

六亚甲基四胺浸渍活性炭捕集甲基碘

岳龙清, 罗德礼*, 岳子玉

表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907

摘要:最常用的吸碘用浸渍剂三乙烯二胺(TEDA)存在着蒸汽压高、闪点低等缺点,使得 TEDA 浸渍炭仅能在 390 K 下使用,而六亚甲基四胺(HMTA)具有高闪点和低挥发性的优点,可作为 TEDA 的替代材料。在 27 °C、相对湿度介于 95%~96.5%的条件下,测试了 HMTA 浸渍活性炭富集碘过程中几项参数的影响。结果表明:对于本实验所使用的煤质活性炭, $w=5\%$ 的 HMTA 浸渍量和 30 min 的烘干时间是最适宜的,pH 值的降低以及活性炭与空气接触则会降低吸附效率。本工作为进一步研究 HMTA 作为除碘用浸渍剂提供了实验依据。

关键词:甲基碘;六亚甲基四胺;浸渍剂

中图分类号:TL94 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2013)02-0121-04

doi:10.7538/hhx.2013.35.02.0121

Activated Carbon Impregnated by Hexamethylene Tetramine for Localization of CH_3I

YUE Long-qing, LUO De-li*, YUE Zi-yu

Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory,
P. O. Box 718(35), Mianyang 621907, China

Abstract: Triethylene diamine (TEDA)—a widely-used impregnant for localization of iodine, possesses a few drawbacks, such as high steam pressure and low flash point, which restricts that activated carbon (AC) impregnated by TEDA can be only used below 390 K. Hexamethylene tetramine (HMTA) could be a substitute for TEDA because of its high flash point and low volatility. The impacts of a few parameters in the process of locating iodine by AC containing HMTA at 27 °C and 95%–96.5% (RH%) were tested. It is shown that appropriate quantity of impregnant (5%) and drying time (30 min) can improve the adsorption efficiency, whereas the decrease of pH and exposure to air of AC play the negative role. These preliminary results provide some experimental basis for further study of HMTA as impregnant for location of radioactive iodine.

Key words: CH_3I ; HMTA; impregnant

收稿日期:2012-11-26; **修订日期:**2012-12-24

作者简介:岳龙清(1979—),男,吉林通化人,硕士研究生,工程师,辐射防护与环境保护专业

* **通信联系人:**罗德礼(1962—),男,研究员,全国核能标准化技术委员会辐射防护分技术委员会委员,博士生导师,现从事聚变科学与氟工艺技术研究、辐射防护与环境保护技术研究等工作

福岛核事故发生之后,人们对气态放射性碘的危害产生了较大的关注和担忧,对其去除方法产生了极大的兴趣。气态放射性碘的处理方法主要有液体吸收法和固体吸附法^[1]两种,前者处理效率比较高(通常可达 80% 以上),但生成的产物易解吸、稳定性较差,使用的设备比较复杂、不易操作,因此较少使用;而后者常以多孔材料作为固体吸附剂,以稳定碘化合物、硝酸银或三乙撑二胺(TEDA)为浸渍剂,通过物理吸附、化学吸附等作用,去除尘粒和有害气体^[2]。吸附法具有设备简单、成本低廉、选择吸附性好、产物稳定、易处理、可再生等特点,因此得到了广泛的应用。目前,吸附法捕集碘的研究热点是寻找更加廉价、高效的吸附剂和浸渍剂。

在探索高效、实用的浸渍剂的实验中,Collins 等^[3]的工作具有里程碑意义,他们比较了 20 余种胺浸渍的炭层的吸附性能,发现 TEDA 作为浸渍剂时,可大大提高对难处理的有机碘(尤其是甲基碘)的去除效率,因此 TEDA 在世界范围内得到了广泛应用^[4]。但是在使用过程中,人们发现 TEDA 存在一些不良特性^[5]:蒸汽压高、闪点较低(约 190 ℃),因此 TEDA 浸渍的活性炭仅能在不超过 390 K 的温度下使用,超过此温度,TEDA 将会从吸附剂中升华;浸渍量大时,炭的着火点会降低。于是人们尝试各种方法进行改性或者寻找替代材料。

