

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ЙОДИСТОГО МЕТИЛА НЕКОТОРЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

В.Г. Колобродов, Л.В. Карнацевич, П.А. Березняк

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий
Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина*

Изучена адсорбция йодистого метила (CH_3I) активными адсорбентами, перспективными для использования в системах очистки воздуха на АЭС. Йодистый метил является производным элементарного радиоактивного йода. Он образуется и накапливается в воздухе помещений АЭС. Описаны исследования адсорбции паров йодистого метила адсорбентами при комнатной температуре и давлении паров CH_3I 325 мм рт. ст. Изучены промышленные гранулированные угли типа СКТ-3 и СКТ-4 российского производства, активные антрациты типа «Акдан», производства АОЗТ «Харьковский коксовый завод», волокнистые углеродные материалы (углеродная ткань) типа АУВМ «Днепр», производства Броварского завода порошковой металлургии, цеолит NaX. Исследовано влияние наличия паров воды в воздухе на адсорбцию йодистого метила. Проведено сравнение адсорбционных свойств по CH_3I угля СКТ-3, применяемого сейчас в адсорбционных фильтрах АЭС, с новыми углеродными адсорбентами. Установлено, что наиболее высокими значениями адсорбционной емкости по йодистому метилу обладает материал АУВМ. Выработаны рекомендации по возможной замене адсорбента в фильтрах систем вентиляции и спецгазоочистки АЭС с точки зрения адсорбции CH_3I .

ВВЕДЕНИЕ

Наша предшествующая публикация [1] (см. статью в этом же номере ВАНТ) касается изучения адсорбции паров элементарного йода некоторыми адсорбентами, которые могут использоваться в фильтрах систем вентиляции и спецгазоочистки АЭС. Радионуклиды I^{131} представляют наибольшую опасность для персонала помещений контролируемой зоны АЭС. Считается, что в режиме нормальной эксплуатации около 60% активности изотопов йода составляют его органические соединения, определяющим компонентом которого является йодистый метил CH_3I [2]. Это летучее соединение (температура кипения при атмосферном давлении 42°C) хуже адсорбируется на адсорбентах фильтров систем очистки воздуха, чем элементарный йод. Поэтому представляло интерес сопоставить адсорбционные характеристики адсорбентов, перспективных для использования в фильтрах систем очистки воздуха, не только по элементарному йоду, но и по йодистому метилу. Использовалась та же самая весовая методика, как и при исследованиях элементарного йода. Отличие заключалось в том, что при комнатной температуре упругость пара йодистого метила значительно выше, чем для элементарного йода и составляет 325 мм рт.ст. Исследовались, в общем, те же адсорбенты, что и для йода. Однако в этой работе был изучен и новый адсорбент – активированный углеродный волокнистый материал типа АУВМ «Днепр», производства Броварского завода порошковой металлургии.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе были проведены измерения адсорбционной емкости различных адсорбентов по йодистому метилу в статическом режиме при различных условиях подготовки адсорбентов. В экспериментах использовался йодистый метил, полученный на

основе стабильного изотопа йода (I^{127}). При комнатной температуре йодистый метил – это жидкость желтоватого цвета с резким запахом. Изотопический состав йода не оказывает существенного влияния на физико-химические свойства вещества, поэтому результаты измерения адсорбционной емкости адсорбентов по йодистому метилу на основе (I^{127}) могут быть перенесены на йодистый метил на основе других изотопов йода (I^{131} , I^{129}). Исследования проводились на активных углях СКТ-3, СКТ-4, активных антрацитах «Акдан» (пластинчатая модификация), «Акдан» (дробленая модификация), синтетическом цеолите NaX, АУВМ «Днепр» [3]. Эксперименты по изучению адсорбционных характеристик различных адсорбентов по йодистому метилу проводились на стенде, описанном ранее (см. рис.3 в статье [1]). Вместо ампулы с кристаллическим йодом использовалась ампула с жидким йодистым метилом. Зависимость давления паров йодистого метила от температуры изображена на рис.1 [4].

