



放射性废气中碘的净化和监测

原子能出版社

4

放射性废气中碘的净化和监测

、李启东
何燧源 译
黄昌泰
聂锦麟等校

原 出 版

内 容 简 介

本文集收集了国外近十年来有关除碘和气载放射性碘监测等有代表性的文章共24篇。在这些文章中,介绍了核电站、核燃料后处理以及碘同位素生产和应用等领域中有关碘的净化方法、控制条件、去除机理、吸附材料和设备、环境监测等研究工作。

本文集可供从事核工业空气净化、三废治理和环境监测的技术人员阅读,也可供高等院校有关专业师生和从事特种吸附材料试制的技术人员参考。

放射性废气中碘的净化和监测

李 启 东
何 燧 源 译
黄 昌 泰

聂 锦 麟 等校

责任编辑 韩国光

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

市政水泥制品厂印刷厂印刷

(北京市永定路)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本850×1168_{1/32} ·印张14_{1/2}·字数390千字

1986年10月第一版·1986年10月第一次印刷

印数1—1300 ·统一书号: 15175·557

定价: 2.95元

译 者 的 话

核空气净化在核能利用以及在同位素生产和应用等领域中占有相当重要的地位,这项工作的研究已有三十多年的历史。其中有关空气中碘的净化课题,自1957年英国温茨凯尔石墨气冷堆事故以来,各国研究工作者已做了大量研究,并陆续发表了许多研究报告(仅在两年一度的国际性核空气净化会议上发表的论文就达百篇以上),尤其是在反应堆事故条件下碘的走向、释放和碘的形态等问题的研究方面,已取得了一定成果。可以说,碘处理技术在目前是核空气净化工作中较为成熟的一个部分。但是,有关这方面的工作还在发展之中,新的课题也不断出现。就这个意义来说,本文集只能供读者参考,期望我国的研究工作者在这个领域中做出别开生面的工作来。

译者在从事这方面工作和进行大量调研的基础上,选择了一些具有代表性的文章(包括最新发展概况)汇编成本文集,旨在把这方面研究工作的概况和动向介绍给读者,以推进我国核空气净化工作的开展。本文集共收入24篇文章,大体可分为三个部分:

- 一、综合评述;
- 二、空气中碘的净化方法研究;
- 三、气载放射性碘的监测。

本文集可供从事核空气净化工作的工程技术人员以及科研、设计人员和高等院校有关专业师生参考。

参加本文集翻译工作的有李启东、何燧源、黄昌泰;审校者有聂锦麟、李皖、张坤民。由于我们水平有限,错误或不当之处在所难免,望读者不吝赐教。

本文集所收入的美国能源部第16次核空气净化会议中的几篇

文章,系根据会议组织者和领导者 M. W. 费尔斯特 (Melvin W. First) 博士提供的资料译出的,在此谨致衷心谢意。

1982年7月

目 录

第一部分 综 述

1. 放射性碘控制的当前状况和进展(3)
2. 用固体吸附剂从核电站和核燃料后处理厂的废气流和废液流中去除碘的方法.....(25)

第二部分 放射性废气中碘的净化

3. 捕集甲基碘用的新型活性炭浸渍剂..... (147)
 1. 碘含氧酸盐与碘化物(或碘)及六甲撑四胺的混合浸渍剂.....(147)
 4. 捕集甲基碘用的新型活性炭浸渍剂.....(162)
 - II. 在各种基炭上的应用.....(162)
 5. 去除甲基碘用的 TEDA 改良浸渍剂.....(175)
 6. 浓度为 ppm 级的甲基碘在活性炭吸附剂上的滞留作用..... (183)
 7. 活性炭使用中的老化对碘滞留的影响.....(201)
 8. 孔结构对活性炭吸附空气中放射性甲基碘能力的影响.....(214)
 9. 金属沸石对气载元素碘的负荷容量和银沸石的干法再生.....(234)
 10. 用银浸渍氧化铝和沸石去除放射性甲基碘.....(255)
 11. 去除放射性甲基碘用的银浸渍氧化铝.....(265)
 12. 用于捕集裂变产物碘的无机吸附剂.....(269)
 13. 银沸石床中辐射诱导的碘迁移.....(281)
 14. 大量生产碘-131工厂中的排气过滤装置的性能...(295)

