

核电站氚监测新技术及发展趋势

夏体锐^{1, 2}

(1. 中核高温堆控股有限公司, 北京 100081; 2. 中核燕龙科技有限公司, 北京 100081)

摘要: 氚是核电站液体废物中主要放射性成分之一, 主要运用于热核反应, 原子量为普通氢的三倍, 可见其危害性之大。对核电站环境中氚的监测是确保氚设施按照设计参数安全运行和确保运行人员辐射防护安全的重要保障。本文正是以氚的监测为着力点, 对该项专业且抽象监测技术进行较深层次的通俗化解读。如传统氚监测技术采用电离室、正比计数管, 其检测限分别仅为 10^{-2} Bq/cm³ 和 10^{-3} Bq/cm³, 且易受高能核素干扰, 如 ⁴¹Ar 和 ²²²Rn 的辐射能量远大于氚衰变能量 (平均 5.7 keV), 导致环境中低浓度氚监测存在很大困难, 有必要发展检测限低于 3.7×10^{-3} Bq/cm³ 的新型氚监测技术等内容。使普通人对“氚”这种化学元素有了基本认识, 科普化意义十分重大, 是一份难得的科普资料。

关键词: 核电站; 氚源; 在线氚监测; 高温质子导体陶瓷技术; 氚净化回收

中图分类号: TM623.8

文献标识码: A

DOI: 10.12230/j.issn.2095-6657.2022.05.030

从 20 世纪 90 年代始, 国家启动建设了一批大型核电站, 如耳熟能详的秦山核电站、大亚湾核电站等。在确保安全的基础上高效发展核电, 是当前我国能源建设和核工业发展的一项重要政策。确保核电站的公众辐射剂量接受程度以及辐射安全管理, 必须对氚排放进行监测。传统的氚监测采用电离室、正比计数管, 但其检测限较高且易受其他高能核素干扰。新型的高温陶瓷电解质技术可实现氚 (氢同位素) 气的净化回收、氚 [化] 水汽的电解及碳氢化合物的裂解回收, 回收效率大于 98%, 可长期连续工作, 不产生大量废物, 与此同时, 实现对低比活度含氚废气进行在线监测, 以满足氚排放的辐射防护监测要求。该技术还可应用于液态金属和气态中的氢同位素检测, 有望成为传统氚净化回收、监测手段的潜在候选技术。

1 在线氚监测技术研究现状

1.1 核电站中氚的来源

氚已经成为核电站环境影响评价中受到重点关注的核素之一, 尤其是发展内陆核电站安全评审中的关键源项之一。以压水堆为例, 氚主要来自冷却剂中硼酸和可燃毒物棒中 ¹⁰B 的中子捕获反应, 前者产生的氚占压水堆中总氚量的 90%, 剩下 10% 来自三分裂变反应、¹⁰B 以及 ⁶Li 的中子捕获反应。以高温气冷堆为例, 其氚源分布如图 1 所示^[1], 核燃料球 (如 ²³⁵U、²³⁸U、²³⁹Pu、²⁴¹Pu) 与热中子反应得三裂变反应 ²³⁵U (n, f) ³H、某些轻元素的热中子俘获反应 ⁶Li (n, α) ³H、⁷Li (n, α)

³H、³He (n, p) ³H、¹⁰B (n, 2α) ³H、¹⁰B (n, α) ⁷Li 会产生氚。其中燃料球中的 ²³⁵U 的丰度高达 9%, 是所有热堆中最高的。⁶Li 和 ⁷Li 是堆芯石墨 (如燃料基体、燃料块、反射层) 中的杂质; ³He 是反应堆冷却剂 He 的杂质; ¹⁰B 是存在于控制棒、可燃毒物棒以及堆芯石墨中。

