

文章编号 : 0253-9950(2003)03-0141-05

# 氚废气的回收技术研究

龙兴贵, 杨本福, 曹小华, 罗顺忠, 彭述明, 程贵钧

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:** 采用了高温催化氧化法处理含氚废气。处理过程如下: 在干燥氩气(含少量  $H_2$ ) 的载带下, 含氚废气通过高温催化氧化床转化为氚水, 然后用蒸馏水或合适的干燥剂吸收。在 400 °C, 氧化床穿透之前, Hopcalite 氧化剂对  $H_2$  的氧化效率接近 100%; 在 500 °C, Hopcalite 氧化床对 HT 的氧化效率大于 99%。实验测定了回收氚的分子筛在存放过程中, 不同规格分子筛的氚释放系数以及存放条件与释放系数的关系。结果表明, 3 种分子筛在吸收氚水后的氚释放系数为  $(1.9 \sim 5.5) \times 10^{-6} d^{-1} g^{-1}$ 。其中, 4A 钠型分子筛的氚释放系数最小, 5A 钙型分子筛的氚释放系数最大; 3 种分子筛在吸收氚水后释放的氚的化学形式绝大部分是氚化水 (HTO), 氚气 (HT) 含量不超过 1.2%; 含氚分子筛的贮存气氛对氚的再释放有一定影响, 在纯氩气中氚释放系数比在含 2% 氢的氩气中的低。

**关键词:** 氚气; 氧化; 分子筛; 氚化水

**中图分类号:** O614.712 **文献标识码:** A

在加速器氚靶和惯性约束聚变 (ICF) 氚微球靶的研制和生产工艺中, 由于  $^3He$  等杂质气体以及铀床等吸氚贮氚失效等原因, 在制靶后铀床中含有一定的含氚废气, 需要回收处理<sup>[1]</sup>。目前, 加速器氚靶生产实验室产生的含氚量较低的尾气经稀释后直接排入大气, 含氚量较高的尾气主要靠真空玻璃瓶收集贮存。由此累积的大量贮气瓶给废物保存和加速器氚靶生产实验室的退役带来了困难; 而且, 氚尾气未经处理排放至大气以及贮存的废旧氚靶的自然释氚会给生产场所造成较大的污染。为保证加速器氚靶和 ICF 氚微球靶生产环境的安全, 必须对加速器氚靶生产工艺尾气和贮存的含氚废气进行处理, 并通过对氚废气回收技术的研究<sup>[2,3]</sup>, 为解决高含氚固体废物降级处理提供资料。

## 1 实验部分

### 1.1 $H_2$ 的氧化效率测量

**1.1.1 主要试剂和仪器** 氧化剂: Hopcalite 氧化剂, 粒径为 0.13 ~ 0.15 mm, 太原新华化工厂

制造。

氧化床参数: 床体为石英管, 内径 3 mm, 装入粒径为 0.13 ~ 0.15 mm 的 Hopcalite 氧化剂 0.488 g, 工作温度为 400 °C。

色谱测量条件: 色谱柱为 5 Å 分子筛, 炉温: 100 °C, 检测器温度: 100 °C, 载气:  $N_2$ , 流量: 10.0 mL/min, 参比气流量: 15.0 mL/min。

**1.1.2 实验方法** 测量回路如图 1 所示。从气瓶出来的混合气体经过两个节流管稳压后, 进入试验用氧化床。氧化产物——水被分子筛吸附后进入过滤器除尘, 再进入气相色谱仪取样阀, 进行气体组分分析。未被取走的混合气体则经过皂膜流量计, 然后被释放进大气。混合气体被氧化床处理后, 氢的摩尔分数降低, 其值由气相色谱仪测定。通过摩尔分数的变化可以推知氧化床氧化氢的效率。

