

静态法和动态法评价活性炭分离 低浓度 Xe 和 Kr 的性能

陈 彬^{1,2}, 陈莉云², 伍 岳¹, 曹 天², 张文祥¹, 武 山^{2,*}, 马和平^{1,*}

1. 西安交通大学 化学工程与技术学院, 陕西 西安 710049; 2. 西北核技术研究所, 陕西 西安 710024

摘要: 为获得高比活度的 Xe 测量源, 开展了常温常压下 CF-1450 活性炭分离低浓度 Xe 和 Kr 的研究。利用液氮温度下 N₂ 的吸附脱附测试对 CF-1450 活性炭的孔结构进行了表征。结果表明, CF-1450 活性炭的 BET 比表面积为 1680 m²/g, 孔径分布以微孔为主。采用静态吸附法和混合气体动态吸附-脱附法研究了 CF-1450 活性炭常温常压下分离低浓度 Xe 和 Kr 的性能。在 25 °C 时, CF-1450 活性炭的 Xe 静态吸附容量为 3.25 mmol/g, Kr 静态吸附容量为 1.30 mmol/g; Xe 亨利系数为 0.21 mmol/(g·kPa), Kr 亨利系数为 0.02 mmol/(g·kPa), Xe/Kr 亨利选择性为 10.5。在低压下, 利用 IAST 法计算的 Xe/Kr 吸附选择性($y(\text{Xe}) : y(\text{Kr})=50 : 50$, y 为混合气体中 Xe、Kr 的摩尔分数)为 10.6。CF-1450 活性炭对 Xe 和 Kr 的零点等量吸附热分别为 35.7 kJ/mol 和 13.9 kJ/mol。基于 CF-1450 活性炭动态吸附分离和动态脱附分离低浓度 Xe 和 Kr 的研究结果, 建立了常温常压下动态吸附-脱附法分离低浓度 Xe 和 Kr 的工艺流程, Xe 回收率为 79%, Kr 去污因子为 195。

关键词: 活性炭; 低浓度气体; Xe; Kr; 吸附; 分离

中图分类号: O647.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)03-0231-09

doi: 10.7538/hhx.2024.46.03.0231

Evaluation on Adsorption Separation of Low Concentration Xe and Kr by Activated Carbon Through Static and Dynamic Methods

CHEN Bin^{1,2}, CHEN Li-yun², WU Yue¹, CAO Tian², ZHANG Wen-xiang¹,
WU Shan^{2,*}, MA He-ping^{1,*}

1. School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

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

Abstract: Radioactive Xe isotopes are located at the heavy mass peaks of the fission mass distribution curves of ²³⁵U and ²³⁹Pu, with the characteristics of high fission yields and moderate half-life times, which have important application value in environmental radiation monitoring, international nuclear arms control and other nuclear event monitoring. The accuracy and reliability of nuclear data of radioactive Xe isotopes are valuable for its application, but there is often interference of radioactive Kr isotopes when measuring radioactive Xe isotopes. At present, cryogenic distillation is the main method for separating inert gas Xe and Kr in industry; however it is expensive and requires complex engineering control, which is not suitable

收稿日期: 2023-03-28; 修订日期: 2023-05-31

基金项目: 中国原子能科学研究院核数据重点实验室开放基金(2021201C151)

* 通信联系人: 武 山, 马和平

for the preparation of nuclear data measuring gas sources. The adsorption separation method has been widely used in the separation and purification of various gas mixtures because of its maturity and low energy consumption. In order to prepare high activity Xe source for the measurement, the separation of low concentration Xe and Kr on CF-1450 activated carbon at room temperature and atmospheric pressure was studied. The pore structure characterized by N_2 adsorption-desorption isotherm at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ shows that the BET specific surface area of CF-1450 activated carbon is $1680\text{ m}^2/\text{g}$ and the dominant pore size distribution is smaller than 2 nm . The capacity of CF-1450 activated carbon for separating Xe and Kr was evaluated by static adsorption and dynamic adsorption-desorption methods. The Xe and Kr henry coefficients of CF-1450 activated carbon at $25\text{ }^\circ\text{C}$ are $0.21\text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{kPa})$ and $0.02\text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{kPa})$, respectively. The henry selectivity factor of Xe/Kr on CF-1450 activated carbon is 10.5, which is in agreement with the IAST selectivity ($10.6, \gamma(\text{Xe}) : \gamma(\text{Kr})=50 : 50$) under the same conditions. The zero-point isosteric heats of Xe and Kr on CF-1450 activated carbon are 35.7 kJ/mol and 13.9 kJ/mol , respectively. Based on the dynamic separation capacity of low concentration Xe and Kr on CF-1450 activated carbon, an attractive procedure was proposed and showed good performance for preparing high activity Xe source. The recovery of Xe is 79% and the decontamination factor of Kr is 195.

Key words: activated carbon; low concentration gas; Xe; Kr; adsorption; separation

放射性 Xe 同位素处于 ^{235}U 和 ^{239}Pu 裂变质量分布曲线的重峰顶部, 具有裂变产额高和半衰期适中的特点^[1-2], 在环境辐射监测、国际核军控及其他核事件监测中具有重要应用价值^[3-5]。放射性 Xe 同位素核数据的准确性和可靠性对其应用具有重要意义^[6], 但在测量放射性 Xe 同位素时往往会存在放射性 Kr 同位素的干扰^[7-8], 为了准确测量放射性 Xe 同位素, 有必要对放射性 Xe 和 Kr 的同位素进行分离, 以获得高比活度的 Xe 样品。

