

УДК 621.039.75; 544.723.2

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ ГЕНРИ АДСОРБЦИИ РАДОНА НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ

© 2024 г. Э. П. Магомедбеков^а, А. О. Меркушкин^{а, *}, А. В. Обручиков^а, В. С. Покальчук^а,
Н. Н. Кулов^{б, *}

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

*e-mail: kulovnn@mail.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята в печать 30.04.2024 г.

На основании послойного гамма-спектрометрического измерения активности сорбентов были рассчитаны константы Генри и определены параметры их температурной зависимости при динамической адсорбции радона на активированном угле марок АГ-3, ВСК-5, СКТ-3, NWC 12х40 в интервале температур от 20 до 60°С. Во всем исследованном интервале логарифм константы Генри является линейной функцией обратной температуры. Линейность полученных зависимостей дает возможность прогнозировать значения констант Генри при температурах, выходящих за экспериментально исследованный диапазон. Была рассчитана изотерическая теплота адсорбции радона на активированном угле исследованных марок. С увеличением атомного номера адсорбтива в ряду инертных газов Ag-Kr-Xe-Rn изотерическая теплота адсорбции монотонно возрастает, что свидетельствует об увеличении в этом ряду сорбционной способности активированного угля.

Ключевые слова: динамическая адсорбция, слой равновесной адсорбции, послойный метод, константа Генри, радон, активированный уголь

DOI: 10.31857/S0040357124040042 EDN: AWODCF

ВВЕДЕНИЕ

Говоря о естественных радионуклидах в окружающей среде, проблему радона обычно выделяют особо, поскольку именно этот радиоактивный газ вносит основной вклад в коллективную дозу облучения населения. По данным [1, 2], во всем мире среднегодовая доза облучения населения складывается из медицинского облучения (21%), техногенного (1%) и природного (79%), основная часть которого (52–54%) обусловлена вдыханием воздуха, содержащего изотопы радона и продукты их распада. Остальные источники природного облучения человека располагаются в таком порядке: внешнее облучение за счет природных радионуклидов – 16–20%, облучение за счет поступающих с пищей радионуклидов – 16–20%, космическое излучение – 12–14% [1–3]. В Российской Федерации средняя по стране индивидуальная годовая эффективная доза облучения населения за счет всех природных источников излучения составляет около 3.4 мЗв/год, причем наибольшая ее часть также формируется за счет облучения населения изотопами радона в воздухе помещений – в среднем около 58%

[1, 2]. Таким образом, доза облучения населения, получаемая от радона и продуктов его распада, значительно превосходит дозы, обусловленные техногенными и медицинскими источниками ионизирующего излучения.

Основными источниками радона в объектах гражданского назначения являются природная вода, почва под зданием, природный газ и содержащие ²²⁶Ra и ²³²Th строительные материалы [4]. Концентрации данных изотопов варьируются в зависимости от типа стройматериала от единиц до сотен Бк/кг [5, 6]. Одним из наиболее опасных строительных материалов с этой точки зрения является фосфогипс, содержание ²²⁶Ra в котором может достигать тысяч Бк/кг [7] при скорости эманации радона с открытой поверхности до 10 Бк·м⁻²·ч⁻¹ [6].

Основными техногенными источниками радона являются урановые шахты и рудники, а также хранилища радиоактивных отходов (РАО). В воздух этих объектов радон поступает из находящихся там соединений урана и тория, а также выведенных из эксплуатации радиевых источников гамма-излучения. Поскольку при распа-

де каждого атома радона до стабильного свинца образуется 5 ядер гелия, этот гелий со временем создает значительное избыточное давление в капсуле с радиевым источником (около 0.2 атмосфер в год на каждый грамм радия [8]). Это приводит к возникновению трещин и разрывов оболочки и, как следствие, к утечке радона. Объемная активность радона в воздухе при этом может многократно превышать предельно допустимые уровни, что делает актуальной разработку эффективных способов очистки воздуха от радона и его дочерних продуктов.

Наиболее простым способом очистки воздуха от радона можно считать адсорбционный метод, поскольку сорбционная способность ряда промышленных адсорбентов (таких как активированный уголь) по отношению к радону достаточно высока, хотя и варьируется в довольно широком диапазоне [9].

Основной задачей настоящей работы было получение температурных зависимостей констант Генри радона на различных марках активированного угля. Изучение температурной зависимости константы Генри имеет большое практическое значение, поскольку позволяет прогнозировать сорбционные свойства материалов при температурах, для которых нет доступных экспериментальных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика исходных материалов. В качестве адсорбентов использовали активированные угли коммерчески доступных марок – ВСК-5, СКТ-3, АГ-3 (АО “ЭНПО Неорганика”) и NWC 12x40 (NWC Carbon). Характеристики исходных материалов сведены в табл. 1.

Изотопный генератор радона. В качестве естественного источника радона, наиболее подходящего для использования в изотопном генераторе,

логично рассматривать соединения его материнского нуклида – ²²⁶Ra. При этом использование растворов радия нежелательно из соображений безопасности (риск разлива, образование радиоактивных аэрозолей при барботаже). Эффективность использования кристаллических солей радия ограничивается малой скоростью диффузии радона в твердом теле. Большая часть радона, образовавшегося при распаде атомов радия внутри кристаллических зерен, не успеет покинуть твердую фазу и распадется внутри кристаллов соли.