### 1.2 Hopcalite 氧化剂对 HT 的氧化效率

**1.2.1 实验条件** 氧化床参数: 床体为石英管, 内径 18 mm, 装入未经研磨的 Hopcalite 氧化剂 10.0 g, 物料长度 65 mm, 工作温度为 500 °C。

收稿日期: 2002-09-18; 修订日期: 2003-01-18

作者简介: 龙兴贵 (1968—), 男, 四川武胜人, 副研究员, 博士, 核燃料与循环专业。

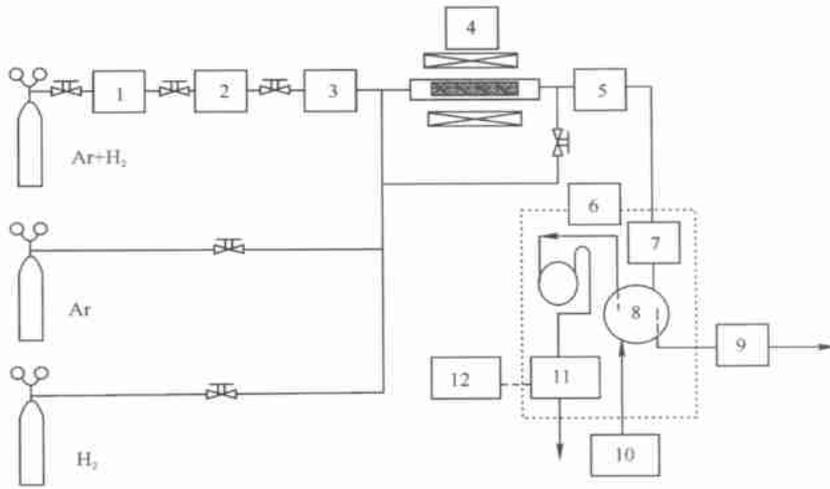


图 1 H<sub>2</sub> 氧化效率测量回路

Fig. 1 Measurement loop of H<sub>2</sub> oxidation efficiency

- 1, 3 ——节流管 (Throttling pipe), 2 ——缓冲瓶 (Bumper), 4 ——氧化床 (Oxidation bed), 5 ——分子筛 (Molecular formula),  
 6 ——HP5890 色谱仪 (Chromatogram apparatus), 7 ——过滤器 (Filter apparatus), 8 ——取样阀 (Sampling valve),  
 9 ——流量计 (Flowmeter), 10 ——色谱载气 (Chromatogram carrier), 11 ——热导检测 (Thermal conductivity detector),  
 12 ——记录仪 (Recorder)

1.2.2 实验方法 测量回路如图 2 所示。根据文献[4]将反应堆中子照射过的偏铝酸锂小块(约 1 mg)置于加热管 R(即图 2 内“2”)内,以 10 K/min 的升温速率加热,释放出偏铝酸锂中的氚。含 2% H<sub>2</sub> 的 Ar 载气以 50 mL/min 的流速将 R 中释放的氚(主要是 HTO 和 HT)载带,经过乙二醇鼓泡器 3 和分子筛床 4,除去气流中的氚化水 (HTO),电离室 IC1(即图 2 内“5”)测量气流中的氚含量(读数为 S<sub>1</sub>),然后气流经过氧化床,HT 被氧化成 HTO,反应式为:

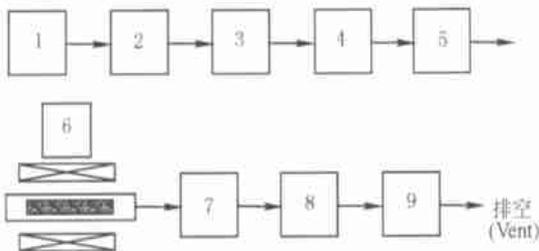
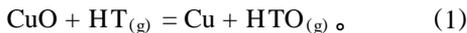


图 2 HT 氧化效率测量回路

Fig. 2 Measurement loop of HT oxidation efficiency

- 载气 (Carrier), 2 ——释放氚加热管 (Heat pipe of tritium ampule), 3, 7 ——乙二醇鼓泡器 (Glycol sparger), 4, 8 ——分子筛床 (Molecular formula), 5, 9 ——电离室 (Ionization chamber), 6 ——氧化床 (Oxidation bed)

气流中的 HTO 经乙二醇鼓泡器和分子筛床吸收后,电离室 IC2(即图 2 内“9”)测量气流中的氚含量。IC2 的读数 S<sub>2</sub> 反映了气流中未被氧化的 HT 含量。因此,氧化床的氧化效率 可由下式计算:

$$= \left(1 - \frac{S_2}{K \cdot S_1}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中, S<sub>1</sub> 和 S<sub>2</sub> 分别是 IC1 和 IC2 电离室测得的电流波形下的峰面积; K 是量程和灵敏度的校正因子,经测定为 49.6。