目前, 低温精馏法是工业上惰性气体 Xe 和 Kr 分离的主要方法^[9-10], 但低温精馏法存在设备复杂和能耗高的问题, 不适用于核数据测量气体源的制备。吸附分离法因其工艺成熟和能耗低, 已广泛应用于各种气体混合物的分离和纯化^[8, 11-14]。陈莉云等^[15-17]开展了 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下 CF-1450 活性炭吸附柱对 Xe ($\varphi(\text{Xe})=530\text{ ppm}$, He 为平衡气, $1\text{ ppm}=1\times 10^{-6}$)、Kr ($\varphi(\text{Kr})=1\%$, He 为平衡气) 和 Xe-Kr 混合气 ($\varphi(\text{Xe})=100\text{ ppm}$, $\varphi(\text{Kr})=1000\text{ ppm}$, He 为平衡气) 的动态吸附实验, 并研究了脱附温度对 Xe 和 Kr 动态脱附的影响。冯淑娟等^[18]为制备满足全面禁止核试验条约 (comprehensive nuclear test ban treaty, CTBT) 大气放射性 Xe 监测技术要求的 Xe 测量源, 通过动态吸附和脱附实验研究了 Rn 和 Xe 在碳分子筛上的动态吸附和脱附性能差异。陈占营等^[19]基于制备型气相色谱系统, 采用 Xe 标准样品, 研究了色谱系统的 Xe 制备性能和

Rn 去污因子, 制备的 Xe 样品满足 CTBT 要求。王茜等^[13]采用制备色谱柱技术并结合吸附剂性能差异, 研究了不同温度下 4A 分子筛、5A 分子筛、炭黑小球和活性炭色谱柱对空气、Kr 和 Xe 等组分的分离性能, 确定了 Xe 分离纯化流程, 制得的 Xe 样品满足 CTBT 要求。刘蜀疆等^[20]以制备色谱系统为手段, 考察了 Xe-Rn 和 Ar-Kr-Xe 两类气体组分在 5A 分子筛柱上的分离性能。徐常昆等^[8]采用活性炭液氮浴取样的方法对空气中的 Xe 进行收集, 采用温度梯度洗脱的方法将 O_2 、Kr、 N_2 和 Xe 依次分离。张仕学等^[12]将去除 O_2 、 H_2O 和 CO_2 后的空气作为 Xe-Kr 气源, 开展了碳分子筛常温常压下 ($25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 100 kPa , 下同) 对 Xe 和低温常压下 ($-50\text{ }^\circ\text{C}$ 和 100 kPa) 对 Kr 的动态吸附实验, 并研究了吹扫流量和脱附温度对 Xe (Kr) 的动态脱附的影响。

在核数据测量^[11]、环境辐射监测^[3]及核材料损耗分析^[8, 12]中, 所需分离纯化气体中的 Xe 和 Kr 浓度均是 ppm 量级的低浓度气体。然而, 目前有关静态法表征吸附剂吸附分离低浓度 Xe 和 Kr 的研究较少; 另外, 在常温常压以及低浓度 Xe 和 Kr 共吸附情况下动态分离 Xe 和 Kr 的工作鲜有报道。本工作拟针对常温常压下分离低浓度 Xe 和 Kr 的需求, 对 CF-1450 活性炭的孔结构 (比表面积、孔径分布和孔容) 进行分析, 并与文献^[12, 21-23]报道的多孔碳材料和分子筛进行比较。建立常

温常压下评价活性炭分离低浓度Xe和Kr的方法, 包含静态法(Xe(Kr)静态吸附量、Xe(Kr)亨利系数、Xe/Kr静态吸附选择性和Xe(Kr)等量吸附热)和动态法(Xe(Kr)动态吸附量、Xe/Kr动态吸附分离选择性、Xe/Kr柱分离度、Xe回收率和Kr去污因子)。相关研究结果可为建立常温常压下低浓度Xe和Kr的分离流程以及制备满足核数据测量需求的Xe测量源提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ASAP2020型全自动比表面积及孔分析仪, 美国麦克仪器公司; BSD-PS1型静态容量法物理吸附仪, 贝士德仪器科技(北京)有限公司; ME204型万分之一电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; BSD-MAB型气体穿透曲线分析仪, 贝士德仪器科技(北京)有限公司。

高纯N₂、高纯He、高纯Xe、高纯Kr, 纯度均为99.999%, Xe-Kr混合气体($\varphi(\text{Xe})=50$ ppm、 $\varphi(\text{Kr})=50$ ppm, He为平衡气), 大连大特气体有限公司; CF-1450活性炭, 粒径为0.6~0.9 mm, 内蒙古赤峰众森活性炭有限公司, “CF”指产地为内蒙古赤峰, “1450”指碘吸附值为1450 mg/g。

1.2 孔结构分析

使用全自动比表面积及孔分析仪在液氮温度下(-196 °C)获取CF-1450活性炭的N₂吸附、脱附等温线, 样品测试前在200 °C真空活化12 h。结合N₂吸附数据并根据Rouquerol等^[24]推荐的一致性准则计算了样品的BET比表面积, 孔径孔容分布采用非定域密度泛函理论(nonlocal density functional theory, NLDFT)计算得到。

1.3 静态法测试及计算

使用静态容量法物理吸附仪测得样品在0 °C和25 °C下的Xe(Kr)吸附等温线, 样品测试前在200 °C真空活化12 h。

亨利系数可以用来表征吸附剂和吸附质之间的作用强度^[25]。对25 °C的Xe(Kr)吸附等温线低压部分(Xe压强范围为0~10 kPa, Kr压强范围为0~20 kPa, 下同)使用如式(1)所示的双位点Langmuir吸附等温线方程进行拟合。

$$q_s = \frac{q_{m1}k_1p}{1+k_1p} + \frac{q_{m2}k_2p}{1+k_2p} \quad (1)$$

式中: q_s 为Xe(Kr)的静态吸附量, mmol/g; q_{m1} 和

q_{m2} 为两个位点的饱和静态吸附量, mmol/g; k_1 和 k_2 为亲和系数, 1/kPa; p 为Xe(Kr)的压强, kPa。当Xe(Kr)的压强趋于0 kPa时, 得到CF-1450活性炭的Xe(Kr)亨利系数(式(2))。

$$h = q_{m1}k_1 + q_{m2}k_2 \quad (2)$$

式中: h 为Xe(Kr)的亨利系数, mmol/(g·kPa)。

Xe和Kr亨利系数的比值即为Xe/Kr亨利选择性。基于式(1)的拟合参数, 根据理想溶液吸附理论(IAST)^[26], 由式(3)计算CF-1450活性炭的Xe/Kr IAST吸附选择性。

$$S = \frac{q_1/q_2}{y_1/y_2} \quad (3)$$

式中: S 为Xe/Kr吸附选择性; q_1 和 q_2 分别为对应测试条件下Xe和Kr的吸附量, mmol/g; y_1 和 y_2 分别为Xe和Kr在混合气体中的摩尔分数。本工作Xe/Kr IAST吸附选择性在 $y(\text{Xe}) : y(\text{Kr})=50 : 50$ 和总压为0.1 kPa下计算得到。

