

碳分子筛上氙、氪的动态吸附及脱附性能

张仕学¹, 毛国淑^{1,*}, 丁有钱¹, 王世联², 常印忠², 白 龙¹, 岳远振¹

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;

2. 禁核试北京国家数据中心和北京放射性核素实验室, 北京 100085

摘要:为筛选快速分离 Kr/Xe 的材料, 研究了不同碳分子筛(CMS)对氙(Xe)和氪(Kr)的动态吸附性能与脱附性能, 探讨了压力、气体流量、温度等因素对 Kr、Xe 的动态吸附系数与脱附率的影响。结果表明, 碳分子筛 Aladdin TDX-01 对 Xe 的吸附容量最大, 其次为光复 TDX-01, 低温时, Aladdin TDX-01 对 Kr 的动态吸附系数大于光复 TDX-01。Aladdin TDX-01 碳分子筛对 Kr 和 Xe 的吸附能力均随压力升高而增强, 随着原料气流量增加而减少, 动态吸附系数随着温度升高而降低; 采用 N₂ 吹扫对 Kr、Xe 进行脱附, 随着 N₂ 流量增大、温度升高, Kr、Xe 的脱附时间缩短。Aladdin TDX-01 碳分子筛在 25 °C、100 kPa 条件下对 Xe 的动态穿透吸附系数为 1 283 mL/g, 在 -50 °C、100 kPa 条件下对 Kr 的动态穿透吸附系数为 474 mL/g。

关键词: Xe; Kr; 动态吸附; 碳分子筛

中图分类号: O647.32 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2021)05-0397-08

doi: 10.7538/hhx.2021.YX.2020038

Dynamic Adsorption and Desorption of Krypton and Xenon on Carbon Molecular Sieve

ZHANG Shi-xue¹, MAO Guo-shu^{1,*}, DING You-qian¹, WANG Shi-lian²,
CHANG Yin-zhong², BAI Long¹, YUE Yuan-zhen¹

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(126), Beijing 102413, China; 2. Comprehensive Test Ban Treaty, Beijing Nation Data Center and Beijing Radionuclide Laboratory, Beijing 100085, China

Abstract: In order to screen the materials for quick separation of Kr and Xe, the dynamic adsorption and desorption capability of different carbon molecular sieves(CMS) for Kr and Xe were studied, and the influence of pressure, gas flow, temperature and other factors on the dynamic adsorption coefficient and desorption of Kr and Xe were discussed. The results show that the adsorption capacity of Aladdin TDX-01 to Xe is the greatest, followed by Guangfu TDX-01. At low temperature, the dynamic adsorption coefficient of Aladdin TDX-01 to Kr is greater than that of Guangfu TDX-01. The adsorption capacity of Aladdin TDX-01 carbon molecular sieve for Xe and Kr increases with the increase of pressure, but decreases with the increase of carrier gas flow rate, and the dynamic adsorption coefficient decreases with the increase of temperature; the desorption time of Kr and Xe is shortened with the increase of flow rate of nitrogen and temperature. The dynamic penetration adsorp-

tion coefficient of Xe on Aladdin TDX-01 carbon molecular sieve is 1 283 mL/g at 25 °C and 100 kPa, while that for Kr is 474 mL/g at -50 °C and 100 kPa.

Key words: Xe; Kr; dynamic adsorption; carbon molecular sieve

氪(Kr)和氙(Xe)是两种非常重要的稀有气体(亦称惰性气体),其质量处于核裂变的质量分布曲线的双驼峰位置,相应的裂变产物核素的裂变产额高,半衰期适中,常作为核环境监测的重要核素。此外,在能耗分析过程中,放射性的 Kr、Xe 同位素也倍受关注,需要进行高精度的分析测定。为了准确分析 Kr 和 Xe,需要对气体样品进行分离纯化,获得高纯度、高比活度的 Kr 和 Xe 样品。

目前,用于分离 Kr、Xe 的方法有低温蒸馏法^[1-2]、溶剂吸收法^[3]、膜分离法^[4]、固体吸附分离法^[5]等。其中,固体吸附分离法由于其成本低、设备简单等优势,获得了较好的应用。目前所使用的吸附材料主要包括分子筛、活性碳纤维、活性炭等^[6],其中,碳分子筛的热稳定性和化学稳定性很高,且其吸附量较大、孔径分布均匀,是较好的吸附剂^[7]。碳分子筛的孔隙结构是其对 Kr 和 Xe 吸附、脱附性能的决定因素,这与生产过程密切相关^[8]。此外,气体在碳分子筛上的吸附、脱附行为还受到温度、压力、流量等条件的影响^[9-11]。尽管多孔碳材料有诸多的优点,但纯碳材料在吸附时是物理吸附^[12],其选择性较差,吸附量较小,仍有一些问题需要解决,碳分子筛用于分离 Kr/Xe,对其选择性要求很高,但该方法目前还处于未成熟阶段,应对其吸附条件、改性方法进行进一步研究^[13]。

