

分子筛床对氟化水气体过滤效能的研究

李威 嵇卫星 叶天南 李东 刘汉洲 文万信

(苏州大学医学部放射医学与防护学院 江苏省放射医学与防护学院重点实验室 苏州 215123)

摘要 为了准确掌握分子筛床在现场的实际防护效果,需要进行含氟(氟化水,HTO)空气穿透实验。将露点一定、氟浓度一定的普通氮气以稳定的流速通过分子筛床,并连续测量气体通过分子筛床前后氟浓度的变化和分子筛床穿透前后的质量变化,从而确定分子筛床在现场实际环境中的防氟效果。实验结果表明,无水分子筛床的氟化水吸附效果最好,4 h 之内的过滤效率保持在 95%以上,过滤效率高,使用时间长;1/3 吸水的分子筛床的吸附效果较好,3 h 之内过滤效率保持在 90%以上。综合考虑使用舒适度和过滤效能,1/3 吸水的分子筛床更适合用于现场的实际氟防护。

关键词 辐射防护,分子筛床,吸附效率,氟化水,氟活度

中图分类号 TL75

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.020602

重水堆核电站中,氟致内照射剂量占总有效剂量的 40%左右^[1],因此,氟是重水堆核电站中辐射防护重点关注的放射性核素之一,也是其辐射防护的重要内容。重水堆核电站反应堆厂房工作环境中的氟主要以气态氟化水(HTO)形态存在,经呼吸和皮肤接触等途径进入工作人员体内,并产生内照射剂量,进入人体的氟水可在 2-3 h 内均匀地遍布全身^[2]。有研究表明,低水平慢性摄入 HTO 可能会导致白血病或其他恶性肿瘤的发生^[3-4]。前降低工作环境空气中氟的浓度和阻止氟化水进入涉氟辐射工作人员体内是涉氟辐射工作单位氟防护的主要技术方法。

目前,核电站在氟防护方面已经配备了通风面罩、气衣和冰盒防氟面具等,但是通风面罩、气衣因受呼吸压空气源限制,存在不易移动的缺陷;冰盒防氟面具虽然解决了可移动性的问题,但存在使用时间短、防护因子低和冰盒表面冷凝水随处滴落的问题。市场上尚无其它成熟的,便于人员移动的防氟防护用品。因此开发一种便于人员移动、使用时间较长、防护效果与舒适度俱佳的防氟用品是非常迫切和必要的。因此,用于氟防护的辐射防护材料的研究也趋于热门。用于氟辐射防护的材料主要有高分子材料和无机材料两种。通过对高分子材料

的防渗透性和耐辐射性等特殊性能进行研究^[5],发现可以将高分子材料用于个体的氟防护,如武可迁等^[6]研制了以高分子材料为主体,具有复合结构的防氟手套。对于高分子材料在防氟应用中的一些测试方法,山常起^[7]、Sandia 国家实验室^[8]等开发了一些方法,结果证明这些方法行之有效。

分子筛作为一种无机材料,对于 H_2O 、 NH_3 、 H_2S 、 CO_2 等高级性分子具有很高的亲和力,特别是对于水,在低分压(甚至是在 133 Pa 以下)或低浓度、高温(甚至在 100 °C 以上)等十分苛刻的条件下仍然有很高的吸附容量和较高的吸附速率^[9]。分子筛作为一种吸水性能好、成熟度高且价格相对便宜的除湿产品,在石油、化工等行业中气液相深度干燥、精炼、聚合等领域中有着广泛的应用。在重水堆核电站现场,在水蒸汽和 HTO 气体浓度均很低等严苛的环境条件下,分子筛是为数不多的可以较好地达到吸附要求的材料,在此种考虑下将分子筛用作工作环境空气氟祛除与防氟面具的吸附介质。国外的重水堆核电站主要将分子筛运用到重水蒸汽回收系统的回收装置、反应堆厂房通风系统除湿装置、压缩空气系统空气干燥装置等方面^[2],而空气氟的个体防护方面则主要运用气衣、自背式呼吸器、冰壶过滤器等。研究表明分子筛具有非常强