六亚甲基四胺(HMTA)是一种具有高闪点(约 263 ℃)和低挥发性的叔胺,美国海军研究实验室和萨凡那实验室的研究人员测试了浸渍 HMTA 的活性炭的吸附效率后,认为 HMTA 是优良的放射性甲基碘捕集剂^[5]。但可惜的是,他们并未公开 HMTA 使用量、pH 值等参数的影响,而这些参数对浸渍炭的吸附效率影响很大。为了获得准确数据,本实验以 HMTA 浸渍的活性炭为吸附剂,以非放射性甲基碘为模拟材料,探讨了 HMTA 浸渍量、pH 值、烘干时间和活性炭

与空气接触时间等参数对吸碘效率的影响。
人们对切尔诺贝利事故发生后的大气以及 BWR 反应堆附近大气中¹³¹I 进行分析后发现^[4],60%~70% 的放射性碘是以有机碘的形式存在的,其中最主要的是甲基碘。据此,人们普遍认为,在放射性碘化合物中,甲基碘是最难处理的,因此本实验采用非放射性的甲基碘作为吸附质。

1 实验装置与分析方法

1.1 实验装置

实验装置示意图示于图 1。在室温下,以氮气为动力,先后通过装有蒸馏水和甲基碘的孟氏吸瓶,将水蒸气和甲基碘载带出来混合。混合气体先后通过串联的 3 个活性炭柱,甲基碘被活性炭吸附,尾气则直接排出。

国内外的研究结果表明^[6],活性炭对甲基碘的吸附效率随气流温度的升高而升高,随气流相对湿度的升高而降低。因此,本实验选择在混合气体温度为 27 ℃、相对湿度介于 95%~96.5% 的条件下开展。其他实验参数为:氮气流速为 0.5 m³/h,甲基碘体积为 5 μL,通气时间为 2 min,活性炭柱尺寸为 φ5 cm×3.5 cm(40 g)。由于碘易在氯乙烯和橡胶上沉积,而在不锈钢、玻璃、聚四氟乙烯上不易沉积,所以活性炭装在圆柱形不锈钢容器中,各部分采用聚四氟乙烯管连接。

1.2 实验材料

选用南通永通公司生产的煤质活性炭作为吸附剂,分别选择四川科龙试剂厂生产的甲基碘、HMTA 为吸附质、浸渍剂。使用的煤质活性炭比表面积为 1 200 m²/g,80% 孔隙直径小于 4 nm。

在 3 个串联的活性炭柱中,活性炭柱 2 和活性炭柱 3 主要用于尾气的吸附,均为 40 g 煤质活性炭浸渍 2 g HMTA(质量分数为 5%)。而活性炭柱 1 的状态是变化的,它用于比较不同的实验条件(如 HMTA 浸渍量、pH 值、烘干时间和与空气接触时间)下浸渍活性炭对甲基碘的吸附能力。

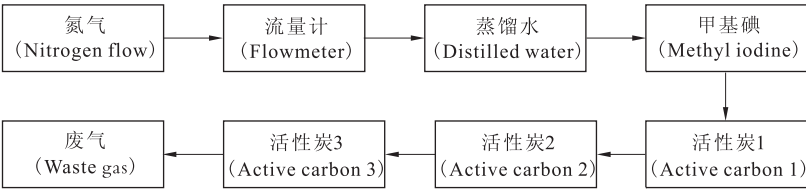


图 1 实验装置示意图
Fig. 1 Sketch map of experiment instrument

经过 3 个活性炭柱的吸附后,排放到空气中的甲基碘可忽略不计。

将 2 g HMTA 溶解于 10 mL 水中,均匀喷洒在活性炭上,烘干,即获得浸渍活性炭。

1.3 分析方法

活性炭对甲基碘吸附效率(η)的计算公式为:

$$\eta = \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2 + \rho_3}$$

式中: ρ_1 、 ρ_2 和 ρ_3 分别为活性炭柱 1—3 中甲基碘的质量浓度,kg/L。其测量方法为:使用无水乙醇对活性炭进行萃取,过滤,对过滤液采用文献[7]报道的方法进行测量。

