEL 2: Opsommende resultate

Adsorbent	Polimeerstruktuur	Funksionele groep	Eienskappe	Adsorbeer vermoë, (massa MoF ₆ / gram adsorbent)	Kleurverandering	Aanbeveling
A110	Makroporeuse polistireen kruisverbinding met divinielbenseen	Primêre amiene	Temperatuurlimiet 60 °C. Eienskappe bly intakt na adsorpsie. Geen sintering nie.	0,85	Groenblou en donkerblou	Eienskappe maak dit 'n goeie keuse.
A111	Makroporeuse polistireen kruisverbinding met divinielbenseen	Tersiêre amiene	Temperatuurlimiet 60 °C. Eienskappe bly intakt na adsorpsie. Geen sintering nie.	1,875	Groenblou en donkerblou-swart	Eienskappe en goeie adsorbeer vermoë maak dit 'n uitstekende keuse.
A100Mo	Makroporeuse polistireen kruisverbinding met divinielbenseen	Tersiêre amiene	Temperatuurlimiet 60 °C. Eienskappe bly intakt na adsorpsie. Geen sintering nie.	2,276.	Groenblou	Eienskappe en uitstekende adsorbeer vermoë maak dit 'n uitstekende keuse.
MN 102	Makroporeuse polistireen kruisverbinding met divinielbenseen	Tersiêre amiene	Temperatuurlimiet 60 °C. Eienskappe bly intakt na adsorpsie. Geen sintering nie.	3,293	Donkerblou-swart	Eienskappe en uitstekende adsorbeer vermoë maak dit 'n uitstekende keuse.
S984	Makroporeuse poli-akriël kruisverbinding met divinielbenseen	Poli-amiene	Swak adsorbeer vermoë	0,41 .	Donkerblou	Swak adsorbeer vermoë maak dit nie 'n goeie keuse nie
A870	Gel poliakriël kruisverbinding met divinielbenseen	Kwarternêre en tersiêre amiene	Gel reageer nie goed met gas nie.	0,0465 047 .	Donkerblou swart	Gel en vog maak dit 'n swak keuse
A850FL	Gel poliakriël kruisverbinding met divinielbenseen	Kwarternêre ammonium	Gel reageer nie goed met gas nie.	0,73596 .	Blou neerslag op korrels	Gel en vog maak dit 'n swak keuse
Bentoniet	Klei mineraal bestaande uit montmorilloniet.		Hoë temperatuur limiet maar klei eienskappe na adsorpsie onder verdenking	0,6189 ..	Geelgroen	Onsekerheid oor klei-eienskappe maak dit 'n riskante keuse
Alumina	Baie poreuse keramiekagtige verbinding		Hoë temperatuur limiet maar swak adsorbsievermoë	0,241 .	Blou en geelgroen	Belangrike adsorbent om verder te ondersoek vir selektiewe adsorpsie van HF
Koolstof	Geaktiveerde koolstof met mikro porieë struktuur.		Hoë temperatuur limiet maar swak adsorbsievermoë	0,457	Adsorbent	Belangrike adsorbent om verder te ondersoek vir selektiewe adsorpsie van HF
CCP 510 (Alphasorb 5)	Poreuse struktuur wat gemaak is van geaktiveerde alumina met aktiewe bestanddele.		Swak adsorbeer vermoë	-0,127 .	Donkerblou, geelgroen en swart	Swak adsorbeer vermoë maak adsorbent 'n swak keuse
CCP 310 (Alphasorb 15)	Die poreuse struktuur van CCP 310 korrels is geaktiveerde alumina geïmpregneer met geaktiveerde koolstof.		Swak adsorbeer vermoë	0,144 .	Swart	Swak adsorbeer vermoë maak adsorbent 'n swak keuse

S984 is gekies omdat dit 'n makroporeuse poli-akriël kruisverbinding met divinielbenseen is wat vir die verwydering van swaar metale en anione gebruik word. Die ioniese vorm is 'n vry basis met poli-amiene as funksionele groep. Sommige van die wit korrels het verkleur na donkerblou na adsorpsie. Nadat slegs 0,0577 g adsorbent gebruik is, sodat die adsorbent in oormaat teenwoordig is, en al die MoF₆ nie geadsorbeer is nie, is die adsorbeer vermoë van S984 as 2,34 g MoF₆ per gram adsorbent bereken. Soos waargeneem het die korrels hulle fisiese eienskappe behou na adsorpsie en slegs kleurverandering en massatoename het plaasgevind.