本工作拟对国内市售的 3 种碳分子筛进行形貌和微孔结构表征,研究其对 Xe 和 Kr 的动态吸附性能及脱附性能,从中筛选出更适合 Kr、Xe 分

离的材料,并研究温度、流量、压力等因素对 Kr、Xe 的吸附以及脱附性能的影响,获得动态吸附系数和吸附量,以为后续 Kr、Xe 快速分离流程的建立提供数据支持。

1 实验部分

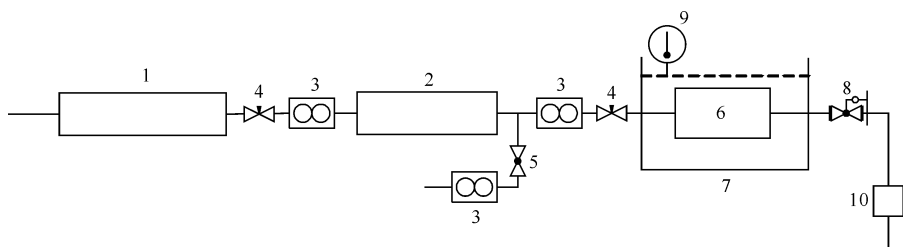
1.1 主要试剂与仪器

Aladdin TDX-01 碳分子筛,粒径 180~250 μm ,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;光复 TDX-01、光复 TDX-02 碳分子筛,粒径 250~380 μm ,天津光复精细化工研究所;高纯氮气,纯度 99.999%,北京诚信顺兴气体原料销售有限公司;Xe 与 Kr 均以空气中的 Xe、Kr 为原料。

JSM-6360LV 型扫描电镜仪,日本电子株式会社;JW-BK200C 型研究级双站微孔分析仪,北京精微高博科学技术有限公司;S49 35/MT 型气体流量控制器,量程 50 mL/min、1 L/min,精度 $\pm 1.5\%$,北京掘场汇博隆精密仪器有限公司;Agilent 7890A 型气相色谱+Agilent 5975C 型质谱仪(GC-MS),进样 1 μL 质量浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 的八氟萘标样,在 50~300 u 质量范围内扫描,对于 $m/z=272$ 离子,涡轮泵和扩散泵的信噪比分别为 400:1 和 200:1,美国 Agilent 公司。

1.2 实验装置

动态吸附实验装置示于图 1。如图 1 所示,以空气中的稳定 Kr/Xe 为气源,使用空气增压系统加压,再经过中空纤维膜系统除去其中的 O_2 、 H_2O 和 CO_2 。将吸附柱放入恒温槽并调节至所需温度后放置 30 min 使柱温稳定,调节流量计控



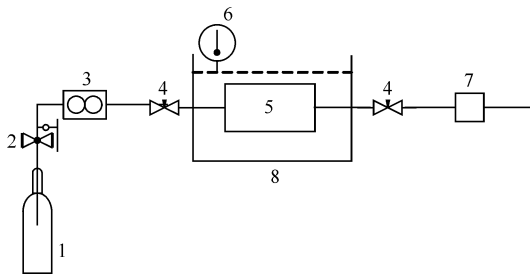
1——空气增压设备,2——中空纤维膜,3——流量计,4——针阀,5——分流阀,6——吸附柱,7——低温恒温槽,8——减压阀,9——温度传感器,10——GC-MS 进样系统

图 1 动态吸附实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of dynamic adsorption experimental setup

制进入吸附柱的原料气流量,调节减压阀 8 控制柱内的压强,打开针阀 4 并同时使用秒表记录吸附时间,每隔 3~4 min 用 GC-MS 系统检测吸附柱流出气体中的 Xe(Kr)的浓度。

脱附实验装置示于图 2。如图 2 所示,将吸附了 Kr、Xe 气体的吸附柱放入恒温槽并加热至所需温度后放置 30 min,调节流量计 3 控制高纯氮气流量,随后依次打开减压阀 2、针阀 4,进行氮气吹扫,用秒表记录脱附时间,每隔 1~2 min 用 GC-MS 系统检测吸附床流出气体中 Kr、Xe 的浓度。



1——高纯氮气瓶, 2——减压阀, 3——流量计,
4——针阀, 5——吸附柱, 6——温度传感器,
7——GC-MS 进样系统, 8——恒温槽

图 2 脱附实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram
of desorption experimental setup

1.3 实验方法

1.3.1 碳分子筛的表征 采用扫描电子显微镜 (SEM)、微孔分析仪对碳分子筛的形貌、微孔结构进行表征。

1.3.2 吸附柱的制备及预处理 分别将 3 种碳分子筛填满于 $\phi 6.35\text{ mm}\times 150\text{ mm}$ 的 U 形钢管中,两端放入适量棉花防止碳分子筛被吹出,再用阀封两端口,制得吸附柱。通入 N_2 ,关闭出气阀,放置 30 min,压强稳定并确保气密性良好。随后打开出气阀,继续通入 N_2 ,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 中加热活化 6 h,然后关闭出气阀,待柱内压强大于 300 Pa 后关闭进气阀,使其内部充满高压 N_2 ,防止空气进入,并取下吸附柱,完成预处理。

1.3.3 Kr、Xe 吸附实验方法 在一定的温度、压力、流量下,空气经过中空纤维膜除去 O_2 、 CO_2 、 H_2O 后,Kr、Xe 得到了初步富集;然后气体进入 U 形吸附柱,Kr 和 Xe 吸附于柱并逐渐流出吸附柱,GC-MS 每 3~4 min 测一次出口 Kr、Xe 浓度。依据测量数据,绘制 Kr 或 Xe 的动态吸附曲线。

