

# 熔盐堆中氟的控制和监测

黄 豫<sup>1,2</sup> 刘 卫<sup>2</sup> 肖德涛<sup>1</sup> 吴胜伟<sup>2</sup> 曾友石<sup>2</sup> 钱 渊<sup>2</sup> 李玉兰<sup>2</sup>

1 (南华大学核科学技术学院 衡阳 421001)

2 (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

**摘要** 熔盐堆中氟除了从废气中排出,还能经熔盐管道渗透进入环境。氟在管道中的渗透严重影响熔盐堆结构材料的力学性质和使用寿命,同时对环境造成污染。为了减少氟对材料和环境的危害,必须对熔盐堆中的氟进行严格控制。控制氟产生和渗透的主要方法包括提高<sup>7</sup>Li的浓度、向熔盐中补充Li或Be等。对氟进行监测是氟控制的基础,能及时反映熔盐堆的运行状况。本文讨论了测氟的方法:液体闪烁法、电离室法和正比计数器法。相比于液闪的离线测量,电离室和正比计数器都能达到在线测量的目的,然而液闪的灵敏度高,有更低的探测下限。为了能准确测量熔盐堆中氟的排放情况,可以同时采用液闪和电离室来进行测量。

**关键词** 熔盐堆, 氟, 控制, 监测

**中图分类号** TL75+1

在能源紧缺、环境污染日益严重的今天,在保证安全的前提下大力发展核电已成为各国共识。2002年7月,在第四代国际核能论坛(GIF)上,熔盐堆(MSR)最终被确立为第四代核能系统优先发展的六种堆型之一。与其它类型的反应堆相比,熔盐堆具有固有安全性、燃料循环特性灵活等特点,并能有效利用核资源和防止核扩散<sup>[1]</sup>。

熔盐堆最早由美国橡树岭国家实验室(ORNL)于二十世纪50年代提出并开展了相关研究。1954年,航空反应堆实验(ARE)示范了高温运行(815℃),且建立了循环氟化熔盐系统的性能基准<sup>[2]</sup>。1965年建成8 MW的熔盐实验堆(MSRE),至1969年运行了13 000 h<sup>[3]</sup>,研究了氟化锂/氟化铍熔盐、石墨慢化剂、不同燃料使用等特性,后又设计了1 kW<sub>电</sub>的熔盐增值堆(MSBR)。

熔盐堆熔盐 FLiBe 中的 Li、F 等与中子反应将产生大量的氟,这些氟主要以 TF 和 HT 的形式存在<sup>[4,5]</sup>,TF 有强腐蚀性和较强的扩散能力。熔盐堆中产生的氟可在高温熔盐中扩散,对管道产生辐射损伤,腐蚀熔盐管道,影响材料的力学性能和使用寿命。氟在大多数金属材料中具有强渗透性,熔盐堆的运行温度高达 600℃~700℃<sup>[6]</sup>,氟从熔盐管道壁的渗透相当可观,将导致氟在构件中的滞留、管道的辐射损伤、氢脆和向环境的释放。熔盐堆中的氟气一旦释放到大气,将很快转变成放射性危害比氟气高约 25 000 倍的氟水(HTO),HTO 极易通过呼吸

和皮肤渗透进入人体,对人体造成严重的内照射危害<sup>[7]</sup>。此外,氟在熔盐堆石墨堆芯处的溶解是影响堆芯寿命的关键问题之一。

## 1 氟的来源和分布

核反应堆产生的氟渗透,工艺管线表面氟污染,含氟废气排放,通风换气及含氟粉尘扩散等均能导致氟向自然界扩散,形成大气污染<sup>[8]</sup>。核爆炸更产生大量的氟,1952~1961年,核爆炸导致大气中的氟浓度比自然状态高两个数量级。到1982年,核爆炸试验产生的氟累积量已达 $3.7 \times 10^{19}$  Bq,其中核裂变和聚变产额分别为 $2.6 \times 10^{13}$  和 $7.4 \times 10^{17}$  Bq·Mt<sup>-1</sup><sup>[9]</sup>。

