

# 附银丝光沸石对气载放射性碘的 吸附特性的研究

叶明吕 唐静娟 丁旭 何志明 唐志华

(复旦大学原子核科学系, 上海)

本文研制了一种碘的无机吸附剂——附银丝光沸石(AgX), 并研究了该吸附剂对放射性碘的吸附特性以及各种影响因素。结果表明, 所研制的附银丝光沸石对气态的元素碘和甲基碘均具有良好的吸附性能, 附银量为15.2%的丝光沸石对元素碘的饱和吸附容量可达196.6mg(I)/g(AgX)。当气体中含有较多的水蒸汽和氮氧化物时对该吸附剂的吸碘性能没有明显的影响。该吸附剂对I<sub>2</sub>和CH<sub>3</sub>I的去污系数均可达10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup>。

**关键词** 放射性碘, 附银丝光沸石, 吸附, 放射性废气处理。

## 一、引言

放射性碘对人体的危害较大。随着核能的迅速开发, 如何从动力堆核燃料后处理过程废气中去除放射性碘已日益受到人们的关注<sup>[1,2]</sup>。由于动力堆核燃料元件的燃耗深, 放射性碘的裂变产额高, 所以在动力堆的乏燃料元件中, 不仅含有大量的<sup>131</sup>I, 而且长寿命的<sup>129</sup>I的含量也大大提高。废气中所含的放射性碘, 大部分是以元素碘(即碘分子)的形式存在, 同时也有一部分是以有机碘形式存在。废气中还含有较多氮氧化物, 故不能用活性炭而要用无机吸附剂来吸附后处理废气中的碘。我们曾研制了一种对碘吸附性能良好的附银硅胶吸附剂<sup>[3]</sup>, 并研究了它对碘的吸附特性<sup>[4,5]</sup>。本文研制了对碘吸附性能良好的另一种无机吸附剂——附银丝光沸石, 并研究了该吸附剂对碘的吸附特性以及各种因素对吸碘性能的影响。

## 二、实验部分

### 1. 丝光沸石的成型

将硅铝比为22.8的丝光沸石粉末与一定量的三氧化二铝混和均匀, 用5% HNO<sub>3</sub>溶液调成浆糊状, 挤压成小条, 置于烘箱内在120℃烘干1h, 然后转移至马福炉中在500℃加热活化3h, 冷却后将其磨碎, 筛取粒度为16—20目的丝光沸石供研究试验用。

本工作得到国家自然科学基金和核工业部科技司的资助。  
1990年4月9日收到, 1990年11月27日收到修改稿。

## 2. 附银丝光沸石 (AgX) 的制备与附银量的测定

取粒度为16—20目经活化后的丝光沸石,用适量一定浓度的AgNO<sub>3</sub>溶液在40℃恒温浸泡4h,倾泌出残余液,将附银后的沸石在130—140℃烘干3h,置于干燥器内待用。

丝光沸石附银量的测定 称取一定量附银丝光沸石,加过量的已知浓度的标准NaCl溶液,然后用已标定的AgNO<sub>3</sub>溶液回滴剩余的NaCl,以荧光黄为指示剂。滴定终点时溶液由黄绿色突变为粉红色。

## 3. 放射性碘源的制备及其比活度的测定

(1)放射性元素碘 称取一定量的NaI,加少量蒸馏水溶解,加入一定放射性活度的Na<sup>131</sup>I,逐滴加入适量浓硝酸,然后滴加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,将析出的元素碘过滤后装入碘源发生器中待用。

取少量制得的碘源溶解于一定体积的10%KI溶液中,移取1.00ml该溶液,用井型NaI(Tl)晶体探头和单道Y谱仪测量其放射性活度,同时用碘量法分析该溶液中的碘含量,这样即可算出该碘源的放射性比活度<sup>[4]</sup>。

(2)放射性甲基碘 取适量NaI和Na<sup>131</sup>I于反应瓶中,加入硫酸二甲酯,在60℃进行反应,不断通入N<sub>2</sub>气流,将生成的CH<sub>3</sub>I(<sup>131</sup>I)载带出来,收集在用干冰冷却的碘发生器内待用,并测定其比活度<sup>[4]</sup>。