基金资助:国家自然科学基金(K112805213)资助

第一作者:李威,男,1989年3月出生,2012年毕业于安徽理工大学,现为苏州大学医学部放射医学与防护学院在读硕士研究生,研究方向为保健物理

通讯作者:文万信,博士,研究员, E-mail: wxwen@suda.edu.cn

收稿日期:初稿 2014-10-30;修回 2014-12-01

的吸水性,应用于个体氚防护中可能会造成工作人员的不适^[10-11],因此没有广泛应用于核电站中个体防护。然而如果分子筛吸附一定量的水份再进行氚防护,使 H_2O 分子置换^[12]出 HTO 分子将解决个体舒适度的问题,并提高分子筛的适用性。本文通过含氚空气流经不同类型分子筛床的穿透实验,评估不同类型分子筛床对氚化水气体的过滤效果和对工作人员在现场工作中的舒适程度,为设计或试制分子筛防氚面具提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

氚水(中核核电运行管理有限公司三厂),普通氮气(苏州天平晶元气体有限公司),含氚氮气(普通氮气加标水和氚化水,自制),分子筛(MS-03, $\Phi 1.0-2.0$ mm, 上海绿强新材料有限公司),分子筛床(由 $\Phi 30$ mm $\times$ 30 mm 的分子筛组成,重约 15 g)。氮气瓶(苏州六方气体有限公司),氚活度仪(Tyne Engineering Inc.),分析天平(0.0001 g, 上海方瑞仪器有限公司),流量计(0.25-2.5 m³/h, 苏州亚科有限公司),DMT242P 露点仪(中核核电运行管理有限公司三厂提供),反应容器(自行设计)。

1.2 实验方法

在常温常压下,露点控制在-30 ℃,将含一定氚浓度的含氚氮气通过设计的分子筛床装置(如图1),并将流量控制在与工作人员呼吸流量相一致的 8 L/min,然后每隔 3 min 测量一次气体通过分子筛之后的氚浓度。分子筛类型分别为(a) N-MS(无水分子筛), (b) 1/3-MS(吸水量为重量 1/3 的分子筛), (c) F-MS(饱和吸水量的分子筛)。

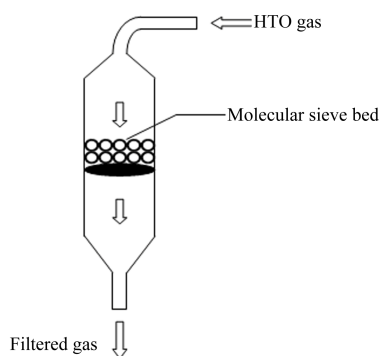


图1 吸附实验装置示意图
Fig.1 The device of absorption experiments

1.2.1 氚浓度的测量

在常温常压下,由于氚活度仪的延时效应,需等待 2-3 min 记录数据,故每隔 3min 运用氚活度仪测量气体进入分子筛床前后的氚的浓度。

1.2.2 分子筛床吸水率(Water absorption, A_w , %)

$$A_w = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%$$

其中, m_0 分子筛床通气之前的质量, m_1 表示分子筛床通气之后的质量。

1.2.3 吸附效率(Adsorption efficiency, E_A , %)

$$E_A = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%$$

其中, C_0 表示气体进入分子筛之前氚的浓度, C_1 表示气体进入分子筛之后的氚的浓度。

1.2.4 总的吸附量(Total adsorption, A_T)

$$A_T = \sum_{0 \rightarrow t} 8 \times 10^{-6} \times 3 \times (C_0 - C_t)$$

其中, C_0 为气体通过分子筛床之前的氚的浓度, C_t 为某一时刻气体通过分子筛时氚的浓度。

2 结果

2.1 不同类型分子筛床对吸附性能的影响

图2显示了含氚气体通过不同类型分子筛床后,氚浓度随着时间变化的曲线。

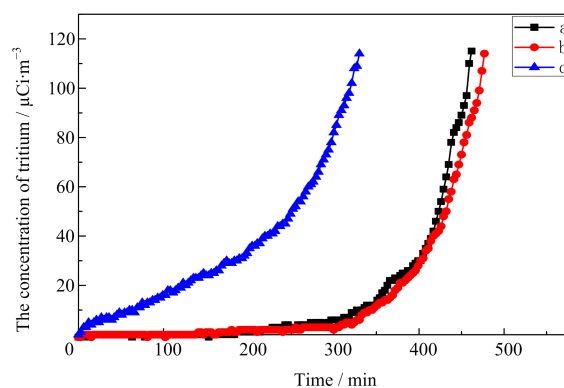


图2 气体通过不同类型分子筛床后氚浓度随时间变化曲线
(a) N-MS, (b) 1/3-MS, (c) F-MS

Fig.2 Concentration of tritium vs. absorbed time of the gas through different molecular sieves
(a) N-MS, (b) 1/3-MS, (c) F-MS