### 1.3 氚的回收

含氚分子筛中氚的再释放系数是氚废物处置工程设计中最重要的参数之一。本文选择不同规格的分 子筛,测定在存放过程中,含氚分子筛中氚的再释放系数,并考察氚的再释放与存放条件的关系。

1.3.1 含氚分子筛的处理 选择 3 种分子筛分别进行除水处理。即在 300 左右加热并通干燥气体(流量约 50 mL/min)90 min,密封冷却,称重后待用。

处理含氚分子筛的实验装置如图 3 所示。处理后的含氚分子筛样品的参数列入表 1。

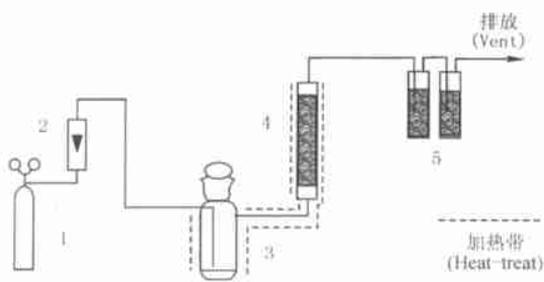


图 3 制备含氚分子筛的实验装置

Fig. 3 Device of preparing molecular sieves containing tritium

- 1 — 载气 (Carrier) , 2 — 流量计 (Flowmeter) ,
- 3 — 蒸发器 (Evaporator) , 4 — 分子筛管 (Molecular formula) ,
- 5 — 乙二醇鼓泡器 (Glycol sparger)

表 1 含氚分子筛样品的参数

Table 1 Parameters of molecular sieves containing tritium

分子筛型号 (Type)	$m_{sam}/g$	$A(HTO)_{add}/GBq$
4A ,Na-A	8.1	23.7
5A ,Ca-A	8.3	24.0
10X ,Ca-X	7.9	24.0

把经过除水处理后的分子筛样品装入分子筛管中,在蒸发器中加入浓度为 24.0 GBq/mL 的氚化水 1.0 mL,连好通气管线,用加热带将装氚化水的蒸发器和分子筛管及连接管线加热到 120 ~ 140 °C,用含 2 % H<sub>2</sub> 的 Ar 载气 (流量约 50 mL/min) 将氚

化水蒸汽载带流过分子筛管,载气流最后经二级乙二醇鼓泡器净化后排放。当观察到蒸发器中的氚化水蒸发完之后,在蒸发器中再加入约 0.2 mL 蒸馏水,蒸干后,取下分子筛管,封闭。制备完成后,将鼓泡器中的乙二醇取出,用液体闪烁计数器测量其中的氚含量。加到蒸发器中的氚量减去鼓泡器中测出的氚量,就得到分子筛样品中吸收的总氚量。

1.3.2 含氚分子筛中氚的释放系数的测量 在如图 4 所示的系统内进行测量。将装有制备好的含氚分子筛样品的敞口玻璃容器装进样品钟罩 (2) 中,该钟罩和通气的阀门均由不锈钢制成,以减少氚的吸附损失。将积累了一定时间的释放气体用载气吹洗出来,用乙二醇鼓泡器 (5) 捕集载气中的 HTO,然后载气流经氧化床 (8) 时,其中所含的 HT 成分被氧化成 HTO,再捕集在 (9) 中。载气最后经电离室 (11) 监测后排放。收集在 (5) 和 (9) 的乙二醇中的氚量分别代表载出的氚中的 HTO 成分和 HT 成分,可用液体闪烁计数器测量,这两种成分的总和即表示释放的氚总量。

为了确保测量结果的准确性,贮存中子管样品的空间应避免存在橡皮、油脂等含氢物质<sup>[3]</sup>。所以,钟罩 (2) 和阀门 (3) 均为全金属件,钟罩法兰采用无氧铜垫圈。

