

钠火气溶胶分析方法研究及应用

俞晓琛 郭庆舟 文希孟

(中国原子能科学研究院反应堆工程研究设计所, 北京, 102413)

叙述了钠火气溶胶的 1 种取样分析方法。真空取样分析采用容量法与原子吸收法相结合。当 Na 的绝对含量在 0.1—1.0 mg 时, 容量法的分析结果与原子吸收法的结果偏差不大于 2%。该方法已应用于钠火气溶胶去除装置上, 其分析范围、准确度及精度已能满足当前快堆关于钠气溶胶研究的需要。

关键词 钠火气溶胶 真空取样 容量法 原子吸收法

中图分类号 O 648.18 O 614.112

作为快堆冷却剂的钠是 1 种易燃的化学物质。堆厂房或回路间内有钠火事故发生时, 会产生大量的含 Na_2O 和 Na_2O_2 的气溶胶。据研究表明^[1], 当钠着火时, 房间内钠气溶胶的含量可达 20 g/m^3 。气溶胶与人体表面粘膜相结合, 生成 NaOH , 具有强碱性, 破坏人体组织, 并危害到人的呼吸系统甚至让人窒息。当气溶胶浓度达到 50 mg/m^3 时, 人允许停留时间仅为 2.5 min。更为严重的是, 如果回路间发生钠火事故, 产生的气溶胶很可能具有放射性。为减少对环境的污染, 气溶胶在排入大气前要进行处理, 使钠的氧化物含量降低至允许排放水平。

钠火气溶胶处理装置一般采用过滤、水喷淋等几级处理。该课题研究的目的是配合快堆中钠火气溶胶处理装置的工艺研究, 建立 1 套快速而准确的钠火气溶胶分析方法, 并通过钠火气溶胶的行为研究, 为将来钠火消防工程中事故排风系统的设计提供科学的数据和依据。本方法也适用于钠回路燃料元件清洗产生的水蒸气中 Na 含量的分析及快堆所用蒸汽阱效率的评估。

本研究采用真空取样, 容量法与原子吸收法^[1-3]相结合的分析方法, 测定钠火气溶胶经每级处理后定量体积内的钠含量来确定各级处理方法和设备的净化效率。

1 实验部分

1.1 仪器

- 1) H-1550 原子吸收分光光度计; 2) 钠空心阴极灯; 3) 钢瓶乙炔气; 4) 10 mL 微量滴定

俞晓琛: 女, 29 岁, 分析化学专业, 工程师

收稿日期: 1996-12-17 收到修改稿日期: 1997-02-03

管, 准确到 0.05 mL。

1.2 试剂

- 1) 0.01 mol/L HCl; 2) 混合指示剂; 3) 0.1 g/L NaCl 标准储备液。

2 样品分析

2.1 取样与制样

气溶胶的产生及处理装置示于图 1, 取样装置示于图 2。

首先将取样设备与气溶胶的发生及处理装置连接好, 取样装置先抽真空, 关闭抽真空系统, 待钠着火产生气溶胶后进行取样。取样后让取样瓶静止一段时间, 待钠的氧化物充分沉积至取样瓶底及壁上后, 用少量去离子水溶洗气溶胶, 洗液转移至容量瓶中定容。

钠燃烧及制样过程化学反应如下:

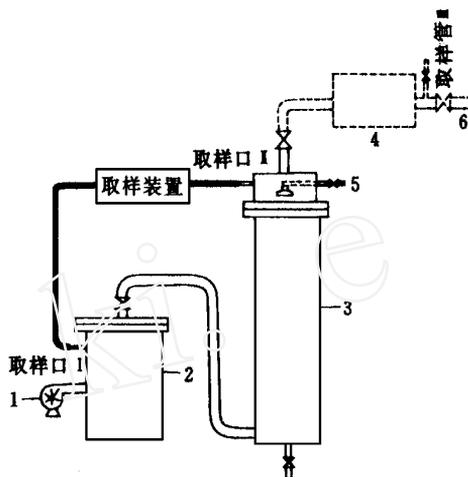
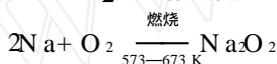
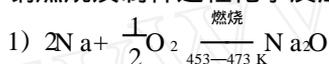


图 1 气溶胶产生及处理装置

Fig 1 Producing and removing device of aerosol
1—风机; 2—钠燃烧罐; 3—喷淋塔; 4—过滤器;
5—喷淋管; 6—钠火气溶胶排放口