熔盐堆比轻水堆产生更多的氟,其运行过程中产生的氟主要为:(1)快中子与<sup>7</sup>Li反应产生,该反应是吸热反应,阈能为2.82 MeV;(2)热中子与<sup>6</sup>Li反应产生,反应截面比快中子与<sup>7</sup>Li的反应截面大四个数量级<sup>[10]</sup>;(3)还有一部分氟通过三分核裂变反应产生。表1是功率为1 000 MWe的MSBR产氟的主要途径(MSBR燃料盐中<sup>7</sup>Li的丰度大于99.99%),氟的产率达89.54 TBq/day<sup>[4]</sup>,<sup>6</sup>Li和<sup>7</sup>Li与中子反应生成的氟约占总量的98%。

燃料熔盐内中子通量较大,故一回路燃料盐的产氟量最为主要。而由于存在缓发中子,冷却盐中也有极少量的氟产生<sup>[4]</sup>。熔盐中生成的氟以T<sup>+</sup>的形式存在,可与F生成具有强腐蚀性的TF,腐蚀熔

第一作者:黄 豫,男,1987年出生,2009年毕业于南华大学,现为该校硕士研究生,辐射防护与环境保护专业

通讯作者:刘 卫,liuwei@sinap.ac.cn;吴胜伟,wushengwei@sinap.ac.cn

收稿日期:2011-05-09,修回日期:2011-06-02

盐堆回路管道，降低管道的使用寿命； $T^+$ 还能发生同位素交换反应，生成  $HT^{[11]}$ ， $HT$  的渗透力很强，能渗透出一回路管道，通过热交换器进入熔盐堆二回路，使二回路冷却盐带放射性，二回路的  $HT$  又通过热交换器进入三回路，甚至扩散到环境中。

表 1 1 000 MW(e)熔盐增殖堆中氚的来源和产率(单位:  $10^{10}Bq/d$ )<sup>[4]</sup>  
Table 1 Tritium production rate (in  $10^{10}Bq/d$ ) in a 1 000 MWe MSBR.

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| 三分核裂变反应 Ternary fission | 114.7 |
| $^6Li(n,\alpha)^3H$     | 4 477 |
| $^7Li(n,\alpha)^3H$     | 4 329 |
| $^{19}F(n,^{17}O)^3H$   | 33.3  |
| 总量 Total                | 8 954 |

熔盐堆管道中生成的氚会随着其他裂变气体从尾气处理系统中排出，在熔盐堆的高温条件下，一部分氚会渗透出管道壁，对人和环境造成危害<sup>[12]</sup>。测量发现，48%的氚从一回路的燃料尾气处理系统中排出，2%的氚从二回路的尾气处理系统中排出，7%的氚从冷却剂的散热空气排出，9%的氚出现在反应堆堆芯周围的空气中，14%的氚进入石墨堆芯<sup>[5]</sup>。另外，尾气处理系统中会有一部分残留的氚。

2 氚的控制

为提高熔盐堆系统管道回路的使用寿命，减少氚向周围环境的排放，降低氚辐射，须用如下方法控制和减少熔盐堆运行过程中的氚产生：

(1) 就熔盐组成而言，由于  $^6Li$  的热中子反应截面比  $^7Li$  的快中子反应截面大  $10^4$  倍，须提高燃料盐中  $^7Li$  的浓度。ORNL 对 MSRE 和 MSBR 的产氚率的比较表明：MSRE 的产氚率为  $0.274 TBq\cdot day^{-1}\cdot MWt^{-1}$ ，而 MSBR 的产氚率仅为  $0.041 TBq\cdot day^{-1}\cdot MWt^{-1}$ ，这是因为 MSBR 使用的燃料盐中  $^6Li$  的浓度较低<sup>[5]</sup>。

