

文章编号:0253-9950(2011)01-0053-04

含氚硅胶中氚回收率的测量

熊义富, 吴文清, 敬文勇

表面物理与化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621907

摘要:采用加热解吸结合催化氧化及吸附法对含氚硅胶中的氚回收率进行了精确量化。结果显示,含氚硅胶中的氚主要以化合态的形式存在,含氚硅胶中氚回收率随样品的加热解吸温度的升高而增加,在相同的解吸温度下,含氚硅胶中氚回收率随载气流速的增加而呈下降趋势,在解吸温度为 500 °C 及载气流速为 60 mL/min 下仍有 5% 以下的氚滞留在硅胶中,且该方法的不确定度为 0.55%。

关键词:氚;硅胶;滞留氚

中图分类号:TG139.7 **文献标志码:**A

Measurement of Tritium Recovery From Tritium-Containing Silica Gel

XIONG Yi-fu, WU Wen-qing, JING Wen-yong

National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, P. O. Box 718(35), Mianyang 621907, China

Abstract: The tritium recovery from tritium-containing silica gel samples was measured by thermal desorption of tritium from silica gel, followed by ethylene glycol absorption to dissolve the released tritium oxides, and by catalytic oxidation to convert any elemental tritium to tritium oxides. The results show that tritium oxides are the predominant chemical state for tritium in silica gel. The tritium recovery is increased as the thermal desorption temperature increases, but is decreased as the carrier gas flow increases for a given desorption temperature. As much as 5% of tritium is retained in the silica gel after thermal desorption at 500 °C and scavenged by H₂ at 60 mL/min. The uncertainty of this method is estimated to be 0.55%.

Key words: tritium; silica gel; tritium-containing

有效控制含氚化水(HTO)的气氛是产氚反应堆核燃料后处理工艺及聚变反应堆核燃料循环过程中关系到氚的有效利用、操作人员氚剂量安全的问题。例如在含氚靶处理工艺中,氚将不可避免地释放到手套箱并与 H₂O 交换生成高放射性危害的 HTO(HTO 的放射性危害比 HT 高

10⁴倍)。因此,寻求妥善处理工艺过程中释放到手套箱的 HTO 的方法,对减小工作人员的氚剂量、控制氚的环境释放有积极意义。近年来,国外相关研究已经取得较大进展^[1-8],这些技术已成为氚工厂(实验室)操作大量氚时,确保环境氚释放和工作人员氚剂量得到有效控制的重要保障。在

收稿日期:2009-09-30;修订日期:2010-07-13

基金项目:国防科学基础研究资助项目(A1520070076);中国工程物理研究院重大基金资助项目(2008A0301010)

作者简介:熊义富(1970—),男,四川达县人,硕士,高级工程师,主要从事氚的相关技术研究

这些工艺中,常用的方法是采用固体吸附剂硅胶进行手套箱中水分的吸附。用于氚操作小室吸附微量水分的硅胶吸附剂为多孔性物质,具有很大的比表面积(细孔硅胶:比表面积为 500 ~ 600 m²/g,含水率不大于 4%,孔隙率为 24%,空隙率为 43%;粗孔硅胶:含水率不大于 2%,孔隙率为 30%,空隙率为 50%)。

近年来西方核大国已把含氚部件的生产严格纳入衡算管理中,湿硅胶中滞留氚量的精确评估是含氚部件生产线中氚闭合衡算的主要环节,本实验拟采用加热解吸结合催化氧化及吸附方法对含氚硅胶中滞留氚进行精确量化,以对含氚靶件生产线氚衡算技术的建立提供参考。

1 实验部分

1.1 实验流程

含氚硅胶样品中氚的测量是将样品放置在一密闭反应器内,含氚硅胶样品中的氚以 2 种形态存在,一种实验中称为“化合态氚”,是指滞留在硅胶中的以化合态存在的氚即 HTO,这类氚不会复合成分子,它们只能直接溶解在蚀刻溶液中;另一种称为“单质态氚”^[9],是指被硅胶吸附的以元素态存在的氚,这类氚以多于 1 个原子的气团或分子形态存在。样品加热解吸后,由于气态氚(T₂、HT、DT 等)以气体状态存在,这部分氚的测定,采用高纯氢气作载气和搅拌气,将气体导入一装有氧化剂的反应柱,将蚀刻时的气态氚分子经高温氧化剂转化为氚化水,用串接的鼓泡器收集,完成单质态氚的测定;而以化合态存在的 HTO 直接用乙二醇进行收集。具体的实验过程如下:1) 在 200~400 °C 下加热抽空反应器,用高纯氢气循环吹洗,将硅胶吸附的元素态氚及化合态氚以气态的形式释放出来;2) 使吹洗气流经乙二醇床并将载带出的氚化水吸附在乙二醇床内;3) 元素态氚在吹

