文章编号:0253-9950(2010)02-0111-07

氙核查系统中分子筛除杂柱的性能研究

王 茜,王红侠,李 伟,卞直上

中国工程物理研究院核物理与化学研究所,四川 绵阳 621900

摘要:为了提高氙核查系统中分子筛除杂柱的除杂性能,采用静态吸附和动态吸附两种方法对系统中分子筛 除杂柱的性能进行了研究。研究结果表明,除杂柱的长度、直径,分子筛的质量,空气中水的含量,吸附过程的 温升效应以及分子筛柱的活化好坏都对除杂柱的除杂性能有影响。根据研究结果并结合经验对氙核查系统 中的分子筛除杂柱进行了优化设计。

关键词:分子筛;吸附;水;二氧化碳 中图分类号:TL242 文献标志码:A

Performance of Zeolite Scavenge Column in Xe Monitoring System

WANG Qian, WANG Hong-xia, LI Wei, BIAN Zhi-shang

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: In order to improve the performance of zeolite scavenge column, its ability of removal of humidity and carbon dioxide was studied by both static and dynamic approaches. The experimental results show that various factors, including the column length and diameter, the mass of zeolite, the content of water in air, the temperature rise during adsorption, and the activation effectiveness all effect the performance of zeolite column in scavenging humanity and carbon dioxide. Based on these results and previous experience, an optimized design of the zeolite column is made for use in xenon monitoring system.

Key words: zeolite; adsorption; water; carbon dioxide

在放射性核素核查中,通过收集和探测裂变 产物气体核素和活化产物气体核素能直接有效地 证实是否在近期发生过违约的地下核爆炸。近几 年来,各国在放射性核素监测技术方面都做了大 量的研究工作^[1]。在 Xe 核查监测系统中,需要 采集不少于 10 m³的空气。大气中 Xe 的体积浓 度为 8.7×10⁻⁸ mL/mL,^{133,133m} Xe 的活度约为 mBq/m³量级。按 20 °C、大气湿度 70%、CO₂本底 4.6×10⁻⁴ L/L 计算,10 m³ 大气中含 H₂O 约 180 g,含 CO₂ 4.6 L。在 β、γ 符合测量中不能存在微 量 H₂O,必须定量全除; 而 CO₂ 的存在会影响 Xe 的 提取、纯化流程设计和降低回收率。因此, H₂O 和 CO₂ 的去除是氙核查系统的重要环节之一。

国际监测系统中对 H₂O 和 CO₂ 的去除采用 了不同的方法。俄罗斯 ARIX 系统^[2]采用一级沸 石分子筛去除技术。美国 ARSA^[3]系统采用三级 去除的技术,前级采用气体进压缩机后冷却和相分 离;然后用分子筛在高压吸附、低压解吸交替循环

收稿日期:2008-11-05;修订日期:2009-03-02

作者简介:王 茜(1979一),女,四川资阳人,硕士,助理研究员,核燃料循环与材料专业

的压力回转技术;最后用碳酸 CO₂ 阱去除技术。瑞 典 SAUNA 系统^[4]采用三级去除技术,前级采用不 超过 0 ℃冷阱;后二级均采用分子筛(M.S)。法国 SPALAX 系统^[5]采用膜分离和渗透膜技术。我国 目前研制的系统大都采用多级分子筛去除技术,但 由于对分子筛除杂质的条件控制不够合理,使最终 的 Xe 产品中还有大量 CO₂ 存在,有时还有 H₂O 存在,不利于 Xe 的提取、纯化和测量工作的进行。

用分子筛除水的效率较高,其中4A M.S 和 5A M.S 除水效率差不多,13X M.S 相对要高约 10%。用分子筛除 CO₂,5A M.S比 13X M.S 去 除效率略高一点;当温度大于等于50℃时,在同 一温度下,4A M.S比 5A M.S或 13X M.S 的去 除率要略高些,温度继续升高去除率差异越大^[2]。 因此,选择4A M.S研究其除杂性能。

1 实验部分

1.1 实验设备和仪器

4A分子筛(4A M.S),中国科学院大连化学物

理研究所分公司生产,尺寸为 ø1.5 mm~ø2.5 mm。

美国 PE9000 气相色谱仪,分析条件:TCD 检测器;桥流 2 挡;载气 He(纯度 99.999%)流速 20 mL/min; Porapak Q 分析柱,尺寸为 \$1/8" (3.2 mm),长度 L 为 2 m,柱温 70 ℃。