氚的化学性质与氢一致, 极其活泼, 在高温时能够快速渗透进入材料尤其是金属中, 从而在一些工况下导致氚脆影响反应堆运行安全, 同时对附属的下游系统 (如制氢工厂等) 造成氚放射性污染。在高温堆燃料球中通过三分裂产生的氚, 会通过从燃料球、燃料基体和堆芯石墨渗透而能够进入到一回路冷却剂中, 来自 ¹⁰B、⁶Li 和 ⁷Li 的氚也会迁移进入一回路冷却剂中, 氚的运输路径如图 2 所示^[2]。由于 T₂ (³H-³H) 与 H₂ 发生同位素交换反应, 反应堆冷却剂中的氚主要以 HT (即 ³H-¹H) 化学形式存在。一回路中, 绝大部分氚被该回路上的净化系统去除掉, 一些氚会从压力容器和热气管道的渗透以及通过 He 冷却剂泄漏而逃离进入到环境中, 剩下的氚会通过热气导管和预冷却器的传热管道渗透进入二回路冷却剂和冷却水中。二回路中, 绝大部分氚被净化系统去除或者逃离, 机理与一回路中的一致, 而剩余的氚则通过热交换表面进入第三回路中。进入三回路中的氚 HT 会与高温电解 (HTE) 过程的产物 HTO 发生同位素交换反应生成氚 [化] 水 (HTO), 气态 HTO 和 HT 伴随 THE 过程的产物 H₂ 和 O₂ 流出, 一部分液态 HTO 从制氢电站工厂的排水中排出, 剩余的液态 HTO 通过循环水循环进入

Tritium Source	% total	Release Potential
Ternary Fission	62	Time at temperature
From ³ He	18	Produced in He coolant
From ⁶ Li		Partly retained in graphite; Release during H ₂ O ingress
• Core Graphite	2	
• Core Matrix	10	
• Reflector (replaceable)	<1	
• Reflector (permanent)	<1	
From ¹⁰ B		Apparently retained at Source
• Control Rod	7	
• Burnable Poisson	1	
• Reflector	<1	

图 1 高温气冷堆的氚源项分析表

制氢工厂中并且在 THE 过程中积累。此外, SI 过程中的 H₂O、H₂SO₄、HI 也会与氚产生 HTO、HTSO₄、TI, 可能导致设施维护困难并将辐射暴露于工作人员^[3]。

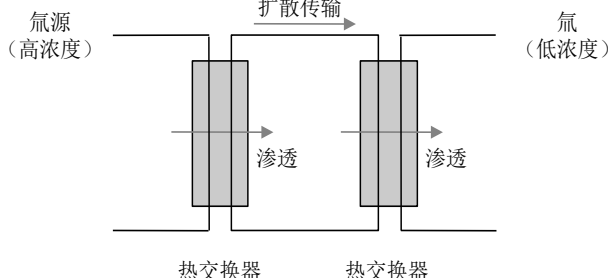


图2 高温堆氦气回路中的扩散、渗透以及释放路径示意图

1.2 氚排放限值管理

氚是氢的一种放射性核素, 分子质量为 3.016 amu, 半衰期 $t_{1/2}$ 为 12.33 年, 1g 氚约为 9 600 Ci。氚具有弱 β 发射 (0 ~ 18.6 keV) 并衰变成 ³He, 暴露于生物体的主要路径是摄取或吸附氚 [化] 水, 从而导致潜在的安全危害, 因此各国都严格控制氚向环境排放。

美国核管会 (NRC) 的氚排放管理限值是空气中 3.7×10^3 Bq/cm³、水中 37 Bq/m³。日本对排放氚 [化] 水汽、氢同位素的含氚浓度限值分别为 5×10^{-3} Bq/cm³、70 Bq/cm³。德国对任何非核产品的氚限值为 0.5 Bq/g (13.5 pCi/g)。欧盟对饮用水的氚限值为 100 pCi/L。中国国标对核电厂氚的年排放总量和排放浓度也作出了明确限值, 《核电厂放射性液态流出物排放技术要求》(GB14587-2011) 规定: 对于滨河、滨湖或滨水库厂址, 总排放口下游 1 km 处受纳水体中 ³H 浓度不得超过 100 Bq/L。《核动力厂环境辐射防护规定》(GB6249-2011) (重水堆, 3000 MWT) 规定 ³H 年排放量 4.5×10^{14} Bq。

