

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:采用静态压差法研究了液氮温度下碳基吸附剂活性炭(AC)、碳分子筛(601)和碳纳米纤维(CNF)对氢同位素的吸附行为。实验结果表明:601对氢同位素的吸附量为最高、AC次之、CNF最小,并存在明显的同位素效应;吸附量的大小与吸附剂表面活性基团的数量有关;用浓HNO₃对碳基吸附剂进行改性处理,在吸附剂表面引入氧杂原子,可增大这类吸附剂对氢同位素的吸附量。

关键词:氢同位素; 低温吸附; 碳基吸附剂; 表面改性

中图分类号: TL278; TQ131.11

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2003)01-0042-04

Cryogenic Adsorption of Hydrogen Isotopes on Carbonaceous Adsorbents ()

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

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,

P. O. Box 919-214, Mianyang 621900, China)

Abstract: The static differential pressure method is used to study the cryogenic adsorption of hydrogen isotopes on the carbonaceous adsorbents, including activated carbon(AC), carbon molecular sieve(601) and carbon nano-fibers(CNF). Experimental results indicate that the adsorption capacity of hydrogen isotopes on 601 is higher than that on AC or CNF at liquid nitrogen temperature and CNF has the smallest adsorption capacity. Isotopic effects of H₂ and D₂ adsorption on all these adsorbents are also observed. It is demonstrated that hydrogen gas adsorption capacity is numerically related to the surface active sites of carbonaceous adsorbents and concentrated HNO₃ can be used to carry out surface modification to increase the number of active sites.

Key words: hydrogen isotopes; cryogenic adsorption; carbonaceous adsorbents; surface modification

在聚变燃料循环过程中,低温吸附法是从大量氘气中分离氢同位素的有效途径之一,国外学者对此进行了大量研究^[1-3]。因聚变燃

料处理过程涉及的大量氚对吸附材料产生较强的辐射作用,因此,选用的吸附剂必须具备相应的化学和辐射稳定性,还需具有尽可能高的吸

收稿日期:2001-11-02;修回日期:2002-01-04

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

附容量和低氚滞留量。活性炭等碳基吸附剂不仅满足上述基本条件,而且是常用吸附剂中吸附容量最大的一类吸附剂。研究这类碳基吸附剂对氢同位素的吸附行为,并通过改性处理来提高吸附容量和降低氚滞留量,是目前该研究领域关注的课题^[4-6]。

本工作研究3种不同性质的碳基吸附剂在液氮温度下对H₂和D₂的吸附行为,并通过考察吸附剂表面改性前、后吸附性能的变化,探讨利用表面改性技术提高碳基吸附剂对氢同位素吸附性能的可行性。

1 实验部分

1.1 实验材料

活性炭(AC):椰壳型,四川绵阳永兴活性炭厂生产;碳分子筛(601):0.42~0.250 mm,上海无机化学研究所生产;碳纳米纤维(CNF):直径100~120 nm,中国科学院成都有机化学研究所产品。

以上3种吸附材料的有关参数列于表1。

表1 3种吸附剂的理化参数

Table 1 Physicochemical parameters for 3 kinds of carbonaceous adsorbents

吸附剂	粒径/mm	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	堆密度/ (g·cm ⁻³)
601	0.42~0.250	1 100	0.52
AC	0.42~0.250	970	0.49
CNF	1.20×10 ⁻⁴	70	0.27

注:吸附剂未经改性处理

1.2 实验

1.2.1 吸附材料改性 称取一定量实验材料,搅拌下缓慢加入到15.8 mol/L的浓HNO₃中,继续搅拌2 h,过滤,用去离子水洗涤样品至pH 6,110 °C下烘干,备用。

1.2.2 吸附实验 吸附实验装置示于图1。在图1中,气源为H₂和D₂;V_s为500 mL标准储气瓶;吸附剂样品装在带细长颈的球型吸附瓶中,球体积为12~20 mL;LNB为盛液氮的杜瓦瓶;整个系统与真空泵相连,极限真空度为0.1 Pa;P代表微机压力实时测量仪,由CS103-100k型压力传感器、XST/A-H₁MB₃S型智能

