

不锈钢和铜吸氚及其干法去污

谢 云, 石正坤, 吴 涛, 孙 宇

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: 为了对不锈钢和无氧铜吸氚后氚在其内部的分布情况及除氚去污方法进行研究, 对模拟吸氚及加热去污后的样品进行了酸蚀刻以考察氚在金属层中的分布情况; 单独加热或加热结合通入空气、 O_3 和紫外线 (UV) 进行去污, 考察不同去污方式的去污效果。结果表明: 金属在表层 $1\ \mu\text{m}$ 内吸附了大量的氚, 约占总量的 42%; 加热到 $500\ ^\circ\text{C}$ 及联合去污不锈钢的最佳去污因子达到 286, 铜为 150, 通入气体在中温条件下对金属去污最有效, 加热是金属去污最有效方式; 氚热解吸形态分析表明氚污染不锈钢有 4 种吸附态。

关键词: 氚; 去污; 紫外线; 臭氧; 加热

中图分类号: TL941.39 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2014)04-0253-04

doi: 10.7538/hhx.YX.2014.2013048

Tritium Adsorption and Decontamination of Stainless Steel and Copper by UV/ O_3 / Thermal Desorption

XIE Yun, SHI Zheng-kun, WU Tao, SUN Yu

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, 621900

Abstract: For studying the depth profiles of tritium of contaminated copper and 316L stainless steel after adsorbing tritium and the methods to decontaminate the metals, the specimens adsorbed tritium and then were etched by an acid mixture, decontaminated by exposed to air, UV or ozone while heating or only by heating. The results show that at a depth of $<1\ \mu\text{m}$, the total concentration of tritium is particularly high, the proportion is about 42%; based on the thermal desorption and being exposed to O_3 , the cleaning method has been observed to reduce the amount of absorbed tritium by a factor of 286 for the stainless steel, while it is 150 for copper. All tritium could be released thermally at temperatures $500\ ^\circ\text{C}$ or above, while the type of carrier gas had impact on the decontamination at moderate temperature. The results indicate that four adsorption states of tritium exist in the contaminated stainless steel.

Key words: tritium; decontamination; UV; ozone; heating

不锈钢和铜系统组件和工具暴露在氚环境下时, 其表面易被污染。氚具有非常高的迁移率, 易

被许多材料吸附, 在排气过程中引起长时间的空气污染。另外氚污染易从一个区域扩散到另一个

收稿日期: 2013-07-05; **修订日期:** 2013-10-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51178301); 中国工程物理研究院核物理与化学研究所创新基金资助项目 (2011CX04)

作者简介: 谢 云 (1981—), 女, 贵州毕节人, 硕士研究生, 助理研究员, 放射化学分析与研究专业

区域,氚还可以从一种化学形态转换为另一种形态,最普遍、最重要的转换就是氚气(HT)转换成毒性更强的氚化水(HTO)^[1-2]。因此对氚污染金属进行去污及去污效率研究有着实际价值,能够解决氚污染部件的再使用问题。在过去 20 年,随着聚变能源的发展,对氚污染不同材料和组件的去污技术研究取得了显著进展,主要包括湿法、干法去污。干法去污指不加入液体的去污方式,干法去污较湿法去污能较大程度减少二次废物的排放,是目前研究最多的氚去污方法^[3-4]。而国内这方面的相关研究报道很少。

1 实验

1.1 材料和仪器

自制电离室,探测限 2.17×10^2 Bq/m³;正比计数器,探测限 0.51 Bq/m³;NPF200W 臭氧发生器,产量可达 1.2 m³/h,山东绿邦光电设备有限公司;JE-1 表面氚测量仪,自制;流量计,浙江余姚工业自动化设备厂,最大流量为 6 m³/h;TR2550 液闪谱仪,美国 Packard 公司,用于 HTO 的测量,³H 最小探测效率 40%。

氚气,纯度为 99.9%,自制;氚污染片为厚 2 mm 的不锈钢(316L)和无氧铜片,自制;线状氧化铜(氧化亚铜和氧化铜的混合物),廊坊亚太龙兴化工有限公司,作为氚气转化用催化剂,该催化剂在 550 ℃下将解吸出来的氚气氧化成氚化水;5A 分子筛,上海沸石分子筛有限公司;硅胶捕集器,自制;硝酸、盐酸,市售分析纯。

