

装备防护

铀部件贮存容器内气氛控制方法研究

廖彬, 潘晓霞, 关晓辉, 曾祥兵, 周林

(中国工程物理研究院总体工程研究所, 绵阳 621999)

摘要: **目的** 研究不同气氛控制方法对铀部件贮存容器内气氛演化及铀部件腐蚀情况的影响, 获得优化的气氛控制方法。**方法** 采用虚拟表面反应的方法建立铀材料与环境气氛反应、有机材料释放水分、干燥剂吸水的计算方法, 计算提高容器密封性能、干燥剂及分散放置、有机材料干燥剂处理等气氛控制措施单独使用及联合使用的7种工况下容器内湿度控制及氧含量情况, 以及铀部件的腐蚀增重情况, 对比分析了各种气氛控制措施的效果。**结果** 经研究可知, 对于含铀部件的贮存容器, 仅提高其密封性能反而会导致容器内缺氧, 从而加速铀部件的腐蚀; 放置干燥剂是较好的气氛控制方式, 分散放置的效果更好; 采用分散放置干燥剂的同时对有机材料进行干燥处理的气氛控制措施效果最好, 不仅铀部件的腐蚀速率最低, 而且可以长时间保持有氧低腐蚀速率状态。**结论** 得到了含铀部件贮存容器内多组分气氛演化规律及铀部件腐蚀情况变化的计算方法, 对比研究了多种气氛控制方法在气氛控制及降低铀部件腐蚀方面的效果, 获得了优化的气氛控制方法。

关键词: 铀; 贮存容器; 气氛控制; 腐蚀; CFD

中图分类号: TB79; TB485.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)01-0233-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.01.034

Atmosphere Control Methods in Storage Container with Uranium Assembly

LIAO Bin, PAN Xiao-xia, GUAN Xiao-hui, ZENG Xiang-bing, ZHOU Lin

(Institute of System Engineering, CAEP, Mianyang 621999, China)

ABSTRACT: The work aims to study the influence of different atmosphere control methods on atmosphere evolution and corrosion of uranium assembly in uranium assembly storage containers, and obtain the optimized atmosphere control method. The method of virtual surface reaction was used to establish the calculation method of reaction between uranium material and environmental atmosphere, water release of organic materials and water absorption by desiccant. The humidity control and oxygen content in the container and the corrosion weight gain of uranium assembly were calculated under seven working conditions of separate use and combined use of such atmosphere control measures as improving the sealing performance of the container, drying agent and dispersion placement, drying agent treatment of organic material and so on. The effects of various atmosphere control measures were compared and analyzed. According to the research, only improving the sealing performance of the storage container containing uranium assembly would lead to anoxia in the container, thus accelerating the corrosion of uranium assembly. Desiccant placement was a better way to control the atmosphere, and the dispersion placement had a better effect. The atmosphere control measures of drying organic materials while dispersing desiccant had the best effect, as not only the corrosion rate of uranium assembly was the lowest, but also the state of aerobic low corrosion rate could be maintained for a long time. The evolution law of multi-component atmosphere in the storage container containing uranium assembly and the calculation method of corrosion change of ura-

收稿日期: 2017-04-19

作者简介: 廖彬(1971—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为贮存气氛、材料腐蚀控制、结构设计等。

mium assembly are obtained. The effects of various atmosphere control methods on atmosphere control and reduction of corrosion of uranium assembly are compared and studied, and the optimized atmosphere control method is obtained.

KEY WORDS: uranium; storage container; atmosphere control; corrosion; CFD

铀是一种化学性质比较活泼的金属,在贮存过程中极易与水分、氧气、氢气反应而腐蚀^[1-5]。含铀部件长期贮存时需在特定的贮存容器中贮存,由于贮存容器的密封结构存在气体的泄漏和渗透,贮存容器内有机材料也会释放水分,导致贮存过程中容器内部气氛比较复杂。铀材料的腐蚀特性与气氛中的水分、氧气、氢气的含量有很大关系,因此,需要对贮存容器内的气氛进行控制,一般采取的方法是提高容器的密封性能、容器内使用干燥剂、对容器内有机材料进行干燥处理等^[6-10]。对于贮存容器内气氛的变化及控制,陈晓丽等^[6]进行了密封包装容器内湿度变化规律研究,蔡建等^[7]研究了长贮密封容器内的湿度控制问题,孙贵之等^[8]研究了弹药微环境的湿度控制问题,安振涛等^[9]试验研究了弹药密封包装内部湿度变化规律,上述研究只考虑了单组分气体的影响,并仅研究了单一方法的效果,对于多组分及多种气氛控制措施的影响及效果研究暂无报导。

