

低温活性炭降氡技术研究

王云祥¹, 曾志², 张磊^{3,*}, 郭璐¹, 郭秋菊¹, 刘杰国⁴

(1. 北京大学 物理学院 核物理与核技术国家重点实验室, 北京 100871;

2. 清华大学 工程物理系 粒子技术与辐射成像教育部重点实验室, 北京 100084;

3. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205; 4. 深圳海关 监管通关处, 广东 深圳 518000)

摘要: 地下低本底实验室在创造低放射性本底实验环境方面有着很大的降氡需求, 为此本文研发了一种原理性活性炭降氡装置, 以筛选出的 KC-6 型活性炭为研究对象, 使用连续进气法, 在 $-50 \sim 25$ °C 温度范围内测量了活性炭对氡的动力学吸附系数。实验结果表明, 在该温度范围内, 活性炭的动力学吸附系数与绝对温度呈指数关系, 降低活性炭的温度能显著提高活性炭对氡的吸附性能, 在 -48 °C 的温度条件下, 活性炭的动力学吸附系数达 171.4 L/g, 较室温条件下增加了 20 倍以上。依据本实验获得的实验数据, 计算出 KC-6 型活性炭的吸附热 $Q = (20.5 \pm 1.7)$ kJ/mol。

关键词: 活性炭; 温度; 动力学吸附系数; 氡

中图分类号: TL75

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2017)11-2107-06

doi: 10.7538/yzk.2017.51.11.2107

Study on Radon Adsorption of Activated Carbon in Low Temperature Condition

WANG Yun-xiang¹, ZENG Zhi², ZHANG Lei^{3,*}, GUO Lu¹,
GUO Qiu-ju¹, LIU Jie-guo⁴

(1. State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, School of Physics,
Peking University, Beijing 100871, China;

2. Key Laboratory of Particle and Radiation Imaging of Ministry of Education,
Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

3. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China;

4. Clearance Department, Shenzhen Customs of People's Republic of China, Shenzhen 518000, China)

Abstract: Underground low-background laboratories have great demand in radon reduction in creating a low-radioactive background environment. A kind of principle radon reduction device was developed. KC-6 activated carbon was selected as the object of study. The dynamic adsorption coefficient of activated carbon to radon was measured at -50 °C to 25 °C using continuous air inlet method. The experimental results show that the dynamic adsorption coefficient of activated carbon has an exponential relationship

收稿日期: 2016-11-15; 修回日期: 2017-01-04

基金项目: 国家自然科学基金委员会主任基金资助项目(11355001); 国家自然科学基金资助项目(11475009, 11205241)

作者简介: 王云祥(1993—), 男, 新疆石河子人, 博士研究生, 粒子物理与原子核物理专业

* 通信作者: 张磊, E-mail: swofely@pku.edu.cn

with the absolute temperature in this temperature range. The decrease of temperature can significantly improve the radon adsorption ability of activated carbon. Under the temperature of $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$, the activated carbon has a dynamic adsorption coefficient of 171.4 L/g , which is 20 times higher than that in room temperature condition. In addition, the adsorption heat of KC-6 activated carbon is calculated to be $(20.5 \pm 1.7)\text{ kJ/mol}$.

Key words: activated carbon; temperature; dynamic adsorption coefficient; radon

宇宙射线、天然存在的长寿命核素和氡及其子体是低本底实验室最重要的本底来源。相对于前两种本底来源,惰性气体氡因其无处不在,屏蔽起来相对困难,同时,氡气衰变会产生一系列短寿命和长寿命衰变子体,这些放射性气溶胶会沉积在探测空间内或探测器表面,形成难以移除的本底。长寿命氡子体长时间累积,更是会导致本底水平的逐渐增高。降低氡及其子体的水平是低水平核辐射测量及暗物质测量条件建设中重要的技术环节之一^[1]。