含氚分子筛中氚的再释放系数<sup>[5,6]</sup>定义为:单位质量含氚分子筛在单位时间里释放的氚量占分子筛中总氚量的份额。

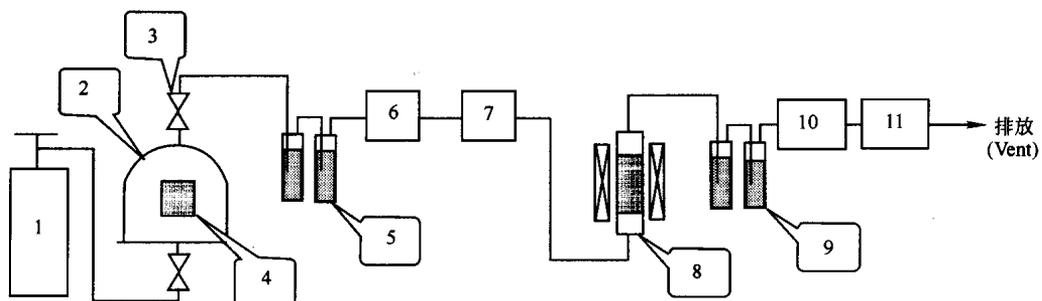


图 4 分子筛中氚释放量的测量系统

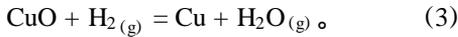
Fig. 4 Measurement system of tritium release from molecular sieves

- 1 — 载气 (Carrier) , 2 — 钟罩 (Bell canopy) , 3 — 金属阀门 (Metal valve) , 4 — 分子筛床样品 (Molecular formula sample) ,
- 5, 9 — 乙二醇鼓泡器 (Glycol sparger) , 6, 10 — 分子筛床 (Molecular formula bed) , 7 — 体积瓶 (Volume bottle) ,
- 8 — 氧化床 (Oxidation bed) , 11 — 电离室 (Ionization chamber)

## 2 结果和讨论

### 2.1 Hopcalite 氧化剂对 H<sub>2</sub> 的氧化效率

Hopcalite 氧化剂对 H<sub>2</sub> 的氧化效率测量结果示于图 5。从图 5 可以看出,在本实验条件下,在氧化床穿透之前, Hopcalite 氧化剂的氧化效率接近 100%。当氧化床的氧化效率大幅度下降时,取出物料,称重后物料损失 0.103 g,按反应:



计算表明, CuO 中的氧的消耗是很完全的。

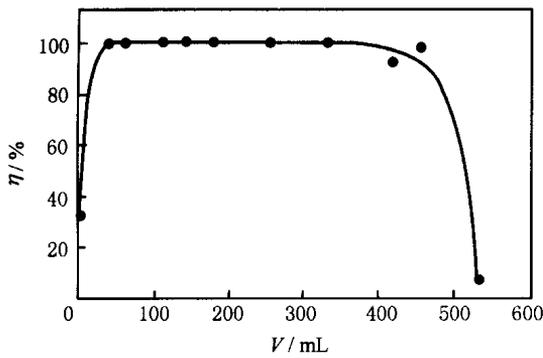


图 5 H<sub>2</sub> 的氧化效率随流气体积的变化  
Fig. 5 Change of H<sub>2</sub> oxidation efficiency with the change of gas volume

### 2.2 Hopcalite 氧化剂对 HT 的氧化效率

Hopcalite 氧化剂对 HT 的氧化效率测量结

果列入表 2。表 2 结果表明,在本实验条件下, Hopcalite 氧化床对 HT 的平均氧化效率为 (99.4 ± 0.4) %。

表 2 Hopcalite 氧化床对 HT 的氧化效率  
Table 2 Tritium oxidation efficiency of Hopcalite

No.	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	/ %
1	232.3	125.0	98.92
2	841.4	100.4	99.76
3	732.4	155.6	99.57

### 2.3 氚的回收

对单独存放一段时间后氚的释放量进行测量,结果列入表 3。从表 3 可以看出:

(1) 这 3 种分子筛在吸收氚水后的氚释放系数为 (1.9 ~ 5.5) × 10<sup>-6</sup> d<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup>。其中 4A 钠型分子筛的氚释放系数最小, 5A 钙型分子筛的氚释放系数最大。

