

可移动式除氚器的现场应用试验

吴斌¹, 杨海兰¹, 温雪莲¹, 杨怀元¹, 张慧中², 褚衍齐²,
秦广成², 彭雄国², 付建军², 李涛²

(1. 中国辐射防护研究院, 山西太原 030006;
2. 兰州核燃料厂, 甘肃酒泉 732850)

摘要:在现场闭路循环工作模式下,采用中国辐射防护研究院研制的小型可移动式除氚器对微量($(0.5\sim 1)\times 10^{-6}$)气态氚进行脱氚试验。试验结果表明:催化床在450℃工作温度下,空气闭路循环流量为3.8 m³/h时,除氚器可在114 min内将1 m³密封不锈钢罐空气中的氚浓度由 4.62×10^6 Bq/L降至 4.62×10^3 Bq/L。同时,论证了除氚器在现场使用的适应性与安全性,并对其研制和现场性能试验中发现的技术问题进行了论述。

关键词:脱氚;净化;除氚器

中图分类号:TL752.3

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2006)04-0508-05

On-Site Test of Movable Tritium Removal Device

WU Bin¹, YANG Hai-lan¹, WEN Xue-lian¹, YANG Huai-yuan¹, ZHANG Hui-zhong²,
CHU Yan-qi², QIN Guang-cheng², PENG Xiong-guo², FU Jian-jun², LI Tao²

(1. China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China;
2. Lanzhou Nuclear Fuel Complex, P. O. Box 508-1, Jiuquan 732850, China)

Abstract: De-tritiation experiments of air with tritium gas in a glove box at closed-loop circulation mode were carried out by a compact tritium removal equipment(TRE) developed by China Institute for Radiation Protection. The TRE will decrease the concentration of tritium in air of glove box with 1 m³ from 4.62×10^6 Bq/L to lower than 4.62×10^3 Bq/L within 114 min at air flow rate of 3.8 m³/h and working temperature of 450℃ of catalytic bed. The applicability and safety of the TRE for use as tritium facilities is demonstrated also and some technical problems are discussed in this work.

Key words: de-tritium; cleaning; tritium removal equipment

氚($T_{1/2}=12.3$ a)是昂贵的核材料,氚的回收利用十分重要。目前,除氚器在国外已普遍使用,如美国蒙德实验室和圣地亚(利弗莫尔)氚实验室,早在上世纪70年代已研制使用了手

套箱和房间空气中氚的除去系统。日本针对手套箱空气净化处理的小型除氚器的应用也有许多报道。在这类除氚器中,多使用催化剂专利产品,或商品化的A-16648 Pt-Pd贵金属催化

剂^[1]。2002年,美国能源部办公室出版的创新报告《可移动式氚净化装置》论证了将固定式空气中氚捕集装置改造为可移动式设备并用于氚手套箱的去污退役的优越性^[1]。本工作在广泛调研国外小型除氚器资料的基础上,结合国内现有的技术条件,使用国产Pd-123型催化剂,设计与研制除氚器样机,并对除氚器除氚性能进行现场性能检验。

1 样机结构

含 T_2 气体先通过被加热到预定温度的除氚器催化氧化反应器,在反应器中, T_2 、HT气体被氧化成HTO,经冷却冷凝器降到室温后被后接的干燥剂床吸附除去。在低氚浓度场合,加入 H_2 可促进氧化燃烧反应的进行。另外,为提高吸附氚水的除去率,在干燥剂床的入口侧,可用水鼓泡器加湿。整个系统的氚除去因子,取决于催化氧化器的转换率与干燥剂床的水分除去率。

除氚器样机结构示于图1。除氚器由增压泵、缓冲器、催化反应器、冷却冷凝器、分子筛干燥剂吸附器及温控仪、在线氚监测仪、压力表、阀门等构成。整机宽80 cm、高150 cm、深60 cm,重约150 kg,主要部件与所有通气管线均用不锈钢制成。样机前面板上部为所有仪表、信号与工作状态显示;打开下部的两扇门可进行阀门调节。样机下部装有4个可