Для использования в изотопном генераторе радий был адсорбирован на сильноокислотном сульфокатионите КУ-2-8 с размерами зерен 0.5–1 мм. Для этого 0.5 г сухого катионита в Н-форме поместили в пластиковую колонку и пропустили через нее 2 мл раствора ²²⁶Ra в 0.5M HNO₃. Колонку промыли 1 мл 0.1M HNO₃, промывной раствор объединили с фильтратом. Эту процедуру (пропускание раствора через колонку и промывку) повторяли несколько раз, каждый раз контролируя активность радия в растворе методом гамма-спектрометрии. Процесс завершили, когда площадь пика ²²⁶Ra с энергией 186.2 кэВ совпала в пределах погрешности измерения с уровнем фона. Активность радия в исходном растворе, определенная методом альфа-спектрометрии, составила 30 кБк.

Катионит с адсорбированным ²²⁶Ra промыли дистиллированной водой и высушили на воздухе, после чего перенесли в стеклянный флакон объемом 2 мл, снабженный заворачивающейся пористой крышкой с размером пор 100 мкм. Флакон с катионитом поместили в пластиковый медицинский шприц, с герметичным колпачком и специально изготовленной фторопластовой вставкой для минимизации мертвого объема (рис. 1).

Стенд для изучения динамической адсорбции изотопов радона. Для изучения сорбционной

Таблица 1. Характеристики исследованных адсорбентов [10]

Характеристика	АГ-3	ВСК-5	СКТ-3	NWC 12x40
$\rho_b, \text{г/см}^3$	0.499	0.438	0.414	0.539
$\rho_a, \text{г/см}^3$	0.799	0.807	0.636	0.922
$\nu, \text{см}^3/\text{г}$	0.802	0.774	1.133	0.590
П, %	64.1	62.5	72.1	54.4
$\varepsilon, \%$	37	45	35	42
$S, \text{м}^2/\text{г}$	750	1189	1471	1083
$V_{mv}, \text{см}^3/\text{г}$	0.205	0.399	0.472	0.362
$S_{mv}, \text{м}^2/\text{г}$	475	1080	1173	917

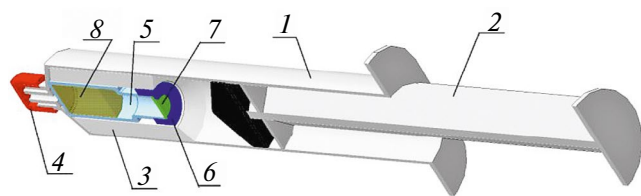


Рис. 1. Трехмерная модель изотопного генератора ^{222}Rn (разрез). 1 – корпус (медицинский шприц объемом 30 см^3); 2 – поршень шприца; 3 – фторопластовая вставка; 4 – герметичный колпачок; 5 – стеклянный флакон объемом 2 см^3 ; 6 – крышка флакона; 7 – пористая мембрана; 8 – катионит КУ-2-8 с ^{226}Ra .

способности различных адсорбентов по отношению ^{222}Rn в динамических условиях был создан экспериментальный исследовательский стенд (рис. 2).

При проведении эксперимента воздух из лаборатории компрессором (1) подается на две последовательно соединенные колонки с индикаторным силикагелем (2, 3) и активированным углем (4), где происходит удаление паров воды и примесей летучих органических соединений. Объемный расход воздуха грубо задается поплавковым ротаметром (5) и точно регулируется в контрольно-измерительном блоке (16, 17), включающем электронные ротаметры Bronkhorst MassView MV-304 (диапазон измерения $0.04\text{--}20\text{ л/мин}$) и MV-302 (диапазон измерения $0.02\text{--}2\text{ л/мин}$). Первый использовался при расходе воздуха 2 л/мин и более, второй использовался для измерения и регулирования малых расходов. Трехходовой вентиль (18) позволяет направить основной поток воздуха в обход колонки в вентиляцию (необходимо для предварительной настройки потока). Внутри

