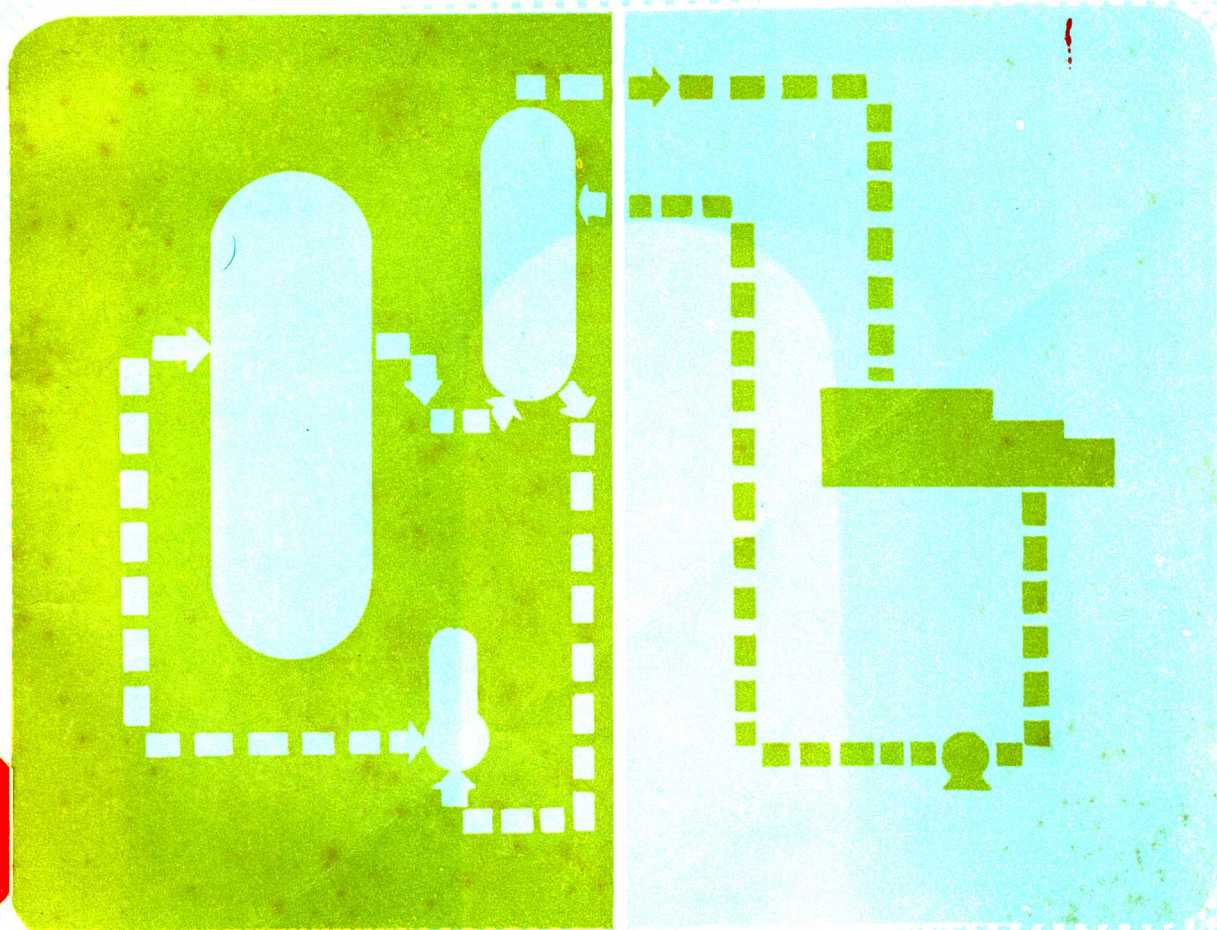


反应堆化学

(1979年会议资料选编)

《反应堆化学》编辑组



51
51

反 应 堆 化 学

(1979年会议资料选编)

