

CO₂ 对活性炭捕集氙工程的影响

陈莉云, 张昌云, 武 山, 杨 静

西北核技术研究所, 陕西 西安 710024

摘要:很多核设施会产生放射性水平较高的氙等稀有气体同位素, 须经过特殊处理后才能向环境排放, 研究以空气或其它气体为介质的氙的吸附净化方法具有较强的实用价值。研究了常温下多组分气体在活性炭上直接吸附时, 杂质组分 CO₂ 对捕集氙效果的影响, 比较了多级柱和单级柱两种方案的效果和活性炭用量, 以及条件参数的影响。结果表明: 相比较多级柱除杂质吸附氙的方法, 单级柱直接吸附氙更易于实现工程应用; 在流速约 0.33 cm/s 下, 活性炭单级柱常温常压吸附对氙捕集效率达到 90%; 在一定流速 (0.02~1.2 cm/s) 范围内, 可以忽略炭床阻力的影响。

关键词:活性炭; 捕集; 氙; CO₂

中图分类号: TL941.21 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2015)01-0061-04

doi: 10.7538/hhx.2015.37.01.0061

Influence of CO₂ on Engineering of Xenon Enrichment by Activated Carbon

CHEN Li-yun, ZHANG Chang-yun, WU Shan, YANG Jing

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

Abstract: Radioactive isotopes of xenon are produced in nuclear facilities, and must be trapped before released into the atmosphere. Study on the adsorption behavior of Xe isotopes in air or other gaseous medium is of great importance. For the perspective of engineering application, direct adsorption of multi-component gas at room temperature using activated carbon was studied. The comparison between multi-stage and single-stage carbon column adsorption was carried out, and the effects of condition parameters including carbon consumption were investigated. Experimental results show that single-stage carbon column is easier to be achieved in engineering application as compared with the way of multi-stage adsorbing column. For single-stage carbon column, the adsorbing efficiency of Xe reaches 90% with a gas flow velocity of 0.33 cm/s, and the resistance from the carbon bed is negligible in a certain flow velocity range (0.02-1.2 cm/s).

Key words: activated carbon; enrichment; xenon; CO₂

放射性稀有气体是核电站、反应堆正常运行中不可避免的产物^[1-2]。裂变产物法生产医用同位素和燃料后处理等工程中也会释放一定量的放射性稀有气体^[3], 这些废气必须经过特殊处理后

才能向环境排放。处理此类废气的方法主要有采用衰变箱加压贮存和活性炭滞留床吸附两种^[4]。在早期反应堆运行过程中从堆芯释放的放射性惰性气体多采用压缩罐贮存衰变法使其放射性降到

可排放水平,近年来,该方法逐渐被更加安全、经济、可行的活性炭吸附床所取代。在工程应用时,活性炭滞留床是将活性炭装填在定容器中,待处理气体通过该活性炭容器时,稀有气体被活性炭吸附从而与载气流分离^[5-6]。这类净化稀有气体的方法多数集中于以氦气为介质的活性炭吸附法^[7-8],而对以空气或其它气体为介质的常温活性炭吸附稀有气体的研究较少。此类废气主要含有核裂变反应所产生的 Xe 等稀有气体同位素,虽然在尾气组分的份额量少,但放射性水平较高,而空气或其它体系中杂质组分在活性炭上会产生竞争吸附,影响氙的捕集,同时工程应用还要求系统快速、简单、可靠。因此,需要研究建立一种可以工程应用的快速捕集尾气中氙的方法。尾气中影响活性炭的吸附效率的杂质气体较多,如 Rn 等其它稀有气体^[9]、O₂ 等,本工作拟讨论 CO₂ 的影响因素。

1 实验部分

1.1 实验方法

常温下用活性炭直接吸附气体氙,流程示于图 1。实验步骤:(1) 活性炭柱真空活化;(2) 管路抽真空;(3) 以一定流速进初始气体组分混合标气,计算 Xe 进样体积或浓度;(4) 每隔一定时间收集流出的气体样品于 50 mL 钢瓶中;(5) 气相色谱仪测量所收集的样品。

