

# Application of Zr Based Alloy on Detritiation of Tritium Including Inert Atmosphere

Jiang-feng Song, Yan Xue, Cong-xian Liu, Zhi-yong Huang

China Academy of Engineering Physics, P.O.Box 919-71, Mianyang 621900, Sichuan, P.R.China

E-mail: IterChina@163.com

**Abstract:** Simulation experiments of the detritiation of tritium including inert atmosphere and impurity including inert atmosphere were carried out for  $Zr_2Fe$  and  $ZrMnFe$ . The experiment results show that  $Zr_2Fe$  and NaOH pretreated  $Zr_2Fe$  can trapping over 99% of the  $D_2$  from inert atmosphere;  $ZrMnFe+Zr_2Fe$  can trapping the  $D_2$  in impurity including inert atmosphere to the degree of detect-free by gas chromatograph. The experiments indict that  $ZrMnFe+Zr_2Fe$  compound alloy bed could apply in the tritium trapping of low impurity inert atmosphere.

**Keywords:**  $Zr_2Fe$ ,  $ZrMnFe$ , Tritium trapping

## Zr 基合金在惰性气氛除氚中的应用研究

宋江锋, 薛炎, 刘从贤, 黄志勇

(中国工程物理研究院, 四川绵阳 919 信箱 71 分箱)

E-mail: IterChina@163.com

**摘要:** 针对惰性气氛中含氚气体的去除, 分别在纯惰性气氛和含杂质惰性气氛下对  $Zr_2Fe$ 、 $ZrMnFe$  在一定条件下的氚捕集性能进行了模拟实验。结果表明:  $Zr_2Fe$  和 NaOH 处理的  $Zr_2Fe$  对惰性气氛下的氚的捕集效率达到了 99% 以上;  $ZrMnFe+Zr_2Fe$  可以把含一定杂质的惰性气氛下 5% 的氚捕集到色谱无法检出的水平, 证明了  $ZrMnFe + Zr_2Fe$  复合金属床工艺在含少量杂质惰性气氛氚捕集中应用的可行性。

**关键词:**  $Zr_2Fe$   $ZrMnFe$  除氚

### 引言

氚工艺中, 含氚部件的生产、贮存、转运和处理过程都不可避免的要产生含氚废气, 大量高比放含氚废气的产生更是亟待解决的问题, 特别是在发生氚泄漏事故时, 大量氚进入房间会对操作人员的健康带来严重的威胁; 如果排放到环境中, 除了影响社会公众的健康之外还会对环境造成污染<sup>[1-2]</sup>。

金属吸气剂是指可以吸收特定的化学组分的金属或者合金, 用于氚工艺上的金属吸气剂一般是可以与氢同位素形成金属氢化物, 这些金属吸气剂可以通过形成金属氢化物的形式从气体中捕集氢同位素, 因此也可以实现冷却剂中氚的去除<sup>[3-8]</sup>。与分子筛吸附相比, 氚的吸附不会产生放射性毒性更高的氚化水, 减少了操作中的放射性废物的产量。而且, 这些氢同位素还可以在后

**基金项目:** 国防基础科研项目 (A1520070076) 和国家磁约束核聚变能研究专项 (2010GB112000)

续过程中通过解吸的方式更加方便的回收。由于具有这些优点, 金属吸气剂在国外的氚工艺实验室中得到了广泛的应用。

本文进行了  $Zr_2Fe$ 、 $ZrMnFe$  在一定条件下的氚捕集性能模拟实验, 探讨了惰性气氛和少量证明了  $ZrMnFe + Zr_2Fe$  复合金属床工艺在含少量杂质气氛中应用的可行性。

### 1 实验

氚捕集材料的动态催化实验装置包括原料气提供单元, 反应器单元和气体分析单元三个部分。反应容器采用固定床结构, 床高 18cm, 采用直径为 20mm, 厚 2mm 的不锈钢反应器。

为了维持原料气组分的稳定性, 实验采用分别在氩气和干燥空气中充入氚气的方法配制原料气体。采用 Shimadzu GC-14 气相色谱进行原料气和流出

气体成分的在线分析。在实验之前，先采用高纯氙气对色谱进行标定。

氙捕集材料的效率用下式来表示：

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $C_0$ —原气中氙浓度； $C_t$ —尾气中氙浓度。

