

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ЙОДА НЕКОТОРЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

*В.Г. Колобродов, А.А. Саньков, Л.В. Карнацевич, П.А. Березняк, Э.И. Винокуров
Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий
ННЦ «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина*

Изучались возможности замены активных углей в адсорберах систем очистки воздуха на АЭС, предназначенных, в частности, для поглощения радиоактивного газообразного йода. Описаны исследования адсорбции паров элементарного йода углеродными адсорбентами при комнатной температуре и давлении паров йода 0,17 мм рт.ст. Изучены промышленные гранулированные угли типа СКТ-3 и СКТ-4 российского производства и активные антрациты типа «Акдан», производства АОЗТ «Харьковский коксовый завод». Исследовано влияние наличия паров воды в воздухе на адсорбцию йода. Проведено сравнение адсорбционных свойств по йоду угля СКТ-3, применяемого сейчас в адсорбционных фильтрах АЭС, с новыми углеродными адсорбентами.

ВВЕДЕНИЕ

При эксплуатации атомных электростанций неизбежны утечки радиоактивных продуктов деления из тепловыделяющих элементов в первый контур реактора, а из него в рабочие помещения АЭС. Основными газовыми радиоактивными компонентами в воздухе на АЭС являются изотопы ксенона и криптона, а также пары радиоактивного йода. Особую опасность представляет собой изотоп J^{131} (период полураспада 8,5 сут.) в силу его способности накапливаться в организме человека. В частности, допустимая норма объемной активности йода в воздухе помещений АЭС с постоянным пребыванием персонала составляет $2 \cdot 10^{-12}$ Ки/л, а при выбросе воздуха в атмосферу на 1 работающий блок АЭС – $2 \cdot 10^{-4}$ Ки/сут. Для локализации ИРГ, аэрозолей и йода, т.е. предотвращения их бесконтрольного распространения по помещениям контролируемой зоны, предусмотрены системы спецгазоочистки и вентиляции помещений контролируемой зоны АЭС, в состав которых входят, в частности, адсорберы угольные (йодные фильтры). При этом главное предназначение фильтров систем вентиляции типа АУ-1500 – поглощение элементарного молекулярного йода и его органических соединений, из которых основным является йодистый метил CH_3J . Фильтры системы спецгазоочистки рассчитаны также на значительное поглощение ксенона и криптона. Сейчас в штатных угольных фильтрах применяются активные угли СКТ-3 или СКТ-3И. Это торфяные угли рекуперационного типа, которые производятся АООТ «ЭХМЗ», в г. Электросталь Московской области (см. справочник [1]).

Выбор угля СКТ-3 для систем вентиляции и спецгазоочистки АЭС в свое время был обусловлен, по-видимому, его наибольшей среди активных углей адсорбционной емкостью по основному радиоактивному газообразному продукту деления – ксенону [2]. В настоящее время для всех атомных электростанций бывшего СССР и, в частности, Украины,

встает вопрос о реконструкции систем спецгазоочистки и вентиляции. Это вызвано несколькими причинами: снижением коэффициентов очистки фильтров вследствие накопления в них адсорбированных компонент; постепенным нарастанием аэродинамического сопротивления и выходом из строя фильтров АУ-1500 из-за износа адсорбента и накопления внутри фильтров пылевой фракции (см. [3]); ужесточением для АЭС норм допустимого выхода радионуклидов в атмосферу. При реконструкции систем очистки воздуха неизбежно возникает вопрос о замене адсорбента в адсорберах. В настоящее время разработаны и производятся новые угольные сорбенты. В частности, в Украине в Харькове на АОЗТ «Харьковский коксовый завод» впервые в стране налажен выпуск активного антрацита «Акдан» на основе каменноугольного сырья Донецкого бассейна [4]. Для решения вопроса о замене адсорбента необходимо сопоставить уголь СКТ-3 с другими адсорбентами по различным параметрам (адсорбционным и прочностным свойствам, аэродинамическим характеристикам слоя). Адсорбционные характеристики желательнее знать по нескольким основным летучим и газообразным продуктам деления: элементарному йоду, метилйодиду, ксенону и криптону.

