

非均匀堆化学问题

朱 潤 生

广义的非均匀堆化学问题应包括有关核燃料与反应堆材料的化学问题^[1], 反应堆运转中的化学过程与反应堆维护中的化学问题^[2], 热铀处理、铀的化学、裂变产物的综合利用、废水处理等, 以及与上述诸方面有关的分析化学问题^[3]. 狭义的非均匀堆化学问题则仅指反应堆运转中的化学过程及反应堆维护中的化学问题, 此即为本文内容的范围.

为了保证反应堆正常运转, 必须研究堆内物质在高温(高压)辐射场下的相容性, 解决固体物质的防腐问题及流体物质(液体及气体)的净化问题. 不同类型的反应堆, 问题也各不相同, 为便于讨论起见, 分类阐述如下:

一、气冷堆

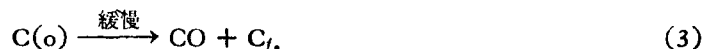
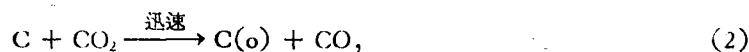
用作反应堆冷却剂的气体有 CO₂、空气、N₂ 及 He 等^[4], 其中除 He 外都能与反应堆结构材料及慢化剂等起化学作用.

CO₂ 冷 却 堆

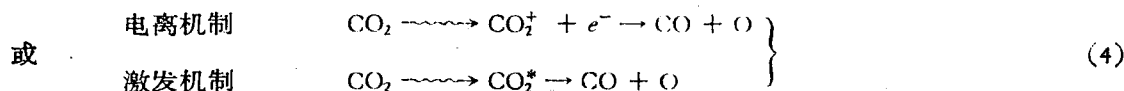
CO₂ 与石墨作用能发生石墨的气化反应, 这一反应在有或者没有辐射场存在的两种情况下, 在反应速度及反应机制方面都有很大的不同^[5].



反应(1)亦称 Boudouard 反应^[6], 在没有辐射场存在时按下列步骤进行:



反应式中 C(o) 代表石墨表面氧化物, C_f 代表石墨表面活性点. CO₂ 在石墨表面分解, 在活性点上留下一个氧原子, 生成表面氧化物, 然后表面氧化物气化, 留下一个新的活性点, 这一活性点上的碳原子又可与 CO₂ 作用. 当无辐射场时, C(o) 在 600℃ 以下稳定, 反应(1)的正向反应可略; 到 625℃ 以上, CO₂ 能使石墨表面活化, 反应(1)才开始显著. 但在有辐射场存在时, 反应(1)的正向反应在 350℃ 左右已相当显著, 造成石墨的失重. 在 25—350℃ 的范围内, 反应速度与温度无关; 与辐照强度成直线关系; 与气体流速、在辐照下互相接触的 CO₂ 与石墨质量之比、CO₂ 的压力以及 CO₂ 在辐照下与不在辐照下两部分的体积之比等有复杂的关系. 事先经过照射的 CO₂ 与石墨作用较强. 这些事实都表明, 在有辐射场存在时, 石墨气化反应的机制与没有辐射场存在时不同. 此时 CO₂ 被辐射场活化, 能与任何碳原子作用, 石墨表面的活性点已无实际意义. CO₂ 在照射下生成活泼的中间产物, 寿命约为几秒钟, 相对于迴流时间(约 1 分钟)来说, 是相当短的, 有两种可能存在的机制:



无论按照哪一种机制进行作用, 均有氧原子生成, 氧原子进一步作用生成氧及臭氧:





式中M为第三种物质,能接收上二反应所放出的能量,可以是气体分子(例如NO₂)或反应器壁。O及O₃能与石墨作用,发生石墨的气化反应:



此外还可能发生反应(4)的逆反应:

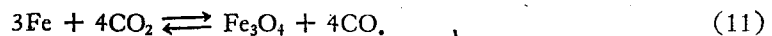
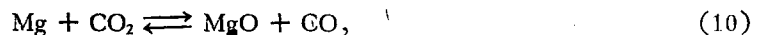


当有大石墨表面存在时,反应(9)受阻抑,主要为石墨的气化反应。在没有石墨存在时CO₂的辐射分解是可略的,而在有石墨存在时G_{CO}(每吸收100电子伏的能量产生CO分子的数目)可自2.3 × 10⁻²增至4.1;与气压、流速、流向、几何条件、二氧化碳与石墨质量之比、二氧化碳在堆内外回路中的分配等有关。在堆内温度较低处能发生石墨气化反应的逆反应,造成石墨的迁移。曾在尽可能接近卡德豪尔反应堆运转的条件下研究了石墨的失重及迁移情况(实验条件见表1),结果说明:即使在反应堆的中心部分,预计每年石墨失重的速度也不会超过0.1%;当石墨失重达35克时,在回路的堆外部分仅找到1克碳,根据计算应只能生成厚约10⁻⁴厘米的薄膜,很难被发现;大部分失去的石墨以CO或CO₂的形式自回路中漏出。预计在反应堆的整个寿命期间,碳在堆外回路,包括热交换器内表面上的淀积量均甚微,在放热元件表面上的淀积量亦可忽略。反应堆中CO₂内CO的含量大致在0.5%至1.5%之间;CO浓度较大时,反应(1)的逆向反应增强,碳在石墨及堆内其他物质表面上的淀积量增加,即此时石墨失重较少,而迁移量增加。淀积在石墨表面上的碳虽仍为石墨结构,但结构疏松,起不了保持石墨原有强度的作用,所以提高CO的浓度,为反应堆的维护并无益处。

表1 PIPPA模型试验与卡德豪尔反应堆条件的比较

	PIPPA	卡德豪尔
入口气体温度	140°C	140°C
出口气体温度	336°C	336°C
气体平均温度	240°C	240°C
气压(大气压)	7	7
平均热中子通量	10 ¹⁹ 中子/厘米 ² ·秒	5 × 10 ¹⁹ 中子/厘米 ² ·秒
气体在燃料上的平均线速	21呎/秒	48呎/秒
气体经过活性区的时间	1.36秒	0.6秒
气体流经整个回路的时间	48秒	21.2秒
在辐照下气体的份额	0.058	0.061

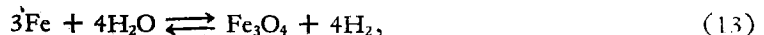
CO₂与堆内其他物质亦能发生相互作用^[7],例如与镁及铁作用,



CO₂内常含有一些水蒸汽,其来源可能是热交换器,也可能是由于所用CO₂不纯。在堆内水蒸汽与反应(1),(10),(11)生成的CO作用而产生H₂:

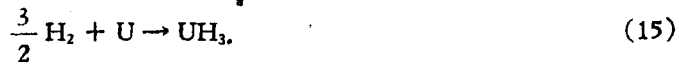


水蒸汽与堆内金属发生作用,例如与镁及铁作用也产生H₂:



因此在CO₂气体回路内除CO₂外,还有CO, H₂O及H₂等存在。H₂能扩散进入放热元件外壳

内与铀作用生成氟化铀^[8]:



UH₃ 为自燃性细微粉末状物质, 积聚至相当量后能引起爆炸。根据计算, 当堆内总气压为 11 个大气压, 温度为 250℃ 时, 若水汽的分压保持在 5.93×10^{-3} 厘米汞柱 (相当于体积百分 0.054%) 以下, 则一方面由于 H₂ 的浓度甚低, 另一方面由于在此温度下 H₂ 穿透放热元件外壳的扩散速度很小, 可不致有 UH₃ 生成。H₂ 还能与堆内其他物质作用, 例如与锆作用, 生成氟化锆:



ZrH_{1.5} 为过渡型氟化物, 能自燃, 其平衡氟气压甚低, 理论上在任何温度与极低的氟分压下 ($\ll 5.93 \times 10^{-3}$ 厘米汞柱), 堆内都将有 ZrH_{1.5} 生成^[9], 但当锆表面复有氧化膜时, 即能阻抑锆的氟化作用。总之, 在 CO₂ 冷却堆中, 石墨的失重及迁移, 金属的氧化及氟化等, 为互相关联的复杂过程, 孤立地研究其中某一项均不足以完全说明问题。由上可见, CO₂ 冷却剂必须保持干燥, 且不含 NO₂ 等杂质; 但即使如此, 仍不适用于高温反应堆。

为了降低石墨的氧化作用, 曾进行了许多研究工作^[5]。提出的方案可以归纳为三类即: 减小石墨的表面, 使石墨表面惰化及在石墨表面复盖不透气的惰性物质。用含碳物质处理石墨, 例如以沥青浸渍石墨, 然后再石墨化, 可减小表面至原来的 1/2。在无辐射场存在的情况下, 可增加保护因数 2 至 5 倍。惰化石墨表面的方法甚多, 但这类防腐法在辐射场下均无效。不能用金属作石墨表面的不透气复盖层, 因为它们往往能对石墨的气化起催化作用。试验了两种方法: 即在石墨表面上淀积一层高密度的石墨 (CH₄ 或 C₂H₆ 在 2000℃ 左右, 150 厘米汞柱下裂解), 或气相淀积一层碳化硅; 复盖层的厚度应约为千分之几吋。试验结果表明, 高密度的石墨复盖层在辐射场下不能起保护作用, 因为它本身也将与活化的 CO₂ 作用; 碳化硅的保护性能在辐照下虽有所降低, 但仍有希望用作堆内石墨的保护层, 它的缺点是硅的中子截面较大。

在 CO₂ 冷却堆的迴路中必须设有气体分析仪器, 经常分析冷却剂, 以监视堆的运转, 主要的测定对象为 CO, 水蒸汽, O₂ 及放射性的 A。必须追踪测定 CO 的含量。以掌握石墨与 CO₂ 作用的变动情况。水蒸汽可能是石墨脱气或热交换器破损的结果。常用红外光气体分析器测定 CO 及水蒸汽。O₂ 可能是石墨脱气或在装入 CO₂ 时被少量空气污染的结果, 可用光学仪器、催化燃烧、磁差计或吸收液电导法测定。放射性的 A 为空气中的 A 活化生成物, 用标准计数管测定。

空气冷却堆及氟冷却堆

空气中的 O₂ 化学性活泼, 即使没有辐射场存在, 氟在 800℃ 左右于 12 小时内即能被热空气严重侵蚀, 表面生成白色膜状氧化物。石墨在 500℃ 下 200 小时内失重可达 1%^[10]。曾有人研究了石墨-空气堆中温度、气压、气流速度、被照射气体的体积及反应堆功率等对石墨的氧化作用的影响^[11]。实验结果表明, 空气冷却堆内石墨进行正常的热氧化作用的速度可以忽略; 在 200℃ 下, 总剂量达 10^{20} 中子/厘米² (中子通量为 10^{12} 中子/厘米²·秒) 时, 石墨的失重仅约为 5×10^{-4} %/千日。许多盐能催化石墨的热氧化, 例如 NaCl 及空气中的灰尘等在 450℃ 下均略能促进反应。在 BEPO 反应堆上所作的试验中发现受过 10^{19} 中子/厘米² 照射的石墨在 300℃ 下热氧化的速度要比未被照射过的大一个数量级。在其他温度下亦有类似现象; 与辐照引起石墨结构的变化, 以及辐照分解气体引起石墨内表面的变化等有关。在堆内空气中有 O 及其

他辐射分解气体(O_3 及氮的氧化物等)生成,能侵蚀石墨表面。作用速度与气体流速、几何参数以及石墨相接触的受照射气体的体积等有关。石墨内部充气的小孔内亦能发生 O 及其他辐射分解气体氧化石墨的现象,但程度较小。一级辐化反应产物(初生态氧)的作用似较臭氧、氮的氧化物等二级反应产物为大。

氮在常温下呈惰性,但在高温下较活泼。除对石墨仍呈惰性外,它在高温下能使 UC_2 硝化,能与 Mo 、 W 等控制棒材料作用。不锈钢在 N_2 中不含 O_2 的情况下,可用于 $1800^\circ F$ 以下的温度。在空气冷却堆中生成的氮的氧化物有 N_2O_4 、 N_2O_5 及 NO_3 等。 N_2O_4 在堆内条件下氧化作用不大;较高的氧化物: N_2O_5 及 NO_3 等有轻微的氧化作用。此外 N_2 的中子截面较大,在堆中生成 C^{14} ,需要解决防护问题^[6]。

空气中的氩受照射后生成的放射性氩(例如勃洛克海文气冷堆在3万瓩下运转时每天产生6000居里的 A^{40} ^[40]),以及由放热元件中扩散出来的放射性氩和氦,使空气具放射性^[12]。勃洛克海文气冷堆使被照射过的空气通过300呎高的烟囱后再放入大气,以便将其中的放射性物质稀释到允许浓度以下。

空气及氮均不适用于高温堆。由于氮冷却剂具有不少缺点,有的堆原用氮冷却,后来改用二氧化碳冷却^[13]。

氮 冷 却 堆

氮可用作高温气冷堆的冷却剂,若使冷却剂出口温度为 $750^\circ C$,则元件表面的温度应在 $1000^\circ C$ 以上,温度最高处达 $1500^\circ C$ ^[14];在热功参数更高的氮冷堆中,放热元件表面的温度可高达 $2000^\circ C$ ^[15]。氮虽为惰性气体,但在高温辐射场下电离后亦能与堆中其他物质作用。不过由于离解量毕竟很少,这一作用并不重要,主要的是氮内常含有有氧化能力的气体杂质,例如 O_2 、 CO_2 等,它们在高温辐射场下对石墨的腐蚀很严重。因此所用氮中 O_2 及 CO_2 的含量不得超过百万分之一。通常用热导法测定气态杂质的含量。即在迴路中装一通有一定大小电流的钼丝或钛丝,根据金属丝电阻随温度而改变的情况来推算杂质(特别是 O_2)的含量。为了从氮中除去杂质(水蒸气,空气,氧化碳及逸入的裂变产物等),常在迴路中装设液态空气冷却的活性炭过滤器。气态杂质,例如放射性 Xe 、 Kr 等,经过过滤器的吸附蜕变了一部分,蜕变子体可以滤去,因而使 He 冷却剂的放射性降低。

如何经济有效地除去冷却气体中的灰尘是各种类型气冷堆的共同问题。灰尘中可能含有石墨,氧化铁, UO_2 ,金属或合金的氧化物等。要求在 $600^\circ C$ 下能除去全部大小在10微米以上的灰尘,并且对大小为2微米的灰尘的效率也足够高^[16]。在气冷堆中普通过滤器不合用。研究了多种过滤器:瓷的,熔结黄铜的,熔结不锈钢的等等^[17]。但多数过滤器都不合用,净化效率低(对 $\phi \leq 10$ 微米的尘粒的净化率 $\leq 95\%$),有压力降(百分之几至十分之几大气压),并且要考虑过滤器的腐蚀问题。因此有人认为最好使用气旋分离器^[18]。

