

# 放射性碘-131 废气净化研究

## II. 吸附条件对吸附剂吸附性能影响的研究

卢玉楷 高家禄 尹远淑 吴叔筠 毕素欣 冯宗瑜 李贵群

(中国原子能科学研究院, 北京)

同一种吸附剂在不同的吸附条件下, 其吸附性能是不同的, 甚至可能差异很大。本文研究了吸附质浓度、相对湿度、气流面速度、吸附温度、吸附床高度、射线辐照和吸附剂粒度等条件, 对杏核炭吸附  $I_2$ , TEDA-杏核炭吸附  $CH_3I$  性能的影响, 给出了上述条件对动态饱和和吸附容量影响的关系曲线。

**关键词**  $^{131}I$  的控制, 废气净化, 吸附剂。

### 一、引言

本工作的第一部分<sup>[1]</sup>, 曾对各种吸附剂进行了吸附碘性能研究, 并在此基础上推荐了净化元素碘和碘甲烷比较合适的吸附剂分别为杏核炭和4%TEDA浸渍杏核炭。不少文献指出, 吸附条件对活性炭的吸附性能有重要影响<sup>[2-4]</sup>。因此, 对拟用于碘过滤器的吸附材料进行较深入研究是十分必要的。为此, 本工作着重研究了吸附质浓度、相对湿度、气流面风速、吸附温度、吸附炭床高度、射线辐照和吸附剂粒度对杏核炭吸附  $I_2$ , 4%TEDA-杏核炭吸附  $CH_3I$  动态饱和和吸附容量的影响。应当指出, 在碘过滤器的长期运行中, 吸附剂的老化, 风化和中毒等现象, 也将影响过滤器的净化效率。但由于时间上的原因, 本工作未能进行研究。

## 二、实验部分

### 1. 实验装置

吸附条件对吸附剂性能影响研究的实验装置与文献[1]同。

实验系统用硬质玻璃整体吹制, 以防止洩漏和减少碘在壁上的粘附。

实验炭床置于恒温恒湿箱中。流量的测定采用经校准的孔板流量计。

### 2. 实验条件

实验中采用的活性炭粒度均为0.47 mm (市售商品的平均粒度, 北京光华木材厂出品)。为了保持吸附质浓度的稳定, 吸附质气源严格维持恒温。

实验中, 当研究某一吸附条件的影响时, 其它吸附条件保持相同。

### 3. 分析方法

(1) 元素碘浓度的测定 采用碘量法。

(2) 碘甲烷浓度的测定 采用带电子俘获鉴定器的 SP-2305 型气相色谱仪进行流分

析。最小检出量为  $10^{-10}g^{[5]}$ 。

### 三、实验结果和讨论

#### 1. 吸附质浓度的影响

在表 1 所列的实验条件下，研究了吸附质浓度对吸附量的影响，实验结果示于图 1-1 及图 1-2 中。

表 1 浓度对吸附量影响的实验条件

实 验 条 件	杏 核 炭 吸 附 $I_2$	TEDA-杏核炭吸附 $CH_3I$
相对湿度/%	40	30
吸附温度/ $^{\circ}C$	25	30
面风速/ $m \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$	53	53
实验炭床高度/mm	5	5

