

文章编号 : 0253-9950(2004) 04-0243-03

活性炭纤维在低温下对 Kr 的静态吸附

王亚龙, 张海涛, 王旭辉, 张利兴, 陈莉云, 张昌云

西北核技术研究所, 陕西 西安 710024

摘要:研究了粘胶基活性炭纤维(Viscose-based ACF, VACF)、沥青基活性炭纤维(Pitch-based ACF, PACF)和颗粒活性炭(Grain activated carbon, GAC)在 201 K 时对 Kr 的静态吸附等温线和吸附速度, 并与同样条件下 VACF 对 Xe 的吸附进行了比较。结果表明: 在 201 K 条件下, VACF 对 Kr, Xe 具有基本相同的平衡吸附容量, 但 VACF 对 Kr 的吸附速度要大于对 Xe 的吸附速度。

关键词: 活性炭纤维; 吸附等温线; 吸附速度; Kr; Xe

中图分类号: O613.14; O613.15 **文献标识码:** A

^{85}Kr 是核裂变的重要气体产物, 可以根据 ^{85}Kr ($T_{1/2} = 10.73 \text{ a}$) 的排出总量来衡算裂变产物 ^{239}Pu 的生产规模, 同时还可以通过大气取样分析来辅助判断是否有核爆炸发生。 ^{85}Kr 的来源有两条途径: (1) 核反应堆中天然 Kr 同位素的中子活化: $^{84}\text{Kr}(n, \gamma)^{85}\text{Kr}$; (2) ^{235}U 裂变(产额 1.3%)。其中, 虽然天然 ^{84}Kr 的丰度为 57%, 但中子吸收截面仅为 $1.3 \times 10^{-29} \text{ m}^2$, 活化产率不高, 因此除了核爆炸外, 自然界中的 ^{85}Kr 主要来源于生产堆或者动力堆运行过程中 ^{235}U 的裂变^[1~5]。Kr 在自然界中的含量很低, 约为 1×10^{-6} , 取样收集的方法主要为吸附法。除了温度、柱高因素外, 吸附材料的选择也是吸附法取样的关键。

Kr 和 Xe 均属稀有气体元素, 具有相似的理化性质, 文献[6, 7]已对活性炭纤维(Activated Carbon Fiber, ACF)对 Xe 的吸附性能进行了研究并进行吸附材料的筛选。在某些取样场合要求 Kr 和

Xe 的原子个数比在取样前后保持一致, 如果所选择的吸附材料对 Kr, Xe 的吸附速度和吸附容量存在明显差异, 则有可能使富集后的样品中 Kr 与 Xe 的原子个数比发生变化。本文用筛选出的 ACF 对 Kr 的吸附性能进行研究并与对 Xe 的吸附进行对比, 以便于在设计吸附柱结构时使得 Kr, Xe 能够以同样的比例被富集, 从而保证样品的代表性不被破坏。

1 实验部分

1.1 吸附材料和仪器

粘胶基活性炭纤维(Viscose-based ACF, VACF), 南通永通公司生产; 沥青基活性炭纤维(Pitch-based ACF, PACF), 鞍山东亚公司生产; 颗粒状核桃壳制活性炭(Grain activated carbon, GAC), 溧阳活性炭厂生产。3 种吸附材料的标称比表面积(S_{signed})和实测值(S_{det})列入表 1。

表 1 3 种吸附材料的比表面积

Table 1 Specific surface area of three kinds of adsorption materials

吸附材料 (Adsorption materials)	$S_{\text{signed}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{det}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	
		BET 法 (Method)	Langmuir 法 (Method)
VACF	1 300	1 527	2 068
PACF	1 000	895	1 182
GAC	800	848	1 127

收稿日期: 2003-09-08; 修订日期: 2004-01-16

作者简介: 王亚龙(1968—), 男, 陕西宝鸡人, 副研究员, 博士研究生, 应用化学专业。

ASAP2010M 型比表面孔径分布仪,美国 Micromeritics 公司产品。

1.2 实验方法

将吸附材料置于 120 °C 下烘干 2 h 后,快速移入真空干燥器中冷却至室温。将已被氦气饱和的玻璃样品管称重,用镊子取适量纤维置入玻璃管中并称量,以确定活化前的质量。然后将样品管装入比表面孔径分布仪中,在约 350 °C 条件下进行真空活化处理 2 h。待样品管冷却至室温后再次称量以确定纤维的净重。调整吸附仪气路,工作气体可直接用 Kr 气。将样品管与测量气路相连,在 201 K(干冰-乙醇混合物体系)下测其对 Kr 的吸附量。在一定温度下,改变吸附压力,测量气体在不同压力(p)或相对压力(p/p_0)下的平衡吸附量,绘制吸附等温线。同样在一定的温度和压力下,测量吸附量随吸附时间的变化趋势,绘制吸附速率曲线。