A870 is 'n gel poliakriël, kruisverbinding met divinielbenseen. Kwarternêre en tersiêre amiene tree op as funksionele groep. Die temperatuurlimiet van die gel poli-akriël is 35 °C en as sulks kan dit nie in die oond gedroog word nie en het klam vertoon. Dit word gebruik om organiese materiaal, sterk suur en swak suur te verwyder. Die gelagtige korrels het klam gebly en verkleur. Die reaksie was eksotermies en het baie vinnig geskied wat die vermoede laat ontstaan dat die vogtigheid met MoF₆ reageer het om sodoende HF te vorm. Die adsorbeer vermoë was onder die omstandighede maar slegs 0,0114 g MoF₆/gram adsorbent.

A850FL is ook 'n gel poliakriël, kruisverbinding met divinielbenseen. Kwarternêre ammonium tree op as funksionele

groep. Die temperatuurlimiet van die gel poli-akriël is 35 °C en as sulks kan dit nie in die oond gedroog word nie en bly die korrels klam. Dit word gebruik vir demineralisering. Die korrels het klam vertoon na adsorpsie met vastestof stukkie op die buitekant. Die temperatuur het egter redelik konstant gebly. Die adsorbsievermoë van A850FL was 0,7356 g MoF₆ per gram adsorbent.

Omdat bentoniet verskeie adsorpsie-toepassings het as gevolg van sy kanaalstruktuur en 'n goeie kapasiteit het, is besluit om dit te gebruik. Die bentoniet was goedkoop en maklik verkrygbaar maar ongelukkig net in poeiervorm. Die vorming van korrels wat klein genoeg met dieselfde vorm en grootte is, was problematies. Interessante kleurverandering het plaasgevind tydens adsorpsie. Die adsorbeer vermoë van die bentoniet was 0,340 g MoF₆ per gram adsorbent.

Geaktiveerde alumina bestaan uit wit korrels en is 'n hoogs poreuse produk wat beide gasse en vloeistowwe kan absorbeer sonder om van vorm te verander of te disintegreer. Nog 'n algemene gebruik is vir die verwydering van fluoriëde uit water. ZT-200 word gebruik vir die verwydering van waterdamp uit lug, industriële gasse, CO₂, natuurlike en gekraakte gasstrome. Die adsorbeer vermoë van alumina was 0,24 g MoF₆ per gram adsorbent. Die korrels het blou dele gehad na adsorpsie maar geelgroen verkleur na

blootstelling aan lug. Die reduksie van MoF_6 lei tot produksie van MoF_4 , 'n ligte groen stof wat moontlik die verkleuring kan verklaar.

Volgens Chattopadhyay en Das (2008) is die kapasiteit van alumina om Mo te adsorbeer beperk (20 mg Mo/g alumina) en groot alumina-kolomme is nodig om molibdeen in beide die Mo-99/ Tc-99m, asook die W/Re-188 generators te adsorbeer maar weens sy positiewe eienskappe is besluit om 'n verdere toets met alumina te doen en die adsorpsievermoë van alumina teenoor HF gas te ondersoek. Die eksperiment is herhaal met 0,6062 g HF wat vrygestel is uit KF-HF. Slegs 0,2727 g alumina is gebruik. 2,208 g HF is dus geadsorbeer per gram adsorbent. Vergelykenderwys was die adsorbeer vermoë van alumina teenoor MoF_6 0,2405 g gas/gram adsorbent. Dit blyk dus 'n belangrike adsorbent te wees om verder te ondersoek vir selektiewe adsorpsie van HF.