实验显示 N-MS 和 1/3-MS 型分子筛对于氚的吸附曲线基本一致,在吸附实验的前 300 min 内的吸附效率几乎为 100%。300 min 之后,吸附效率随着气体通过时间的增加而逐渐降低。而 F-MS 型分子筛床对于氚化水气体的吸附随着时间的增加而降

低, 整体吸附效率比 N-MS 和 1/3-MS 型分子筛床差, 但是仍然具有一定的吸附效果, 这是分子筛通过水分子的物理交换和氚的同位素效应来实现氚的吸附。因此分子筛类吸附剂对于氚的吸附主要有两个原因: 同位素效应和物理吸附作用^[12]。

2.2 氚浓度对分子筛床吸附性能的影响

1/3-MS 型分子筛床含有一定量的水份, 对于单元的舒适度具有更有利的影响。1/3-MS 型分子筛对不用同氚浓度气体的吸附性能, 如图 3 所示。在前 100 min 时间内, 初始氚浓度为 $227 \mu\text{Ci}/\text{m}^3$ 和初始氚浓度为 $110 \mu\text{Ci}/\text{m}^3$ 的吸附曲线保持一致, 但是随着时间的推移, 初始氚浓度为 $110 \mu\text{Ci}/\text{m}^3$ 的气体条件下, 具有约 300 min 的完全吸附过程, 而初始氚浓度为 $227 \mu\text{Ci}/\text{m}^3$ 气体条件下, 在 100 min 后已经不能保持对氚的完全吸附。

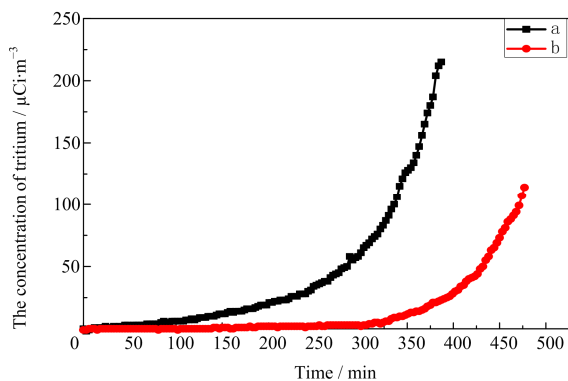


图 3 气体通过分子筛后氚浓度随时间变化曲线
(a) 初始氚浓度为 $227 \mu\text{Ci}/\text{m}^3$, (b) 初始氚浓度为 $110 \mu\text{Ci}/\text{m}^3$
Fig.3 Concentration of tritium vs. absorbed time of the gas through 1/3-MS with initial tritium concentration of $227 \mu\text{Ci}/\text{m}^3$ (a) and $110 \mu\text{Ci}/\text{m}^3$ (b)

2.3 分子筛总吸附量

由 1.2.4 节中的公式, 各类型分子筛床的总吸附量如图 4 所示。图中显示, N-MS 与 1/3-MS 型分子筛床的氚总吸附量基本相同, 甚至在氚活度为 $110 \mu\text{Ci}/\text{m}^3$ 时, 1/3-MS 型分子筛显示更优异的吸附性能, 而 F-MS 型分子筛吸附总量相对最少。结合总吸水量 (图 4), F-MS 型分子筛床也具有相对较高的总吸附量, 因此可以看出同位素交换作用在氚吸附过程中起到非常重要的作用。因此纯干燥的分子筛床并不一定是最优异的吸附方案。

由图 4 还发现, 初始氚浓度为 $227 \mu\text{Ci}/\text{m}^3$ 的气体较 $110 \mu\text{Ci}/\text{m}^3$ 的气体具有更高的总吸附量。一方面是因为氚浓度的不同, 氚浓度直接影响到分子筛

的吸附曲线。另一方面, 因为分子筛吸水时, 水分子进入分子筛, 水分子被分子筛孔洞内的正电荷极化, 因范德华力作用而吸附于孔洞中, 直到一个个水分子被单个分子筛吸附直到孔洞被水分子填满, 即达到了吸附饱和^[10]。而通过相同的分子筛床时, 分子筛内的孔洞数量是相同的, 所以较高的氚浓度有更高的总吸附量。