容器气氛控制方法的选择及效果,如果采用贮存试验来验证,需要很长的时间。文中拟在前期研究的基础上^[11],采用数值模拟方法研究各种气氛控制方法对气氛及铀材料腐蚀的影响,比较各单一方法及组合方法的效果,为气氛控制方法的选择提供参考。

1 铀部件贮存容器模型

铀材料贮存容器结构模型见图1,模型由贮存容器、内容物和干燥剂组成,其中贮存容器包括容器的上盖和底座、橡胶密封结构,内容物主要是铀部件、钢部件及有机材料部件组成。

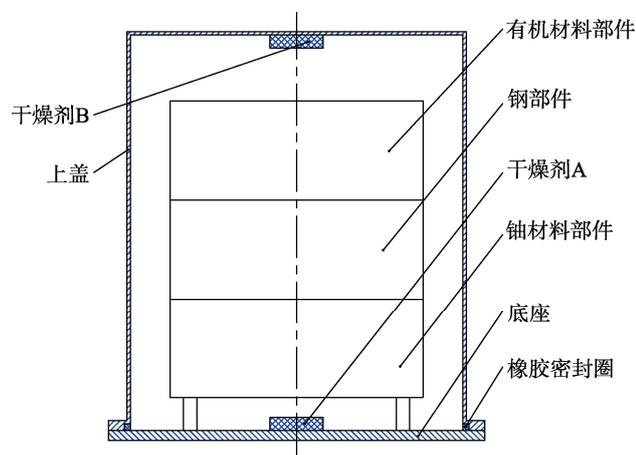


图1 铀部件贮存容器模型

Fig.1 Model of storage container with uranium assembly

贮存容器开始贮存时内部充氮气,一般还含有少量氧气、水分及氡气,在贮存过程中,外界的水分、氧气通过密封结构泄漏、渗透进入容器,容器内的有机材料也将释放水分,铀部件也将与氧气反应,在一定的条件下还可能与水分反应生成氢气,因此容器内部气氛比较复杂,而铀材料的腐蚀与氧气、水分、氢气的含量有较大关系,因此容器内各组分的浓度分布是比较关键的。需要计算模拟容器内各组分气体的浓度分布随贮存时间的变化情况,由此进一步得出铀部件的腐蚀随贮存时间的变化情况,为控制铀部件的腐蚀提供参考。

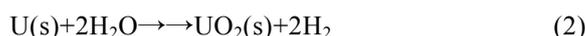
2 物理模型

2.1 密封结构泄漏、渗透模型

利用前期研究^[11]提出的含橡胶密封圈的密封结构泄漏、渗透模型对贮存容器中密封结构内外气体组分的交换过程进行描述。

2.2 铀与气体组分的表面反应模型

在贮存容器气氛环境中,铀的表面反应主要有2个,见式(1—2)。



这2个反应的反应速率与氧含量、湿度有较复杂的关系^[1-5],在存在一定的氧气时(体积分数约大于0.1%),铀不与水分反应而与氧气反应(反应1)。当氧含量很低时,铀开始与水分反应并生成氢气(反应2),其反应速率比反应1要快上百倍。

通过在铀部件表面引入上述表面反应即可描述铀部件的腐蚀以及水分、氧气的消耗和氢气的产生过程,相应的反应速率见文献[1—5]。

2.3 有机材料释放水分模型

有机材料装入贮存容器前,在一定的湿度环境中吸收了较多的水分,若贮存容器中湿度降低,则有机材料内水分释放。有机材料中水分的释放可以采用在有机材料部件表面虚拟以下表面反应的方式来描述:



其反应速率(即水分释放速率)主要与环境湿度及材料中含水量有关。

2.4 干燥剂吸收水分模型

贮存容器内放置干燥剂(如分子筛),可显著降

低容器内的湿度。干燥剂吸收水分的过程可以采用在干燥剂表面虚拟以下表面反应的方式来描述:



其反应速率(即吸水速率)主要与分子筛吸水饱和程度、环境湿度等因素有关。

利用 Fluent 计算流体力学软件中的组分传输模块对贮存容器内气体流动及气体的组分扩散进行计算模拟,利用其表面反应模块对上述固体表面反应进行计算,复杂的表面反应速率可以通过 UDF(用户自定义函数)进行定义^[13]。

3 计算条件

根据前述的方法和物理模型,几何建模只需要考虑气相空间,采用轴对称模型。网格为四边形单元,单元的最小尺寸约为 1 mm,最大约为 5 mm,在局部(如与气氛有产生消耗的部位)对网格进行加密处理,网格单元数量 1.4 万个。

外界环境为空气,压强为 101 325 Pa,密封容器内初始压强为 95 325 Pa,各气体组分的初始质量分数: H_2O 为 0.0025(相对湿度为 11%), Ar 为 0.001, O_2 为 0.015, H_2 为 5×10^{-7} ,其余为 N_2 。温度为 300 K。所有边界皆为固体边界,在密封垫处存在 5 个表面反应,在铀部件表面为铀与水分、氧气的反应(式(1—2)),在有机材料表面为水分释放反应(式(3)),在干燥剂表面为吸水表面反应(式(4)),其他固体边界无表面反应、无气体组分分布、无热源。计算时间步长初期为 1 s,根据计算收敛情况时间步长增大到 10 s,100 s 或更大。其他计算条件及参数见文献[11, 12, 14]。

4 计算工况

容器内气氛控制的方法一般是提高密封性能、使用干燥剂、对容器内有机材料进行干燥处理等。为比较不同气氛控制措施的效果及考虑到铀材料与多种组分气体反应的特性,设计了计算工况如下。

1) 工况 1。基准状态,没有采取任何控制措施。

2) 工况 2。采取了提高密封性能的措施,密封漏率降低到工况 1 的十分之一,密封圈渗透率为工况 1 的一半。

3) 工况 3。采取了放置干燥剂措施,在贮存容器内 A 处放置干燥剂,其他状态同工况 1。

4) 工况 4。采取了放置干燥剂措施,在贮存容器内 A 处放置了比工况 3 多 1 倍量的干燥剂,其他状态同工况 3。

5) 工况 5。采取了放置干燥剂措施,干燥剂用量比工况 3 多 1 倍,多出的 1 倍放置在 B 处,其他状态同工况 3。

6) 工况 6。采取了放置干燥剂(仅 A 处)措施,

同时采取有机材料干燥处理措施,使得有机材料的放水速率减半,其他状态同工况 3。

7) 工况 7。采取了 2 处放置干燥剂(仅 A 处及 B 处)措施,同时采取有机材料干燥处理措施,使得有机材料的放水速率减半,其他状态同工况 3。

5 计算结果

5.1 贮存容器内气氛变化及铀部件腐蚀情况

对于工况 1,计算了贮存容器内气氛变化及铀部件腐蚀情况。

5.1.1 容器内平均浓度随时间的变化

密封容器内湿度、氢气、氧气的平均浓度随贮存时间的变化情况见图 2。可以看出,容器内湿度因有机材料释放水分而上升,在维持一段时间平衡后又开始降低。由于氧气与铀部件反应消耗氧的速率高于外界环境中的氧气通过泄漏渗透进入的速率,容器中氧气的含量随着贮存时间而降低。氢气在较长时间内维持低水平,在氧气降低到一定程度后快速上升,并与湿度的降低有对应关系。从图 2 可以看出铀部件贮存容器中氧气、水分、氢气三者之间的关系,只有在容器内氧含量降低到很低的水平铀才会与水分反应生成氢气,并使容器中水分含量明显降低。这个现象与含铀材料的密闭容器内各气体组分量的相关报导吻合较好^[15](见图 3)。