固定滑轮,便于移动和定位。泵的空载流量约为 $5\text{ m}^3/\text{h}$,主管路($\phi 12\text{ mm}$)内壁经电抛光表面处理,支路($\phi 8\text{ mm}$)用于冷凝水路和干燥床再生时气路的输入气体。在机壳的后半部安装有缓冲器(总体积 11 L , $\phi 120\text{ mm} \times 1\,000\text{ mm}$)、催化氧化反应器($\phi 150\text{ mm} \times 1\,000\text{ mm}$,内装 2 kg Pd-123型催化剂)、冷凝器($\phi 150\text{ mm} \times 1\,000\text{ mm}$,内部含有两路并立的螺旋形冷凝管和气液分离器)和干燥器($\phi 150\text{ mm} \times 1\,000\text{ mm}$,内装 5 kg 5A分子筛,底部为空气循环泵和电源控制箱)。所有气体输入、输出接口均设在仪器顶部,便于和处理气源连接。催化氧化温度为 $150\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$,干燥器再生温度为 $350\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 。系统操作压力为 $0\sim 0.25\text{ MPa}$ 。

2 性能测试

2.1 系统检漏与通氢冷试验

检漏试验压力为最大工作压力的1.5倍,检漏时间为24 h,每小时压降不超过1%(氢气管线不超过0.5%)。调试时,对系统加压到 0.4 MPa ,24 h后,观察有无压力变化。使用小型空压机压缩的空气为气源,配入不同量氢气以达到空气中氢浓度为 $0.1\%\sim 1\%$ 。采用HQ-2型微量氢分析仪——气相色谱仪测定设备的脱氚效果。调试过程中,用2台泵并联测定残氚量。试验结果列于表1。

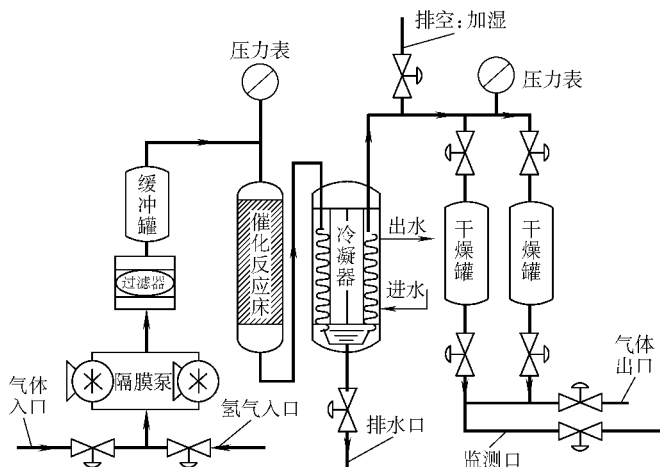


图1 除氚器样机构成及工作原理

Fig. 1 Scheme structure and working principle of tritium removal equipment

表 1 双泵系统对催化反应器的脱氢性能

Table 1 Dehydrogenation performance of catalytic reactor

空气流量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	反应压力/MPa	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	配入氢浓度	残氢量	净化因子 D
5.0	0.24	150~160	$(2.8\sim 2.9)\times 10^{-3}$	$(2\sim 3)\times 10^{-6}$	1 140
5.0	0.24~0.25	150~160	4.0×10^{-3}	$(2\sim 3)\times 10^{-6}$	1 600
5.0	0.24	150~160	5.0×10^{-3}	$(2\sim 3)\times 10^{-6}$	2 000
5.0	0.24	170~175	$(8.0\sim 9.0)\times 10^{-3}$	$(2\sim 3)\times 10^{-6}$	3 400
5.0	0.24~0.25	190~195	4.0×10^{-3}	$<1\times 10^{-6}$	$\geq 4\ 000$