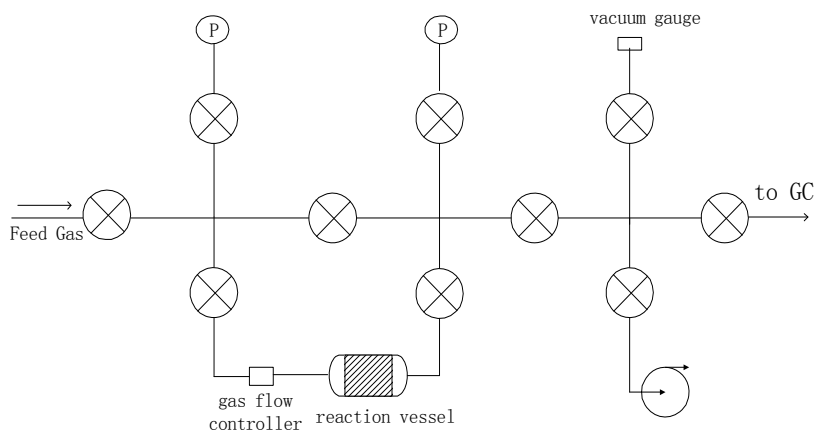


图1 在线氙捕集材料性能评价装置示意图

Fig.1 Device for on-line evaluation of tritium trapping material

本文采用氙含量约5%的气体进行了惰性气氛和含少量杂质的惰性气氛下的模拟氙捕集实验。实验装置如图1所示。实验原料气体经过流量控制器进入反应器，反应器采用固定床结构，流出的气体进入气相色谱仪进行在线分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Zr<sub>2</sub>Fe 对含氢同位素惰性气体的捕集实验

在反应器中装入100gZr<sub>2</sub>Fe，按照10℃/min的速度逐步加热至500℃抽空，保温2小时，对Zr<sub>2</sub>Fe进行活化。在加热过程中压力升至30至40Pa，到500℃抽空两小时之后保持在10Pa以内，降温至400℃左右时候压力降低

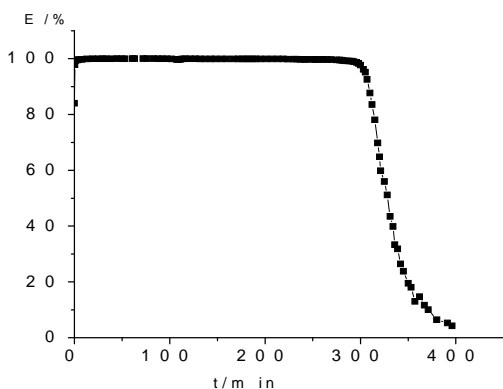


图2 Zr<sub>2</sub>Fe 对含 D<sub>2</sub>5.28%的氙气的捕集效率(1L/min, 250℃)

Fig.2 D<sub>2</sub> Trapping performance of Zr<sub>2</sub>Fe for 5.28% D<sub>2</sub> including Ar (1L/min, 250℃)

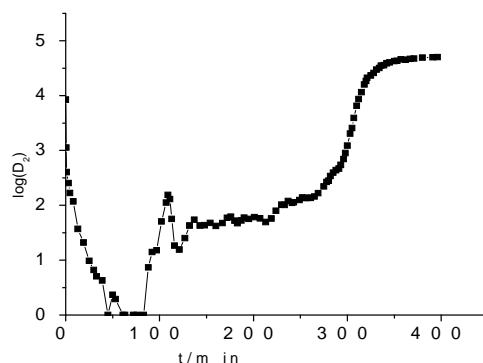


图3 Zr<sub>2</sub>Fe 对含 D<sub>2</sub>5.28%的氙气的流出曲线图(1L/min, 250℃)

Fig.3 D<sub>2</sub> outflow curve of Zr<sub>2</sub>Fe to 5.28% D<sub>2</sub> including Ar (1L/min, 250℃)

到0.1Pa。在250℃时进行了Zr<sub>2</sub>Fe在1L/min下对含氙5.28%的氙气的捕集实验，实验结果如图2所示，横坐标为时间，纵坐标氙的捕集效率。

