

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

卢玉楷 高家禄 尹远淑 吴叔筠 毕素欣 林志豪 冯宗瑜 李贵群

(中国原子能科学研究院, 北京)

本工作采用固定吸附床方法, 研究了不同吸附剂对元素碘和碘甲烷的吸附性能。实验测定了十余种吸附剂对元素碘和碘甲烷的动态饱和和吸附容量, 推荐了宜于碘过滤器采用的吸附剂。

关键词 ^{131}I 的控制, 废气净化, 吸附剂。

一、引言

随着核工业的发展, 放射性废气的净化已成为十分重要和突出的问题。其中, 碘-131废气的净化受到各国的普遍重视, 是放射性废气净化研究中的一个重要课题。

运行中的核反应堆、裂变产物提取车间, 碘-131的专门生产线以及应用碘-131的各个部门, 都不同程度地释放出碘-131。

据报道, 碘-131生产车间释放大气中的放射性碘是不容忽视的^[1,2]。瑞典A B原子能公司碘-131生产车间排入大气中的元素碘的量约为处理量的1%^[1]。

近年来, 我国核医学和其它部门使用碘-131的量不断扩大。中国原子能科学研究院每月生产碘-131 $1.85 \times 10^{12}\text{Bq}$ 以上; 碘-131标记化合物约 $3.7 \times 10^{11}\text{Bq}$ 。此外, 在从裂变产物中提取大量 ^{99}Mo 时, 裂变产额为2.9%的 ^{131}I 将大量产生。

^{131}I 是一种易挥发, 又属于亲甲状腺的高毒性核素。 ^{131}I 废气直接排放到大气中, 必将污染周围环境。为了保证环境安全, 必须采取有效的净化措施。目前采用的方法可分为两类: 固体吸附剂过滤器; 液体洗涤器。后者多用于后处理厂净化溶解元件时排出的 ^{131}I 废气。

对各种可用作碘过滤器的吸附材料, 各国科学工作者进行了大量的研究^[3-12]。其中活性炭是研究最多, 应用最广的一种。一般说来, 活性炭, 尤其是果壳类活性炭对元素碘的吸附效率很高, 但对碘甲烷等化合物吸附效率较低, 特别是在高温情况下, 效率明显下降。为此, 普遍采用TEDA, KI等化合物对活性炭进行浸渍处理, 以提高对碘甲烷等的吸附效率^[8]。

六十年代末, 发展了一种除碘无机吸附剂——渗银沸石(AgX)^[12-15], 它在较高的温度和湿度情况下, 对元素碘和碘甲烷都有较好的过滤效率。其价格虽贵, 但在高温高湿及废气中存在强氧化性气体情况下, 是活性炭难于代替的。

本工作旨在研究各种不同类型固体吸附剂对元素碘和碘甲烷的吸附性能, 为碘过滤器

选择比较合适的吸附剂。

二、实验方法

1. 实验方案的选择

^{131}I 废气净化的关键问题之一，是选择有效的除碘吸附剂。评价吸附剂除碘性能的优劣，一般有两种方法：一是比较不同吸附剂的除碘效率；另一种是测定各种吸附剂对碘的动态饱和吸附容量，本工作采用后一方法。

放射性碘与其稳定同位素，除核性质不同外，其物理、化学性质几乎是完全相同的。因此吸附剂对 ^{131}I 和 ^{127}I 的吸附性能亦应相同。再考虑到安全防护等方面的问题，本工作大部分实验均采用稳定碘进行。

2. 实验装置

测定吸附剂对 I_2 和 CH_3I 的动态饱和吸附容量的实验系统如图 1 所示。它由下述部分组成：(1) 调温调湿部分（恒温恒湿箱，图中虚线内部分）；(2) 流量控制及测量部分；(3) 吸附实验床；(4) 吸附质浓度分析取样及测量部分（10% KI 溶液吸收瓶；气相色谱仪；井型 γ 单道谱仪）；(5) 碘源恒温装置；(6) 碘蒸气或碘甲烷蒸气发生器；(7) 安全床（尾气净化）；(8) 真空泵。