2.2 除氚器性能测试和监测系统

除氚器性能测试和在线监测实验系统示于图 2。其中,模拟手套箱的 1 m^3 密封圆柱形贮气罐由 4 mm 厚不锈钢板焊成。TAM-I 型氚监测仪 1# 用小型隔膜泵以 10 L/min 流量与密封罐构成闭路循环,用以监测贮气罐内,即除氚器进口气体中的氚浓度,TAM-I 型氚监测仪 2# 用以监测除氚器出口,即返回贮气罐的气体中的氚浓度。整个性能测试和监测系统包括真空配气系统,经试验前检漏,该系统压力表保持 -0.020 MPa ,48 h 内未观测到压力变化。为对实验人员提供足够的安全防护,并对试验系统的任何泄露给出预警,在除氚器性能测试系统对面约 2 m 远处,配置了国产 TAM-II 型氚监测仪 3# 和 Bethold 公司的高灵敏度 LB-110 型氚监测仪 4#,进行每天 24 h 周围空气的连续监测。此外,在试验厂房内的各个代表性位置,布放 10 个 PTS-5 被动式 HTO 取样器,对整个试验周期内空气中的 HTO 浓度进行

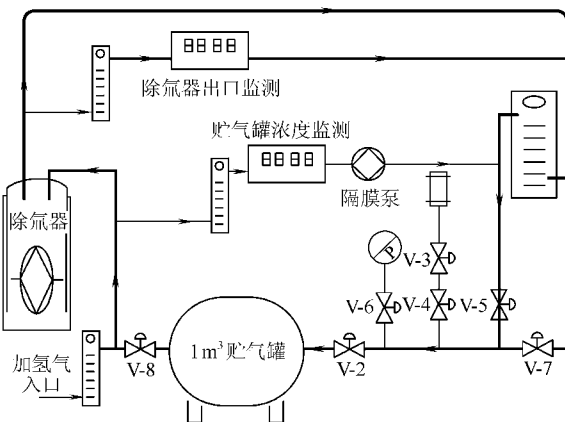


图 2 除氚器性能测试和在线监测系统示意图

Fig. 2 Scheme of performance test and on-line monitoring system for tritium removal equipment

取样监测。

贮气罐的配气系统由取样器、压力表、真空泵等阀门和管线构成。取样瓶内含有一定压力氚丰度为 0.2% 的气体。调节 1 m^3 贮气罐的压力使每次充入含 T_2 气体的体积约为 24 mL,其中, T_2 约 0.04 mL, H_2 0.09 mL,其余为 He。计算得到每次向 1 m^3 贮气罐充入氚气约为 $3.7\times 10^9\text{ Bq}$ 。

2.3 通气试验与结果

不同催化床温度下测得的除氚器除氚特性示于图 3。图中,曲线 1 所示为催化床温度设定在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下除氚器以 $2.4\text{ m}^3/\text{h}$ 流量与贮气罐闭路循环、不加 H_2 载气、不加湿气时贮气罐空气中的氚浓度变化。曲线 2 和 3 分别为催化床温度设定在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $3.6\text{ m}^3/\text{h}$ 流量和 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $3.8\text{ m}^3/\text{h}$ 流量闭路循环、不加湿气、仅在开始循环 1.5 h 后以 0.2 L/min 流量加 H_2 载气时贮气罐空气中氚浓度的变化曲线。从图 3 可见,在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 工作温度下,空气循环流量为 $3.8\text{ m}^3/\text{h}$ 时,除氚器可在 114 min 内将

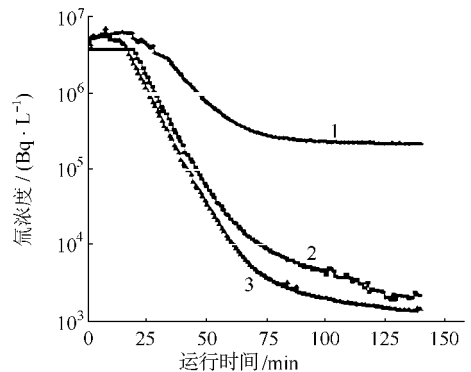


图 3 除氚器在不同催化床温度下的除氚特性

Fig. 3 De-tritium performance of tritium removal equipment at various catalyst bed temperatures

1 m³ 贮气罐内空气中的氚由 4.62×10^6 Bq/L 降低至 4.62×10^3 Bq/L 水平。假定在被处理气体一次通过的除氚效率为 100% 的极限条件下,当空气循环流量为 3.8 m³/h 时,将 1 m³ 贮气罐内空气中的氚浓度降至 1/1 000,理论计算给出所需时间为 109 min。