1.3.4 Kr、Xe 脱附实验方法 脱附实验前先将吸附柱在一定条件下吸附达到饱和,Xe 的吸附柱在 100 kPa、100 mL/min、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下吸附 40 min 达到饱和;Kr 吸附柱于 100 kPa、40 mL/min、 $-65\text{ }^\circ\text{C}$ 下吸附 40 min 达到饱和。将吸附饱和的吸附柱在加热套中加热,在一定的温度、压力、流量下进行 N_2 吹扫,GC-MS 每 1~2 min 测一次出口 Kr、Xe 浓度,依据测量数据,绘制 Kr 或 Xe 的脱附曲线。

1.3.5 Kr、Xe 浓度的计算 空气中 Kr 与 Xe 的含量认为恒定(体积分数分别为 1.14×10^{-6} 、 8.6×10^{-8} ^[14]),实验装置出口气体中 Kr 与 Xe 的浓度数据通过 GC-MS 所测得的峰面积数据进行计算,公式如下:

$$C(\text{Xe}) = 8.6\times 10^{-8} A(\text{Xe})/A_0(\text{Xe}) \quad (1)$$

$$C(\text{Kr}) = 1.14\times 10^{-6} A(\text{Kr})/A_0(\text{Kr}) \quad (2)$$

其中: $C(\text{Xe})$ 、 $C(\text{Kr})$,样品中 Xe、Kr 的浓度, mol/mol; $A(\text{Xe})$ 、 $A(\text{Kr})$,GC-MS 测量样品中 Xe、Kr 的峰面积; $A_0(\text{Xe})$ 、 $A_0(\text{Kr})$,GC-MS 测量空气中 Xe、Kr 的峰面积。

1.3.6 Kr、Xe 动态吸附系数的计算 当含一定浓度(C_0)吸附质的气体在一定条件下通过吸附柱时,测定吸附柱尾端流出的气体中吸附质的浓度为 C_x ,以 C_x/C_0 对时间作图,即可得到该吸附柱对吸附质的动态吸附穿透曲线。该曲线描述的是吸附柱出口气体中吸附质的浓度随时间的变化关系。当 C_x/C_0 分别等于 5%、50% 和 95% 时,对应的吸附时间为穿透时间、半穿透时间和饱和吸附时间,所对应的动态吸附系数分别为动态穿透吸附系数、动态半饱和吸附系数和动态饱和吸附系数。除非特别说明,本工作中所测动态吸附系数均为动态穿透吸附系数,计算公式如下:

$$K_d = Ft_m/m \quad (3)$$

式中: K_d ,动态穿透吸附系数, mL/g; F ,载气(原料气)流量, mL/min(标况); t_m , 穿透时间, min; m ,干燥吸附剂的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的形貌及微孔结构表征

采用扫描电子显微镜 (SEM) 对 3 种碳分子筛的形貌进行表征,并采用能量色散 X 射线光谱 (EDX) 对碳分子筛的组成进行分析,结果示于图 3—图 5。采用静态容量法,测量了碳分子筛的比表面积(S)、孔容和孔径,结果列于表 1。

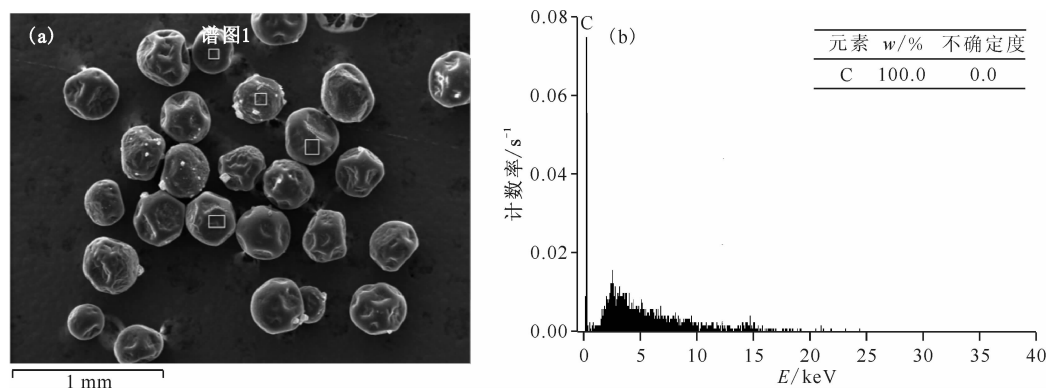


图 3 Aladdin TDX-01 碳分子筛 SEM 图像(a)及 EDX 谱图(b)
Fig. 3 SEM image(a) and EDX element analysis(b) of Aladdin TDX-01 CMS