1.3 传统氚监测技术

目前应用于氚检测或监测的主要仪器包括电离室、正比计数管和液体闪烁计数器^[4], 其中流气型电离室和正比计数管用于核设施厂房、烟囱和工艺监测过程的连续氚监测, 商用电离室和正比计数管的检测界限分别为 10^{-2} Bq/cm³ 和 10^{-3} Bq/cm³^[5]。充气型探测器和闪烁体探测器应用于氚操作设施中氚的监测, 但是由于氚的 β 射线最大能量为 18 keV, 平均能量为 5.7 keV, 其 β 粒子在空气中的射程仅为 5 mm, 而其他核素 (如 ⁴¹Ar 和 ²²²Rn) 产生的高能辐射将大于氚的衰变能量, 因此, 导致环境中低浓度氚的检测或监测存在很大困难^[6]。

国外如德国 BERTHOLD 公司、美国 AMETEK 公司、法国 Canberra 公司等相继开展氚监测仪的研制, 其产品在全球市场都占据了一定份额。目前国外生产的空气中氚监测仪, 一般都实现了低本底、宽量程自动切换、数据自动记录、储存、由计算机控制。如德国 BERTHOLD 公司研发的 LB100 氚监测仪, 脉冲形状甄别技术对干扰核素的 β 或 γ 射线本底进行抑制, 利用 α 能量甄别技术 (ARED) 和 α - β 符合方法 (ABPD) 对天然氦-钍子体、¹⁴C 以及惰性气体造成的本底进行扣除, 灵敏度非常高, 探测下限可到达 0.5 Bq/L, 最高可测量浓度为 2×10^4 Bq/L。该仪器可对室内空气或生产尾气中的氚浓度进行监测, 同时根据不同测量场所和测量环境, 可对两个测量道进行优化设置, 以达到最佳灵敏度或使干扰本底尽可能减小。

针对传统的氚监测技术在氚比活度检测限、受高能核素 (如 ⁴¹Ar 和 ²²²Rn) 干扰等方面的缺点, 国外发展了多种电离室联合半透聚合物半透膜 (二甲基硅酮、Nafion、聚酰亚胺等) 氚监测仪, 其利用的原理是半透聚合物膜能优先将 HTO 扩散进入载气以减小其他不能透过的核素对氚检测的影响, 然后采用电离室 I.C. 检测 HTO (I.C. 检测限 3×10^{-2} Bq/cm³), 半透膜氚检测器检测灵敏度较未使用半透膜时提高了一个量级, 并已经成功应用于自然辐射、HTO 和 HT 测量以及氚浓集工艺, 绝大部分检测器的氚浓度检测限达到 10^{-3} Bq/cm³, 但聚合物膜在辐射条件下发生老化。

1.4 新型氚监测技术

为进一步提高氚监测器的灵敏度 (5×10^{-4} Bq/cm³) 进行低比活度含氚废气的在线监测, 日本聚变研究所与名古屋大学共同研发的质子导体陶瓷膜分离器联合正比计数管的新型氚监测技术得以发展, 其可能通过纯化浓集氢同位素 (包括氚) 和移除检测阶段混合的氢气, 从而将现有的氚浓度检测限降低至少一个量级。新型氚监测技术的流程概念设计如图 3 所示, 钙钛矿型高温质子导体陶瓷 (如 CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3- α} 、SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3- α}) 作为膜分离器, 在一定的温度和电场作用下, 氢 (同位素) 气或水汽在特定的阳极金属膜的催化作用下分解为质子, 在电场作用下扩散通过陶瓷电解质, 在特定的阴极金属膜的催化作用下, 还原生成氢 (同位素) 气并从阴极膜表面脱附, 实现高纯氢 (同位素) 气的提取纯化, 在循环载气中富集并由正比计数管在特定时间内检测富集氚的浓度。