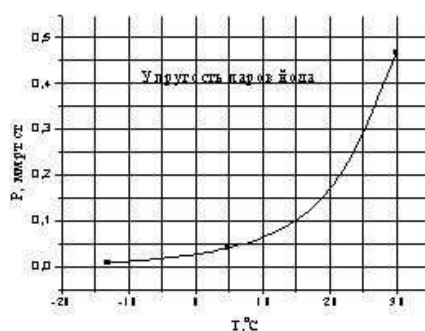


Рис.1. Зависимость давления насыщенных паров йодистого метила от температуры

Устанавливая температуру ампулы с йодистым метилом, мы задаем парциальное давление его паров над адсорбентом. Изменяя температуру воды в

термостате, в который помещена ампула с йодистым метилом от 0° до 20°C (комнатная температура), можно изменять давление паров йодистого метила от 140 до 325 мм рт.ст. Дальнейшее повышение давления паров CH_3I над адсорбентом при такой постановке опытов было невозможно, поскольку нагревать воду в термостате до температуры выше комнатной нельзя – йодистый метил будет конденсироваться на стенках установки в виде капель. Величина адсорбции определялась весовым методом, путем периодического взвешивания ампул с адсорбентом на аналитических весах. В связи со значительным влиянием содержания влаги (в адсорбенте и в воздухе) на величину адсорбции были проведены две серии экспериментов. В первой серии измерялась зависимость величины адсорбции паров йодистого метила от продолжительности адсорбционного процесса при комнатной температуре для адсорбентов, насыщенных влагой. Образцы адсорбентов массой $\sim 10^{-3}$ кг, полностью насыщенные атмосферной влагой в результате длительного хранения, засыпались в ампулы, взвешивались и устанавливались на стенд. С помощью соответствующих вентилях ампулы с адсорбентами соединялись с ампулой с йодистым метилом. В течение эксперимента температура ампулы с йодистым метилом была ниже комнатной и поддерживалась постоянной, т.е. парциальное давление паров йодистого метила не изменялось. Изменялась зависимость относительного изменения мас-

сы адсорбента $\Delta m/m$ от времени адсорбции. Измерения проводились до прекращения роста массы адсорбента с адсорбированным веществом.

Вторая серия экспериментов проводилась на тех же адсорбентах, однако образцы были предварительно регенерированы на стенде в ампулах при температуре 350°C и давлении 10^{-2} мм рт.ст. в течение 2 ч, что обеспечивало полное удаление влаги из адсорбентов. Затем вакуумированные ампулы с адсорбентами взвешивались, определялась масса регенерированного адсорбента, и ампулы устанавливались на стенд. Вся система откачивалась форвакуумным насосом, и проводилось насыщение адсорбентов парами йодистого метила, парциальное давление которого задавалось температурой воды в термостате. Давление паров йодистого метила в течение эксперимента поддерживалось постоянным. Периодическое взвешивание образцов проводилось до прекращения изменения массы. Изменялась зависимость $\Delta m/m$ от времени адсорбции для всех адсорбентов. Для некоторых из них построены изотермы адсорбции йодистого метила при комнатной температуре, т.е. зависимости величины адсорбции от давления паров йодистого метила над адсорбентом.

В связи с тем, что при замене адсорбента в адсорбере наблюдается один и тот же объем засыпки, в табл. 1 приведены данные о насыпной плотности исследованных адсорбентов.

Таблица 1

Насыпная плотность исследованных адсорбентов

Адсорбент	СКТ-3	СКТ-4	NaX(k)	Акдан (др.)	Акдан (пл.)	АУВМ
Насыпная плотность г/см^3	0,42	0,50	0,73	0,68	0,66	0,38*

*Для активированного углеродного волокнистого материала «Днепр» плотность засыпки определялась, как плотность намотки углеродной ткани на цилиндрическую поверхность, погрешность определения плотности намотки составляет $\approx 10\%$, в зависимости от натяжения ткани при намотке.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты первой серии экспериментов изображены в виде графиков на рис.2.

Для всех исследованных адсорбентов, предварительно насыщенных атмосферной влагой, полное насыщение парами йодистого метила происходит примерно за 40 ч. Наибольшей емкостью по CH_3I при комнатной температуре и давлении 325 мм рт.ст. обладает АУВМ «Днепр» (0,135 г/г), а наименьшей – цеолит NaX (0,012 г/г). Следует отметить существенное отличие в адсорбционной емкости АУВМ от других адсорбентов. Даже лучший из торфяных углей СКТ-4 имеет емкость по йодистому метилу в условиях данного эксперимента в 3,5 раза меньше, чем углеродная ткань. Это, по нашему мнению, вызвано существенным отличием пористых структур углеродной ткани и активных углей типа СКТ. АУВМ имеют более узкое распределение пор по размерам, чем активные угли, причем для АУВМ это распределение смещено в сторону меньших размеров пор [3]. Кроме этого удельная поверхность

углеродных тканей, определяемая методом БЭТ, составляет примерно 1800...2000 $\text{м}^2/\text{г}$, в то время как для активных углей эта величина составляет несколько сот квадратных метров на грамм [5].