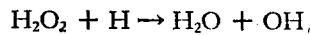
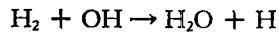
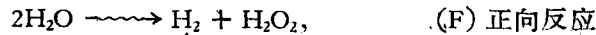
二、水 冷 堆

加压水堆、沸水堆、加压过热蒸汽堆及游泳池堆等各种水冷堆的化学问题在性质上大致相同,但在表现程度上有差别,例如在过热蒸汽堆中的腐蚀作用的性质与其它几种堆相同,但较为严重。

水及水中溶解物质在堆内的变化

水在射线作用下分解生成 H 、 OH 自由基及 H_2 、 H_2O_2 、 O_2 分子。水的稳定性由它们生成的

速度及相互作用的速度所决定^[19]。



} 再结合链式反应

再结合链式反应的总效果为 H_2 与 H_2O_2 作用生成 H_2O 。通常用 G 表示反应产额

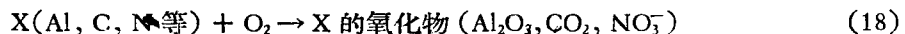
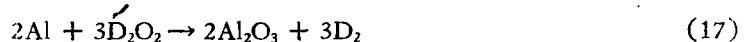
$$G = \frac{\text{生成分子(离子或自由基)数}}{100 \text{ 电子伏能量}}$$

显然,再结合链式反应的速度由 G_F (或写作 G_{H_2}) 及 G_R 所决定。 D_2O 的分解机制与 H_2O 相同, 仅反应常数不同, 事实上 $G_{D_2} = G_{H_2}$, 但重水的 G_R 比普通水大, 再结合作用较强, 所以重水较稳定。 电离密度、温度、压力、杂质等因子均能影响水的辐射分解作用。 在电离能力较弱的射线(如 γ 射线, β 射线等)的作用下 $G_R > G_F$, 有过量的自由基生成, 足以使沿径迹生成的 H_2 及 H_2O_2 再结合, 因此 H_2 , H_2O_2 的浓度低, 水的分解不显见; 而在电离能力较强的射线(例如 α 射线)的作用下, $G_R < G_F$, 此时可见有 H_2 及 H_2O_2 产生。 非均匀堆中的射线主要是慢中子、快中子及 γ 射线; 热中子能量低, 影响很小, 可以略去不计。 在水堆中, 快、慢中子与水作用的结果是产生反冲质子(或氘子), 又由于反冲质子(或氘子)能量小, 所以可以把水堆内的射线看作是纯 γ 射线, $G_R > G_F$, 因此在水很纯时分解作用不明显^[20]。 石墨水堆中快中子/ γ 射线比值较大, 所以 G_F 值稍大, 但纯水的分解仍不明显, 仅 H_2 与 H_2O_2 的浓度比水堆略高。

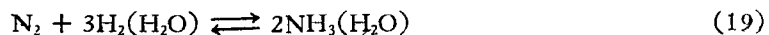
表 2. 在各种不同射线作用下的 G_F 及 G_R 值

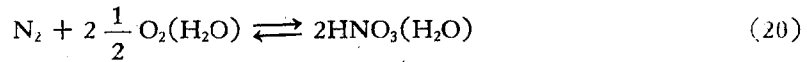
射线的种类	G_F	G_R	备注
γ 射线	0.42—0.46	2.12—2.74	[21][22]
CP-3 重水堆(水堆)	0.38	2.7	[23][24]
橡树岭堆(石墨水堆)	1.18	1.57	[22]
$\text{B}^{10}(n, \alpha)\text{Li}^7$ 反应放出的 α 射线	1.25	—	[23]
裂变产物	1.1—1.8	可略	[25]

温度对于反应 (F) 及 (R) 的影响很小。再结合反应与辐照无关, 而有正的温度系数。 因此温度越高, 产生气体 (H_2 , O_2) 的量也越少。 温度高于 150°C 时, 再结合反应的机制与前述机制不同; 此时 H_2O_2 不稳定, 而由水中溶解的 H_2 及 O_2 在辐射场下直接相互作用生成水。 压力增大亦能使再结合作用增强。 因此在高温、高压下工作的反应堆不致生成爆炸性气体混合物, 例如苏联第一原子能发电站反应堆^[26]。 此外, 堆的功率越大, 再结合的量也越大, 所以单位功率所产生的气体随功率的增加而降低^[27]。 NRX 回路试验结果表明 (D_2) 常大于 (D_2O_2) 及 (O_2), 可能系由于存在以下二反应:



再结合链式反应的速度为 H 及 OH 自由基的浓度所决定; 当有能与这些自由基起作用的杂质存在时, 即能使再结合链式反应受阻碍, 此时水的分解速度即由 G_F 及吸收能量的速度所决定。 例如只要有 PPM 数量级的 Cl^- , Br^- , F^- 等离子存在, 即能使水在堆中迅速分解, 在水为酸性的情况下产生 H_2 及 H_2O_2 ; 在碱性的情况下产生 H_2 及 O_2 (此时 H_2O_2 不稳定)。 H_2 能促进再结合链式反应, 故水中若溶有多于辐射分解生成量的 H_2 , 则对 γ 及 α 射线均较稳定。 水中溶解的 H_2 , O_2 及 N_2 等在射线作用下能发生下列反应, 使水呈酸性或碱性:





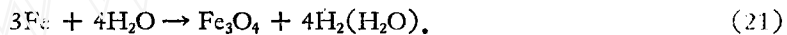
$G_{\text{NO}_3^-} = 1.1$ 分子/100 电子伏。在剂量不变的情况下,当堆内水面上氢分压甚大于氧分压时水呈碱性,否则反之;当 N_2 的气液两相分配比减少时, $[\text{NO}_3^-]$ 亦随之而减少,二者的关系曲线为一通过零点的直线,说明 NO_3^- 完全是由气相中的 N_2 吸收能量后与 O_2 作用生成,液相中的 N_2 对辐照呈惰性。在碱性的水中生成 NO_2^- ,而不是 NO_3^- 。

表3 ITF 堆冷却水在辐照后的变化

试验条件	H_2	O_2	N_2	NH_3	NO_3^-	pH	备注
无辐照	100ppm	0.0	10.0	0.0	0.0	7.0	参考试验
辐照	100ppm	0.0	10.0	0.4	0.0	9.1	有 NH_3 生成
辐照	20ppm	0.0	10.0	0.4	0.0	9.1	有 NH_3 生成
辐照	5ppm	0.03	10.0	0.4	0.0	9.1	有 O_2 出现
无辐照	0.0ppm	15	80	0.0	0.0	7.0	参考试验
辐照	0.0ppm	15	80	0.0	2.2	5.0	有 NO_3^- 生成

金属材料的腐蚀

在无辐照的情况下,锆在 204—316°C 的水中腐蚀速度仅为 10—100 克/分米²/年,其他反应堆结构材料的腐蚀速度也很小。在 316°C 的水中,失重速度常小于 0.001 吋/年。在 206°C 的水中的腐蚀速度为 316°C 的水中的腐蚀速度的 1/5。磨光的表面的腐蚀速度是普通表面的 1/10。水中氧含量较高时,腐蚀速度较大;水流速度较大时腐蚀速度也较大。不锈钢、碳钢在 pH 低时腐蚀速度较大。有人认为存在下列反应^[28]。