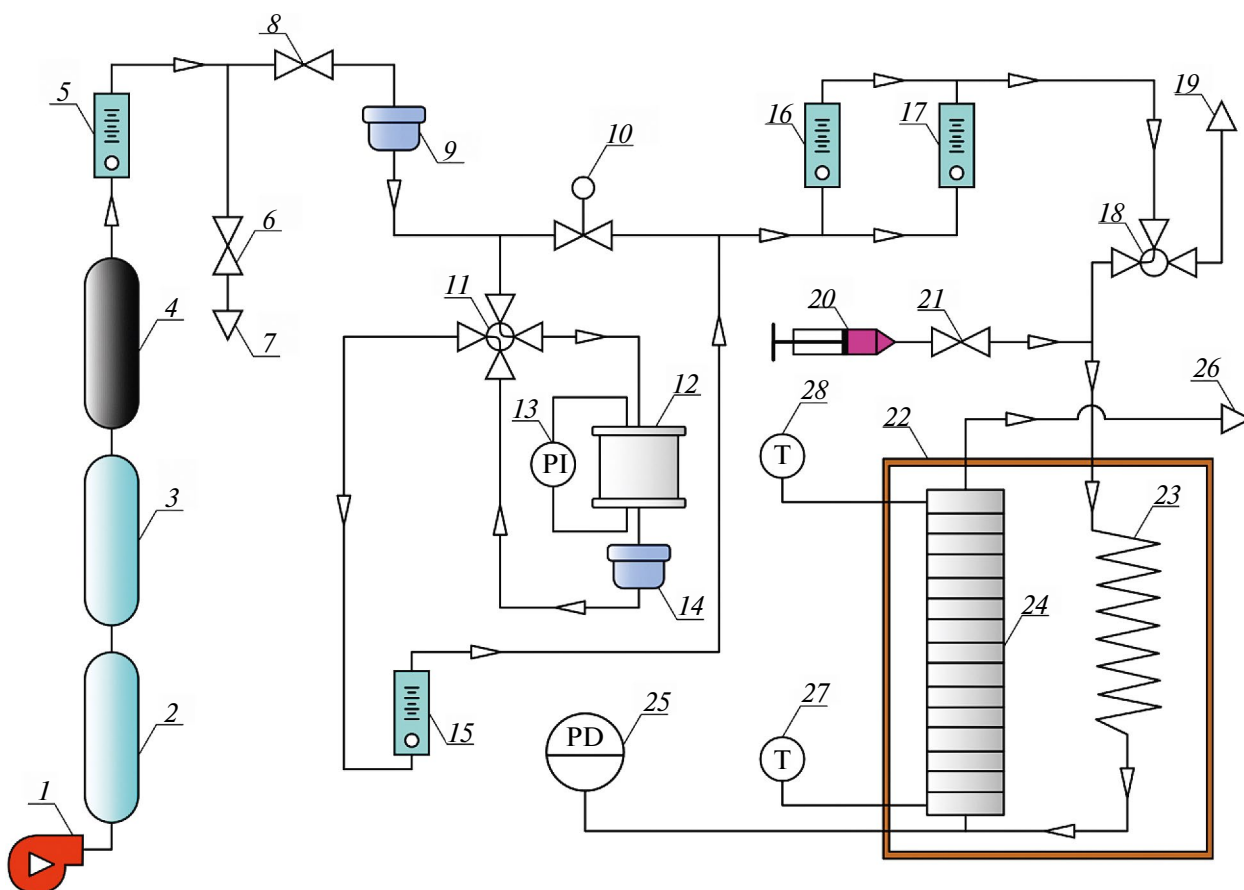


Рис. 2. Схема стенда для изучения динамической адсорбции изотопов радона. 1 – компрессор; 2, 3 – колонки с сигнальным силикагелем; 4 – колонка с активированным углем; 5 – поплавковый ротаметр большого расхода LZM-6T с диапазоном расхода от 1.0 до 12.0 л/мин ; 6, 8, 21 – двухходовой кран; 7, 19, 26 – выход в вентиляцию; 9, 14 – механический фильтр тонкой очистки; 10 – игольчатый кран-регулятор тонкой настройки; 11 – четырехходовой кран; 12 – генератор Rn-220 с оксидом тория; 13 – электронный дифференциальный манометр Testo 510; 15 – поплавковый ротаметр расхода воздуха через генератор Rn-220 LZM-4T с диапазоном расхода от 0.1 до 1.0 л/мин ; 16 – электронный ротаметр MV-302 с диапазоном расхода $0.02\text{--}2\text{ л/мин}$; 17 – электронный ротаметр MV-304 с диапазоном расхода $0.2\text{--}20\text{ л/мин}$; 18 – трехходовой вентиль; 20 – генератор Rn-222; 22 – суховоздушный термостат; 23 – металлический теплообменник; 24 – секционированная сорбционная колонка; 25 – точка измерения перепада давления в колонке; 27 – точка контроля температуры на входе в колонку; 28 – точка контроля температуры на выходе из колонки.

суховоздушного термостата (22) размещены адсорбционная колонка (24) и металлический теплообменник (23) для нагрева входящего потока воздуха до заданной температуры. После теплообменника в поток воздуха может быть импульсно введен ^{222}Rn из изотопного генератора (20). Перед входом в адсорбционную колонку предусмотрены точки измерения избыточного давления (25) и температуры (27). Контроль температуры входящего и выходящего потока осуществляли с помощью прецизионного двухканального термометра Termex LTA/2Б-К-К (диапазон от -50 до $+200^\circ\text{C}$, дискретность 0.01°C) – позиции (27) и (28) на схеме. Величина избыточного давления в колонке использовалась для расчета актуальной величины объемного расхода газа через слой сорбента, поскольку температура и давление газа в адсорбционной колонке отличаются от стандартных (20°C , $101\,325\text{ Па}$). Коэффициент, учитывающий расширение / сжатие потока воздуха, поступающего в колонку, рассчитывали по уравнению (1), полагая применимость законов идеального газа:

$$k_e = \frac{101325 \cdot (273.15 + T_c)}{\left(\frac{\Delta P_c}{2} + P_0\right) \cdot 293.15}, \quad (1)$$

где k_e – коэффициент расширения / сжатия потока воздуха в колонке; T_c – температура колон-

ки, $^\circ\text{C}$; P_0 – атмосферное давление, Па; ΔP_c – избыточное давление на входе в колонку, Па.

Разборная адсорбционная колонка (рис. 3) выполнена из нержавеющей стали и состоит из 15 секций внутренним диаметром 50 мм и высотой 11.5 мм (вместе с прокладкой) каждая.

Дно секций представляет собой металлическую сетку с размером ячейки 0.6 мм. Перед экспериментом в каждую секцию колонки насыпали навеску адсорбента, после чего герметизировали собранную конструкцию при помощи клэмп-соединения. Перед подачей радона колонку с сорбентом термостатировали при температуре эксперимента в потоке воздуха с заданным расходом.

После термостатирования колонки в поток воздуха коротким (1–2 сек) импульсом вводили ^{222}Rn . Благодаря протекающим процессам адсорбции / десорбции радон распределялся по секциям колонки. Через заданный интервал времени прокачку воздуха останавливали, колонку извлекали из термостата и разбирали. Уголь из каждой секции быстро пересыпали в герметичные пластиковые контейнеры и тщательно перемешивали встряхиванием.