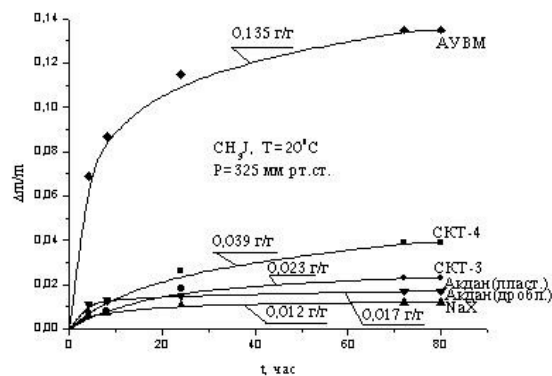


Рис.2. Графики зависимости относительного изменения массы различных адсорбентов, насыщенных парами воды, от времени при температуре 20°C, атмосферном давлении воздуха и парциальном давлении йодистого метила 325 мм рт. ст

Результаты второй серии экспериментов изображены в виде зависимости $\Delta m/m$ от t на рис.3 и в виде изотерм адсорбции при комнатной температуре на рис.4.

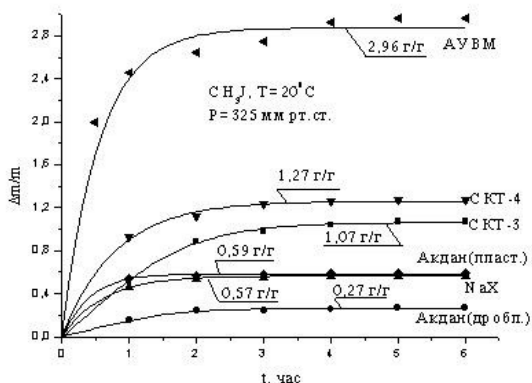


Рис.3. Графики зависимости относительного изменения массы различных адсорбентов, отрегенированных при температуре 350°C и давлении 1 Па в течение 2 ч, от времени при температуре 20°C и давлении паров йодистого метила 325 мм рт. ст.

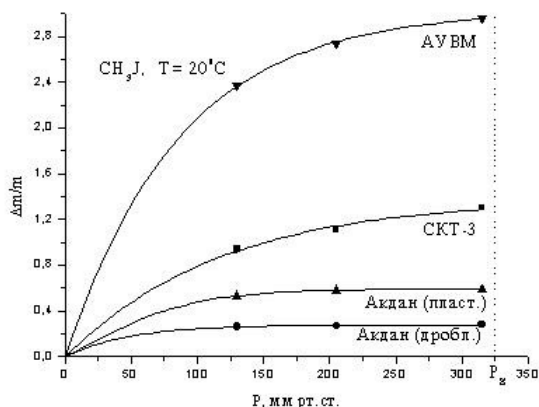


Рис.4. Изотермы адсорбции йодистого метила некоторыми адсорбентами при температуре 20°C

Для всех адсорбентов, из которых в результате регенерации полностью удалена влага, насыщение парами йодистого метила происходит примерно за 2 ч. Наибольшей емкостью по йодистому метилу, среди полностью обезвоженных адсорбентов, обладает АУВМ «Днепр» – 2,96 г/г, а наименьшей – «Акдан» (дробленая модификация) – 0,27 г/г. Необходимо также отметить, что адсорбция йодистого метила происходит довольно быстро, что приводит к существенному выделению теплоты адсорбции в адсорбенте. Это в начальный период адсорбции вызывает значительное повышение температуры (до 50...60°C) ампулы с адсорбентом. Охлаждение адсорбента до комнатной температуры осуществляется вследствие естественного теплообмена, примерно, за 1 ч. Анализируя зависимости $\Delta m/m$ от t , изображенные на рис.2 и 3, можно сделать вывод, что соотношение между адсорбционными емкостями по йодистому метилу обезвоженных углеродных адсорбентов и полностью насыщенных атмосферной вла-

гой сохраняются. Исследованные углеродные адсорбенты по адсорбционной емкости, в условиях проведения экспериментов, располагаются в следующем порядке: АУВМ, СКТ-4, СКТ-3, «Акдан» (пластинчатая модификация) и «Акдан» (дробленая модификация). Причем насыщение адсорбентов атмосферной влагой уменьшает адсорбционную емкость углеродных адсорбентов по йодистый метилу, примерно, в 20...30 раз.