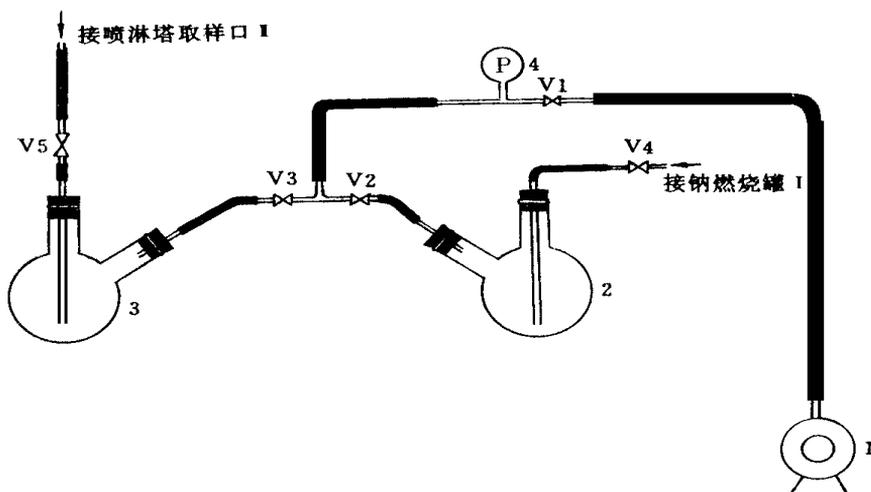


图 2 气溶胶取样装置

Fig 2 Sampling device of aerosol

1—真空泵; 2, 3—取样器; 4—压力表; V₁—V₅—气体隔膜阀

2.2 取样时间和取样点的选择

根据不同实验目的选用不同的取样时间和取样点,以使分析有代表性。

1) 在钠着火后烟雾明显发生时,在气溶胶发生装置 I 号取样口和 II 号取样口,在很短时间
内依次取样测气溶胶沉积分布。

2) 测喷淋罐在喷淋时的钠火气溶胶随时间的分布状况时,在 I 号取样口取样,从着火开
始至结束,时间间隔为 1.5—2 min。

2.3 喷淋实验

钠着火 2 min 开始在喷淋塔处取样,取样方法如 2.1 节所述,每个样品间隔 2.6 min 后打
开喷淋装置,水喷淋速度为 20 L/h,至无明显烟雾为止。

喷淋效率计算公式如下:

$$A = \frac{c_6 - c_8}{c_6} \times 100\%$$

式中: c_6 为 6 min 样品浓度; c_8 为 8 min 样品浓度。

2.4 样品测定

(1) 容量法与原子吸收法测定 Na^+ 浓度比较实验

1) 量取不同体积的 NaOH 储备液作为样品,用容量法测定 Na^+ 的绝对含量。

计算公式如下:

$$\rho = \frac{c_0(V_1 - V_2) \times n \times 23}{V}$$

式中: ρ 为气溶胶中钠的浓度, mg/L ; c_0 为所用酸的浓度, mol/L ; V_1 为所用酸的体积, L ; V_2 为
去离子水空白消耗酸量, L ; V 为取样体积, L ; n 为样品稀释倍数。

2) 用原子吸收法测量时,将样品配成 $w(\text{Na}^+) = 0\text{--}3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的溶液。测量条件为: 波长
589.5 nm; 灯电流 6 mA; 狭缝 40 μm ; 燃烧器高度 5 mm; 燃气流量比(空气 乙炔气) = 9 : 2。
测量方法为工作曲线法。

2 种方法的分析结果列于表 1。结果表明,2 种方法所测结果的相对偏差 $\delta < 2\%$ 。

表 1 原子吸收法与容量法测得 Na^+ 浓度的比较

Table 1 Comparison of the measured Na^+ concentration with atomic
absorption and volumetric analysis method

样品序号	$w(\text{Na}^+)/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	
	容量法	原子吸收法
1	2.49	2.51
2	1.36	1.42
3	0.81	0.82
4	0.54	0.56
5	0.27	0.27
6	0.27	0.27
7	0.82	0.85
8	1.36	1.40
9	1.92	1.96
10	2.47	2.48