辐照能促进金属的腐蚀,但若材料的表面能生成保护膜,则可减小辐照的影响。曾在水温 282°C、水流速度 5—10 呎/秒、热中子通量 10^{13} 中子/厘米²·秒下做实验,结果见表 4。

表 4

材 料	总剂量(中子/厘米 ²)	样品增重(毫克/分米 ²)
347 不锈钢	0	7
同上	10^{19}	10
Zr-Sn 合金	0	4
同上	10^{19}	200
Zr-Sn 合金制的放热元件外壳	0	2
同上	10^{19}	140

在辐射场下腐蚀速度显然增加,但从结构观点看来,腐蚀问题仍不大,例如在 ITF 反应堆第一回路内管道的腐蚀速率为 10 毫克/分米²/月,亦即在 15 年内材料的厚度仅减少 0.001 吋,对材料强度的影响甚小,问题在于此时腐蚀产物的总量可达 30 克/天之多,被带至堆芯活化后引起水的沾污问题;此外新的金属表面或较不耐腐蚀的材料腐蚀速度可能大一个数量级。苏联第一原子能发电站反应堆第一回路最初一个月的腐蚀速度为每昼夜 11 毫克/米²,稳定后(两年)为每昼夜 0.5 毫克/米²。腐蚀速度随时间而降低,在初期尤为显著。这是因为管道虽然经过酸及碱溶液洗涤,但最初表面仍然有能被冲洗下来的氧化物薄层;在使用期间管道内表面逐渐形成惰性保护层后,使腐蚀速度降低^[29]。

循环水及水蒸气的沾污问题

循环水内杂质的来源有二:水中原含的杂质及自管道内表面冲洗下来的物质.从盐沉积及生成锅垢的观点看来,后者较为重要,因为沉积物的主要成分为 Fe, Cr, Ni, Mn 等,均为钢的腐蚀产物.在循环水中含量较高的还有 Ca, Mg, Cu 等元素,是从密封填料和垫圈上冲刷下来的.杂质中不溶的颗粒通常小于 2 微米,可用稀释法,过滤法或离心法除去^[29]. 苏联第一原子能发电站反应堆采用稀释法,以水中干物质的含量作为调节第一回路循环水补给速度的依据^[30]. 发现在反应堆功率一定时,冲洗下腐蚀产物的速度与水的补给速度成正变. 溶在水中的 N_2 及 O_2 在辐射场下生成硝酸^[31,32]. 硝酸与管道物质作用生成硝酸盐,很容易被循环水洗下带走,新暴露的表面又与新生成的硝酸作用. 因此第一回路循环水补给的速度越大,带入的溶在水中的 N_2 与 O_2 也越多,生成的硝酸量也越大,水的 pH 值降低,致使洗下腐蚀产物的速度也越大. 因此第一回路循环水必须事先经过精细的脱气. 在循环水补给速度一定时,洗下腐蚀产物的速度随反应堆功率的加大而变大,这是由于在 γ 射线及中子通量增加时硝酸的产额也随之而增加的缘故. 曾用离子交换、化学分析、电渗析及超离心等方法研究了苏联第一原子能发电站反应堆第一回路水中杂质的聚集状态,发现呈离子状态的有 Na, K, Mn, Ni, Co, Cr 及 Si; 呈胶态的仅有 Fe 及 Cu. 这可能与所用水未经脱气因而有硝酸生成有关.

反应堆中的水及水蒸汽常被放射性物质污染. 结构材料(特别是不锈钢)腐蚀产物、水中

表 5

同位素	半衰期	来源	同位素	半衰期	来源
1. 结构材料腐蚀产物活化后生成 ^[34-36] :			K^{42}	7.7分	
Al^{28}	2.3分	$Al^{27}(n,\gamma)Al^{28}$	Cl^{38}	40分	$Cl^{37}(n,\gamma)Cl^{38}$
Mg^{27}	9.5分	$Al^{27}(n,p)Mg^{27}$	A^{41}	109分	$A^{40}(n,\gamma)A^{41}$
Mn^{56}	2.6小时	$Mn^{55}(n,\gamma)Mn^{56}$	F^{18}	1.9小时	$O^{18}(p,n)F^{18}$ ²⁾
Ni^{65}	2.56小时	$Ni^{64}(n,\gamma)Ni^{65}$	Na^{24}	15.1小时	$Na^{23}(n,\gamma)Na^{24}$ ³⁾
Na^{24}	15.1小时	$Al^{27}(n,\alpha)Na^{24}$	Ca^{45}	152天	$Ca^{44}(n,\gamma)Ca^{45}$
W^{187}	24.1小时	$W^{186}(n,\gamma)W^{187}$	3. 裂变产物 ^[28,41,45] :		
Cr^{51}	27天	$Cr^{50}(n,\gamma)Cr^{51}$	Xe^{141}	3秒	由放热元件中扩散出来
Fe^{59}	45天	$Fe^{58}(n,\gamma)Fe^{59}$	Cs^{141}		Xe^{141} 蜕变子体
Hf^{181}	45天	$Hf^{180}(n,\gamma)Hf^{181}$	Xe^{140}	16秒	由放热元件中扩散出来
Zr^{95}	65天	$Zr^{94}(n,\gamma)Zr^{95}$	La^{140}	0.2小时	Xe^{140} 蜕变子体
Ta^{183}	111天	$Ta^{181}(n,\gamma)Ta^{183}$	Ba^{140}	12.5天	Xe^{140} 蜕变子体
Fe^{55}	2.9年	$Fe^{54}(n,\gamma)Fe^{55}$	Xe^{138}	17分	由放热元件中扩散出来
Mn^{54}	310天	$Fe^{54}(n,p)Mn^{54}$	Cs^{138}	33分	Xe^{138} 蜕变子体
Co^{58}	7.2天	$Ni^{58}(n,p)Co^{58}$	Kr^{86}	2.8小时	由放热元件中扩散出来
Co^{60}	5.3年	$Co^{59}(n,\gamma)Co^{60}$ $Ni^{60}(n,p)Co^{60}$ ¹⁾	Kr^{91}	10秒	由放热元件中扩散出来
2. 水中溶解的盐类及空气活化后生成 ^[34,40] :			Y^{90}	61天	Kr^{91} 蜕变子体
N^{17}	4.1秒	$O^{17}(n,p)N^{17}$	Kr^{89}	3.2分	由放热元件中扩散出来
N^{16}	7.3秒	$O^{16}(n,p)N^{16}$	Sr^{89}	54天	Kr^{89} 蜕变子体
O^{19}	29.4秒	$O^{18}(n,\gamma)O^{19}$	I^{131}	8.06天	
Nc^{28}	40.2秒	$Nc^{28}(n,\gamma)Nc^{28}$	Mo^{99}	67小时	

- 1) Co^{60} 多半由 $Co^{59}(n,\gamma)Co^{60}$ 反应生成.
- 2) 由反冲质子引起的核反应.
- 3) Na^{24} 多半由腐蚀产物 Al^{27} 活化后生成.