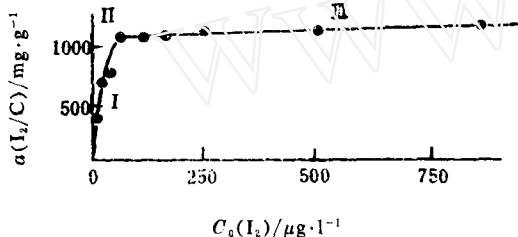


图 1-1 浓度对杏核炭吸附  $I_2$  性能的影响

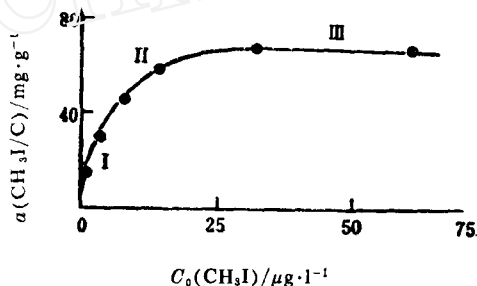


图 1-2 浓度对 TEDA-杏核炭吸附  $CH_3I$  性能的影响

图 1-1 和图 1-2 表明了常温条件下，吸附量  $a$  随浓度  $C_0$  变化的关系。

实际上，图 1-1 系杏核炭吸附  $I_2$  的吸附等温线，图 1-2 为 TEDA-杏核炭吸附  $CH_3I$  的吸附等温线。不难看出，该两条吸附等温线所表明的吸附类型为朗格缪尔 (Langmuir) 型。

从图 1-1 和图 1-2 可以看出，吸附等温线可分成三段，第一段 (I)、第三段 (III) 可视为直线。

根据朗格缪尔学说，可得出吸附等温线公式：

$$a = \frac{ABP}{1 + AP} \quad (1)$$

式中： $a$ ——单位吸附剂所吸附的物质的数量； $A$ 和 $B$ ——为吸附剂和吸附质性质决定的常数； $P$ ——吸附质在气相中的压力。

在  $P$  很大，即吸附质浓度甚大的情况下，公式 (1) 的分母中的 1 可舍去，则：

$$a = B$$

此时，吸附量达到恒值，与气相中吸附质的浓度无关。

实验得到了与此一致的结果： $I_2$  浓度大于  $50 \mu g/l$ 、 $CH_3I$  的浓度高于  $30 \mu g/l$  后，浓度的变化对杏核炭吸附  $I_2$ 、TEDA-杏核炭吸附  $CH_3I$  的饱和吸附容量基本没有影响。这在图 1-1 和图 1-2 中呈现为一平线 (见图 1-1, 图 1-2 中的第三段)。

在  $P$  很小, 即吸附质浓度很低的范围内, 公式 (1) 分母中的  $AP$  项可忽略不计, 如此则:

$$a = ABP$$

即在吸附质浓度很低时, 吸附量与浓度成直线关系。图 1-1 和图 1-2 中, 曲线的第一段 (I) 体现了这种关系。实验数据表明,  $I_2$  浓度低于  $30 \mu\text{g}/\text{l}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$  浓度低于  $0.48 \mu\text{g}/\text{l}$  后, 杏核炭吸附  $I_2$ 、TEDA-杏核炭吸附  $\text{CH}_3\text{I}$  的量随着吸附质浓度的降低, 近乎成直线下降。这个结果对于碘过滤器的设计是很重要的。

活性炭碘过滤器的吸附持续时间 (即有效防护时间) 可以根据希洛失 (ШИЛОВ) 公式作近似估算<sup>[6]</sup>:

$$t = \frac{a}{C_0 V} (L - h) \quad (2)$$

式中:  $t$  ——有效防护时间;  $a$  ——动态饱和和吸附容量;  $C_0$  ——吸附质浓度;  $V$  ——气流面风速;  $L$  ——吸附剂层厚度;  $h$  ——吸附剂层无效厚度。

由式 (2) 看出, 在  $V$ 、 $L$  和  $h$  基本不变的条件下, 有效防护时间  $t$  取决于  $a/C_0$ 。从图 1-1 和图 1-2 可见, 吸附质浓度  $C_0(I_2)$  小于  $30 \mu\text{g}/\text{l}$ 、 $C_0(\text{CH}_3\text{I})$  小于  $0.8 \mu\text{g}/\text{l}$  后,  $a$  随  $C_0$  变化关系近似为直线关系,  $a/C_0$  为该直线斜率, 其值为一常数。这就表明, 在低浓度下, 虽然气流中吸附质浓度降低时吸附容量也随着变小, 但有效防护时间不会缩短。