Радиометрия. Все измерения проводили на гамма-спектрометре Мультирад-гамма со сцинтилляционным детектором $63 \times 63\text{ мм NaI(Tl)}$.

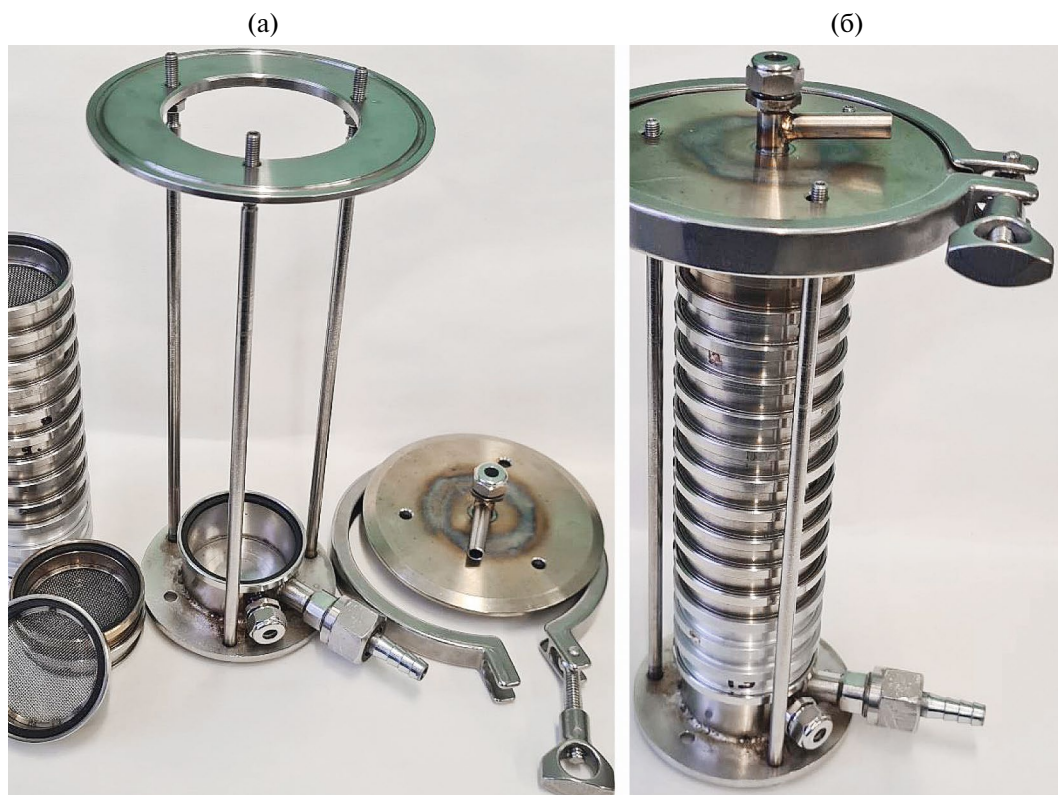


Рис. 3. Адсорбционная колонка в разобранном (а) и собранном (б) виде.

Для радиометрии был выбран изотоп ^{214}Pb (пик γ -спектра с энергией 351.9 кэВ). Перед измерением контейнеры с сорбентом выдерживали не менее 3 ч (время, необходимое для установления векового радиоактивного равновесия между ^{214}Pb и ^{222}Rn). Продолжительность измерения (в диапазоне 5–60 мин) каждого образца рассчитывали, приняв допустимую среднеквадратичную флуктуацию скорости счета 2%. В результаты измерения вносили поправку на распад радона (приводили к моменту начала измерения первой секции):

$$J_k = \frac{(J_c - J_f) \cdot t_m \cdot \lambda_{\text{Rn}} \cdot e^{\lambda_{\text{Rn}} \cdot t_s}}{1 - e^{-\lambda_{\text{Rn}} \cdot t_m}}, \quad (2)$$

где J_k – приведенная к началу измерений (откорректированная) скорость счета секции; J_c – измеренная скорость счета секции; J_f – измеренная скорость счета фона; λ_{Rn} – постоянная радиоактивного распада ^{222}Rn ; t_m – продолжительность измерения секции; t_s – время начала измерения секции, отсчитанное от начала всех измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет констант Генри адсорбции радона на активированном угле. Решение обратной задачи динамики адсорбции, т.е. нахождение неизвестных параметров (равновесных и кинетических) может быть проведено по экспериментально полученной выходной кривой или измеренному распределению концентрации адсорбата в слое сорбента. Использование выходных кривых для решения обратной задачи динамики адсорбции радона описано в литературе как для фронтального [9, 11], так и для проявительного [12, 13] режимов. Все эти подходы основаны на математической обработке экспериментально полученной временной зависимости концентрации радона на выходе из колонки известной длины. Однако в динамике адсорбции радиоактивных газов точное измерение профиля выходной кривой при малой объемной активности адсорбтива часто затруднительно. Более удобным представляется послойное измерение активности радона или его дочерних нуклидов в секционированной колонке с сорбентом, например методом γ -спектрометрии. Разбивка сорбента на слои произвольна, толщина слоя определяется толщиной секции колонки. В результате обратная задача динамики адсорбции радона может быть сведена к расчету неизвестных параметров модели не по выходной кривой, а по дискретному распределению активности внутри колонки.

Поскольку скорость установления адсорбционного равновесия значительно превосходит скорость распада ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3.8235$ сут [14]), влияние радиоактивного распада радона на характер его распределения по секциям колонки при импульсном введении будет пренебрежимо малым.

