

分析测试

非放射性甲基碘示踪法 测量碘吸附器效率实验

俞杰^{1*}, 张雪平¹, 徐琳银², 李昕¹, 陈欣¹, 李永国¹, 张诚¹
(1. 中国辐射防护研究院环境工程技术研究所, 山西太原 030006;
2. 中核核电运行管理有限公司运行一处, 浙江嘉兴 314300)

摘要:研究了碘吸附器效率测试过程中甲基碘在供料和洗脱阶段的吸附和脱附行为,为采用非放射性甲基碘进行效率测试取样时间的确定提供了依据。同时研究了采用非放射性碘甲烷和放射性碘甲烷对碘吸附器进行效率检测时的异同,分别考察了存在机械泄漏和浸渍剂部分损失两种条件下用不同示踪剂所测结果,并对存在的异同进行了理论分析。结果表明,当碘吸附器机械泄漏占主导时,两种试剂所测结果具有较好的一致性,且泄漏面积越大,一致性越好;当碘吸附器机械泄漏率可以忽略时,两种试剂测量结果存在较大偏差。

关键词:碘吸附器;效率;非放射性;甲基碘

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0399-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.082

Experimental exploration for measuring iodine adsorber efficiency by non-radioactive methyl iodine tracer

YU Jie^{1*}, ZHANG Xue-ping¹, XU Lin-yin², LI Xin¹, CHEN Xin¹, LI Yong-guo¹, ZHANG Cheng¹

(1. Institute of Environmental Engineering Technology, China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China; 2. CNNC Nuclear Power Operation Management Co., Ltd., Jiaxing 314300, China)

Abstract: The adsorption and desorption behaviors of methyl iodine in the feeding and elution stages of iodine adsorber efficiency test is studied, which provides a basis for determining the sampling time in efficiency test with non-radioactive methyl iodine. The differences and similarities in using non-radioactive methane iodide and radioactive methane iodide to test the efficiency of iodine sorbent are studied. The results from using different tracers under mechanical leakage and partial loss of impregnating agent are investigated respectively, and the differences and similarities are analyzed through theoretical analysis. It is shown that the results by two reagents have a good consistency when the mechanical leakage of iodine adsorber is dominant. The greater the leakage area, the better the consistency. When the mechanical leakage rate of iodine sorbent can be ignored, there is a large deviation in the measurement results by two reagents.

Key words: iodine adsorber; efficiency; non-radioactive; methyl iodine

核电厂在正常运行或事故状态下不可避免会产生气态放射性碘,虽然放射性碘浓度很低,但因人体甲状腺对放射性碘具有很强的吸收富集能力,放射性碘的释放会对人体健康产生极大的危害。因此,大型核电厂等核设施通常设有碘吸附器通风系统。碘吸附器在首次安装或更换后需要对其有效性进行评价,在运行一段时间后也需要进行有效性验证,以保证其除碘过滤功能的完整性和可靠性^[1]。

目前,碘吸附器的有效性评价通常采用放射性

甲基碘法^[2-4]、氟利昂法^[5-6]和环己烷法^[7-11]。然而上述3种实验方法均需使用放射性甲基碘示踪剂。其中,放射性甲基碘法现场直接采用I-131标记的甲基碘为示踪剂进行效率测试;氟利昂法和环己烷法虽然在现场不直接采用放射性示踪剂,但是仍然需要结合实验室活性炭的放射性甲基碘测量结果才能判断碘吸附器的有效性。可以看出,目前所用实验方法均离不开放射性甲基碘示踪剂的使用。由于 $\text{CH}_3\text{I}^{127}$ 和 $\text{CH}_3\text{I}^{131}$ 物化性质基本相同,仅在放射性方

收稿日期:2022-04-20;修回日期:2022-07-01

基金项目:国家重点研发计划“放射性碘气溶胶净化的离子瀑技术应用研究”(2017YFE0115100)

作者简介:俞杰(1985-),男,硕士,副研究员,研究方向为核空气净化,通讯联系人, flyyujie@126.com。

面具有差异,因此本文通过实验研究和理论分析,探讨了 $\text{CH}_3\text{I}^{127}$ 和 $\text{CH}_3\text{I}^{131}$ 作为示踪剂进行碘吸附器效率实验时测量结果的异同。