为降低低本底实验室内的氡浓度,除采用通风换气外,各国低本底实验室普遍采用活性炭吸附技术来进一步降低低本底实验空间内或通风系统中的氡浓度。日本 Super-Kamiokande 低本底实验室采用 8 m^3 常温活性炭和 50 L 低温活性炭组合,实现在 $600\text{ m}^3/\text{h}$ 风量下,输出空气氡浓度低至 几 mBq/m^3 的效果^[2]。意大利 Borexino 低本底实验室采用活性炭变压吸附的原理,利用 2 个 250 kg 的活性炭腔室,实现了在 $85\text{ m}^3/\text{h}$ 流量下,氡移除因子 R 达 100 的降氡效果^[3]。加拿大萨德伯里中微子实验室在 Borexino 基础上,提出对活性炭进行降温,增加单位质量活性炭的吸附效率,以期获得更好的氡移除效果^[4]。不同的降氡技术各有利弊,但降低活性炭温度以获取更高的吸附效率,是当前主流的发展技术之一。

中国锦屏地下实验室(CJPL)是我国第一个极深地下实验室,得益于其得天独厚的地质

条件,实验室内的宇宙线通量是全世界地下实验室中最小的^[5]。然而,受客观条件影响,在通风系统开启条件下,实验空间内的氡浓度依然不能满足实验要求。为有效降低低本底实验空间中的氡浓度,有必要开展低温活性炭降氡技术研究。

本文在活性炭降氡技术理论分析的基础上,开展低温活性炭降氡技术研究。以自主设计搭建的降氡装置为活性炭动力学吸附系数实验平台,开展实验测试,利用液氮调控活性炭的温度,对不同温度下活性炭的动力学吸附系数进行实验测量,为低温活性炭降氡系统的构建奠定理论基础和实验支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

4 种木质活性炭,北京科诚光华活性炭有限公司,指标参数列于表 1;Drierite # 26800 化学干燥剂,主要成分为 CaSO_4 ,对氡气无吸附作用,美国 W. A. Hammond Drierite 公司。TSI-4146 型和 TSI-4046 型质量流量计,美国 TSI;RAD7 测氡仪,美国 DurrIDGE。高流量干燥系统:SRT-DE0005 型无热再生吸附式干燥机(北京索瑞特科技有限公司),露点温度为 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。低流量供气:AlphaPump 气泵(Saphymo,法国),额定流量为 1 L/min 。高流量供气:SRT-DA5002 型无油空气压缩机(北京索瑞特科技有限公司),额定排气量为 120 L/min 。

表 1 4 种活性炭的参数指标

Table 1 Some parameters of four kinds of activated carbons

型号	种类	粒度/目	粒径/mm	堆积密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
KC-6	椰壳炭	10~20	0.4~3	0.4~0.55	900~1 300
KC-8	椰壳炭	4~8	0.4~3	0.4~0.55	900~1 300
KC-15	椰壳炭	20~40	0.4~3	0.4~0.55	900~1 300
KC-16	杏壳炭	10~20		0.4~0.45	

1.2 基本原理

活性炭具有较大的比表面积和较弱的化学特性,其作为吸附剂广泛应用于工业生产和居民生活的各个领域。活性炭降氡技术是利用活性炭对氡气体的吸附效应,使氡气体在活性炭滤芯中停留一段时间并衰变,导致通过活性炭的氡浓度降低。利用此原理的活性炭氡过滤器常被称为“Radon Aging Buffer”。活性炭的质量越大,其对氡的吸附能力越强,氡滞留在活性炭床的时间越长,氡移除效果就会越明显^[6]。

活性炭的氡吸附能力常用动力学吸附系数 k_a (L/g) 表示,即单位质量活性炭吸附氡气体的体积。研究表明,活性炭动力学吸附系数是温度和压力的函数,随温度降低而增大,随压力增大而增大^[7-8]。在有限的体积约束下,为实现高效的氡移除效果,常采用降低温度或提高压力的方法,提升单位质量活性炭的吸附能力。前者可称为变温吸附技术,后者可称为变压吸附技术。