《反应堆化学》编辑组

原 子 能 出 版 社

内 容 简 介

这是1979年召开的反应堆化学经验交流会的会议资料选编。其中涉及堆化学工艺部分17篇,分析部分12篇,共29篇。

本选编的主要内容有:各种类型反应堆回路水的水质标准、控制、净化工艺等方面所取得的经验和成果;堆回路水的水质分析方法及其相应装置的研制;核级离子交换树脂的制备和应用工艺研究等。

本选编可供从事原子能工业、堆水化学、锅炉用水、水化学等工作的有关工程技术人员、工人、管理干部参阅,对有关大专院校师生也有一定参考价值。

反 应 堆 化 学

(1979年会议资料选编)

•反应化学堆•编辑组

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

国防科委印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

(限国内发行)

☆

开本787×1092¹/₁₆ ·印张12³/₄·字数 320 千字

1981 年 11 月第一版·1981 年 11 月第一次印刷

印数001—800 ·统一书号: 15175·349

定价: 1.60元

前 言

反应堆化学是一门新近发展起来的学科，也是一门综合性的学科。随着世界上核动力与核电站的蓬勃发展，反应堆化学日趋重要。

1958年我国建于原子能研究所的第一个重水反应堆正式投入运行之后，相继又建了动力、试验和生产等各种类型的核反应堆。这些反应堆的运行和科研工作为我国核动力和核电站的发展积累了经验，准备了条件。为适应我国核反应堆日益发展的形势的需要，于1979年11月在浙江召开了第一次反应堆化学会议，总结交流了二十多年来各种类型反应堆堆回路水的水质标准、控制、净化工艺和分析等方面所取得的经验和成果。在肯定成绩找出差距的基础上，安排今后一个时期的科研规划，以便把反应堆化学方面的研究工作向前推进一步，努力赶超世界水平。

会议交流的主要经验和成果有：

- (1) 各种类型反应堆回路水化学方面的运行经验；
- (2) 堆回路水的净化工艺和水质控制；
- (3) 堆回路水的水质分析方法及其相应装置的研制；
- (4) 核级离子交换树脂的制备和应用工艺研究。

为了更好地交流经验，推广成果，在85篇交流文章中，我们选编了29篇。编辑过程中，基本上遵照原作者的意见，在文章格式和名词术语方面进行了统一，内容有所增删。

参加本选编编辑工作的人员是：杨芝凤、王孝怀、阴国玮、孙文豪四位同志。由于我们水平有限，选编中难免有不当之处，欢迎批评指正。

《反应堆化学》编辑组

1980年5月于北京

目 录

硼型树脂静态离子交换平衡的研究	樊均福、方惠君、杨秀芳等	1
锂型树脂转型工艺研究	周道容、储可云、郑寨生	10
核级离子交换树脂的运行经验	郑丽君、樊均福、余世诚等	17
游泳池式反应堆主回路水质分析小结	高秀清	22
核级离子交换树脂的制备及应用	樊均福、郑丽君、谭凤珍等	31
离子交换法净化反应堆一回路水的实验研究	李维音、姜长毅	35
轻水堆净化器中失效树脂再生条件的研究	张立美	42
补给水系统混床产水量的实验研究	梅慰春、贾秀英、宋玉清、王汝秀	48
常温下联氨的 γ 辐照除氧研究	曹立业、董馥珍	52
高温高压回路水中联氨除氧实验	季朝鸣、方惠君、郑丽君等	57
亚硫酸盐型树脂除去水中溶解氧	祝秀英、赵玉坤、杨长年	62
亚硫酸钠化学除氧的实验研究	李振明	67
重水堆主回路去污的实验研究	贾智勇、宓培庆、王里玉	73
研究性反应堆中汞污染重水的净化	原子能所反应堆化学组	84
蒸汽发生器传热管腐蚀原因的分析	顾世雄、骆秀红、姚婷仙、刘 璠等	91
硫氰化铵等对钢在稀酸中的缓蚀作用	元歪梅	94
活化水中 ^{16}N 化合态的实验研究	郑丽君、周道容、李荫兰、张淑珍	99
堆回路水中杂质元素的光谱测定	顾世雄、骆秀红、许林水、侯列奇	105
石英谐振器测定堆回路水中干渣含量	吕敬琚、季朝鸣、张 洁、沈 洪	113
旋转玻炭电极阳极溶出伏安法测定堆回路水中微量铜和铅	孙文豪、陈富崇	117
4,7-二苯基-1,10-菲罗啉分光光度法测定水中微量铁	殷报国、孟宪英	125
氯离子选择性电极的制备、性能及应用	阴国玮、姚婷仙、王树钊	132
选择电极法测定回路水中微量氯离子	王月芬、刘春芳	143
水中微量氯离子的连续测量	魏庆勋、陈美珍	151
水中痕量溶解氧分析仪	林芳良、张瑞联、吴素珍	158
高纯水中痕量溶解氧的测定	张瑞联、吴素珍、林芳良	168
真空释放-气相色谱法测定水中溶解氢	杨长年、朱宝珍、周 勤、黄富端	176
高温燃烧法测定钠中微量碳	周筠梅、李慎之、包云升	180
真空蒸馏法测定金属钠中微量氧	洪顺章、文希孟、孙世平等	190