Die buitengewone hardheid, lae vloeieweerstand, lae digtheid en hoë werkvermoë het koolstof 'n koste-effektiewe keuse gemaak. Geaktiveerde koolstof is uiters poreus met 'n baie groot spesifieke oppervlakarea. Geaktiveerde koolstof kan 'n oppervlak van meer as 1000 m²/g hê. Dit beteken 5 g van geaktiveerde koolstof kan die oppervlak van 'n rugbyveld hê (Cheremisinoff, 2001). Die adsorbeer vermoë van koolstof was 0,457 g MoF_6 per gram adsorbent. Die rede waarom geaktiveerde koolstof so 'n effektiewe adsorpsiemateriaal is, is te wyte aan die groot aantal porieë. Dit bied 'n groot oppervlakarea in verhouding tot die grootte van die werklike koolstofpartikel en sy sigbare buiteoppervlak. Om die rede is besluit om geaktiveerde koolstof ook te gebruik om die adsorpsievermoë van die koolstof teenoor HF te ondersoek. KF-HF is gebruik om HF mee te genereer. In reaktor 1 is 4,5227 g KF-HF geplaas en terselfdertyd is 0,4587 g koolstof as adsorbent in reaktor 2 geplaas. Die klep tussen reaktor 1 en reaktor 2 is gesluit en die oond aangeskakel op 50 °C. Na 'n halfuur is die temperatuur verhoog na 100 °C, halfuur later na 150 °C en 'n halfuur later na 175 °C. 'n Halfuur nadat oondtemperatuur op 175 °C gestel is, is klep 2 tussen reaktor 1 en 2 oopgemaak en die oond afgeskakel. 'n Druktoename van 4,98 kPa na 22,61 kPa, dus 17,63 kPa, is waargeneem. Die volume van die houër is 0,0515 dm³. Die koolstof is geweeg na voltooiing van eksperiment en daar is vasgestel dat 0,0049 g gas geadsorbeer is. Adsorbeer vermoë van koolstof teenoor HF is dus 1,22 g HF/gram koolstof. Vergelykenderwys is adsorbeer vermoë van koolstof teenoor MoF_6 0,457 g MoF_6 per gram adsorbent. Koolstof kan dus verder ondersoek word as 'n moontlike adsorbent om HF selektief te verwyder vanuit MoF_6 -heliumgasmengsel

Die korrels CCP 510 (Alphasorb 5) is wit en word spesifiek gebruik vir verwydering van gashalogene uit lug deur middel van adsorpsie en absorpsie binne die poreuse struktuur wat gemaak is van geaktiveerde alumina met aktiewe bestanddele. Die aantal mol gas het aanvanklik

toegeneem wat moontlik mag beteken dat CCP 510 gas afgeskei het. Wat wel duidelik waargeneem kan word is dat dit MoF_6 glad nie suksesvol geadsorbeer het nie. Daarom is geen verdere toets met CCP 510 uitgevoer nie.

CCP 310 (Alphasorb 15) word gebruik vir die filtrasie van suurgasse in korrosiewe omgewings. Dit is geaktiveerde alumina geïmpregneer met geaktiveerde koolstof wat eweredig deur die korrel versprei is vir hoë doeltreffendheid vir lang leeftye volgens die vervaardiger. Uit verwerkte data is bereken dat slegs 0,144 g gas/gram adsorbent geadsorbeer word. Verder is waargeneem dat dit 'n eksotermiese reaksie is en weens die twee redes is besluit om nie verder met CCP 310 te eksperimenteer nie.

Die gebruik van MoF_6 het verskeie probleme veroorsaak. Die kleppe se werking is bemoeilik, die reaktore moes gereeld in 'n ultrasoniese bad gereinig word weens vorming van oksifluoriede en die drukmeter in reaktor 2 het gefaal.

MoF_6 is 'n uiters sterk fluoreermiddel en dit het die keuse van konstruksiemateriale problematies gemaak. 'n Verdere uitdaging wat dit veroorsaak het, is die faling van toerusting weens oksifluoriedneerslag wat gevorm het in die drukmeters en kleppe. Die reaktors moes ook na elke paar eksperimentele lopies in 'n ultrasoniese bad gereinig word om die neerslag wat gevorm het te verwyder. Die neerslag het ook die massatoename van die adsorbente beïnvloed. Daar was dus 'n massaverlies a.g.v. neerslagvorming aanwesig. 'n Bykomende uitdaging was dat die toerusting nie ontwerp is om die massatoename en kleurverandering te kon waarneem voor blootstelling aan die atmosfeer nie. Dit het die bepaling van massatoename van die adsorbente beïnvloed want weens hidrolisering en oksidering van die adsorbente die oomblik as die reaktor oopgemaak is, was die bepaling van die massa-toename nie 100 % korrek nie. Die fout is egter konstant vir al die adsorbente en as sulks het dit nie die keuse van die mees geskikte adsorbent beïnvloed nie. Die kleurverandering van die adsorbente het ook verander met blootstelling aan die atmosfeer.