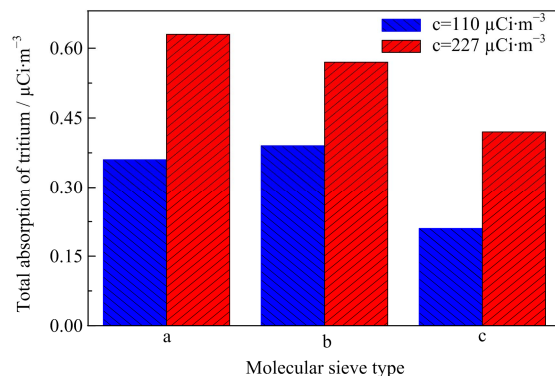


图 4 不同类型分子筛床的氚吸附总量
(a) N-MS, (b) 1/3-MS, (c) F-MS

Fig.4 Total absorption of tritium with different molecular sieve beds: (a) N-MS, (b) 1/3-MS, (c) F-MS

2.4 不同氚浓度下分子筛床总吸水量

不同类型分子筛床在吸附过程中的总吸水量如图 5 所示。三种含水量不同的分子筛, 在氚浓度不同的情况下, 吸水率并没有太大差别。而且 N-MS 型分子筛床的总吸水量比 1/3-MS 型分子筛床多 2-3 倍。因此气体中氚的浓度虽然对分子筛床的吸附性能有影响, 但是对分子筛床的吸水量却是几乎没有影响的, 分子筛床的总吸水量由分子筛床本身的吸水量决定。

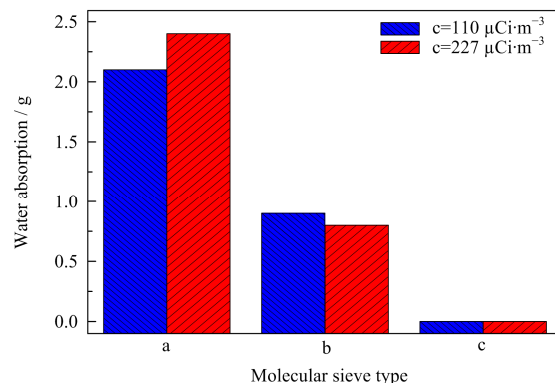


图 5 不同氚浓度下分子筛吸水量
(a) N-MS, (b) 1/3-MS, (c) F-MS

Fig.5 Molecular sieve absorption capacity under different concentrations of tritium: (a) N-MS, (b) 1/3-MS, (c) F-MS

3 结论

实验针对一定露点下,不同氚浓度与不同类型分子筛床对氚的吸附,比较系统地测量了分子筛床对 HTO 气体的过滤效率,实验结果中对试制分子筛床 HTO 过滤面具有参考价值的结论:(1)分子筛床本身的含水量是影响氚化水过滤效率及其随时间的变化的重要因素,含水量越低,过滤效率越高并且效率随时间的衰减速率越小。(2)分子筛床过滤的使用寿命与气体中氚的浓度有重要的关系。当氚浓度为 110 $\mu\text{Ci}/\text{min}$,使用 1/3-MS 型分子筛过滤时,可以连续使用 300 min;而当把氚浓度变为 227 $\mu\text{Ci}/\text{min}$ 时,分子筛全过滤的使用寿命降为 110 $\mu\text{Ci}/\text{min}$,仅为前者的 1/3。(3)分子筛床对于氚的吸附,主要有两个因素:同位素交换作用和物理吸附作用。N-MS 型分子筛床对于氚化水的过滤效果最优,4 h 之内的过滤效率保持在 95%以上,过滤效率高,使用时间长。然而,面具材料及过滤后的空气含水量过低也会使使用者因空气过于干燥而有不适感。在考虑任务与工作环境条件的前提下,平衡氚化水过滤效率与使用者舒适度因素,配置不同含水量的分子筛床面具。1/3 含水量的分子筛床面具可供重水反应堆正常运行时的核岛厂房涉氚工作人员使用 3 h,氚化水过滤效率不低于 90%。