溶解的盐类及空气被带至堆芯活化后均能生成放射性物质;此外,气态的裂变产物(Xe, Kr等)扩散到元件壳外,元件外壳被铀沾污,或元件破损均能使水及水蒸汽中含有裂变产物。普通的锆或锆合金中常含有0.1—3.3ppm的铀,也是水及水蒸汽中裂变产物的来源之一^[33-36,65]。在反应堆正常运转的情况下,在堆内水及水蒸汽中曾经发现过的放射性同位素见表5。

不同类型反应堆中的水或水蒸汽内所含放射性物质也各不相同。在加压水冷堆中由于所用的水常经过纯化和脱气,因此在水中不含裂变产物的情况下,除 N^{16} , O^{19} 外,主要的放射性物质即为腐蚀产物的活化生成物: Na^{24} , Co^{58} , Co^{60} , Fe^{59} , Mn^{54} , Cr^{51} 及 Ta^{182} 等,其中最重要的放射性同位素是 N^{16} , Na^{24} 及 Co^{60} 。在不锈钢作元件外壳的情况下,生成 Co^{58} 的量常大于 Co^{60} 的量,减少钢中钴的含量可降低 Co^{60} 的量。游泳池堆的情况与加压水冷堆相近,所不同的只是游泳池堆的水面敞露在外,高功率(> 1000 瓦)的游泳池堆必须设法防止 N^{16} 迁移至水池表面以致严重污染附近空气。常在水内距水面一定距离处装设水流反射板,使上层水保持静止以减低 N^{16} 的扩散速度^[37]。此外还须注意池壁在中子照射上产生诱导放射性的问题;例如BSF游泳池堆,水池用1045碳钢制成,内表面涂漆,产生诱导放射性的情况见表6^[38]。在水池足够大时问题不严重。

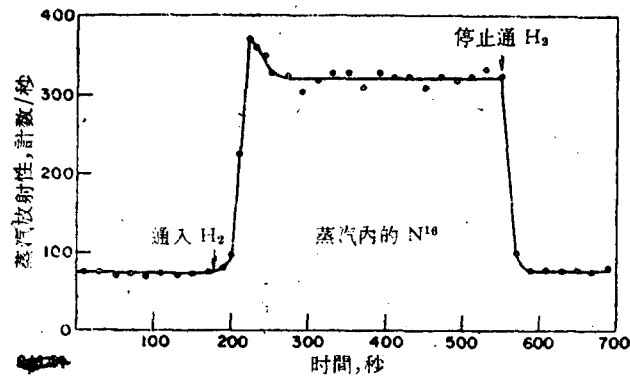
表 6

堆芯与池壁间水层厚, 呎	壁上所受中子通量, 中子/厘米 ² ·秒	池壁的放射性, 毫伦/小时
1	7.4×10^8	55
2	5.5×10^8	0.40
3	3.2×10^8	0.007

各个游泳池堆及加压水冷堆的水中放射性物质的含量及组份不尽相同,与建堆所用材料、堆的功率、水温、水质及水质的控制等诸因素有关。除 N^{16} 的放射性强度可高达100微居里/毫升以外,堆内水中所有其他放射性元素的总量一般不超过 2×10^{-1} 微居里/毫升^[26,28,34-41]。

在沸水堆中蒸汽经过高效率的气水分离器后,其中所含腐蚀产物的放射性远小于 N^{16} 的放射性,因此设计时只需考虑 N^{16} 的放射性。根据若干沸水堆实测结果^[42],涡轮机和蒸汽循环装置上的放射性积累物低于容许放射性水平。反应堆停止运转后,蒸汽或水的放射性在十分钟内几乎降至零,残余的放射性是由水蒸汽在反应堆内的腐蚀作用所产生的杂质引起的。由于这些腐蚀产物在堆内停留的时间很短,放置一天后,多数的放射性就几乎等于零。但不锈钢的腐蚀产物(例如 Co^{60} , Fe^{59} , Cr^{51} 等)的半衰期较长,故需特殊净化水的装置。在BORAX上采用了旁路过滤和离子交换装置,水连续流经净化系统^[43]。辐射分解生成的气体(包括 N^{16} 及 O^{19} 的气态化合物)被蒸汽带至发电机,发电机上的空气排出管将气体与凝结水分开,使气体进入地下导管,历30分钟后放入空气^[27]。曾在BORAX IV回路内通入 N_2 , H_2 , O_2 及He,同时检查 N^{16} 在水汽内存量的变化,用NaI闪烁谱仪分辨射线(记录能量大于3.0兆电子伏的 γ 射线)结果说明通入 N_2 , O_2 或He的影响不可见,加入 H_2 会增加 N^{16} 被带出的速度(图1),但对堆内水中 N^{16} 的放射性强度无可见影响。

由图1可见,通入 H_2 后蒸汽中 N^{16} 的放射性迅速增长,达一最大值后建立新的平衡。如果纯为物理作用,则通入其他气体的效果应与通入 H_2 的效果完全一致。通入 H_2 的效果特别,说明其为化学过程,同时也说明 N^{16} 以离子状态存在在水中。使蒸汽凝结液流经离子交换柱再进行流洗,实验结果也说明 N^{16} 在蒸汽凝结液内以离子状态存在。在水中加入 $NaNO_3$, KNO_3 等溶质对于放出 N^{16} 的速度影响不明显。当燃料元件烧坏时,水汽和机械部件的放射性水平显著增加。在BORAX IV功率为12000瓦的情况下,冷凝器的放射性水平自0.5伦/小时随

图1 蒸汽内 N^{16} 的放射性

增至 8 仑/小时；水蒸汽导管及空气排出管也有类似现象。停堆后测得上述各处的放射性以 32 分钟的半衰期蜕变，为 Cs^{138} ；未曾探测到长寿命的同位素。同时在水里发现 I^{131} ， Cs^{138} 及 Mo^{99} ，气体样品中的放射性物质主要是 Xe^{138} 及 Kr^{88} ，由此可断定元件已烧坏^[41]。

在石墨高压过热蒸汽反应堆中，虽然蒸汽自反应堆到透平的循环周期短于 N^{16} 的半衰期，但蒸汽的放射性主要仍不是由 N^{16} ，而是由 O^{19} 决定的。功率 40 万千瓦的堆蒸汽出口处， O^{19} 的放射性强度为 6.8×10^{-4} 居里/千克；在含盐量为 0.1 毫克/千克的过热蒸汽中，寿命较长的放射性同位素 Na^{24} ， K^{38} ， Mn^{54} 等的放射性强度还要低一些，约为 3×10^{-6} 居里/千克。总的说来，高压过热蒸汽堆的屏蔽问题并不大，因为即使蒸汽内全部放射性物质都被涡轮机壁吸附，涡轮机的总放射性仍不会使工作人员受到的剂量超过允许剂量。回路中装设气水分离器及蒸发器以除去水中所含盐份及腐蚀产物等杂质，可使蒸汽冷凝成的水的放射性强度低于气水分离器中水的放射性强度十倍左右。在气水分离器的工作效率较高的情况下，蒸汽冷凝成的水的放射性将不超过 10^{-7} 微居里/升^[41]。

即使反应堆的运转情况始终正常，回路中也不可能完全没有放射性物质聚积。聚积的速度与管道内表面加工的质量、所用金属材料的工艺特性、温度等条件有关。在较高温度（230℃）下的聚积速度比在较低温度（40℃）下为大。在 Хролой 16-1 合金上，放射性聚积的速度最大，其它依次为碳钢，304 不锈钢。从合金 Хролой 16-1 上除去放射性也很困难。有的反应堆不采用 304L 不锈钢做元件外壳，而采用价格较高的低钴 304L 不锈钢，以减少 Co^{60} 的生成，不采用 347 不锈钢，因为其中所含钼活化后引起困难^[45]。反应堆经长时间工作后必须进行去污。有人提出反应堆管道内表面去污的两种方案：第一种方案为先用洗涤溶液将回路灌满，然后抽出