5.1.2 铀部件腐蚀量随时间的变化

通过计算铀在气体中的腐蚀反应(1—2)中 $\text{UO}_2(\text{s})$ 的生成量(及铀部件表面 $\text{UO}_2(\text{s})$ 的覆盖率),可以定量获得铀部件的腐蚀情况,一般以铀材料的增重来度量。工况 1 下包装箱内铀部件的腐蚀增量随时间的变化见图 4,可以看出,铀部件的腐蚀量随着贮存时间延长而增加,初期的增长速率相对较慢,在约

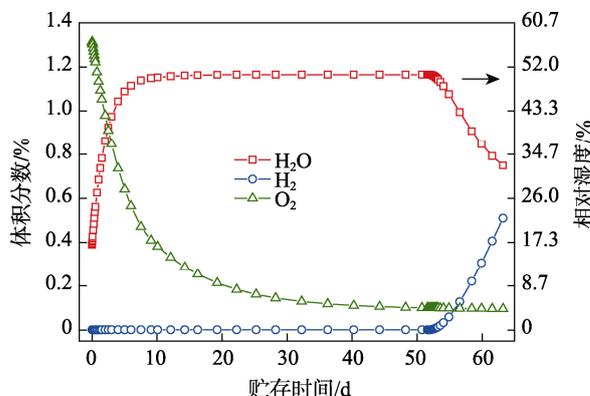


图 2 贮存容器内水分、氢气、氧气的平均体积分数随贮存时间的变化

Fig.2 Average volume fraction of H_2O , H_2 and O_2 in storage container varied with storage time

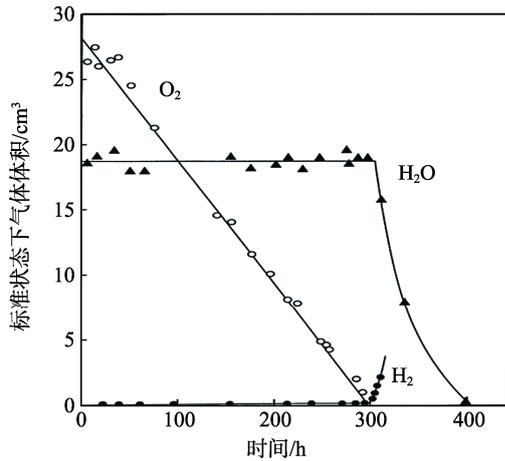


图3 含铀材料的密闭容器内各气体组分随时间的变化
Fig.3 Gas components in the closed container with uranium material varied with time

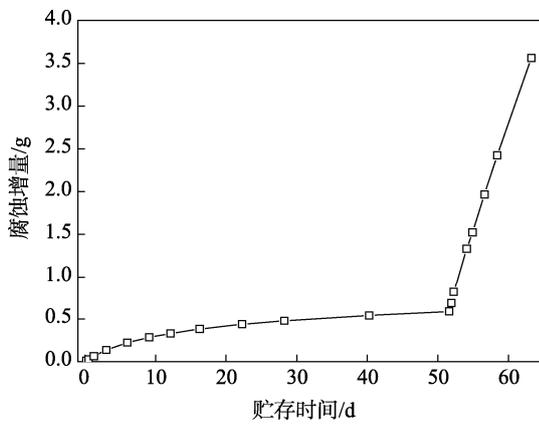


图4 铀部件腐蚀量随贮存时间的变化
Fig.4 Uranium assembly corrosion varied with storage time

52 d后腐蚀速率的增长率显著增加(时间点与湿度降低的时间点对应),约增长了54倍。根据前述分析可知,在约52 d后容器内氧体积分数低于0.1%,铀开始于水分反应,而铀水反应速率明显高于铀氧反应,导致铀部件的腐蚀速率显著增长。

5.2 气氛控制措施对容器内气氛及铀部件腐蚀的影响

容器内气氛控制措施主要有提高容器的密封性能、使用干燥剂、对容器内有机材料进行干燥处理等,该节研究了各种措施单独使用及联合使用的效果。

5.2.1 提高容器密封性能对贮存容器内气氛及铀部件腐蚀的影响

工况2中计算了提高容器的密封性能对贮存容器气氛的影响。计算结果表明,由于容器的密封性能提高,导致外界进入容器内的氧气量减少,使得容器内氧体积分数的下降速率加快,在28.5 d时体积分数小于0.1%(见图5a)。在缺氧的情况下铀材料与水分快速反应,由于缺氧条件下铀材料与水分的反应速率