Изотермы адсорбции йодистого метила (см. рис.4), имеют несколько различную форму. Если изотерма адсорбции для активных антрацитов «Акдан» уже при давлении 200 мм рт.ст. выходит на насыщение, то изотерма адсорбции для СКТ-3 и АУВМ продолжает непрерывный рост вплоть до давлений, равных давлению насыщенных паров йодистого метила $P/P_s=1$. Во всем интервале исследованных давлений наблюдается существенное преимущество адсорбционной емкости АУВМ над другими адсорбентами.

Характер хода изотерм адсорбции йодистого метила для разных адсорбентов не исключает возможность пересечения этих кривых в области малых заполнений адсорбента. Тем самым адсорбционная емкость антрацитов типа «Акдан» может оказаться в этой области больше, чем для углей СКТ. Косвенные данные относительно хода насыщения адсорбентов йодистым метилом (см. рис.2) показывают, что, в области малых уровней заполнения (начальный участок кривых), например, антрациты «Акдан» могут оказаться более емкими по CH_3J , чем угли СКТ. К сожалению, экспериментальные возможности в этой работе были ограничены достаточно большими значениями заполнений адсорбционного пространства адсорбентов (см. рис.4). Дело в том, что экспериментальная точка, соответствующая самым низким значениям давления паров йодистого метила (140 мм рт. ст.), отвечает температуре испаряющегося CH_3J в ампуле с этим веществом в 0°C. Получить более низкую температуру в данном варианте установки довольно сложно. Поэтому изотермы адсорбции на рис.4 были просто произвольно проэкстраполированы в начало координат.

Данные по адсорбции йодистого метила, по-видимому, более важны, чем данные по адсорбции йода. Это вызвано существенным отличием давления насыщенных паров этих веществ при комнатной температуре. Давление насыщенных паров йода при 20°C равно 0,17 мм рт.ст., а йодистого метила – 325 мм рт.ст. В результате несложных вычислений можно получить величину максимально возможного количества йода в воздухе: для молекулярного йода – $2,7 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, а для йодистого метила эта величина составляет 2,4 кг/м³. Таким образом, есть максимально возможные концентрации йода в воздухе для молекулярного йода и для йодистого метила, отличающиеся примерно в 900 раз.

Следует еще обратить внимание на то, что различные адсорбенты имеют разную плотность засыпки, т.е. при одном и том же весе разные адсорбенты имеют различный объем. В этой связи имеет смысл привести результаты исследований в виде таблицы

отражающей разную плотность адсорбентов (см. табл. 2).

Таблица 2

Адсорбционная емкость (г/см³) некоторых адсорбентов по парам йодистого метила при температуре 20°C и давлении 325 мм рт. ст.

Адсорбент Эксперим.	АУВМ	СКТ-4	СКТ-3	Акдан (пл)	Акдан (др)	NaX (к)
Адсорбент насыщенный влагой	0,051	0,020	0,010	0,011	0,011	0,09
Адсорбент обезвожен	1,12	0,64	0,45	0,39	0,18	0,42

ВЫВОДЫ

1. Основное значение представленных результатов – это сравнение адсорбционных возможностей по йодистому метилу некоторых распространенных адсорбентов, перспективных для использования в системах вентиляции и спецгазоочистки АЭС. В этой связи из приведенных данных видно, что имеющиеся у авторов модификации активного антрацита «Акдан», производства Харьковского коксового завода, несколько уступают в адсорбционной емкости по йодистому метилу при больших заполнениях российским активированным промышленным углям типа СКТ-4 и СКТ-3. Значительно большей емкостью обладает углеродный волокнистый материал «Днепр». Нельзя не отметить, что этот материал имеет и очень хорошие технологические параметры – практически не крошится и не истирается, технологичен при создании адсорбционных пакетов, например, путем намотки углеродной ткани из этого материала на каркас. Безусловно, АУВМ «Днепр» заслуживает дальнейшего тщательного изучения, в том числе и по аэродинамическим характеристикам адсорбционного слоя.

2. Вместе с тем надо отметить, что в течение основного времени использования адсорбента в адсорбере он работает в области малых парциальных давлений йодистого метила и, соответственно, в области малых заполнений адсорбционного пространства, далеких от максимального заполнения пористой структуры. Не исключена возможность, что при таких заполнениях соотношение адсорбционных емкостей различных адсорбентов может измениться.

3. Очень важную роль в процессе поглощения йодистого метила адсорбентами играет факт присутствия в воздухе паров воды. Блокируя адсорбционные центры, молекулы воды существенно снижают адсорбционную емкость адсорбента.

