文章编号:0253-9950(2005)02-0125-04

网状玻璃态碳对液态钠中铯的静态吸附研究

祁林坤, 贾云腾

中国原子能科学研究院 快堆工程部 钠工艺研究室,北京 102413

摘要:以网状玻璃体碳(RVC)为吸附剂,用中子活化分析法研究了在静态条件下,吸附温度和吸附时间对铯 在 RVC 和液态钠中分配的影响。研究结果表明,当吸附温度在 200~400 ,吸附时间超过 40 h 时, 铯在 RVC和液态中的分配比在 10² 以上。研究结果为在快堆冷却剂旁路测量中安装吸附铯的装置提供了实验依 据。

关键词:网状玻璃态碳:铯:液态钠:中子活化分析 **中图分类号**: 0614.712 **文献标识码**: A

美国的实验增殖堆(EBR-)^[1],第一个快中 子通量试验装置(FFTF)^[2]和法国的狂想曲快堆 (Rap sodie)^[3],以及德国的紧凑式钠冷核反应堆 装置(KN KII)^[4],其铯阱都选用网状玻璃态碳 (Reticulated Vitreous Carbon, RVC) 作吸收钠 中铯的材料。使用结果表明,RVC 捕集钠中铯是 非常有效的。

在一回路中,由于堆芯燃料组件包壳的破损, 导致燃料中的裂变产物¹³⁷ Cs 进入到一回路中。 ¹³⁷Cs的产额高,与钠都属碱金属,极易溶入到钠 中,一回路钠中¹³⁷Cs的探测,常作为燃料元件包 壳有无破损的探测方法之一。

RVC 是一种玻璃态、无定形碳材料,多孔, 有很高的比表面。Clough 和 Wade^[4]在研究液 态钠中石墨对铯的吸收时指出,碳捕集铯机制 为: 铯吸附在碳表面, 形成表面吸附化合物, 然 后铯进入碳层间空隙形成稳定的层间化合物. 使碳层间的间距胀大^[5],由于铯-RVC化合物的 热力学性质与铯-石墨层间化合物的热力学性质 极为接近,因此可以假设铯与 RVC 反应生成了 层间化合物[6]。

为提高一回路钠中放射性¹³⁷Cs 测量的灵敏 度,本文试图用 RVC 作富集材料,研究吸附温 度和时间对吸附铯的影响,为在快堆一回路钠 的旁路在线测量中安装吸附铯的装置,提供实 验依据。

实验部分 1

1.1 实验材料

吸附材料为网状玻璃态碳(RVC).由德国卡 尔斯鲁厄核研究中心(KFK)供给:液态金属铯. 含量 > 99.99%,由北京有色金属研究总院提供; 液态金属钠,含量>99.99%,由本室提供。

1.2 实验样品的制备

(1)样品盒的加工及清洗。样品盒为一个圆 柱体的不锈钢制品.高:120 mm.外径:40 mm.内 径:37 mm。先用非离子型清洗剂清洗样品盒表 面的油污后,再用自来水和去离子水冲洗干净,最 后用无水乙醇洗盒子内部、烘干待用。

(2) 样品盒中 RVC 的安装。将一定量的 RVC 用不锈钢丝网包捆好,然后用细钢丝固定在 样品盒内的挂钩上。将装好 RVC 的样品盆四周 用氩弧焊密封。

(3) 金属钠和铯的加入。在氩气循环的手套 箱中,用微量取样器先取少量的铯(~100 µg)加 入到 60 g 左右的液态金属钠中,与液钠混合均匀 后用真空吸取法,将含铯的液钠吸入到样品盒中。 待盒中的钠冷却后,用"冷封钳"将样品盒上面的 "可伐管"冷封住,再用氩弧焊密封。

1.3 实验方法

将准备好的样品盒,放入可抽空和充压的高 温反应炉内,抽真空 20~30 min,检查密封性是

作者简介:祁林坤(1942-),男,江苏苏州人,副研究员,放化专业。

收稿日期:2004-06-25; 修订日期:2004-07-22

否良好,再充入净化过的氩气 0.01 MPa,放置 10 ~20 min 再次检查是否漏气,合格后,逐步升温, 在达到实验设定的温度后,每隔 2 h 观察并记录 温度和压力(压力控制在 0.04~0.06 MPa)。实 验结束后,待反应炉冷却到室温后,将样品盒从炉 中取出,用钢锯将样品盒锯开,将样品盒转入氩气 循环的手套箱中,在电炉上加热,使钠熔化,取出 RVC样品,除去外包壳的不锈钢丝网,将 RVC 装 入已称重过的高压聚乙烯(PVC)管中,称重计算 RVC样品质量。

从样品盒中取出约 1 g 的剩余金属钠(含残 留¹³³Cs)装入已知质量的 PVC 管中,称重,计算 出钠样品的准确质量。

将分别装金属钠和 RVC 的 PVC 管,用"跑 兔"装置输送到微型中子堆中辐照 2 h,取出,冷 却一周后测量,间隔 2~3 d 测量一次,每个样品 测量 3~5 次。