压力增大导致活性炭动力学吸附系数的增大往往具有饱和效应^[9]。温度对活性炭动力学吸附系数的影响,则未见饱和效应。Zikovsky^[10] 的研究表明,活性炭的动力学吸附系数随温度的变化满足如下关系式:

$$k_a = k_0 e^{Q/RT} \quad (1)$$

其中: Q 为吸附热, J/mol; T 为绝对温度, K; R 为气体常数, $R = 8.3149 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (Zikovsky 使用 cal 作为能量单位,因此在数值上有所不同); k_0 为比例系数, L/g。有限的实验数据^[10-13] 表明,在 $-21 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,该关系式成立。

活性炭动力学吸附系数的测量方法通常可分为 3 种:静态平衡法、脉冲进气法和连续进气法。

静态平衡法是利用氡气体在空气中和活性炭表面的重新分配,测量密闭腔室内放入活性炭前后的稳定氡浓度水平,计算动力学吸附系数。Zikovsky 采用该方法对活性炭的动力学吸附系数进行了测量。该方法原理简单,但不易排除湿度对活性炭动力学吸附系数的影响。

脉冲进气法是基于活性炭动态吸附的塔库模型 HETS。高氡浓度气体脉冲注入活性炭容器后,出气端氡浓度的变化曲线可采用下式^[3] 表示:

$$c_V^0(t) = \frac{An^n}{(n-1)!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{n-1} e^{-nt/\tau} \quad (2)$$

其中: $c_V^0(t)$ 为出气端氡气体浓度, Bq/m³; t 为时间, min; A 为输入的氡浓度峰值, Bq/m³; τ 为穿透时间, min; n 为等效层数, 无量纲。通过测量出气端气体氡浓度随时间的变化曲线,可拟合得到穿透时间 τ 。进而,采用下式计算活性炭的动力学吸附系数:

$$\tau = \frac{k_a m}{\phi} \quad (3)$$

其中: ϕ 为气体流量, L/min; m 为所用活性炭的质量, g。通过该方法可准确得到活性炭的动力学吸附系数,且较容易控制湿度的影响,在活性炭动力学吸附系数的准确测量中得到了广泛应用^[4,14]。

连续进气法的理论基础同样是塔库模型,通过测量连续输入氡气体的过程中出气端氡浓度随时间的变化,确定氡气体穿过活性炭床的穿透时间 τ ,采用式(3)计算活性炭的动力学吸附系数 k_a 。连续进气法实验装置简单,紧贴实际情况,在评估活性炭的动力学吸附系数上同样得到了广泛应用^[15-16]。

1.3 脉冲进气法测量动力学吸附系数

常温下活性炭动力学吸附系数的测量采用脉冲进气法完成。该装置原理图如图 1 所示。

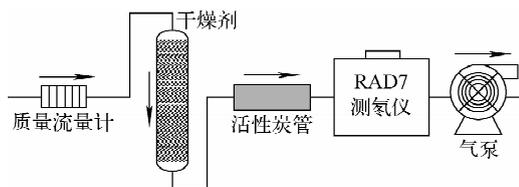


图 1 脉冲进气法测量活性炭动力学吸附系数装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of dynamic adsorption coefficient measurement of activated carbon by method of pulsed air inlet

将选购的活性炭在清水中漂洗 3 遍,然后在干燥箱内以 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度烘烤 24 h 以上,待干燥箱内自然冷却后,称重并装入容器密封备用。

用注射器单次抽取氡源容器中的高氡浓度气体,注入上述气路的进气端,同时开启气泵,以 1 L/min 的恒定流速抽气,并用 RAD7 测氡仪连续测量通过活性炭后的气体氡浓度,用质