Die harse, adsorbente, koolstof, alumina en bentoniet het hulle morfologie uitstekend tydens die eksperimente behou. Die drukverlaging wat tydens die eksperimente waargeneem is, toon dat daar 'n interaksie tussen die MoF_6 -gas en die adsorbent is. Dit is óf as gevolg van adsorpsie óf 'n chemiese reaksie tussen MoF_6 en die vaste stof. Die enigste materiaal waar die druk werklik afplat na konstante druk is by koolstof. Die druk by die ander adsorbente het nie gestadigde toestande bereik nie. 'n Moontlike gevolgtrekking is dat koolstof die enigste adsorbent is, en dat by die ander materiale chemiese reaksies plaasgevind het, en nie adsorpsie nie. Die mees waarskynlike meganisme is massa-oordragbeheer deur die produklaag. Verdere ondersoekes spesifiek vir koolstof om met die Langmuir-adsorpsievergelyking krommepassing te doen, word aanbeveel om die ewewigskonstante as funksie van temperatuur te

TABEL 3: Kleurverandering van adsorbente en moontlike verklaring

Adsorbent	Kleurverandering	Moontlike produk gevorm
A110	Groenblou maar donkerblou indien oormaat MoF_6 teenwoordig is.	MoF_6 is liggroen wat groenblou mag verklaar. $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ is donkerblou wat donkerblou kleur by oormaat mag verklaar.
A111	Groenblou maar swart indien oormaat MoF_6 teenwoordig is.	MoF_6 is liggroen wat groenblou mag verklaar. Mo_2O_3 is swart wat swart kleur by oormaat mag verklaar.
A100Mo	Groenblou.	MoF_6 is liggroen wat groenblou mag verklaar.
MN102	Donkerblou na swart.	$\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ is donkerblou wat donkerblou kleur mag verklaar. Mo_2O_3 is swart wat swart kleur mag verklaar.
S984	Groenblou en donkerblou.	MoF_6 is liggroen wat groenblou mag verklaar. $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ is donkerblou wat donkerblou kleur by oormaat mag verklaar.
A870	Donkerblou en swart.	$\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ is donkerblou wat donkerblou kleur mag verklaar. Mo_2O_3 is swart wat swart kleur mag verklaar.
A850FL	Kobaltblou neerslag op die korrels.	$\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ is donkerblou wat die neerslag mag verklaar.
Bentoniet	Geel kleur.	MoO_3 asook $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is geel.
Alumina	Blou na geelgroen.	MoO_3 asook $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is geel. MoF_6 is liggroen wat groenblou mag verklaar.
Geaktiveerde koolstof	Geen waarneming moontlik met swart koolstof nie.	
CCP510	Donkerblou, geelgroen en swart spikkels is op korrels waarneembaar.	$\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ is donkerblou wat donkerblou kleur mag verklaar. Mo_2O_3 is swart wat swart kleur mag verklaar.
CCP310	Swart.	MoO_3 asook $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is geel.

bepaal. In Tabel 3 word die kleurverandering en moontlike produkte wat die kleurverandering in die ander materiale veroorsaak het opgesom.

Samevatting

Die sorpsievermoë van 'n verskeidenheid harse en adsorbente is vir hierdie studie ondersoek, met die doel om die kapasiteit vir die opname van HF en MoF_6 van hierdie materiale te bepaal. Twaalf verskillende tipiese kommersiële adsorbente is gekies en hul kapasiteite is bepaal uit druktyd-data versameling. Temperatuur is gemoniteer, nie beheer nie. Die vernaamste bevindinge is soos volg:

Die adsorbeer vermoë van A100Mo is 2,276 g MoF_6 per gram adsorbent en die van MN102 is 3,293 g MoF_6 per gram adsorbent. Na aanleiding van eksperimentele resultate word die aanbeveling gemaak dat MN102 en A100Mo verder ondersoek moet word om as adsorbent in finale poleringsstap om MoF_6 uit helium te verwyder, te gebruik.

Die adsorbeer vermoë van alumina teenoor HF is bereken as 2,208 g HF per gram alumina. As dit vergelyk word met adsorbeer vermoë van alumina teenoor MoF_6 wat 0,2405 g gas per gram adsorbent is, is dit 'n belangrike adsorbent om te ondersoek om selektiewe adsorpsie van HF uit helium te verkry.