使用维里方程^[27](式(4))对低压下的Xe(Kr)吸附数据进行拟合:

$$\ln p = \ln N + \frac{1}{T} \sum_{i=0}^m a_i N^i + \sum_{j=0}^n b_j N^j \quad (4)$$

式中: N 为Xe(Kr)的吸附量, mmol/g; p 为Xe(Kr)的压强, mmHg; a_i 和 b_j 是与温度无关的参数; T 为吸附温度, K; m 和 n 为提高拟合效果的参数。将由式(4)拟合得到的参数代入式(5)可得等量吸附热。

$$Q_{st} = -R \sum_{i=0}^m a_i N^i \quad (5)$$

式中: Q_{st} 为等量吸附热, kJ/mol; R 为气体常数。

1.4 动态法测试及计算

使用气体穿透曲线分析仪开展了CF-1450活性炭动态分离低浓度Xe和Kr的性能表征。将CF-1450活性炭装入内径10 mm、长100 mm的吸附柱, 装填长度50 mm, 填充适量石英棉防止样品粉尘流入仪器管路, 填充适量石英棒减小管路死体积。实验前在200 °C下使用高纯He以50 mL/min的瞬时流速吹扫吸附柱及管路2 h, 去除样品装填过程中吸附的气体以及管路中的残留气体。动态法实验在25 °C和100 kPa下进行, 吸附柱出口尾气中Xe(Kr)浓度使用在线质谱实时监测。

使用式(6)计算不同进样时间下CF-1450活性炭的Xe(Kr)动态吸附量^[25]。

$$q_d = \frac{F c_0}{22.4m} \int_0^t \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (6)$$

式中: q_d 为 Xe(Kr) 的动态吸附量, mmol/g; F 为 Xe-Kr 混合气体的瞬时流速, mL/min; m 为 CF-1450 活性炭的装填质量, g; t 为进样时间, min; c 为吸附质的出口浓度, ppm; c_0 为吸附质的进口浓度, ppm; 取 c/c_0 为 0.02 时对应的时间为穿透时间 t_b , min。将由式(6)计算得到的 Xe 和 Kr 动态吸附量以及 Xe-Kr 混合气体中 Xe 和 Kr 的摩尔分数代入式(3)可得到 Xe/Kr 动态吸附分离选择性。

利用 Xe 和 Kr 在活性炭上动态脱附能力的差异^[2,13-14], 使用高纯 He 吹扫吸附有 Xe 和 Kr 的 CF-1450 活性炭吸附柱可对 Xe 和 Kr 进一步脱附分离。使用色谱分析中的柱分离度(式(7))来表征 Xe 和 Kr 在吸附柱上的动态脱附分离效果^[13,18,20]:

$$R_s = \frac{2(t_{R1} - t_{R2})}{W_1 + W_2} \quad (7)$$

式中: R_s 为 Xe 和 Kr 的柱分离度; t_{R1} 和 t_{R2} 分别为 Xe 和 Kr 的保留时间, min/g; W_1 和 W_2 分别为 Xe 和 Kr 的峰底宽, min/g。为计算方便, 取脱附曲线起峰和峰尾 c/c_0 为 0.02 时的时间差为峰底宽。

为定量表征最终的动态分离纯化效果, 由吹扫脱附曲线计算了 Xe 回收率和 Kr 去污因子(式(8)、(9))^[14]。

$$H(\text{Xe}) = \frac{D(\text{Xe})}{I(\text{Xe})} \quad (8)$$

$$\text{DF}(\text{Kr}) = \frac{I(\text{Kr})}{D(\text{Kr})} \quad (9)$$

式中: $H(\text{Xe})$ 为 Xe 回收率; $\text{DF}(\text{Kr})$ 为 Kr 去污因子; $D(\text{Xe})$ 和 $D(\text{Kr})$ 分别为 Xe 和 Kr 的脱附量, mL; $I(\text{Xe})$ 和 $I(\text{Kr})$ 分别为 Xe 和 Kr 的输入量, mL。使用式(6)并取 Xe(Kr) 脱附曲线起峰和峰尾 c/c_0 为 0.02 时的时间段计算 Xe(Kr) 的脱附量。

2 结果与讨论

2.1 CF-1450 活性炭孔结构表征

CF-1450 活性炭液氮温度下的 N_2 吸附、脱附等温线以及孔径(d)、孔容(V)分布示于图1。CF-1450 活性炭的 BET 比表面积为 $1680 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.69 \text{ cm}^3/\text{g}$, 其中微孔孔容占比为 85.9%。采用 NLDFT 方法计算得到 CF-1450 的孔径分布主要在 0.55 nm 和 1.13 nm 处, 在 0.75 、 1.41 nm 和 1.77 nm 处存在中等强度的孔径分布峰, 在 3.89 nm 处存在一个弱的孔径分布峰。CF-1450 活性炭的孔结构数据列于表1, 同时罗列了一些对 Xe 静态吸附性能较好的多孔碳材料和分子筛的孔结构数据。由表1可知, CF-1450 活性炭的微孔比表面积、微孔孔容和平均孔径等孔结构数据均优于文献[12,21-23]报道的多孔碳材料和分子筛。