1.2 实验方法

1.2.1 静态吸附 将定量 4A M.S 装入玻璃气 体样品瓶中。样品瓶口有阀门控制,可以随时测 定瓶中气体的变化情况。活化后注入已知量的 H₂O、N₂和 CO₂气体。在环境温度下放置不同时 间,分别测定瓶中水气和 CO₂的浓度。

1.2.2 大流量动态吸附 模拟核查采样方法, 用泵使空气流过 4A M.S柱,采样速率大于 $1 m^3/h$,测定经分子筛前、后气流中 H₂O和 CO₂ 的浓度。流程示意图示于图 1。装柱条件列于 表 1。柱活化条件如下:(1)在加热(≥250 ℃) 同时用 N₂ 流洗(\leq 1 L/min)活化 3 h;(2) 再在 加热(≥250 ℃)同时抽真空活化约 3 h;(3) 冷 却到室温待用。



图 1 动态实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of setup for dynamic experiment

表 1	动态实验使用的柱

Τa	ble	1	Co	lumn	used	in	the	dyna	amic	expe	rime	en
----	-----	---	----	------	------	----	-----	------	------	------	------	----

No.	ϕ/mm	L/mm	V/mL	m(4A M. S)/g
1	28×1	225	120	80
2	39 imes 1	225	240	160
3	54×1	225	480	310
4	54×1	450	955	630
5	13×1	225	21	14

1.2.3 低流量动态吸附 用 ∮13 mm×1 mm、 柱长 L=225 mm 的柱子装入 14 g 4A M. S,采 用 1.2.2 节所述方法,分别控制流速约为 250、 450、900 mL/min下完成低流量动态吸附实验。

2 结果与讨论

2.1 静态吸附

 CO_2 吸附去除率($\eta(CO_2)$)为吸附平衡时分 子筛吸附 CO_2 量($Q(CO_2)$)与加入量之比,实验 测定结果列于表 2、图 2。

表 2、图 2 结果表明:

(1)分子筛对 H₂O 的吸附能力最强,其次是 CO₂等;倘若分子筛所处的环境气氛不同(即气体 成分及其浓度不同),分子筛的吸水量(Q(H₂O))与 吸附其它气体量的比值将会有所差异,但只要有水 分存在,必然优先吸收水分^[6];因此 H₂O 是影响分 子筛吸附 CO₂ 的重要因素;在分子筛用量相同条 件下,H₂O 量越多,CO₂ 的吸附量越少;

	1	abre 2 Enperimente it	courte of static dabe	iption	
<i>m</i> (4A M. S)/g	加入水的量 (Amount of H ₂ O)/ mg	CO2总量(Total volume of CO2)/ mL	$Q(H_2O)/$ (mg • g ⁻¹)	$Q(\mathrm{CO}_2)/(\mathrm{mL} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	$\eta(\mathrm{CO}_2)/\%$
2.1	0	12.9	0	6.0	98
	55	12.0	26	4.7	86
	125	9.3	59	2.6	64
	250	13.1	1131)	1.2	23
4.4	0	21.8	0	4.9	99
	55	20.9	13	4.7	99
	125	20.9	29	4.1	88
	250	20.7	55	3.7	81

表 2 静态吸附实验测定结果 Table 2 Experiment results of static adsorption

注(Note):1) 吸附平衡 20 min 内,色谱仪检测到气相中有水峰;20 min 后,气相中水量小于检测限。其他实验在检测过程中都没有 测到气相中水峰(Water peak is detected within 20 min by GC and become less than the detection limit afterwords. No water peak is detected in other experiments)





(2)每克4A M.S 几分钟内可将1.5 L 空气 (20℃,大气湿度70%)中的H₂O 定量吸附去 除,此时,CO₂吸附去除率好于90%;每克 4A M.S可定量吸附去除6L 空气(20℃,大气 湿度70%)中的H₂O,此时,CO₂吸附去除率大 幅度下降;

 (3) 4A M.S 吸附水量大于 100 mg/g 时, H₂O 的吸附速度明显下降,定量吸附去除水约需
 20 min 以上;