Adsorbeer vermoë van koolstof teenoor HF is 1,22 g HF per gram koolstof. Vergelykenderwys is adsorbeer vermoë van koolstof teenoor MoF_6 0,457 g MoF_6 per gram adsorbent wat dit ook 'n moontlikheid maak om te ondersoek om HF selektief te verwyder uit MoF_6 -heliumgasmengsel. Verdere toetse met alumina en koolstof as selektiewe adsorbent om HF uit heliumstroom te verwyder word aanbeveel.

Die resultate hier voorgelê is uiteraard verkennend van aard, en 'n volledige verstaan van die chemie was nie

moontlik met die hulpbronne en tyd tot ons beskikking nie. HF en MoF_6 is beide uiters reaktief. Hoewel ons adsorpsie en reaksie as sinonieme gebruik, is dit duidelik dat in die meeste gevalle daar sterk reaksies plaavind. Die karakterisering van die vaste produkte wat vorm, is uiters problematies. Oor die algemeen is die produkte higroskopies, en ondergaan vinnig verdere reaksie sodra atmosferiese blootstelling plaasvind. Die volledige karakterisering sou dus, voor elke analise, spesiale monsterhouders spesifiek vervaardig vir elke analitiese instrument, benodig.

Die grootste voordeel van die metode is dat ons getoon het dat onsuiverhede op 'n relatief eenvoudige manier uit die heliumstroom verwyder word, en dat die helium daarna gehersirkuleer kan word.

Erkenning

Ons bedank die Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns vir hul finansiële bydrae tot die studies van eerste outeur. Ons bedank Klydon vir die bou van die toetslus en voorsiening van materiaal.

Literatuurverwysings

- Aaseth J, Andersen O, Crisponi G. 2016. Chelation Therapy in the Treatment of Metal Intoxication. VSA: Elsevier
- Australian Government. 1989. *National Occupational Health and Safety Commission Report on HF*. http://www.safeworkaustralia.gov.au/sites/SWA/about/Publications/Documents/155/HydrogenFluoride_1989pdf.pdf [Datum van gebruik: 25 Augustus 2016].
- Chattopadhyay S, Das MK. 2008. A novel technique for the effective concentration of ^{99m}Tc from a large alumina column loaded with low specific-activity (n,y)-produced ^{99}Mo . *Applied Radiation and Isotopes* 66, 1295-1299.
- Cheremisnoff PN. 2001. *Handbook of Water and Wastewater-Treatment Technologies*. Butterworth-Heinemann. Oxford. England.
- Cision. 2020. Radiopharmaceuticals market size is expected to reach USD 9.934 billion by 2026, <https://www.prnewswire.com/news-releases/radiopharmaceuticals-market-size-is-expected-to-reach-usd-9-934-billion-by-2026---valuates-reports-301039295.html> [Datum van gebruik: 1 Augustus 2020].
- Davidson J, Sherman R, Paciei R. 1991. Stainless steel surface passivation treatment. US5188714, toegeken aan Linde Inc.

Fine SM, Johnson AD, Langan JG. 1994. Generic moisture removal and passivation of surfaces. US5479727, toegeken aan Air Products and Chemicals Inc.

International Atomic Energy Agency, Cyclotron based production of Technetium-99m, IAEA Radioisotopes and Radiopharmaceuticals Reports No. 2, Vienna, Austria (2017).

Keller JU, Staudt R. 2005. *Gas Adsorption Equilibria. Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*. VSA: Springer.

O'Neil MJ. 2013. *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.

Rampersadh P. 2005. *Removal of Hydrogen Fluoride from Gas Streams*. PhD thesis. University of Witwatersrand.

Richards P, Tucker WD, Srivastava SC. 1982. Technetium-99m: an historical perspective. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 33, 793–9.

Ronander E, Strydom HJ, Viljoen J. 2012. ASP separation technology for isotope and gas separation. 12th International Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases, Paris, June 4–8, 2012.

Vagliasindi FGA, Belgiorno V, Napoli RMA. 1998. *Water Treatment in Remote and Rural Areas: A Conceptual Screening Protocol for Appropriate POU/POE Technologies*. VSA: Elsevier.