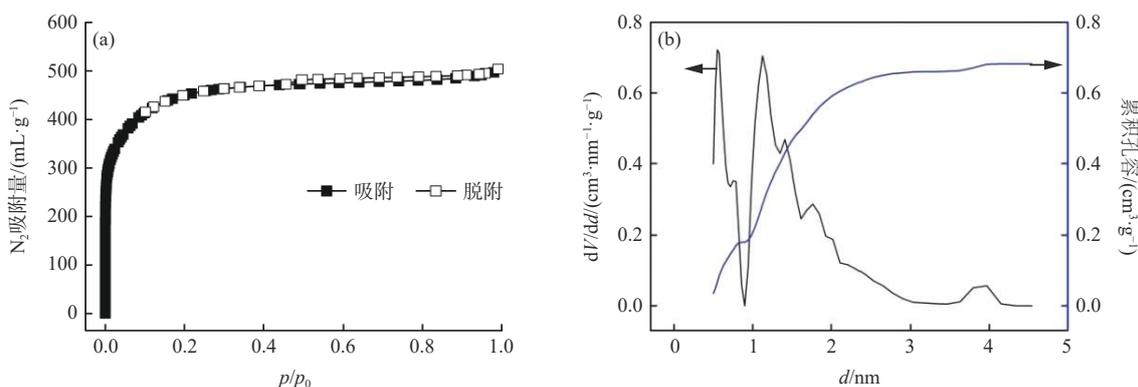


图1 CF-1450 活性炭的 N_2 吸附脱附等温线(a)、孔径和孔容分布(b)

Fig. 1 N_2 adsorption-desorption isotherms(a), pore size distribution and pore volume(b) for CF-1450 activated carbon

2.2 静态法表征 CF-1450 活性炭分离低浓度 Xe 和 Kr

CF-1450 活性炭的 Xe 和 Kr 吸附等温线示于图2(a), 对 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时低压吸附数据采用双位点 Langmuir 吸附等温线方程进行拟合, 拟合结果示于图2(b)和2(c)。由拟合参数计算得到 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 CF-1450 活性炭的 Xe 亨利系数为 $0.21 \text{ mmol}/(\text{g} \cdot \text{kPa})$,

Kr 亨利系数为 $0.02 \text{ mmol}/(\text{g} \cdot \text{kPa})$, Xe/Kr 亨利选择性为 10.5。

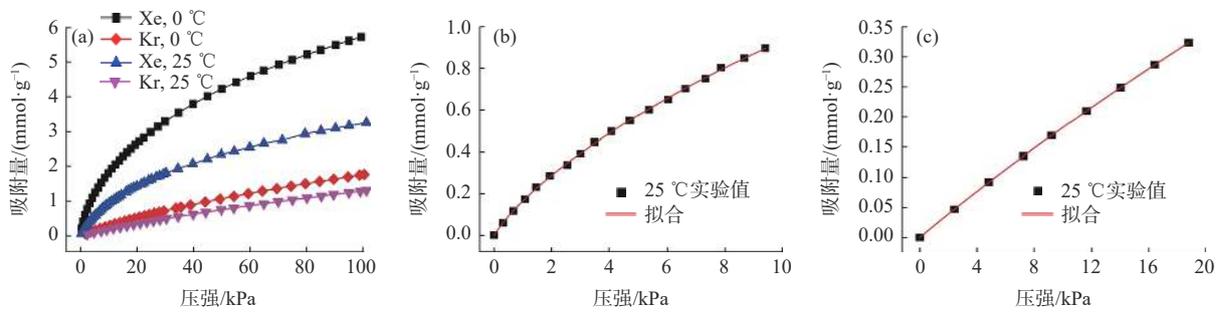
与文献[28-29]中所罗列的 Xe/Kr 吸附分离材料比较可知, CF-1450 活性炭对低浓度 Xe 的静态吸附能力和 Xe/Kr 静态吸附选择性优于绝大多数材料。实验^[23]和理论模拟^[30]结果表明, 材料的孔径与 Xe 分子动力学直径(0.41 nm)接近时材料具

表1 多孔材料孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of porous materials

样品	比表面积 $S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	微孔比表面积 $S_{micro}/(m^2 \cdot g^{-1})$	总孔容 $V_t/(cm^3 \cdot g^{-1})$	微孔孔容 $V_{micro}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	平均孔径 \bar{d}_t/nm	参考文献
活性炭CF-1450	1680	1228 ¹⁾	0.690 ¹⁾	0.593 ¹⁾	1.85	本工作
活性炭ZZ12-16	1169	958 ²⁾	0.493 ³⁾	0.376 ²⁾		[21]
活性炭BJ30	881		0.440 ⁴⁾		2.26	[22]
碳分子筛601	1055		0.466 ⁴⁾		2.14	[22]
碳分子筛TDX-01	845		0.442 ²⁾		2.09	[12]
分子筛NK-1	285	225 ²⁾	0.282 ²⁾	0.112 ²⁾	4.01	[23]
分子筛LXY-1	504	430 ²⁾	0.287 ²⁾	0.200 ²⁾	2.28	[23]

注: 1) 采用NLDFT法;
2) 采用t-plot法;
3) 采用单点法;
4) 采用Horvath-Kawazoe法

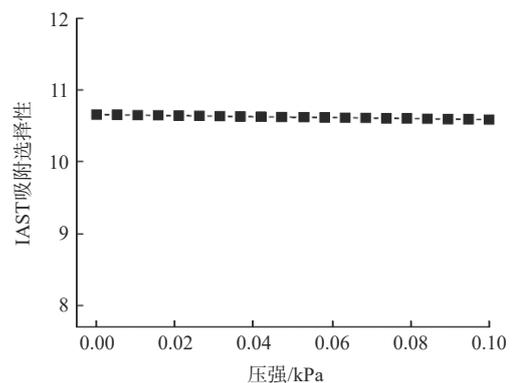


(b)—— $q_{m1}=0.12318 \text{ mmol/g}$, $k_1=0.81898/\text{kPa}$, $q_{m2}=3.05097 \text{ mmol/g}$, $k_2=0.03696/\text{kPa}$, $r^2=0.99967$;
(c)—— $q_{m1}=0.00686 \text{ mmol/g}$, $k_1=0.16994/\text{kPa}$, $q_{m2}=3.10111 \text{ mmol/g}$, $k_2=0.00609/\text{kPa}$, $r^2=0.99999$