吸附实验柱内烧结一个玻璃砂芯，用以承载吸附剂。

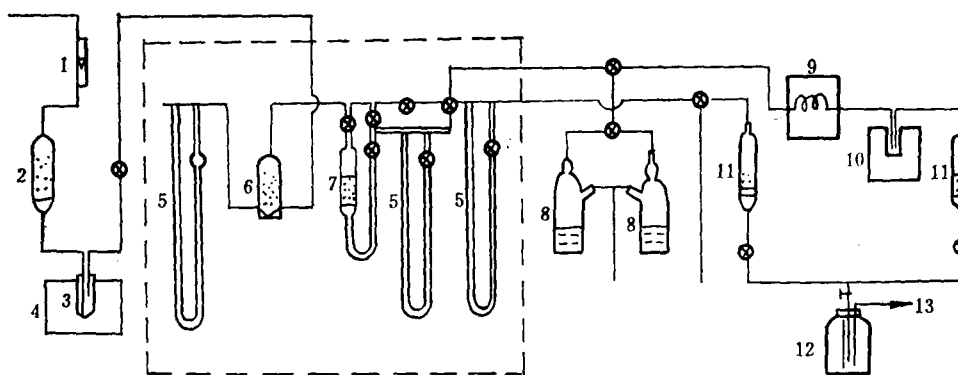


图 1 实验装置示意图

1—转子流量计；2—干燥器；3—碘源；4—恒温装置；5—孔板流量计；6—混合器；7—吸附实验床；8—10% KI 溶液吸收瓶；9—气相色谱仪；10—井型晶体探测器；11—安全床；12—缓冲瓶；13—接真空泵。图中虚线圈内为恒温恒湿部分。

3. 实验条件

实验中，为使浓度稳定，元素碘蒸气发生器置于恒温槽中，并将固体碘装入布袋内使之均匀升华； CH_3I 气源瓶则置入干冰-丙酮浴中。

吸附剂装入吸附床内时应轻轻振动，使其装填密实，并准确称量装载量，吸附剂粒度均为 30—50 目。

实验条件稳定后方可开始实验,且要维持吸附条件基本恒定直至实验结束。
具体实验条件详列入表 1 和表 2 中。

4. 吸附质浓度分析方法

(1) 气流中碘浓度的测定 ① 碘量法 本工作中, I_2 浓度的测定大多采用碘量法,用 10% KI 溶液吸收气流中的 I_2 , 用标定过的 $Na_2S_2O_3$ 滴定, 然后计算碘的浓度。② 气相色谱法 当用 ^{131}I 标记的碘进行示踪实验时, 碘浓度系采用带电子俘获鉴定器的 SP-2305 型色谱仪进行流进分析。最小检出量为 $10^{-10}g$ 。气流相对湿度小于 30% 时, O_2 , H_2O 和 I_2 彼此能很好分离。流进分析周期为 4 min。色谱柱为—内径 3 mm, 长 1.5 m 的螺旋玻璃管, 内装白色担体 (Chroma Soro-Q, 80—100 目, 担体涂 30% 硅油 SE-30, 柱子在 $220^\circ C$ 老化 20 h。工作的色谱条件为: 柱温— $186^\circ C$; 鉴定器温度— $200^\circ C$; 气化器温度— $220^\circ C$, 载气流速— $30 ml/min$; 极化电压— $20 V$ 。

(2) 气流中碘甲烷浓度的测定 CH_3I 入口浓度以及通过吸附床后的穿透浓度的测定, 系将实验系统的气流出口通过六通阀门直接与带电子俘获鉴定器的 SP-2305 型色谱仪连通在一起, 通过六通阀进样, 进行流进分析, 最小检出量 $10^{-10}g$, 在线间歇分析期为 3 min。色谱柱为内径 3 mm, 长 1 m 玻璃柱, 柱内填充 GDX-401(80—100 目)。工作时, 柱温 $100^\circ C$, 最佳灵敏电压 4 V。 O_2 , H_2O 和 CH_3I 出峰时间分别是 1 s, 9 s 和 2 min 40 s。由此可见, 三者分离很好。

(3) 气流中放射性碘-131 活度的测定 ^{131}I 放射性的测量, 采用井型 NaI(Tl) 晶体探头, FH-4261 B 型单道 γ 谱仪测定 ^{131}I 特征光电峰计数, 并与已知活度的模拟 ^{131}I (由 ^{133}Ba — ^{137}Cs 组成) 参考溶液比较, 定出 ^{131}I 活度。其中: ① 放射性元素碘比活度由气相色谱法测得的总碘量和测得的放射性活度通过计算得到; ② 放射性碘甲烷比活度由谱仪测定的碘甲烷总量和测得的放射性活度通过计算得到。

5. 数据处理

由实验数据可绘制吸附床的穿透曲线 (通床时间 t -穿透浓度 C_t 曲线)。由于穿透曲线为一较典型的对称“S”曲线 (见图 2), 显然图中穿透曲线左方的面积即为吸附床吸附的总碘量, 而曲线右方的面积为穿过吸附床的总碘量。当 $G_s = \frac{1}{2}C_0$, 即半穿透时, 吸附床未饱和部分的面积 (I) 和已穿透部分的面积 (II) 相等。因此, 面积 $C_0 t_{1/2}$ 就代表了吸附完全饱和时吸附床的吸附总碘量。故动态饱和吸附容量 a 可按式计算:

$$a = \frac{C_0 \cdot t_{1/2} \cdot Q}{M}$$

式中, C_0 —吸附质入口浓度 ($\mu g/l$); $t_{1/2}$ —半穿透时间 (min); Q —气流流量 (l/min); M —吸附剂质量 (g)。