(2) 熔盐堆产生的氚生成 TF，为减少 TF 生成，可在熔盐中再加入 Be。Be 与 TF 发生反应  $2TF+Be\rightarrow BeF_2+T_2$ ，TF 被还原成  $T_2$ ，从而减少 TF。也可在熔盐中加入 Li，Li 能通过反应产生 Be，Be 再通过反应还原 TF，同时反应产物(LiF、BeF<sub>2</sub>)也是熔盐的组成成分，可以起到及时地补充熔盐的作用<sup>[13]</sup>。

(3) 通过改变净化载气中气体的成分和含量，可控制氚的化学形态，减少 TF。东京大学 Suzuki 等<sup>[14,15]</sup>研究了熔盐中氚的释放行为，发现氚在熔盐中的释放行为强烈依赖于自身的化学形态： $T^+$ 与  $H_2$

发生同位素交换反应生成 HT，可调节  $H_2$  的通入量以控制 HT 的生成率。他们向经中子辐照后的熔盐中通入不同比例的 He 和  $H_2$  混合气体，比较不同组成比例下氚的释放量(表 2)，当  $H_2$  在混合气体中的含量大于 1%时，TF 的释放量达最小值，排出的氚基本为 HT。这能减轻 TF 对管道的腐蚀，有利于提高管道的使用寿命。所以引入吹气装置向管道通入 He 和  $H_2$  的混合气体，并保证  $H_2$  的量大于 1%，就能控制氚排放。

表 2 稳态情况下熔盐 FLiBe 中释放的 HT 和 TF 的百分比<sup>[14]</sup>  
Table 2 The ratios of HT and TF released from FLiBe at steady state.

| 吹扫气体 Purge gas     | HT ratio /% | TF ratio /% |
|--------------------|-------------|-------------|
| 纯 $H_2$ Pure $H_2$ | 100         | 0           |
| He+10% $H_2$       | 100         | 0           |
| He+1% $H_2$        | 100         | 0           |
| He+0.1% $H_2$      | 17          | 83          |
| He+0.01% $H_2$     | 7.4         | 93          |
| He+0.001% $H_2$    | 0.9         | 99          |

(4) 在熔盐管道壁上涂一层阻氚涂层。氚在金属中以间隙原子形式扩散，有很高的渗透力，在熔盐堆回路的高温条件下，氚的渗透量更为可观。可在管道壁表面涂覆阻氚渗透涂层以减少氚的渗透量。常用的阻氚涂层有氧化物涂层(如  $Cr_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ )、钛基陶瓷涂层(如 TiN、TiN+TiC)、硅化物涂层(如 SiC)以及它们的复合涂层<sup>[16]</sup>。涂层对氚渗透的阻拦能力可用渗透阻挡因子(Permeation Resistance Factor, PRF)表征，高 PRF 值者的阻止氚渗透作用更好。此外，涂层的选择还需考虑高温情况下涂层与基材的结合能力以及长期稳定性。

综上所述，熔盐堆氚控制的目的是在其进入熔盐堆二回路前尽量回收氚，尽可能减少进入熔盐堆蒸汽发生器系统的氚，减少氚的泄漏；减少或消除 TF 形式的氚，减轻氚对熔盐堆系统的腐蚀；减少熔盐堆管道中氚的渗透。但须根据工程实际情况，合理选择上述方法。

3 熔盐堆系统中氚的监测

熔盐堆中氚控制须及时准确地对氚进行监测，一般采用液闪、电离室、正比计数管等。

3.1 液闪测量

环境中氚的含量很低，HT 与 HTO 在环境中的本底水平分别在  $3.7\times10^{-5}$ 、 $3.7\times10^{-6} Bq/L$  量级<sup>[17]</sup>。对于低浓度的氚，常用氚累积取样器和液闪法进行