表 7

成分	第一种方案用浓溶液, 温度 95—125℃		第二种方案用淡溶液, 温度 125—150℃	
	氧化溶液	还原溶液	氧化溶液	还原溶液
H_2O_2	3克/升	—	0.3克/升	—
乙酰苯胺	1.5	—	0.10	—
胍	—	5	—	—
EDTA	3.5	3.5	0.15	0.15
胺基磺酸	12	25	0.25—0.5	0.25—0.5
六次甲基四胺	1	1	0.1	0.1
单磷酸	—	—	—	0.5
pH	1.5	1.5	1.8—2.2	1.5—2.0

排去,必要时可重复一次;第二种方案为使洗涤溶液不断流经管道至完全洗净时为止。所用洗涤溶液的配方见表7。

还原溶液与腐蚀产物作用比与 UO_2 作用为强烈,而氧化溶液则相反。研究了許多试剂在高温下对 304 不锈钢的腐蚀作用。在 170°C 下碘酸、柠檬酸及其二钠盐的腐蚀速度均较小,约为 1 毫克/分米²·3 小时^[33]。

对反应堆水质的要求及控制

堆内水中的杂质可以作为靶子(如 Na, Al, Mn, A, N₂ 等),活化后使水的放射性增加。某些杂质(如 O₂, Cl⁻, NO₃⁻ 等)能加速腐蚀作用或促进水的辐射分解,此外固体杂质若沉积在热交换器内表面或迴路管道中,将使水流速度减慢,热交换效率降低。因此所用的水应是经过脱气的二次或二次以上的蒸馏水,而且在反应堆运转期间必须控制水中杂质含量。各个堆对水质的要求不完全一致(见表 8)。水的电导率为溶在其中的电解质的总指标,电导较大时材料的腐蚀较严重,通常选定电导率 10^{-6} 欧姆/厘米。反应堆材料腐蚀的速度与水的 pH 值有关,各个反应堆所选用的 pH 值自 3.6 至 7 以上不等,主要依所选用材料的性质而定,例如 M388 合金(含 1.0% Ni, 0.5% Fe, 0.2% Si 的铝合金)在 pH 为 3.5—4.0 时腐蚀最轻(420°F),但不锈钢在酸性的水中腐蚀较重,因此在同时采用 M388 合金及不锈钢的情况下选定水的 pH 值为 5^[27]。

表 8 某些反应堆对水质的要求

名称	堆型		用作慢化剂或冷却剂的水质 ¹⁾		
	慢化剂	冷却剂	pH 值	电导率(姆欧/厘米)	杂质(ppm)
NRX	D ₂ O	H ₂ O	5.8	0.5×10^{-6}	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , Al, Fe 均低于 0.1
CP-5	D ₂ O	D ₂ O	6.5	0.3×10^{-6}	—
JOOP	D ₂ O	D ₂ O	5.0	17×10^{-6}	NO ₃ ⁻ , 10; Al, 9; Fe, 3.5
ZOE	D ₂ O	D ₂ O	~4	60×10^{-6}	Cl ⁻ , 20; NO ₃ ⁻ , 9
P-2	D ₂ O	D ₂ O	3.6	130×10^{-6}	Al, 280; Fe, 1.0
苏联第一原子能 发电站反应堆	石墨	H ₂ O	—	—	总量~3ppm
ITF	H ₂ O	H ₂ O	10 ²⁾	—	—
ETR	H ₂ O	H ₂ O	—	—	Na, 0.25

1) 在水堆中为对用作慢化剂的水质要求,在石墨堆中为对用作冷却剂的水质要求。

2) 短期开动中在水内加 LiOH。

控制水质的方法有离心法、过滤法、稀释法、离子交换法以及其他方法。实际上常同时采用其中的几种,过滤与离子交换相结合的方法最常用^[47,48]。可以用离心法^[49]或过滤法^[41,50]除去固态杂质。过滤器可以是石英砂或不锈钢熔结滤板或活性炭滤床。活性炭滤床还可以吸附一部分溶解的杂质。可以用稀释法控制水中杂质的含量及放射性水平,即自迴路中定期放出一部分水并补充以纯水。放出的水贮存一段时间(10—15 天左右),待放射性降低到 10^{-8} 居里/升,再稀释到 10^{-10} 居里/升(饮用水标准),然后放入下水道^[29]。可以用离子交换法除去在水中以离子状态存在的杂质以降纯水的电导率。通常采用磷酸型氨式阳离子交换树脂与季胺型氨氧基式阴离子交换树脂,或阴阳离子交换树脂的混合床在 100°F 左右工作。适当调节离子交换柱还可以控制水的 pH 值^[51]。在水中加 LiOH 或在水面上加氨气以控制 NH₃ 及 NO₃⁻ 的辐射合成量等办法都可以用来调节水的 pH 值。反应堆用水应经过脱气(特别是 O₂, N₂, A),通常不用化学方法。例如 BORAX IV (沸水堆)平行使用强酸性阳离子交换树脂柱与强酸—强碱离子交换树脂柱,水以 10 加仑/分的流量经过阳离子交换柱,足够量的水流经混合柱。当水的电导小于

1.7×10^{-6} 姆欧/厘米,或 pH 值缓缓上升时,可减少流经混合床的水量;或关闭混合床。利用这种设备,很容易控制水的电导小于 5.7×10^{-6} 姆欧/厘米, pH 值在 5 左右(图 2)^[27,52]。NRX (低温水堆)则用经过重水处理的 amberlite IRC-120: amberlite IRA-400=1:2 的混合床^[53]。PWR (加压水堆)也采用混合床,在交换柱中装有滤板^[54]。苏联第一原子能发电站采用稀释法,换水量 300 升/小时,补给水为二次蒸馏水,其中干物质含量低于 1 毫克/升。巴西游泳池堆则使水连续通过活性炭滤床及阴、阳离子交换柱^[41]。

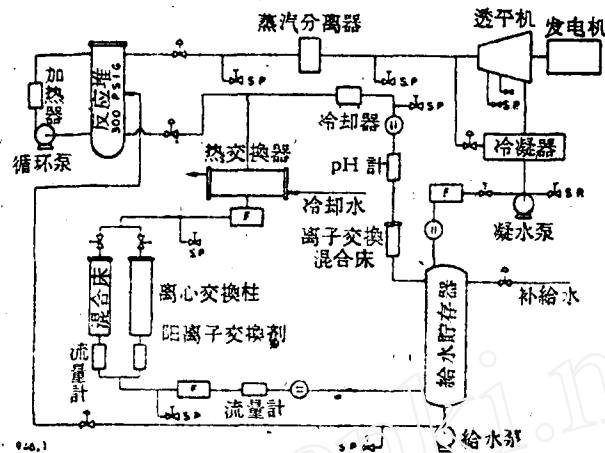


图 2 BORAX IV 反应堆及蒸汽系统的原理图

三、液态金属冷却堆

热中子堆可以用 Na 或 Na-K 合金作冷却剂,快中子堆还可以用 Hg 作冷却剂^[55],此外还有人建议用镓等低熔点金属或合金(表 9)^[56,57]。

表 9

物 质	熔点 °C	沸点 °C
Na	97.8	883
K	63.7	760
Na-K(22/78)	-12	785
Na-K(50/50)	11	
Hg	-38.37	357
Pb-Bi	125	1670
Ru	39.0	688
Ga	29.2	1983