量流量计对气体流量进行测量。利用式(2)对测得的氡气体浓度随时间变化的曲线进行拟合,得到穿透时间,再利用式(3)计算活性炭的动力学吸附系数。

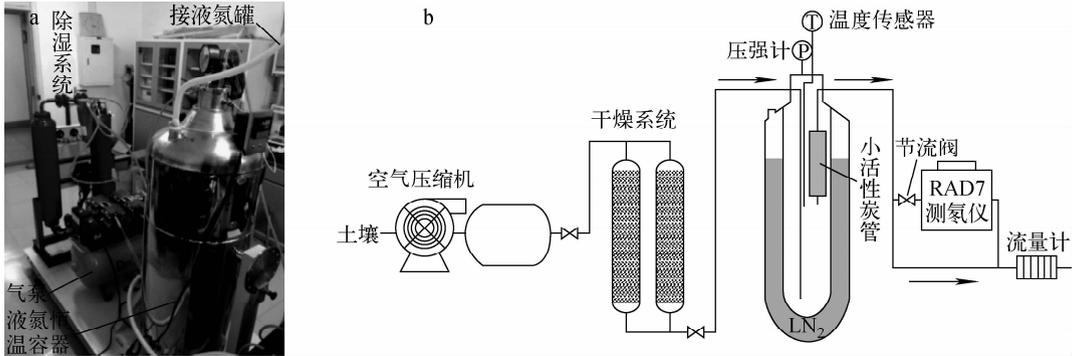


图2 连续进气法测量低温活性炭动力学吸附系数装置实物图(a)和原理图(b)

Fig. 2 Objective picture (a) and schematic diagram (b)

of low-temperature adsorption experiment by method of continuous air inlet

氡气体从室外土壤中抽出,经由空气压缩机泵入干燥系统,干燥后的气体进入低温活性炭腔室,氡气体在活性炭中被吸附滞留,最后通过排气口排出。低温活性炭腔室由3层组成,最内层是活性炭层,中间层是液氮层,最外层是真空保温层。通过调节液氮液位控制活性炭温度,同时利用压力调节装置维持活性炭腔室内压力为101 kPa。为减少测量时间,实际活性炭的用量和流速分别通过加装小活性炭管和调节空气压缩机流速阀来实现(图2b)。腔室内空气流进小活性炭管后排出,排出的空气经分流(图2b右侧),一部分进入RAD7测氡仪的测量腔室,一部分直接排出。通过流量节流阀控制进入RAD7测氡仪旁路的气体流速。RAD7测氡仪连续测量氡气体浓度,得到氡气体穿过活性炭床的穿透时间,用质量流量计测量气路中的气体流量,采用式(3)计算不同温度下活性炭的动力学吸附系数。

2 结果与讨论

2.1 活性炭的选型

4种活性炭动力学吸附系数的测量在室内环境下进行,同步记录室内温度。单次注入后,实测4种活性炭出口处氡浓度的变化,结果如图3所示,其中曲线为采用式(2)对实验数据进

1.4 低温活性炭动力学吸附系数测量系统

低温活性炭动力学吸附系数的测量采用连续进气法实现。该测量装置的实物图和原理图如图2所示。

行拟合后所得的。根据拟合结果计算出的活性炭动力学吸附系数列于表2。

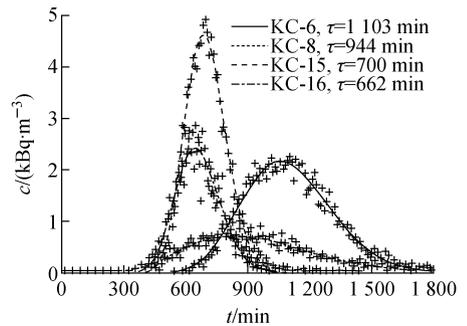


图3 4种活性炭的氡浓度随时间变化数据的拟合结果

Fig. 3 Fitting results of radon concentration-time data of four kinds of activated carbons

从表2可看出,同为椰壳炭,不同粒度的活性炭动力学吸附系数也不同,KC-6活性炭具有最好的动力学吸附系数。而在相同粒度下(KC-6和KC-16),椰壳炭较杏壳炭具有更好的动力学吸附系数。值得注意的是,KC-6和KC-8测量时,室内温度有一定的差别,这两种活性炭动力学吸附系数上的些微差别可能也受到了温度的影响。但考虑到活性炭颗粒越小,抽气气路负载越大,综合分析判断,KC-6型椰壳炭为