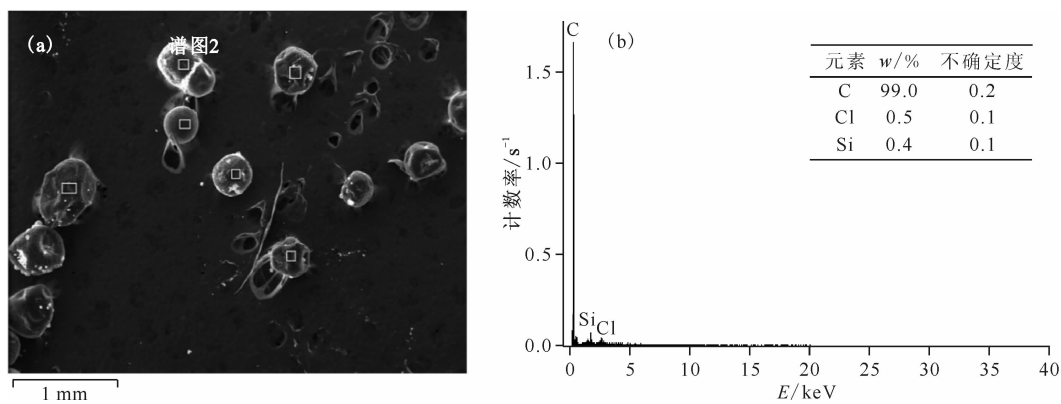


图 4 光复 TDX-01 碳分子筛 SEM 图像(a)及 EDX 谱图(b)
Fig. 4 SEM image(a) and EDX element analysis(b) of Guangfu TDX-01 CMS

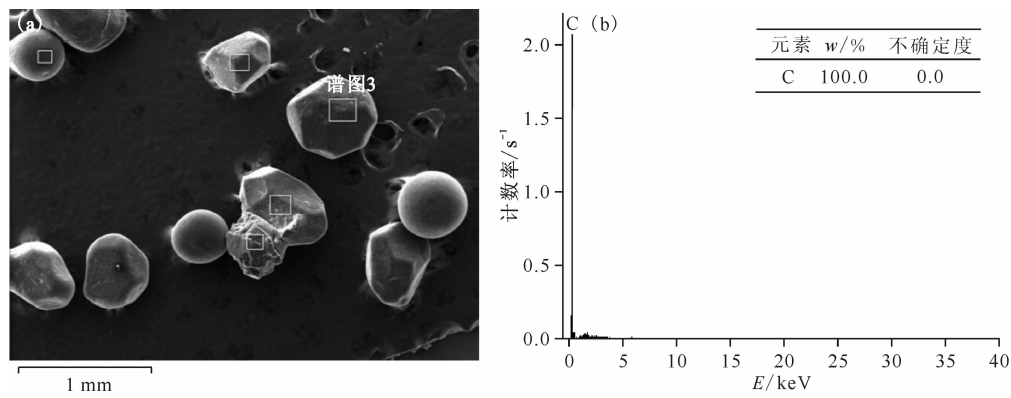


图 5 光复 TDX-02 碳分子筛 SEM 图像(a)及 EDX 谱图(b)
Fig. 5 SEM image(a) and EDX element analysis(b) of Guangfu TDX-02 CMS

表 1 碳分子筛的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of CMSs

碳分子筛	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Langmuir}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
Aladdin TDX-01	845.3	1 226.7	0.442	2.09
光复 TDX-01	843.6	1 265.6	0.467	2.21
光复 TDX-02	796.1	1 308.2	0.465	2.33

从图 3—图 5 的 SEM 图像中可以看出,Aladdin TDX-01、光复 TDX-01、光复 TDX-02 碳分子筛的粒径分布分别为 0.1~0.2 mm、0.2~0.5 mm、0.3~0.8 mm,三者的元素组成大部分为 C 元素,只有<1%的 Si 和 Cl。从图中还可以看出,Aladdin TDX-01 碳分子筛的粒径最小且分布最均匀。

从表 1 可以看出,3 种碳分子筛均具有较大的比表面积,孔径约为 2~2.4 nm,为 Xe 和 Kr 的分子动力学直径(Xe 和 Kr 的分子动力学直径分别为 0.405 nm 和 0.365 nm^[15])的 5~6 倍。理论研究^[16]表明,当材料孔径为吸附质分子直径的 2~6 倍时,会出现强烈的吸附现象。因此理论上 3 种碳分子筛均会对 Xe 和 Kr 具有较好的吸附性能。

2.2 吸附剂的选择

2.2.1 Xe 在 3 种碳分子筛上的吸附性能 研究了 100 kPa 和 25 ℃时,不同原料气流量下 3 种碳分子筛上 Xe 的吸附性能,获得了 Xe 的吸附穿透曲线(图 6),分析了吸附穿透时间与原料气流量的关系(图 7)。从图 6 可知:Xe 在 3 种碳分子筛上的吸附穿透曲线形状相似,随吸附时间的增加,出口 Xe 相对浓度先缓慢增加,然后迅速上升,达到平稳;但光复 TDX-02 吸附穿透曲线的陡峭程度大于 Aladdin TDX-01 和光复 TDX-01,Xe 在 Aladdin TDX-01、光复 TDX-01 碳分子筛上的穿透时间(16 min)大于光复 TDX-02(13 min),说明此条件下 Aladdin TDX-01 和光复 TDX-01 对 Xe 的吸附能力强于光复 TDX-02,这可能是因为光复 TDX-02 的比表面积较小的缘故。从图 7 可见,在 50~120 mL/min 范围,Xe 在 Aladdin TDX-01、光复