1 实验装置及实验过程

实验在固定床动态吸附评价系统上进行,流程如图 1 所示。取一定量吸附剂填充于固定床管式玻璃反应器中,反应器装填吸附剂高度 50 mm,实验在常温常压条件下进行,气流比速 0.25 m/s,相对湿度约 90%、向实验系统稳定注入浓度为 5 mg/L 的非放射性碘甲烷气体,在吸附床下游出口取样,用气相色谱仪测量样品浓度,用特定时间段内穿过活性炭炭床的示踪剂气体总量与注入示踪剂总量的比值计算得到活性炭的吸附穿透率。放射性测量过程按 EJ/T 1183—2005 标准进行,即在吸附床上游持续注入放射性甲基碘示踪剂,同时分别在吸附床上游和下游取样,样品富集在活性炭取样盒中,通过比较上下游样品盒的放射性活度计算活性炭床的吸附效率。

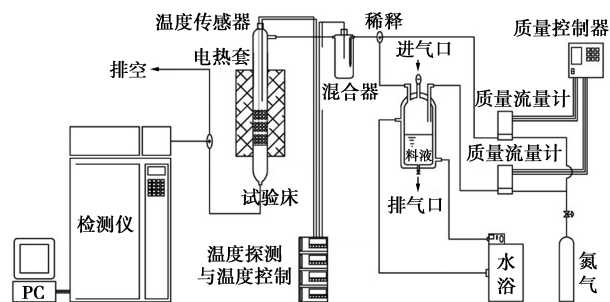


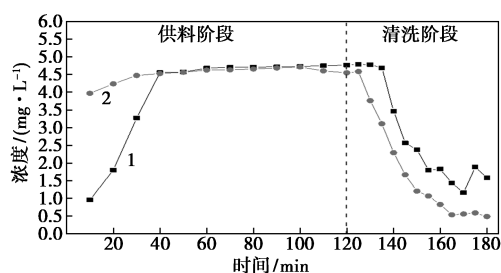
图 1 固定床动态吸附评价系统

2 结果与讨论

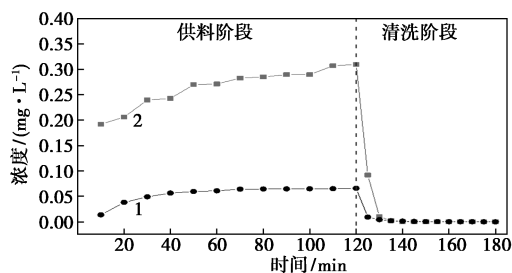
2.1 碘甲烷在活性炭上的吸附与脱附行为研究

由于采用放射性方法时,只能得到碘甲烷在某一段时间内的穿透总量,而对每阶段碘甲烷的穿透量变化情况并不了解。本部分使用不同活性炭以获得各阶段的穿透率数据,为非放射性甲基碘测量碘吸附器效率采样时间的确定提供依据。实验通过非放射性碘甲烷在预先加湿和不预先加湿两种条件下分别测量了基炭、浸渍炭和老化浸渍炭在持续注入 $\text{CH}_3\text{I}^{127}$ 时下游浓度变化情况,并在供料结束后对清洗脱附情况进行了进一步的测量,实验结果如图 2 所示。

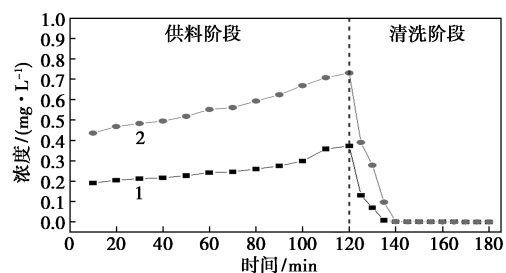
可以看出,对于不同活性炭,随着示踪剂投放时间的延长,下游穿透浓度均在缓慢增大,也就是说不