图2 CF-1450 活性炭的 Xe 和 Kr 吸附等温线(a)、低压区的 Xe(b)和 Kr(c) 双位点 Langmuir 吸附等温线拟合
Fig. 2 Sorption isotherms(a) of Xe and Kr, fitted isotherms of Xe(b) and Kr(c) of single component adsorption isotherms for CF-1450 activated carbon at 25 °C and low pressure by dual site Langmuir equation

有高的 Xe 吸附量和 Xe/Kr 吸附选择性, 由图 1 可知: CF-1450 活性炭在 0.55 nm 处存在一个强的孔径分布峰, 该微孔孔径与 Xe 分子动力学直径较 Kr 分子动力学直径 (0.36 nm)^[30] 更为接近, 所以 CF-1450 活性炭对低浓度的 Xe 具有较高的静态吸附能力且具有较高的 Xe/Kr 静态吸附选择性。由双位点 Langmuir 吸附等温线并结合式 (3) 计算了 25 °C、 $y(\text{Xe}) : y(\text{Kr})=50 : 50$ 和总压为 0.1 kPa 时的 Xe/Kr IAST 吸附选择性, 计算结果示于图 3。由图 3 可知, 低压下的 Xe/Kr IAST 吸附选择性均值为 10.6, 计算结果与 Xe/Kr 亨利选择性一致。

采用维里方程对 CF-1450 活性炭 0 °C 和 25 °C 下的 Xe(Kr) 低压吸附数据进行拟合, 结果示于图 4。将拟合所得参数代入式 (5) 便可计算得到 Xe 和 Kr 的等量吸附热, 计算结果示于图 5。由图 5 可知: CF-1450 活性炭对 Xe 的零点等量吸附热为 35.7 kJ/mol, 与目前报道过的具有最大 Xe 零点等量吸附热的



$y(\text{Xe}) : y(\text{Kr})=50 : 50$
图3 25 °C 时 CF-1450 活性炭低压区的 Xe/Kr IAST 吸附选择性

Fig. 3 IAST Xe/Kr selectivity for CF-1450 activated carbon at 25 °C and low pressure

金属有机骨架材料接近 (Co squarate, 43.6 kJ/mol)^[28]。另外, CF-1450 活性炭对 Xe 和 Kr 的零点等量吸附

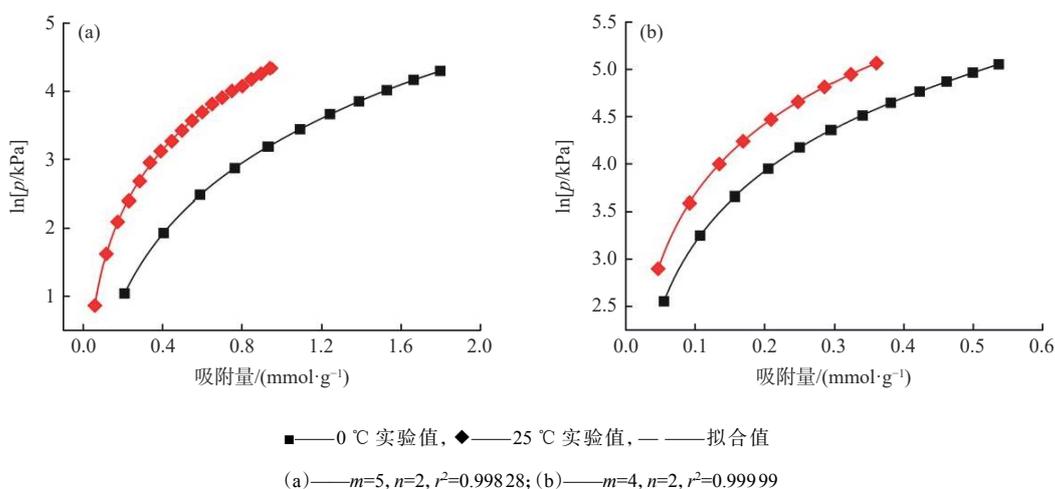


图4 CF-1450 活性炭低压区的Xe(a)和Kr(b)维里方程拟合

Fig. 4 Fitted isotherms of Xe (a) and Kr (b) by Virial equation for CF-1450 activated carbon at low pressure

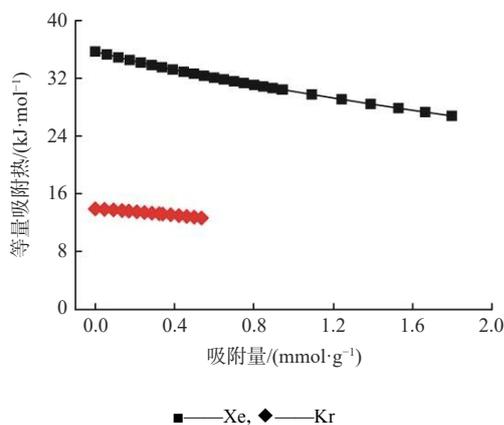


图5 CF-1450 活性炭低吸附量下的Xe和Kr等量吸附热

Fig. 5 Isosteric heats of adsorption for Xe and Kr at low uptakes in CF-1450 activated carbon

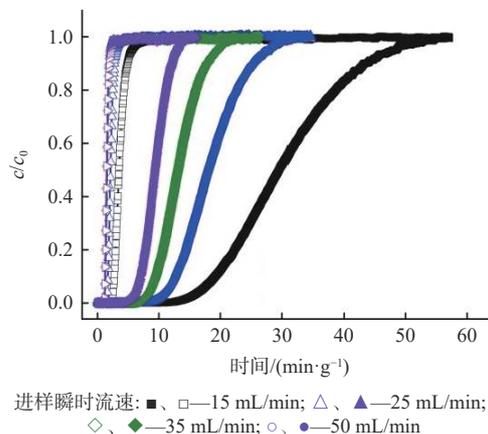


图6 常温常压下低浓度Xe和Kr在CF-1450活性炭吸附柱上的穿透曲线

Fig. 6 Breakthrough curves of CF-1450 activated carbon column under Xe-Kr mixture gas at 25 °C and 100 kPa