## 4. 碘的吸附实验装置和流程

实验装置和流程如图1所示。整个系统安置在通风柜内,并采取必要的放射性防护措施。

实验气体是由干空气、湿空气、含碘空气和NO<sub>2</sub>气体组成。从图1可看出,这些气体从不同途径进入实验系统,并在气体混合预热器中混合均匀和预热,成为一定组成的实验气体,然后进入附银丝光沸石吸附柱。碘的吸附实验是在一定温度下进行。气体混合预热器和吸附柱的温度是由恒温电炉的控温仪自动控制的。

## 5. 碘的去污系数和动吸附容量的测定

本实验用的附银丝光沸石,其附银量为15.2%和12.3%两种。吸附柱内径为10mm,附银丝光沸石柱高度约为50—60mm,沸石重量约为3.5—4g。为了测定不同高度的沸石柱对碘的去污系数和吸附容量,将沸石柱分成14层,每层用玻璃纤维布隔开。控制一定的气体流速、气体中碘的浓度和吸附柱温度,通气一定时间,使第一层碘的吸附达到饱和而最后一层放射性碘尚未穿透,然后测量各层沸石的放射性活度A<sub>i</sub>(计数/min),并根据放射性比活度换算为吸附的碘量q<sub>i</sub>(mg),然后按下式计算去污系数DF<sub>n</sub>:

$$DF_n = \frac{A}{A - \sum_1^n A_i} \quad \text{或} \quad DF_n = \frac{q}{q - \sum_1^n q_i}$$

式中DF<sub>n</sub>为第1层至第n层附银丝光沸石对碘的总去污系数;A和q分别为整个沸石柱(包括

尾气吸收液)的放射性总计数(计数/min)和吸碘总量(mg),  $\sum_1^n A_i$ 和  $\sum_1^n q_i$ 分别为第1层至第n层沸石的放射性计数之和(计数/min)与吸碘量(mg)。

算出去污系数后,再计算当去污系数为  $1 \times 10^3$  时归一化至沸石柱的附银丝光沸石为10g时对碘的平均吸附容量Q,以每克附银丝光沸石的吸碘量表示,即  $\text{mg(I)}/\text{g(AgX)}$ 。

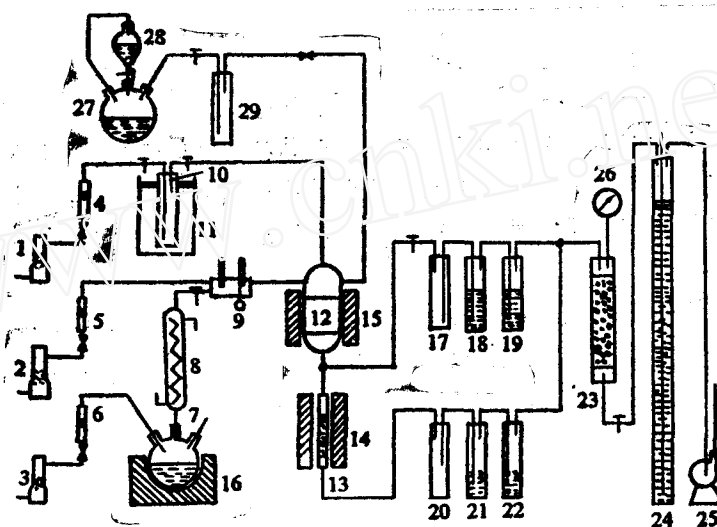


图1 用附银丝光沸石吸附碘的实验流程图

1, 2, 3——空气干燥器;4, 5, 6——流量计;7——水蒸汽发生器;8——冷凝管;9——干、湿空气混合器;10——碘源发生器;11——恒温水或干冰;12——气体混合预热器;13——沸石吸附柱;14, 15, 16——恒温电炉;17, 18, 19——含碘气体吸附瓶;20, 21, 22——尾气吸收瓶;23——活性炭安全柱;24——稳压管;25——真空泵;26——压力表;27——NO<sub>2</sub>发生器;28——硝酸储液瓶;29——缓冲瓶。

### 三、结果与讨论

#### 1. 附银丝光沸石对元素碘的吸附容量和去污系数

用附银量为12.3%和15.2%的两种附银丝光沸石作为吸附剂,试验气体中碘浓度为0.412 mg/l,气体流速23.0cm/s,吸附柱温度130℃。通气一定时间,使吸附柱的第一层碘的吸附达到饱和而最后一层碘尚未穿透。