1.2 样品吸氚

样品吸氚利用高压模拟充氚工艺进行,将样品置于玻璃真空系统中,于 630 ℃除气真空达 5.3×10^{-3} Pa,室温后,在样品室加入 9.5 kPa 氚气,再加热到 630 ℃保持 2 min,停止加热,在氚气

中保持 40 min,采用铀粉瓶吸收回收氚,取出样品,保存在抽真空的或有空气的玻璃容器中待用。

1.3 样品蚀刻

配制成质量分数为 2.4% HNO₃、3.2% HCl 的酸溶液,把吸氚后和加热处理后的样品分别放入配制的溶液中浸泡一定时间后取出,用去离子水冲洗,目测得到表面均匀的样品,采用液体闪烁计数器测量液体中氚活度浓度;每次酸蚀层的厚度由样品的体积和酸蚀的质量损失计算所得。

1.4 去污实验

采用紫外线汞灯(波长为 172 nm)对吸氚后的不锈钢、无氧铜金属材料进行照射和联合加热去污实验,考察温度对去污效率的影响;另外通入流速为 1.2 m³/h 的臭氧、空气及联合加热对金属材料进行去污。去污效率用去污因子(DF)表征:DF=污染物件最初的活度浓度/污染物件去污后的活度浓度^[5]。根据调研结果及氚污染金属去污要求,设计了一套除氚去污实验系统,其结构示于图 1。

2 结果与讨论

2.1 样品含氚量与深度关系

2.1.1 初始吸氚样品的氚含量及分布 铜和不锈钢样品模拟高压充氚吸氚后,对样品采用 1.3 节方法进行酸蚀刻,通过蚀刻得到总的氚吸附量及不同深度的分布情况,不锈钢约为 13.2 MBq/cm²,铜约为 5.96 MBq/cm²,吸氚样品不同深度含氚量示于图 2。由图 2 可见,不锈钢与铜相比吸附了更多的氚,两种金属在不大于 1 μm 表层内吸附了大量的氚,不锈钢和铜分别达 5.4、2.53 MBq/cm²,占总量的 40.9%和 42.5%。不锈钢和铜吸附量不同源于铜和不锈钢的结构和化学性质差异较大,因为氚在固体材料中的溶解度

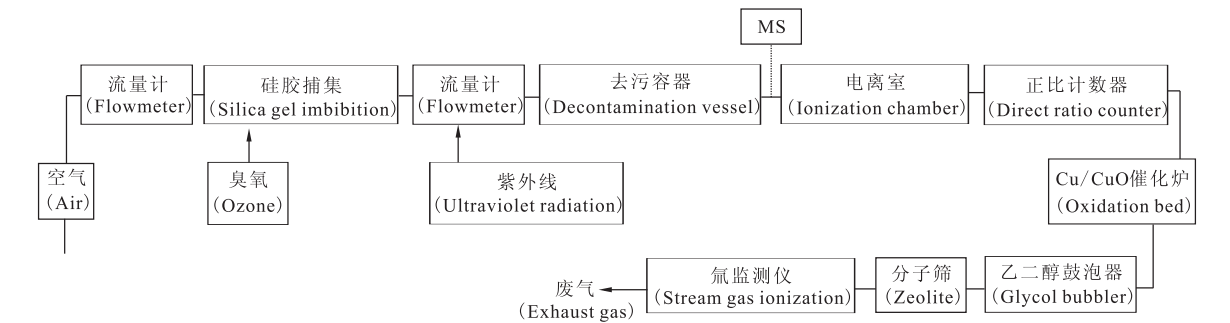


图 1 去污实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

主要取决于材料的组成和结构,Cu 金属材料晶体结构一般为面心立方,而 316L 不锈钢材料晶体结构为体心立方,氚在体心立方材料中吸附量较面心立方要高,体心立方体结构较之其他两种点阵结构具有更大的填隙空间。

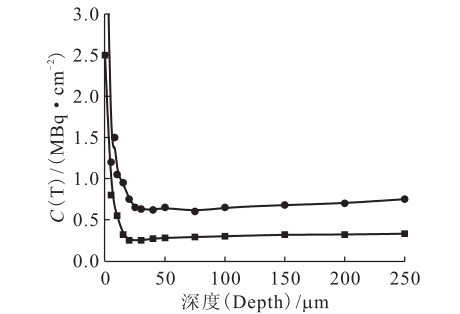


图 2 吸氚样品的酸蚀刻不同深度含氚量
Fig. 2 Etching and loading results of tritium in specimen after adsorption