Программа таких исследований намечена и проводится в лаборатории молекулярной физики и техники низких температур Института физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ. Настоящая статья является первой в этой программе. Она посвящена изучению адсорбционной емкости ряда угольных адсорбентов по элементарному йоду в статическом режиме адсорбции.

ПРИБОРЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основной задачей работы являлось сравнительное определение адсорбционной емкости исследованных адсорбентов по элементарному йоду (активности по йоду), которая представляет собой ко-

личество йода, поглощенное адсорбентом в расчете на его единицу массы при фиксированных температуре и давлении. Прежде всего, отметим, что по физико-химическим свойствам изотопы йода (как стабильные, так и радиоактивные) практически не отличаются друг от друга. Поэтому результаты исследований адсорбции обычного стабильного изотопа J^{127} могут быть перенесены на радиоактивный J^{131} . В работе использовался стабильный йод, обладающий следующими физическими параметрами: атомный вес 127; температура кипения при давлении 760 мм. рт. ст. $184,4^{\circ}\text{C}$; температура плавления $113,5^{\circ}\text{C}$; критическое давление 114 атм; критическая температура 546°C . Поскольку существенное влияние на величину адсорбционной емкости по йоду оказывает присутствие в воздухе других адсорбируемых веществ и прежде всего паров воды, для измерений были созданы два экспериментальных стенда.

Первый стенд был предназначен для измерения поглощения паров йода в присутствии атмосферного воздуха и паров воды, содержащихся в нем. Он состоял из двух одинаковых эксикаторов, схема одного из которых изображена на рис. 1.

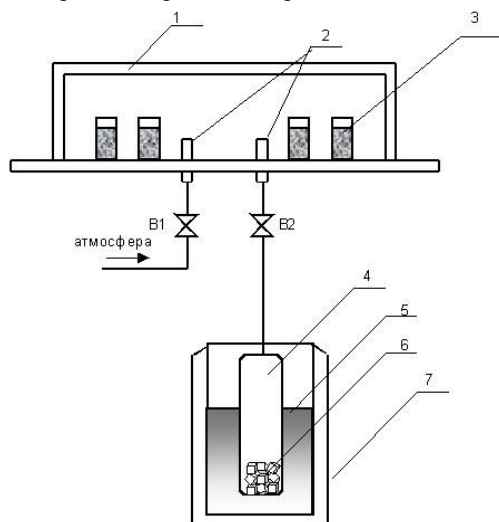


Рис. 1. Схема эксикатора для измерения поглощения адсорбентами паров йода в присутствии паров воды: 1 – эксикатор; 2 – подводные трубки; 3 – бюксы с адсорбентом; 4 – стеклянная ампула; 5 – вода; 6 – кристаллический йод; 7 – сосуд Дьюара; В1 и В2 – вентили

В первый эксикатор вводились трубки из окружающей атмосферы и от ампулы с кристаллическим йодом. Эти подводные трубки могли перекрываться вентилями В1 и В2. Ампула с кристаллическим йодом помещалась в термостат с водой, температура которой поддерживалась постоянной в течение всего эксперимента. Зависимость упругости паров йода от температуры [5] представлена на рис. 2.

Устанавливая определенную температуру ампулы с йодом, мы, тем самым, задавали величину парциального давления паров йода над адсорбентом в эксикаторе. Образцы всех исследуемых адсорбентов массой $\sim 10^{-3}$ кг засыпались в бюксы, взвешивались и помещались в эксикатор. Затем устанавливалась температура ампулы с йодом, соответствующая вы-

бранному парциальному давлению йода и открывались вентили В1 и В2.

В течение эксперимента периодически проводилось взвешивание образцов, измерялась температура и влажность воздуха в помещении. Эксперимент заканчивался после прекращения увеличения веса образцов.