实验结果列入表1。从表1可见,附银丝光沸石对元素碘有很高的吸附容量。附银量为15.2%的沸石对碘的饱和吸附容量高达196.6mg(I)/g(AgX),银的最高利用率为108.9%(超过了化学吸附计算量,这是因为还有一些物理吸附),其碘的平均吸附容量为160.2mg(I)/g(AgX)。

本实验中还研究了附银丝光沸石吸附碘的稳定性。在上述测定碘的吸附容量之后,将放

表1 附银丝光沸石对元素碘的吸附容量

沸石 粒度, 目	附银 量, %	气速, cm/s	饱和吸附 容量, mg(I)/ g(AgX)	平均吸附 容量, mg(I)/ g(AgX)	Ag利用率	
					最高,%	平均, %
16-20	15.2	23.0	196.6	160.2	108.9	88.8
16-20	12.3	23.0	148.4	130.6	101.6	89.5

置每一层吸碘沸石的测量管的塞子全部打开,置于通风柜内,放置1d和4d后分别再测量其放射性活度,计算出碘的吸附容量,结果列入表2。结果表明,附银丝光沸石对碘的吸附牢固性很好。

表2 附银丝光沸石对碘的吸附稳定性

放射性 测量时间	饱和吸附 容量, mg(I)/ g(AgX)	平均吸附 容量, mg(I)/ g(AgX)	Ag利用率	
			最高, %	平均, %
吸碘刚结束	196.6	160.2	108.9	88.8
放置1d后	196.6	160.2	108.9	88.8
放置4d后	192.5	156.1	106.7	86.5

## 2. 各种实验条件对碘的去污系数的影响

(1) 气体流速的影响 试验了线速度为22cm/s, 11cm/s, 5.5cm/s三种不同气体流速对 $I_2$ 的去污系数的影响,其他实验条件如前所述,结果示于图2。实验结果与预期的

完全一致,对于吸附柱的同一高度沸石层来说,气体流速小的去污系数略高于气体流速大的,这主要是由于不同气体的流速直接影响了气体中的碘与附银丝光沸石网孔中的银反应的传质速率。但由于 $I_2$ 与银的反应很快,所以当气体流速小于22cm/s时,气体流速变化对碘的吸附效率影响不大。

(2) 吸附柱温度的影响 测定了吸附柱温度为135℃和170℃时碘的去污系数,其他实验条件与上述相同,结果示于图3。结果表明,在135—170℃范围内对除碘效率没有显著的影响,但从图3可看出,吸附温度控制在135—140℃更为合适。

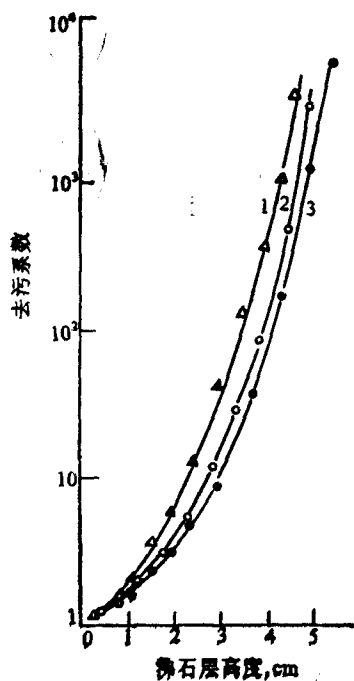


图2 不同气体流速对碘的去污系数的影响

1—5.5cm/s; 2—11cm/s; 3—22cm/s.

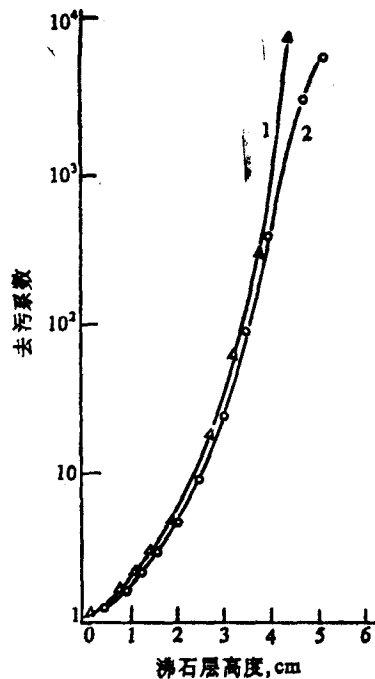


图3 吸附温度对碘的去污系数的影响

1—135℃; 2—170℃.