2 实验结果与讨论

2.1 HMTA 浸渍量对吸附效率的影响

由于浸渍剂的加入一方面占据活性炭的活性位,降低活性炭的物理吸附能力,另一方面可与甲基碘形成络合物,而提高活性炭的化学吸附能力^[8]。因此,HMTA 的浸渍量必然存在着一个最佳值,使得浸渍活性炭的物理吸附量与化学吸附量之和达到最佳,而不是浸渍量越高越好^[9]。测试了 HMTA 质量分数为 2%、3.5%、5%、6.5% 和 8% 时的吸附效率,测试结果示于图 2。从图 2 可以看出,对于本实验所采用的煤质活性炭,HMTA 质量分数为 5% 时吸附效果最佳。因此,以下所提到的各项实验中,第一段活性炭均采用质量分数为 5% 的 HMTA 作为浸渍剂。

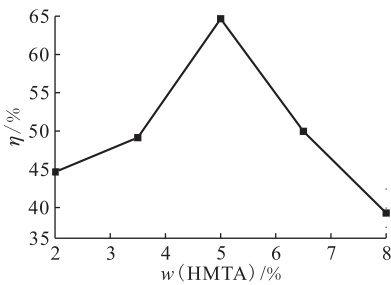


图 2 不同 HMTA 浸渍量时吸附效率的比较
Fig. 2 Comparison of absorbency of different HMTA amount

2.2 浸渍液 pH 值对吸附效率的影响

HMTA 溶液呈弱碱性(pH = 8.83),分别采用 KOH 溶液和磷酸调节浸渍液的 pH 值。不同 pH 值下的吸附效率示于图 3。从图 3 可以看出,浸渍活性炭对甲基碘的吸附效率随着 pH 值的增

大而提高,当 pH 值达到 13.83 时,吸附效率达到了 80.44%。这是因为,随着 pH 值的增加,活性炭粒子电泳滴度的负值会变大^[10],即活性炭粒子电负性增加,而粒子电负性的增加会导致其电离势增大^[11],根据 London 色散作用势能关系式,当吸附质分子一定时,炭粒子电离势增大会使得炭粒子的色散力(van der Waals 力的一种)增大,而活性炭对甲基碘分子的物理吸附作用主要是通过色散力实现的^[10],因此 pH 值的增加提高了活性炭对甲基碘分子的吸附效率。

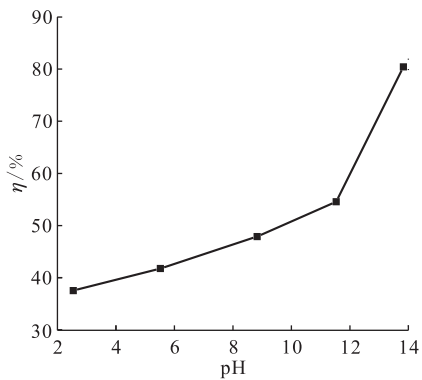


图 3 不同浸渍液 pH 值下吸附效率的比较
Fig. 3 Comparison of absorbency at different pH value

2.3 浸渍活性炭烘干时间对吸附效率的影响

浸渍液喷洒于活性炭的表面后,活性炭的表面会变得潮湿,需将浸渍炭放于烘干箱内,在 100 ℃烘干一段时间。为了研究浸渍活性炭烘干与否以及烘干时间对吸附效率的影响,选择了烘干时间分别为 0(即未进行烘干)、30、60 min 的 3 种浸渍活性炭进行实验。实验结果列于表 1。

表 1 烘干时间对吸附效率的影响
Table 1 Influence of drying time on the absorption efficiency

烘干时间 (Drying time)/min	活性炭表面状态 (Appearance of activated carbon)	$\eta / \%$
0	潮湿,黑色(Sloppy, black)	5.99
30	干燥,黑色(Dry, black)	47.88
60	干燥,灰白(Dry, gray)	38.77