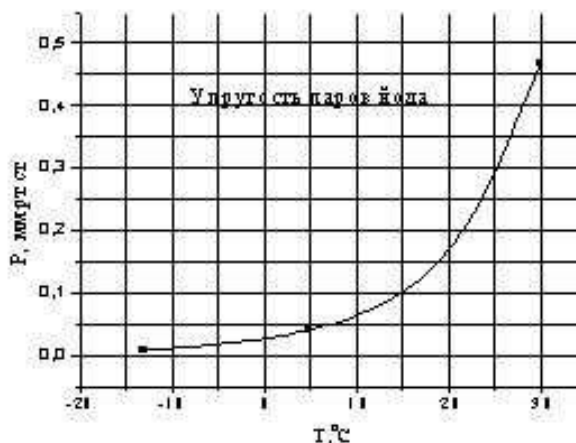


Рис. 2. Зависимость упругости паров йода от температуры

В связи с тем, что длительность эксперимента была довольно значительной (несколько сот часов), во время эксперимента могло происходить заметное изменение влажности атмосферного воздуха в помещении. Для учета изменения веса адсорбента, связанного с изменением парциального давления паров воды в воздухе, использовался второй эксикатор стенда. В него помещались бюксы с такими же адсорбентами, как и в первом эксикаторе. Однако в этот эксикатор подводился только воздух из помещения, а пары йода не подводились. Одновременно с взвешиваниями образцов из первого эксикатора, проводились взвешивания образцов из второго.

По результатам измерений определялось относительное изменение массы адсорбентов:

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{m_t - m_0}{m_0},$$

где m_t – масса адсорбента в момент измерения; m_0 – масса адсорбента перед началом эксперимента. Затем строились зависимости $\frac{\Delta m}{m_0}(t)$ для различных адсорбентов при одинаковых парциальных давлениях паров воды и йода. По результатам измерений в первом эксикаторе вычислялись величины $\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{J_2 + H_2O}$ при адсорбции паров йода и воды, а по измерениям во втором эксикаторе – $\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{H_2O}$ при адсорбции только паров воды.

Адсорбционная емкость по йоду, как функция времени, определялась, как разность графиков

$$\frac{\Delta m}{m_0}_{J_2+H_2O}(t) \text{ и } \frac{\Delta m}{m_0}_{H_2O}(t), \text{ т.е. } \left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{J_2} = \left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{J_2+H_2O} - \left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{H_2O}.$$

Исследования были проведены на активных промышленных углях СКТ-3 и СКТ-4; активном антраците «Акдан» (дробленая модификация) и активном антраците «Акдан» (пластинчатая модификация); на синтетическом цеолите NaX (производитель НИОХИМ в Харькове).

Были проведены две серии экспериментов. Первая проводилась на адсорбентах, заранее насыщенных влагой в процессе длительного хранения (0,5... 1 год) на открытом воздухе; вторая – на тех же адсорбентах, но они подвергались предварительной регенерации при температуре 350°C и давлении 10⁻² мм рт. ст. в течение 2 ч, что обеспечивало полное удаление влаги. Затем образцы охлаждались до комнатной температуры, выдерживались на воздухе в течение 24 ч и дальнейшие операции проводились по описанной выше методике.

Второй стенд для исследования адсорбционной емкости адсорбентов по парам йода изображен на рис.3. Он предназначен для измерения поглощения паров йода в вакууме.

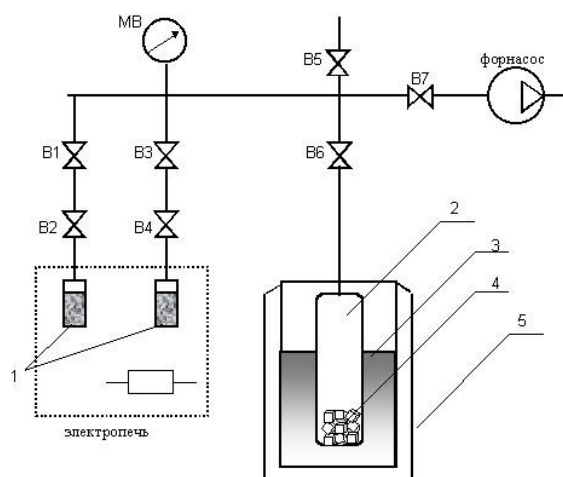


Рис.3. Схема стенда для измерения поглощения паров йода адсорбентами в вакууме: 1 – ампулы с адсорбентами; 2 – стеклянная ампула с йодом; 3 – вода; 4 – кристаллический йод; 5 – термостат; МВ – мановакууметр; В1, В3, В5, В6, В7 – вентиля; В2, В4 – зажимы