3 应用

3.1 除氚器的加氢、加湿与加氧

在除氚器性能测试中,每次充入含 T₂ 气体约 24 mL(氚气约 3.7×10^9 Bq)。已知环境大气中 H₂ 含量约为 0.5×10^{-6} ,因此,除氚器开始闭路循环时,贮气罐内 H₂ 同位素含量处在环境大气 0.63×10^{-6} 的水平。由图 3 可知:催化床工作在 180 °C 时,贮气罐内氚浓度下降至约 1/30 后,除氚器的除氚性能显著变差。此时,提高催化床温度显得非常必要。

为使催化床的氧化性能保持不变,在进入除氚器气体中,通常要加入氢气。在试验中,气体循环流量为 40~60 L/min, H₂ 载气加入速率为 0.2 L/min(约为气体流量的 0.3%~0.5%),此时,经催化床将氚完全氧化后气体的绝对湿度为 2×10^{-3} g/L。分子筛干燥剂脱水的残余量限值为 1×10^{-4} g/L^[1]。因此,为提高除氚器的脱氚能力,在干燥器前加湿通常是必要的,但加湿会缩短除氚器中干燥器的使用寿命。

在闭路循环处理空气中氚的模式下,除氚器通常需加氢载气以便将氚浓度降低若干个量级。但加氢的同时意味着氧的消耗。所以,需要时还需补充氧气。该除氚器使用国产氧气氛除氢的 Pd-123 型催化剂,试验中观察到,当空气中氧气含量低于环境空气中氧含量(21%)的水平时,催化剂的性能有变差趋势。因此,采用将电解水产生的 H₂ 和 O₂ 同时输入系统比用钢瓶气体单独加入 H₂ 载气更好。

3.2 干燥器中吸附氚的解析回收

在向 1 m³ 贮气罐注入高浓度氚气进行各种条件试验后,停泵,切断催化床电源,将除氚器置于干燥器解吸工作状态。按操作程序关闭相应阀门,将干燥器逐步升温,根据干燥器压力表指示,适时打开除氚器放水阀,将冷凝的氚水移入密封容器内。当干燥剂床温度稳定在 400 °C 时,仪器下部明显停止出水后,关闭水阀,打开放空阀,并用高压 N₂ 气以 1 L/min 流量逆向吹 5A 分子筛床 30 min。此时, N₂ 气通过除氚器顶部的放空气嘴和与之接通的外接硅胶干燥器被排放到系统的总排风管道内。通过 3 次通氚试验,对解析回收氚水程序进行了试验验证。其中,第 3 次通氚试验后解析氚水的有关数据列于表 2。由表 2 可见,所收集的解析氚水的总活度与试验开始时向 1 m³ 贮气罐内注入的氚气总量符合很好。实际上,解析氚水中包含着除氚器干燥吸附器内残留氚的贡献,从而使得解析氚水的总活度略高于试验氚气总活度。

3.3 除氚器在现场使用的适应性与安全性

该除氚器样机采用与国外同类设备相同的工艺流程,自身功能齐全,结构简单,是 1 台可移动式空气中氚污染治理设备。试验对 1 m³ 不锈钢贮气罐进行了 3 次 3.7×10^9 Bq 水平的氚气配置输入,进行闭路运行循环去除,并在完成试验后 3 次使除氚器的干燥器温度升高到 400 °C,将转化捕集的氚水解析出并收集之。在现场通氚试验的 8 d 里,除氚系统中的氚浓度高达 6×10^6 Bq/L,甚至有时候保持 10^5 Bq/L 水平长达 24 h 以上。这时,位于除氚器系统不足 2 m 距离的 TAM- II 型空气中氚监测仪和 Bethold 公司的高灵敏度 LB-110 型氚监测仪皆始终指示着 20~40 Bq/L 的室内环境空气本底水平,试验期间指示无变化。在除氚器和贮气罐及连接管线四周布放的 10 个 PTS-5 被动

表 2 除氚器捕集氚的解析与回收

Table 2 Extaction and collection of tritium captured by tritium removal equipment