三、实验结果

用固定吸附床方法, 测定了不同吸附剂对 I_2 及 CH_3I 的动态饱和吸附容量, 结果列于

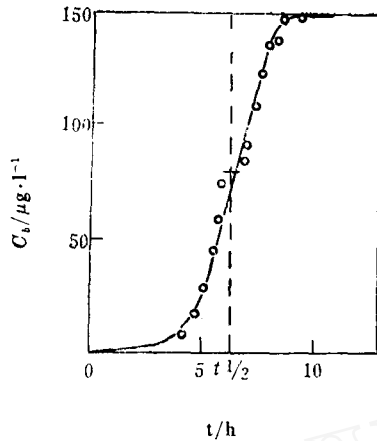


图 2(a) 杏核炭吸附 I₂ 全穿透曲线

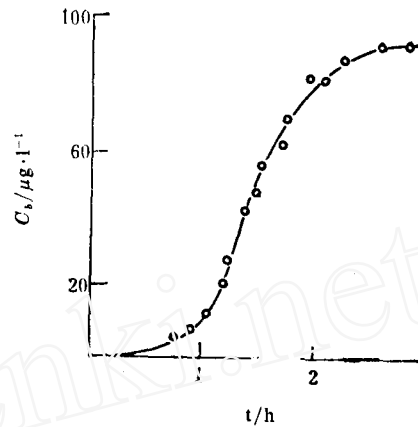


图 2(b) TEDA-杏核炭吸附 CH₃I 全穿透曲线

表 1 和表 2。同时还测定了部分吸附剂的比表面，作为筛选吸附剂时参考，结果列于表 3。

表 1 不同吸附剂对 I₂ 的吸附量

吸附剂名称	处理方法	吸附条件				每克炭动态饱和吸附容量 / μg
		流量 / l·min ⁻¹	I ₂ 入口浓度 / μg·l ⁻¹	相对湿度 / %	吸附温度 / °C	
椰壳炭	未处理	1.1	157	50	27	1268
	4% KI 浸渍	1.1	152	70	28	1216
	4% TEDA 浸渍	1.1	157	50	27	1231
杏核炭	未处理	1.1	167	60	25	1043
	4% KI 浸渍	1.1	160	50	26	1106
	4% TEDA 浸渍	1.1	160	50	26	1057
油棕炭	未处理	1.1	159	50	27	1132
	2% KI + 2% TEDA 浸渍	1.1	159	50	27	1148
山核桃炭	未处理	3.6	267	40	23	868
三聚氰氨炭	商品浸渍炭	3.6	228	50	23	1008
酚醛树脂纤维炭	未处理	1.1	167	60	25	788
13X 分子筛	未处理	1.1	159	50	20	空气能吹洗掉
毡状纤维炭 (山西煤化所)	银交换量 99.5%	1.1	159	50	20	182
	活化温度 300°C	1.0	158	60	26	687
	活化温度 200°C	1.0	158	60	26	598
毡状纤维-AC-70 (山西煤化所)		1.0	370	60	26	1467
毡状纤维-AC-71 (山西煤化所)		1.0	370	60	26	1347

四、结 论

1. 从表 1 看出，毡状纤维炭-AC-70, 71、椰壳炭、杏核炭、油棕炭等活性炭对 I₂ 都有很好的吸附性能，均可作为碘过滤器的吸附材料。其中杏核活性炭来源广泛，价格也较

表 2 各种吸附剂对 CH_3I 的吸附量

吸附剂名称	处理方法	吸附条件				每克炭动态饱和吸附量 / μg
		气流流量 / $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	CH_3I 入口 浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	相对湿度/%	吸附温度/ $^{\circ}\text{C}$	
椰壳炭	未处理	1.0	160	40	30	43.4
	4% KI 浸渍	1.0	160	40	30	16.3
	4% TEDA 浸渍	1.0	165	40	30	84.5
	用 AgNO_3 浸渍	1.0	137	40	30	22.7
椰壳纤维板炭	含炭量80%，纤维20%	1.0	131	40	30	19.4
杏核炭	未处理	1.0	131	40	30	32.5
	4% KI 浸渍	1.0	131	40	30	19.5
	4% TEDA 浸渍	1.0	148	40	30	43.9
三聚氰氨炭	商品浸渍炭	1.0	131	40	30	21.0
油棕炭	2% KI + 2% TEDA 浸渍	1.0	160	40	30	22.3
2# 煤粉板炭	未处理	1.0	151	40	30	9.2
8# 煤粉炭	未处理	1.0	194	40	30	7.0
纤维炭(太原 908 厂)	未处理	1.0	160	40	30	6.7
渗银 13X 分子筛	银交换量 99.5%	1.0	91	40	30	98.5
渗银丝光沸石 (浙江缙云)	银交换量 80%	1.0	171	40	30	5.4
铵型丝光沸石	AgNO_3 处理	1.0	188	40	30	3.5