氚测量。二十世纪 80 年代中期,我国开展了大气中 HTO-HT 可甄别式取样的 Östlund 方法研究<sup>[18]</sup>。该法特点是用一级分子筛干燥器吸附空气中的 HTO,在常温 and 通入 H<sub>2</sub> 载气的条件下,用浸渍在分子筛上的钯催化剂将空气中的 HT 氧化成 HTO,并通过钯催化剂的载体材料分子筛将其就地吸附。再分别将捕集有 HTO 的吸收瓶加热解析,加入配置好的闪烁液中,用液体闪烁计数器进行测量。H<sub>2</sub> 载气的加入可以保证 HT 完全氧化并且能减小管路的吸附作用<sup>[19]</sup>。

熔盐堆排出的混合气体成分复杂,除了气态氚,还有裂变碎片、燃料盐颗粒以及 Kr、Xe 等,须去除这些杂质才能收集到单纯的 TF 和 HT,再用液闪测得氚的量<sup>[20]</sup>。

3.2 电离室测量

液闪测量法的灵敏度高和成本低,但不适合于实时测量。电离室法常用于气体样品中氚浓度的实

时测量。电离室测量的原理为:氚衰变放出的 β 粒子使电离室的工作气体电离而生成自由电子和正离子,在外加电场作用下,它们分别向电离室的阳极和阴极漂移,在电极上产生感应电荷,从而在外电路上形成电流,通过负载形成电压,产生信号输出<sup>[21]</sup>。

用电离室测量熔盐堆中的氚,同样需要去除混合气体中的杂质,得到纯化的气态氚,然后导入电离室,从而实现在线测量。

3.3 正比计数管测量

正比计数管与电离室的工作原理相同,但灵敏度更高。正比计数法是将含氚样气与诸如氩-甲烷气体等混合,引入正比计数器中。由于气体放大作用,离子对数量有所增加,足以产生可探测到的电荷脉冲。收集电极上感生的脉冲幅度比原电离感生的脉冲幅度大 10<sup>2</sup>~10<sup>4</sup> 倍,脉冲数正比于氚的活度<sup>[22]</sup>。

表 3 是对三种测氚方法的比较。

表 3 三种测量方法的比较  
Table 3 The comparison of three methods in tritium measurement.

| 测量手段 Measurement methods         | 灵敏度 Sensitivity | 在线或者离线 On-line or off-line | 适用范围 Application range                         |
|----------------------------------|-----------------|----------------------------|------------------------------------------------|
| 液体闪烁法 Liquid scintillation       | 最高 High         | 离线 Off-line                | $>3.7\times10^2\text{ Bq/m}^3$ <sup>[18]</sup> |
| 电离室法 Ionization chamber          | 最低 low          | 在线 On-line                 | $>3.7\times10^4\text{ Bq/m}^3$ <sup>[22]</sup> |
| 正比计数器法 Proportional gas counting | 较高 Medium       | 在线 On-line                 | $<5.0\times10^7\text{ Bq/m}^3$ <sup>[22]</sup> |

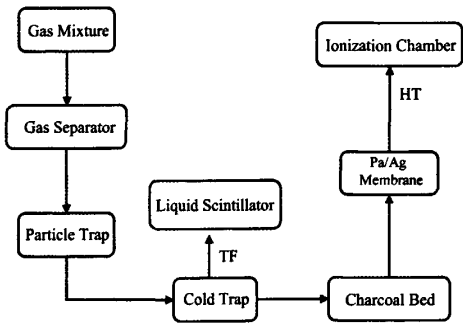


图 1 熔盐堆中不同形态氚测量的流程图  
Fig.1 Flow diagram of tritium measurement in molten salt reactor.