Стенд состоит из ампулы с кристаллическим йодом, помещенной в термостат с водой; двух стеклянных ампул, заполненных исследуемым адсорбентом; электропечи; мановакууметра; форвакуумного насоса; вентиля. Ампулы с исследуемыми адсорбентами могут отсоединяться от стенда вместе с зажимами В2 и В4. Изменяя температуру воды в термостате от 0°C до 25°C, мы можем задавать упругость паров йода от 0,025 до 0,3 мм рт. ст. Электропечь предназначена для нагрева ампул в процессе регенерации адсорбента и обеспечивает регенерацию адсорбента при температурах в интервале 25...

380°C. Форвакуумный насос предназначен для откачки десорбируемых газов в процессе регенерации адсорбента и для откачки воздуха со стенда перед проведением измерений адсорбции паров йода.

Серия экспериментов на втором стенде проводилась следующим образом. Исследуемые адсорбенты засыпались в стеклянные ампулы, которые помещались в электропечь, и проводилась регенерация адсорбента под форвакуумной откачкой при температуре 350°C в течение 2 ч. Это обеспечивало полное удаление паров воды. Затем вакуумированные ампулы с зажимами взвешивались, определялась масса отрегенированного адсорбента, ампулы устанавливались на стенд, подводящие трубки откачивались форвакуумным насосом и, при закрытых вентилях В5 и В7, но открытых В1, В2, В3, В4 и В6, проводилось насыщение адсорбентов парами йода, парциальное давление которого задавалось температурой ампулы с йодом. При этом проводилось периодическое взвешивание вакуумированных ампул. Оно осуществлялось на весах ВЛА-200 с точностью 10⁻⁷ кг. По результатам измерений построены графики зависимости относительного увеличения массы адсорбента $\frac{\Delta m}{m}$ от времени t .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты первой серии экспериментов на первом стенде, т.е. при адсорбции йода на насыщенных влагой адсорбентах, приведены на рис.4 в виде графиков зависимостей относительного изменения массы адсорбентов от времени.

Видно, что для всех исследованных адсорбентов после выхода кривых на насыщение изменение массы адсорбента (кривые «H₂O» и «H₂O+J₂») коррелирует с изменением парциального давления паров воды в воздухе. Для цеолита эта зависимость менее выражена, так как емкость цеолитов по воде слабо зависит от влажности воздуха. Кривые «J₂», построенные как разность графиков «H₂O+J₂» и «H₂O», через 70...150 ч для всех адсорбентов выходят на насыщение. Максимальной емкостью по йоду, при температуре 20°C и парциальном давлении насыщенных паров йода 0,17 мм рт. ст., обладает активный уголь СКТ-4 (4,2 мг/г), а минимальной – цеолит NaX (0,8 мг/г). Активные угли СКТ-3 и «Акдан» (пластинчатая модификация) имеют близкие адсорбционные емкости: 2,3 и 2,1 мг/г. Значительное время установления равновесия в данных экспериментах обусловлено, по нашему мнению, низким значением коэффициента диффузии молекулярного йода в воздухе.

Нужно отметить, что при работе адсорбентов в динамическом режиме адсорбции этот коэффициент диффузии (внешняя диффузия) не должен влиять на скорость протекания процессов, так как пары йода поступают с потоком воздуха, продуваемого через адсорбер. В этом случае время насыщения адсорбента зависит от скорости потока очищаемого воздуха,

энергии взаимодействия молекул в системе адсор-

бент – адсорбат и скорости диффузии молекул йода в поры.