通讯仪表和微机自动记录系统组成。

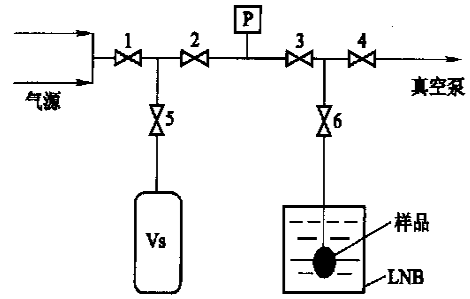


图1 实验装置图

Fig. 1 Scheme of experimental setup

实验前,用去离子水对V_s进行重量法体积标定,并用高纯He气对阀门1、4、5、6之间的管道体积和样品瓶死体积(装入样品后样品瓶的间隙体积)进行标定。实验前,将5.70 g 601或5.00 g AC或4.70 g CNF置于样品瓶中,在真空条件下对吸附剂进行活化处理4 h以上,601和AC的活化温度为300 °C,CNF为350 °C。

待吸附剂活化完毕,关闭阀门4和6,自然冷却至室温。在V_s和阀门1、4、5、6之间的系统管道内充入一定压力的H₂气或D₂气,并记录初始压力p₀,然后,将样品浸入液氮中冷却;当达到冷却平衡时,打开阀门6,样品吸附气体达到平衡(系统内压力无变化)后,记录平衡压力p_e。吸附实验结束后,将吸附气体解吸到V_s中。在本实验中,对于吸附剂601、AC、CNF,初始压力p₀分别为25~95、16~95、5~55 kPa,相应的p_e分别为0.1~41.9、0.2~53.6、0.6~22.2 kPa。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

3种碳基吸附剂对H₂和D₂气的吸附等温线示于图2。从图2可看出:吸附剂601对H₂和D₂气的吸附容量最高,AC次之,CNF吸附容量很低;3种碳基吸附剂对D₂的吸附容量均比H₂的大。

3种碳基吸附剂的前驱体皆为有机物,同属碳基类多孔型吸附剂,但它们的吸附容量却相差甚远。尤其是CNF,其吸附容量比AC和

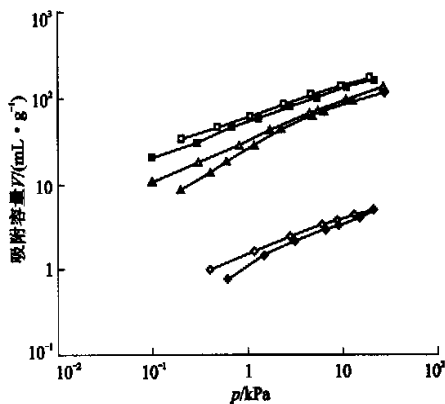


图2 H₂和D₂在601、AC和CNF上的吸附等温线

Fig. 2 Isotherms of H₂ and D₂ on 601, AC and CNF

—601-D₂; —601-H₂; △—AC-D₂;
—AC-H₂; —CNF-D₂; —CNF-H₂

601的吸附容量小很多。造成这种差异的原因可用3种碳基吸附剂的XPS碳谱(图3)加以解释。由图3可见:601碳谱(图3a)主峰最宽,除石墨碳外,还含有大量的苯环碳;AC的碳谱峰(图3b)包含一石墨碳主峰和相当数量的苯环碳、羧(酯)基碳和羟基碳;CNF的XPS碳谱峰(图3c)很窄,主要是石墨碳。根据J. Jagiello等^[4,5]的报道,吸附剂上的苯环碳、羧(酯)基碳和羟基碳都是吸附氢同位素的有效活性点。因此,3种吸附剂对氢同位素的吸附容量的差异主要是由吸附剂表面活性基团的数量不同所致,这一结果与J. A. Schwarz等^[6]的实验结果一致,即碳基吸附剂表面活性基团数量的多少是决定吸附容量大小的关键因素。

2.2 吸附剂表面改性及性能变化

3种吸附剂的SEM分析结果表明:改性前后3种吸附剂的表面形貌未发生明显变化。它们的比表面积测量结果改性前后基本相同。改性前后3种吸附剂对H₂气的吸附等温线对比示于图4。从图4可以看出:吸附剂601和CNF对H₂气的吸附容量改性前后变化不显著;AC的吸附容量明显增加。

从XPS测得的3种吸附剂经改性处理后的氧含量变化(表2)可看出:经改性处理后,吸附剂601、AC、CNF的氧含量分别增加了29%、71%和33%,其氧含量增加的幅度与吸附容量