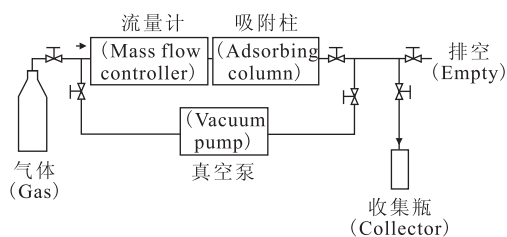


图 1 常温活性炭吸附流程图

Fig. 1 Diagram of Xe adsorption

on activated carbon at room temperature

在流速一定的条件下,研究各组分气体在活性炭上吸附的流出曲线,用动态吸附系数表征活性炭对 CO₂ 等气体的吸附能力。浓度为 C₀ 的工作气体以一定的流速流过吸附床,此时吸附床末端流出气体中吸附质的浓度为 C_x,将 C_x/C₀ 对时间作图,即可得到 S 形状的吸附流出曲线。根据吸附质流出吸附床的时间、吸附剂装量和工作气体流量,即可以得到动态吸附系数 K_d,计算公式^[10]如下:

$$K_d = \frac{F t_m}{m} \quad (1)$$

式中: K_d, 动态吸附系数, mL/g; F, 载气流量, mL/min(标况); t_m, 当 C_x/C₀ = 10% 时(捕集效率为 90%)的流出时间, min; m, 吸附剂的质量, g。

1.2 材料和仪器

混合标气: CO₂ φ = 1.01%, Xe φ = 19.9 × 10⁻⁶, 平衡气为 N₂。活性炭: 椰壳活性炭, 粒度 0.71~1.4 mm, 内蒙古赤峰众森活性炭有限公司; 分子筛, 5A 型, 球状 φ3~5 mm, 国药集团化学试剂有限公司。

气相色谱仪: (1) 6890 型, Agilent 公司, 5A 分子筛(5A molecular sieve, 5A-MS)毛细管柱, PDHID 检测器, Xe 的最低检出限 1 × 10⁻⁹ (体积分数); (2) 4890 型, HP 公司, 热导检测器(TCD), HP 5A 分子筛毛细管柱, 用于 CO₂ 常量气体分析。

2 结果与讨论

2.1 杂质气体对活性炭吸附氙的影响

对含有 Xe、CO₂ 等混合气体经活性炭柱做吸附实验, 两种组分的流出曲线分别示于图 2 和 3。由(1)式计算可得 Xe 和 CO₂ 在活性炭上的动态吸附系数 K_d 分别是 443 mL/g 和 144 mL/g。

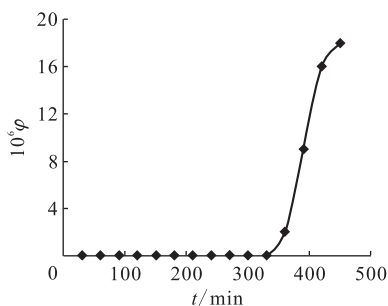


图 2 Xe 的流出曲线

Fig. 2 Out-flow curve of Xe

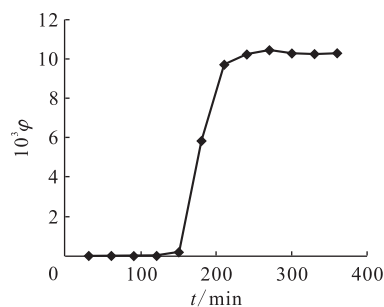


图 3 CO₂ 的流出曲线

Fig. 3 Out-flow curve of CO₂

不含有 CO₂ 和含有 CO₂ 的混合气体对活性炭吸附氙的影响进行比较,结果列入表 1。由表 1 可知,不含 CO₂ 的活性炭对氙的吸附系数是含有 CO₂ 的 1.6 倍,在活性炭吸附氙的过程中 CO₂ 是主要的干扰杂质气体。常温下体系中 $\varphi(\text{CO}_2) \approx 1.01\%$ 的 CO₂ 对活性炭吸附氙会产生较大的干扰。

表 1 CO₂ 对活性炭吸附氙的影响
Table 1 Effect of CO₂ on adsorption
of Xe on activated carbon

条件 (Condition)	穿透时间(Breakthrough time)/min	K _a / (mL · g ⁻¹)
无 CO ₂ (Without CO ₂)	240	709
CO ₂	150	443

注(Notes): ϕ_m 4.57 mm×400 mm 活性炭柱(Activated carbon), $\theta=20\text{ }^\circ\text{C}$, $p=96\text{ kPa}$, $v=0.33\text{ cm/s}$