TDX-01 碳分子筛上的穿透时间仍大于光复 TDX-02,表明 Aladdin TDX-01 和光复 TDX-01 对 Xe 的吸附能力较强。此外,这两种碳分子筛的粒径较小,适合装较小的吸附柱以缩短分离时间。

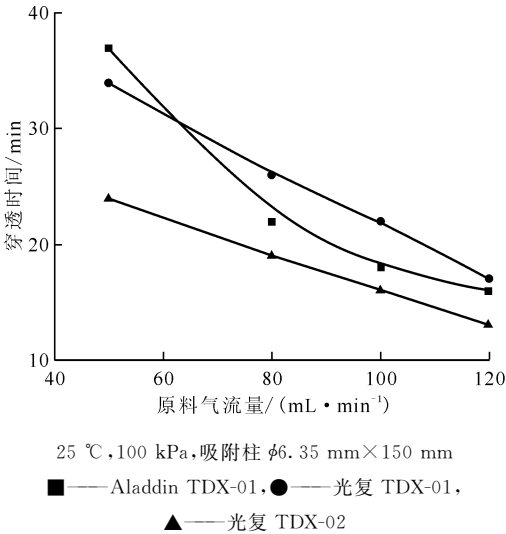
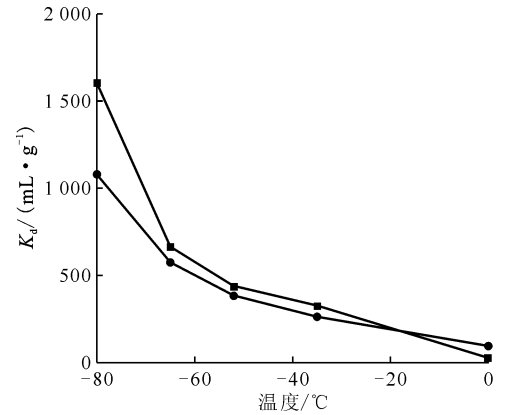


图 7 原料气流量对 Xe 在 3 种碳分子筛上穿透时间的影响
Fig. 7 Effect of flow rate on breakthrough time of Xe on three CMSs

2.2.2 Kr 在 2 种碳分子筛上的吸附性能 研究了 100 kPa 和 20 mL/min 原料气流量条件时,不同温度下 Kr 在 2 种碳分子筛上的吸附性能,获得 Kr 的动态穿透吸附系数与温度的关系,示于图 8。从图 8 可以明显地看出:Kr 在 2 种碳分子筛上的动态穿透吸附系数曲线形状相似,动态穿透吸附系数



20 mL/min 原料气,100 kPa,吸附柱 φ6.35 mm×150 mm
图 8 Kr 在 2 种碳分子筛上的动态穿透吸附系数与温度的关系
Fig. 8 Relationship between dynamic adsorption coefficient of Kr and temperature on two CMSs

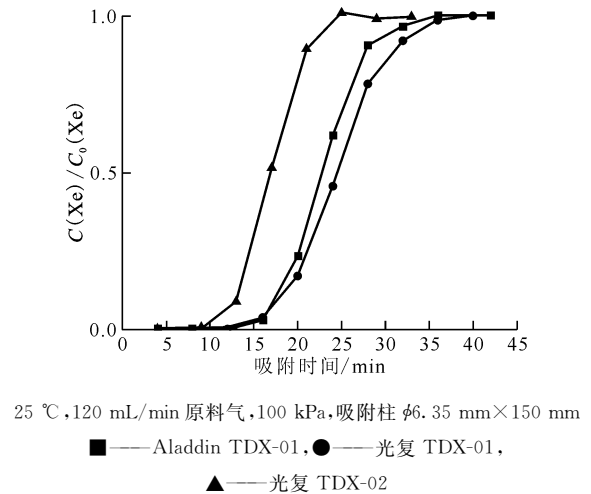
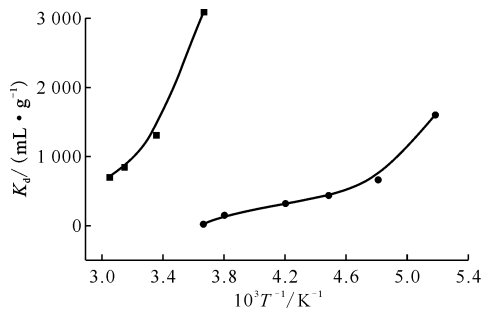


图 6 Xe 在 3 种碳分子筛上的吸附穿透曲线
Fig. 6 Breakthrough curves of Xe on three CMSs

均随着温度的升高而降低,温度在 $-80\sim-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,曲线陡峭,动态穿透吸附系数迅速降低; $-60\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,曲线陡峭程度降低,动态穿透吸附系数变化较缓。在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,Aladdin TDX-01 碳分子筛对 Kr 的动态穿透吸附系数高于光复 TDX-01 碳分子筛 60%左右;而在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,光复 TDX-01 的动态穿透吸附系数约为 Aladdin TDX-01 的 3 倍以上。因此,Aladdin TDX-01 碳分子筛更适合 Kr 分离。