液态金属的操作技术是一个重要问题,特别是碱金属在高温下与空气或水接触将发生爆炸。钠仅对惰性气体及氮呈惰性,与醇作用的速度和醇中所含碳原子数有关,与 CCl_4 作用极剧烈,所以不能用 CCl_4 灭火器扑灭钠火灾。Na 和腐蚀产物中的 Fe, Ce, Ta 等元素在堆中活化后放射性很强,例如在中子通量为 10^{13} 中子/厘米²·秒, Na 在堆中的体积为 50,000 毫升时, Na^{24} 的放射性强度可高达 17×10^5 居里^[58],因此反应堆的管道必须严密不漏。发展了多种检查管道的技术,例如 He 质谱计法, Ne 气体红外光谱分析法,挥发性卤

素化合物($CHCl_3$, freon 等)——电离卤素探测法等。

用作结构材料的金属或合金中的某些成份在液态金属中常有一定的溶解度,例如镍在汞中的溶解度就相当大(表 10),因此用汞作冷却剂时不可用含镍的钢。铁在液态钠中的溶解度比在汞中为大,但溶解速度较慢(表 11)。差不多所有的金属在液态镓中的溶解度都很大,若用镓作冷却剂,只能采用陶瓷的容器。

由化学反应引起的腐蚀作用要比纯粹由于溶解而引起的腐蚀作用重要得多。纯的液态钠

表 10

温度 °C	在汞中的溶解度(ppm)	
	Fe	Ni
25	0.015	1.4
300	0.054	14.0

表 11

液态金属	Hg	Na
Fe的溶解度(ppm, 100°C)	0.015	2
Fe溶解的速度	几秒钟达平衡	几小时达平衡

及 Na—K 合金对金属的腐蚀性不大。液态钾对石墨的侵蚀较严重, 因为钾能渗入石墨结构层之间生成层间化合物(每层间均有此种化合物生成时实验式为 C_8K , 每两层间生成时实验式为 $C_{16}K$)。石墨在室温下与液态 Na—K 合金接触几秒钟即膨胀, 结构完全被破坏。钠对石墨的腐蚀作用虽然较轻微, 但能被石墨吸收, 沾污了的石墨对热中子的吸收截面增大。因此液态钠及 Na—K 合金均不可与石墨接触^[59], 可用锆包裹石墨^[60]。钠在溶去与之相接触的合金中的某些成分后, 能进入合金的结构内。这种作用会使金属材料内部产生相当大的机械张力^[58], 例如液态钠能使低碳钢几乎完全失碳, 并且作用迅速。液态钠或 Na—K 合金若被氧化物沾污, 则对金属的腐蚀性大增, 例如镍铬钢及锆在高温下对液态钠稳定, 但能被含氧的液态钠腐蚀。液态钠中氧含量达 0.005% 时即能使含铁合金显著破坏。达 0.1% 时, 各种钢(包括镍铬钢在内)均将被腐蚀。金属铍能还原 Na_2O 生成结构不紧密的 BeO 膜, 被流动的钠带走; 新暴露的表面继续与 Na_2O 作用。不锈钢中所含铬与液态金属中所含氧作用, 在不锈钢表面上生成氧化铬膜。钢中的氮能被液态碱金属带走。若含碳(例如润滑油)或含氮物质和金属结构材料(例如不锈钢)同时与液态钠接触, 则结构材料表面将生成碳化物或氮化物膜。膜的生成成为非金属元素取代金属元素的过程。若两种不同的金属(例如 Fe 和 Al) 同时与液态钠接触, 则这两种金属的腐蚀作用都将比只有一种金属与之接触时为快(不仅由于电化学作用)。表 12 列出各种金属及合金对液态钠、钾及 Na—K 合金的腐蚀稳定性。液态锂的腐蚀作用与钠及钾相似, 不同之处在于锂与空气作用后生成腐蚀性极强的氮化物。微量的氮或氧均足以大大加速锂的腐蚀作用。

表 12^[58]

金属或合金	在不同温度下对 Na, K 及 Na—K 合金的腐蚀稳定性		
	300°C	600°C	800°C
铁(化学纯)	++	++	++
碳钢	++	+	⊙
铬钢(2—9%Cr)	++	++	+
奥氏钢(8%Ni, 18%Cr)	++	++	++
铸铁	+	⊙	⊙
铬	++	++	++
铝	⊙	⊙	▽
钼	++	++	++
镍及其不含铜合金	++	++	++
铂, 金, 银	⊙	⊙	⊙
钛	++	++	+
锆	++	++	▽
锡	++	++	++

- + 短时间不腐蚀
- ++ 长时间不腐蚀
- ⊙ 不稳定
- ▽ 未作试验

液态碱金属中氧的存在不仅能大大加重腐蚀作用,而且由于在液态金属冷却反应堆的工作温度($\sim 1000^\circ\text{C}$)下,氧化物在液态金属或合金中的溶解度小于0.1%,較大量的氧化物能堵塞管道,造成严重事故,因此液态Na或Na-K合金中氧的含量无论如何不得超过0.3%(即氧化物含量不得超过0.07%^[60,61],迴路中必須裝設淨化装置,并且經常进行分析^[62]。分析液态碱金属或合金中氧化物含量的化学方法有汞法、溴代丁烷法、蒸餾法、真空熔融法等^[63,66]。这些分析法均甚复杂,費時間,而且需要特殊设备,例如汞法为自迴路中取出样品装入有防护设备的容器中,使鈉、鉀溶于汞成汞齐,氧化物不溶;分离后再进行測定。虽然用这种方法可以測定鈉中 $\sim 0.0002\%$ 的氧,但一般仍較少采用,而多采用堵塞指示法(Пробковый индикатор)^[63]。这种方法十分簡便,所根据的原理为 Na_2O 在液态Na或Na-K合金中的溶解度均随温度的降低而降低。当温度接近液态金属的凝固点时, Na_2O 在Na中的溶解度趋近于零,在Na-K合金中的溶解度小于0.003%。利用这一現象,在迴路中接一旁路冷却装置,使液态金属流经冷却装置緩緩冷却,同时注意流量計上的讀数。当讀数显著下降时,即表示有大量 Na_2O 析出,堵住一部分管道,根据此时熔融体的温度,即可推算出其中 Na_2O 的含量。通常采用的淨化方法为引出一部分液态金属,使之流经冷阱冷却至凝固点附近,用熔結不銹鋼滤板滤去析出的氧化物。液态金属經過热交换器加热后即可送回堆內。用这种淨化方法很容易保持液态鈉中氧的含量低于0.005%。此时鈉的腐蝕性很小,在 540°C 下,18Cr-8Ni鋼的腐蝕速度小于0.01毫克/厘米²·月。低規格合金鋼情况稍差,但問題也不大。

有人发现汞中若含有1-10ppm的鈦,其对不含鎳的铁合金的腐蝕作用即將大大減輕。这可能是由于有可以起保护作用的 Fe_2Ti 或 Fe_3Ti 生成。少量鋅的存在能減輕汞及鈉的腐蝕作用,可能此时在金属結構材料表面有氮化鋅保护膜生成。

