

核空气净化用浸渍活性炭的中毒老化效应及影响因素分析

王坤俊¹ 王龙江¹ 韩丽红¹ 樊惠玲² 俞 杰¹

(1.中国辐射防护研究院环境工程技术研究所,太原 030006;

2.太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室,太原 030024)

摘 要 碘吸附器是核电站等核设施空气净化系统的关键设备,主要由金属壳体和内部装填的浸渍活性炭组成。浸渍活性炭受多种因素影响而引起的中毒老化效应,是导致碘吸附器及浸渍活性炭净化效率下降的主要原因。对中毒和老化条件下浸渍活性炭吸附放射性甲基碘效率进行了研究,利用 N_2 吸附进行了老化活性炭的孔结构分析,并进一步分析了造成浸渍活性炭中毒和老化的影响原因。研究发现,使用 3 年以上的浸渍活性炭的吸附效率开始下降,老化时间越长,效率越低;老化对浸渍活性炭孔结构造成不利影响,但对浸渍剂的影响是浸渍活性炭效率下降的主要原因。

关键词 核空气,净化,浸渍活性炭,中毒老化,吸附性能

Influence factor on poisoning and aging of impregnated activated carbon for nuclear air cleaning

Wang Kunjun¹ Wang Longjiang¹ Han Lihong¹ Fan Huiling² Yu Jie¹

(1.Department of Environmental Engineering Technology,China Institute for

Radiation Protection,Taiyuan 030006;2.Key Laboratory of Coal Science and Technology,

Ministry of Education and Shanxi Province,Taiyuan University of Technology,Taiyuan 030024)

Abstract Iodine adsorber is a key component of ventilation and off-gas treatment system of nuclear power plant and other nuclear facility,it consists mainly of metal shell and internal impregnated activated carbon.The impregnated activated carbon is caused poisoning and aging effects by a variety of factors,which is the main factor leading to the purification efficiency decline of iodine adsorber and impregnated activated carbon.The adsorption efficiency of radioactive methyl iodide of impregnated activated carbon in different aging conditions were studied,the pore structure of aged activated carbon was analyzed by N_2 adsorption,and the main influencing factors of activated carbon poisoning and aging were analyzed.The study found that the efficiency of carbon for more than three years began to decline,the longer the aging time was,the lower the efficiency was.With the use of environment and time,the decline of efficiency was also different.The aging of activated carbon produced a certain adverse effect on itself pore structure,and the influence of poisoning and aging on the impregnation should be the main reason for the decrease in the efficiency.

Key words nuclear air,cleaning,impregnated activated carbon,poisoning and aging,adsorption property

碘吸附器是核电站等核设施通风净化系统的关键设备^[1],用于吸附核空气中的气态放射性碘,其主要由金属壳体和内部装填的浸渍活性炭组成。目前国内使用的浸渍活性炭是通过浸渍一定比例的碘化钾(KI)与三乙烯二胺(TEDA)试剂得到。

核设施发生事故时,碘吸附器系统投入运行以

吸附气态放射性碘,对核空气的净化和环境保护发挥着至关重要的作用^[2-3];阻止或减少放射性碘向环境的排放,净化可居留场所的环境气体^[4-5]。然而,对国内各核电站碘吸附器系统历年检验数据进行统计分析发现,尽管大部分碘吸附器系统通常处于旁路系统,但由于碘吸附器内浸渍活性炭受到诸多因

基金项目:国家自然科学基金项目(21576180);山西省应用基础研究计划项目(201701D221095)

作者简介:王坤俊(1984-),男,硕士,助理研究员,研究方向为核空气净化理论与技术。

素的影响而发生中毒老化^[6-7],其净化效率一般在3~5年即下降至更换标准,具体更换时间取决于活性炭种类及老化条件^[8-9],但国内有关这方面的研究报道极少。

浸渍活性炭的中毒和老化是炭表面的氧化或浸渍剂解吸流失以及炭与环境中毒物发生化学反应而使其性能发生变化的现象。例如,活性炭大量的非极性表面有利于碳氢化合物的吸附。此外,活性炭表面的官能团能通过化学吸附生成反应物质。实际上,这就意味着用于去除放射性碘的浸渍活性炭同样会捕集待过滤空气中混合的其他物质或与其反应^[7]。

这种变化使活性炭吸附剂的效率和容量随时间降低和减少,因而会影响活性炭的使用寿命^[9],造成碘吸附器净化效率下降甚至无法使用。因此,研究净化气态放射性碘用浸渍活性炭中毒和老化效应,考察其对浸渍活性炭净化效率的影响程度,分析造成浸渍活性炭中毒和老化的影响因素,有利于提出应对措施,降低核设施的废物量和运营成本,更有利于保护大气环境,提高核安全性。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