(4) 在吸附除水的同时,CO₂ 的去除率与分子筛用量有关;分子筛总量越少,CO₂ 的饱和吸 附平衡时间越长,在确定时间内每克 4A M.S 去 除 CO₂ 的效率有所下降。

2.2 大流量动态吸附

模拟核查采样方法,在大气湿度、流量、柱径 有差异的条件下,采集大气样品,测定 CO₂ 在 4A M.S上的去除效率,测定结果列于表 3、表 4 和图 3、图 4。表中的采样量定义为在柱进口和柱 出口气体中 CO₂体积分数(*q*(CO₂))接近一致时 的吸附平衡采样量(或称饱和吸附容量,Q_e);大 气中水的分压(*p*(H₂O))为环境温度下大气的饱 和水蒸气压乘以大气的湿度。

从表 3、表 4 结果可见,在柱长相同条件下:

(1)每克4A M.S对CO2的吸附平衡采样量 随着柱直径的减少而增大,这是因为柱直径减小、 柱的理论塔板数提高所致;

穿透体积 (Breakthrough / volume)/ (L・g ⁻¹)	n(4A M. S)/ g	$Q_{e}/$ $(L \cdot g^{-1})$	采样速率 (Sampling rate)/ (L・min ⁻¹)	p(H₂O)∕ kPa	$Q(H_2O)^{1)}/(mg \cdot g^{-1})$	$10^{4} \varphi(CO_{2})/$ (L • L ⁻¹)	η(CO ₂)/%
0.35~0.45	80	6.2	20.3	1.80	82	4.54	19.1
			30.6	1.54	71	4.50	24.3
			35.2	1.97	89	4.53	14.0
	160	5.9	20.7	1.90	82	4.83	21.1
			31.2	1.87	80	4.58	23.4
			36.1	1.87	80	4.58	18.0
	310	5.7	20.3	1.90	80	4.83	27.8
			31.0	1.43	60	4.50	36.3
			39.8	1.36	56	4.72	16.5

表 3 大流量条件下 CO₂吸附去除实验测定结果 Table 3 Experiment results of wiping of CO₂ at high flow condition

注 (Note):1) CO2达到饱和吸附容量时的吸水量(Amount of adsorbed water when adsorption of CO2 is saturated)

表 4 流量相同、湿度和柱径不同条件下 CO2 去除率比较

Table 4 Compar	on of CO ₂	removal	efficiency a	t same flux,	different	humidities a	and column	diameters
----------------	-----------------------	---------	--------------	--------------	-----------	--------------	------------	-----------

采样速率(Sampling rate)/ (L・min ⁻¹)	m(4A M. S)/g	$p(H_2O)/kPa$	$10^{4} \varphi(CO_{2}) / (L \cdot L^{-1})$	$\eta(\mathrm{CO}_2)^{1)}/\%$
20	80	1.80	4.54	19.1
	160	1.90	4.83	21.1
	310	1.90	4.83	27.8
	630	2.17	5.03	34.7
30	80	1.54	4.50	24.3
	160	1.87	4.58	23.4
	310	1.43	4.50	36.3
	630	2.16	5.39	32.6

注(Note):1) 达到吸附平衡采样量时的去除率(CO2 removal percentage by zeolite column at saturated adsorption)



图 3 不同流量下 CO2 通过 4A M.S 柱的穿透曲线



(2)流量、柱长等条件相同,单位质量分子筛 去除CO₂效率随着分子筛总量的增加而有所增 加;这是因为柱容量大,气体与分子筛接触吸附时 间增长,从而提高了吸附量;

(3)采样速率越大,气体与分子筛接触吸附时间越短,单位质量分子筛去除 CO₂效率略有下降;

(4) 水量的多少是 CO₂去除效率的重要影响 因素;空气中 H₂O 的分压越大,水量越多,H₂O 占居的分子筛空穴越多,剩余空穴越少,吸附去除 CO₂效率就越低。