- 15. 活性炭过滤器除碘特性及其安全性的评述·····(309)
- 16. 活性炭过滤器和试验滤罐·····(323)

第三部分 气载放射性碘的监测

- 17. 监测气载放射性碘核素所用材料和方法的评价···(335)
- 18. 放射性碘排出物的连续监测·····(344)
- 19. 空气中放射性碘等挥发性物质浓度的测定·····(356)
- 20. 大气中碘-131含量的试行分析法·····(378)

第四部分 其 他

- 21. 正常和事故后碘过滤器系统的试验·····(387)
- 22. 反应堆安全壳中所用炭床的标准化无损试验·····(400)
- 23. 高相对湿度条件下改善碘取样器采样性能的方法(428)
- 24. 加料和清洗过程中甲基碘在浸渍炭上穿透率的非放射性测定·····(445)

第 一 部 分

综 述

放射性碘控制的当前状况和进展

J. Louis Kovach

(核咨询服务公司)

本文讨论了美国核动力堆中碘净化技术的历史、发展和存在的问题。评论了安全壳中碘迁移的范围、吸附剂的类型、浸渍效应、机械和试验的问题,在评论中特别考虑到三里岛二号堆的事故。文中还指出由于责任心不强和研究成果向技术应用方面转移速度太慢所引起的问题。

一、引言

在裂变产物中已得到最广泛评价的大概要算碘-131和它的化合物了。它的产生、释放机理、性质、形态、捕集和滞留的行为以及对健康的影响,无论过去和现在都是人们进行大量研究的课题。然而对碘及其化合物实际释放的重要性还缺乏全面认识,使化学工艺转入防护技术应用也是不够的。迄今为止在绝大多数文献报道过的工作中只涉及到碘技术很窄的部分,而且研究实验经常采用的也不是动力堆应用中的实际条件。本评论试图把理论研究与实际经验联系在一起,同时指出在目前认识中需要进一步评价的空白点。

二、碘的产生和释放

对于核燃料燃烧过程中碘同位素的产生是认识得比较清楚的,而且可以进行估算,可是对于出自破损燃料的碘同位素释放

和迁移还不够了解。^[1, 2]早期的反应堆防护系统是由各种不同效率的微粒过滤器所组成。1957年温茨凯尔 (Windscale) 事故时碘的释放促使人们为控制碘弥散进入大气而努力。然而, 在目前美国发展的动力堆型与温茨凯尔反应堆之间存在着很大的差别, 而且令人遗憾的是, 当前为研究裂变产物释放而在美国很多研究所进行的实验与实际反应堆运行经验之间也存在着较大的差别。

按照美国核管理委员会 (NRC) 规定的原始条款, 对于水堆事故将引起碘释放的假设是不大可能成立的。温茨凯尔堆芯是一种气冷反应堆的, 发生事故后确实释放出了20—30000居里的碘, 主要是元素碘, 也许还有一些有机碘, 但是从水冷反应堆堆芯释放出的主要是碘化物形态, 在环境条件下仅有一小部分转化成挥发性形态, 所以大部分都是有机碘。

在事故条件下, 水冷反应堆燃料的破裂, 主要将导致CsI的释放。CsI的沸点为1280°C, 熔点为621°C, 它在冷水、热水和碱水之中很易溶解, 仅当暴露在酸性和氧化气氛下才能转变为元素碘, 但从水反应堆冷却剂化学的观点看来这是不可能产生的情况。

由于在事故后的安全壳中无论液相和气相中都存在着各种形态的碳氢化合物, 因此相当部分的碘将不可避免地转变成有机形态。当前美国核管理委员会管理导则 (USNRC Regulatory Guides) 第1.3和1.4节中所采用的假定都是不正确的, 因而除了选址和全面事故评价之外, 导致把下列技术发展引向错误方向, 这种情况并非由于他们本身所造成的, 而应归于它们之前的一些文件 (如WASH-1400等):

- (1) 有关安全壳内部碘的控制;
- (2) 有关碘向外界大气释放的控制。

后果如下:

- (1) 三里岛二号堆的事故 (以及其他水冷反应堆事故) 表明, 向安全壳大气释放的元素碘比预期的要少得多;
- (2) 大部分的碘都将以碘化物的形态停留在水相中;

(3)蒸气相中的大部分碘都是有机形态。

虽然上述判断是根据严重事故情况作出的,但对于运行时的释放途径同样如此。因此,实际上碘-131对健康影响的程度要比预期的低得多。由于根据不真实条件下进行实验所得到的假设,所以在某种程度上错用了控制技术。

三、碘控制的历史

最初美国有关碘控制所做的重要努力是对于“萨凡那”号核舰船及汉福特N反应堆围控系统的设计研究⁽³⁻⁵⁾。那时,主要由于其他形态的碘还没有被认识,并且在早期的各种事故中缺乏对不同形态碘分析鉴别的资料,所以当时首要的兴趣是对元素碘的控制。当时美国致力于解决通风问题,在第七次空气净化会议上Riley⁽⁶⁾最初提出了一种很实际的分析方法,其目的是为较好的解决碘控制的工艺过程。他们采用1英尺厚的炭床,在高速下操作,得到的滞留时间为0.5秒。但令人遗憾的是,在美国坚持用HVAC的概念*,因而采用薄层炭床,使成为控制碘的主要方法。

设计依据的是时间比较短的实验室试验结果,试验中采用新鲜炭以及人为洁净的和任意选定的碘进入条件。⁽⁷⁻⁹⁾结果表明,用2.0—2.5厘米炭层放置在典型的折摺形过滤器中(其中含20.0—25.0公斤炭),空气流以5米³/秒通过,这样可得到非常高的碘去除效率。⁽¹⁰⁻¹²⁾

这种技术从六十年代中期开始使用到后期,直至由于测量技术和分析方法的改进证实了有机碘化物的存在,并发现高相对湿度条件下,薄炭床不可能去除有机碘化物特别是甲基碘⁽¹³⁻¹⁵⁾时,才停止使用。在某些事故中发现,同位素交换也在炭的表面上不断进行,还发现用叔胺浸渍的防毒面具用炭(为控制战用低

* HVAC是Heating, Ventilating and Air Conditioning的缩写,意为加热、通风及空调。——译者注

分子量有机卤化物毒气)同样可与放射性有机碘反应,因而导致采用稳定碘或稳定碘化物浸渍的炭通过同位素交换来控制 $\text{CH}_3^{131}\text{I}$,用胺浸渍的炭通过形成络合物来控制甲基碘化物。

虽然用非浸渍炭在实验室所做的试验表明,深度为2.5厘米的床层,在短时间及新炭时还是满意的,但是采用浸渍炭去除 $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ 时表明,在理想的条件下可采用的最小床层厚度是5.0厘米,即滞留时间为0.25秒。于是,利用盘结构概念(tray Concept)将两个军用50毫米深的床层连结起来,其中单个面板的吸附器表面积约为 610×610 毫米。

遗憾的是,盘结构单元的外部尺寸标准化进展太慢,甚至到目前在美国还存在着几乎10种不同大小的吸附器,因此在事故情况下更换零配件或设备时自然产生了麻烦。例如,在三里岛两个反应堆之间的场地上,放着外形和大小不同的四种吸附器,其中三种是由同一个吸附器厂商供应的。

吸附剂分质的采用同样有些混乱,因为曾经发现在短时期内的试验中 KI_3 ($\text{KI} + \text{I}_2$)浸渍炭的性能要比非浸渍炭好,因而这些炭在美国早期的碘控制工艺中占有优势。这些炭随着制备方法的不同导致最终炭的pH性质也不相同(如水萃取物的pH可以中性变化到酸性)。固有的有机炭(指基炭而言——译者注)水萃取物的pH值同样影响最后产物的pH值。从这点来看,植物基炭(椰壳)的应用是有利的,原因是这些炭除了具有高硬度之外还含有近1.0%的 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 ,它们与游离元素碘的反应,生成一种不易迁移的碘化物形态^[16-18]。

在六十年代末、七十年代初的一段时期,逐步认识到炭可以毫无选择地吸附其他有机化合物,并且会“中毒”,于是对于依靠炭床进行长时期的防护来说,这种仅根据短时间内用新鲜炭进行实验所提供的设计资料是不现实的。这种看法激励人们发展所谓深层吸附器,深层吸附器中包含10—50厘米厚的浸渍炭区域,因而消除了多级衬垫所引起的泄漏^[19-22]。