2.1.2 去污样品中残留氚的量 将加热到 500 ℃解吸了氚的不锈钢和铜样品,采用 1.3 节样品蚀刻方法进行蚀刻,得到腐蚀均匀的样品。蚀刻结果示于图 3。在相同条件下,从图 3 可以看出铜残留氚的量要远远小于不锈钢,这是铜和不锈钢的结构和化学性质决定的。一般的无氧铜含氧质量分数为 2×10^{-4} ,具有良好的耐腐蚀性能;316L 不锈钢含有 C、Si、Mn、P、S、Ni、Cr、Mo 等杂质,杂质含量要高于无氧铜,组分也不相同,不锈钢较铜更易于氚渗透和溶解,其在加热和加压的情况下,尤其是在高温条件下,氢以原子状态浸入金属内。采用氚的液闪测量法测得残留氚量,可见经过加热后的样品其氚含量大大降低,铜和不锈钢表面氚的分布降低到 2 020 Bq/cm² 和 4 500 Bq/cm²。

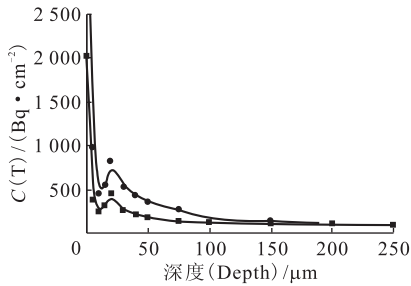


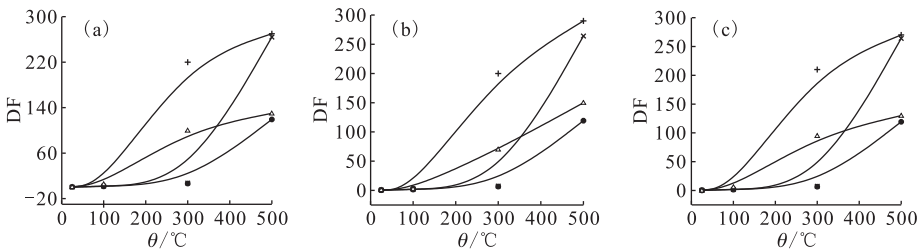
图 3 500 ℃蚀刻 15 min 时去污样品的酸蚀刻不同深度含氚量
Fig. 3 Tritium release from the perspective of a depth profile heated to 500 ℃ for 15 min

2.2 去污实验

把初始吸氚后的样品放入图 1 所示的去污容器中进行加热去污,在加热去污过程中分别通入 O₃、UV 和空气进行去污实验。具体实验如下:

- (1) 采用紫外线汞灯(波长为 172 nm)对金属材料进行照射并同时加热去污,另外单独加热去污,考察温度及温度与 UV 结合对去污的影响;
- (2) 通入流量为 1.2 m³/h 的臭氧并同时加热对金属材料进行去污,另外单独加热去污,考察温度及温度与 O₃ 结合对去污的影响;
- (3) 通入流量为 1.2 m³/h 的空气并同时加热对金属材料进行去污,另外单独加热去污,考察温度及温度与空气结合对去污的影响。

去污结果示于图 4。从图 4 可知,单独加热去污,去污温度达到 500 ℃时,氚污染不锈钢的去污因子达到 260,铜去污因子为 130;与加热结合通入空气、O₃ 和 UV 照射时去污因子相当;联合去污时不锈钢最佳去污因子为 286,铜为 150。在温度达到 300 ℃时,通入 O₃ 和空气氚污染不锈钢的去污因子达到 197 和 198,铜去污因子为 55 和



(a): ●—Cu, △—Cu+O₃, +—316L+O₃, ×—316L; (b): ●—Cu, △—Cu+UV, +—316L+UV, ×—316L;
(c): ●—Cu, △—Cu+空气(Air), +—316L+空气(Air), ×—316L

图 4 样品在加热和通入 O₃(a)、UV(b)和空气(c)后的去污因子
Fig. 4 Decontamination factor of specimen heating while exposed to O₃(a), UV(b) and air(c)

80;单独加热到 300 ℃时,不锈钢和铜的去污因子分别为 70 和 15。从图 4 可以看出:加热是氚污染金属的有效去污方式;在相同条件下,在去污系统中通入气体有利于污染部件的去污,但是在中等温度(300 ℃)条件下通入气体作用效果最佳,高温(500 ℃)和低温(100 ℃)下通入气体的作用不明显。这和 Torikai^[6]的结果一致。在氚污染部件去污过程中,材料表面温度上升是一个关键因素,加热则是氚去除的最有效方式之一。