洗气的载带下流经催化氧化床将元素态氚氧化成化合态氚后用乙二醇床进行吸附;4) 解吸完毕后,取乙二醇样并用液体闪烁计数器分析其氚量;5) 交换后的硅胶取样浸泡于一定量的水中,用液体闪烁计数器测量水中的氚以评估热解吸后硅胶中滞留的剩余氚量。上述氚量的总和即为含氚硅胶的总氚量。含滞留氚的硅胶可装入塑料桶封装于废物桶内进行贮存或再用于小室除湿。实验流程示于图 1。

1.2 实验参数

加热解吸温度 200~500 °C,Ar 气流速 60~90 mL/min。

乙二醇床采用封焊密封结构,材质为 1Cr18Ni9Ti,单个乙二醇床内容积尺寸为 φ30 mm×150 mm,使用乙二醇作为吸收液,单级装液量为 50 mL,对 HTO 收集效率大于 95%。催化氧化床选用 500~600 °C 的 CuO+MnO₂ 作气态氚的氧化剂,流速控制为 60~80 mL/min,氧化效率可达 98.5%。

液体闪烁计数器为 2750TR/LL 型低本底液体闪烁分析仪,美国 PACKARD 公司。标准氚水活度浓度为 1.14×10⁹ Bq/L;经标定测算,仪器的计数效率为 26%~30%。

1.3 实验

实验中原始氚化水的活度浓度为 1.34×10⁹ Bq/L;氚化水的 pH=7.2~7.5。

硅胶的预处理:将一定量的硅胶置于干燥器中,完全去除其中的水分后备用。

准确称取 100 g 干燥硅胶置于一定浓度的氚化水中,待硅胶完全吸水饱和后,取出并置于反应器中并称取吸水后硅胶的质量,计算硅胶吸附氚化水的总量并得到含氚硅胶中的总氚量。实验中共进行了 4 次实验,其硅胶吸附的氚量列于表 1,表 1 中氚化水的浓度按 1.0 kg/L 进行计算。由表 1 可知,在常温下,干燥硅胶的饱和吸附水量在

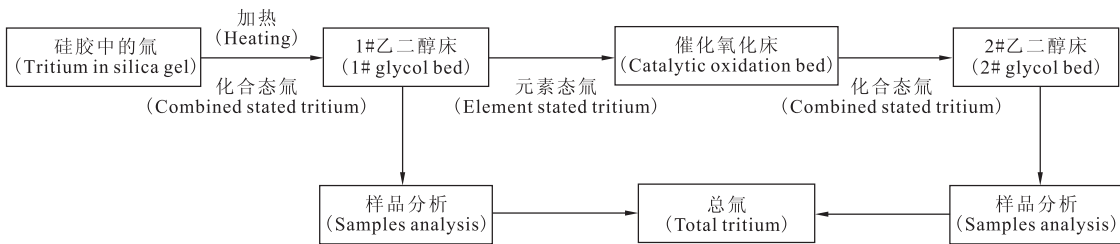


图 1 含氚硅胶中氚量的测定流程

Fig. 1 Flowchart for measurement of tritium in tritium-containing silica gel

32%~36%之间。饱和硅胶中含氚量为 1.25~1.41 MBq/g。

表 1 含氚硅胶中的氚量
Table 1 Tritium quantity in tritium-containing silica gel

No.	硅胶质量 (Mass of silica gel)/g	硅胶中含氚量 (Tritium quantity in silica gel)/(Bq·g ⁻¹)
1#	100.52	4.29×10 ⁵
2#	99.96	4.42×10 ⁵
3#	100.67	4.56×10 ⁵
4#	100.89	4.72×10 ⁵

2 结果与讨论

2.1 解吸温度与氚回收率的关系

图 2 给出了在载气流速为 60 mL/min 及不同解吸温度下,样品中氚回收率(R)实验结果。

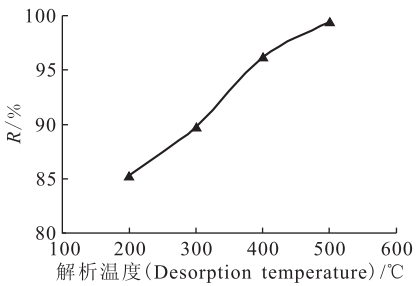


图 2 氚回收率与解吸温度的关系
Fig. 2 Recovery rate for tritium as a function of the desorption temperature

图 2 结果显示,随着解吸温度升高,样品中氚回收率呈逐渐上升的趋势,当样品解吸温度高于 500 °C 时,样品中的氚回收率大于 99%。

2.2 载气流速与氚回收率的关系

表 2 给出了在相同解吸温度 500 °C 下的实验结果。表 2 结果显示,含氚硅胶中氚的回收率大于 95%,同时,含氚硅胶中氚回收率随载气流速的增加而呈下降趋势。

表 2 500 °C 下硅胶中氚的测定结果
Table 2 Tritium content in silica gel samples determined at 500 °C