二甲苯、乙酸,国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯;煤基活性炭(粒径1.18~2.36mm),本林森活性炭江苏有限公司;KI,威姆宝莱中国有限公司;TEDA,常州市利尔商贸有限公司;浸渍活性炭,中国辐射防护研究院。所述原料均为工业品。

全自动比表面和孔径分析仪(Autosorb-iQ型),美国康塔仪器公司;气相色谱仪(GC-2014C型),岛津企业管理(中国)有限公司; γ 谱仪(Maestro-32型),中国辐射防护研究院;分析天平(FA2204B型),上海精密仪器仪表有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 浸渍活性炭中毒实验

从同一批次浸渍活性炭中随机抽取样品,将一定质量的浸渍活性炭装填于活性炭中毒装置实验床,调节气流流速,将汽化后一定浓度的中毒实剂(乙酸或二甲苯)持续通入实验床,通过测量实验床中浸渍活性炭稳定吸附的中毒试剂的质量,得到中毒试剂占浸渍活性炭的质量比即为中毒量。

1.2.2 浸渍活性炭老化实验

浸渍活性炭老化实验采用自然老化的方式,老

化样品来自2个途径:一是存放于仓库的大批量活性炭产品;二是核电站通风系统碘吸附器使用的浸渍活性炭,均在规定时间内考察老化时间对浸渍活性炭吸附效率的影响。

1.2.3 浸渍活性炭吸附效率测试

吸附放射性碘的效率是考察浸渍活性炭性能的重要指标。实验和运行经验已证明,凡对有机碘(例如 $\text{CH}_3^{131}\text{I}$)吸附效率高的活性炭,对单质碘的吸附效率也一定高^[10]。因此,目前核级活性炭标准规定^[11-12],只进行浸渍活性炭对放射性甲基碘的吸附效率实验。

依据ASTM D3803“核级活性炭标准试验方法”,对浸渍活性炭样品在炭床深度5cm、温度 $(30 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(95 \pm 2)\%$ 的标准条件下进行去除放射性甲基碘效率测试。浸渍活性炭中毒和老化前后的吸附率均在此标准条件下测得。

2 结果与讨论

2.1 中毒效应对浸渍活性炭吸附效率的影响

有机物及酸类物质是核通风环境中最容易导致浸渍活性炭中毒的物质,因此,分别以核电站通风气体中常见的二甲苯及乙酸进行活性炭中毒实验。图1为二甲苯及乙酸对活性炭吸附效率的影响。从图可以看出,乙酸对活性炭具有更强的毒害,在中毒量为2.5%(wt,质量分数,下同)时,二甲苯使浸渍活性炭吸附效率下降至98.84%,而乙酸则使吸附效率下降至95.27%,浸渍活性炭对乙酸的中毒效应更明显,这与浸渍剂TEDA的特性有关,TEDA呈碱性,乙酸减少了TEDA的有效成分。

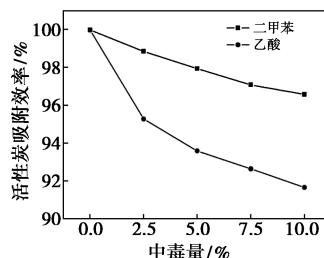


图1 浸渍活性炭吸附效率随中毒试剂中毒量的变化曲线图

2.2 老化效应对活性炭吸附效率的影响

2.2.1 实验室自然老化的活性炭吸附效率变化

为了验证自然老化对浸渍活性炭吸附效率的影响,对国内核设施所用的浸渍活性炭在实验室自然条件下存放不同时间,测试其吸附效率的变化情况,

实验参照 ASTM D3803 核级活性炭标准试验方法进行,炭床深度为 5cm,活性炭老化前后吸附效率变化见表 1。

表 1 浸渍活性炭自然老化前后的吸附效率

序号	编号	初始 效率/%	存放 时间/月	存放后的 效率/%	存放 条件
1	JZM201301	98.759	24	98.741	封袋存放
2	JZM201301	98.759	33	98.638	封袋存放
3	JZM201301	98.759	42	98.553	封袋存放
4	JZM201202	99.988	42	99.835	封袋存放
5	JZM201202	99.988	42	99.424	敞口存放
6	JZM201202	99.988	54	99.380	封袋存放
7	JZM201202	99.988	54	98.873	敞口存放