为了更清楚的看出整个过程中氙含量的变化，图3采用浓度对数-时间方式给出了在整个过程中的流出曲线。由图2和图3所示可知，在250℃下，1L/min的流量下，100gZr<sub>2</sub>Fe合金对含氙5.28%的氙气具有比较好的去除效果，经过225分钟后，尾气中氙含量仍然在100ppm以下，去除效率大于99.8%。在从50到100分钟时，最小的氙浓度为10ppm以下，氙捕集效率达到99.98%以上。在整个过程中，大约捕集了400×5.28%=21.12L氙，表现出了非常好的吸气容量，由于实际的氙捕集过程中一般采用循环除氙，

因此 $Zr_2Fe$ 具有非常好的氙捕集效果。

在整个捕集过程中，最初阶段氙的浓度比较高，这可能是由于在进气过程中，由一定压力到真空的阶段流量远大于1的缘故；此外，在最初阶段，由于原料气中只含有5%的氙，材料表面很快被占气体总数95%的氩气所覆盖，影响了氙在材料中的传质过程，到后来随着时间的增加，氙逐渐被吸附到吸气剂的次表面等部分，吸附过程主要变成传质区的氙向反应床后端的空白区域推进的过程，捕集效率达到最高；到最后阶段，传质区已经移动到反应床的末端，反应床大部分饱和，此时捕集效率迅速降低。

### 2.2 $Zr_2Fe+ZrMnFe$ 合金对含杂质的氩同位素惰性气体中氧的捕集实验

在反应器中装入100g (20-80目)  $ZrMnFe$ 合金，加热 $ZrMnFe$ 合金到 $500^{\circ}C$ 活化之后，在系统中通入流量为1L/min的含氩量为1674ppm，含氧0.55%的氩气，由图4可以看出，合金在最初吸收一定量的氩气，但是对于氧则保持了比较好的去除性能，经过80分钟之后，流出气中的氧气含量仍然维持在100ppm以下。

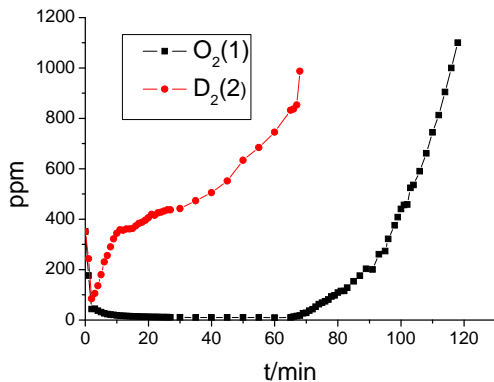


图4  $ZrMnFe$  对含氩气中氧和氩的去除效果  
( $O_2$  0.55%,  $D_2$  1674ppm, 1L/min)

Fig.4 The  $O_2$  and  $D_2$  trapping performace of  $ZrMnFe$  to Ar ( $O_2$  0.55%,  $D_2$  1674ppm, 1L/min)

为了探讨氧气含量对于 $Zr_2Fe$ 合金的氙捕集性能的影响，我们在 $250^{\circ}C$ 时针对不同的氧含量进行了含氩1674ppm的惰性气体的捕集实验，结果如表1所示。由表1可以看出，在氧含量为0.5%左右时， $Zr_2Fe$ 合金对惰性气氛中的氙的捕集效率明显降低。综合图4的实验结果，如果在原有的惰性气氛氙捕集系统前面加上 $ZrMnFe$ 合金合金床，可以把氧杂质对于氙捕集效率的影响降低到最低。

表1 氧含量对  $Zr_2Fe$  合金氙捕集效率的影响

Table 1 The effect of oxygen contents on the  $D_2$  trapping efficiency of  $Zr_2Fe$  alloy