四、有机慢化剂与冷却剂

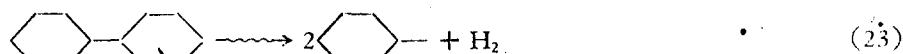
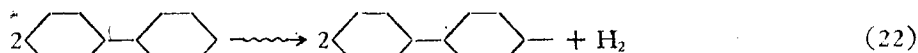
用作反应堆慢化剂或冷却剂的有机化合物应具备沸点低、饱和蒸气压高、慢化性能好、中子截面小、耐高溫、耐輻照、化学性质不活泼、粘滯度小、有較好的載热性能等条件^[67]。只有有机物作冷却剂比既用作冷却剂又用作慢化剂时的輻射稳定性問題为小,因为反应堆射綫的能量多集中在慢化剂中,慢化剂所受剂量常比冷却剂为高^[68]。芳香族烴比脂肪族烴稳定。在芳香族烴中則以多联苯类化合物,特别是二联苯与三联苯最能滿足上述条件^[69,70]。二联苯与三联苯在 450°C 下仍甚稳定,热中子截面比水的热中子截面小一半。发现二、三联苯的混合物具有許多优良的特性,間位三联苯中加入少量的对位三联苯即可增加其稳定性。此外,异丙基联苯也較适用^[71,72](表12)。

表12 某些适用的有机慢化剂和冷却剂

名 称	百 分 組 成			
	联 苯	邻 三 苯	間 三 苯	对 三 苯
山道腊 R (Santowax R)	0.3	11.7	60.0	28.1
山道腊 O-M (Santowax O-M)	微量	65.2	32.3	2.5
	16.0	46.1	31.8	6.1
共晶混合物	36	45	19	—
—	—	20-30	80-70	—
异丙基联苯 (MIPB)	間异丙基联苯 55.4		对异丙基联苯 44.6	

有机慢化剂和冷却剂在輻照下能发生分解作用和聚合作用。二、三联苯和它們的衍生物

在高温下经辐照后生成高沸点的多环化合物,同时放出 H_2 、 CH_4 及少量其他轻烃。以二联苯为例,能发生下述辐射分解和聚合作用:



生成的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_5$ 自由基继续参加作用。对辐照最稳定的芳香族烃最容易被激发和电离,也最容易与自由基起作用。在 EBR-1 反应堆中,以能量大于 0.5 电子伏的中子照射联苯,立即发现有 30% 的联苯已生成高聚苯。在无辐照条件及 $600^\circ\text{—}750^\circ\text{F}$ 的温度下放置 145 小时后,发现有 10% 的联苯生成高聚苯,有沉淀生成。在温度为 $500^\circ\text{—}750^\circ\text{F}$, 功率为 5300—6000 瓦的堆中对三联苯进行试验,发现生成沸点高于三联苯的有机化合物(HBC)¹⁾ 的量从 8% 逐渐增高到 41% (增至 41% 时开动净化系统)^[72]。分解产物易溶,能引起沾污,但对有机冷却剂导热性能的影响较小,因此可以允许有 10% 的分解。聚合产物的粘滞性较大,能使冷却剂流速降低,可以用减压蒸馏法除去^[74—76,68]。

冷却系统工作一个时期后,管道的放射性常有所增加,有机冷却剂中放射性物质的主要来源为冷却剂中原来含有的无机杂质和自管道壁上冲刷下来的杂质。OMRE 试验结果,最重要的有 Mn^{56} , Fe^{59} , P^{32} 及 S^{35} 等,常和 HBC 在一起。在反应堆功率为 1 万千瓦时,放射性最强处(例如装在回路中的滤片)的剂量不超过 80 毫伦/小时,其他地方仅为 13 毫伦/小时。当元件破裂时,将有裂变产物进入冷却剂,多半为气态和挥发性放射性物质以及它们的子体。Xe 及 Kr 等可以抽走,它们与有机冷却剂相结合。其中存在量较大的放射性元素为 I^{131} , Ba^{140} 及 La^{140} ^[73]。

表 13 某些适用有机物的热稳定性和辐射稳定性

物理性质	二联苯	共晶混合物	HB-40	MIIPB
快中子积分剂量	1.393×10^{18}	1.66×10^{18}	3.94×10^{17}	1.36×10^{18}
试验结束时蜕变百分率	7.4	7.00	—	10
每克蜕变产物中所含气态蜕变产物	12	—	56	15
气体百分组份	$H_2(37)$	—	$H_2(95)$	$H_2(86)$ $CH_3CH_2CH_3(14)$
产生的放射性,居里/克	0.45	0.38	0.15—4	0.111
样品过滤后剩余的放射性,居里/克	0.23	0.21	0.15	0.109
未过滤样品中的百分组份	$Fe^{59}(6.6)$ $Cl^{38}(16.5)$ $Na^{24}(20.6)$ $Mn^{56}(72.8)$	$Fe^{59}(13.3)$ $Na^{24}(10)$ $Mn^{56}(60.2)$		$Fe^{59}(5.4)$ $Na^{24}(8.1)$ $Mn^{56}(37.8)$ $Cl^{38}(48.7)$
在氮中的最高容许温度, $^\circ\text{C}$	≥ 425	> 425	< 400	> 400
在空气中的最高容许温度, $^\circ\text{C}$	> 400	> 400	—	375—400

有机冷却剂的腐蚀性甚小,因而结构材料可以不必采用不锈钢及特种合金。其对任何金属材料的腐蚀速度在 450°C 下均小于 0.025 毫米/年,而这样小的腐蚀速度还与其中的杂质,特别是水有关。例如浸在有机冷却剂中的镁片和铝片受照射后表面变黑,有氧化镁及氧化铝生成。

1) HBC 为 High boiling point component 的缩写。

总之,非均匀堆化学问题是无机化学、分析化学、物理化学、有机化学、辐射化学及放射化学等的共同研究对象,有许多有关保证反应堆安全运转、降低建堆成本及改进设计的问题有待化学工作者进一步解决。

参 考 文 献

- [1] *Chem. and Industry*, 1953, No. 30, 790—793.
- [2] 第二次日内瓦会议文献, 15/P/2192 (1958).
- [3] 同上, 15/P/79 (1958).
- [4] *Nucleonics*, 17, (1959), No. 9, 96—102.
- [5] 第二次日内瓦会议文献, 15/P/303 (1958).
- [6] 同上, 15/P/961 (1958).
- [7] *Nuclear Engineering*, 2 (1957), No. 7, 321.
- [8] *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1957), 2500.
- [9] *J. Electro. Chem. Soc.*, 101 (1954), 384, 474.
- [10] *Prog. in Nucl. Energy*, Series IV, Vol. I, p. 102 (1956).
- [11] AERE C/R, 2619 (1959).
- [12] *Nucleonics*, 14 (1956), No. 3, 42.
- [13] 第一次日内瓦会议文献, p/389 (1955).
- [14] 第二次日内瓦会议文献, p/314 (1958).
- [15] *Nucleonics*, 14 (1956), No. 3, 34; *原子能* 2 (1957), No. 2, 159.
- [16] *Nucl. Power*, 4 (1959), No. 36, 104.
- [17] *Nucl. Eng.*, 4 (1959), No. 42, 406.
- [18] *Nucl. Power*, 4 (1959), No. 33.
- [19] *Prog. Nucl. Energy*, Series IV, Vol. 1, p. 61 (1956).
- [20] 第一次日内瓦会议文献, p/7 (1955).
- [21] 同上, p/738 (1955).
- [22] *J. Phys. Chem.*, 56, 587 (1952).
- [23] 第一次日内瓦会议文献, p/839 (1955).
- [24] *Nucleonics*, 12, 40 (1954).
- [25] 第一次日内瓦会议文献, p/741 (1955).
- [26] 苏联和平利用原子能会议文集 Пленарное заседание, p. 15 (1955).
- [27] 第二次日内瓦会议文献, p/946 (1958).
- [28] 同上, p/410 (1958).