1.4 RVC和 Na 中¹³⁴ Cs 分配比的计算

¹³⁷Cs在RVC和Na中的分配比可按下式计算:

$$D = \frac{A_{\text{RVC}} t_1}{A_{\text{Na}} t_2} \times \frac{m_1}{m_2}$$

式中, *D*为¹³⁷Cs 在 RVC 和 Na 中的分配比; A_{RVC} 和 A_{Na}分别为 RVC 和 Na 中¹³⁴Cs 的计数率, s⁻¹; *t*₁, *t*₂ 分别为 RVC 和 Na 中¹³⁴Cs 的测量时间, s; *m*₁, *m*₂ 分别为活化的钠样品的质量和样品盒中 钠的总质量, g。

由于¹³⁴Cs 具有能量分别为~605 keV 和 796 keV 两个主要的 能峰,因此每组样品可以算出 两个数据,最后的结果取两者的平均值。

2 结果和讨论

2.1 ¹³³Cs的中子活化和测量

如果钠中加入¹³⁷ Cs 指示剂,测定它在 RVC 和钠中分配,测量过程要简单一些。但¹³⁷ Cs 指示 剂是从裂变产物中提取出来的,购买的¹³⁷ Cs 核 素,一般是以离子态存在的,它在 RVC 和钠中的 分配与金属状或原子状态的¹³³ Cs 在两者之间的 分配不尽相同;另外用¹³⁷ Cs 指示剂作实验,操作 带有不便,易沾污高温炉,并且含有¹³⁷ Cs 的废物 不易处理。因此,用稳定的金属铯(¹³³ Cs) 来代 替¹³⁷ Cs,可以克服上述的不足。¹³³ Cs 经中子活化 后,产生如下核反应:



¹³³ Cs 活化后生成放射性核素¹³⁴ Cs,其半衰期 为 2.062 a,比²⁴ Na 的半衰期长得多(²⁴ Na 的 *T*_{1/2} = 15.03 h)。当 RVC 中沾有少量钠时,活化后生 成少量的²⁴ Na,此时 RVC 样品可以放置 7~10 d, 待²⁴ Na 衰变后,再测¹³⁴ Cs 的 放射性。但当²⁴ Na 很强时,对¹³⁴ Cs 的测量会有一定的影响。对于 ¹³⁴ Cs既可以测定它的 放射性也可以测其 放射 性。由于测 放射性比较方便而且可以将多种放 射性杂质分开,所以在实验中采用测量¹³⁴ Cs 的 放射性。¹³⁴ Cs 有两个主要的 能峰,其分支比都 在 85 %以上,它们的 能量分别是 604.72 keV (97.62 %)和 795.859 keV(85.4%)。

¹³⁴Cs 和²⁴Na 的 能谱图示于图 1 中。

当钠样品中²⁴ Na 的放射性活度很大时(4 ×10⁴ Bq),其中少量的¹³⁴ Cs 不易测出来,只有 当²⁴ Na 的放射性活度下降到 3 ×10⁴ Bq 以下时, 其中极少量的¹³⁴ Cs 就能测到。RVC 本身也会 有少量的钠,活化后生成的²⁴ Na 的放射性活度 也相当大。但是 RVC 中吸附的金属铯量较大, 活化后产生的¹³⁴ Cs 放射性量也比较大。并且 ¹³⁴ Cs的两个主要 射线的能峰(605 keV 和 796 keV)与²⁴ Na 的主要 能峰(1.39 MeV,见 图 1(b))离得比较远,所以彼此之间能分得开。 但是,尽管如此,在测量过程中仍发现,在测量 RVC 样品中¹³⁴ Cs 的活度时,当²⁴ Na 的放射性比 较小的时候,测得的数据比较稳定。因此,在 RVC 样品活化后,放置7 d,让其中²⁴ Na 大部分 都衰变之后再测量¹³⁴ Cs 的活度,即可得到比较 稳定的结果。

2.2 吸附温度与静态分配比的关系

在相同的吸附时间下,不同温度对分配比的 影响结果列入表1。



图 1 ¹³⁴Cs 和²⁴Na 的 能谱图

Fig. 1 spectrum of ¹³⁴Cs and ²⁴Na (a) ——吸附钠中铯后的 RVC 经中子活化后的 谱(-Spectrum of neutron-activated RVC specimen after adsorption of Cs from liquid Na;

(b) ——吸附铯后的钠样品经中子活化后的 谱(-Spectrum of neutron-activated Na sample after adsorption of Cs from it by RVC.