Измеренную активность радона в каждой секции делили на суммарную активность всех секций колонки, получая таким образом распределение относительной активности по секциям:

$$A_{\text{Ex}}(n) = A_n / \sum_{i=1}^N A_i, \quad (3)$$

где A_n – измеренная активность секции колонки с номером n ; $A_{\text{Ex}}(n)$ – экспериментальная относительная активность n -й секции колонки; N – общее число секций в колонке.

С другой стороны, аналогичное распределение радона по секциям можно получить, интегрируя функцию теоретического распределения активности вдоль слоя сорбента:

$$A_T(n) = \int_{(n-1) \cdot h}^{n \cdot h} a(x, t) dx / \int_0^{N \cdot h} a(x, t) dx, \quad (4)$$

где h – толщина слоя сорбента в каждой секции; $A_T(n)$ – теоретически рассчитанная относительная активность n -й секции колонки; $a(x, t)$ – теоретическая функция распределения активности радона в слое сорбента.

Функции $a(x, t)$, $A_T(n)$ в уравнении (4) неявно зависят также от константы Генри, кинетических параметров модели и постоянных параметров эксперимента (доли свободного объема в слое сорбента, линейной скорости газового потока, продолжительности подачи воздуха в колонку и т.п.).

Таким образом, нахождение неизвестных параметров динамической адсорбции радона сводится к решению задачи нелинейной оптимизации, точнее – к задаче минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальной и расчетной относительной активности секций колонки (метод наименьших квадратов).

Количество неизвестных кинетических параметров, а также вид функции $a(x, t)$ в уравнении (4) определяются теоретической моделью динамики адсорбции.

В качестве такой модели мы использовали достаточно хорошо теоретически и экспериментально обоснованную модель слоя равновесной адсорбции, содержащую единственный кинетический параметр – толщину слоя равновесной адсорбции L_e [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23]. Основная идея заключается в следующем. Поскольку в реальном процессе вследствие конечной

скорости установления адсорбционного равновесия локальное равновесие не соблюдается, то на какой-то фиксированный момент времени в колонне всегда можно выделить определенный и при этом единственный слой адсорбента, для которого выполняется следующее условие: средняя величина адсорбции в этом слое равновесна концентрации на выходе из него. Таким образом, в любой момент времени t эти две величины связаны уравнением изотермы адсорбции. Чем меньше значение L_e , тем быстрее протекает массообмен в зернистом слое и тем более эффективен данный сорбент с точки зрения кинетики адсорбции.

В предыдущей работе [24] нами было показано, что распределение радона по секциям колонки зависит от константы Генри, толщины слоя равновесной адсорбции L_e и постоянных параметров эксперимента следующим образом:

$$A_T(n) = \left[\frac{\Gamma\left(\frac{n \cdot h}{L_e}, b \cdot t\right)}{\Gamma\left(\frac{n \cdot h}{L_e}\right)} - \frac{\Gamma\left(\frac{(n-1) \cdot h}{L_e}, b \cdot t\right)}{\Gamma\left(\frac{(n-1) \cdot h}{L_e}\right)} \right] \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{N \cdot h}{L_e}\right)}{\Gamma\left(\frac{N \cdot h}{L_e}, b \cdot t\right)}, \quad (5)$$

$$b = \frac{u}{L_e \cdot (\varepsilon + (1 - \varepsilon) \cdot K_H)}, \quad (6)$$

где h — толщина слоя сорбента в каждой секции колонки; u — кажущаяся (отнесенная к полному сечению слоя) линейная скорость потока; t — время; ε — доля внешнего свободного объема в слое сорбента; L_e — толщина слоя равновесной адсорбции; K_H — концентрационная константа Генри.

В уравнении (5) $\Gamma(x)$ и $\Gamma(x, z)$ обозначают соответственно гамма-функцию Эйлера и верхнюю неполную гамма-функцию:

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} \tau^{x-1} \cdot e^{-\tau} d\tau, \quad (7)$$

$$\Gamma(x, z) = \int_z^{\infty} \tau^{x-1} \cdot e^{-\tau} d\tau. \quad (8)$$

Таким образом, основываясь на экспериментально полученном распределении активности радона вдоль слоя сорбента, математически рассчитывались значения константы Генри и тол-

щины слоя равновесной адсорбции. Все вычисления проводились в среде Maple 2023.

Температурная зависимость констант Генри радона. Известно, что истинная константа равновесия связана с термодинамическими функциями системы и концентрационной константой Генри через соотношения (9) и (10).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K), \quad (9)$$

$$K = K_H \cdot f, \quad (10)$$

где ΔG — стандартное изменение энергии Гиббса при адсорбции; ΔH — стандартное изменение энтальпии при адсорбции; ΔS — стандартное изменение энтропии при адсорбции; K — истинная константа термодинамического равновесия адсорбции; T — абсолютная температура; R — универсальная газовая постоянная (8.31446 Дж/(моль·К)); f — множитель, включающий в себя коэффициенты активности адсорбтива в обеих фазах.

Из уравнений (9) и (10) следует, что в некотором температурном интервале, где величины ΔH° и ΔS° можно считать не зависящими от температуры, а множитель f — постоянным, логарифм константы Генри будет линейной функцией обратной температуры:

$$\ln(K_H) = k_1 + k_2 \cdot \frac{1}{T}. \quad (11)$$

Линейная зависимость логарифма константы Генри от обратной температуры в диапазоне от +15 до +80°C была ранее показана при адсорбции инертных газов (аргон, криптон, ксенон) на исследуемых в настоящей работе марках активированного угля в статических [25, 10] и динамических [26] условиях.