## 2. 湿度的影响

在下述实验条件下 (表 2), 实验研究了相对湿度对杏核炭吸附  $I_2$  及 TEDA-杏核炭吸附  $\text{CH}_3\text{I}$  性能的影响。实验结果见图 2-1, 图 2-2。

表 2 研究湿度影响时的实验条件

实 验 条 件	杏 核 炭 吸 附 $I_2$	TEDA-杏核炭吸附 $\text{CH}_3\text{I}$
吸附质浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	150	45
吸附温度/ $^{\circ}\text{C}$	45	45
气流面风速/ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	53	23
实验炭床高度/mm	5	5

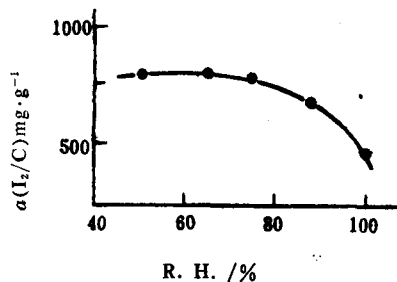


图 2-1 湿度对杏核炭吸附  $I_2$  性能影响

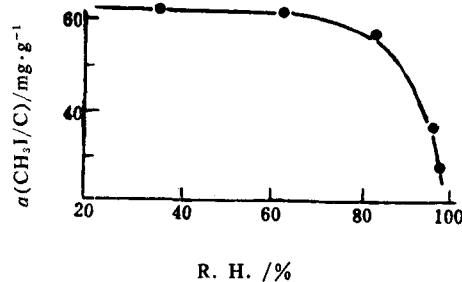


图 2-2 湿度对 TEDA-杏核炭吸附  $\text{CH}_3\text{I}$  影响

实验结果表明, 相对湿度低于 70% 时, 湿度的变化基本不影响杏核炭吸附  $I_2$  的动态饱和和吸附容量; 也不明显影响 TEDA-杏核炭吸附  $\text{CH}_3\text{I}$  的动态饱和和吸附容量。但是, 在

相对湿度大于 70% 以后, 湿度对吸附量的影响渐趋明显, 当相对湿度大于 90%, 特别是接近 100% 时, 吸附量显著下降。

比较图 2-1 和图 2-2 可以看出, 高湿度对 TEDA-杏核炭吸附  $\text{CH}_3\text{I}$  的影响要比对杏核炭吸附  $\text{I}_2$  的影响更为明显。

由上述结果可以得出下述结论, 用活性炭吸附  $\text{I}_2$  和  $\text{CH}_3\text{I}$  时, 相对湿度是很重要的影响因素。

在比较高的相对湿度下, 吸附量的降低与吸附的水量的增加有关, 活性炭吸附  $\text{I}_2$  和  $\text{CH}_3\text{I}$  的程度决定于所吸附水的量。如果炭床在相对湿度达到或接近 100% 时, 活性炭内部的孔隙, 将由于毛细冷凝作用被水充斥。因此, 在高湿情况下, 大部分炭表面难于接近  $\text{I}_2$  或  $\text{CH}_3\text{I}$ , 使吸附量显著降低。

### 3. 气流面风速的影响

在表 3 所列的实验条件下, 用经校准的流量计控制吸附床面风速  $V$  为实验所需要的数值, 研究了改变面风速对杏核炭吸附  $\text{I}_2$ , TEDA-杏核炭吸附  $\text{CH}_3\text{I}$  量的影响。实验结果示于图 3-1 和 3-2 中。

表 3 研究面风速对吸附量影响实验条件

实 验 条 件	杏 核 炭 吸 附 $\text{I}_2$	TEDA-杏核炭吸附 $\text{CH}_3\text{I}$
吸附质浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	150	50
吸附温度/ $^{\circ}\text{C}$	25	30
相对湿度/%	35	30
实验炭床高/mm	5	5