热相差 21.8 kJ/mol, 这也佐证了 CF-1450 活性炭对低浓度 Xe 和 Kr 具有较高的 Xe/Kr 静态吸附选择性。

2.3 动态法表征 CF-1450 活性炭分离低浓度 Xe 和 Kr

2.3.1 CF-1450 活性炭动态吸附分离低浓度 Xe 和 Kr 在实际操作中为保证 Xe 气体样品的回收率, 当 Xe 刚穿透吸附柱时(c/c_0 为 0.02)便停止进样吸附。所以, 开展了在 Xe 穿透条件下 CF-1450 活性炭动态吸附分离低浓度 Xe 和 Kr 的研究。另外, 通过改变进样瞬时流速来研究其对 Xe 和 Kr 动态吸附分离性能的影响。图 6 为常温常压下不同进样瞬时流速下的 Xe 和 Kr 在 CF-1450 活性炭吸附柱上的穿透曲线, 可以看出不同进样瞬时流速下 Xe 穿透时间均大于 Kr 穿透时间, 所以 CF-1450 活性炭可初步吸附分离 Xe-Kr 混合气体中的 Xe 和 Kr。随着进样瞬时流速从 15 mL/min 增加至 50 mL/min

时, Xe 的穿透时间依次为 14.84、10.13、7.81 min/g 和 5.83 min/g, 相应的 Kr 穿透时间也依次减小。另外, 穿透曲线随着进样瞬时流速的增大而变得陡直。这是因为当进样瞬时流速增大时, 相同时间内会有更多气体分子进入吸附区域与 CF-1450 活性炭接触, 传质速率加快, 从而缩短了穿透时间, 使得吸附剂更快地从开始穿透达到饱和吸附状态^[31]。根据穿透曲线数据计算了 Xe 刚穿透吸附柱时 CF-1450 活性炭对 Xe 和 Kr 的动态吸附量以及 Xe/Kr 动态吸附选择性, 结果示于图 7。由图 7 可知: 随着进样瞬时流速的增大, Xe 穿透时其动态吸附量变大。这是由于在 Xe 刚处于穿透状态时, 吸附柱内还有一段传质区可用于 Xe 的

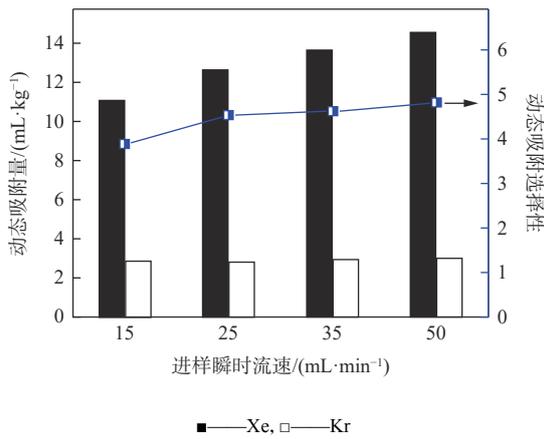


图7 不同进样瞬时流速下Xe穿透时的Xe和Kr的动态吸附量以及Xe/Kr动态吸附选择性

Fig. 7 Dynamic adsorption capacity of Xe and Kr, and Xe/Kr dynamic adsorption selectivity for Xe penetration at different sampling flow rates

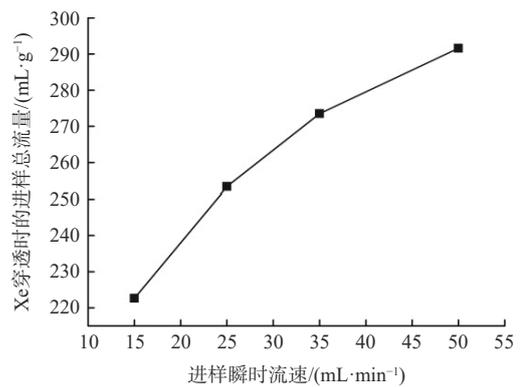


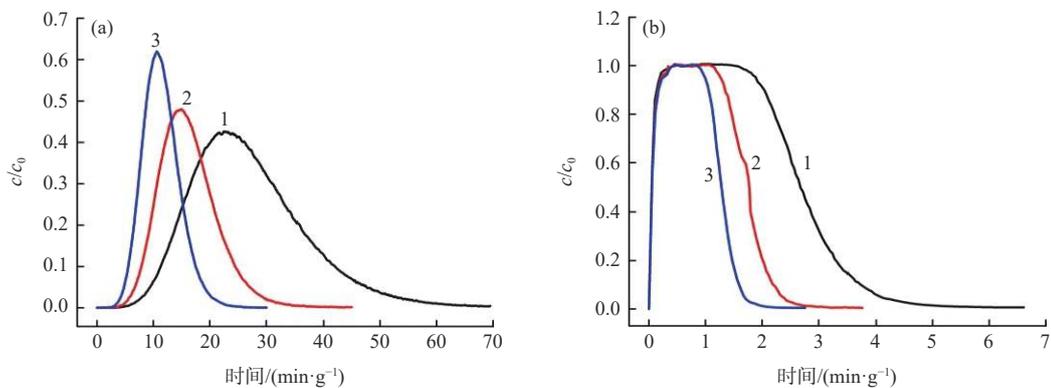
图8 不同进样瞬时流速下Xe穿透时的进样总流量

Fig. 8 Total flow for Xe penetration at different sampling flow rates

吸附, 进样瞬时流速增大有利于Xe的传质吸附。这可以由如图8所示的进样瞬时流速与Xe穿透时的进样总流量的关系得到验证, 进样瞬时流速增大时, Xe穿透时对应的进样总流量也变大。由图6可知, Xe穿透时Kr基本达到动态吸附饱和状态, 所以, Xe穿透时对应的Kr动态吸附量基本保持恒定, 最终使得Xe穿透时对应的Xe/Kr动态吸附选择性随进样瞬时流速的增大而变大。