从微观分析也可得出一致的结论:即由于氙的原子半径约 0.3 nm,CO₂ 分子半径约 0.32 nm,相近的半径使两者在活性炭微孔中存在竞争吸附。结果表明: $\varphi=1.01\%$ CO₂ 使 Xe 的动态吸附系数下降约 38%,因此,在工程条件允许的情况下可以考虑除去 CO₂。

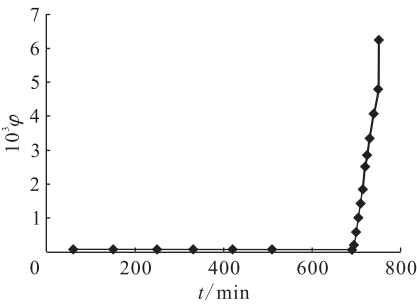
2.2 5A 分子筛对 CO₂ 的吸附

在一定实验条件下,混合气体经 5A 分子筛柱吸附的 CO₂ 流出曲线示于图 4。由图 4 可知,分子筛对 CO₂ 的动态吸附系数为 348 mL/g,大于活性炭对 CO₂ 的吸附系数(144 mL/g),其提高近 60%,说明 5A 分子筛除 CO₂ 效果较好。

2.3 单级柱和多级柱吸附的工程估算比较

CO₂ 是活性炭吸附氙的主要干扰组分,必须考虑其影响。在工程实现上,有两种途径,一种是采用一级活性炭柱,活性炭用量比单纯氙的吸附适当增加;另一种是采用两级吸附柱,先用分子筛柱将 CO₂ 除去,然后用活性炭柱进行吸附。对这两种方案需要进行理论估算比较。表 2 是实验气体经一

级和两级吸附柱吸附的吸附剂装填总质量估算。



ϕ 10 mm×200 mm,5A 分子筛装填量
(Grass load of 5A-MS)12.3 g, $p=96\text{ kPa}$

图 4 CO₂ 在 5A 分子筛上的流出曲线
Fig. 4 Out-flow curve of CO₂ on 5A-MS

表 2 一级和两级吸附柱吸附的工程估算装填量
Table 2 Loads of activated carbon for one-stage and
two-stage adsorbing columns

吸附柱 (Adsorbing column)	K _a / (mL · g ⁻¹)	吸附剂总质量 (Grass load of activated carbon)/kg
一级活性炭柱 (One-stage adsorbing column)	443	903
两级吸附柱 (Two-stage adsorbing column)	348 ¹⁾ 709 ²⁾	1 149 564

注(Note):1) 分子筛对 CO₂ 吸附(Molecule sieve adsorbs CO₂);
2) 活性炭对 Xe 吸附(Activated carbon adsorbs Xe);
3) 总气量假设为 400 m³ (Assuming total gas volume is 400 m³)

在工程实施中,柱容积是一个重要的参数,实验气体经活性炭一级吸附柱的柱容积为 2.8 m³。表 3 是经 5A 分子筛、活性炭两级吸附柱的柱容积(V)参数。由表 3 可知,两级吸附柱不仅使吸附剂总质量增大,而且与一级吸附柱柱容积相比增加约 0.6 m³,这给工程实施增加了一定的难度。从工程实施的角度考虑,只用活性炭吸附易于实现工程化。

表 3 经 5A 分子筛柱、活性炭柱两级吸附的柱容积参数

Table 3 Parameters of two-stage adsorbing columns of 5A-MS and activated carbon

吸附剂 (Adsorbents)	装填量 (Grass load)/kg	装填密度 (Loading density)/(kg · L ⁻¹)	V/m ³
5A-MS	1 149	0.74	1.6
活性炭(Activated carbon)	564	0.32	1.8
5A-MS+活性炭(Activated carbon)	1 713		3.4

注(Note):吸附剂装填密度是以装填前 180 ℃ 恒温干燥 4 h 后的质量计算(Adsorbent loading density was calculated based on the grass mass after dryness at 180 ℃ for 4 h)

2.4 条件优化

考虑工程应用上的可实施性,确定捕集氙的方法为一级常温活性炭吸附,为此对影响氙吸附的流速、炭床阻力等条件进行优化。

2.4.1 流速对活性炭吸附氙的影响 流速为 0.02~1.2 cm/s 活性炭对氙的动态吸附系数列入表 4。由表 4 可知,在一定流速范围内,随着流速的增大,氙在活性炭中的穿透时间变小,即滞留时间变短。理论上随着流速的增大,活性炭对稀有气体氙的动态吸附系数呈下降趋势,但是本实验使用的混合气体中含有大量的 CO₂ 杂质气体,氙($\varphi=19.9\times10^{-6}$)是微量组分,从实验结果看,0.02 cm/s 的气体流速下活性炭对氙的动态吸附系数低于 0.33 cm/s 下的,表明杂质气体对氙在活性炭上的吸附存在较大干扰,从而在较低流速下使氙的动态吸附系数下降,因此实验选用流速为 0.33 cm/s 的条件进行工程化设计。