(a) 未浸渍活性炭实验结果



(b) 新浸渍活性炭实验结果



(c) 自然老化浸渍活性炭实验结果

1—不预加湿;2—预加湿

图 2 加料和清洗阶段碘甲烷在活性炭上的穿透率

同注入时间段内得到的效率稍有不同。因此在使用非放射性碘甲烷进行活性炭吸附效率的测量和计算时,应首先保证各样品示踪剂的注入与采样时间的统一性。供料阶段, $\text{CH}_3\text{I}^{127}$ 在预加湿和不预加湿两种条件下的穿透量有明显的差别,预加湿炭样在每一时刻的穿透量均高于不预加湿炭样,主要是因为相对湿度 95% 预平衡阶段,大量水分子被活性炭吸附,导致有效活性吸附点位减少;此外,活性炭中的微孔在高湿度条件下容易产生毛细凝聚现象,孔容被大量占据,碘甲烷气体分子无法进入孔道,从而大幅降低了活性炭吸附性能,从宏观上看即为下游浓度高,穿透量增大。

在 120 min 供料结束后,对炭样进行了清洗,可以看出,相同条件下不同炭样在清洗阶段从炭床中洗脱下来的甲基碘浓度明显不同。对于新浸渍炭,在供料结束后的 10 min 内,下游浓度即已降至底;而对于自然老化的活性炭,供料结束后,其下游浓度

也快速降低,但与新浸渍炭相比下降速率明显慢一些,在停止供料后 20 min 内下游气流中仍然有微量的碘甲烷存在。而对于活性炭基炭,洗脱阶段的浓度变化情况与浸渍炭明显不同,供料结束后 5 min 内下游浓度仍然在持续升高,随后开始呈下降趋势,但降幅较低,在清洗的 30 min 过程中,持续有可被检测到的碘甲烷析出。因此,在用 $\text{CH}_3\text{I}^{127}$ 进行活性炭吸附性能实验和碘吸附器现场效率实验时,在示踪气注入结束后,仍然需要对下游气流中的示踪剂进行检测,将清洗过程中洗脱的碘甲烷全部计入穿透率计算中。

2.2 非放射性和放射性实验对比

为评估非放射性甲基碘和放射性甲基碘两种试剂在对同一碘吸附器效率进行测试时的效果,在相同条件下采用两种试剂进行了效率对比测试。由于碘吸附器对放射性气体的过滤性能包括碘吸附器机械泄漏率和活性炭吸附效率两部分,因此进行了存在机械泄漏和没有明显机械泄漏两种情况下的效率对比测试。

2.2.1 存在机械泄漏

为验证碘吸附器在机械泄漏率占主导条件下两种方法的效果,在整机实验平台上采用新生产的碘吸附器,通过插入不同数量的孔径为 4 mm 的金属圆管模拟不同机械泄漏率,按照 EJ/T 1183—2005 的相关标准进行放射性甲基碘实验,并与非放射性试剂进行了对比,结果见表 1。

表 1 泄漏为主导作用时碘吸附器测量结果

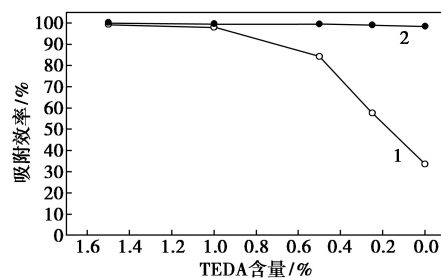
| 泄漏孔数量 | 泄漏面积/ mm ² | 放射性测量 结果/% | 非放射性测量 结果/% |
|-------|--------------------------|---------------|----------------|
| 1 | 12.56 | 99.89 | 99.86 |
| 2 | 25.12 | 99.64 | 99.65 |
| 3 | 37.68 | 99.11 | 99.11 |

表 1 给出了模拟碘吸附器活性炭床不同泄漏面积时,用放射性甲基碘和非放射性甲基碘示踪剂测得的结果。可以看出,当活性炭碘吸附器存在明显机械泄漏时,随着泄漏面积的增加,采用两种试剂在相同条件下测量结果均呈下降趋势,且泄漏面积越大,所测结果的一致性越好。

2.2.2 无机机械泄漏

由于碘吸附器用浸渍活性炭均为 TEDA 和 KI 按比例混合改性,而 TEDA 比较容易挥发,尤其在高温和气流载带作用下损失更快;此外,浸渍剂 TEDA

在运行过程中与气流中的污染物易发生化学反应,在碘吸附器运行期间更容易损耗。而 KI 在碘吸附器使用过程中除同位素反应之外的损失很少。基于以上原因,在模拟实验中,假设 KI 含量没有明显变化, TEDA 含量随运行时间的延长逐渐降低,验证在 TEDA 减少过程中采用非放射性甲基碘和放射性甲基碘两种方法测量结果的差异性,结果见图 3。