表 2 4种活性炭的动力学吸附系数

Table 2 Dynamic adsorption coefficients of four kinds of activated carbons

活性炭	温度/℃	相对湿度/%	质量/g	流量/(L·min ⁻¹)	穿透时间/min	动力学吸附系数/(L·g ⁻¹)
KC-6	12.0	3	92.3	0.87	1 103	10.40
KC-8	16.5	2	86.1	0.87	944	9.54
KC-15	15.5	3	80.5	0.87	700	7.57
KC-16	17.0	2	73.2	0.87	662	7.87

工程实施过程中的最佳选择。以下温度影响活性炭动力学吸附系数的实验,以 KC-6 型椰壳炭作为研究对象。

2.2 温度对活性炭动力学吸附系数的影响

共测得 6 组有效实验数据,实验温度在 -50~25℃ 之间,其中温度低于 0℃ 的 5 组实验使用液氮降温,温度为 23℃ 的 1 组实验在室温下进行。实验结果列于表 3。

表 3 活性炭低温吸附实验结果

Table 3 Result of low-temperature adsorption experiment

实验温度/℃	活性炭质量/g	气体流量/(L·min ⁻¹)	穿透时间/min	动力学吸附系数/(L·g ⁻¹)
23	181.0	8.3	150	6.9
12 ¹⁾	92.3 ¹⁾	0.87 ¹⁾	1 103 ¹⁾	10.4 ¹⁾
-2	90.4	18.0	95	18.9
-18	14.6	28.0	27	51.8
-33	15.0	32.5	47	101.8
-44	5.1	46.0	17	153.3
-48	4.2	45.0	16	171.4

注:1) 12℃ 的数据为活性炭筛选部分的测量结果

用式(1)对表 3 数据进行拟合,结果如图 4 所示。由图 4 可见,拟合相关系数大于 0.98,说明式(1)能较准确地描述活性炭动力学吸附系数随温度的变化。由图 4 和表 3 可知,降低活性炭的温度能显著提高活性炭的动力学吸附系数,提升活性炭对氮的吸附性能,在 -48℃ 下,活性炭的动力学吸附系数为 171.4 L/g,较室温条件下增加了 20 倍以上。根据拟合所得参数可推算出 KC-6 型活性炭在常压低湿条件下吸附热 $Q=(20.5 \pm 1.7)$ kJ/mol。

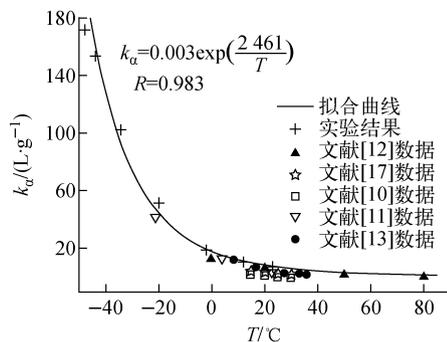


图 4 低温吸附实验数据的拟合结果(式(1))及其与文献数据的对比

Fig. 4 Fitting result of low-temperature adsorption experiment data fitted by formula (1) and comparison with results in reference

此外,图 4 中将实验结果、拟合曲线与文献[10-13,17]数据进行了比较。比较结果显示,文献中的数据基本分布在拟合曲线的下方,说明本文所使用活性炭的吸附性能较好。同时可看到,这些数据点的变化趋势与拟合曲线一致,表明式(1)可满足不同类型活性炭的吸氮性能随温度的变化关系。

3 结论

本文针对低温活性炭降氮技术进行了实验研究。采用脉冲进气法,在常温条件下对 4 种不同型号活性炭的动力学吸附系数进行了测量,筛选出 KC-6 活性炭作为低温吸附实验的研究对象,使用连续进气法,在 -50~25℃ 温度范围内的 6 个不同温度下测量了该活性炭的动力学吸附系数,测量结果证明了在该温度范围内,降低活性炭的温度能显著提高活性炭的动力学吸附系数,在 -48℃ 的条件下,活性炭的动力学吸附系数高达 171.4 L/g,较室温条件下增加了 20 倍以上,动力学吸附系数与温度