同样在这个时期，对于事故后碘释放和迁移概念的理论假设变成了法典并代替验证了的事实。在某些不现实条件下得出的必须要清除大量碘的假定仍用于今天的设计概念中。这些判据是，堆芯中碘的50%被释放，其中的50%淀积，剩余的25%是挥发物；其具体分析比例是：85%的元素碘，5%的颗粒碘，10%的有机态碘〔23—24〕。

各种管理标准同样导致将过滤器-吸附器系统分离成为 外 设安全保护和其他设备，但是并未彻底了解潜在的事故方式和系统处理可能出现的碘释放的有效性〔25, 26〕。

提出的最终概念是与处理大体积稀释空气各个步骤有关的。它们远离裂变产物碘的产生。目前不是在堆芯内采用碘吸气器从冷却剂或排放的水中(或)从辐照过燃料的贮存水池中)进行除碘，而是在碘释放并进入气体环境稀释后，要付出很大代价才把它捕集起来的。这是由于这种捕集需处理大体积的空气，又因在空气中存在着大量的其他化学试剂，它们可通过共吸附或与浸渍剂反应而对碘的吸附产生竞争。

四、吸附剂种类

过去所用的大部分吸附剂，特别是早期的那些吸附剂都是在反复试验的基础之上发展起来并进行评价的。早期有关碘或甲基碘的去污试验数据的评论指出，数据是随机的并且大量实验是任意选择的，因此人们在进行了一百次试验之后，仍无法预言第一百零一次试验的结果。甚至今天，对于象吸附剂表面积或最佳孔径大小这样一些关键性的参数的影响，还是不清楚。

在炭的种类方面，美国过去的发展工作主要是以椰壳炭为基础。由于复制炭(Reconstituted Carbon)的孔结构存在着中间孔和大孔，因而，特别在炭层中所用空气速度的范围内，可增强扩散作用(它是控制吸附速度的关键)，所以很受欢迎。这种复制炭中典

型的是煤或石油为原料的炭,它们含有比椰壳炭中数量大得多的硫。这些硫在使用的时候可产生二氧化硫,二氧化硫与碘浸渍剂反应,形成酸性环境,引起碘迁移而穿过炭层。要去除这些炭中存在的硫是很困难的,典型的办法只有通过外加过量的碱来抵销硫的影响。

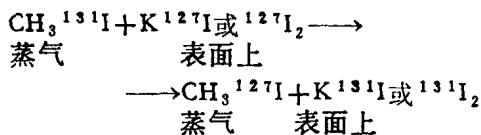
碱金属盐的存在,无论像在椰壳炭中那样自然产生的或是单独在浸渍阶段加入的,都可通过与碘的反应而有助于已吸附碘的固定。但是同样的碱金属化合物也能使炭的氧化作用得到催化,因而过量的碱金属将使炭的着火温度降低〔27-30〕。

现已采用的其他非碳吸附剂的典型物质是含银或铅化合物的作用物,例如沸石、硅石或铝-硅复合物。这些吸附剂的特征是在高湿度下对水吸附有较高的灵敏度,但是好处是不可燃,因而可以在氧化环境中使用。如果不用浸渍剂,则甚至对元素碘的去除,其性能也比炭差〔31-33〕。

在低温下从空气或空气-蒸气混合气体中用非浸渍炭去除元素碘,尤其当炭上无其他的有机物积载时,表现出较高的初始效率〔7,9〕。但是,在温度为180℃左右时,特别是在辐射场中,发现各种炭存在相当大的迁移(即解吸)。可以预料当炭中含有被吸附的其他有机化合物时将加速这种解吸作用,在实际中由于被吸附的碘与各种有机化合物在炭上的反应,使炭层起到有机碘发生器的作用〔30,32〕。

在美国最初所用的浸渍剂是KI+I₂(KI₃)。因所用的浸渍技术不同,使这些吸附剂具有各种比例的KI和I₂,并沉积在炭的表面上,其数量可达基炭重量的5%〔35,36〕。