2.3.2 CF-1450 活性炭动态脱附分离低浓度Xe和Kr 如果将动态吸附分离后的CF-1450活性炭吸附柱脱附并收集制得Xe气体测量源, 此时Xe气体测量源仍存在少量放射性Kr同位素, 这将会影响后续Xe同位素的放射性测量, 为进一步提高Xe和Kr分离效果, 有必要利用Xe和Kr在CF-1450

活性炭吸附柱上脱附行为的差异将Xe和Kr进一步分离^[16]。结合CF-1450活性炭动态吸附分离低浓度Xe和Kr的实验结果, 并考虑到后续Xe和Kr吹扫脱附分离需要一定长度的洁净传质区, 所以动态脱附分离法实验中进样瞬时流速取35 mL/min, 并将进样时间取该进样瞬时流速下Xe穿透时间的一半, 即3.91 min/g。进样吸附结束后使用高纯He吹扫吸附柱将Xe和Kr进一步脱附分离, 结果示于图9。由图9可知: Xe吹扫脱附曲线对称性良好, Xe保留时间和峰底宽随着吹扫瞬时流速的增大而变小, 而Kr吹扫脱附曲线存在平台, 这是由于进样结束时Kr基本完全穿透吸附柱, 所以吹扫脱附过程出现脱附平台, 并导致Kr脱附曲线对称性较差, 这与文献[32]结果相符。由脱附曲线获得了Xe和Kr在CF-1450活性炭吸附柱上的保留时间和峰底宽, 并由此计算了CF-1450活性炭吸附柱对Xe和Kr的柱分离度, 结果列入表2。值



瞬时吹扫流速, mL/min: 1—15, 2—25, 3—35

图9 不同瞬时吹扫流速下Xe(a)和Kr(b)的吹扫脱附曲线

Fig. 9 Desorption curves for Xe(a) and Kr(b) at different purge flow rates

表2 Xe和Kr脱附曲线的参数

Table 2 Parameters of Xe and Kr desorption curves

瞬时吹扫流速 $F/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	Xe保留时间 $t_R(\text{Xe})/(\text{min}\cdot\text{g}^{-1})$	Xe峰底宽 $W_{\text{Xe}}/(\text{min}\cdot\text{g}^{-1})$	Kr保留时间 $t_R(\text{Kr})/(\text{min}\cdot\text{g}^{-1})$	Kr峰底宽 $W_{\text{Kr}}/(\text{min}\cdot\text{g}^{-1})$	分离度 R_s
15	22.67	47.78	2.35	4.70	0.77
25	14.88	24.72	1.29	2.58	0.99
35	10.62	17.04	0.92	1.82	1.03

得注意的是,由于Kr脱附曲线对称性较差且存在脱附平台,所以本工作取Kr脱附曲线峰底宽中间位置对应的时间为Kr保留时间。由表2可知:当瞬时吹扫流速为25 mL/min和35 mL/min时,CF-1450活性炭吸附柱的Xe/Kr分离度分别为0.99和1.03,说明CF-1450活性炭吸附柱可对低浓度的Xe和Kr进行有效分离。另外,Xe起峰与Kr尾峰之间的距离越大越有利于后续Xe气体的转移和收集,综合考虑Xe回收率和Xe/Kr分离效果,取Xe起峰和Kr尾峰 c/c_0 为0.02时的时间差($\Delta t_{0.02}$)表示Xe起峰与Kr尾峰之间的距离。不同瞬时吹扫流速下Xe起峰与Kr尾峰之间的时间差示于图10。由图10可知,当吹扫瞬时流速为25 mL/min时,Xe起峰与Kr尾峰之间的距离最大。

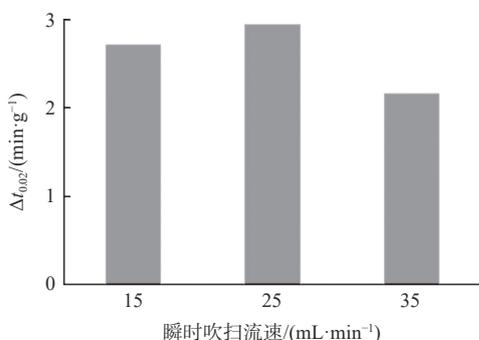


图10 不同瞬时吹扫流速下Xe起峰与Kr尾峰之间的时间差

Fig. 10 Time interval difference between Xe peak start and Kr peak end at different purge flow rates

2.3.3 CF-1450活性炭动态法制备Xe测量源的工艺流程 综合CF-1450活性炭动态吸附分离和动态脱附分离低浓度Xe和Kr的实验结果,建立了常温常压下动态吸附-脱附法制备Xe测量源的工艺流程。首先,采用动态吸附分离法对低浓度Xe和Kr进行初步分离;然后,采用动态脱附法对初步分离后的Xe和Kr进一步吹扫脱附分离;最后,采用文献[33]的方法将脱附分离后的Xe转移至

源盒中。在本实验条件下,以35 mL/min的进样瞬时流速进样吸附3.91 min/g;进样吸附完毕后,使用瞬时流速为25 mL/min的高纯He吹扫吸附柱5.53 min/g;吹扫完毕后,由吹扫脱附曲线并结合式(6)可分别计算Xe和Kr的输入量和脱附量。计算输入量时,瞬时流速取35 mL/min,积分时间为进样时长3.91 min/g;计算脱附量时,瞬时流速取25 mL/min,积分时间为5.53 min/g至30.09 min/g,分别对应于Xe脱附曲线起峰和峰尾 c/c_0 为0.02时的时间点。由输入量和脱附量并结合式(8)和(9)可计算得到,Xe回收率为79%,Kr去污因子为195,实现了Xe和Kr的有效分离,制备的Xe测量源可以满足测量的要求。

3 结论

(1)CF-1450活性炭的BET比表面积为1680 m²/g,孔径分布以微孔为主,在0.55 nm和1.13 nm处存在强的孔径分布峰。CF-1450活性炭的孔结构有利于低浓度Xe的吸附和Xe/Kr分离。

(2)CF-1450活性炭对低浓度Xe和Kr具有较好的静态吸附分离性能。25℃时的Xe亨利系数为0.21 mmol/(g·kPa),Kr亨利系数为0.02 mmol/(g·kPa),Xe/Kr亨利选择性为10.5;25℃时低压下的Xe/Kr IAST吸附选择性($y(\text{Xe}) : y(\text{Kr})=50 : 50$)为10.6;CF-1450活性炭的Xe和Kr零点等量吸附热分别为35.7 kJ/mol和13.9 kJ/mol。

(3)基于CF-1450活性炭动态吸附分离和动态脱附分离低浓度Xe和Kr的研究结果,建立了常温常压下动态吸附-脱附法制备Xe测量源的工艺流程,Xe回收率为79%,Kr去污因子为195。

参考文献:

- [1] 刘超,刘世龙,杨毅,等.热中子诱发²³⁹Pu裂变初级裂变产物质量分布测量[J].原子能科学技术,2022,56(5):798-804.
- [2] 郭景儒.裂变产物分析技术[M].北京:原子能出版社,2008:135-156.