的变化关系符合式(1)中的指数关系,同时还通过拟合参数计算出了 KC-6 型活性炭的吸附热 $Q=(20.5 \pm 1.7)$ kJ/mol。值得注意的是,氡在常压下的沸点为 -62 °C,若低于该温度,氡就会凝结,这等效于对氡的吸附系数近似无穷大,这在实际的降氡工程应用上具有十分重要的意义。

参考文献:

- [1] WÓJCIK M, LALLA H, WLAZŁO W. Sensitivity of a low background proportional counter used in the GALLEX experiment to environmental ^{222}Rn [J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 1995, 356(2-3): 544-551.
- [2] FUKUDA S, FUKUDA Y, HAYAKAWA T, et al. The super-Kamiokande detector[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2003, 501(2-3): 418-462.
- [3] POCAR A. Low background techniques and experimental challenges for Borexino and its nylon vessels[D]. US: Princeton University, 2003.
- [4] GOLIGHTLY J. Characterization of a carbon radon filter, and radon detection[D]. Canada: Queen's University, 2008.
- [5] 程建平, 吴世勇, 岳寿, 等. 国际地下实验室发展综述[J]. 物理, 2011, 40(3): 149-154.
CHENG Jianping, WU Shiyong, YUE Qian, et al. A review of international underground laboratory developments[J]. Physics, 2011, 40(3): 149-154(in Chinese).
- [6] GAUL W, UNDERHILL D. Dynamic adsorption of radon by activated carbon [J]. Health Physics, 2005, 88(4): 371-378.
- [7] ADAMSON A. Principles of adsorption and adsorption processes[M]. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [8] 冯旭, 肖德涛, 丘寿康, 等. 活性炭高压吸附氡气技术研究[J]. 原子能科学技术, 2016, 50(4): 763-768.
FENG Xu, XIAO Detao, QIU Shoukang, et al. Research on high pressure adsorption of radon on activated carbon[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2016, 50(4): 763-768(in Chinese).
- [9] 冯淑娟, 周崇阳, 周国庆, 等. 氡在活性炭和炭分子筛上的动态吸附性能[J]. 核化学与放射化学, 2010, 32(5): 274-279.
FENG Shujuan, ZHOU Chongyang, ZHOU Guoqing, et al. Dynamic adsorption property of xenon on activated carbon and carbon molecular sieves[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2010, 32(5): 274-279(in Chinese).
- [10] ZIKOVSKY L. Temperature dependence of adsorption coefficients of ^{222}Rn on activated charcoal determined by adsorption-desorption method [J]. Health Physics, 2001, 80(2): 175-176.
- [11] SAMMAN H, ARAFA W, ABDALLA A. Temperature and humidity consideration for calculating airborne ^{222}Rn using activated charcoal canisters[J]. Health Physics, 2002, 83(1): 97-104.
- [12] GUBELI O, STORI M. Zur mischadsorption von radon an aktivkohle mit verschiedenen trärgasen[J]. Helvetica Chimica Acta, 1954, 37: 2 224-2 230.
- [13] 谢德福. 活性炭对氡动态吸附的影响因素研究 [D]. 衡阳: 南华大学, 2011.
- [14] GAUL W. The application of moment analysis to the dynamic adsorption of radon by activated carbon[D]. US: University of South Carolina, 2003.
- [15] KARUNAKARA N, KUMARA K, YASHODHARA I, et al. Evaluation of radon adsorption characteristics of a coconut shell-based activated charcoal system for radon and thoron removal applications[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2015, 142: 87-95.
- [16] 谢德福, 肖德涛, 丘寿康. 活性炭对惰性气体动态吸附影响因素的讨论[J]. 辐射防护, 2011, 31(2): 105-108.
XIE Defu, XIAO Detao, QIU Shoukang. Factors influencing dynamic adsorption of noble gas by activated carbon[J]. Radiation Protection, 2011, 31(2): 105-108(in Chinese).
- [17] LUETZELSCHWAB J W, HASTINGS L, ELLIS S M. Adsorption of ^{222}Rn by open-faced and diffusion-barrier canisters at different conditions of temperature and humidity[J]. Health Physics, 1994, 66(1): 63-71.