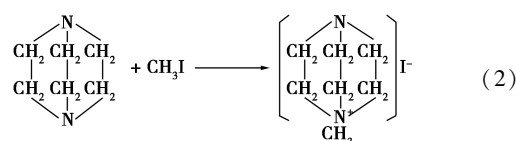
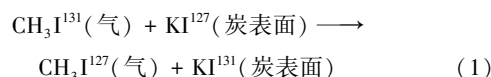


1—非放射性甲基碘;2—放射性甲基碘

图 3 碘吸附器不同运行阶段两种试剂测量结果

可以看出,随着 TEDA 含量的持续减少,用两种试剂测得的活性炭吸附效率值均呈下降趋势,且偏差越来越大。当活性炭中 TEDA 减少至 1% 时,用放射性方法测得的碘吸附器效率为 99.53%,满足吸附器 99% 的运行要求,而用非放射性试剂测量结果已降低至 97%,远低于碘吸附器运行要求。随着 TEDA 含量的进一步减少,用放射性试剂测得的结果没有明显变化,而用非放射性试剂测得的结果呈快速下降趋势,极端情况下,即只有 KI 而没有 TEDA 的情况下,放射性方法测得的效率为 98.44%,而用非放射性方法测得的结果仅为 33.74%,两者相差 64.7%。

出现上述结果的原因主要是由于,当碘吸附器不存在明显机械泄漏率时,碘吸附器的效率主要取决于活性炭的吸附性能。KI 和 TEDA 两种浸渍剂主要通过同位素交换和络合反应两种作用实现对放射性甲基碘的去除,反应原理见式(1)和式(2)。



在碘吸附器使用初期, TEDA 量足够多,用 $\text{CH}_3\text{I}^{127}$ 和 $\text{CH}_3\text{I}^{131}$ 进行效率测量时,两种碘甲烷几乎全部能够被 TEDA 固定,因此,两种方法所测结果比

较相近。然而随着 TEDA 的挥发, $\text{CH}_3\text{I}^{127}$ 只有不足量的 TEDA 与之发生络合反应, 而 $\text{CH}_3\text{I}^{131}$ 除与 TEDA 的络合反应外还可以通过 KI 的同位素交换得到很高的吸附效率, 因此 $\text{CH}_3\text{I}^{127}$ 在活性炭层中的穿透率明显比 $\text{CH}_3\text{I}^{131}$ 大, 所测得的效率偏低, TEDA 量越少, 两种方法的效率测量结果差异性也越大。

3 结论

在碘吸附器效率实验供料期间, 活性炭下游穿透浓度缓慢增大, 供料结束后, 短时间内仍然会有小部分的碘甲烷从炭床中析出, 还需要持续对下游样品进行收集检测。因此在使用非放射性碘甲烷和放射性碘甲烷进行活性炭吸附效率测试比对时, 应首先保证示踪剂的注入及采样时间与放射性方法的统一性。

从非放射性甲基碘和放射性甲基碘的对比实验可以看出, 当碘吸附器机械泄漏占主导时, 两种试剂所测结果具有较好的一致性, 且泄漏面积越大, 一致性越好; 当碘吸附器机械泄漏率可以忽略时, 两种试剂测量结果存在明显偏差, 尤其是随着碘吸附器的使用, TEDA 量逐渐减少, 碘吸附器去除放射性碘的真实效率很高, 但使用非放射性甲基碘评价时效率却很低。