- [3] 祝杰,李文钰,陈先林,等.浅谈核电放射性废气净化技术[J].*广东化工*,2016,43(20):124-126,115.
- [4] 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.
- [5] 李永国,梁飞,张渊,等.活性炭滞留放射性惰性气体应用与影响因素研究现状[J].*辐射防护*,2015,35(2):112-116,122.
- [6] 葛智刚,续瑞瑞,刘萍.核数据评价与中国评价核数据库 CENDL[J].*原子能科学技术*,2022,56(5):783-797.
- [7] 杨志红,张生栋,杨磊,等.气体裂变产物⁸⁸Kr的放化分离方法[J].*核化学与放射化学*,2012,34(5):269-274.
- [8] 徐常昆,李少伟,黄声慧,等.乏燃料溶解尾气中氙的取样分离及稳定同位素比的测量[J].*核化学与放射化学*,2019,41(6):561-566.
- [9] Bondarenko V L, Kupriyanov M Y, Ustyugova T G, et al. Universal research cryogenic unit for xenon production[J]. *Chem Petrol Eng*, 2019, 54(11): 806-814.
- [10] 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.
- [11] 马浚,杜卫星,龙兴贵.复杂混合气体组分在低温活性炭表面的吸附特性[J].*原子能科学技术*,2020,54(2):227-234.
- [12] 张仕学,毛国淑,丁有钱,等.碳分子筛上氙、氙的动态吸附及脱附性能[J].*核化学与放射化学*,2021,43(5):397-404.
- [13] 王茜,彭述明,郝樊华,等.放射性氙分离纯化技术[J].*核化学与放射化学*,2011,33(4):230-235.
- [14] 武山,张昌云,陈莉云,等.多级吸附-脱附法浓缩纯化氙技术研究[J].*原子能科学技术*,2014,48(增刊1):72-75.
- [15] 陈莉云,武山,张昌云,等.几种多孔材料分析优选及其吸附氙的条件研究[J].*原子能科学技术*,2014,48(增刊1):76-79.
- [16] 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.
- [17] 陈莉云,张昌云,武山,等.低温下活性炭吸附分离 Kr 和 Xe[J].*原子能科学技术*,2013,47(3):334-336.
- [18] 冯淑娟,周崇阳,周国庆,等.碳分子筛色谱技术在氙、氙分离中的应用初探[J].*辐射防护*,2010,30(2):113-116.
- [19] 陈占营,刘蜀疆,王建龙,等.基于制备型气相色谱的氙氙分离技术研究[J].*原子能科学技术*,2016,50(11):1949-1955.
- [20] 刘蜀疆,陈占营,常印忠,等.气相色谱氙、氙、氙、氙分离度初步研究[J].*原子能科学技术*,2012,46(增刊1):115-119.
- [21] 刘邃庆,刘京,钱渊,等.活性炭对氙的动态吸附性能及其结构表征分析[J].*核技术*,2013,36(5):64-70.
- [22] 刘孟,张莉,王茜.碳分子筛和活性炭吸附氙气性能的研究[J].*湘潭大学自然科学学报*,2015,37(2):27-33,37.
- [23] 常印忠,张生栋,陈占营,等.分子筛的结构表征及对痕量氙的动态吸附性能[J].*核化学与放射化学*,2021,43(2):169-175.
- [24] Rouquerol J, Llewellyn P, Rouquerol F. Is the bet equation applicable to microporous adsorbents?[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 2007160: 49-56.
- [25] Lee S J, Kim S, Kim E J, et al. Adsorptive separation of xenon/krypton mixtures using ligand controls in a zirconium-based metal-organic framework[J]. *Chem Eng J*, 2018, 335: 345-351.
- [26] Myers A L, Prausnitz J M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption[J]. *AIChE J*, 1965, 11(1): 121-127.
- [27] Kapelewski M T, Oktawiec J, Runčevski T, et al. Separation of xenon and krypton in the metal-organic frameworks M₂(m-dobdc)(M=Co, Ni)[J]. *Isr J Chem*, 2018, 58(9-10): 1138-1143.
- [28] 熊顺顺,闫钊通,刘博煜,等.放射性惰性气体分离与分离材料研究进展[J].*核化学与放射化学*,2020,42(6):478-497.
- [29] 陈润道,郑芳,郭立东,等.稀有气体 Xe/Kr 吸附分离研究进展[J].*化工学报*,2021,72(1):14-26.
- [30] Sikora B J, Wilmer C E, Greenfield M L, et al. Thermodynamic analysis of Xe/Kr selectivity in over 137 000 hypothetical metal-organic frameworks[J]. *Chem Sci*, 2012, 3(7): 2217.
- [31] Sotelo J L, Ovejero G, Rodríguez A, et al. Adsorption of carbamazepine in fixed bed columns: experimental and modeling studies[J]. *Sep Sci Technol*, 2013, 48(17): 2626-2637.
- [32] 唐红,张力,王煤.低浓度煤层气脱附吹扫过程的数值模拟[J].*天然气化工 (C1 化学与化工)*,2015,40(6):62-65,98.
- [33] 常印忠,张生栋,陈占营,等.基于常温吸附的放射性氙样品高效纯化制备技术研究[J].*原子能科学技术*,2021,55(4):612-619.