(2) 气溶胶样品浓度的测定

取部分或全部样品, 用容量法测定。如用原子吸收法, 则将样品中和至 $\text{pH} = 5.1$ 再稀释后方可测量。一般情况下尽量选用容量法, 只有在气溶胶中钠的含量过低 ($< 100 \mu\text{g}/\text{L}$) 才考虑使用原子吸收法。

3 结果与分析

3.1 气溶胶在迁移过程中的沉积

从图 1 可以看出, 气溶胶从燃烧罐到喷淋塔的取样口需要经过一段较长的距离 (管路长约 1 m, 由喷淋塔入口至取样口高度约为 1.5 m), 此过程中气溶胶会发生沉积。在未喷淋的情况下同时在喷淋塔和燃烧罐两处取样 (取样时间差 $< 20 \text{ s}$), 分析结果列于表 2。由表 2 看出, 约有 90% 的气溶胶在迁移过程中发生了沉积, 该结果对钠火事故排风系统的管路设计是具有参考价值的。

表 2 气溶胶在迁移过程中的沉积

Table 2 Deposition of aerosol in flux process

测定时间	取样时间/m in (钠开始燃烧为零时刻)	燃烧罐处 $\rho(\text{Na}^+)/$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	喷淋塔处 $\rho(\text{Na}^+)/$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	沉积率/%
1996-03-01	6	14.47	1.78	87.7
1996-03-01	11	19.04	2.37	87.6
1996-03-06	8	72.56	2.84	96.0
1996-03-12	11	7.47	0.81	89.1

3.2 钠燃烧全过程中喷淋塔内气溶胶浓度分布曲线

在未喷淋情况下, 喷淋塔内钠火气溶胶浓度随时间的分布变化示于图 3。由于钠燃烧过程受诸多因素干扰, 如钠量、风速、升温过程等, 非常复杂, 无法保证每次实验条件绝对相同, 因而 3 条曲线间是有差异的。但是它们显示出 1 个共同的浓度变化趋势, 这个趋势与钠火一般燃烧曲线的浓度分布规律相吻合。从这 3 条曲线还可以看出, 在钠燃烧的一段时间间隔中, 气溶胶中钠的浓度变化相对平稳, 在 3 条曲线上都显示为燃烧后 6—10 min 曲线为一段相对平坦的稳定区。这个平稳时间对净化装置效率的计算是有重要意义的, 在只设有 1 个

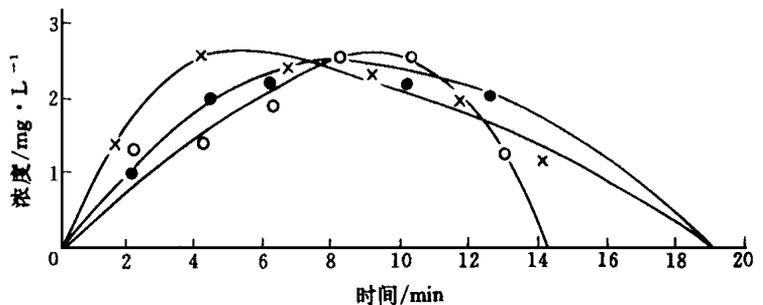


图 3 钠火气溶胶浓度分布曲线

Fig 3 Distribution curve of sodium aerosol concentration

× ——1996年3月26日; o ——1996年3月28日; · ——1996年4月2日

取样口, 无法同时取到喷淋前后的 2 个样品来比较时, 在平稳区内所取样品由于钠含量相对稳

定, 喷淋前后的钠含量是具有可比性的, 因此, 所计算出的净化效率是能反映实际情况的。

3.3 喷淋高度对喷淋塔净化效率的影响

水喷淋是 1 种有效的钠火气溶胶的处理方法。水可以迅速与气溶胶发生反应, 有效地降低其中钠的氧化物含量。表 3 给出了在不同喷淋高度下的喷淋效率。

表 3 喷淋前后气溶胶浓度对照
Table 3 Comparison of aerosol concentration before and after sparging