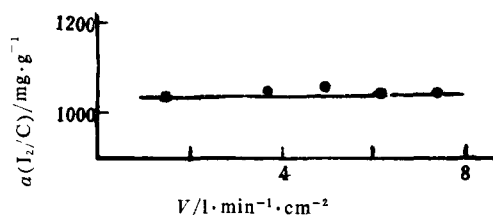


图 3-1 面风速对杏核炭吸附  $\text{I}_2$  动态饱和吸附容量影响

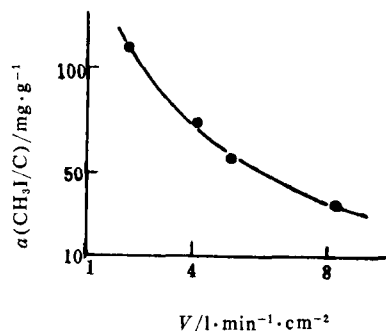


图 3-2 面风速对 4%TEDA-杏核炭吸附  $\text{CH}_3\text{I}$  饱和和吸附容量影响

实验结果说明, 在上述实验条件下, 改变面风速, 对杏核炭吸附  $\text{I}_2$  无明显影响; 但对 TEDA-杏核炭吸附  $\text{CH}_3\text{I}$  却有明显影响。面风速增加, 吸附量迅速下降。该结果与文献报道一致<sup>[7,8]</sup>。

### 4. 活性炭床高度的影响

在相同的吸附条件下, 改变活性炭床高度  $L$ , 实验测定了这种变化对杏核炭吸附  $\text{I}_2$  以及

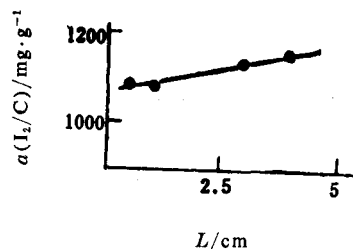


图 4-1 床高对杏核炭吸附  $I_2$  容量的影响

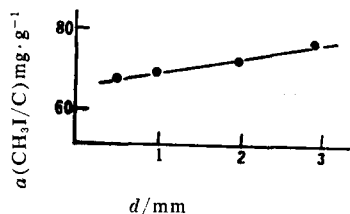


图 4-2 床高对 TEDA-杏核炭吸附  $\text{CH}_3\text{I}$  容量的影响

TEDA-杏核炭吸附  $\text{CH}_3\text{I}$  的影响。实验结果示于图 4-1, 图 4-2 中。

结果说明, 增加炭床高度有利于提高吸附剂对  $I_2$  和  $\text{CH}_3\text{I}$  的吸附量。因此, 应适当增加碘过滤器炭层的厚度, 以保证过滤器对碘的净化效率。