2.3 Kr、Xe 在 Aladdin TDX-01 碳分子筛上的动态吸附性能研究

2.3.1 温度对 Aladdin TDX-01 碳分子筛吸附 Kr、Xe 的影响 研究了 100 kPa 和 20 mL/min 原料气流量下温度对 Kr 动态吸附的影响,以及 100 kPa 和 50 mL/min 原料气流量下温度对 Xe 动态吸附的影响。Kr 和 Xe 在 Aladdin TDX-01 碳分子筛上的动态穿透吸附系数与温度的关系示于图 9。从图 9 可以看出,Aladdin TDX-01 碳分子筛对 Kr 和 Xe 的吸附能力均随温度的降低而迅速升高,温度对动态穿透吸附系数的影响较大,一般情况下,吸附是放热过程,降低温度有利于吸附的进行。Xe 的吸附能力强于 Kr,在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 Aladdin TDX-01 对 Xe 有强烈的吸附,而对 Kr 几乎不吸附,利用动态穿透吸附系数的差异,选择合适温度实现 Kr 与 Xe 分离。



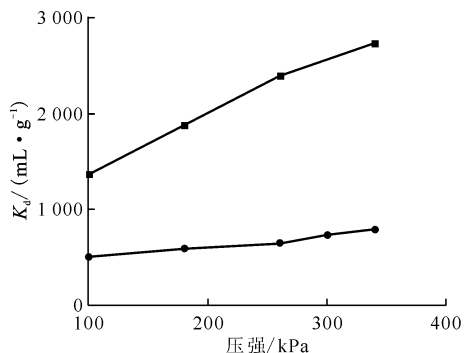
100 kPa; 吸附柱 $\phi 6.35\text{ mm}\times 150\text{ mm}$;

■ — Xe, 50 mL/min; ● — Kr, 20 mL/min

图 9 温度对 Aladdin TDX-01 碳分子筛吸附 Kr、Xe 的影响
Fig. 9 Effect of temperature on adsorption coefficient of Kr and Xe on Aladdin TDX-01

2.3.2 柱内压强对 Aladdin TDX-01 碳分子筛吸附 Kr、Xe 的影响 研究了 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 120 mL/min 原料气流量下压强对 Xe 动态吸附的影响,以及 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 40 mL/min 原料气流量下压强对 Kr 动态吸附的影响。Kr、Xe 在 Aladdin TDX-01 碳分子筛上的动态穿透吸附系数与压强的关系示于图 10。

从图 10 可以看出,随压强增大,Aladdin TDX-01 碳分子筛上 Kr、Xe 动态穿透吸附系数增加。Kr 与 Xe 的动态穿透吸附系数虽然均上升,但上升幅度不同,在 250 kPa 附近二者的差值最大,此后差值基本不变。因此,可以利用吸附能力的差异,选择合适的压强实现 Kr、Xe 的分离。



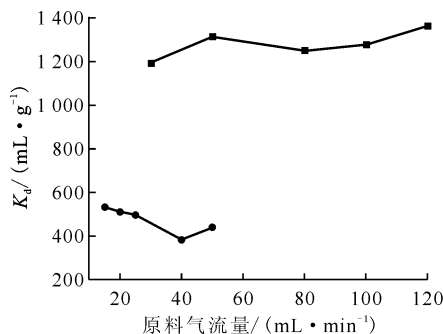
吸附柱 $\phi 6.35\text{ mm}\times 150\text{ mm}$

■ — Xe, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 120 mL/min; ● — Kr, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 40 mL/min

图 10 压强对 Aladdin TDX-01 碳分子筛上 Kr、Xe 动态穿透吸附系数的影响

Fig. 10 Effect of pressure on dynamic adsorption coefficient of Kr and Xe on Aladdin TDX-01

2.3.3 原料气流量对 Aladdin TDX-01 碳分子筛吸附 Kr、Xe 的影响 研究了在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 100 kPa 压力下原料气流量对 Xe 动态吸附的影响,以及 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 100 kPa 压力下原料气流量对 Kr 动态吸附的影响,结果示于图 11。从图 11 可以看出, Kr 和 Xe 的动态穿透吸附系数随原料气流量的改变均未发生较大的波动,其中, Xe 的动态穿透吸附系数在



100 kPa; 吸附柱 $\phi 6.35\text{ mm}\times 150\text{ mm}$

■ — Xe, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; ● — Kr, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$

图 11 原料气流量对 Aladdin TDX-01 碳分子筛吸附 Kr、Xe 的影响

Fig. 11 Effect of flow rate on adsorption coefficient of Kr and Xe on Aladdin TDX-01

1 200~1 350 mL/g 之间变化(平均值 1 283 mL/g), Kr 的动态穿透吸附系数在 400~510 mL/g 之间变化(平均值 474 mL/g), 流量的增加并不会对动态穿透吸附系数产生较大的影响, 这与文献[17]的研究结果一致。因此, 适当增加流量可以缩短吸附时间且不会对动态穿透吸附系数产生太大影响, 但流量过大会使气体流速超过径向吸附速率, 从而降低 Kr(或 Xe)的吸附量, 使回收率降低。