(3) 实验气体中水蒸汽含量对碘的去污系数的影响 研究了气体中含水量为40g/m<sup>3</sup>和50g/m<sup>3</sup>时对碘的吸附效率的影响,以去污系数对沸石层高度作图(见图4)。实验结果表明,含碘气体中的水蒸汽含量(室温下相对湿度大于100%)对碘的吸附效率几乎没有影响。

这可能是由于在吸附温度为130℃时，气体中全部水都成为水蒸汽而通过吸附柱。

(4)  $\text{NO}_x$ 对附银丝光沸石吸碘性能的影响 在核燃料后处理过程所产生的废气中，含有大量的氮氧化物，为此研究了气体中氧化氮含量为10—20%时对碘的去污系数的影响，结果示于图5。由图可见， $\text{NO}_x$ 对碘的吸附效率影响很小。

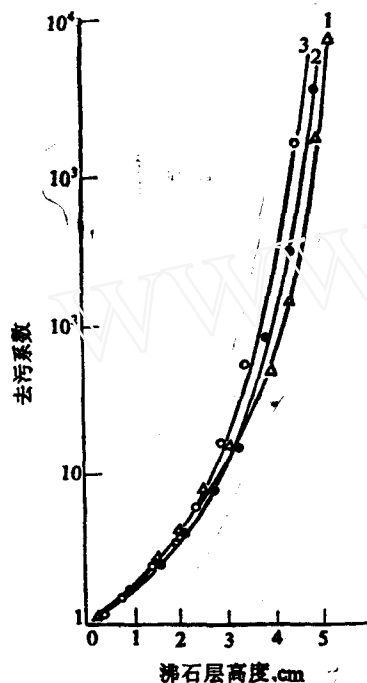


图4 气体中水蒸汽含量对碘的去污系数的影响  
1—干空气; 2—含水量40g/m<sup>3</sup>; 3—含水量50g/m<sup>3</sup>。

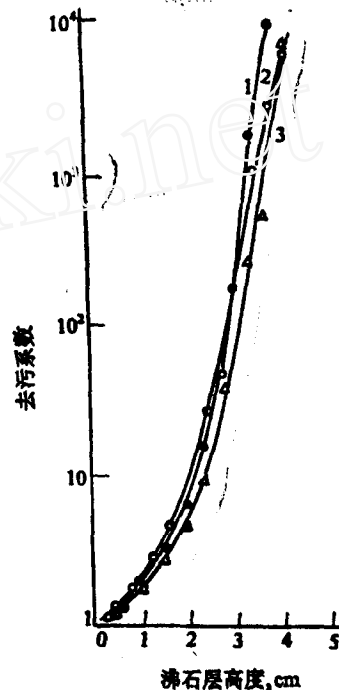


图5 含碘气体中 $\text{NO}_x$ 含量对碘的去污系数的影响  
1—无 $\text{NO}_x$ ; 2—10% $\text{NO}_x$ ; 3—20% $\text{NO}_x$ 。

### 3. 附银丝光沸石对有机碘的吸附容量和去污系数

气载放射性碘中有一部分是以甲基碘为代表的有机碘<sup>[1]</sup>，它的去除比元素碘更为困难，因而成为含碘废气处理研究的重要对象。在本工作中，用附银量为15.2%的丝光沸石作吸附剂，在气体中 $\text{CH}_3\text{I}$ 浓度为0.433mg(I)/l，气体流速为20cm/s，吸附温度为140℃的条件下，测得甲基碘的饱和吸附容量高达224.2mg(I)/g(AgX)，平均动吸附容量为187.9mg(I)/g(AgX)，平均银的利用率为104.2%。由此可见，由于我们实验时通气时间略长了一些，除了化学吸附之外，还有部分碘以物理形式被吸附，因而使饱和吸附容量和平均动吸附容量偏高。我们还研究了模拟试验废气中 $\text{CH}_3\text{I}$ 浓度不同时对碘的吸附容量和去污系数的影响，其他试验条件不变，结果列入表3和示于图6。从图6，表3可见，在所试验的 $\text{CH}_3\text{I}$ 浓度范围内，对碘的吸附容量和去污系数没有明显的影响。实验结果表明，我们研制的附银丝光沸石对有机碘同样具有良好的吸附性能。