### 5. 温度的影响

在相同的实验条件下, 实验测定了温度对吸附性能的影响。实验结果表明, 温度  $T$  对吸附剂的吸附性能有重要影响, 见图 5-1 及图 5-2。

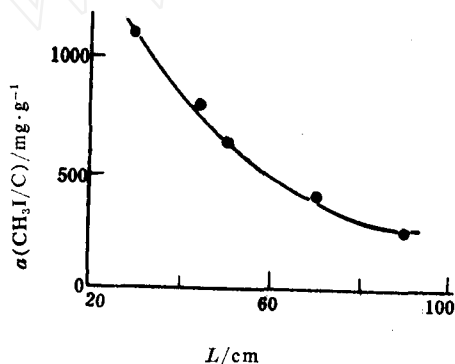


图 5-1 温度对杏核炭吸附  $I_2$  容量的影响

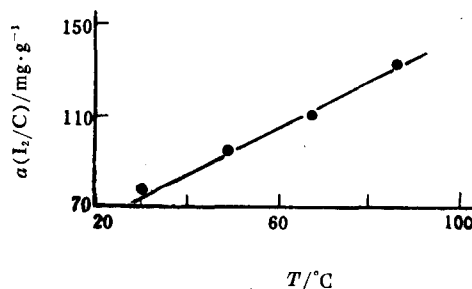


图 5-2 温度对 TEDA-杏核炭吸附  $\text{CH}_3\text{I}$  容量的影响

随着温度升高, 杏核炭吸附  $I_2$  的量明显降低; 而 TEDA-杏核炭吸附  $\text{CH}_3\text{I}$  的量则成直线上升, 这是因为, 杏核炭吸附  $I_2$  是物理吸附过程, 吸附作用是范德华力引起的。因此, 当温度升高时, 被吸附的  $I_2$  分子能量增加, 脱附现象渐趋明显, 使吸附量下降; 与此不同, TEDA-杏核炭对  $\text{CH}_3\text{I}$  的吸附存在化学吸附过程, 由于温度升高对化学反应的进行有利, 促进了化学吸附过程的进行, 而使吸附量明显增加。

### 6. 射线辐热的影响

碘过滤器在运行中, 由于活性炭床吸附放射性碘, 将产生较强的辐射场。为了研究辐射场对吸附剂吸附性能的影响, 实验用的活性炭用  $^{60}\text{Co}$  强源进行不同照射量的辐照处理, 最大照射量为  $10^6$  伦。

在相同的实验条件下, 测定同一吸附剂经不同照射量  $H$  后的动态饱和和吸附容量, 结果表

明, 25, 50, 100 万伦的照射量, 对吸附剂的吸附量均无影响 (见图 6-1, 图 6-2)。

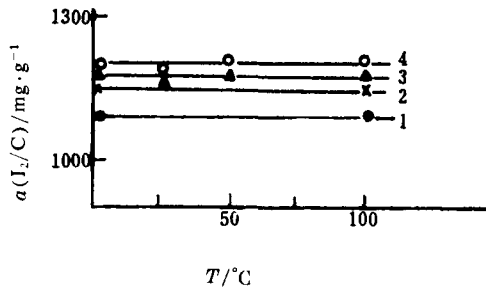


图 6-1 辐照对杏核炭吸附 I<sub>2</sub> 容量影响

1—KI-杏核炭; 2—椰炭; 3—KI-椰炭; 4—TEDA-椰炭。

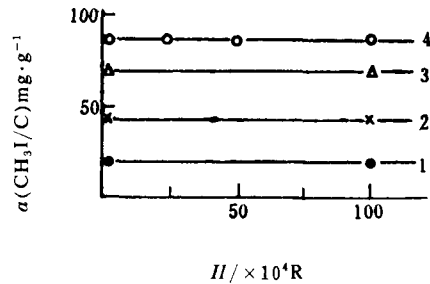


图 6-2 辐照对 TEDA-杏核炭吸附 CH<sub>3</sub>I 容量影响

1—杏核炭; 2—椰炭; 3—TEDA-杏核炭; 4—TEDA-椰炭。

### 7. 吸附剂粒度的影响

显然, 碘过滤器装填的吸附剂, 颗粒愈小阻力将愈大, 但是, 如果颗粒太大, 吸附剂将难于装填密实, 有可能形成沟流, 降低净化效率。因此, 选择合适的粒度是重要的。

实验中, 对不同颗粒直径  $d$  的杏核炭, 在相同实验条件下, 测定了它们的吸附量。由图 8-1 和图 8-2 所示的结果说明, 粒度小一些可能因其比表面有所增加而对吸附有利。但总的说来, 这种影响并不十分明显<sup>[7,8]</sup>。