2 结果和讨论

2.1 VACF, PACF 和 GAC 对 Kr 的吸附

201 K 时在不同相对压力下, VACF, PACF, GAC 对 Kr 的吸附容量结果示于图 1, 吸附时间对吸附容量的影响结果示于图 2。由图 1、图 2 看出, VACF 的吸附容量比 PACF, GAC 的大, 吸附速度也更快。这说明在同样条件下, VACF 要比 PACF, GAC 更快更多地吸附 Kr。造成这种差异的原因主要是由于吸附材料的微孔结构和表面官能团的不同。此外, GAC 的比表面积较小, 孔径分布范围较宽, 也使其吸附选择性较差, 在同样条件下对 Kr 的平衡吸附容量比 ACF 低, 吸附速度也比 ACF 慢。

2.2 VACF 对 Kr 和 Xe 的吸附

201 K 时, VACF 对 Kr 和 Xe 的吸附等温线结果示于图 3, Kr 和 Xe 的吸附速度曲线示于图 4。从图 3、4 可以看出, 在 201 K 的吸附温度下, VACF 对 Kr, Xe 的吸附等温线基本重合, 而吸附速度曲线则显示, VACF 对 Kr 的吸附速度要远大于对 Xe 的吸附速度。

在一定吸附柱条件下进行大气取样, 空气中的 Kr, Xe 等气体在同样条件下通过 VACF 吸附柱时, 会因为 Kr 已吸附饱和而影响 Xe 的吸附。这种情况会导致富集样品中 Kr 与 Xe 的原子个数比与原始取样气体中的不一致。另外, 在只需要考虑氙同位素回收率的情形下(如在全面禁止核试

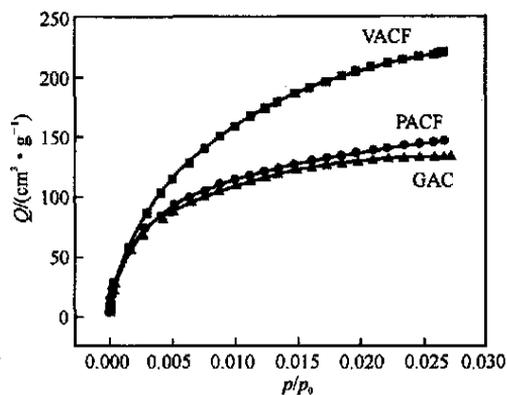


图 1 201 K 时 VACF, PACF 和 GAC 对 Kr 的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of Kr adsorbed by VACF, PACF and GAC at 201 K

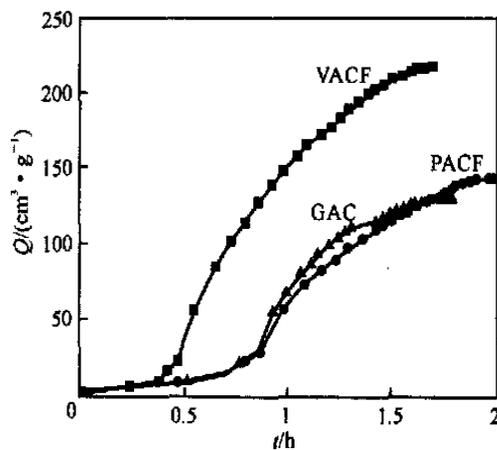


图 2 201 K 时 VACF, PACF 和 GAC 对 Kr 的吸附速率曲线

Fig. 2 Adsorption velocity curves of Kr adsorbed by VACF, PACF and GAC at 201 K

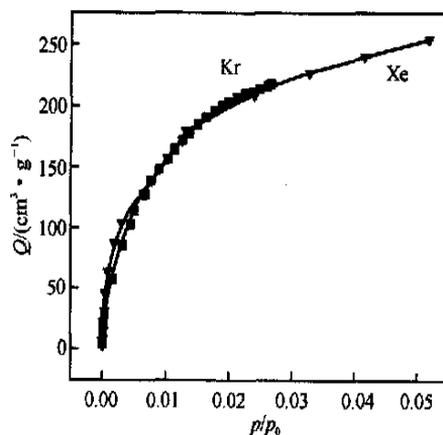


图 3 201 K 时 VACF 对 Kr 和 Xe 的吸附等温线
Fig. 3 Adsorption isotherms of Kr and Xe adsorbed by VACF at 201 K