Эксперименты по определению параметров температурной зависимости константы Генри адсорбции радона на различных марках активированного угля проводили по следующей схеме. Образцы угля предварительно выдерживали в течение 14 ч в токе сухого воздуха (4 л/мин) при 170°C для удаления адсорбированной воды. Перед началом каждого эксперимента колонку с исследуемым образцом помещали в разогретый до требуемой температуры сушевоздушный термостат и пропускали через нее сухой воздух, контролируя температуру входящего и выходящего потока. После того как обе величины достигали стабильного значения ($\pm 0.1^\circ\text{C}$), в поток вводили коротким импульсом ^{222}Rn из генератора и начинали отсчет времени экспозиции. За температуру эксперимента принимали среднее значение температуры на входе и выходе из колонки (разница между этими значениями обыч-

но не превышала 0.2°C). Масса адсорбента в каждой секции составляла для АГ-3 – 10.00 г, для СКТ-3 – 8.00 г, для ВСК-5 и NWC 12x40 – 9.00 г. В качестве примера на рис. 4 представлены типичные экспериментальное и теоретическое распределения относительной активности ^{222}Rn , найденные с использованием рассчитанных значений K_{H} и L_{e} .

Каждый столбец диаграммы, соответствующий экспериментальным данным на рис. 4, снабжен доверительным интервалом, учитывающим погрешность радиометрических измерений. Результаты расчета параметров динамической адсорбции радона представлены в табл. 2.

Полученные результаты указывают на слабую зависимость кинетического параметра адсорбции (L_{e}) от температуры внутри исследованного интервала ($20\text{--}60^{\circ}\text{C}$). Для углей марок АГ-3, СКТ-3, ВСК-5 разброс значений этого параметра не превышает нескольких процентов. Для угля NWC 12x40 разброс значений L_{e} , несколько выше, что может объясняться пристеночным эффектом из-за более высокого гидравлического сопротивления насыпного слоя для данной марки угля.

Зависимость констант Генри от обратной температуры для всех марок угля представлена на графике в полулогарифмических координатах (рис. 5). Между экспериментальными точками проведены линии регрессии.

Во всем исследованном температурном интервале ($20\text{--}60^{\circ}\text{C}$) логарифм константы Генри адсорбции радона является линейной функцией

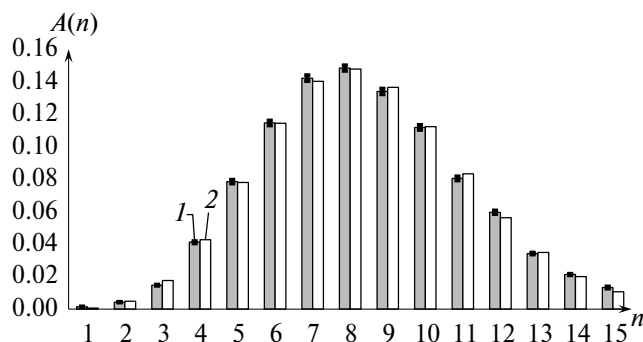


Рис. 4. Экспериментальное и расчетное распределение ^{222}Rn по секциям колонки (ВСК-5, 2.00 л/мин, 50 мин, 60.8°C). 1 – эксперимент, 2 – расчет по уравнению (5).

обратной температуры. Найденные параметры температурной зависимости константы Генри (коэффициенты линейной регрессии в уравнении (11)), а также квадраты коэффициентов корреляции Пирсона (r^2) приведены в табл. 3.

Линейная аппроксимация зависимости логарифма константы Генри от обратной температуры имеет важное практическое значение, позволяя рассчитывать адсорбционные равновесия в области параметров, выходящих за рамки экспериментальных исследований. Исходя из коэффициента k_2 была рассчитана изотерическая теплота адсорбции радона на активированном угле исследованных марок. Полученные значения приведены в табл. 4. Там же представлены для сравнения найденные ранее для этих марок угля в [10] значения изотерических теплот адсорбции.

Таблица 2. Влияние температуры на параметры динамической адсорбции радона

Адсорбент	t , мин	v , л/мин	u , см/мин	Температура, $^{\circ}\text{C}$	K_{H}	L_{e} , см
АГ-3	40	1.00	58.7	59.1	475	0.79
АГ-3	60	1.00	57.2	44.8	802	0.85
АГ-3	110	1.00	53.2	29.4	1333	0.79
АГ-3	150	1.00	51.7	23.5	1690	0.87
СКТ-3	40	2.00	116.0	59.1	843	0.85
СКТ-3	60	2.00	111.9	44.8	1365	0.85
СКТ-3	110	1.99	105.4	29.4	2481	0.78
СКТ-3	150	2.00	102.6	19.5	3846	0.78
ВСК-5	50	2.00	118.9	60.8	1143	1.11
ВСК-5	77	2.00	111.2	44.9	2047	1.07
ВСК-5	140	2.00	106.8	30.1	3700	1.06
ВСК-5	190	2.00	100.1	19.2	5773	0.95
NWC	55	2.00	116.4	59.7	1380	0.61
NWC	80	2.01	112.1	45.1	2353	0.71
NWC	150	2.00	104.3	30.1	4219	0.57
NWC	211	2.00	100.4	20.2	6334	0.92

Таблица 3. Параметры температурной зависимости константы Генри адсорбции радона

Параметр	АГ-3	СКТ-3	ВСК-5	NWC 12x40
k_1	-4.25	-4.48	-4.39	-4.08
k_2	$3.47 \cdot 10^3$	$3.72 \cdot 10^3$	$3.82 \cdot 10^3$	$3.77 \cdot 10^3$
r^2	0.9989	0.9996	0.9994	0.9999

Таблица 4. Изостерическая теплота адсорбции в ряду Ar-Kr-Xe-Rn на активированном угле (кДж/моль)

Адсорбент	Ar	Kr	Xe	Rn
АГ-3	12.68	19.20	25.48	28.83
СКТ-3	12.57	18.37	25.45	30.97
ВСК-5	13.22	19.46	26.58	31.77
NWC 12x40	13.03	19.63	26.12	31.32

рбции других инертных газов – аргона, криптона и ксенона.