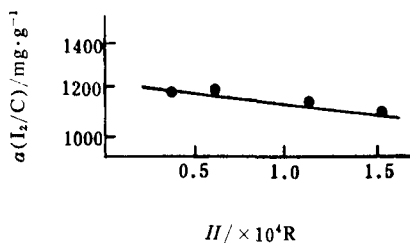


图 7-1 粒度对杏核炭吸附 I<sub>2</sub> 容量影响

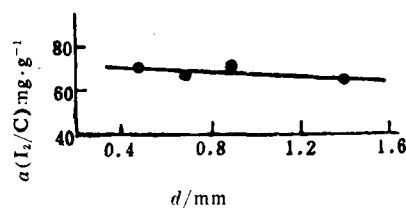


图 7-2 粒度时 TEDA-杏核炭吸附 CH<sub>3</sub>I 容量影响

## 四、讨 论

1. 实验研究了各种吸附条件对吸附量的影响。结果表明, 吸附质浓度, 相对湿度, 吸附温度对杏核炭吸附 I<sub>2</sub> 的量以及 TEDA-杏核炭吸附 CH<sub>3</sub>I 的量均有明显的影响; 气流速度对 TEDA-杏核炭吸附 CH<sub>3</sub>I 有重要影响, 但对杏核炭吸附 I<sub>2</sub> 则无明显影响。

实验结果还表明, 吸附剂粒度, 100 万伦以下的射线辐照对吸附剂的吸附量并无显著影响。

2. 杏核炭吸附 I<sub>2</sub> 为物理吸附, TEDA-杏核炭尚发生化学吸附过程。由于吸附类型的差别, 因此某些吸附条件如温度、流速对吸附量产生截然不同的影响。

3. 在研究吸附质浓度的影响时, I<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>I 的最低浓度分别为 3.4 μg/l 和 0.57 μg/l, 这同工程上的实际浓度差距颇大。碘过滤器的有效使用时间只能按照高浓度下的实验结果

外推计算。因此,有必要再进一步研究低浓度 ( $10^{-7}$ — $10^{-10}$   $\mu\text{g}/\text{l}$ ) 下的吸附行为。

4. 本研究报告给出的实验数据,可作为活性炭碘过滤器设计中选取参数时参考。

### 参 考 文 献

- [1] 卢玉楷等,放射性碘-131 废气净化研究 I. 不同固体吸附剂对元素碘和碘甲烷的吸附研究,本期 167 页刊登。
- [2] 李旺长等,活性炭吸附法消除空气流中放射性碘的性能研究(华北辐射防护研究所内部资料),1980。
- [3] 潘自强,放射性碘的污染和防护、原子能出版社,1980。
- [4] R. E. Adams et al., ORNL-4040, 1967。
- [5] 林志豪等,气相色谱法用于除碘工艺中碘甲烷穿透实验的流线监测,中国原子能科学研究院 1979 年年报,原子能出版社,1980。
- [6] G. H. 谢尔皮奥诺娃著,气体与蒸气的工业吸附,化学工业出版社,1961。
- [7] Ronald R. Bellamy, *Nuclear Safety*, 15(6) 711(1974)。
- [8] Collins D. A. et al., TRG-1300(W), 1967。

## STUDY ON CLEANING $^{131}\text{I}$ IN RADIO-GAS WASTE II. STUDY ON THE EFFECT OF ADSORPTION CONDITIONS ON THE ADSORPTION BEHAVIOR OF THE ADSORBENTS

LU YUKAI    GAO JALU    YI YUANSU  
WU SHUYUN    BI SUXIN    FENG ZONGYU  
LI GUIQUN

(*Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing*)

### ABSTRACT

Under variable adsorbing conditions, the same adsorbent possesses different adsorption performances and sometimes the differences are even rather large. In this paper, the effects of the concentration of adsorbent, the relative humidity, the velocity of gaseous stream, the adsorption temperature, the height of adsorption bed, the irradiation dose and the diameter of adsorbent particle on the performances of adsorption of  $\text{I}_2$  by apricot-pit charcoal and adsorption of  $\text{CH}_3\text{I}$  by TEDA-impregnated apricot-pit charcoal are studied, and the relevant curves given.

Key words Control of  $^{131}\text{I}$ , Cleaning of radio-gas waste, Adsorbent.