由表 3,这三种测氚方法各有优缺点。在熔盐堆运行过程中,为能准确测量氚的排放量,可同时采用液闪和电离室法。熔盐堆尾气处理系统中排出的混合气体,可先经气雾分离装置去除熔盐颗粒,再用粒子阱去除重粒子裂变碎片。经冷阱收集的 TF 形态氚,配置成液闪溶液进行液体闪烁计数测量。为能准确地测量 HT 形态的气态氚,在用活性炭除

去 Kr、Xe 后,须将剩下的混合气体经钯银合金过滤,再用电离室进行测量,从而测得 HT 的量<sup>[23,24]</sup>。图 1 为测量熔盐堆排出氚的流程图。

4 结语

熔盐堆产生的氚能在熔盐管道中随燃料盐迁移,通过尾气处理系统以及管道的渗透排放到周围环境中。为了减少氚对环境和管道材料造成的危害,采用控制措施减少氚的排放是十分必要的。由于熔盐堆复杂的运行情况,在实际操作中常需将上述方法综合应用,以达到最佳效果。液闪测量法是氚测量最常用的方法,用于氚的离线测量,其测量结果准确、灵敏度高;电离室法则能对氚进行在线测量,从而实现氚的实时监测。综合运用这两种方法,并选择合适的处理工艺,可以更准确、及时地了解熔盐堆中氚的状况以及氚的清除效果,为熔盐堆的安全运行提供支持和保障。

## 参考文献

- 1 秋穗正, 张大林, 苏光辉, 等. 新概念熔盐堆的固有安全性及相关关键问题研究[J]. 原子能科学技术, 2009, 43: 64-75  
QIU Suizheng, ZHANG Dalin, SU Guanghui, *et al.* Research on inherent safety and relative key issues of a molten salt reactor [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2009, 43: 64-75
- 2 陈伟, 张军, 李桂菊. 核电技术现状与研究进展[J]. 世界科技研究与发展, 2007, 29(5): 81-86  
CHEN Wei, ZHANG Jun, LI Guiju. The status and research development of nuclear power technology [J]. World Sci-Tech R&D, 2007, 29(5): 81-86
- 3 Oak Ridge TN 37830-6179 BRIANT R. Collection of papers on the aircraft reactor experiment [J]. Nuclear Science and Engineering, 1957, 2: 797-853
- 4 Molten-Salt Reactor Program Semiannual Progress Report, February 28, 1970, ORNL-4548: 53-54
- 5 Mays G T, Smith A N, Engel J R. Distribution and behavior of tritium in the coolant-salt technology facility [Z], ORNL/TM-5759: 3
- 6 David LeBlanc. Molten salt reactors: A new beginning for an old idea [J]. Nuclear Engineering and Design, 2010, 240: 1644-1656
- 7 罗德礼, 熊义富. 手套箱气氛中氟化水处理的工艺研究[J]. 原子能科学技术, 2002, 36(3): 218-221  
LUO Deli, XIONG Yifu. Investigation on processing technology for tritiated water in glove box [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2002, 36(3): 218-221
- 8 郭文胜, 邹乐西, 李洁, 等. 环境大气氚的测定技术研究[J]. 原子能科学技术, 2007, 41(1): 125-128  
GUO Wensheng, ZOU Lexi, LI Jie, *et al.* Research on measurement technique of tritium in atmosphere [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2007, 41(1): 125-128
- 9 任天山, 赵秋芬, 陈炳如, 等. 中国环境水氚浓度及其变化[J]. 中华放射医学与防护杂志, 2001, 21(5): 381-387  
REN Tianshan, ZHAO Qiufen, CHEN Bingru, *et al.* Tritium concentration and variation in environmental waters of China [J]. Chinese Journal of Radiological Medicine and Protection, 2001, 21(5): 381-387
- 10 蒋国强, 罗德礼, 陆光达, 等. 氚与氙的工程技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 130-133  
JIANG Guoqiang, LUO Deli, LU Guangda, *et al.* Tritium and industry techniques of tritium [M]. National Defense Industry Press, 2007: 130-133
- 11 Anderl R A, Fukada S. Deuterium/tritium behavior in Flibe and Flibe-facing materials [J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329-333: 1327-1331
- 12 Briggs R B, Nestor C W. A method for calculating the steady-state distribution of tritium in a molten-salt breeder reactor plant [Z]. ORNL-TM-4804
- 13 Cheng E T, Merrill B J, Sze Dai-Kai. Nuclear aspects of molten salt blankets [J]. Fusion Engineering and Design, 2003, 69: 205-213
- 14 Suzuki A, Terai T, Tanaka S. Tritium release behavior from  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$  molten salt by permeation through structural materials [J]. Fusion Engineering and Design, 2000, 51-52: 863-868
- 15 Suzuki A, Terai T, Tanaka T. Change of tritium species in  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$  molten salt breeder under neutron irradiation at elevated temperature [J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 258-263: 519-524
- 16 常华, 陶杰, 骆心怡, 等. 不锈钢表面阻氚渗透涂层研究现状及进展[J]. 机械工程材料, 2007, 31(2): 1-4  
CHANG Hua, TAO Jie, LUO Xinyi, *et al.* Review on ceramic coatings for tritium permeation barriers on stainless steel surface [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2007, 31(2): 1-4
- 17 张立功. 氚总排量监测方法研究[J]. 辐射防护通讯, 1993, 2(7): 40-45  
ZHANG Ligong. Research on monitoring methods of tritium discharging [J]. Radiation Protection Bulletin, 1993, 2(7): 40-45
- 18 杨怀元. 我国核设施与环境氚的监测[J]. 辐射防护通讯, 1994, 14(3): 4-14  
YANG Huaiyuan. Tritium monitoring in nuclear facility and environment [J]. Radiation Protection Bulletin, 1994, 14(3): 4-14
- 19 Okai T, Takashima Y. Analytical method for atmospheric tritium with a portable tritium sampling system [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1989, 130(2): 399-407
- 20 Scott D, Eatherly W P. Graphite and xenon behavior and their influence on molten-salt reactor design[J]. Nuclear Applications & Technology, 1970, 8: 179-189
- 21 吴治华, 赵国庆, 陆福全, 等. 原子核物理实验方法[M]. 北京: 原子能出版社, 1997: 74-81  
WU Zhihua, ZHAO Guoqing, LU Fuquan, *et al.* The methods of nuclear physics experiment [M]. Atomic Energy Press, 1997: 74-81