氧含量	氙捕集效率
0.33%	27.42%
0.40%	30.19%
0.46%	20.85%

### 2.3 NaOH 处理对 $Zr_2Fe$ 氙捕集性能的影响

配制6mol/L的NaOH溶液，把20-80目的 $Zr_2Fe$ 放入该溶液中并搅拌两个小时，然后在 $60^{\circ}C$ 的烘箱中烘干，得到NaOH处理之后的 $Zr_2Fe$ 。图5和图6为NaOH处理后的50g $Zr_2Fe$ 在 $250^{\circ}C$ 下对流速1L/min含 $D_2$ 5.28%的氩气的捕集效果，可见，在开始实验的42分钟之内，没有看到氙峰的出现，但是之后尾气中氩的含量急剧增加。这可能是由于NaOH处理对

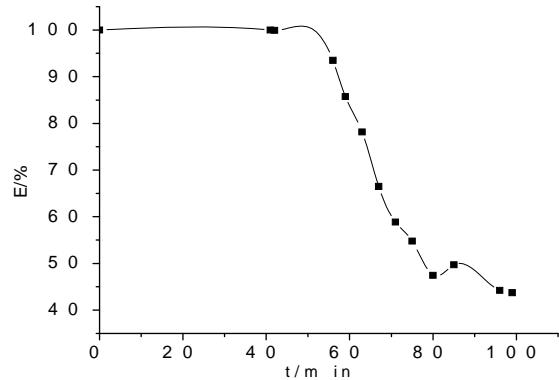


图5 处理后的  $Zr_2Fe$  对含  $D_2$  5.28%的氩气的氙捕集效果( $250^{\circ}C$ , 1L/min)

Fig.5  $D_2$  Trapping performance of NaOH pretreated  $Zr_2Fe$  for 5.28%  $D_2$  including Ar ( $250^{\circ}C$ , 1L/min)

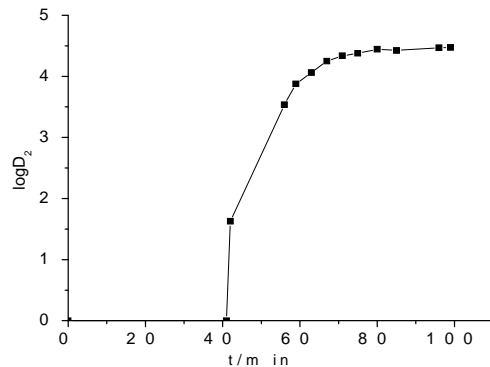


图6 NaOH 处理后的  $Zr_2Fe$  对含  $D_2$  5.28%的氩气的流出曲线 (1L/min,  $250^{\circ}C$ )

Fig.6  $D_2$  outflow curve of NaOH pretreated  $Zr_2Fe$  to 5.28%  $D_2$  including Ar (1L/min,  $250^{\circ}C$ )

于 $Zr_2Fe$ 的表面起到了比较好的“清洗”作用，除去了 $Zr_2Fe$ 表面存在的氧化物杂质。与5.1.1的 $Zr_2Fe$ 实验相比，由于反应物质减少了一半，反应中传质段达到饱和的时间降低很多，因此在尾气中氘浓度急剧增加。

在我们的另外一次实验中，在160℃的烘箱中对处理后的 $Zr_2Fe$ 进行干燥，结果发现，干燥后的 $Zr_2Fe$ 即使经过活化后几乎完全失去了氘捕集能力，这表面 $Zr_2Fe$ 在一定温度下对空气环境比较敏感。

## 2.4 小结

从以上实验可以看出， $Zr_2Fe$ 和NaOH处理的 $Zr_2Fe$ 对惰性气氛下的氘的捕集效率达到了99%以上； $ZrMnFe+Zr_2Fe$ 可以把惰性气氛下的5%的氘的捕集到色谱无法检出的水平。但是在实际的氘捕集过程中，

待处理的气体中氘的含量仅仅是 $10^{-1}-10^{-4}Ci$ 左右，1ppm仅仅相当于 $(10^{-6}/22.4) \times 6 \times 10000 Ci/L$ ，即 $2.7 \times 10^{-3} Ci/L$ 的水平，这个水平除非在应急的情况下，可能仅仅是待捕集气体中的氘浓度。