(2) 这 3 种分子筛在吸收氚水后释放的氚的化学形式绝大部分是氚化水 (HTO), 氚气 (HT) 不超过 1.2 %。

(3) 含氚分子筛的贮存气氛对氚的再释放有影响。在纯氩气中的氚释放系数比在含 2 % 氢的氩气中的氚释放系数低。

表 3 分子筛的氚释放系数测量结果

Table 3 Result of tritium release coefficient of molecular sieves

	4A, Na-A				5A, Ca-A				10X, Ca-X			
	Ar + 2% H <sub>2</sub>		Ar		Ar + 2% H <sub>2</sub>		Ar		Ar + 2% H <sub>2</sub>		Ar	
	14 d	32 d	48 d	64.8 d	14.8 d	32.8 d	48.9 d	62.0 d	14.9 d	33.1 d	49.9 d	62.9 d
A (HTO) / MBq	7.51	9.49	5.73	5.05	14.5	19.6	11.6	13.4	10.1	12.1	6.69	6.98
A (HT) / kBq	51.2	87.8	69.5	57.1	96.8	123	107	94.8	50.8	60.9	48.7	53.2
A (HTO + HT) / MBq	7.56	9.58	5.80	5.11	14.6	19.8	11.7	13.5	10.2	12.1	6.74	7.03
10 <sup>6</sup> E / (d <sup>-1</sup> · g <sup>-1</sup> )	2.81	2.77	1.89	1.94	4.98	5.52	3.63	5.16	3.62	3.51	2.12	2.85

## 3 结论

Hopcalite 氧化剂在 400 对氢气的氧化效率接近 100%, 在 500 对 HT 的氧化效率大于 99%。3 种分子筛在吸收氚水后的氚释放系数为 (1.9 ~ 5.5) × 10<sup>-6</sup> d<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup>。其中 4A 钠型分子筛的氚释放系数最小, 5A 钙型分子筛的氚释放

系数最大; 3 种分子筛在吸收氚水后释放的氚的化学形式绝大部分是氚化水 (HTO), 氚气 (HT) 不超过 1.2 %。

### 参考文献:

[1] RHINHAMMER T B, LAMBERGER P H. Selected Techniques for the Control and Handling of Tritium

- [J]. Trans Amer Nucl Soc, 1975, (22): 740.
- [2] 杨本福,曹小华,万竟平,等. 能源材料、智能材料和梯度材料新进展[M]. 北京:冶金工业出版社,1998. 56~60.
- [3] MASA KATSU Saeki, TA KA KUNI Hirabayashi. Sorption Mechanisms of Tritium on the Surface of Bososilicate Glass [J]. Radiochiucica Acta, 1984, (35): 233~238.
- [4] CAO X H, SHEN W D, WAN J P. In-situ Tritium Release Experiment From Solid Breeder  $^{-}\text{LiAlO}_2$  in SWINPC[J]. Fusion Technol, 1995, (28): 550.
- [5] 龙兴贵,翟国良,蒋昌勇,等. 用四极质谱法测定金属氟化物中释放的 $^3\text{He}$ [J]. 原子能科学技术, 1996, 30(1): 55~61.
- [6] 龙兴贵,翟国良,蒋昌勇,等. 氟钛膜中 $^3\text{He}$ 释放的研究[J]. 核技术, 1996, 19(9): 542~547.

## INVESTIGATION ON CLEANUP OF GAS CONTAINING TRITIUM

LONG Xing-gui, YANG Ben-fu, CAO Xiao-hua,  
LUO Shun-zhong, PENG Shu-ming, CHENG Gui-jun

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,  
P. O. Box 919(220), Mianyang 621900, China

**Abstract:** Tritium in off-gas is oxidated to tritium water by catalyzer at high temperature in a dry carrier Argon gas with a little hydrogen, and is adsorbed by distilled water or suitable dryer. Oxidation rate of catalyzer for  $\text{H}_2$  and HT is near 100% at 400 and more than 99% at 500, respectively. Tritium release rate from three types molecular sieves which adsorbed tritium water is found to be about  $(1.9 \sim 5.5) \times 10^{-6} \text{ d}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ , the smallest one is for 4A-Na-type molecular sieve and the largest one is for 5A-Ca-type molecular sieve. The chemical state of released tritium from three types molecular sieves is mainly in the form of HTO, and content of HT is less than 1.2%. Storage atmosphere of tritide molecular sieves greatly affects the tritium release. Release rate of tritium in pure argon gas is less than that in argon gas with 2% hydrogen.

**Key words:** HT; oxidate; molecular sieve; HTO