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что с увеличением атомного номера адсорбтива в ряду инертных газов изостерическая теплота адсорбции монотонно возрастает, что свидетельствует об увеличении в этом ряду сорбционной способности активированного угля.

Полученные данные по температурной зависимости констант Генри могут быть использованы для расчета адсорбционных систем очистки воздуха от радона.

ратур от 20 до 60°С. По эффективности улавливания радона указанные марки угля располагаются в следующем порядке: АГ-3 < СКТ-3 < ВСК-5 < NWC 12x40. Рассчитаны значения кинетического коэффициента динамической адсорбции радона (толщины слоя равновесной адсорбции), которая варьируется от 0.6 до 1.1 см. Определены параметры температурной зависимости констант Генри и рассчитаны изостерические теплоты адсорбции радона. Линейность полученных зависимостей дает возможность прогнозировать значения констант Генри при температурах, выходящих за экспериментально исследованный диапазон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом послышной гамма-спектрометрии сорбента были определены константы Генри при динамической адсорбции радона из воздушного потока на активированном угле марок АГ-3, ВСК-5, СКТ-3, NWC 12x40 в интервале темпе-

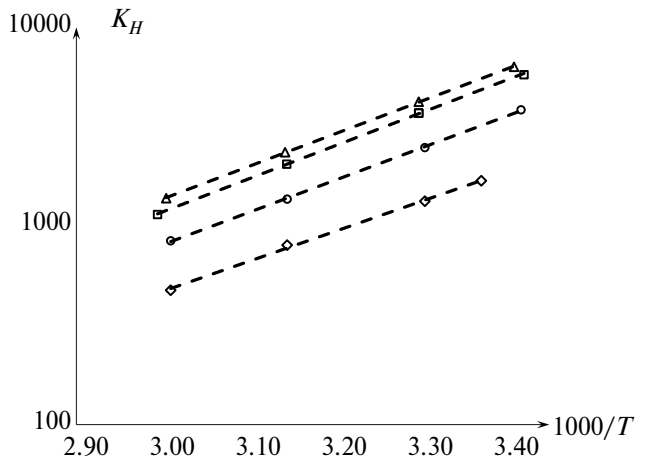


Рис. 5. Зависимость констант Генри радона от обратной температуры. Точки – эксперимент, пунктир – линии регрессии; ромбики – АГ-3, кружки – СКТ-3, квадратики – ВСК-5, треугольнички – NWC 12x40.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

k	коэффициент расширения/сжатия потока воздуха в колонке
T	температура, °С (K)
P	давление, Па
J	скорость счета, имп/с
λ	постоянная распада
t	время, с
A	активность
N	общее число секций в колонке
h	толщина слоя сорбента в каждой секции
a	теоретическая функция распределения активности
u	кажущаяся (отнесенная к полному сечению слоя) линейная скорость потока
v	объемный расход, л/мин
ϵ	доля внешнего свободного объема в слое сорбента
L	толщина слоя
K	константа адсорбции, см ³ /см ³
ΔG	стандартное изменение энергии Гиббса при адсорбции, Дж/моль
ΔH	стандартное изменение энтальпии при адсорбции, Дж/моль

ΔS	стандартное изменение энтропии при адсорбции, Дж/(моль·К)
R	универсальная газовая постоянная (8.31446 Дж/(моль·К))
f	множитель, включающий в себя коэффициенты активности адсорбтива в обеих фазах
r	коэффициент линейной корреляции Пирсона
S	удельная поверхность, м ² /г (м ² /см ³)
v	удельный объем, см ³ /г (см ³ /см ³)
Π	пористость, %
ρ	плотность адсорбента, г/см ³
Γ	гамма-функция Эйлера

ИНДЕКСЫ

e	расширения/сжатия потока воздуха в колонке
c	колонка
0	атмосферное
k	начальный момент времени
f	фон
n	номер секции колонки
Ex	экспериментальная относительная
T	теоретическая относительная
e	равновесная адсорбция
H	Генри
i	изотоп
j	радионуклид
a	кажушаяся
b	насыпная
mv	микропор к объему

