

# 碳基吸附剂对氢同位素的吸附行为研究( )

钟正坤, 邢丕峰, 傅中华, 王昌斌

(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:**研究了液氮温度下活性炭(AC)、碳分子筛(601)和碳纳米纤维(CNF)对  $H_2$ 、 $D_2$  的吸附等温线, 采用 2 种 Langmuir 模型对它们吸附  $H_2$ 、 $D_2$  的等温线进行了理论计算。研究结果表明:在液氮温度下, 3 种碳基吸附剂对氢同位素的吸附等温线遵从 Langmuir 单分子层吸附模型, 符合按活性点分类的定点吸附机制; 吸附等温线可用 Langmuir 多项式理论模型进行准确计算。

**关键词:**碳基吸附剂; 氢同位素; 吸附等温线

中图分类号: TL278; Q647.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2003)02-0142-03

## Cryogenic Adsorption of Hydrogen Isotopes on Carbonaceous Adsorbents ( )

ZHONG Zheng-kun, XING Pi-feng, FU Zhong-hua, WANG Chang-bin

(China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-214, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Adsorption isotherms of  $H_2$  and  $D_2$  on activated carbon (AC), carbon molecular sieve (601) and carbon nano-fibers (CNF) are investigated at the liquid nitrogen temperature. Both the one-site and two-site Langmuir models are used for isotherm calculation. Results indicate that all isotherms of  $H_2$  and  $D_2$  on AC, 601 and CNF can be expressed well with the two-site Langmuir model. Accordingly, it can be inferred that, while adsorbed on carbonaceous adsorbents at the liquid nitrogen temperature, hydrogen isotope molecules should occupy the multiple types of active sites to form a localized monolayer.

**Key words:** carbonaceous adsorbent; hydrogen isotopes; adsorption isotherm

活性炭等碳基吸附剂在液氮温度下对氢同位素有较高的吸附量, 可用于其分离和纯化, 国外学者对此进行了不少研究<sup>[1,2]</sup>。研究这类吸附剂对氢同位素的吸附等温线, 考核其吸附性能, 为工程应用系统的设计和运行提供理论依据, 在聚变燃料循环研究中有重要意义<sup>[3,4]</sup>。本工作研究活性炭、碳分子筛和碳纳米纤维在

液氮温度下对  $H_2$ 、 $D_2$  的吸附等温线, 并通过理论计算探讨它们对氢同位素的吸附机制。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验材料

活性炭(AC): 椰壳型, 绵阳永兴活性炭厂;  
碳分子筛(601): 0.42 ~ 0.250 mm, 上海无机化

收稿日期: 2002-03-28; 修回日期: 2002-09-18

作者简介: 钟正坤(1965—), 男, 四川什邡人, 副研究员, 氟化学与氟工艺专业

学研究所;碳纳米纤维(CNF):粒径 100 ~ 120 nm,中国科学院成都有机化学研究所;高纯氢气(99.999%)和纯氘气(99.9%):四川天一科技有限公司泸州分公司。

1.2 实验方法

取适量吸附剂,在真空(0.133 kPa)下活化 4 h 以上。活化温度:601 和 AC 为 300 ,CNF 为 350 。样品活化完毕后隔离,并在液氮中冷却至平衡;分别往系统中充入一定压力的 H<sub>2</sub> 或 D<sub>2</sub>,记录初始压力 p<sub>0</sub>;待样品达到吸附平衡后,读取平衡压力 p<sub>e</sub>;将吸附的 H<sub>2</sub> 或 D<sub>2</sub> 气解吸。如此进行下一轮吸附与解吸,依次得到系

列 p<sub>0i</sub>和 p<sub>ei</sub>值。实验参数列于表 1。

根据实验测得的 p<sub>0i</sub>和 p<sub>ei</sub>值,由下式准确计算吸附量:

$$V_i = \frac{2.24 \times 10^4}{m} \left[ \frac{V_R (p_{0i} - p_{ei})}{R T_R} + \frac{V_L (p_{ei-1} - p_{ei})}{R T_L} \right]$$