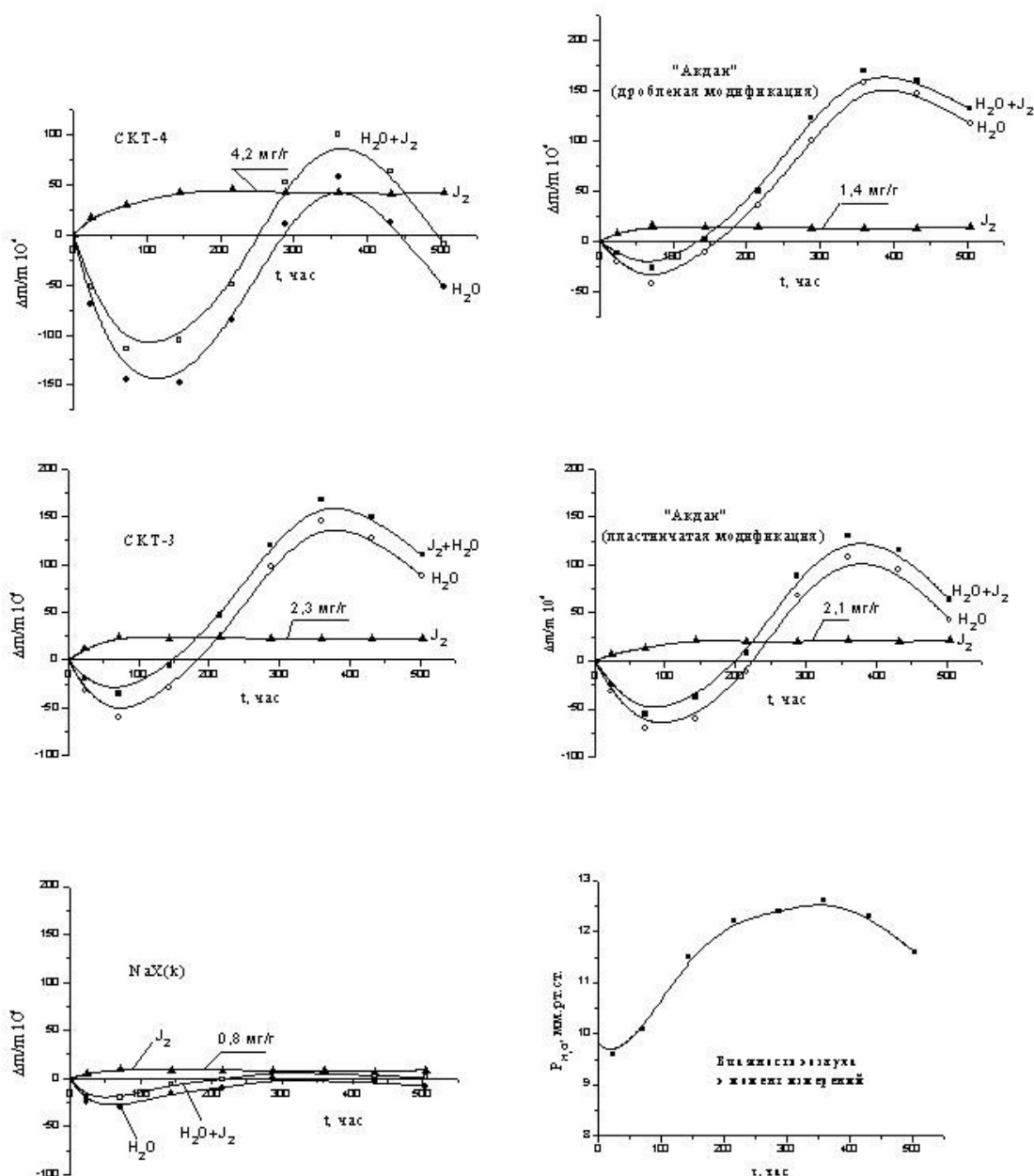


Рис. 4. Графики зависимости относительного изменения массы адсорбентов, насыщенных парами воды, от времени при температуре 20°С, атмосферном давлении воздуха и парциальном давлении йода 0,17 мм рт. ст. Парциальное давление паров воды в воздухе в каждый момент измерения представлено на последнем графике. Кривая «H₂O+J₂» – адсорбция паров йода в присутствии паров воды, кривая «H₂O» – адсорбция паров воды, кривая «J₂» – разность графиков «H₂O+J₂» и «H₂O»

Результаты второй серии экспериментов на первом стенде для полностью обезвоженных адсорбентов представлены в виде графиков зависимости относительного изменения массы отрегенированных адсорбентов от времени (рис.5).