由于该煤质活性炭 80% 的孔隙直径小于 4 nm,当制备的浸渍活性炭未经过烘干时,一方面,会有少量浸渍液停留在活性炭的外表面,堵塞

部分孔口,从而减少了甲基碘分子进入活性炭内部的通道,降低了吸附效率;另一方面,如果未经烘干,浸渍剂中的水分会占据较多的有效吸附位,减少了可有效吸附甲基碘分子的吸附位。

烘干时间过长(表现为活性炭表面变白),会导致活性炭表面部分含氧基团受热而分解,减少了对活性炭吸附起重要作用的表面基团数量,降低了活性炭的吸附性能。

2.4 活性炭与空气接触时间对吸附效率的影响

为了了解活性炭与空气接触时间对吸附效率的影响,取一定量的活性炭装入塑料袋,敞口放置于空气中一段时间(简称为接触时间),制备浸渍活性炭。吸附效率随接触时间的变化情况列于表 2。由表 2 可知,在活性炭贮存过程中,当活性炭与空气直接接触时,会不断吸附空气中水分子,减少了有效吸附面积。随着活性炭与空气接触时间的增加,活性炭的有效吸附面积会不断减少,降低活性炭的活性,从而降低了活性炭的吸附能力。

表 2 与空气接触时间对吸附效率的影响
Table 2 Influence of contacting time on the adsorption efficiency

接触时间(Contacting time)/d	$\eta/\%$
0	64.65
60	47.88
90	37.56

3 结 论

(1) 在相对湿度介于 95%~96.5%、室温这一比较苛刻的实验条件下,浸渍 HMTA 的改性活性炭(pH=13.83)对甲基碘的吸附效率最高可达 80.44%,说明 HMTA 是一种优良的捕集碘用浸渍剂。

(2) 对于本实验采用的煤质活性炭,HMTA 质量分数为 5%时,吸附效果最佳。

(3) pH 值的提高有利于甲基碘的吸附,而 pH 值的降低则会降低吸附效率。

(4) 浸渍活性炭的烘干是十分重要的步骤,时间过短或过长都会降低活性炭的吸附能力。使活性炭表面干燥而又不改变其颜色的烘干时间是最恰当的。

(5) 曝露于空气中,空气中的水分子会占据活性炭的活性位,明显降低活性炭的吸附能力。

参考文献:

[1] 刘玉珠,刘卉. 气态放射性碘捕集方法研究进展[J]. 辐射防护通讯,1996,16(6):28-31.

[2] 潘自强,程建平,李君利,等. 电离辐射防护与辐射源安全[M]. 第 1 版. 北京:原子能出版社,2007: 834.

[3] Collins D A, Taylor L R, Taylo R. Development of Impregnated Charcoals for Trapping Methyl Iodine at High Humidities[C]//Proc 9th AEC Air Cleaning Conference 1, Windscale, 1964. U K A E A, 159-198 TRG Report 789(W), 1966.

[4] Kulyukhin S A, Kamenskaya A N, Mikheev N B, et al. Basic and Applied Aspects of the Chemistry of Radioactive Iodine in a Gas Medium[J]. Radiochem, 2008, 50(1): 1-20.

[5] Kovach J L, Holladay D W, Deitz V R, et al. 放射性废气中碘的净化和监测[M]. 第 1 版. 李启东,何燧源,黄昌泰,译. 北京:原子能出版社,1986:141-174.

[6] 贾明. 美国材料实验学会核级活性炭标准试验方法的发展[J]. 辐射防护通讯,1992(1):29-32.

[7] 章小林,李耀会,李新怀,等. 光度法测定空气中微量碘甲烷[J]. 理化检验-化学分册,2005,41(7): 516-517.

[8] 侯海全,Kato S,Murat M. 活性炭捕集放射性碘的实验研究[J]. 辐射防护通讯,1993(6):5-10.

[9] González-García C M, González J F, Román S. Removal Efficiency of Radioactive Methyl Iodide on TEDA-Impregnated Activated Carbons[J]. Fuel Proc Technol, 2011(92): 247-252.

[10] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京:化学工业出版社,2005:65,351-353.

[11] 刘利,曹晨忠. 碳中心自由基电离能 QSPR 研究[J]. 湘潭师范学院学报(自然科学版),2003,25(3):45-51.