氙在活性炭纤维吸附床上穿透的动力学模型

陈占营^{*,1} 王旭辉² 常印忠¹ (¹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) (²西北核技术研究所,西安 710613)

摘要:研究了氙在活性炭纤维吸附床上的穿透特性,采用 Boltzmann 分布函数理论模拟了穿透曲线,根据 Boltzmann 函数曲线 推导了穿透时间方程,给出了半穿透时间的理论表达式,较好地解释了实验数据。

关键词: 氙; 活性炭纤维; 穿透; Boltzmann函数 中图分类号: O647.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)03-0351-06

Kinetics Model for Xenon Breakthrough in Activated Carbon Fiber Beds

CHEN Zhan-Ying^{*,1} WANG Xu-Hui² CHANG Yin-Zhong¹ (¹CTBT Beijing National Data Centre & Radio-Nuclide Laboratory, Beijing 100085) (²Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi an 710613)

Abstract: Xenon breakthrough in Activated Carbon Fiber (ACF) beds was investigated. The experimental data were simulated by Boltzmann distribution function. The results show that there is excellent agreement between the experimental data and the theory. The equation of breakthrough time was derived from the Boltzmann curve, and the expression of 50% breakthrough time was also deduced.

Key words: xenon; activated carbon fiber; breakthrough; Boltzmann function

放射性稀有气体监测是全面禁止核试验条约 (CTBT)放射性核素核查的重要内容之一,监测的重 点为放射性氙同位素,其关键技术包括气体的取 样、纯化和测量,核心是氙与大气中其它组分的分 离。用于吸附分离稀有气体的材料很多,主要有活 性炭(AC)、分子筛(MS)、碳分子筛(CMS)及活性炭纤 维(ACF)等。其中 AC 吸附氙在 20 世纪 60 年代到 80 年代研究的最多,但对其动力学的研究至今未见 文献报道^[1-5]。ACF 是 20 世纪 60 年代发展起来的一 种新型高效吸附剂,与 AC 相比,它具有较大的外比 表面积,孔径分布窄(绝大多数在 10 nm 以下),吸附 容量高(约是 AC 的 1.5 至 10 倍),吸脱附速度快(约 是 AC 的 10 至 100 倍)等优点。国内已经研究了 ACF 吸附氙的性能,结果表明 ACF 是一种性能优 于 AC 的氙捕集剂^[67]。基于 AC 的吸附分离方法,国 外已成功研制出了符合 CTBT 要求的放射性氙同位 素取样分析系统^[8-10]。为发展我国自主的惰性气体核 查技术,保护国家利益,急需开展大气氙富集取样 的相关基础技术研究。

- 1 实验部分
- 1.1 仪器与试剂

HP4890型气相色谱仪及 3365HP 色谱工作站, 美国惠普公司;4430型光致电离检测器(PID),美国 O.I 公司; ASAP2010 比表面积和孔径分布分析仪, Micromeritics 公司;电子天平, Mettler, AE240; KD-3 型可控速率降温仪,上海科达机电公司; 氙气, 99.995%(体积分数),太原钢铁公司; 氦气, 99.999%

收稿日期: 2007-09-17。收修改稿日期: 2008-01-15。 国防科技预先研究(No.43290103)资助项目。 *通讯联系人。E-mail: zhanying.chen@nrl.org.cn 第一作者:陈占营,男,31岁,硕士,助理研究员;研究方向: 气体吸附与分离。

(体积分数),成都钢铁公司;氮气,99.999%(体积分数),西安阳光低温气体有限公司;MC-转子流量计, 常州勤丰流量仪表厂;粘胶基活性炭纤维(VACF), 型号 YT-1000,江苏永通活性炭纤维有限公司。

1.2 样品的前处理

精确称量一定量的 ACF 样品, 置于真空烘箱 内。设置烘箱温度为 150 , 烘箱抽负压至 2 ×10⁴

PID detector

Injection method

Pa,待温度和压力均达到目标后计时,样品处理2h。

1.3 实验数据的获取

实验装置参见文献^[11]。采用迎头色谱法分析, 气 相色谱仪的工作条件见表 1。检测器对氙的检出限 (产生 3 倍噪声信号)100 μL·L⁻¹。

1.4 样品性质

Model 4430; UV spectrum: 11.8 eV; Lamp intensity: 5; Temperature: 100

VACF 样品结构及微孔数据如表 2 所示。

_		Table 1 Conditions for gas chromatography	
-	Gas chromatography	HP4890D Gc HP3365 Chemstation	
	Column	HP Plot MS-5Å, 15 m ×0.53 mm ×50 μm film thickness	
Carrier gas Helium (99.999%), 9.2 mL · min ⁻¹		Helium (99.999%), 9.2 mL·min ⁻¹	
	Makeup gas	Helium (99.999%), 18.8 mL·min ⁻¹	
	Sweep gas	Helium (99.999%), 73.7 mL · min ⁻¹	
	Column temperature	100	

表 1 气相色谱仪工作条件

表 2 吸附剂结构参数和微孔数据(t-plot)^[12]

Table 2 Structure parameters and micropore data of ACF (t-plot)

Fibor	SSA / (m ² ·g ¹)		Total pore volume	Micropore area / Micropore volume /		Average para giza / pm
FIDE	BET	Langmuir	by BET / (cm ³ ·g ¹)	(m ² · g ¹)	(cm ³ · g ¹)	Average pore size / nin
YT-1000	1 471	1 853	0.652 2	942	0.422 4	0.918 6

Note: Total pore volume (Micropore volume and mesopore volume) was calculated at $p/p_0=0.95^{[13]}$.

Six-port valve, 250 µL

2 结果与讨论

2.1 实验数据与分析

2.1.1 不同吸附条件下的吸附穿透行为

固定活性炭纤维吸附床的特性,采用不同的吸 附温度、原料气浓度和原料气流量组合进行4组实 验。4组实验的条件选择如表3所示。

4 组穿透实验的实验数据见图 1。理论曲线采 用软件内置 Boltzmann 分布函数模拟。图 1 表明: 对 于一固定的吸附穿透体系,在文章选定的实验条件 范围内,实验数据点与 Boltzmann 分布函数理论曲







Table 3 Experimental conditions for breakthrough tests				
Number		Experimental conditions		
	Temperature T /	Concentration C ₀ / %	Flux Q / (mL ⋅ min ⁻¹)	
Test 1	- 60	2.05	80	
Test 2	- 20	2.05	100	
Test 3	- 60	1.52	100	
Test 4	25	2.05	50	

表 3 吸附穿透实验条件

Adsorbent=2.2(±0.1) g; Column diameter =2 cm; Column length=4 cm; _B=0.18 g·cm⁻³.

线符合很好。图中横坐标为吸附穿透时间,纵坐标 为穿透比率(C/C₀,C为流出气体中氙的体积分数;C₀ 为原料气即进气口气体中氙的体积分数)。

2.1.2 原料气流量对吸附穿透行为的影响

固定吸附穿透体系中其它条件的前提下,考察 原料气流量的改变对吸附穿透行为的影响。实验分 为两组,实验条件的选择如表4所示。 第一组实验的原料气流量分别选择为 30、50、 80 和 100 mL·min⁻¹; 第二组实验的原料气流量分别 为 50、80、100 和 120 mL·min⁻¹; 穿透实验的实验数 据点示于图 2。理论曲线采用 Boltzmann 分布函数 模拟。如图所示: 原料气流量越大, 床层越容易被穿 透,即穿透时间越短; 同时, 实验数据点与 Boltzmann 分布函数理论曲线符合很好。

Table 4 Experimental conditions for breakthrough tests						
Number	Temperature T /	Concentration	Column diameter	Column length	Adsorbent weight	Bulk density
Number	remperature 17	C ₀ / %	D / cm	L / cm	M / g	_в / (g·cm ⁻³)
1	- 20	2.05	2	4	1.51 (±0.1)	0.12
2	25	3.10	4	2	2.95 (±0.05)	0.12

吸附穿透实验条件

表 4



图 2 不同流速条件下的理论穿透曲线和实验数据点的比较

Fig.2 Comparison of theoretical breakthrough curves (solid lines) with experimental data at various fluxes

2.2 穿透曲线方程推导及理论模型建立 Boltzmann 分布函数方程见式(1):

$$y = \frac{A_1 - A_2}{(x_0 - x)/dx} + A_2$$
(1)

 $A_{1x} A_{2x} x_{0}$ 和 dx 分别为 4 个常数, 具有明确的物理意 义。 A_{1} 和 A_{2} 分别为最终值和初始值, x_{0} 为 S曲线中 点(y 为波高的一半)处的 x 值, dx 描述的是曲线的 坡度。函数有正确的渐近行为, 即

吸附穿透曲线的形状(Boltzmann 分布)描述于 图 3。c 点和 e 点分别为 50%和 100%穿透时间。 式(1)可以写成:

$$\frac{C}{C_0} = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x_0 - t)/dx}}$$
(2)



图 3 氙在活性炭纤维床层上穿透的 Boltzmann 函数曲线

Fig.3 Sample curve of Boltzmann function for xenon breakthrough in ACF bed

$$t = +\frac{1}{k} \ln \frac{C - A_2 C_0}{A_1 C_0 - C}$$
(3)

根据 x₀和 dx 的物理意义,则 为 50%穿透时间(min); dx 为穿透曲线的坡度,可理解为吸附质的 流出速率常数,所以 k 的物理意义即为吸附剂对吸 附质的吸附速率常数,量纲为 min⁻¹。

理论上, 在穿透曲线中 A₂=0; A₁=1, 所以公式(3) 可变为:

$$t = +\frac{1}{k} \ln \frac{C}{C_0 - C}$$
(4)

式(4)即为氙在活性炭纤维吸附床上穿透的理论方程,其意义非常明显,对于一固定的吸附穿透体系, 根据2个精确的实验数据点可以计算出 和 k。

采用 Boltzmann 分布函数对实验数据进行拟合 发现, A₂ 不等于 0 且 A₁ 不等于 1, 其原因可能是穿 透浓度的测量存在系统误差而引起的,由此可以对 式(3)作如下变换:

$$t = +\frac{1}{k} \ln \frac{y - A_2}{A_1 - y}$$
(5)

首先对实验点进行 Boltzmann 分布函数拟合, 得到 A_1 、 A_2 、和 k 4 个参数。利用拟合得到的 A_1 和 A_2 ,对实验数据进行再处理,以 t 对 $ln \frac{y-A_2}{A_1-y}$ 作图,理 论上得到一条直线。直线的截距为半穿透时间 ,斜 率的倒数为吸附速率常数 k。图 2 中 8 条穿透曲线 对应实验数据的处理结果示于图 4。





Fig.4 Time dependence of breakthrough concentration by varying flux

令吸附剂的平衡吸附容量为 W_e(cm³⋅g⁻¹); 吸附 剂的质量为 M(g); 吸附床入口吸附质气体体积分数 为 C_o(mL⋅mL⁻¹); 吸附床出口吸附质气体体积分数为 C(mL⋅mL⁻¹); 气体流量为 Q(mL⋅min⁻¹);

根据图 3 所示的吸附穿透曲线计算吸附剂的 平衡吸附容量^[14]:

$$W_{e} = \frac{S_{act} - S_{act}}{M} C_{0}Q$$
 (6)

式中: S_{ach}和 S_{bed}分别为 a, e, d, h 和 b, e, d, g 4 点间 曲线围绕的面积。由于 Boltzmann 分布曲线关于 g 点对称, 所以 S_{bed}=S_{ad}, 则(6)式可变为:

$$W_{e} = \frac{S_{act} - S_{cat}}{M} C_{0}Q$$
(7)

式中: S_{eef}为 c, e, d, f 4 点间矩形的面积。

$$S_{ach} = t_e (A_2 - A_1) = t_e$$
(8)

$$S_{\text{conf}} = (t_e^- t_e)(A_2^- A_1) = t_e^- t_e$$
 (9)

将式(8)和(9)代入式(7),则得:

$$N_{\rm e} = \frac{\mathbf{t}_{\rm c}}{M} \mathbf{C}_{\rm 0} \mathbf{Q} \tag{10}$$

即是:

١

$$W_{e} = \frac{1}{M} C_{0} Q \tag{11}$$

所以: =
$$\frac{W_eM}{C_0Q}$$
 (12)

式(12)即为氙在活性炭纤维吸附床上的半穿透时间的理论表达式,由此可以看出:对于一固定的吸附穿透体系,即在吸附床温度、吸附剂装填状态及吸附质气体入口浓度一定的条件下,氙的半穿透时间只与吸附质气体的流量相关。

2.3 吸附参数的计算

通过 Boltzmann 分布函数对实验点进行拟合, 可以得到 和 k;由 的值可求吸附剂的平衡吸附 容量 W_∞ 图 2 中两组实验的 8 条曲线对应的吸附 参数的处理结果列于表 5。

由表 5 可以看出: (1) 活性炭纤维吸附氙的吸附 速率常数 k 随气流线速度的增大而增大; (2) 在文章 所述的实验条件下,原料气流量的变化对平衡吸附 容量的影响显著,25 条件下的平衡吸附容量平均为 5.256 cm³·g¹;而-20 条件下的平衡吸附容量平均 为 10.215 cm³·g¹。(4) 在第二组实验中,由于吸附体 系温度较高,且原料气氙体积分数较大,所以流气速 率对穿透曲线的影响较大,实验点易出现较大偏差, 表现在平衡吸附容量结果上的单点凸起。

 $y = \frac{C}{C_0}$

表 5 实验数据拟合得到的吸附参数

Table 5	Adsorption parameters derived from the experimental data			
Flux Q / (mL · min ⁻¹)	$\label{eq:linear} \mbox{Linear velocity v_L / (cm \cdot s^{-1}) $ k / min^{-1}$ }$		/ min W _e / (cm ³ ⋅g ¹)	
30	0.159	0.226	21.766	8.865
50	0.265	0.290	15.835	10.749
80	0.424	0.625	10.145	11.018
100	0.531	0.769	7.533	10.227
50	0.066	0.215	9.038	4.749
80	0.106	0.471	7.691	6.466
100	0.133	0.612	4.627	4.863
120	0.159	0.664	3.922	4.945

在实际应用中, 和 k 对指导吸附 Xe 的 ACF 柱参数的设计和系统运行参数的优化具有重要意 义。由于是富集分离大气中的氙,所以原料气的体 积比分数一定(0.087 µL·L⁻¹);吸附温度和 ACF 装填 状态可以由系统设计需求确定。通过缩比实验,由 2 个实验数据点(C, t),采用理论方程(4)得到 和 k,利 用式(11)得到氙的平衡吸附容量。根据系统设计富 集氙的目标总量,可以确定 ACF 的装填质量(M)。最 后,根据系统设计的大气取样流量,由式(12)确定吸 附柱的半穿透时间和完全穿透时间,从而达到优化 系统运行时间参数的目的。

2.4 与已有理论模型的比较

对有机蒸汽在活性炭吸附床上吸附穿透,最常用的理论模型为改进的 Wheeler 方程¹⁶⁶。其穿透时间表达式见式(13):

$$t_{b} = \frac{W_{e}}{QC_{0}} \left[M - \frac{BQ}{k_{v}} \ln(\frac{C_{0}}{C_{x}})\right]$$
(13)

式中: t_b: 穿透时间; C_x: 出口气体体积分数(mL·mL⁻¹); C₀: 进口气体体积分数(mL·mL⁻¹); Q: 体积流量(mL· min⁻¹); M: 吸附剂质量(g); _B: 吸附剂装填密度(g·cm⁻³); W_a: 吸附剂平衡吸附容量(cm³·g⁻¹); k_v: 假一级吸附速 率常数(min⁻¹)。

Wheeler 方程描述的吸附质出口浓度随时间呈 指数增长, 大量的实验数据证实, 在出口浓度较低 时此方程有较好的适用性, 在高出口浓度区域, 该 方程与实验值之间有较大的差距。Wheeler 同时指 出: 如果吸附质分子由气相扩散至吸附剂表面的过 程为整个吸附过程的控制步骤, 可以用式(14)表述:

式(14)表明:活性炭吸附有机蒸汽的吸附速率

常数随气流线速度的增大而增大,这与活性炭纤维 吸附氙的行为相同。

1984 年, Yoon 和 Nelson¹¹⁴在研究活性炭吸附药 罐处理多种有机蒸汽的穿透曲线时, 从气体分子在 固体表面的吸附传质出发, 以理论假设为前提, 推 导出了一种半经验的气体吸附动力学模型, 其吸附 穿透时间方程见式(15):

$$t = +\frac{1}{k} \ln \frac{C_x}{C_0 - C_x}$$
(15)

式中: 的物理意义为 50%穿透时间, 其表达式为

 $=\frac{W_{e}M}{C_{0}Q}$; k 的物理意义为吸附速率常数。Nelson 及 其合作者应用大量的实验数据证实了本模型在处 理活性炭吸附床吸附气体吸附质时的适用性。

Yoon-Nelson 方程是基于活性炭吸附床得到的, 本文推导的氙在活性炭纤维吸附床上的穿透模型 和 Yoon-Nelson 方程一致,原因可能是活性炭纤维 和活性炭具有相似的表面性质和吸附孔结构。

3 结 论

研究了氙在活性炭纤维吸附床上的穿透特性, 采用 Boltzmann 分布函数理论模拟了穿透曲线,结 果表明:在整个穿透浓度范围内,实验数据点与理 论曲线符合较好。由 Boltzmann 函数方程的推导,明 确了 x₀和 dx 物理意义,给出了半穿透时间的理论 表达式,建立了氙在活性炭纤维吸附床上穿透的理 论模型;通过与 Yoon-Nelson 方程的比较,进一步确 认了本模型在处理活性炭类吸附剂吸附气体时的 普遍适应性。采用 Boltzmann 曲线拟合实验点,可以 得到吸附参数 和 k。

参考文献:

BNL 689(T-235)

- [2] Lloyd M H, Mcnees R A. U.S. Atomic Energy Commission, UC-4-CHEMISTRY, ORNL-3228
- [3] Amphlett CB, Greenfield BF. U.S. Atomic Energy Commission, AERE C/R 2632, 1958.
- [4] Munakata K, Fukumatsu T. J. Nucl. Sci. Technol., 1999,9 (36):819~829
- [5] Bolmsj M S, Persson R R. Med. Phys., 1982,9(1):96~105
- [6] Wang Y L, Zhang H T, Wang X H, et al. Chem. Res. Chinese U., 2002,18(1):216~220
- [7] Zhang H T, Wang Y L, Wang X H, et al. J. Mater. Sci. Technol., 2002,18(6):522~526
- [8] Richard W. Perkins and Leslie A, DOE/RL-96-51
- [9] Ringbom A, Larson L, Axelsson A, et al. Nucl. Instr. and

Meth. A, 2003,508:542~553

- [10]Fontain P, Pointurier F, Blanchard X, et al. Journal of Environmental. Radioactivity, 2004,72:129~135
- [11]CHEN Zhan-Ying(陈占营), WANG Xu-Hui(王旭辉), WANG Ya-Long(王亚龙), et al. New Carbon Materials(Xinxing Tan Cailiao), 2005,20(4):369~372
- [12]LI Guo-Xi (李国希). New Carbon Materials (Xinxing Tan Cailiao), 2001,16(1):76~79
- [13]Freeman J J, Gimblett F G R, Sing K S W. Carbon, 1989,27 (1):85~93
- [14]Yoon Y H, Neison J H. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1984,45(8): 509~516
- [15]Jonas L A, Rehrmann J A. Carbon., 1974,12:95~101