В этих экспериментах происходила одновременная адсорбция паров воды и йода. На всех графиках «H₂O+J₂» и «H₂O» наблюдается увеличение относительной массы адсорбента. Кривая «J₂», полученная как разность графиков «H₂O+J₂» и «H₂O», для углеродных адсорбентов примерно через 100 ч выходит на насыщение, и в дальнейшем наблюдаются незна-

чительные изменения $\frac{\Delta m}{m}$, связанные с изменением влажности воздуха. Для цеолита NaX кривая «J₂» находится в отрицательной области. Это, по нашему мнению, вызвано тем, что при одновременной адсорбции молекул воды и йода происходит блокировка входов в поры, обусловленная высокими и близкими по величине значениями теплот адсорбции паров воды и йода на цеолите, равными, соответственно, 23...17 и 29...18 ккал/моль [6]. По видимому, таким способом нельзя определить истинную адсорбционную емкость цеолитов по йоду. При таких

условиях экспериментов максимальной емкостью по парам йода обладает уголь «Акдан» (пластинчатая

модификация) (2,9 мг/г), а наименьшей – СКТ-3 (0,7 мг/г).

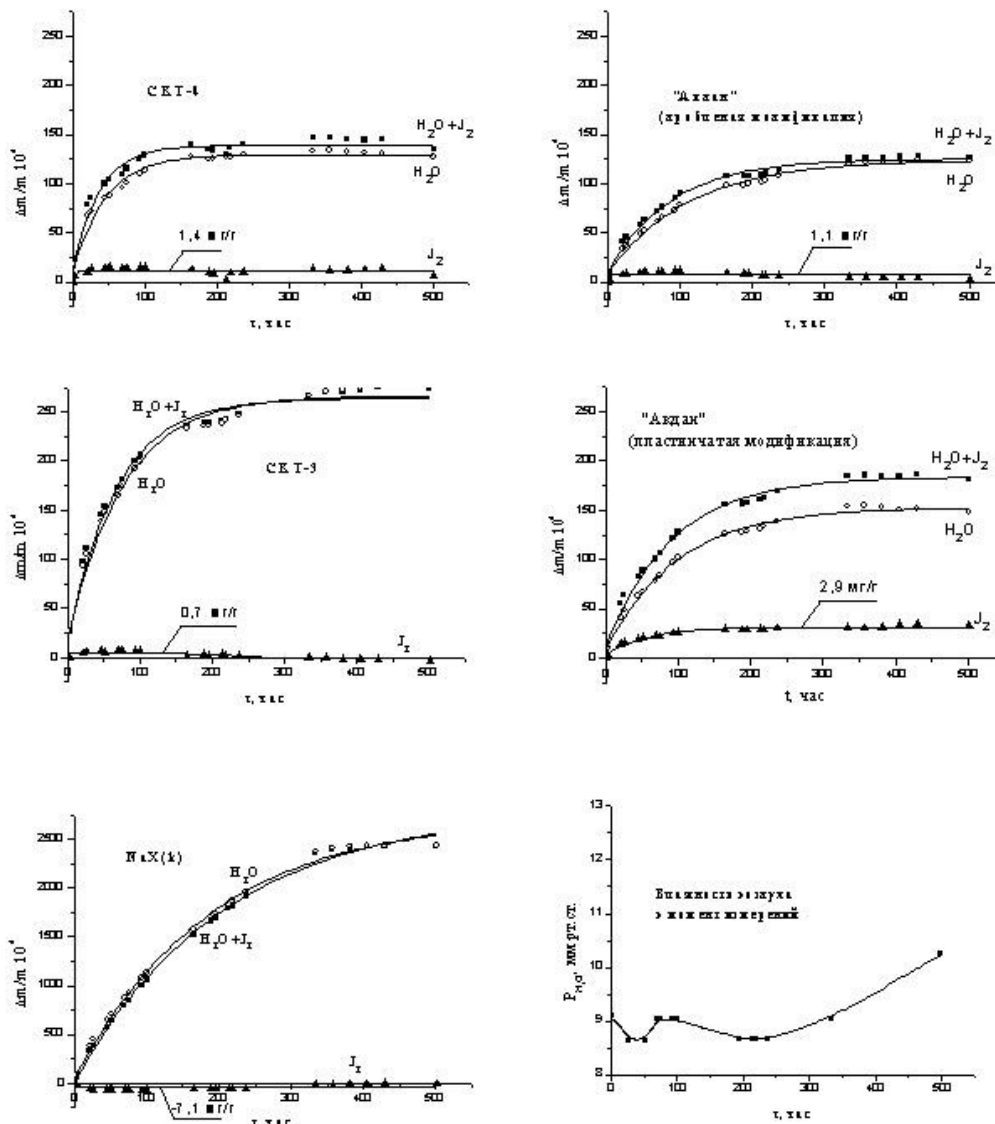


Рис.5. Графики зависимости относительного изменения массы адсорбентов, отрегенированных при температуре 450°C и давлении 10⁻² мм рт. ст. в течение 2 ч, от времени при температуре 20°C, атмосферном давлении воздуха и парциальном давлении йода 0,17 мм рт. ст. Парциальное давление паров воды в воздухе в момент измерения изображено на последнем графике. Кривая «H₂O+J₂» – адсорбция паров йода и воды, кривая «H₂O» – адсорбция паров воды, кривая «J₂» – разность графиков «H₂O+J₂» и «H₂O»