试验氚气总活度/Bq	解析水量/g	解析氚水放射性浓度/(Bq · mL ⁻¹)	稀释倍数	解析氚水总活度/Bq
4.62×10^9	145.9	3.24×10^7	2 000	4.74×10^9

式 HTO 取样器进行的累积取样表明, 试验系统安装调试期间和系统通氚运行试验期间, 空气中的氚化水蒸气 HTO 浓度始终保持在本底水平, 未观测到有明显变化。6 名参试人员的尿氚监测表明, 8 d 内完成 3 次除氚试验, 连续工作所接受的最大个人剂量 $< 4 \mu\text{Sv}$ 。

使用除氚器捕集手套箱中或其它容器中的事故性释放氚, 最后产物是 HTO。由于氚化水蒸气 HTO 的毒性是 HT 的 2.5×10^4 倍, 因此, 使用除氚器将 HT 转化为 HTO, 特别是对干燥器解析高浓度氚水的处理将引入新的辐射防护方面的问题。本次试验的实践表明, 产生的 HTO 被吸附在干燥器的 5A 分子筛内, 且解析是在密封的管道内进行, 只要严格执行除氚器操作程序, 除氚器的运行对工作人员是安全的。这里有必要指出: 催化氧化-干燥器捕集是从上世纪 70 年代至今国外先进氚设施用于事故性释放氚紧急包容的成熟技术, 2002 年美国能源部办公室出版的报告^[2]亦论证了将固定式空气中氚捕集装置改造为可移动式设备并用于氚手套箱的去污退役的优越性。因此, 除氚器的安全性应是可靠的。

4 结论

1) 中国辐射防护研究院研制的工业用 HTO-HT 除去装置(除氚器)样机采用催化氧化-干燥器模式, 使用国产 Pd-123 型催化剂。当被处理空气加氢载气量 $\geq 2 \times 10^{-3}$ 时, 催化床在 $180 \sim 195 \text{ }^\circ\text{C}$ 工作温度范围内, 氢的去除因子 $> 10^3$; 当被处理空气中的氢同位素含量处于 $\leq 1 \times 10^{-6}$ 水平时, 催化床在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 工作温度下、空气闭路循环流量为 $3.8 \text{ m}^3/\text{h}$ 条件下, 除

氚器将 1 m^3 密封不锈钢贮气罐内空气中的氚浓度在 114 min 内由 $4.62 \times 10^6 \text{ Bq/L}$ 降低至 $4.62 \times 10^3 \text{ Bq/L}$ 水平, 去污因子达到 10^3 ; 若将罐内空气中的氚浓度进一步降低, 需依具体情况加入 0.2 L/min H_2 载气并补充适量 O_2 。

2) 该除氚器样机结构功能齐全, 使用方便, 对氚设施手套箱或工作间空气中氚的捕集回收提供了有用工具, 使手套箱空气中的氚实现完整的二次包容成为可能。该除氚器对于氚污染手套箱的去污退役也具有重要的使用价值。

3) 干燥剂床的高温再生和解析氚水的收集系统应进一步改进, 以将死体积减至最小。将手动阀改为电磁阀, 以方便与氚手套箱的配接, 为实现自动控制创造条件。

4) 国外同类设备大多使用美国英戈哈特公司的专利产品 A-16648 Pt-Pd 贵金属催化剂。从国产 Pd-123 型催化剂在对微量氚氧化时工作温度的提高和对背景氧含量的要求可看出, 研制专门用于氚净化的催化剂是必要的。

5) 除氚器的实际气体处理能力主要受所用空气循环泵的制约, 在目前国内的技术条件下, 具体指标按美国能源部 2002 年推出的移动式氚净化装置^[2](气体处理流量 $40 \sim 60 \text{ L/min}$, 即 $2.4 \sim 3.8 \text{ m}^3/\text{h}$) 设计是一种可行的选择。

参考文献:

- [1] 杨怀元. 氚的安全与防护[M]. 北京: 原子能出版社, 1997.
- [2] US Department of Energy Office of Environmental Management, Office of Science and Technology. Portable tritium cleanup cart; DOE/EN-1089 [R]. US: US Department of Energy Office of Environmental Management, 2002.