No.	载气流速 (Flow rate of carrier gas)/ (mL·min ⁻¹)	硅胶中氚的总比活度 (Total specific activity of tritium in silica gel)/(Bq·g ⁻¹)	残留氚的比活度 (Specific activity of residual tritium)/(Bq·g ⁻¹)	R / %
1#	60	4.24×10 ⁵	5.13×10 ³	98.8
	70	4.17×10 ⁵	1.21×10 ⁴	97.2
	80	4.13×10 ⁵	1.64×10 ⁴	96.2
	90	4.01×10 ⁵	2.02×10 ⁴	96.5
2#	60	4.31×10 ⁵	1.15×10 ⁴	97.5
	70	4.27×10 ⁵	1.50×10 ⁴	96.6
	80	4.25×10 ⁵	1.72×10 ⁴	96.2
	90	4.22×10 ⁵	2.03×10 ⁴	95.4
3#	60	4.46×10 ⁵	1.05×10 ⁴	97.8
	70	4.42×10 ⁵	1.37×10 ⁴	96.9
	80	4.40×10 ⁵	1.64×10 ⁴	96.5
	90	4.37×10 ⁵	1.92×10 ⁴	95.8
4#	60	4.61×10 ⁵	9.42×10 ³	97.9
	70	4.58×10 ⁵	1.32×10 ⁴	97.2
	80	4.56×10 ⁵	1.51×10 ⁴	96.8
	90	4.53×10 ⁵	1.84×10 ⁴	96.2

2.3 方法不确定度的计算

含氚硅胶中氚回收率的测定方法主要采用了热解吸—吸附—催化氧化—吸附—液闪分析法。其氚回收率测定的相对不确定度主要来源于：1) 取样；2) 酸碱滴定；3) 液闪分析。其中，在取样体积不大于 5 mL 的情况下的相对不确定度不大于 0.1%；酸碱滴定的相对不确定度不大于 0.2%；液体闪烁计数器测定氚化水的不确定度为 0.5%。不确定度按照误差传播公式计算如下：

$$U_t = \sqrt{0.001^2 + 0.002^2 + 0.005^2} \\ = 0.0055$$

即该法测定含氚硅胶中氚回收率的不确定度为 0.55%。

3 结 论

通过上述实验，得出以下结论：

(1) 含氚硅胶中氚回收率随样品的加热解吸温度的升高而增加，且样品解吸温度高于 500 °C 时，样品中仍有 2% 以下的氚滞留在硅胶中；

(2) 在相同的解吸温度下，含氚硅胶中氚回收率随载气流速的增加而呈下降趋势；

(3) 加热解吸结合催化氧化及吸附法可以对含氚硅胶中的滞留氚进行精确量化，在解吸温度为 500 °C 及载气流速为 60 mL/min 下可以获得 95% 以上的氚回收率，且该方法的不确定度为 0.55%。

本实验过程中，得到了陈长安博士的悉心指导；常元庆、蔚勇军等进行了大量的实验工作；苏温良、张学森等进行了大量的分析测试工作。在此一并表示感谢！

参考文献：

- [1] Willms R S, Konishi S, Okuno K, et al. Use of Magnesium Recovering Hydrogen Isotopes From Tritiated Water[J]. Fusion Technol, 1994, 26: 659-663.
- [2] Ichimura K, Matsuyama M, Watanabe K, et al. Recovery and Storage of Tritium by Zr-V-Fe Getter[J]. Fusion Technol, 1985, 12: 134-139.
- [3] Venkataramani N, Ghezzi F, Bonizzoni G. Zirconium Based Alloy Reactor Beds for Tritiated Water Handling[J]. Fusion Technol, 1995, 27: 62-66.
- [4] Tanaka S, Kiyose R, Ono F, et al. Removal of Tritiated Water Vapor by Adsorption on Sieves[J]. Fusion Technol, 1985, 8: 345-352.
- [5] Skinner C H, Kamperschroer J, Mueller D, et al. Measurements of Tritium Recycling and Isotope Exchange in TFTR[J]. J Nucl Mater, 1997, 241-243: 887-891.
- [6] Kyu-Min Songa, Soon Hwan Sohna, Yang Geun Chunga. The Development of Standard Operating Procedures for the SDS of the ITER Tritium Plant[J]. Fusion Eng Des, 2008, 83: 1 380-1 383.
- [7] Shanahan K L, Hölder J S. Tritium Aging Effects in a Pd_{0.94}Rh_{0.05}Co_{0.01} Foil[J]. J Alloys Compd, 2003, 348: 72-75.
- [8] Vasyanina T V, Alekseeva I A, Bondarenko S D. Heavy Water Purification From Tritium by CECE Process[J]. Fusion Eng Des, 2008, 83: 1 451-1 454.
- [9] 陈长安, 武 胜, 倪然夫. 氢同位素在不锈钢结构材料中的多维扩散计算[J]. 原子能科学技术, 2001, 35: 20-27.