在这些炭上,有机碘去污的主要过程是通过同位离交换实现的:



条件是只要在吸附阶段存在着按化学计算的足够过量稳定碘。为了实现交换作用,需经下列步骤:

- (1)向炭颗粒表面的扩散(容积扩散);
- (2)向孔结构内部的扩散(孔扩散);
- (3)吸附;
- (4)同位素交换;
- (5)解吸;
- (6)自孔结构向外扩散;
- (7)扩散进入气相。

在滞留时间不变而改变表面速度的情况下,对交换速率的评价表明,当表面速度低于10厘米/秒时,容积扩散是交换速率的控制步骤,在40厘米/秒以上时,孔扩散是交换速率的控制步骤,而当表面速度在10—40厘米/秒的中间范围时,交换速率处于上述两种控制步骤之间的过渡范围,在正常情况下影响扩散速率的因素,通常是取决于颗粒大小、微孔和大孔的孔隙率及温度等〔37—39〕。

遗憾的是,大多数的美国净化系统设计中采用的表面速度近似为20厘米/秒,在这样的中间范围内,使之进入斜率很陡的范围,这时只要表面速度有很小的改变就会严重影响经过吸附器的去污因子(DF)〔25〕。

碘浸渍炭与其他的主要在短时间持续实验中被评价过的炭相似,对这种碘浸渍的炭在长期使用中可能出现的问题还没有搞清楚。以一种小型压水堆为例,堆芯碘的总量为9.2公斤,当发生严重事故情况下主要将以CsI的形态释放出来,然后碘将沉积或分配进入水相。但是,反应堆有一个安全壳再循环过滤器系统,其中装有近10000公斤用 KI_3 浸渍的炭,炭中有大约100—150公斤游离的稳定碘,这部分碘可在事故后的时间内由于迁移而释放进入安全壳。在数次实验中观察到,通过同位素交换作用将导致气载碘-131的浓度有明显的增加,当然这些碘再也不与铯结合,但这些碘可能随即引起气载有机碘百分数上升〔40,41〕。

除了放射学的后果以外,这些游离的碘在相对湿度近100%的事故后环境中将具有很强的腐蚀性,以致使吸附器中不锈钢的筛网受到破坏,从而使含碘的炭粒经过排水设施被输送至液体废物系统^[44]。当炭由于老化氧化作用(Aging Oxidation)或来自安全壳内部环境的污染作用而引起酸化时,就任一方面的情况而论,都很难证明这时浸渍炭的应用是恰当的。

倘若在活性炭上浸渍了碘或碘化合物,至少应参入一种缓冲化合物,以使之长时间内保持一种碱性的pH值^[40]。

叔胺类浸渍剂的应用是在英国开始的^[15,44],在七十年代初期美国也采用了这种浸渍剂,主要与KI合在一起作为共浸渍剂使用。

在英国和其他欧洲国家习惯采用含5% TEDA的活性炭,现在发现由于TEDA的闪点低因而在连续流动的空气流中TEDA脱离活性炭的相对挥发度较大。所以在椰壳炭上采用5% TEDA浸渍是不恰当的。在美国大多数情况下采用1.0-2.0%的TEDA和1.0-2.0%的KI共浸渍方式,同时还加入各种缓冲剂、防火剂等^[28,37,45]。

实际应用其他带有支链的叔胺能使浸渍剂牢固地滞留在活性炭上,这仅仅是美国最近三年的事。这些化合物都具有像TEDA那样强的与甲基碘进行络合的能力,因而能使甲基碘较牢固地保持在活性炭上,并且当加热时可维持较长的寿命和较高的闪点^[46]。

现场试验表明,叔胺浸渍的炭比仅用碘浸渍的炭中毒较慢,甚至在发生部分中毒时,已吸附的碘迁移量也较小^[43,47]。

看来至今仍然还没有发现最佳的浸渍剂,适当的发展基炭-浸渍剂相结合从而集中两者的最佳性质,将是未来研究的目标之一。

不论使用那种特定的浸渍剂,当与甲基碘发生络合作用时,就所涉及的同位素的类型而言,过程是无选择性的,因而叔胺将与所有型式的甲基碘络合。

为完成这种过程需要经过下述步骤: