

文章编号：0258-0926(2015)02-0138-05; doi: 10.13832/j.jnpe.2015.02.0138

## 鼓泡层内气态甲基碘的去除特性研究

周艳民, 孙中宁, 谷海峰, 王军龙

哈尔滨工程大学核安全与仿真技术国防重点学科实验室, 哈尔滨, 150001

**摘要：**以安全壳过滤排放系统对甲基碘的去除为背景，采用碱性硫代硫酸钠溶液作为吸收工质，对甲基碘气体的去除特性进行实验研究。结果表明：溶液温度、系统压力、气体流量以及液位是影响甲基碘去除效果的重要因素；溶液温度对甲基碘气体去除的影响表现出分区效应；在 0~80 范围内，随着温度的增加去除效率变化明显，化学反应过程是限制该区域去除效率的主要因素；当温度高于 80 时，去除效率对温度的变化不再敏感，传质过程成为影响效率的主要因素；系统压力和液位对去除效率的影响均表现为线性关系，压力和液位的提高能够显著改善气体吸收过程；相反，气相容积流量的增加会导致甲基碘气体吸收效率明显降低。研究中还进一步发现，入口气体浓度的变化对去除效率的影响很小。

**关键词：**甲基碘；气体吸收；安全壳过滤排放；硫代硫酸钠

**中图分类号：**TL334 **文献标志码：**A

## Research on Performance of Gas Methyl Iodide Removal in Bubble Column Reactor

Zhou Yanmin, Sun Zhongning, Gu Haifeng, Wang Junlong

Fundamental Science on Nuclear Safety and Simulation Technology Laboratory, Harbin Engineering University, Harbin, 150001, China

**Abstract:** Based on the removal of gas methyl iodide by containment filter venting system, the alkaline sodium thiosulphate solution was used as the absorber to study the characteristics of the absorption process with experiments. The results show that the temperature of solution, system pressure, gas flow rate and the height of liquid are important factors to influence the gas methyl iodide removal efficiency. The influence of temperature present a regional effect, in the range of 0~80 , the removal efficiency increases obviously along with the improved temperature, while the chemical reaction process is a major factor that limiting the removal efficiency. When the temperature is higher than 80 , the efficiency is no longer sensitive to the variation of temperature and the mass transfer process becomes the main limiting factors. The increase of system pressure or height of solution can enhance the gas absorption process significantly, and the removal efficiency improves linearly with two parameters. However, the gas volume flow rate plays an opposite role on the absorption process. In addition, the variation of entrance concentration has a little impact on the removal efficiency.

**Key words:** Methyl iodide, Gas absorption, Containment filter venting system, Sodium thiosulfate

### 0 引言

水洗过滤器去除排放气体中的放射性物质的方式，正逐步被现役核电厂主要采用。气态放射

性物质主要为气溶胶、碘和甲基碘，其中以甲基碘的去除最为困难<sup>[1]</sup>。

水洗过滤器内对去除甲基碘气体起作用的区

收稿日期：2013-10-28；修回日期：2015-01-15

作者简介：周艳民（1987—），男，在读博士研究生，现从事反应堆热工水力及反应堆安全等方面的研究

域可划分为 2 个部分：

第一部分为浸泡在碱性硫代硫酸钠溶液中的文丘里管。来自安全壳的排放气体首先进入文丘里管，形成大量直径微小的液滴，为除尘和除气过程提供较大的表面积<sup>[2]</sup>。

第二部分为鼓泡层：气体离开文丘里管后进入出口淹没段的溶液中，以大量分散气泡的形式穿过静止的液相，形成鼓泡反应层，使得气液接触时间、气液接触面积和容积含液率增加，以利于气体中甲基碘的吸收<sup>[3]</sup>。

目前，关于甲基碘气体去除特性方面的研究多以固体吸附方法为主<sup>[4,5]</sup>，而关于化学溶液吸收甲基碘气体的研究较少，特别是针对甲基碘气体在鼓泡层内的吸收特性未见相关文献发表。朱继洲在实验条件下以碱性硫代硫酸钠溶液作为喷淋剂，模拟安全壳喷淋系统，研究了溶液温度和液相甲基碘浓度等因素对甲基碘气体吸收特性的影响<sup>[6]</sup>，但是其研究所用的吸收溶液处于离散的液滴状态，与鼓泡反应层内的甲基碘气体吸收过程有明显差别，不能适用于该吸收过程的定量分析。

本文以水洗过滤器鼓泡反应层内的甲基碘气体吸收过程为研究对象，设计建造原理性实验装置，通过实验分析研究溶液温度、系统压力、液位高度以及气体流量等因素对甲基碘气体吸收特性的影响规律，为过滤排放系统的设计和改进提供参考依据。

## 1 实验装置与实验方法

根据气体文丘里管出口鼓泡反应层内的流动特性，设计建造了如图 1 所示的模化实验装置。实验装置主要由高压钢瓶、减压阀、流量计、不锈钢实验段以及温度控制装置组成。高压钢瓶内为氮气与甲基碘的混合气体，用作实验回路气态甲基碘的稳定气源。含有甲基碘的混合气体经过减压阀、流量计和针型阀进入实验段；实验段入口压力和流量通过减压阀和针型阀进行调节。实验段用内径为 80 mm 的不锈钢管制成，其内部盛装质量分数为 0.5% 的氢氧化钠和 0.2% 的硫代硫酸钠混合溶液；溶液温度可以通过电加热器和温度控制装置进行调节，控制精度为  $\pm 1.0$ 。实验段的进出口均设有气体采样口，通过采样针采集气体样品，检测相应的甲基碘气体浓度；所用的测量仪器为 GC-2010 气相色谱仪，检测限为 0.1

mg/m<sup>3</sup>，检测器选用氢火焰离子检测器，定量计算方法采用外标法。

实验前，先将实验段内盛装一定容积的碱性硫代硫酸钠溶液，然后通过温度控制装置设定实验段内液体的升温限值。接通电加热器电源对溶液进行加热，待温度稳定，打开气瓶阀门，调节减压阀和针型阀，使气体流量稳定在设定值，按一定的时间间隔对实验段进出口混合气体取样测量，计算不同参数条件下的甲基碘去除效率值。

实验过程中，入口气体浓度在 20~80 mg/m<sup>3</sup> 范围内变化，溶液温度的变化范围为 20~100，系统压力变化范围在 0.1~0.4 MPa 之间。

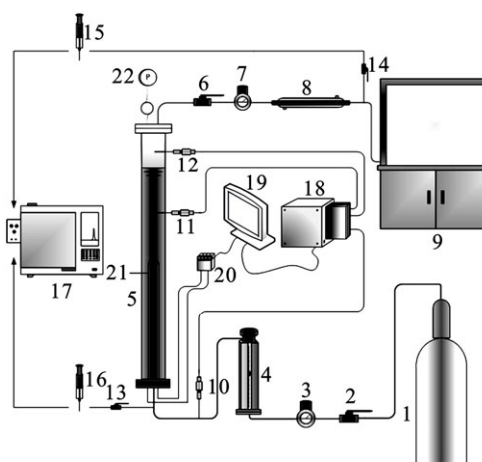


图 1 实验装置简图

Fig. 1 Schematic Diagram of Experiment System

1—高压钢瓶；2—入口截止阀；3—入口减压阀；4—流量计；5—实验段；6—出口截止阀；7—出口减压阀；8—冷凝器；9—通风橱；10~12—热电偶；13—入口取样阀；14—出口取样阀；15~16—取样针；17—气相色谱仪；18—数据采集；19—计算机；20—继电器；21—电加热器；22—压力表

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 溶液温度的影响

在常压条件下，保持混合气体流量 0.2 m<sup>3</sup>/h 不变，改变溶液温度以研究温度变化对甲基碘气体吸收特性的影响，实验结果如图 2 所示。从图 2 可以看出，在 0~80 范围内随着溶液温度的增加，甲基碘去除效率明显提升，当温度高于 80 时，去除效率随温度增加而变化的特征不再明显，稳定在 40% 附近。

碱性硫代硫酸钠溶液对甲基碘气体的吸收过程包含物理传质和化学反应 2 种作用，二者之间相互影响。因此，物理传质速率和化学反应速率是决定吸收过程快慢的主要因素。当吸收过程进

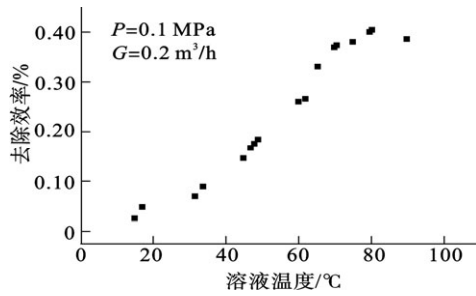


图2 溶液温度对去除效率的影响

Fig. 2 Effect of Temperature on Removal Efficiency  
P—压力; G—体积流量

入稳定平衡状态时,二者速率相等。描述传质过程的速率方程一般可以写成:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_L a}{1 - \varepsilon_G} [C^* - C_A] \quad (1)$$

式中,  $C_A$  为液相主流中的甲基碘浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  $t$  为时间,  $\text{s}$ ;  $k_L$  为液相传质系数,  $\text{m}/\text{s}$ ;  $a$  为单位体积内的气液接触面积,  $1/\text{m}$ ;  $\varepsilon_G$  为容积含气率;  $C^*$  为气液界面处的液相甲基碘浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ 。

$k_L$  与  $a$  的乘积是影响传质速率的重要参数, 通常采用 Akita<sup>[7]</sup> 提出的关系式进行计算:

$$\frac{k_L a d_C^2}{D_{AB}} = 0.6 \left[ \frac{\mu_L}{\rho_L D_{AB}} \right]^{0.5} \times \left[ \frac{g d_C^2 \rho_L}{\sigma} \right]^{0.62} \left[ \frac{g d_C^3 \rho_L^2}{\mu_L^2} \right]^{0.31} \varepsilon_G^{1.1} \quad (2)$$

式中,  $d_C$  为实验管段直径,  $\text{m}$ ;  $D_{AB}$  为液相扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  $\mu_L$  为溶液动力粘度,  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ;  $\rho_L$  为溶液密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $\sigma$  为溶液表面张力,  $\text{N}/\text{m}$ ;  $g$  为重力加速度,  $\text{m}/\text{s}^2$ 。

可以看出,液相容积传质系数主要与溶液的物性参数和反应器结构尺寸有关。影响传质速率的另一个重要参数为容积含气率  $\varepsilon_G$ , 大部分学者采用 Deckwer WD<sup>[8]</sup> 提出的计算方法:

$$\varepsilon_G = 0.672 U_G^{0.58} \mu_G^{-0.053} \times \sigma^{-0.185} g^{-0.13} \rho_L^{0.19} \rho_G^{0.062} \mu_G^{0.107} \quad (3)$$

式中,  $U_G$  为气相折算流速,  $\text{m}/\text{s}$ ;  $\rho_G$  为混合气体密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $\mu_G$  为气体动力粘度,  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

由式(3)可知,气体物性参数和流动参数是决定容积含气率的主要因素。

描述化学反应过程的速率方程一般可以写成:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A [S_2O_3^{2-}]^2 V \quad (4)$$

式中,  $k$  为化学反应速率常数,  $\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ;  $[S_2O_3^{2-}]$  为硫代硫酸根浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  $V$  为溶液总体积,  $\text{m}^3$ 。

化学反应速率常数可近似认为是温度的单值函数<sup>[9]</sup>, 并采用阿伦尼乌斯公式计算:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (5)$$

式中,  $E_a$  为阿伦尼乌斯活化能,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ;  $R$  为摩尔体积常数,  $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $T$  为溶液温度,  $\text{K}$ ;  $A$  为指前因子,  $\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。

由式(4)和式(5)可以看出,化学反应速率一方面受液相主流中的甲基碘浓度和溶剂浓度的影响,同时也对溶液温度的变化较为敏感。

当溶液温度较低时,化学反应速率常数较小,传质与化学反应过程达到平衡状态时所对应液相中的甲基碘浓度较高,导致传质过程的浓度差较小,限制溶液对甲基碘的吸收效率。随着温度的提升,化学反应速率常数迅速增加,相应的化学吸收过程得到明显改善,平衡状态时液相中的甲基碘浓度降低,传质动力增强,因此该区域内的去除效率随温度的提升变化明显。当溶液温度较高时,化学反应速率常数较大,对应平衡状态下液相中的甲基碘浓度已经处于较低水平,液相浓度的进一步降低对传质动力影响较小。此时,温度的增加不再对去除效率有明显的改善作用,相反,温度的提升会导致甲基碘气体溶解度系数减小,造成界面饱和浓度的下降,降低了液相传质动力。

## 2.2 系统压力的影响

为了研究压力对甲基碘气体去除效率的影响,在 80 条件下进行实验。实验中保持气体体积流量和温度不变,改变实验段内的压力,获得去除效率随压力的变化关系(图 3)。从图 3 可以看到,在实验参数范围内,甲基碘气体的去除效率随着压力的增加近似呈线性增长。由式(2)和式(5)可知,压力的变化对液相容积传质系数以及化学反应速率常数的影响较小,但是随着混合气体压力的提升,甲基碘气相分压也随之线性增加。根据亨利定律<sup>[10]</sup>可知,界面处甲基碘浓度与其气相分压成正比,相应传质动力也近似按线性规律增加。因此,系统去除效率随压力的变化表现为线性增长规律。

## 2.3 气相流量的影响

在压力为 0.1 MPa, 温度为 60 条件下,改

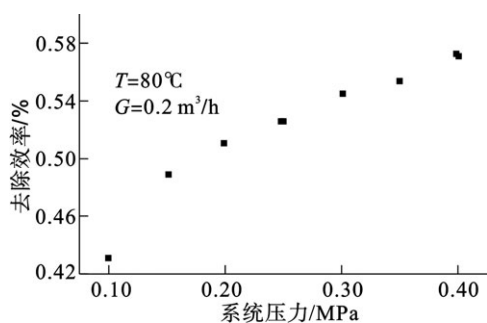


图3 系统压力对去除效率的影响

Fig. 3 Effect of Pressure on Removal Efficiency

变实验管段入口处的气相体积流量,研究流量变化对甲基碘气体去除效率的影响。当流量在 0.2~2 m<sup>3</sup>/h 区间变化时,相应的去除效率实验测量结果如图 4 所示。研究结果表明:随着气相流量的增加,溶液对甲基碘气体的去除效率呈明显的下降趋势;当流量提升 10 倍时,去除效率降低至 1/3 左右。气相流量对去除效率的影响主要体现为气液接触时间和液相传质系数的改变。当气相流量增加时,气相折算流速增大;由式(2)和式(3)可知,增大气相折算流速能够提升液相传质系数,有效降低液相传质阻力,改善液相传质条件;这对于气体吸收过程是有利的。但是,在相同液位条件下,折算流速的增加还会造成气液接触时间的减小,导致去除效率降低。相比于传质过程的改善,时间效应对效率的影响更加明显;2 种因素共同作用的结果使得去除效率并未随接触时间的减少而成比例降低。

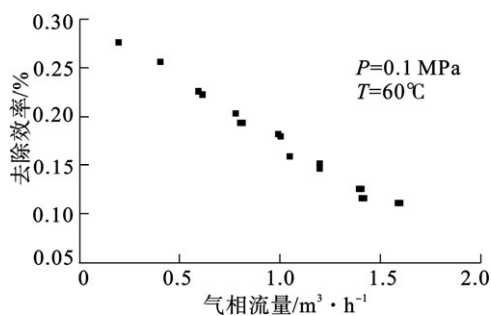


图4 气相流量对去除效率的影响

Fig. 4 Effect of Gas Flow Rate on Removal Efficiency

#### 2.4 液位的影响

为了研究液位变化对去除效率的影响,在 0.1 MPa,温度为 80 条件下进行实验测量,获得不同液位工况下的甲基碘去除效率值(图 5)。从图 5 可以看出,当液位从 90 mm 提升至 150 mm

时,溶液对甲基碘气体的去除效率近似线性增加。液位的提升一方面增加了气液接触时间;另一方面也增加了溶液装量,造成液相甲基碘浓度的降低。根据前述的分析可知,80 条件下所对应平衡状态的液相甲基碘浓度较低,对过程的影响较小,这表明接触时间的改变是造成液位对甲基碘气体去除效率影响的主要原因。