式中:V<sub>i</sub>为第 i 次吸附时的吸附量;m 为吸附剂质量;V<sub>R</sub>为系统死体积与标准贮气瓶体积之和;R 为理想气体常数;T<sub>R</sub>为室温;p<sub>0i</sub>为第 i 次吸附的初始压力;p<sub>ei</sub>和 p<sub>ei-1</sub>分别为第 i 次和第 i-1 次吸附的平衡压力;V<sub>L</sub>为吸附瓶死体积;T<sub>L</sub>为液氮温度(77 K)。

表 1 实验参数

Table 1 Experimental parameter

吸附剂	颗粒尺寸/mm	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	质量/g	堆密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	p <sub>0</sub> /kPa	p <sub>e</sub> /kPa
601	0.42~0.250	1 100	5.70	0.52	25~95	0.1~41.9
AC	0.42~0.250	970	5.00	0.49	16~95	0.2~53.6
CNF	1.20×10 <sup>-4</sup>	70	4.70	0.27	5~55	0.6~22.2

2 结果和讨论

2.1 吸附模型

M. Nishikawa 等<sup>[1,2]</sup>对活性炭吸附氢同位素的实验研究结果表明,液氮温度下的吸附等温线符合 Langmuir 单分子层理论模型。碳基吸附剂属多孔型非均匀表面吸附材料,表面存在吸附势的非均匀性,因此,这类吸附剂表面的吸附点活性有差异。依据 Langmuir 定点单分子层吸附模型,其等温线可表示为:

$$V/V_m = [a_i p / (1 + b_i p)]$$

式中:V 为分压 p 下的吸附量,V<sub>m</sub>为单分子层饱和吸附容量,mL/g;a<sub>i</sub>和 b<sub>i</sub>为表征第 i 种活性点吸附能力的常数(kPa<sup>-1</sup>),i=1,2,...,n。

D. M. Young 等<sup>[5]</sup>给出气体在非均匀表面吸附剂的单分子层吸附等温线示意图(图 1)。由图 1 可见:总的吸附等温线由 、 、 种吸附点位的等温线叠加而成,其形状不是一条单调曲线,而是波浪式的递增曲线。此结果表明:分子筛、活性炭等表面的吸附点位按能量不同分为多种类型,点位能量越高,活性越大;当它们吸附气体时,先从最高活性点位(i=1)吸附,然后进行活性较低点位(i=2,3,...,n)吸附。

因此,对某一确定的气固吸附体系,活性点种类数(n)的大小不仅与吸附剂本身性质有关,而且与其表面吸附的气体分子数量,即气体平衡分压有关。n 通常由实验测定。

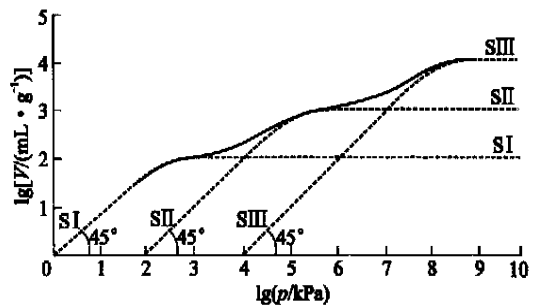


图 1 非均匀表面吸附剂的单分子层吸附等温线  
Fig. 1 Monolayer adsorption model of gas on heterogeneous solid surface

2.2 等温线计算

简单 Langmuir (一种活性点) 吸附等温线模型为:

$$V_c/V_m = Bp / (1 + Bp)$$

Langmuir 二项式(两类活性点) 吸附等温线模型为:

$$V_c/V_m = a_1 p / (1 + b_1 p) + a_2 p / (1 + b_2 p)$$

其中:  $V_c$  为分压  $p$  下的理论计算吸附量 ( $\text{mL/g}$ );  $V_m$  为单分子层饱和吸附容量 ( $\text{mL/g}$ );  $B$ 、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $b_1$  和  $b_2$  为常数 ( $\text{kPa}^{-1}$ )。

采用非线性最小二乘法,分别用上述两种理论模型对 3 种碳基吸附剂吸附  $\text{H}_2$  和  $\text{D}_2$  的等温线进行拟合,结果示于图 2。

由图 2 可见:1) 简单 Langmuir 模型的拟合图形是条单调平滑曲线,用 Langmuir 二项式模型拟合的曲线出现了 2 个圆弧型曲线段,第一个圆弧段对应于第一类活性点对  $\text{H}_2$  或  $\text{D}_2$