很快,铀部件的腐蚀增量快速增加,其腐蚀增量增加的速率比工况1还快1倍多(图5c)。因此对于铀部件贮存容器来说,在湿度较高时,提高密封性能反而会加速腐蚀。

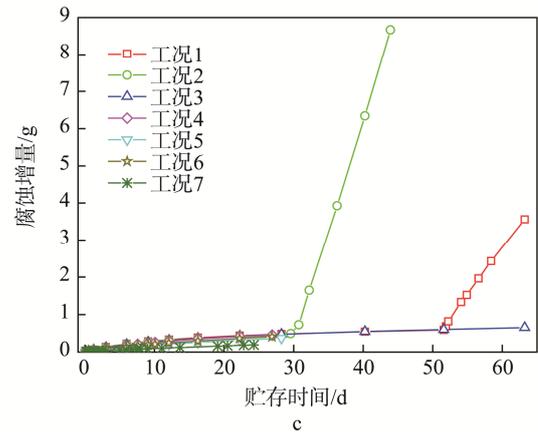
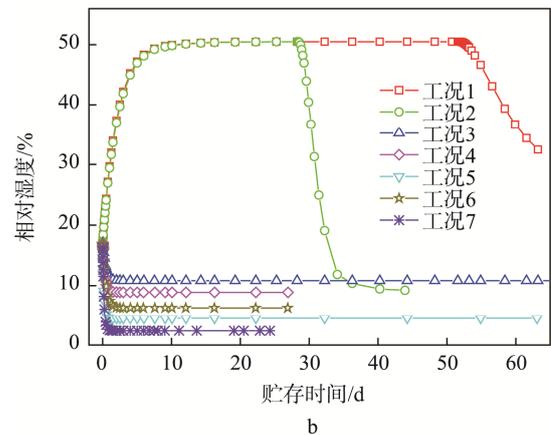
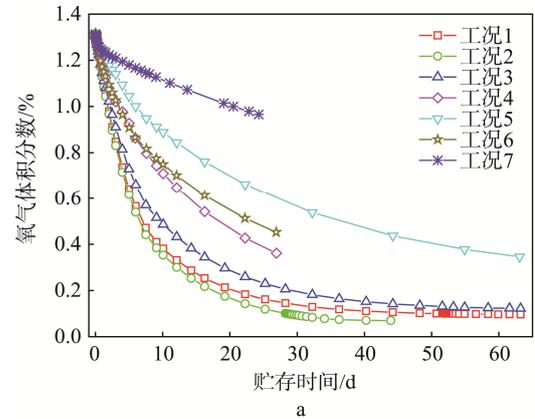


图5 各种工况下贮存容器内平均氧气体积分数、相对湿度及铀部件腐蚀增量随贮存时间的变化
Fig.5 Average volume fraction of O₂ in storage container, relative humidity and uranium assembly corrosion volume under various working conditions varied with storage time

5.2.2 使用干燥剂对贮存容器内气氛及铀部件腐蚀的影响

干燥剂(如4A分子筛)可以快速吸收气体中的水分并可以将湿度维持在很低的水平。研究中分子筛

的使用考虑了 3 种状态：一处放置干燥剂（工况 3）；干燥剂用量加倍（工况 4）；干燥剂用量加倍但分 2 处分散放置（工况 5）。

使用干燥剂后容器内的平均湿度情况见图 6a，可以看出，使用干燥剂后，容器内的相对湿度从 50% 开始降低并最终维持在 10.8%（工况 3）。当增加干燥剂用量为 1 倍时效果并不明显，相对湿度仅降低到 8.9%（工况 4）；当干燥剂分散放置时，容器内相对湿度显著降低并维持在 4.5%（工况 5）。从图 6b 可以看出，使用干燥剂后铀部件的腐蚀增量降低到一个比较低的水平，其中，相对湿度越低，腐蚀增量越小。