喷淋高度/ mm	测定时间	烧钠量/g	取样时间/m in (钠开始燃烧为零时刻)	喷淋塔处气溶胶浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		净化效 率/%
				未喷淋前	喷淋	
1220	1996-04-09	92.5	4	1.51		69.7
			6	2.38		
			7		1.91	
			8		0.72	
			9		0.43	
	1996-04-23	91.5	4	0.86		57.9
			6	0.76		
			8		0.32	
			10		0.30	
	1996-04-25	92.0	2	2.17		74.8
			4	2.47		
			6	1.63		
			8		0.41	
			10		0.31	
	1996-04-29	92.5	2	0.97		84.7
			4	1.44		
			6	1.63		
			8		0.25	
			10		0.26	
	1996-05-06	93.0	2	0.98		65.9
4			1.01			
6			0.82			
8				0.28		
10				0.25		
12				0.19		
430	1996-05-15	94.0	2	1.23		58.2
			4	1.96		
			6	3.61		
			8		1.51	
			10		0.78	
	1996-05-20	93.0	2	1.09		41.7
			4	1.16		
			6	1.03		
			8		0.60	
			10		0.47	
			12		0.34	

续表 3

喷淋高度/ mm	测定时间	烧钠量/g	取样时间/min (钠开始燃烧为零时刻)	喷淋塔处气溶胶浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		净化效率/%
				未喷淋前	喷淋	
890	1996-05-29	93.5	2	0.47		64.5
			4	0.49		
			6	0.62		
			8		0.22	
			10		0.21	
	1996-06-04	91.0	2	1.04		72.3
			4	0.95		
			6	0.76		
			8		0.21	
			10		0.18	
	1996-06-06	96.0	4	1.11		55.7
			6	0.97		
			8		0.43	
			10		0.30	

注: 净化效率由 6 min 与 8 min 样品浓度计算获得

表 3 给出的数据表明, 喷淋速度固定在 20 L/h, 保证在任何高度喷淋面积均可覆盖整个喷淋塔内气溶胶流程的情况下, 喷淋高度对喷淋效率是有影响的。当喷淋高度为 1220 mm 时, 平均净化效率为 70%; 890 mm 时为 64%; 430 mm 时为 50%。喷淋高度从 1220 mm 降低至 430 mm, 净化效率也随之明显降低, 这是由于气溶胶与水接触的时间长短不同所致。喷淋高度越高, 气溶胶与水接触的时间越长, 水对其中钠的氧化物的吸收就越充分, 净化效率也就越高。该结论对于气溶胶净化装置的设计是有参考价值的。

4 结论

1) 用真空取样以容量法与原子吸收法测定钠火气溶胶中钠含量的方法来鉴定气溶胶的净化效率是可行的, 其分析方法间的偏差 < 2%。在样品中钠离子绝对量 > 100 μg 时, 用容量法测定更为快速、简捷, 其精度足以满足气溶胶的分析要求。

2) 本方法对研究钠火燃烧过程中气溶胶浓度分布、气溶胶在运动过程中的沉积、不同方法对净化钠火气溶胶的效率等工作可提供有价值的参考数据。

3) 本方法配合钠火工艺研究所取得的初步结果及研究方法对于钠火气溶胶的过滤等处理装置的工程设计有一定参考价值。

本工作得到 101 室苏淑娟老师的协助, 特此致谢。

参 考 文 献

- 1 Cherdron W, Freudenstein K. Sodium Fire Research Programs for SNR Safety in the FRE. IAEA Specialists Meeting on Sodium Fires Obninsk, U SSR. 1988 Vienna, 1989. 38.
- 2 张宏陶. 水质分析大全. 重庆: 科学技术文献出版社重庆分社, 1989. 94.
- 3 [美] 罗伯特 D. 布朗. 最新仪器分析技术全书. 北京大学化学系、清华大学分析中心、南开大学测试中心合译. 北京: 化学工业出版社, 1990. 118—114.
- 4 地质矿产部水文地质工程地质研究所. 水的分析. 北京: 地质出版社, 1990. 136.

RESEARCH AND APPLICATION OF SAMPLING AND ANALYSIS METHOD OF SODIUM AEROSOL

Yu Xiaochen Guo Qingzhou Wen Ximeng

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

ABSTRACT

Method of sampling-analysis for sodium aerosol is researched. The vacuum sampling technology is used in the sampling process, and the analysis method adopted is volumetric analysis and atomic absorption. When the absolute content of sodium is in the range of 0.1 mg to 1.0 mg, the deviation of results between volumetric analysis and atomic absorption is less than 2%. The method has been applied in a sodium aerosol removal device successfully. The analysis range, accuracy and precision can meet the requirements for researching sodium aerosol.

Key words Sodium aerosol Vacuum sampling Volumetric analysis Atomic absorption