尽管高温质子导体陶瓷不能区分 HTO 和 HT, 然而正比计数管联合质子导体陶瓷膜分离器的新型氚监测技术的优点如下: (1) 检测限低至 5×10^{-4} Bq/cm³; (2) 减少了其他放射性核素的干扰, 如避免液闪 SLC 的有机溶剂影响; (3) 对比聚合物膜,

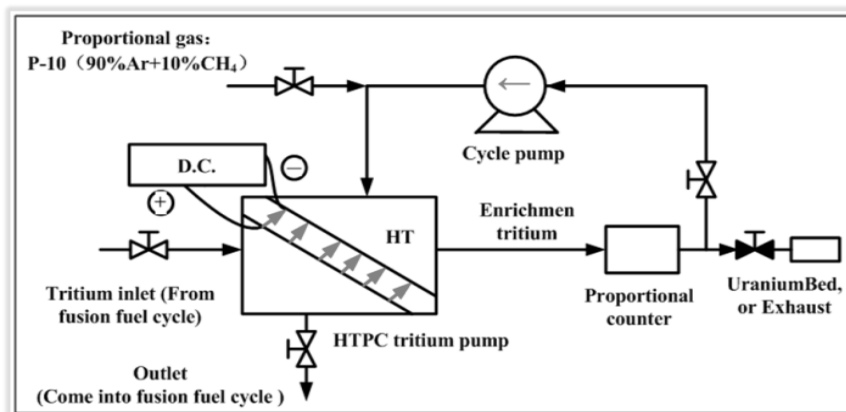


图3 正比计数管联合质子导体陶瓷膜分离器的新型氚监测系统概念图

表1 几种氚监测技术的检测限对比

	分析方法				
	闪烁体探测器	电离室	正比计数管	电离室联合半透聚合物膜	正比计数管联合质子导体陶瓷
检测限 (Bq/cm ³)	2 × 10 ⁻²	3 × 10 ⁻²	1.2 × 10 ⁻³	10 ⁻³	≤5 × 10 ⁻⁴

表2 正比计数管性能参数对比

德国LB110型正比计数管			日本脉冲型高灵敏度正比计数管
测量时间	甲烷 (1: 3) 计数气体/ (kBq/m ³)	P-10 (1: 4) 计数气体/ (kBq/m ³)	
30s	4.0	5.4	
1min	2.8	3.8	
10min	0.9 (即9 × 10 ⁻⁴ Bq/cm ³)	1.2 (即1.2 × 10 ⁻³ Bq/cm ³)	5min, 4.3 × 10 ⁻⁴ Bq/cm ³
1h	0.4	0.5	
24h	0.07	0.10	

质子导体陶瓷抗辐射;(4)能进行氚的浓集、净化与回收;(5)易于运行、处理气态形式的氚,能够实现连续测量。

几种氚监测技术的检测限对比如表1所示。

2 新型在线氚监测技术发展趋势

2.1 高温质子导体陶瓷研发

高温质子导体陶瓷应用于氚监测技术的主要制约因素包括高温质子导体陶瓷电解质材料的晶界电阻、化学稳定性、机械强度和耐久性,以及电极对氢同位素的传输阻力。因此,发展趋势是从材料设计、粉体制备工艺、大尺寸陶瓷管制备工艺、电极制备工艺、质子导电特性及性能表征等方面重点解决三个技术问题:(1)开发具有高质子导电率的新型中低温(600℃~800℃)质子导体陶瓷ACe_{1-y}Zr_xM_yO_{3-α}(化学式中A为碱土二价金属元素Ca、Ba或Sr,M为三价金属元素Y、Yb或In,0≤x≤1)。(2)改善电极性能以降低质量传输阻力,增加三相界面(TPB)即增加电极反应位置数量。(3)改善高温质子导体陶瓷管的结构,采用非常薄的质子导体陶瓷电解质或增大有效工作电极的表面积,研发大尺寸陶瓷管。