干燥剂分散放置时，容器内相对湿度显著降低，其原因与水分的扩散过程加快有关，当将干燥剂分散放置时，相当于明显缩短了源与汇之间的扩散路径的长度，根据菲克扩散定律：

$$J_i = -\rho D_{i,m} \frac{\partial Y_i}{\partial x_i} \quad (5)$$

式中： J_i 为某组分 i 的扩散通量（kg/s）； ρ 为气体密度（kg/m³）； $D_{i,m}$ 为某组分 i 的扩散系数（m²/s）； $\frac{\partial Y_i}{\partial x_i}$ 为某组分 i 的浓度梯度。

水分的扩散路径缩短后，即增大了水分的扩散通量，使得源项处产生的水分可以较快输运到干燥剂处，明显降低了容器内水分的平均浓度。

5.2.3 有机材料干燥处理对贮存容器内气氛及铀部件腐蚀的影响

容器内水分的主要来源为有机材料部件所含水分的释放，对有机材料进行干燥处理可明显降低容器内的湿度。假设干燥处理后有机材料的水分释放速率降低为原来的一半，在工况 3 的条件下（使用干燥剂）对容器内气氛和铀部件的腐蚀增量进行了计算（工况 6）。可以看出，容器内的相对湿度显著降低，从只用于干燥剂的 10.8% 降低到有机材料干燥处理后的 6.3%（见图 6a），铀部件的腐蚀增量也有所减少（见图 6b）。

对有机材料进行干燥处理，相当于降低了水分源的强度，即减少了水分扩散通量，可以允许有机材料和干燥剂之间的水分浓度梯度比较小，而干燥剂附近的水分浓度比较低，由此整个容器内的平均湿度得到降低。

5.2.4 气氛控制措施联合使用对容器内气氛及铀部件腐蚀的影响

同时采用了干燥剂（2 处放置）及有机材料干燥处理的容器气氛控制措施，对容器内气氛和铀部件的腐蚀增量进行了计算（工况 7）。可以看出，容器内的相对湿度进一步显著降低，从只用于干燥剂的 10.8% 降低到多种措施同时使用后的 2.4%（见图 6a），容器内水分浓度梯度与只使用干燥剂相比有明显降低（见图 7），氧气的消耗速率也有明显降低（图 5a），铀部件的腐蚀增量也有显著减少（图 6b），仅为使用其他措施的 1/2 到 1/3。这是由于相对湿度显著降低后（低于相对湿度 2%），铀氧反应速率明显降低所致。

6 讨论

由于容器内存在吸水的有机材料，保持容器内很低的相对湿度是很困难的，上述计算结果表明即使采用多种措施，容器内相对湿度仍有 2.4%。根据铀材料的腐蚀特性，在有水分的情况下，为降低铀部件的腐蚀速率，保持容器内有氧是关键，上述计算结果表明，在缺氧的条件下，铀部件的腐蚀速率将增加几十倍到上百倍。

如何保持容器内有氧，这又和湿度有关。在低湿度（小于 2%）下，铀氧反应消耗氧气的速率明显降低，容器内才能较长时间维持有氧的状态，因此维持容器内低湿是保持有氧的关键。

前述研究中表明，干燥剂分散放置和有机材料干燥处理 2 种措施同时采用时（工况 7），可以显著降低湿度，使得铀部件附近的相对湿度低于 2%（见图 7b）。在这种条件下铀氧反应消耗氧气的速率大为