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев С.М., Жуковский М.В., Стамат И.П., Ярмошенко И.В. Радон: от фундаментальных исследований к практике регулирования. М.: ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 2016. 432 с.
2. Kiselev S.M., Zhukovsky M.V., Stamat I.P., Yarmoshenko I.V. Radon: From fundamental research to regulation practice. Moscow: Publishing house "FGBU SRC Burnasyan FMBC, FMBA of Russia", 2016. 432 pp.
3. Киселев С.М., Жуковский М.В. Современные подходы к обеспечению защиты населения от радона. Международный опыт регулирования. // Рад. гиг. 2014. Т. 7. № 4. С. 48–52.
4. Высоцкий С.П., Левченко Л.Г., Ленский В.Г. Риски воздействия радона на организм человека // Вести авт.-дор. инст. 2017. Т. 20. № 1. С. 58–68.
5. Свиридова Т.С., Котлеревская Л.В., Рудакова Д.А. Приоритетные направления развития науки и технологий. Тезисы докладов XVII международной научно-технической конференции. // Радон. Его содержание в строительных материалах, влияние на организм человека и обеспечение радоновой безопасности. Тула. 2015. С. 6–8.
6. Szajerski P., Celinska J., Bemb H., Gasiorowski A., Any-szka R., Dziugan P. Radium content and radon exhalation rate from sulfur polymer composites (SPC) based on mineral fillers // Con. Build. Mat. 2019. V. 198. P. 390–398.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.262>
7. Gijbels K., Iacobescu R.I., Pontikes Y., Vandevenne N., Schreurs S., Schroeyers W. Radon immobilization potential of alkali-activated materials containing ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum // Con. Build. Mat. 2018. V. 184. P. 68–75.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.162>
8. Osmanlioglu A.E. Conditioning and long-term storage of spent radium sources in Turkey // J. Haz. Mat. 2006. V. B134. P. 157–160.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.058>
9. Kapitanov Y.P., Pavlov I.V., Semikin N.P., Serdyukova A.S. Adsorption of radon on activated carbon // Int. Geol. Rev. 1970. V. 12. № 7. P. 873–878.
<https://doi.org/10.1080/00206817009475300>
10. Magomedbekov E.P., Merkushev A.O., Obruchikov A.V., Sakharov D.A. Comparison of the sorption capacity of different brands of activated carbon relative to argon, krypton, and xenon with the natural isotopic composition under static conditions // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. № 6. P. 1152–1168.
<https://doi.org/10.1134/S0040579521060063>
11. Guo L., Wang Y., Zhang L., Zeng Z., Dong W., Guo Q. The temperature dependence of adsorption coefficients of ²²²Rn on activated charcoal: an experimental study // Appl. Radiat. Isot. 2017. V. 125. P. 185–187.
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.04.023>
12. Gaul W.C., Underhill D.W. Dynamic adsorption of radon by activated carbon // Health Phys. 2005. V. 88. № 4. P. 371–378.
<https://doi.org/10.1097/01.HP.0000152110.01409.3e>
13. Pushkin K., Akerlof A., D. A., Armstrong J.E. et al. Study of radon reduction in gases for rare event search experiments // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2018. V. 903. P. 267–276.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.06.076>
14. Live Chart of Nuclides [Электронный ресурс] // IAEA Nuclear Data Services: [сайт]. [2022]. URL: <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html> (дата обращения: 1.04.2022).
15. Ларин А.В. Модель слоя равновесной адсорбции в хроматографии. Сообщ. 1. Постановка задачи, общие закономерности неидеальной хроматографии для различных изотерм адсорбции // Известия АН СССР, серия химическая. 1984. № 6. С. 1212–1216.

16. *Larin A.V.* Model of the equilibrium adsorption layer in chromatography. Communication 1. Statement of the problem and general mechanisms of nonideal chromatography for different sorption isotherms // *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* 1984. V. 33. № 6. P. 1112–1115. <https://doi.org/10.1007/BF00948970>
17. *Ларин А.В.* Новый подход к решению задач динамики сорбции // *Инженерно-физический журнал.* 1990. № 1. С. 148–149
18. *Larin A.V.* Application of the model of the layer of equilibrium adsorption to non-ideal non-linear chromatography // *J. Chromatogr. A.* 1987. V. 388. P. 81–90. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)94468-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)94468-1)
19. *Ларин А.В.* Послойный метод в динамике адсорбции. Сообщ. 1. Новый вариант метода, исходное уравнение, возможности численного решения // *Известия АН СССР, серия химическая.* 1983. № 6. С. 1235–1240.
20. *Larin A.V.* Layer-by-layer method in adsorption dynamics. I. New variant of the method, initial equation, and the possibility of a numerical solution // *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* 1983. V. 32. № 6. P. 1114–1118. <https://doi.org/10.1007/BF00953138>
21. *Ларин А.В.* Послойный метод в динамике адсорбции. Сообщ. 2. Решение обратной задачи // *Известия АН СССР, серия химическая.* 1983. № 12. С. 2668–2672.
22. *Larin A.V.* Layer-by-layer method in dynamics of adsorption. Communication 2. Solution of reverse problem // *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* 1983. V. 32. № 12. P. 2391–2395. <https://doi.org/10.1007/BF00954461>
23. *Larin A.V.* Solution of the inverse problem and calculation of sorption isotherms in chromatography // *J. Chromatogr. A.* 1986. V. 364. P. 87–95. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)96197-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)96197-1)
24. *Magomedbekov E.P., Merkushev A.O., Pokalchuk V.S., Obruchikov A.V., Lukiyanchikov I.Y., Chepurinov A.S., Vanina E.A.* Calculation of the Henry's constant and the thickness of the equilibrium adsorption layer of radon in the layer-by-layer measurement of the sorbent activity // *Energies.* 2022. V. 15. № 24. P. 9569. <https://doi.org/10.3390/en15249569>
25. *Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Сахаров Д.А.* Сравнение сорбционной способности различных марок активированного угля по отношению к аргону, криптону и ксенону природного изотопного состава в статических условиях // *Теорет. основы хим. Технологии.* 2021. Т. 55. № 6. С. 690–706. <https://doi.org/10.31857/S0040357121060063>
26. *Magomedbekov E.P., Merkushev A.O., Obruchikov A.V., Pokalchuk V.S.* Argon, krypton and xenon adsorption coefficients on various activated carbons under dynamic conditions // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2022. V. 331. P. 1091–1100. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-08167-z>