22

刘凌, 胡守印. HTR10 一回路冷却剂中氚活度的测量[J]. 核科学与工程, 2008, 28(3): 244–248

LIU Ling, HU Shouyin. Tritium activity measurement of the primary loop coolant of HTR-10 [J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2008, 28(3): 244–248

23

Willms R.S, Birdsell S, Wilhelm R. Recent palladium membrane reactor development at the tritium systems test assembly [J]. Fusion Technology, 1995, 28: 772–777

24 Willms R S, Wilhelm R, Konishi S.. Performance of palladium membrane reactor using an Ni catalyst for fusion fuel impurities processing [J]. Fusion Engineering and Design, 1995, 28: 397–405

Control and monitoring of tritium in molten salt reactor

HUANG Yu<sup>1,2</sup> LIU Wei<sup>2</sup> XIAO Detao<sup>1</sup> WU Shengwei<sup>2</sup> ZENG Youshi<sup>2</sup>  
QIAN Yuan<sup>2</sup> LI Yulan<sup>2</sup>

1 ( School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China )  
2 ( Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800, China )

**Abstract** A molten salt reactor (MSR) produces large amount of tritium. While the tritium may discharge from the stack, some of the tritium may permeate through the reactor vessel, causing serious effects on mechanical properties and lifetime of the structure materials, and large impact to the environment. In this paper, we give a review on the four methods to control and reduce the permeation of tritium in an MSR, such as increasing the concentration of <sup>7</sup>Li, adding Li or Be to the fuel salt, etc. The tritium monitoring, which is fundamental and essential in its control, can reflect the operation status of the MSR. The three methods of monitoring tritium, i.e. liquid scintillation, ionization chamber, and proportional gas counting, are discussed, and accurate tritium monitoring can be achieved by combining the ionization chamber and liquid scintillation.

**Key words** Molten salt reactor, Tritium, Control, Monitoring  
CLC TL75+1