从表 1 可以发现,存放 3 年以上的浸渍活性炭,其吸附效率略有下降,且存放时间越长,吸附效率下降更明显,说明浸渍活性炭存在着静态老化现象。但存放条件的不同对老化程度的影响也不尽相同,密封性好的保存方法更有利于减缓浸渍活性炭的静态老化。

2.2.2 对核电站通风系统碘吸附器效率的影响

为了考察现场应用中老化时间对碘吸附器及活性炭吸附效率的影响,对核电站通风净化系统中所用碘吸附器的活性炭吸附效率进行了测试。表 2 为国内某核电站 1 号机组通风系统碘吸附器中浸渍活性炭在 2003—2007 年 1 个使用周期内的吸附效率数据,该核电站所用碘吸附器为深床式碘吸附器,所列 3 个净化系统的炭床深度均为 10cm。吸附效率测试严格依照 ASTM D3803 标准执行。

表 2 核电站通风系统浸渍活性炭 1 个使用周期内的吸附效率

使用 时间/ 月	吸附效率/%		
	反应堆厂房 排风系统	主控室 通风系统	乏燃料厂房 排风系统
0	99.991	99.990	99.989
22	99.645	99.894	99.623
40	99.226	99.701	97.744
58	95.503	99.525	89.926

从表 2 可以看出,3 个净化系统中的浸渍活性炭在使用 40 个月后吸附效率均下降,但由于不同净化系统的厂房环境及运行情况有所不同,所以浸渍活性炭吸附效率下降的程度也不同。具体而言,主控室通风净化系统的碘吸附器一直处于备用状态,

因此碘吸附器内的浸渍活性炭只存在静态老化效应,其吸附效率下降不明显;而反应堆厂房和乏燃料厂房排风净化系统处于时常启动的状态,浸渍活性炭除了静态老化,受到动态中毒和老化的效应更为显著,其吸附效率下降非常明显,在第 58 个月的定期实验中测得其吸附效率已经降到不合格范围,因此,两个系统的浸渍活性炭需要更换处理。

2.2.3 对不同深度炭床吸附效率的影响

对于始终处于运行状态的碘吸附器系统,其活性炭的中毒和老化通常都是从吸附器上游侧的最前沿活性炭层开始的,因此前沿层的浸渍活性炭吸附效率下降最明显^[13]。压水堆核电站设备间通风排气系统浸渍活性炭床(深度 50cm)吸附效率见表 3。该活性炭床为多层结构,由 10cm 厚的单级炭床组成。活性炭类型为 SA1565,KI 浸渍,测试的线速度与运行风速一致,为 50cm/s^[14]。

表 3 不同深度的活性炭床吸附效率

使用 时间/ 月	吸附效率/%					
	滞留时间/s	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
	炭床深度/cm	10	20	30	40	50
0		99.621	99.996	++	++	++
2		86.363	99.309	99.990	99.999	++
4		60.806	95.664	99.623	99.98	99.999
6		51.527	95.373	99.842	99.990	99.9996
8		46.852	89.135	98.543	99.90	99.991
10		39.165	84.965	97.865	99.777	99.950
12		34.383	83.122	98.742	99.953	99.998
14		28.037	73.609	97.273	99.817	99.991

注:++代表穿透低于检测限。

从表 3 可以看出,床深 10cm 时,随着使用时间的延长,浸渍活性炭吸附效率明显下降。随着床深的增加,吸附效率下降的程度也逐渐减弱,在使用时间较短的情况下,50cm 床深的吸附效率无明显变化。这是因为炭床越深,未受到中毒和老化影响的有效浸渍活性炭量越多,滞留时间越长,过滤放射性碘的能力越强,吸附效率越高。

另外,在床深大于 30cm 的情况下曾有一段期间吸附效率升高,这可能是因为高挥发性污染物浓度曾在短时间内减少,将原来高挥发性物质占据的位置重新变为活性位置,导致吸附效率升高。

2.3 浸渍活性炭老化后的孔结构分析

浸渍活性炭存在自然老化现象,为了考察老化

对浸渍活性炭孔结构的影响,对老化前后浸渍活性炭采用 N₂ 吸附手段进行孔结构分析。

图 2 为老化实验用浸渍活性炭样品的 N₂ 吸附-脱附曲线。从图可以看出,所有样品均显示了 I 型等温线(根据 IUPAC 的分类),相对压力(p/p_0)较低时吸附量急剧增加,在 p/p_0 为 0.1 时出现拐点,之后吸附量逐渐趋于平稳,这是微孔结构材料的典型特征。另外,相对压力为 0.4~0.8 时,有滞后环的形成,说明样品中存在少量介孔。对于放射性甲基碘的吸附主要就是微孔吸附,因此孔结构中微孔参数的变化更能反映吸附效率的变化趋势。