参考文献

- [1] Design, inspection, and testing criteria for air filtration and adsorption units of normal atmosphere cleanup systems in light-water-cooled nuclear power plants; Regulatory guide 1.140[S]. US Nuclear Regulator Commission, 2011.
- [2] 核工业标准化研究所. 核空气净化系统碘吸附器净化系数的测定放射性甲基碘法; EJ/T 1183—2005[S]. 北京: 国防科学技术委员会, 2005.
- [3] Nuclear energy—Nuclear ventilation—Testing methods for scrubbing coefficient of iodine traps; AFNOR NFM 62-206[S]. Association Francaise de Normalisation, 1984.
- [4] 梅瑛. 碘吸附器现场实验——放射性甲基碘法[J]. 核技术, 2008, 31(4): 288-292.
- [5] 核工业标准化研究所. 核空气净化系统的现场检验; EJ/T 791—1993[S]. 北京: 中国核工业总公司, 1993.
- [6] 范向阳, 李宏波. 碘吸附器非破坏性性能实验研究[J]. 科技传播, 2011, (23): 1-3.
- [7] 俞杰, 张伟. 环己烷法用于碘吸附器泄漏率检测技术研究[J]. 核科学与工程, 2019, 39(6): 980-985.
- [8] 俞杰, 吴振龙. 碘吸附器有效性实验方法及评价[J]. 核安全, 2018, 17(2): 43-47.
- [9] 法国电力公司 EDF. 使用环己烷进行密封性测试函[R]. D4008. 27.06-03.268, 2007.
- [10] Vizcaíno G. 环己烷碘过滤器密封性测试协议[R]. D4136/NT/2005-00487-A. 法国电力公司 EDF, 2005.
- [11] 法国电力公司 EDF. 轻水堆核电站通风系统碘过滤器的检测[R]. D4008.27.06.TTI/BLA.03/00135, 2004. ■

朗盛溧阳生产基地将实现 50% 可再生电力

朗盛溧阳生产基地近日完成首批绿色电力(绿电)采购项目, 可再生能源使用比例约达到年度总用电量的 50%, 成为了朗盛大中华区首座使用绿色能源的生产基地。通过构建以绿色能源为主的新型电力系统, 朗盛正在加速推进生产环节的低碳化转型, 从而助力碳达峰、碳中和目标的实现。

(1) 推动达成“双碳”目标

在溧阳生产基地的绿色电力采购中, 太阳能电和风电各占 50%。目前, 风电已在今年 3—7 月投入使用, 太阳能电将于今年 8—12 月完成使用。根据预计, 本次绿电交易将为溧阳生产基地减少几千吨二氧化碳排放量。

此次绿电交易后, 溧阳生产基地预计将在 2022 年底前获得由国家可再生能源信息中心颁发的“绿色电力证书”以及由北京电力交易中心颁发的“绿色电力消费凭证”。绿色电力“双证”是作为电力用户消费绿色电力的唯一凭证, 为电力用户提供每一度绿色电力的交易、售电、生产、消费、结算等各环节数据查证服务, 以实现绿色电力消费全生命周期溯源。

(2) 加速兑现气候中立承诺

作为一家化工企业, 朗盛一直都将可持续发展和气候保护作为战略核心, 融入到生产运营的方方面面。对于生产中的直接排放(范围 1)和来自外购能源的排放(范围 2), 朗盛于 2019 年宣布设定了到 2040 年实现气候中立的

目标。

为了实现该目标, 朗盛制定了明确的减排战略: 启动大型气候保护项目、切断排放与增长的关联、强化流程与技术创新。此外, 朗盛还开展了绿色能源采购等众多措施, 并与当地社区协力, 以减少全球生产基地的温室气体排放量, 应对气候变化挑战。从 2018 年到 2021 年, 朗盛的二氧化碳排放当量由最初的约 317.7 万 t 减少至约 259.1 万 t, 每年下降 7%。虽然产量增加并进行了收购, 但是几乎没有产生额外的排放。

从减碳角度来看, 碳排放不仅存在于生产制造环节, 也存在于整个产业链。因此, 朗盛还在 2022 年 8 月进一步设定了范围 3 排放目标, 计划到 2050 年实现上下游价值链间接排放清零, 并启动“净零价值链计划”。这项旨在实现全价值链气候中立的战略, 包含可持续原材料、绿色物流、气候中立产品三大支柱, 联手上游供应商和下游客户共同打造全生命周期的减碳能力。

从绿色能源采购到联动价值链减碳, 朗盛正在发挥显著的可持续商业效益, 推动生产环节和上下游供应链绿色低碳转型, 加速兑现气候中立目标的实现。凭借在可持续发展方面的卓越表现, 朗盛在 2021 年发布的道琼斯可持续发展欧洲指数“化学品”类别中排名第一, 获得 87 分(满分 100 分), 在全球指数中排名第二。(余婷)