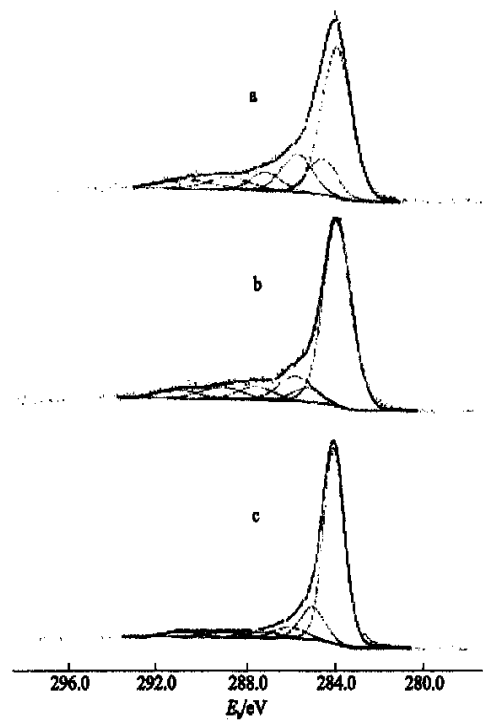


图3 3种吸附剂的XPS碳谱

Fig. 3 XPS carbon spectra of three kinds of adsorbents
a—601; b—AC; c—CNF

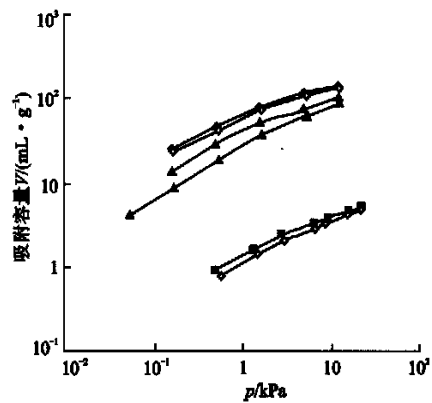


图4 吸附剂改性前后对H₂的吸附等温线

Fig. 4 Isotherms of H₂

on initial and modified adsorbents

—改性601; —601; —改性AC;
△—AC; —改性CNF; —CNF

增加幅度一致,表明用浓HNO₃处理碳基吸附剂可达到改性目的。实际上,改性处理结果是

在吸附剂表面引入了氧杂原子,增加了一CO—O—R一等含氧活性基团的数量。这一结果证实了J. Jagiello 等^[4,5]关于氢同位素在碳基吸附剂表面含氧活性基团上吸附的结论。

表2 改性处理前后吸附剂氧含量测量结果

Table 2 Oxygen concentration of initial and modified adsorbents

吸附剂	改性前 氧含量/ %	改性后 氧含量/ %	氧含量 增加比/ %
601	9.2	11.9	29
AC	6.8	11.6	71
CNF	1.8	2.4	33

注:氧含量增加比 = (改性后氧含量 - 改性前氧含量) / 改性前氧含量

3 结论

1) 实验所选用的3种碳基吸附剂对氢同位素的吸附容量以601为最高、AC次之、CNF最小,但都存在明显的同位素效应,液氮温度下,它们对D₂的吸附容量明显大于对H₂的吸附容量。

2) 活性炭等碳基吸附剂对氢同位素的吸附容量与吸附剂表面活性基团的数量有关。用浓HNO₃对碳基吸附剂进行表面改性处理可增加碳基吸附剂对氢同位素的吸附容量,其增

幅与改性过程中引入有效氧杂原子的数量有关。

参考文献:

- [1] Willms RS. Cryogenic Adsorption of Low-concentration Hydrogen on Charcoal, 5A Molecular Sieve, Sodalite, ZSM-5 and Wessalith Day: LA-UR-93-3655[R]. USA:LANL, 1993.
- [2] Nishikawa M, Tanaka K, Uetake M. Study on a Method to Recover Tritium From Blanket Sweep Gas[J]. Fusion Technol, 1994, 26:17~26.
- [3] 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.
- [4] Jagiello J, Bandosz TJ, Schwarz JA. Inverse Gas Chromatographic Study of Activated Carbons: The Effect of Controlled Oxidation on Microstructure and Surface Chemical Functionality[J]. J Colloid Interface Sci, 1992, 151:433~445.
- [5] Jagiello J, Schwarz JA. Energetic and Structural Heterogeneity of Activated Carbons Determined Using Dubinin Isotherms and an Adsorption Potential in Model Micropores[J]. J Colloid Interface Sci, 1992, 154:225~237.
- [6] Schwarz JA. Hydrogen Storage on Activated Carbon: PB96-195185/HDM[R]. USA: New York State Energy Research and Development Authority, 1994.