2.3 去污金属氚吸附形态

对去污效果较好、且国内研究较多的不锈钢中氚吸附形态进行了分析,具体方法为对充氚的不锈钢样品表面进行酸蚀刻,采用液体闪烁计数器测量 HTO,气体正比计数器测量 HT,通过扩散方程的有限差分数值解法推断氚在不锈钢样品中的分布浓度及形态^[7]。通过氚在线连续检测仪器监测结果,对样品酸蚀刻及氚的氧化还原总 HTO 的测定结果进行数据分析,分析结果示于图 5。图 5 结果表明:在不锈钢中分别存在着 4 种氚的吸附态,分别为 HTO、弱吸附 HT、较强吸附 HT、强吸附 HT,其中 HTO 的峰比较宽,这说明 HTO 峰是由结合能比较分散的氚的释放形成的;另外还可以看出载气的成分对峰的出现位置有影响,通入 O₃ 时有 3 个 HT 解析峰,HTO 的解析峰较通入空气出现早且峰值高,可以看出载气的成分对峰的出现前后有

影响,与文献[8]的结果一致,这主要是由 O₃ 分解获得激发态的氧原子导致。

3 结 论

(1) 根据调研结果及退役氚废物的去污要求,设计了一套去污实验系统;

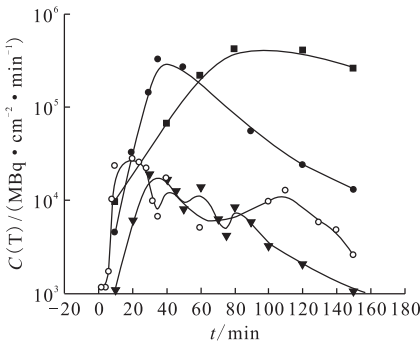
(2) 对铜和不锈钢样品吸氚,样品在不大于 1 μm 深度内吸附了大量的氚;

(3) 加热是最有效的去污方式,随着温度升高氚的去污效率增加;在 500 ℃时不锈钢去污因子达到 260,铜为 130;联合去污时不锈钢最佳去污因子为 286,铜为 150;

(4) 在去污系统中通入气体有利于污染部件的去污,但是在中等温度范围时通入气体作用效果最佳;加热通入 O₃ 和空气的不锈钢形态分析可得氚污染的不锈钢中氚存在 4 种吸附态,分别为 HTO、弱吸附 HT、较强吸附 HT、强吸附 HT。

参考文献:

- [1] Gentile C A, Parker J J, Guttadora G L, et al. Oxidative tritium decontamination system; DE-AC02-76CH03073[R]. Atilantic city, NJ: IEEE, 2002.
- [2] Oya Y, Shu W, O'hira S, et al. A study of tritium decontamination of deposits by UV irradiation[J]. Nucl Mater, 2001, 16: 469.
- [3] Konishi S, Nishi M F, Young K M. Tritium decontamination of TFTR carbon tiles employing ultra violet light[J]. Nucl Mater, 2001, 16: 482.
- [4] Torikai Y, Penzhorn R-D. Chronic release of tritium from SS316 at ambient temperature: correlation between depth profile and tritium liberation[J]. Fus Sci Technol, 2005, 48: 177-181.
- [5] Matsuyama M, Murai T, Watanabe K. Migration and release behavior of tritium in SS316 at ambient temperature[J]. Fus Sci Technol, 2002, 41: 505.
- [6] Torikai Y, Penzhorn R D, Matsuyama M, et al. Tritium uptake by SS316 and its decontamination[J]. Nucl Mater, 2004, 36: 1624-1628.
- [7] Hirabayashi T, Saeki M, Tachikawa E. A thermal desorption study of the surface interaction between tritium and type 316 stainless steel[J]. J Nucl Mater, 1984, 126: 38-43.
- [8] Torikai Y, Perevezentsev A N, Matsuyama M, et al. Comparative study of the tritium distribution in metals[J]. Fus Sci Technol, 2002, 41: 736-738.



●——通入空气解析产生的 HTO(Desorption of HTO while exposed to air), ○——通入空气解析产生的 HT(Desorption of HT while exposed to air), ■——通入 O₃ 解析产生的 HTO(Desorption of HTO while exposed to O₃), ▼——通入 O₃ 解析产生的 HT(Desorption of HT while exposed to O₃)

图 5 不锈钢样品中的氚解析谱

Fig. 5 Hot resolution spectra of tritium desorption of stainless steel sheet