的吸附,第二个圆弧段对应于第二类活性点对  $\text{H}_2$  或  $\text{D}_2$  的吸附,整条拟合曲线可看作是由两类活性点单独吸附  $\text{H}_2$  或  $\text{D}_2$  的两条等温线叠加而成,呈梯度递增趋势;2) 简单 Langmuir 模型拟合的曲线在低压段与实验点偏离较大,分两类活性点进行拟合的结果与实验结果吻合很好,说明在本实验条件 ( $p_e < 50 \text{ kPa}$ ) 下,采用两类活性点 Langmuir 定点吸附模型进行理论计算是恰当的。

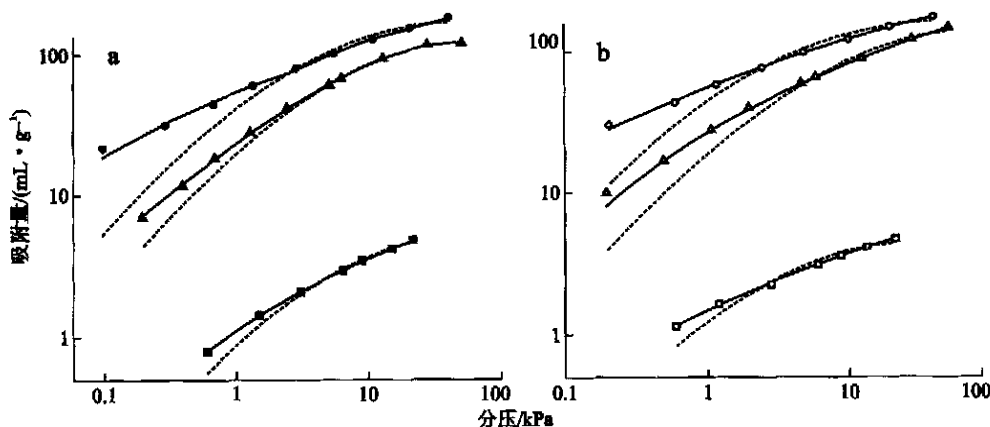


图 2 两种理论模型对 601、AC 和 CNF 吸附  $\text{H}_2$  (a) 和  $\text{D}_2$  (b) 的等温线拟合结果

Fig. 2 Isotherm calculation results of  $\text{H}_2$  and  $\text{D}_2$  on 601, AC and CNF

—601- $\text{H}_2$ ; —AC- $\text{H}_2$ ; —CNF- $\text{H}_2$ ; —601- $\text{D}_2$ ; —AC- $\text{D}_2$ ; —CNF- $\text{D}_2$   
实线——Langmuir 二项式拟合;虚线——简单 Langmuir 拟合

### 3 结论

3 种碳基吸附剂在液氮温度下对氢同位素的吸附等温线遵从 Langmuir 单分子层定点吸附模型;用简单 Langmuir 模型进行等温线计算的误差较大,而用 Langmuir 二项式模型计算的结果与实验结果完全吻合,表明活性炭等碳基吸附剂对氢同位素的吸附符合按活性点分类的定点单分子层吸附机制,这类吸附剂在液氮温度下对氢同位素的吸附等温线可以用 Langmuir 多项式理论模型进行准确计算。

#### 参考文献:

[1] Nishikawa M, Tanaka K, Uetake M. Study on a Method to Recover Tritium From Blanket Sweep

Gas[J]. Fusion Technol, 1994, 26: 17~26.

[2] Nishikawa M, Uetake M, Tanaka K, et al. Mass Transfer Coefficients in Cryosorption of Hydrogen Isotopes on Molecular Sieves or Activated Carbon at 77 K[J]. Fusion Technol, 1995, 28: 717~721.

[3] Willms RS. Cryogenic Adsorption of Low-concentration Hydrogen of Charcoal, 5A Molecular Sieve, Sodalite, ZSM-5 and Wessalith Day: LA-UR-93-3655[R]. USA: LANL, 1993.

[4] Masataka N, Willms RS, Zelinski PM, et al. Adsorption Isotherms for Tritium on Various Adsorbents at Liquid Nitrogen Temperature[J]. Fusion Technol, 2000, 37: 54~61.

[5] Young DM, Crowell AD. Physical Adsorption of Gases[M]. London: London Butterworths, 1961. 247~258.