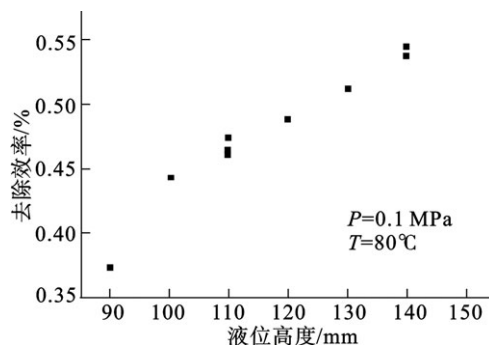


图5 液位高度对去除效率的影响

Fig. 5 Effect of Liquid Height on Removal Efficiency

#### 2.5 入口气体浓度的影响

图 6 是在 60 条件下,通过改变实验段入口处混合气体中甲基碘的浓度,以获得去除效率的实验结果。从图 6 可以看出,相同条件下改变入口气体浓度对去除效率几乎没有影响。入口混合气体中甲基碘浓度的变化表现为甲基碘气相分压的改变,相应平衡状态时液相主体中的甲基碘浓度随气相分压等比例发生变化;由式(4)可知,溶液对甲基碘的吸收速率与液相浓度成正比,即与入口气体浓度的变化成正比。因此,尽管溶液吸收甲基碘的绝对量发生改变,但是相对于浓度增加的入口,去除效率保持不变。

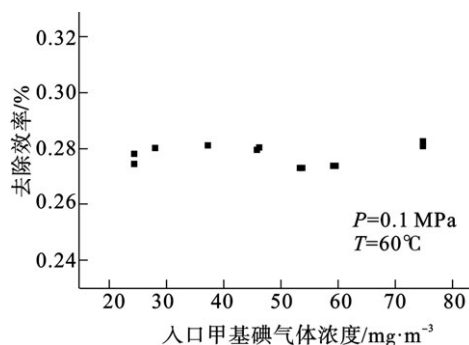


图6 入口气体浓度对去除效率的影响

Fig. 6 Effect of Entrance Concentration on Removal Efficiency

### 3 结论

(1) 溶液温度的变化对甲基碘气体去除效率的影响表现为区域效应,在 0~80 范围内,随着溶液温度的增加,去除效率变化明显,化学反应过程是限制该区域去除效率的主要因素;当温度高于 80 时,去除效率不再随温度的增加而继续提升,物理传质过程成为限制该区域去除效率的主要因素。

(2) 系统压力和液位的提升能够显著改善气体吸收过程,当压力或液位增加时,甲基碘气体去除效率均呈线性规律增长。

(3) 气相容积流量的增加能够强化物理传质过程,但是由于气液接触时间的减少,使得甲基碘气体去除效率随流量的增加呈明显的下降趋势。

(4) 在相同实验条件下,改变入口甲基碘气体浓度,对系统去除效率的影响较小。

#### 参考文献:

- [1] Rust H, Ch Tannler W, Haschke D. Pressure release of containments during severe accidents in switzerland [J]. Nuclear Engineering and Design, 1995, 157(3): 337-352.
- [2] Amir Rahimi, Arezou Niksiar, Majid Mobasher. Considering roles of heat and mass transfer for increasing the ability of pressure drop models in venturi scrubbers [J]. Chemical Engineering and Processing, 2011, 50(1): 104-112.
- [3] ZHAO Wei-rong, SHI Hui-xiang, WANG Da-hui. Modeling of mass transfer characteristics of bubble column reactor with surfactant present[J]. Journal of Zhejiang University SCIENCE, 2004, 5(6): 714-720.
- [4] González-García C M, González J F. Removal efficiency of radioactive methyl iodide on teda-impregnated activated carbons[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 92(2): 247-252.
- [5] Park G, Kim I, Lee J K. Effect of the temperature on the adsorption and desorption characteristics of methyl iodide over teda-impregnated activated carbon[J]. Carbon Science, 2001, 2(1): 9-14.
- [6] 朱自洲, 李自平, 俞保安. 安全壳中气相裂变产物甲基碘喷淋去除的实验研究[J]. 核科学与工程, 1989, 9(3): 278-282.
- [7] Kiyomi Akita, Fumitake Yoshida. gas holdup and volumetric mass transfer coefficient in bubble columns [J]. Ind Eng Chem Process Des. Develop, 1973, 12(1): 76-80.
- [8] Deckwer W D, Schumpe A. improved tools for bubble column reactor design and scale-up[J]. Chem Eng Sci, 1993, 48(5): 889-911.
- [9] Hasty R A, Sutter S L. kinetics of the reaction of methyl iodide with sulfite and thiosulfate ions in aqueous solution 1 [J]. Canadian Journal of Chemistry, 1969, 47(6): 4538-4539.
- [10] Motor Adachi, Wataru Eguchi, Toshiharu Haoka. Dissolution of gaseous methyl iodide in aqueous sodium hydroxide solutions[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1977, 14(5):370-375.

(责任编辑:刘胜吾)