2.4 Kr、Xe 在 Aladdin TDX-01 碳分子筛上的脱附性能研究

2.4.1 N₂ 吹扫流量对 Kr、Xe 脱附的影响 研究了 200 ℃、100 kPa 条件下, N₂ 流量对 Xe 脱附影响; 在 10 ℃、100 kPa 条件下, 研究了 N₂ 流量对 Kr 脱附影响。Xe 和 Kr 的脱附曲线分别示于图 12 和图 13(Xe(或 Kr)相对浓度为出口 Xe(或 Kr)浓度与原料气中的 Xe(或 Kr)浓度之比, 相对浓度、流量、脱附时间的乘积可用于表示脱附的 Xe(或 Kr)的体积), 当出口浓度小于最高浓度的 1% 时认为脱附完全。完全脱附时消耗的 N₂ 体积列于表 2。从图 12、图 13 可以看出, 随着 N₂ 流量逐渐增大, 脱附所需时间逐渐减少但消耗的 N₂ 体积稍有增加。图 14 是脱附时间与 N₂ 流量的变化关系图。

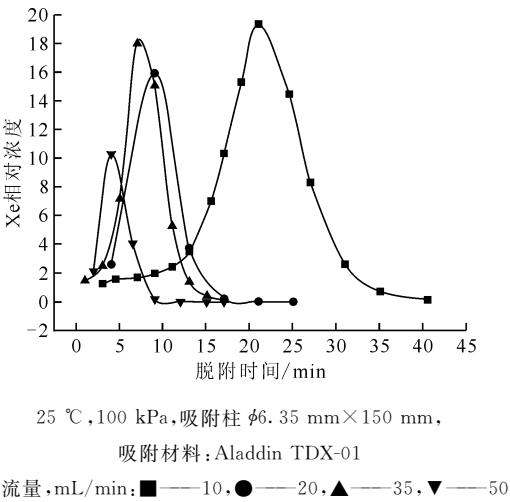


图 12 不同 N₂ 流量下 Xe 的脱附曲线

Fig. 12 Effect of N₂ flow rate on desorption time of Xe

2.4.2 温度对 Kr、Xe 脱附的影响 在 N₂ 流量 50 mL/min、压强 100 kPa 条件下, 研究了温度对 Xe 脱附影响; 在 N₂ 流量 20 mL/min、压强 100 kPa 条件下, 研究了温度对 Kr 脱附影响。Xe 和 Kr 的脱附曲线分别示于图 15 和图 16。从图 15 与 16 中可以看出, 随着温度的升高, Xe 和 Kr 脱附所需

的时间逐渐减少, 且其出口浓度峰值也不断前移、峰宽也不断缩小。因此, 提高脱附温度既可以缩短脱附时间, 也可提高回收率。

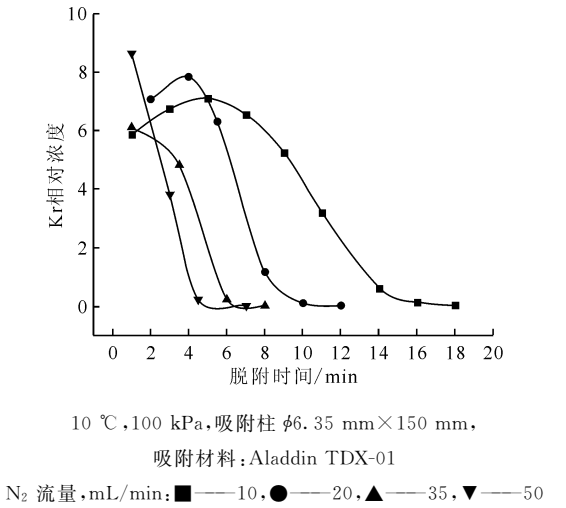


图 13 不同 N₂ 流量下 Kr 的脱附曲线

Fig. 13 Effect of N₂ flow rate on desorption time of Kr

表 2 Kr、Xe 在不同 N₂ 流量下的脱附实验数据

Table 2 Desorption experimental data of Kr and Xe at different N₂ flow rates

吸附元素	不同 N ₂ 流量下脱附 Kr、Xe 所需要的 N ₂ 体积/mL			
	10 mL/min	20 mL/min	35 mL/min	50 mL/min
Xe	350	340	455	400
Kr	150	200	210	225

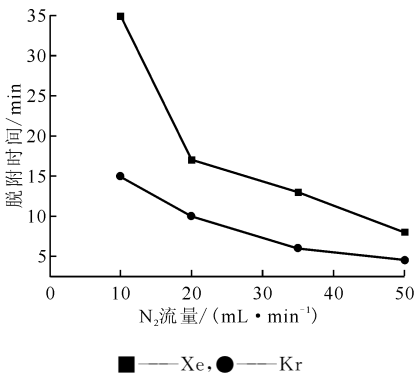
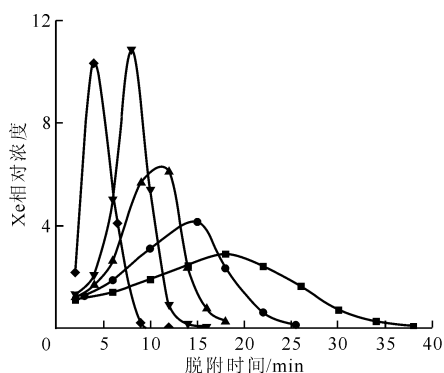