2.3 低流量动态吸附

低流量动态吸附下的测定结果列于表 5、 图 5。为保证实验顺利进行,低流量实验分子筛用 量较少(14 g 4A M.S),实验总吸附水量高达 140~160 mg/g(大于静态吸附实验吸水量)。由 于分子筛对 H₂O 的吸附能力比 CO₂ 强,当吸水 量渐渐提高到一定数量时,已被吸附的 CO₂将被 H₂O 置换出来,此时穿透的 CO₂浓度比进入柱前 的 CO₂浓度高。当 H₂O 的吸附达到饱和时,CO₂ 的去除率将接近于零。

表 5	低流量条件下	CO2吸附去除率
-----	--------	----------

Fable 5	CO ₂ removal	percentage a	t low	flux	condition
rable J	CO_2 removal	percentage a	11 IO W	nux	condition

采样速率	穿透体积 (Breakthrough	$Q_{ m e}/$	<i>p</i> (H ₂ O)/	$Q(H_2O)^{1)}/$	外表柱温升 高(Rising temperature	$10^4 \varphi (\text{CO}_2$ (L • L ⁻¹	2)/ 1)	η(CO ₂)/
(mL • min ⁻¹)	volume)/ (L•g ⁻¹)	$(\mathbf{L} \cdot \mathbf{g}^{-1})$	kPa	$(mg \cdot g^{-1})$	of pole surface)/ °C	本底 (Background)	峰值 (Peak value)	%
900	0.7	4.2	2.50	75	11.8	5.39	5.82	26.9
450	1.4	4.9	2.96	101	20.5	4.40	6.81	9.4
250	2.8	5.6	2.84	115	13.2	3.91	9.95	13.9

注(Note):1) CO2达到饱和吸附容量时的吸水量(Amount of adsorbed water when adsorption of CO2 is saturated)

2.4 H₂O的去除效率

H₂O 是极性很强的小分子,沸石对 H₂O 有极 大的亲合力,在低的水分压、较高的温度、较大的线 速度下仍具有一定的吸水能力和较高的吸水效率。 当水分压 $p(H_2O) > 0.6$ kPa 时,4A M.S在 150 ℃ 时的吸附水量约为 3%~5%;在小于 300 ℃高温下 仍有不小于 1%的吸附水量^[7]。

色谱仪测定空气中 H₂O 的最低检测量为 0.4 µg。即可检测出 30 µL 空气(20 ℃,湿度 70%)中的水气。在上述实验中,色谱测定 CO₂穿 透的同时,未检测到水峰,说明 H₂O 的去除效率 好于 96%。

2.5 分子筛吸附 H₂O 时的温升

上述动态吸附实验记录了柱温的变化全过 程。因柱温的变化规律一致,所以仅列出 80 g 柱(吸附空气湿度为 67%)和 160 g 柱(吸附空气 湿度为 73%)、采样速率约为 29 L/min 的测定 结果。温度与采样量的变化关系示于图 6。当 采样量大于等于 50 L 时,流出柱的气体温度开 始明显上升,测定得到距柱出口 3 cm 处气流的 温度始终比室温高约 20~30 ℃。分子筛吸水时 柱温升高,从吸附热计算获得温升结果列于 表 6。



Table 6	Elevatio	on in ter	nperatu	re caused
by adsorp	tion of v	vater in	zeolite	column ^[7]

RH/%	温升(Rising temperature)/℃	RH/%	温升(Rising temperature)/℃
10	50	50	122
20	68	60	137
30	86	70	144
40	104	80	149

按吸附理论,柱温越高,吸附量越低。在

50~80 ℃,柱温每升高 10 ℃,CO2 吸附量将降低 0.5%~1%。因此,分子筛吸水引起的温升将使 已被吸附的 CO2解析出来,出现 CO2柱出口浓度 大于柱进口浓度,导致了 CO2 总吸附量的降低。

2.6 柱活性与吸附量

实验过程中不同的柱活化条件对分子筛对 H₂O和CO₂的吸附量也有影响:

(1) 柱活化得越好,分子筛的活性越高,吸附 能力越强,除杂效果越好;

(2)因分子筛吸水能力很强,如果活化时温 度较低或排水气措施不理想,分子筛吸附的H₂O 不能被彻底排除,将影响分子筛除杂效果;图7中 两条630g柱的吸附穿透曲线,因活化的差异, CO₂的吸附去除效果有明显不同;