表 4 流速对活性炭吸附氙的影响

Table 4 Effect of flow velocity on adsorption of Xe on activated carbon

流速 (Flow velocity)/ (cm·s ⁻¹)	穿透时间 (Breakthrough time)/ min	K _d / (mL·g ⁻¹)
0.02	260	468
0.33	180	558
1.2	80	504

注(Note): ϕ_{in} 4.57 mm×400 mm 活性炭柱 (Activated carbon), $\theta=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=96\text{ kPa}$

2.4.2 炭床阻力对吸附氙的影响 在一定的实验条件下,改变流过炭床截面的气体流速,测定炭床入口与出口的压差,流速与炭床阻力的关系示于图 5。流速与炭床阻力的多项式拟合如式(2)。计算结果表明,在流速 0.02~1.2 cm/s,炭床两端的压差小于 0.5 kPa,因此在这个流速范围内,炭床阻力影响可以忽略。

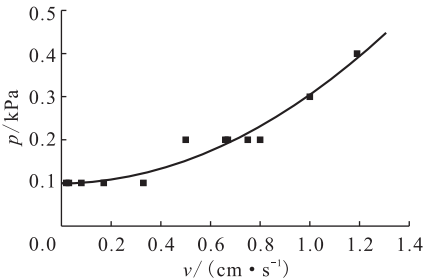
$$y=6.087\times10^{-7}x^3-2.686\times10^{-5}x^2+0.00343x+0.0761$$

(2)

3 结 论

(1) 在所研究的工程条件下,相比较多级吸附柱先除去 CO₂ 杂质再吸附 Xe 的方法,常温下单级活性炭吸附柱直接吸附 Xe 的方法更易于实

现工程应用。
(2) 单级活性炭吸附柱常温吸附氙的捕集效率为 90%,条件实验优化流速约为 0.33 cm/s;在流速 0.02~1.2 cm/s 范围内,炭床阻力影响可以忽略。



床厚(Thickness of bed)970 mm,活性炭装填量
(Grass load of activated carbon)815.6 g,
 $\theta=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=96\text{ kPa}$

图 5 流速与炭床阻力的关系

Fig. 5 Relationship between flow velocity and pressure difference

参考文献:

[1] 陈莉云,武山,张昌云,等.用制备色谱法分离氙氙[J].核技术,2012,35(6):442-446.

[2] 曲静原,薛大知.沸水堆核电站放射性废物管理与辐射防护的进展[J].辐射防护,1999,19(3):201-207.

[3] 张小枝,刘大鸣,李金英,等.后处理厂释放气体中稳定惰性气体同位素在核保障监督中的应用研究[J].核化学与放射化学,2004,26(4):198-203.

[4] 陈良,饶仲群.加压储存和活性炭吸附在核电站放射性废气处理中的应用[J].中国核电,2009,2(3):262-266.

[5] 史英霞,郭亮天,王瑞云,等.工程条件下椰壳活性炭吸附放射性惰性气体性能研究[J].辐射防护,2007,27(5):302-307.

[6] Tabasi M, Ghannadi-Maragheh M, Shamsaii M, et al. Separation of ¹³³Xe from ⁹⁹Mo, ¹³¹I and uranium, and removal of impurities using gas chromatography[J]. J Radio Nucl Chem, 2005, 264(3): 679-686.

[7] 廖翠萍,郑振宏.吸附法净化高温气冷堆 He 载气中 Kr、Xe 的研究[J].核技术,2001,24(6):509-514.

[8] 陈占营,常印忠,王军,等.放射性核素核査氙归档样品 HPGe γ 谱仪测量源的制备[J].核化学与放射化学,2010,32(4):243-246.

[9] 谢德福,肖德涛,丘寿康,等.活性炭对惰性气体动态吸附影响因素的讨论[J].辐射防护,2011,31(2):105-114.

[10] 冯淑娟,周崇阳,周国庆,等.氙在活性炭和碳分子筛上的动态吸附性能[J].核化学与放射化学,2010,32(5):274-279.