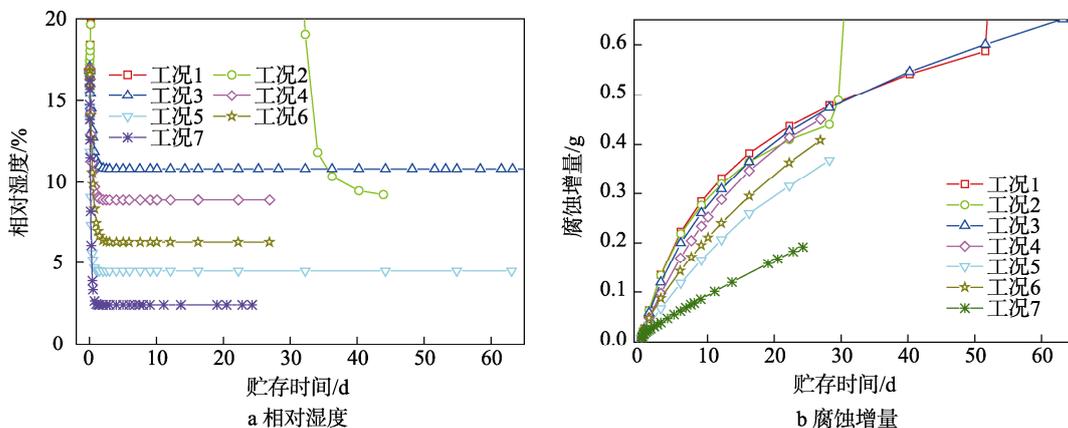


图 6 贮存容器内平均湿度及铀部件腐蚀量随贮存时间的变化

Fig.6 Average humidity in the storage container and corrosion volume of uranium assembly varied with storage time

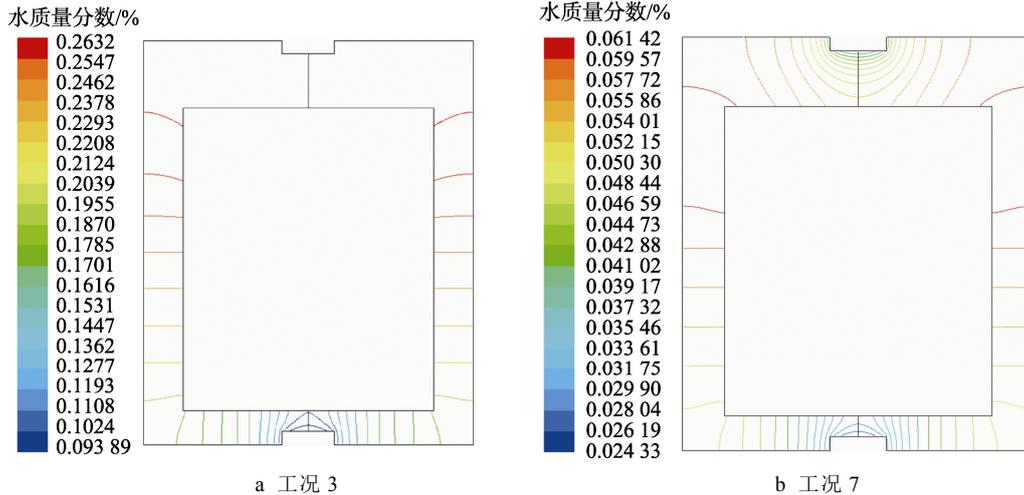


图7 在工况3, 7下, 贮存12d时容器内水分浓度场分布

Fig.7 Concentration field distribution of H₂O in container after 12 d storage in case No.3 and No.7 working conditions

降低, 铀部件的腐蚀速率明显降低, 同时这还导致容器内氧气下降速率显著降低, 因此容器内可以长时间保持有氧状态, 长时间维持铀部件的低腐蚀速率状态。

7 结语

采用表面反应的方法, 实现了铀部件在水分、氧气气氛中的腐蚀反应, 有机材料释放水分, 干燥剂吸水水分的模拟, 获得了铀部件包装容器内多反应、多组分气体浓度场变化规律的CFD计算方法。

利用该计算方法计算了铀部件包装容器内气氛控制措施的效果。结果显示, 提高容器的密封性能导致容器内很快缺氧, 使得铀部件的腐蚀显著增加, 因此对铀部件容器, 在内部湿度较高的情况下, 仅提高密封性能不是一个好的选择。

采用干燥剂可以有效降低容器内湿度, 其中干燥剂分散放置效果显著增强, 其原因是干燥剂分散放置缩短了水分产生源与消耗源之间的扩散路径, 从而提高水分的扩散通量。对容器内有机材料进行干燥处理也可以有效降低容器内的相对湿度。同时使用干燥剂分散放置及有机材料干燥处理, 可将容器内相对湿度降低到2%以下, 不仅可使铀部件的腐蚀速率明显降低, 还可使容器内可以长时间保持有氧状态, 长时间维持铀部件的低腐蚀速率状态。

参考文献:

[1] RITCHIE A G. The Kinetics of the Uranium- oxygen-water Vapor Reaction Between 40 and 100°C[J]. J Nucl Mater, 1986, 139: 121—136.