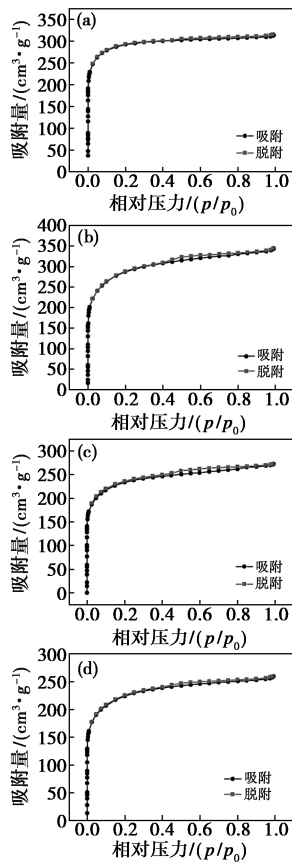


图 2 浸渍活性炭样品 N₂ 吸附-脱附曲线图
[(a)1# 样品;(b)2# 样品;(c)3# 样品;(d)4# 样品]

表 4 为老化实验中样品的孔结构参数。从表可以看出:未浸渍的活性炭具有大的比表面积和孔体积,且主要由微孔贡献;活性炭浸渍后,其表面积和孔容都有所下降但并不严重,说明浸渍过程未造成大量孔道的堵塞和结构破坏。将浸渍活性炭在自然条件下老化,可以看出随着老化时间的延长,BET 比表面积(S_{BET})逐渐减小,老化 3 年的浸渍活性炭其比表面积减小了 10%,微孔面积、微孔体积也相应减小。这主要是由于活性炭在放置过程中会不断

吸附环境中的气体杂质,从而导致其孔体积和表面积不断缩小。

表 4 活性炭样品孔结构分析结果

项目	样品编号			
	未浸渍 活性炭	JZM201601	JZM201301	JZM201202
老化时间/月	3	3	39	50
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	1050.62	960.66	862.01	823.75
总孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.518	0.472	0.419	0.401
微孔面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	916.46	889.39	777.52	737.86
微孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.415	0.378	0.333	0.321
HK 孔径/nm	0.478	0.488	0.458	0.483

浸渍活性炭老化过程中吸附环境中气体杂质不仅会造成活性炭比表面积、微孔体积的下降,进而造成吸附活性点的减少,而且环境中的有害物质也会造成浸渍剂有效成分失活,直接导致浸渍活性炭对放射性甲基碘的吸附能力下降。

3 浸渍活性炭中毒和老化原因分析

中毒和老化过程受气体组分及浸渍活性炭直接接触的气体湿度的影响^[15-16],通过分析现场条件^[6-9]并查阅大量文献^[17-19],总结出碘吸附器用浸渍活性炭中毒和老化原因主要有以下 4 种:

3.1 活性炭表面氧化引起的老化和中毒

空气或经过炭床的气流中含有的氧化物引起活性炭表面的氧化,从而造成活性炭表面物理和化学性质的改变,降低了其吸附能力。另外,浸渍剂中的 TEDA 比较容易挥发或与一些污染物反应而流失。

3.2 有机物中毒

有机蒸汽在核设施的通风系统中无处不在,有机物在活性炭表面的积累效应是活性炭中毒的重要因素之一。例如,一溴三氟甲烷、二甲苯是核电站通风系统中发现较多的有机物。与有机物作用后,活性炭的有效表面积缩小。

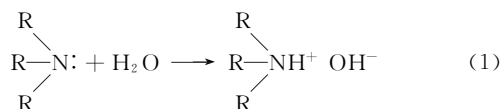
3.3 无机物中毒

主要是 O_x、SO₂、NO_x 等物质能与浸渍剂 TEDA、活性炭及一些杂质发生化学反应或吸附反应。此外,这些物质还会降低活性炭的碱性。已经发现碘吸附器的吸附效率受 NO₂ 的影响而急剧下降,一种理论认为 NO₂ 和活性炭发生了反应,生成了 NO 和 CO,导致活性炭表面活性位的丧失。

3.4 温湿度引起的老化中毒

湿度对浸渍活性炭的影响主要是水蒸汽与放射性甲基碘存在竞争吸附,但即使在贮存期间湿空气也有助于加速活性炭老化。

另外, H_2O 与 TEDA 可能会发生如下化学反应:



H_2O 也会加速 TEDA 在空气中的氧化,形成氧化胺:



这些都会导致浸渍剂 TEDA 捕获甲基碘效率的降低。

温度过高或者过低都会影响浸渍活性炭的性能:当温度低于露点时会导致冷凝水在活性炭中积累,吸附效率会大幅度降低,吸附效率下降程度与吸附剂活性炭中的水量有关。而过高的温度会导致裂变产物碘的解吸,也容易导致活性炭氧化速度的提高,甚至可能达到其着火点导致浸渍剂氧化,例如 KI 氧化为单质碘。

4 结论

用于核空气净化化的浸渍活性炭存在着不可避免的中毒和老化效应,中毒和老化是碘吸附器和浸渍活性炭吸附效率下降的主要原因。通过对中毒和老化条件下浸渍活性炭吸附效率的研究,结合活性炭自身结构的特点和变化,进一步分析了造成浸渍活性炭中毒和老化的主要影响因素。研究表明,使用 3 年以上的浸渍活性炭其吸附效率开始下降,使用时间越长,吸附效率越低;使用环境及时间不同,吸附效率下降程度也不同;尽管活性炭的老化对自身孔结构造成一定程度的不利影响,但中毒和老化效应是浸渍活性炭吸附效率下降的主要原因。

参考文献

- [1] 核工业标准化研究所. NB/T 20039.11—2011 核空气和气体处理规范 通风、空调与空气净化第 11 部分:碘吸附器(Ⅰ型)[S]. 北京:原子能出版社, 2011:2-8.
- [2] Wilhelm J. Development and application of filters for air cleaning in nuclear power plants[J]. Nuclear Engineering and Design, 1987, 103(1):139-147.
- [3] Sachin U N, Kai C, Vivek U, et al. Capture of harmful radioactive contaminants from off-gas stream using porous solid sorbents for clean environment-a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 306:369-381.
- [4] Zhou J, Hao S, Gao L, et al. Study on adsorption performance of coal based activated carbon to radioactive iodine and stable iodine[J]. Annals of Nuclear Energy, 2014, 72:237-241.
- [5] Hou X, Andersson K G, Roed J, et al. Dry deposition of elemental iodine on skin, hair, and clothing from air[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2007, 271(1):133-143.
- [6] Kevin W W. Phase I aging assessment of nuclear air-treatment system high efficiency particulate air and adsorbers[J]. Nuclear Engineering and Design, 1996(163):315-322.
- [7] Broadbent D. The ageing and poisoning of charcoal used in nuclear plant air cleaning systems[C]. CEC European Conference on Gaseous Effluent Treatment in Nuclear Installations, Luxembourg: Graham and Trotman, 1985:14-18.
- [8] Billinge B H M. The desorption of chemisorbed oxygen from activated carbons and its relationship to ageing and methyl iodide retention efficiency[J]. Carbon, 1984(22):84-89.
- [9] Deuber H, Gerlach K. Investigations on the aging of activated carbons in the exhaust air of a pressurized water[J]. Reactor Nucl Techn, 1985(70):161-169.
- [10] Wilhelm J. Development and application of filters for air cleaning in nuclear power plants[J]. Nuclear Engineering and Design, 1987, 103(1):139-147.
- [11] American society for testing and materials. ASTM D3803-98 standard test method for nuclear-grade activated carbon[S]. Philadelphia, PA: ASTM International, 1998.
- [12] 核工业标准化研究所. EJ/T 20056—2014 核级活性炭去除甲基碘性能试验方法[S]. 北京:原子能出版社, 2014:2-10.
- [13] Rastunov L N, Magomedbekov E P, Obruchikov A V. Evaluation of the sorbent layer thickness in iodine filters[J]. Atomic Energy, 2011, 110(1):68-72.
- [14] Wilhelm J G. Iodine filters in nuclear installations. Luxemburg [C]. Commission of the European Communities, 1982:125-126.
- [15] González-García C M, Roman S. Surface free energy analysis of adsorbents used for radioiodine adsorption[J]. Applied Surface Science, 2013(282):714-717.
- [16] Gregory W, Peterson J A. Effects of water on the removal of methyl bromide using triethylenediamine impregnated carbon [J]. Carbon, 2010(48):81-88.
- [17] Nacaprucha D, Taylor C G. Quality control of nuclear charcoals: particle size effect and trapping mechanism[J]. Carbon, 1996(34):155-163.
- [18] González-García C M, González J F. Removal efficiency of radioactive methyl iodide on TEDA-impregnated activated carbons[J]. Fuel Processing Technology, 2011(92):247-252.
- [19] Park S W, Lee W K. Adsorption and desorption of gaseous methyl iodide in a triethylenediamine-impregnated activated carbon bed. Separations[J]. Technology, 1993, 3(3):133-142.

收稿日期:2017-07-13

修稿日期:2018-05-07