图 14 脱附时间与 N₂ 流量的变化关系

Fig. 14 Relationship between desorption time and N₂ flow rate

3 结 论

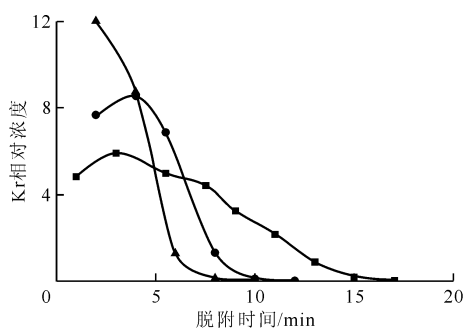
(1) Aladdin TDX-01 型碳分子筛粒径小且分布均匀, 对 Kr、Xe 的吸附能力优于光复 TDX-01 和光复 TDX-02。



50 mL/min N_2 , 100 kPa, 吸附柱 $\phi 6.35 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$,
 吸附材料: Aladdin TDX-01
 ■ — 60 °C, ● — 90 °C, ▲ — 130 °C,
 ▼ — 165 °C, ◆ — 200 °C

图 15 温度对 Xe 脱附的影响

Fig. 15 Effect of temperature on desorption of Xe



20 mL/min N_2 , 100 kPa, 吸附柱 $\phi 6.35 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$,
 吸附材料: Aladdin TDX-01
 ■ — -10 °C, ● — 10 °C, ▲ — 25 °C

图 16 温度对 Kr 脱附的影响

Fig. 16 Effect of temperature on desorption of Kr

(2) 随着吸附温度的降低、吸附压强的增大、原料气流量的增大, Kr、Xe 在 Aladdin TDX-01 碳分子筛上的吸附能力增加;随着温度的升高,所用 N_2 流量的增加,脱附所需时间逐渐降低。

(3) 原料气流量对动态穿透吸附系数的影响不大,且随温度的升高,动态穿透吸附系数逐渐下降。Aladdin TDX-01 碳分子筛在 25 °C、100 kPa 条件下对 Xe 的动态穿透吸附系数为 1 283 mL/g, 在 -50 °C、100 kPa 条件下对 Kr 的动态穿透吸附系数为 474 mL/g。

参考文献:

[1] Yusa H, Kikuchi M, Tsuchiya H, et al. Application of cryogenic distillation to krypton-85 recovery[J]. Nucl Eng Des, 1977, 41(3): 437-441.

[2] Waite T H, Greene M R. Operation of the decontamination facility at the Idaho Chemical Processing Plant[J]. Trans Am Nucl Soc, 1991, 23(12): 76-77.

[3] Stein L. Removal of xenon and radon from contaminated atmospheres with dioxygenyl hexafluoroantimonate, O_2SbF_6 [J]. Nature, 1973, 243(5401): 30-32.

[4] Thallapally P K, Feng X, Zong Z, et al. Kr/Xe separation over a chabazite zeolite membrane[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(31): 9791-9794.

[5] Nitta W, Sanada T, Isogai K, et al. Atmospheric ^{85}Kr and ^{133}Xe activity concentrations at locations across Japan following the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident[J]. J Nucl Sci Technol, 2014, 51(5): 712-719.

[6] 张利兴, 朱凤蓉. 核试验放射性核素监测核查技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 131-133.

[7] Hazazi K, Ma X, Wang Y, et al. Ultra-selective carbon molecular sieve membranes for natural gas separations based on a carbon-rich intrinsically microporous polyimide precursor[J]. J Membr Sci, 2019, 585: 1-9.

[8] 黄振兴. 活性炭技术基础[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006: 52-54.

[9] 郭亮天, 史英霞, 王瑞云. 活性炭吸附 Kr、Xe 研究[J]. 辐射防护通讯, 1990, 6: 33-36.

[10] Kwon Y H, Kiang C, Benjamin E, et al. Krypton-xenon separation properties of SAPO-34 zeolite materials and membranes[J]. AIChE J, 2017, 63: 761-769.

[11] 赵海华, 李广学, 任少阳, 等. 碳分子筛的制备与应用研究进展[J]. 安徽化工, 2015, 41(1): 9-11.

[12] 胡逢恺. 碳分子筛的制法、性质和用途[J]. 淮北师范大学学报(自然科学版), 2001, 22(2): 80-82.

[13] 黄鑫, 杨丽娜. 多孔碳吸附分离 CO_2 研究进展[J]. 炭素, 2018(3): 17-20.

[14] Kerry F G. Industrial gas handbook: gas separation and purification[M]. CRC Press, 2007: 334-335.

[15] 刘博煜, 龚有进, 刘强, 等. 新型多孔材料在惰性气体 Xe/Kr 分离中的应用[J]. 材料导报, 2017(19): 54-62.

[16] Thallapally P K, Grate J W, Motkuri R K. Facile xenon capture and release at room temperature using a metal-organic framework: a comparison with activated charcoal[J]. Chem Commun, 2012, 48(3): 347-349.

[17] 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(10): 274-279.