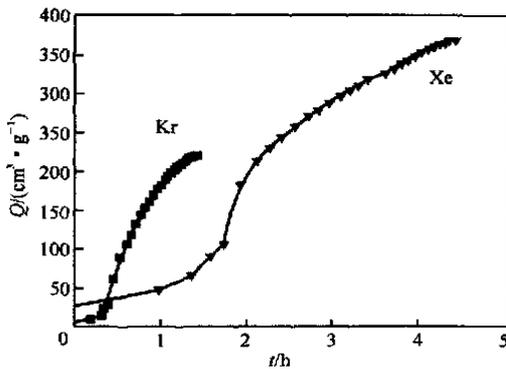


图4 201 K时 VACF对 Kr 和 Xe 的吸附速率曲线

Fig. 4 Adsorption velocity curves of Kr and Xe adsorbed by VACF at 201 K

验条件(CIT)要求的国际放射性核素监测系统(IRMS)中,如果使用 VACF 作为氙吸附剂,就需要按照总取样量中 Kr, Xe 等的含量来合理确定吸附柱的各种参数,以免影响 Xe 的吸附。

3 结论

(1)在 201 K 温度条件下 VACF 对 Kr, Xe 具有基本相同的吸附容量;

(2)在同样吸附条件下, VACF 对 Kr 的吸附速度要大于对 Xe 的吸附速度,导致在某些重要场合

取样时,富集样品中的 Kr 和 Xe 的原子个数比与原始样品不一致。但在 CIT 的 IRMS 中,这个问题的影响可以通过合理设计吸附柱而避免。

参考文献:

- [1] 宋妙发,强亦忠. 核环境学基础[M]. 北京:原子能出版社,1999. 99~108.
- [2] Köch R C, Grandy G L. Rapid Method for Separation and Analysis of Radioactive Fission Gases[J]. Anal Chem, 1961, 33(1): 43~48.
- [3] John R S. Third-order Interaction of Xenon With Graphite Carbon[J]. J Chem Phys, 1962, 37: 1883~1885.
- [4] Anderson J R, Baker B G. Adsorption of Xenon and Hydrogen on Evaporated Films of Tungsten and Nickel[J]. J Phys Chem, 1962, 66: 482~489.
- [5] Kitanni S, Takada J. Adsorption of Krypton and Xenon on Various Adsorbents[J]. J Nucl Sci Technol, 1965, 2(2): 27~31.
- [6] Wang Ya-long, Zhang Hai-tao, Wang Xu-hui, et al. Study of Static Adsorption Capacity of ACF for Xenon at 201 K[J]. Chem Res Chinese U, 2002, 18(2): 216.
- [7] 张海涛,王亚龙,张利兴,等. ^{133}Xe 示踪剂法研究活性炭纤维对大气本底水平氙的吸附性能[J]. 核化学与放射化学, 2001, 23(1): 30~34.

Study on the Static Adsorption Performance of ACF for Kr at Low Temperature

WANG Ya-long, ZHANG Hai-tao, WANG Xu-hui, ZHANG Li-xing, CHEN Li-yun, ZHANG Chang-yun

Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China

Abstract: The static adsorption isotherms and adsorption rates of krypton and xenon at 201 K on viscose-based activated carbon fibres (VACF), pitch-based ACF (PACF), and granular activated carbon (GAC) are measured on a Micromeritics ASAP 2010M specific surface area and pore size distribution instrument by changing working gas of the instrument from N_2 to krypton or xenon. The results show that VACF has the same equilibrium adsorption capacity, but different adsorption rates for krypton and xenon. Because of the difference in their adsorption rates, sampling or concentration of krypton and xenon with VACF may lead to an alternation in their molar ratios.

Key words: activated carbon fiber; adsorption isotherm; adsorption velocity; krypton; xenon