表3 附银丝光沸石对不同浓度的 $\text{CH}_3\text{I}$ 的吸附容量

$\text{CH}_3\text{I}$ ( $^{131}\text{I}$ ) 浓度, $\text{mg}(\text{l})/\text{l}$	饱和吸附容 量, $\text{mg}(\text{l})/\text{g}(\text{AgX})$	平均吸附容 量, $\text{mg}(\text{l})/\text{g}(\text{AgX})$	平均银利 用率, %
0.433	224.2	187.9	104.2
0.144	218.1	181.0	100.3
0.043	208.2	187.8	104.1

#### 四、结 论

我们研制的附银丝光沸石对气载放射性元素碘和有机碘均具有良好的吸附特性。附银量为15.2%的丝光沸石,在进气碘浓度为 $4 \times 10^{-4} \text{g/l}$ ,气体流速为 $23 \text{cm/s}$ ,吸附温度为 $130^\circ\text{C}$ 条件下,对元素碘的饱和吸附容量可达 $196.6 \text{mg}(\text{l})/\text{g}(\text{AgX})$ 。即使在气体中水蒸汽含量为 $50 \text{g}/\text{m}^3$ , $\text{NO}_2$ 含量为20%的条件下,对该吸附剂的吸碘性能也影响不大。对 $\text{I}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{I}$ 的去污系数均可达 $10^3-10^4$ 。

因此,我们所研制的附银丝光沸石可用于动力堆核燃料后处理过程废气的除碘装置和实验室含碘废气的净化系统。

本工作得到核工业总公司科技司和国家自然科学基金会的大力支持,在此表示感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] Holladay, D.W., ORNL/TM-6350(1979) .
- [2] Wilhelm, J.G. and Schuettelkopf, H., CONF-720823.
- [3] 叶明吕等, 核技术, 2 65(1985).
- [4] 唐静娟等, 核科学与工程, 7(2), 144(1987) .
- [5] Tang Jingjuan et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters, 119(2), 109 (1987) .

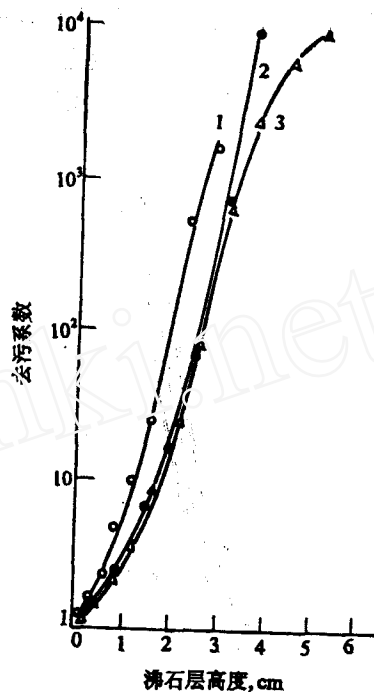


图6 附银丝光沸石对不同浓度的 $\text{CH}_3\text{I}$ 的去污系数

碘浓度: 1—0.043mg/l; 2—0.144mg/l;  
3—0.433mg/l.

# A STUDY OF THE ADSORPTION PROPERTIES OF THE SILVER NITRATE IMPREGNATED MORDENITE FOR AIRBORNE RADIOIODINE

YE MINGLU TANG JINGJUAN DING XU HE ZHIMING

TANG ZHIHUA

(Department of Nuclear Science Fudan University, Shanghai)

## ABSTRACT

The silver nitrate impregnated mordenite is prepared, the adsorption characteristics of this inorganic adsorbent for airborne radioiodine is examined. The effects of various operating conditions on decontamination factors (*DF*) of radioiodine are investigated. Results show that this adsorbent has good adsorption properties for both elemental iodine and methyl iodine, the adsorption capacity is up to 196.6mg(I)/g(AgX), the effects of water content and NO<sub>x</sub> in feed gases on *DF* are very small. The adsorbent can be used to remove radioiodine from nuclear fuel reprocessing off-gases and from air cleaning systems of nuclear reactors.

**Key words** Radioiodine, Silver nitrate impregnated mordenite, Adsorption, Disposal of radiowaste gas.

(上接第168页, Continued from p.168)

ric acid extracted by H(DEHP) in n-heptane from sulphuric acid aqueous medium is studied. Extraction mechanisms of scandium (III) and sulphuric acid under different concentrations of sulphuric acid in the aqueous phase are proposed through IR and NMR measurements and saturation extraction study. The effect of temperature on extraction equilibria is discussed and the thermodynamic functions of the extraction reactions are calculated.

**Key words** Di-(2-ethylhexyl) phosphinic acid, Scandium, Extraction mechanism.