АДСОРБЦИЯ ПАР ЙОДИСТОГО МЕТИЛА ДЕЯКИМИ АДСОРБЕНТАМИ

В.Г. Колобродов, Л.В. Карнацевич, П.А. Березняк

У роботі вивчена адсорбція йодистого метила (CH₃I) активними адсорбентами, перспективними для використання в системах очищення повітря на АЕС. Йодистий метил є похідним елементарного радіоактивного йоду. Він утворюється і накопичується в повітрі приміщень АЕС. Описано дослідження адсорбції пар йодистого метила адсорбентами при кімнатній температурі і тиску пар CH₃I - 325 мм рт. ст. Вивчені промислові гранульовані вугілля типу СКТ-3 і СКТ-4 російського виробництва, активні антрацити типу «Акдан», виробництва АТЗТ «Харківський коксовий завод», волокнисті вуглецеві матеріали (вуглецева тканина) типу АУВМ «Дніпро», виробництва Броварського заводу порошкової металургії, цеоліт NaX. Досліджено вплив наявності пар води в повітрі на адсорбцію йодистого метила. Проведено порівняння адсорбційних властивостей по CH₃I вугілля СКТ-3, застосовуваного зараз в адсорбційних фільтрах АЕС, з новими вуглецевими адсорбентами. Встановлено, що найбільш високими значеннями адсорбційної ємності по йодистому метилу володіє матеріал АУВМ. Вироблено рекомендації з можливої заміни адсорбенту у фільтрах систем вентиляції і спецгазоочистки АЕС з погляду адсорбції CH₃I.

ADSORPTION OF IODINE METHYL VAPOUR ON SOME ADSORBTENTS

V.G. Kolobrodov, L.V. Karnatsevich, P.A. Beresnyak

In work is investigated adsorption of iodine methyl (CH₃I) with help of active adsorbents, perspective for use in systems of clearing of air on NPP. Iodine methyl is derivative of elementary radioactive iodine. It is formed and collects in air of rooms of NPP. The researches of adsorption of vapours of iodine methyl are described on adsorbents at a room temperature and pressure of vapours CH₃I - 325 mm Hg. The granulate industrial carbons such as SKT-3 and SKT-4 of the Russian manufacture, the active antracizites such as "Akdan" of manufactures of Ltd. "Kharkov

4. Из приведенных в табл. 2 результатов видно, что в системах вентиляции АЭС, работающих в условиях прокачки влажного воздуха, возможна полная замена активного угля СКТ-3 адсорбентами АУВМ, СКТ-4, «Акдан» (пластинчатая модификация), «Акдан» (дробленая модификация) и частичная замена – цеолитом NaX(к). В системах СГО возможна замена активного угля СКТ-3: полная – адсорбентами АУВМ и СКТ-4; частичная – NaX(к) и «Акдан» (пластинчатая модификация). Использование активного антрацита «Акдан» (дробленая модификация) для систем СГО нецелесообразно.

Авторы выражают благодарность начальнику лаборатории вентиляции Запорожской АЭС С.О.Лысцову за предоставленные данные и полезные обсуждения материала статьи.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.В.Г. Колобродов, А.А. Саньков, Л.В. Карнацевич, П.А. Березняк, Э.И. Винокуров. Адсорбция паров йода некоторыми адсорбентами // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2003. В печати.
- 2.В.А. Казаков и др. Экспериментальные исследования выхода радиоактивного йода в технологические помещения АЭС при истечении теплоносителя первого контура // *Радиационная безопасность и защита АЭС*. М.: «Энергоатомиздат», 1983, вып. 8, 49 с.
- 3.Т.К. Григорова, Л.В. Карнацевич, В.Г. Колобродов, Л.В. Левикова, В.П. Сергеев, В.Ф. Литвинов, П.П. Кондратюк. Адсорбционные характеристики активированных углеродных волокнистых материалов типа АУВМ «Днепр» // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-физические исследования (Теория и эксперимент)*, 1991, вып. 1(19), с.9-14.
- 4.М.Е. Дриц. *Свойства элементов*. Справочник: М.: «Металлургия», 1985, с.672.
- 5.Е.Н. Серпионова. *Промышленная адсорбция газов и паров*. М.: «Высшая школа», 1969, 414 с.

coke plant", the fibrous carbon materials (carbon fabric) such as AUVM "Dnieper" of manufacture Browar factory of powder metallurgy, zeolite NaX are investigated. The influence of presence of water vapours in air is investigated at adsorption of iodine methyl. The comparison of adsorption properties on CH_3I of carbon SKT-3, used now in adsorption filters NPP, with new carbon adsorbents is carried out. It is established, that the highest values of adsorption capacity on iodine methyl has the material AUVM. The recommendations for probable replacement of adsorbent in filters of systems of ventilation and special clearing of NPP from the point of view adsorption CH_3I are produced.