表 3 各种固体吸附剂的比表面

吸附剂名称	比表面/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	吸附剂名称	比表面/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
椰壳炭	1130	毡状纤维炭 AC-71	1432
4% KI 浸渍椰壳炭	932	三聚氰氨炭	678
4% TEDA 浸渍椰壳炭	841	酚醛树脂纤维炭	989
杏核炭	990	8# 煤粉炭	389
4% TEDA 浸渍杏核炭	960	渗银 13X 分子筛	241
油棕炭	823	渗银天然丝光沸石	24

便宜。因此，我们推荐杏核炭作为碘过滤器的吸附材料。

2. 表 3 表明，4% TEDA-椰壳炭、渗银 99.5% 的 13 X 分子筛、4% TEDA-杏核炭、不浸渍椰壳炭对 CH_3I 都有较高的吸附量。鉴于 4% TEDA-椰壳炭、渗银 13 X 分子筛价格颇贵，4% TEDA-杏核炭是清除 CH_3I 较合适的吸附剂。

3. 用 TEDA 浸渍处理活性炭，可以明显地提高活性炭对 CH_3I 的吸附量，但对吸附 I_2 无明显影响。

4. 一般说来，活性炭的比表面愈大，对碘的吸附量越大。因此，比表面数据可作为筛选吸附剂的参考依据。

5. 中国科学院山西煤炭化学研究所研制的毡状纤维炭-AC-70, 71，具有很高的比表面和吸附量，且对气流阻力小，单位体积质量轻，是一种很有发展前途的吸附材料。

在本工作中，许蓉珠、丁学玲、贾雪文同志承担了部分气相色谱分析工作；马崇智、李旺长同志对实验工作提出了不少有益意见；姚历农同志帮助建立了放射性碘-131 测量系统；杨维昌、冯跟胜参加了部分实验工作，对此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Bergstrom, S. O. W. et al., Environmental Contamination by Radioactive Material, IAEA, p. 403, 1969.
- [2] Fukuda, S. et al., Radiation Protection, the First International Congress, Rome, Italy, p. 1153, 1966.
- [3] IAEA Technical Reports Series, No. 148, Control of Iodine in the Nuclear Industry, 1973.
- [4] Keller, J. H. et al., CONF-700816, pp. 621—634, 1970,
- [5] IAEA Technical Reports Series, No. 148, pp. 95—99, 1973.
- [6] Thompron, G. H. et al., DP-1373, 1975.
- [7] Benmett, R. L. et al., ORNL-TM-2071, p. 18, 1968.
- [8] Kituni, S. et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 9(4), 197(1972).
- [9] Adams, R. E. et al., ORNL-4040, 1967.
- [10] Pence, D. T. et al., IN-1363, 1970.
- [11] Wilhelm, J. G. et al., IAEA Technical Reports Series, No. 148, pp. 47—56, 1973.
- [12] Maeck, W. J. et al., CONF-700516, pp. 607—618, 1977.
- [13] Pence, D. T. et al., CONF-700816, p. 581, 1977.
- [14] Soohoo, G. Y. et al., *IEEE Transactions on Nuclear Science* Vol. NS-22, 657(1975).
- [15] Donner, Ch. et al., *Kerntechnik*, 14, 22(1972).

STUDY ON CLEANING ^{131}I IN RADIO-GAS WASTE I. THE ADSORPTION PERFORMANCE OF VARIOUS ADSORBENTS FOR RADIOACTIVE I_2 AND CH_3I

LU YUKAI GAO JIALU YIN YUANSU WU SHUYUN
BI SUXIN LIN ZHIHAO FENG ZONGYU LI GUIQUN

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

ABSTRACT

The adsorption performance of various adsorbents for radioactive I and CH_3I is studied by means of stationary adsorption bed. The dynamic saturation adsorption capacities of ten adsorbents are determined. The adsorbent suitable for iodine-filter is recommended.

Key words ^{131}I control, Cleaning gaseous waste, Adsorbent.