(3)分子筛活化达到同样的活性,抽真空活化的温度比流洗活化的温度低约 50 ℃,即在同样温度下活化,抽真空活化的效果要好于流洗活化。此时,活化温度越高,H2 O 和 CO2 的去除效率越高。在活化温度降低情况下,增加活化时间,也能获得较好的活性。分子筛活化最佳温度一般为

300 ℃。

从图 7 中看 310 g 柱(活化条件见 1.2.2 节) 的穿透曲线,柱子因活化温度偏低,柱中水分未彻 底排除,且柱中的分子筛含量较少,柱温因为吸水 会很快升高,此时 CO₂吸附量降低,吸附的 CO₂部 分解析并被气流载带出来。从图 7 可以看出,流 出的 CO₂浓度比进入柱的浓度高出约 10%。穿 透曲线出现一个峰值,然后再降低到空气本底值。 说明柱子的活化好坏以及柱子的长度、直径对除 杂性能的影响较大。

3 除杂柱设计时应注意的问题

动态吸附中进入吸附柱的吸附质(原始浓度 为 φ₀)被吸附,不断进样情况下吸附质将渐渐从 柱出口流出,以流出浓度 φ 对进样体积 V 作图, 获得如图 7 的穿透曲线。在穿透曲线中,吸附质 开始流出时,称为穿透点(如 A 点);吸附质流出 浓度与进样浓度 C₀一致时,为饱和点(如 B 点)。 由穿透曲线计算穿透吸附容量(流出物达到穿透 浓度时单位质量吸附剂的平均吸附量,即 A 点采 样量除以分子筛质量)、饱和吸附容量(在给定条 件下,吸附柱饱和时单位质量吸附剂的吸附量,即 B 点采样量除以分子筛质量)和传质段长度(即穿 透点到饱和点的柱长度)。

在以上实验(模拟核查采样方法、采集大气样 品)条件下,4A M.S除 CO₂的穿透吸附容量约为 0.4 L/g;饱和吸附容量约为 6 L/g;传质段长度为 5.6 L/g。因此,采集 10 m³空气,用 1.7 kg 的 4A M.S柱、采样速率约 2 m³/h 时,水可定量去 除,CO₂去除率约 30%。

根据实验数据结合经验,除杂柱的设计中应 做到以下几点:

(1)吸附剂床层高度最好选用传质段长度的3倍或更多;

(2) 在允许的空速条件下, 径高比不是一个

重要的参数,但要结合线速度一起考虑; (3) 柱的线速度在 30 cm/s 较佳。

4 结 论

(1)每克4AM.S可定量吸附去除6L空气
(20℃,大气湿度70%)中的H₂O。吸附水量大
于100 mg/g时,H₂O的吸附速度明显下降;

(2) 4A M.S 去除 CO₂效率与空气中 CO₂浓 度、空气湿度、柱直径和流量均成反比;与分子筛 活性成正比;单位质量分子筛去除 CO₂效率随着 分子筛总量的增加略有增加;

(3) 实验结果能对除杂柱的优化设计提供有 益的参数。

参考文献:

- [1] 张利兴.禁核试核查中放射性惰性气体的监测[J]. 核技术,2004,27(10):770-777.
- [2] Osi Equipment for Xenon Sampling Separation and Measurement: Feasibility Study, CTBT/PTS/ INF.561[C]// Prep Com for CTBTO, Vienna: CTBT/PTS/OSI-Workshop-8, 2002.
- Bowyer T W, Abel K H J, Hubbard C W, et al. Automated Separation and Measurement of Radioxenon for the Comprehensive Test Ban Treaty[J]. Radioanal Nucl Chem, 1998, 235(1-2); 77-81.
- [4] Ringboma A, Larsona T, Axelssona A, et al. SAUNA-a System for Automatic Sampling Processing and Analysis of Radioactive Xenon[J]. Nucl Instrum Methods in Phys Res A, 2003, 408: 582-590.
- [5] Fontaine J P, Pointure F, Blanchard X, et al. Atmospheric Xenon Radioactive Isotope Monitoring [J].
 J Environ Radioact, 2004, 72: 129-135.
- [6] 上海试剂五厂.分子筛制备与应用[M].上海:上海 人民出版社,1976:111,114.
- [7] 中国科学院大连化学与物理研究所分子筛组.沸石 分子筛[M].北京:科学出版社,1978:28,84.