2.2 大体积正比计数管研发

研制大体积正比计数管将其检测灵敏度提高至10⁻³Bq/cm³。目前采用正比计数管作为该高灵敏度检测系统的辐射探测器。正比计数管体积小,探测效率高,对某些形式的氚(如HT)有较高的灵敏度。目前日本已经研发了脉冲型正比计数器,将常规正比计数管的检测限降低一个量级至5min内达到4.3×10⁻⁴Bq/cm³,传统的商业电离室与新型脉冲正比计数管的性能对比如表2所示。国内在大容积、低本底效应的正比计数管研发还存在一定的困难。

2.3 高温质子导体陶瓷与正比计数管闭合回路设计优化

在该新型氚监测系统中,高温质子导体陶瓷被安装在正比计数管前端,通过氢泵纯化富集一定时间后由正比计数管测量氚的比活度,其可能通过纯化浓集氢同位素(包括氚)和移除检测阶段混合的氢气,从而将现有的氚浓度检测限降低至少一个量级。研究趋势是检查该回路系统的结构设计,减小闭合回路体积以增大纯化速率。

3 结论

综上所述,氚监测技术是在对比原核电站氚监测技术优势与劣势的基础上,提出的一种新型的基于高温质子陶瓷电解质的在线氚监测技术。该新型技术研发联合正比计数管 and 高温质

子导体陶瓷电解质作为氚监测器,目标是10min内富集氚的浓度大于10⁻³Bq/cm³,最终实现检测限低至5×10⁻⁴Bq/cm³。今后,该技术的趋势是改善结构设计以减小闭合回路体积、改善电解质和电极材料性能以及研发大体积的正比技术管,以提高氚浓集效率和缩短浓集时间,实现氚的快速检测目的。

参考文献:

- [1] Steven R. Sherman, Thad M. Adams. Tritium Barrier Materials and Separation Systems for the NGNP[R]. Savannah River, Savannah River National Laboratory, WSRC-STI-2008-00358, Rev. 0, 2008: 1-68.
- [2] Eung S. Kim, Chang H. Oh, Mike Patterson. Study on the tritium behaviors in the VHTR system. Part 2: Analyses on the tritium behaviors in the VHTR/HTSE system[J]. Nuclear Engineering and Design, 2010, 240(1): 1768-1778.
- [3] J.K. Wright, L.J. Carroll, C. Cabet, et al. Characterization of elevated temperature properties of heat exchanger and steam generator alloys[J]. Nuclear Engineering and Design, 2012, 251(1): 252-260.
- [4] K. Yamanishi, Y. Sakuma, T. Nakamura, "Radiation measurement and monitoring technology for fusion experimental facilities," J. Plasma Fusion Res.74[7], 716 (1998), [in Japanese].
- [5] Masahiro TANAKA, Koji KATAHIRA, Yamato ASAKURA, Hydrogen Extraction Characteristics of Proton-conducting Ceramics under a Wet Air Atmosphere for a Tritium Stack Monitor, Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, Vol. 41, No. 10, p. 1013-1017 (October 2004).
- [6] M. Tanaka, T. Sugiyama, T. Ohshima, I. Yamamoto, Extraction of hydrogen and tritium using high-temperature proton conductor for tritium monitoring, Fusion Sci. Technol.60, (2011) 1391-1394.

作者简介:夏体锐(1985-),男,云南宣威人,高级工程师,工学博士,现从事特种核材料、高温堆特种燃料组件设计、小型模块化堆芯物理计算和热工水力分析、超高温气冷堆核能制氢及其氢同位素工艺、“燕龙”低温供热堆技术等方面研究,中核集团“菁英人才”获得者。

基金项目:中国核工业集团有限公司青年英才菁英项目“高温堆氦气回路新型除氚技术研究”(CNNC2019YTEP-50)。