[2] RITCHIE A G. A Review of the Rates of Reaction of Uranium With Oxygen and Water Vapor at Temperature up to 300 °C[J]. J Nucl Mater, 1981, 102: 170—

182.

[3] RITCHIE A G. GREENWOOD R C, RANGLES S J, et al. Measurements of the Rate of the Uranium-water Vapor Reaction[J]. J Nucl Mater, 1985, 140: 197—201.

[4] 张友寿, 谢志强, 王庆富, 等. 铀的腐蚀与防腐蚀技术研究[J]. 材料导报, 2005, 19(8): 43—46.
ZHANG You-shou, XIE Zhi-qiang, WANG Qing-fu, et al. Study on Surface Corrosion and Anti-corrosion Methods of Uranium[J]. Materials Review, 2005, 19(8): 43—46.

[5] 秦建伟, 罗丽珠, 帅茂兵. 金属铀的水蒸气腐蚀行为研究现状[J]. 材料导报, 2017, 31(13): 17—24.
QIN Jian-wei, LUO Li-zhu, SHUAI Mao-bing. Research Status of Corrosion Behavior for Uranium in Vapor Environment[J]. Materials Review, 2017, 31(13): 17—24.

[6] 陈晓丽, 周顺期. 密封包装容器内湿度变化规律研究[J]. 包装工程, 2004, 25(6): 21—23.
CHEN Xiao-li, ZHOU Shun-qi, Research on the Law of Variation of Moisture in Sealed Packages[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(6): 21—23.

[7] 蔡建, 詹永富, 胡秉飞. 复合材料密封包装容器干燥控湿设计研究[J]. 包装工程, 2014, 35(3): 112—116.
CAI Jian, ZHAN Yong-fu, HU Bing-fei. Moisture-proof and Humidity-control Design of Sealed Composite Packages[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(3): 112—116.

[8] 孙贵之, 张余清, 祁立雷, 等. 野战条件下弹药微环境温湿度控制技术研究[J]. 装备环境工程, 2005, 2(4): 46—49.
SUN Gui-zhi, ZHANG Yu-qing, QI Li-lei, et al. Research of the Temperature and Moisture Control Technique for Ammunition in Micro Environment under Field Condition[J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 2(4): 46—49.

[9] 安振涛, 胡君威, 巩永校, 等. 弹药密封包装内部湿度变化规律测试研究[J]. 包装工程, 1994, 15(1):

- 29—32.
AN Zhen-tao, HU Jun-wei, GONG Yong-xiao, et al. Experiment Research of the Humidity Variation Inside the Sealed Ammunition Containers[J]. Packaging Engineering, 1994, 15(1): 29—32.
- [10] 关万里, 程健维. 矿井密闭空间内气体浓度变化模型及其模拟分析[J]. 矿业安全与环保, 2013, 40(5): 91—95.
GUAN Wan-li, CHENG Jian-wei. Variation Model and Simulation Analysis of Gas Compositions in a Sealed Space of Mine[J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2013, 40(5): 91—95.
- [11] 廖彬, 潘晓霞, 关晓辉, 等. 包装容器密封结构多组分气体泄漏渗透计算方法[J]. 包装工程, 2016, 37(2): 6—12.
LIAO Bin, PAN Xiao-xia, GUAN Xiao-hui, et al. Investigation of Simulation Methods for Multi-component Gas Leaking and Permeating in Seal Structure of Container[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(2): 6—12.
- [12] KEENAN M R. Moisture Control in Sealed Electronic Packages SAND 89-2106[R]. Livermore, USA: Sandia National Laboratory, 1989.
- [13] 江帆, 黄鹏. Fluent 高级应用与实例分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2008.
JIANG Fan, HUANG Peng. Advanced Application and Example Analysis of Fluent Software[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2008.
- [14] 柯斯乐. 扩散: 流体系统中的传质(第2版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
COLLOS E L. Diffusion: Mass Transfer in Fluid System (Version II)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [15] WILKINSON W D. Uranium Corrosion and Alloys, Uranium Metallurgy[M]. New York: Inter. Science, 1962.