На рис.6 представлены графики зависимости относительного изменения массы адсорбентов от времени при адсорбции паров йода в вакууме. Видно, что для всех углеродных адсорбентов эти зависимости выходят на насыщение через 200...300 ч, а для цеолита NaX рост $\frac{\Delta m}{m}$ продолжается в течение всего времени эксперимента (500 ч).

Максимальной емкостью по парам йода при P = 0,17 мм. рт. ст. и температуре 20°C обладает цеолит NaX (17,5 мг/г), а минимальной – Акдан (дробная модификация) (4,5 мг/г). При этом следует отметить, что для цеолита NaX кривая $\frac{\Delta m}{m}$ от t еще не вышла на насыщение и поэтому истинная адсорбционная емкость имеет несколько большее значение.

Среди углеродных адсорбентов наибольшую адсорбционную емкость по парам йода, при указанных условиях эксперимента, имеет уголь СКТ-3 (7,4 мг/г).

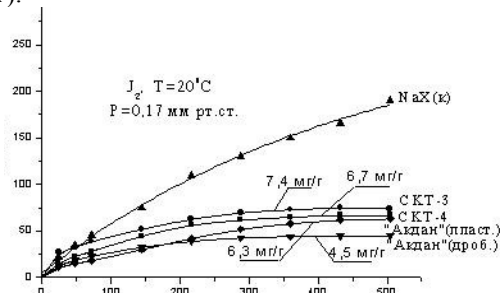


Рис.6. График зависимости относительного изменения массы адсорбентов от времени при адсорбции паров йода в вакууме.

ции паров йода в вакууме при температуре 20°C и давлении паров йода 0,17 мм рт. ст.

В этих экспериментах адсорбция паров йода происходила при отсутствии примесей других молекул в воздухе, и поэтому значения емкости адсорбента по йоду выше, чем в первой и второй сериях опытов. Для практического применения наиболее важными являются результаты первой серии экспериментов, в которых адсорбция паров йода происходит на адсорбентах полностью насыщенных атмосферной влагой. Насыщение адсорбентов в адсорберах атмосферной влагой происходит уже при транспортировке адсорберов к месту эксплуатации. Полное насыщение влагой углеродных адсорбентов происходит через несколько сот часов (см. графики «H₂O» на рис.5).