表 1 分配比与实验温度的关系

Table 1 Influence of temperature on the distribution ratios

No.	$t_{ m adsorp}/$	D
1	400	2.04 $\times 10^2$
2	350	2.75 ×10 ²
3	300	7.37 ×10 ²
4	250	1.45 ×10 ⁴
5	200	1.88×10^4

注(Note) : $t_{adsorp} = 168$ h

从表 1 中可看出,在实验温度 200~400 范 围内,分配比随着温度升高而降低,当 t = 200时, $D = 1.88 \times 10^4$,这与美国的 EB R II 铯阱工作 温度为 190 和 FF TF (铯阱的温度为 204)以 及法国的 Rap sodie 和德国的 KN KII 铯阱的工作 温度均为 200 的实验结果是相吻合的。

2.3 静态吸附时间与分配比的关系

在吸附温度 250 下,不同吸附时间与分配 比的关系列入表 2。从表 2 看出,当吸附时间低 于 10 h 时,大部分的铯仍旧在钠中;吸附至少达 40 h 后,大量的铯才被 RVC 吸附,分配比可达 1.03 ×10⁴以上。

表 2 吸附时间与分配比的关系

Table 2	Influence of	time on the	distribution ratios

No.	tadsorp/	D
1	2.0	1.39 ×10 ⁻¹
2	10.0	1.09 ×10 ⁻¹
3	20.0	2.70 $\times 10^{0}$
4	40.0	1.03×10^4
5 💍	80.0	3.72 ×10 ⁴
注(Note):tadsorp = 2	250	

3 结 论

(1) 在静态条件下, 在适当的温度和吸附时间 下, RVC 对钠中的铯有非常好的吸附性能。

(2)吸附温度控制在 200~400 范围内, 铯
在 RVC 和 Na 中分配比超过 10²。在实际测量
时,钠的温度在 250~300 时分配比可达 10³~
10⁴。提高了 RVC 对钠中铯的吸附量。

(3)静态条件下,吸附时间要大于40h,RVC 对钠中铯的吸附才比较完全。

(4) NAA 法可以测到¹³⁴ Cs 很低的活度,该方 法是其他常规分析方法所无法替代的。

参考文献:

- Olson W H, Ruther W E. Controlling Cesium in the Coolant of EBR-II[J]. Nucl Tech, 1979,46, 318 ~ 322.
- Bechtold R A, Grenard C E. FFTF Cesium Trap Design, Installation and Operation Experience [A].
 In: Proc, 4th. Inter conf. "Liquid Metal Engineering and Technology "[C]. Palais des papes, Avignon, France. Oct. 17 ~ 21,1988. 609.1 ~ 609.10.
- [3] Hanebed M. Development of Cesium Traps for Commercium-cooled Fast Breeder Reaetors[A]. In: Proc. 4th. Inter conf. "Liquid Metal Engineering and Technology "[C]. Palais des papes, Avignon, France. Oct. 17~21,1988,631.1~631.14.
- [4] Clough W S, Wade S W. Cesium Behaviour in Liquid Sodium—the Effect of Carbon [J]. Nucl Engy, 1971,25:445~456.
- [5] Salzano F J, Aronson S. The Compatibility of Graphite With Sodium[J]. Nucl Sci Engy, 1967,

28:51~54.

[6] Stade K Ch. Status of Cesium Removal From Primary Sodium in the German LMFBR Program[A]. In: Proc Inter, "Top Mtg Fast Reactor Safety Knoxville" [C]. TN USA, April. 21 ~ 25,1985. 197 ~ 204.

Investigation of Static Adsorption of Cesium From Liquid Sodium by Reticulated Vitreous Carbon

QI Lin-kun, JIA Yun-teng

China Institute of Atomic Energy, P.O.Box 275(92), Beijing 102413, China

Abstract :Reticulated vitreous carbon (RVC) is used as an adsorbent for cesium in this work. The influence of adsorption time and temperature on the distribution ratio of cesium between RVC and liquid sodium is investigated in the static condition by using neutron activation analysis (NAA). The results show that the distribution ratio of cesium is higher than 10 when the temperature is in the range of 200 ~ 400 , and the adsorption lasts longer than 40 h. These results provide an experimental basis for installation and operation of cesium-adsorption device in the by-pass sodium loop for determination of radio active cesium.

Key words: RVC; cesium; liquid sodium; NAA

(上接第 107 页, Continued from page 107)

Effect of p H on the Apparent Diffusion Coefficient and Sorption Distribution Coefficient of 152,154 Eu() in Compacted Bentonite :A Study of Capillary Method

YU Shao-ming¹, REN Amping¹, WANG Xiang-ke²

College of Chemical Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China
 Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract :Effect of p H on the sorption distribution coefficient (K_d) and apparent diffusion coefficient (D_a) of ^{152,154} Eu() in the compacted bentonite is studied with the capillary method. The diffusion profiles at different p H values fit the Fick 's second law very well and the values of K_d are in good agreement with the literature data under similar experimental conditions. The results show that the apparent diffusion coefficient of ^{152,154} Eu() in the compacted bentonite decreases with increasing p H and the sorption distribution coefficient of ^{152,154} Eu() increases with increasing p H, and the sorption distribution coefficient of ^{152,154} Eu() increasing the compacted bentonite bulk density. Evidently, the effects of p H and bulk density of compacted bentonite are sufficient importance to merit consideration in the assessment of the bentonite as an engineering barrier.

Key words: compacted bentonite; 152,154 Eu(); diffusion; sorption