表2是我们以前进行的一定浓度下的手套箱中含氘气体的氘捕集结果。采用FJ-357型电离室进行分析。手套箱原气中含氧0.015%，其余成分主要是氦气，从表4可以看出： $Zr_2Fe$ 合金对氘中氘和氘的捕集效果差别不大，只是模拟实验中，氘的检测下限是50ppm，而在氘捕集实验中，对相关工艺手套箱而言，最高的 $2.098 \times 10^{10} Bq/l$ 氘在整个气相中的浓度仅为20ppm左右，已低于hp5890气相色谱仪的检测下限。

表2 氘捕集实验结果

Table.2 Tritium trapping experiments result

捕集对象	原气氘浓度	工作温度	尾气氘浓度	氘捕集效率
单位	(Ci/l)	(℃)	(Ci/l)	(%)
1号样品	14.60	250	$3.67 \times 10^{-2}$	99.75
2号样品	$5.34 \times 10^{-1}$	250	$3.18 \times 10^{-3}$	99.40
工艺	$5.67 \times 10^{-1}$	150	—	>99.99
手套箱	$8.89 \times 10^{-2}$	150	$1.43 \times 10^{-3}$	98.39

综合图2和表2、表3的实验结果可以看出， $ZrMnFe$ 合金可以在一定条件下使含氧0.55%的氦气中的氧含量保持在100ppm以下，对于杂质主要为少量(<1%)氧的惰性气体，可以采用 $ZrMnFe+Zr_2Fe$ 的方法达到深度除氘的效果。采用 $ZrMnFe+Zr_2Fe$ 的方法，可以使气氛中的氧对 $Zr_2Fe$ 的氘捕集性能的影响降低到最低，对于杂质主要为少量(<1%)氧的惰性气体，可以采用 $ZrMnFe+Zr_2Fe$ 的方法达到深度除氘的效果。

## 3 结论

本文通过采用锆基合金对氘含量约5%的气体进行惰性气氛下和含少量杂质的惰性气氛的模拟氘捕集实验，得出以下结论：

1)  $Zr_2Fe$ 和NaOH处理的 $Zr_2Fe$ 对惰性气氛下的氘的捕集效率达到了99%以上；

2)  $ZrMnFe$ 合金可以在一定条件下使含氧0.55%的氦气中的氧含量保持在100ppm以下，对于杂质主要为

少量(<1%)氧的惰性气体，可以采用 $ZrMnFe+Zr_2Fe$ 的方法达到深度除氘的效果。

## References(参考文献)

- [1]. S.Fukada, K.Tokunaga, M.Nishikawa. Recovery of low-concentration hydrogen from different gas streams with  $Zr_2Fe$  particle beds, *Fusion engineering and Design*, 1997(36):471-478.
- [2]. Erica J. Larson, Katie J. Cook, Joseph R. Wermer, Dale G. Tuggle. Nitriding reactions with a Zr-Mn-Fe metal getter. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002(330-332):897-901.
- [3]. Satoshi Fukada, Kichi Tokunaga, Enhancement of hydrogen absorption rate of  $Zr_2Fe$  particles by NaOH pretreatment, *Fusion Engineering and Design*, 1998(43):189-197.
- [4]. Satoshi Fukada, Yoshiki Toyoshima, Masabumi Nishikawa.  $Zr_2Fe$  and  $Zr(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_2$  particle beds for tritium purification and impurity removal in a fusion fuel cycle. *Fusion Engineering and Design*. 2000(49-50):805-809.
- [5]. J.D. Baker, D.H. Meikrantz, R.J. Paweiko, R.A. Anderl, D.G. Tuggle. Tritium purification via alloy getter St 909 in flow processes, *J. Vac.Sci. Technol.* 12 (1994) 548-553.
- [6]. S. Fukada, Y. Toyoshima, Hydrogen isotope absorption in  $Zr(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_2$ , *Journal of Alloys and Compounds*, 1999 (289):306-310.
- [7]. F. Ghezzi, C. Boffito, Pressure-concentration-temperature

characterization of St 909 getter alloy with hydrogen, Vacuum, 1996 (47):991–995.  
[8]. Mark L. Bibeault, Stephen N. Paglieri, Dale G. Tuggle, et al. Design, Fabrication, and Testing of Getter-Based Atmosphere

Purification and Waste Treatment System for a Nitrogen-Hydrogen- Helium Glovebox, Fusion Science and Technology, 2008(54).