Исходя из результатов экспериментов по адсорбции паров йода адсорбентами, насыщенными водой, можно сделать вывод, что, с точки зрения адсорбционных свойств, при реконструкции или восстановлении адсорберов типа АУ-1500 систем вентиляции на АЭС может быть произведена полная замена активного угля СКТ-3 на активный уголь СКТ-4 или частичная – на активный антрацит «Акдан» (пластинчатая модификация). Для систем спецгазоочистки важнее результаты, полученные для адсорбции йода без паров воды. Это вызвано тем, что в адсорбер системы спецгазоочистки поступает сухой вентилируемый воздух, а имевшаяся в нем влага поглощается цеолитными фильтрами, стоящими на входе в адсорбер. Следует отметить, что для окончательного решения вопроса о полной или частичной замене активного угля СКТ-3 в адсорберах АЭС на другие адсорбенты, надо сопоставить их адсорбционные емкости по другим радиоактивным продуктам деления,

наличие которых возможно в вентилируемой среде. В основном, это газовые продукты деления ксенон и криптон, определяющие радиационную обстановку.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.А. Колышкин, К.К. Михайлова. *Активные угли*. Справочник. Л.: «Химия», 1972, с.57.
2. Ю.В. Четкин, Е.К. Якшин, В.М. Ещеркин. *Очистка радиоактивных газообразных отходов АЭС*. М.: «Энергоатомиздат», 1986, с.149.
3. Л.И. Федорова, П.Я. Полтинин, Л.В. Карнацевич, М.А. Хажмурадов, С.О. Лысцов, В.В. Тесленко, В.И. Жуковин, В.А. Левицкий. Исследование роста аэродинамического сопротивления фильтров типа АУ-1500 систем вентиляции АЭС // *Атомная энергия*. 2000, т.88, вып.1, с.74–76.
4. П.А. Березняк, Л.В. Карнацевич, В.Г. Колобродов, Т.К. Григорова, Э.И. Винокуров, А.А. Саньков, В.Б. Кулько, В.М. Кравчук, Ф.С. Щелкунов, Л.С. Фролова. Адсорбционные свойства активного антрацита «Акдан» производства АОЗТ «Харьковский коксовый завод» // *Сборник докладов V Международной конференции «Вакуумные технологии и оборудование»*, Харьковская научная ассамблея, ICVTE-5. 2002, с.26–28.
5. М.Е. Дриц. *Свойства элементов*: Справочник. М.: «Металлургия», 1985, с.672.
6. Д. Брек. *Цеолитовые молекулярные сита*. М.: «Мир», с.781.

АДСОРБЦИЯ ПАР ЙОДУ ДЕЯКИМИ АДСОРБЕНТАМИ

В.Г. Колобродов, А.А. Саньков, Л.В. Карнацевич, П.А. Березняк, Е.И. Винокуров

Вивчалися можливості заміни активного вугілля в адсорберах систем очищення повітря на АЕС, призначених, зокрема, для поглинання радіоактивного газоподібного йоду. Описано дослідження адсорбції парів елементарного йоду вуглецевими адсорбентами при кімнатній температурі і тиску парів йоду 0,17 мм рт.ст. Вивчено промислові гранульовані вугілля типу СКТ-3 і СКТ-4 російського виробництва й активні антрацити типу «Акдан», виробництва АТЗТ «Харківський коксовий завод». Досліджено вплив наявності парів води в повітрі на адсорбцію йоду. Проведено порівняння адсорбційних властивостей по йоду вугілля СКТ-3, застосовуваного зараз в адсорбційних фільтрах АЕС, з новими вуглецевими адсорбентами.

ADSORPTION OF IODINE VAPOUR ON SOME ADSORBENTS

V.G. Kolobrodov, A.A. San'kov, L.V. Karnatsevich, P.A. Beresnyak, E.I. Vinokurov

The work is connected to study of an opportunity of replacement of active carbons in adsorbers of systems of air clearing on NPP, intended, in particular, for absorption radioactive gaseous iodine. The researches of adsorption of vapours of elementary iodine with help of carbon adsorbents are described at a room temperature and at pressure of iodine vapours 0,17 mm Hg. There are investigated of industrial granulate carbons such as SKT-3 and SKT-4 of the Russian manufacture and the active antracites such as "Akdan" of the manufactures of Ltd. "Kharkov coke plant". The influence of vapour pressure of water in air is investigated at iodine adsorption. The comparison of the adsorption properties on iodine of carbon SKT-3, used now in the adsorption filters on NPP, with the new carbon adsorbents is carried out.