参考文献

- 1 梁梅燕,马永福,倪士英,等. 秦山核电基地排放氚所致公众内照射剂量估算[J]. 辐射防护, 2010, **30**(10): 160-163.
Liang yanmei, Ma yongfu, Ni shiying, *et al.* Estimation of internal exposure dose caused by H^3 released at QNPP base[J]. Radiation Protection, 2010, **30**(10): 160-163.
- 2 田正坤,王孔钊,徐侃. 秦山第三核电厂氚内照射辐射防护 [J]. 辐射防护讯, **27**(4): 34-38.
TIAN Zhengkun, WANG Kongzhao, XU Kan. Radiation protection on tritium internal exposure at Third Qinshan Nuclear Power Plant [J]. Radiation Protection Bulletin, 2007, **27**(4): 34-38.
- 3 崔凤梅,胡明江,包广粮,等. 氚水的内照射损伤实验研究 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2009, **27**(5): 317-320.
CUI Fengmei, HU Mingjiang, BAO Guangliang, *et al.* The irradiation damage of mice induced by internal tritium oxide [J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2009, **27**(5): 317-320.
- 4 龚曼丽,饶用清,陈冠英,等. 氚化合物对人血淋巴细胞分裂周期的影响 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1990, **8**(1): 44-47.
GONG Manli, RAO Yongqing, CHEN Guanying, *et al.* Effect of tritiated compounds on cycle in human lymphocytes *in vitro* [J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 1990, **8**(1): 44-47.
- 5 付万发,周元林,杨文彬,等. 高分子材料在氚工艺和防护中的应用 [J]. 化工新型材料, 2008, **36**(2): 4-5.
FU Wanfa, ZHOU Yuanlin, YANG Wenbin, *et al.* Study and application of the polymer materials for technics and protection about tritium [J]. New Chemical Materials, 2008, **36**(2): 4-5.
- 6 武可迁. 氚防护手套的研制与应用 [J]. 橡胶工业, 1990, **37**(10): 610.
WU Keqian. Preparation and application of tritium protective gloves [J]. Rubber Industry, 1990, **37**(10): 610.
- 7 山常起,林少飞,陈庆旺,等. 氚在一些弹性材料和聚合材料中的渗透率的测量 [J]. 原子能科学技术, 1986: 227-230.
SHAN Changqi, LIN Shaofei, CHEN Qingwang, *et al.* The measurement of tritium permeation in elastomeric and polymeric materials [J]. Atomic Energy Science and Technology, 1986: 227-230.
- 8 Doughty D H. The measurement of water vapor permeability of glove materials using dilute tritiated water [J]. Journal of Nuclear Materials, 1981, **104**: 1595-1599.
- 9 Jai B L, Yassir T M. Adsorption of dimethyl ether (DME) on zeolite molecular sieves [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **256**: 335-346.
- 10 Boss C R, Allsop P J. Radioactive effluents from CANDU 6 reactors during normal operation [R]. Canada: AECL-11506, 1995.
- 11 张晶,李厚文. 秦山三期重水堆核电站流出物氚排放的比较分析 [J]. 辐射防护, 2009, **29**(2): 80-85.
ZHANG Jing, LI Houwen. Analysis of effluence tritium release from QINSHAN phase III heavy water reactor [J]. Radiation Protection, 2009, **29**(2): 80-85.
- 12 Yang R T. 吸附剂原理与应用 [M]. 马丽萍译. 北京: 高等教育出版社, 2010: 148-172.
Yang R T. Adsorbents fundamentals and application [M]. Translated by Ma Liping. Beijing: Higher education press, 2010: 148-172.

Study on filtration efficiency of tritiated water gas by molecular sieve

LI Wei JI Weixing YE Tiannan LI Dong LIU Hanzhou WEN Wanxin

*(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Radiation Medicine and Protection, School of Radiation Medicine and Protection,
Medical College of Soochow University, Suzhou 215123, China)*

ABSTRACT In order to accurately grasp the actual protection effect of molecular sieve in the spot, it is necessary to take the experiment of tritium air (HTO) penetration experiment. With the nitrogen with certain dew point and tritium concentration passing through the molecular sieve with a steady flow and continuous measuring the changes of tritium concentration before and after the molecular sieve as well as the quality changes before and after the penetration, the tritium protection effect of molecular sieve in actual environment was determined. The experimental results show that the tritiated water adsorption effect of anhydrous molecular sieve is the best: the filtration efficiency within 4 h stays above 95% which has high efficiency and stays for a long time; the molecular sieve with 1/3 absorbed water shows a good performance which has a filtration efficiency maintaining above 90% within 3 h. Considering the comfortable degree and filtration efficiency, molecular sieve with 1/3 absorbed water is more suitable for practical tritium protection field.

KEYWORDS Radiation protection, Molecular sieve bed, Adsorption efficiency, Tritiated water, Tritium activity

CLC TL75