硼型树脂静态离子交换平衡的研究

樊均福 方惠君 杨秀芳等*

本实验研究了硼酸体系中强碱阴离子交换树脂的静态交换平衡,验证了弗莱彻(Fletcher)的树脂含硼量计算公式,给出了不同平衡硼浓度下树脂组分的计算方法,测定了国产阴树脂的交换常数 K_{c1} 和 K_{c3} 及其有关影响因素,并与Amberlite IRA-400和新工艺阴树脂进行了对比。

实验结果表明,在一定误差范围内,树脂含硼量实验值与计算值是符合的;国产阴树脂对硼的交换常数远比国外树脂低,其中 K_{c3} 尤为显著;转型率及温度对交换常数亦有明显影响。

一、前言

硼酸是压水堆电站普遍采用的中子吸收剂^[1,2]。将其加入到一回路载热剂中,用来控制反应堆的大部分过剩反应性,即所谓化学补偿控制,以达到减少控制棒数量,展平中子通量,增加活性区寿期和简化活性区设计等目的。

反应堆运行中,载热剂含硼量随运行时间的延长逐渐减少,从约2000ppm下降至几个ppm。为了按控制要求保持载热剂中有一定的含硼量,要求化学容积控制系统中净化用离子交换器内的阴树脂处于硼型状态。此外,系统中还设置了装填有氢氧型阴树脂的离子交换器,用于运行后期除硼,它在投入运行后也逐渐转为硼型。因此必须了解相应工况下树脂在含硼体系中的交换平衡。

在反应堆运行工况下,硼酸的物理化学性能国外已有文献报道^[3,4]。W. D. Fletcher^[5]按照硼酸离解理论和离子交换理论,经数学简化处理后,推导并测得室温下强碱阴树脂的单硼和三硼离子交换常数。

本实验主要是研究影响树脂含硼量的有关因素,求得不同树脂、温度及转型率下国产阴树脂的 K_{c1} 和 K_{c3} 值,并与Amberlite IRA-400树脂进行对比。

二、实验部分

(一)基本理论

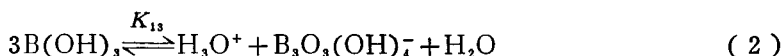
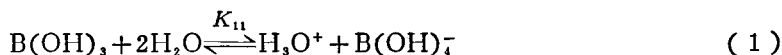
1. 硼酸离解平衡

水溶液中,硼酸是一种弱酸。按照硼酸离解理论,它在水溶液中以下面几种稳定的形式存在:

正硼酸	$B(OH)_3$
单硼酸根离子	$B(OH)_4^-$
三硼酸根离子	$B_3O_3(OH)_4^-$
其它多硼酸根离子	$B_nO_n(OH)_{n+1}^-$ 等。

* 参加本工作的还有储可云、郑素生和吴惠珍同志。

在反应堆工况下, 可以认为, 溶液中的总硼浓度仅由 $B(OH)_3$ 、 $B(OH)_4^-$ 和 $B_3O_3(OH)_4^-$ 三种组成, 其离解平衡式分别为:



将 $B(OH)_3$ 、 $B(OH)_4^-$ 和 $B_3O_3(OH)_4^-$ 分别简化表示为 HB 、 B^- 和 B_3^- , 则有:

$$\text{单硼离解常数 } K_{11} = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} \quad (3)$$

$$\text{三硼离解常数 } K_{13} = \frac{[H^+][B_3^-]}{[HB]^3} \quad (4)$$

溶液中硼的物料平衡为:

$$\text{总硼浓度 } \Sigma B_s = [HB] + [B^-] + 3[B_3^-] \quad (5)$$

将式(3)(4)代入式(5)得:

$$[HB]^3 + \frac{[H^+] + K_{11}}{3K_{13}}[HB] - \frac{[H^+]}{3K_{13}}(\Sigma B_s) = 0 \quad (6)$$

$$\text{令 } \frac{[H^+] + K_{11}}{3K_{13}} = a, \quad -\frac{[H^+](\Sigma B_s)}{3K_{13}} = b$$

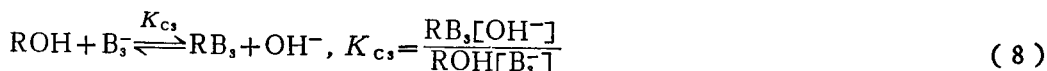
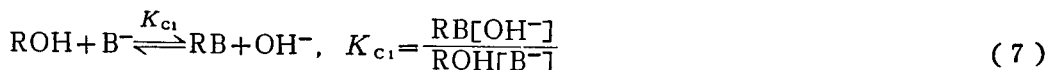
则式(6)的解为: $[HB] = a + \beta$

$$\text{其中 } a = \sqrt[3]{\frac{-b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{a^3}{27}}}, \quad \beta = \sqrt[3]{\frac{-b}{2} - \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{a^3}{27}}}$$

单硼离解常数 K_{11} 和三硼离解常数 K_{13} 数值可以查出, 因此, 若已知 (ΣB_s) 和 $[H^+]$, 则可计算出溶液中各组分 $([HB]$ 、 $[B^-]$ 、 $[B_3^-])$ 的浓度。

2. 离子交换平衡

当溶液中的硼与树脂发生交换时, 按照离子交换原理, 溶液中单硼离子和三硼离子均与树脂上的一个交换基团进行离子交换, 其反应分别为:



K_{c1} 和 K_{c3} 分别为单硼和三硼的离子交换常数, 它表示溶液中单硼或三硼离子与树脂交换基团进行离子交换的能力, 交换常数越大, 离子越容易交换到树脂上。

$$\text{已知: 水的离解常数 } K_w = [H^+][OH^-] \quad (9)$$

$$\text{树脂含硼量 } \Sigma B_r = RB + 3RB_3 \quad (10)$$

$$\text{树脂交换容量 } E = ROH + RB + RB_3 \quad (11)$$

当溶液中总硼浓度 ΣB_s 较低时, $[B_3^-]$ 和 $[RB_3]$ 很小, 忽略后解得:

$$K_{c1} = \frac{\Sigma B_r}{E - \Sigma B_r} \cdot \frac{K_w(1 + K_{11}/[H^+])}{K_{11}\Sigma B_s} \quad (12)$$

又由式(7)(8)(10)(11)联立解出:

$$K_{c3} = \frac{K_{c1}[B^-](\sum B_r - E) + \sum B_r[OH^-]}{[B_3^-](3E - \sum B_r)} \quad (13)$$

将式 (13) 重新排列得:

$$\sum B_r = \frac{E(3K_{c3}[B_3^-] + K_{c1}[B^-])}{K_{c3}[B_3^-] + K_{c1}[B^-] + [OH^-]} \quad (14)$$

因此, 若已知 K_{c1} 和 K_{c3} , 则可计算出任意所需平衡硼浓度下的树脂含硼量。

(二) 实验方法

1. 树脂处理

实验用树脂为氢氧型。按照核级树脂转型工艺^[6]要求, 将原型树脂(氯型)经酸碱预处理后, 用碳酸钠溶液转为碳酸型, 再用氢氧化钠溶液转为氢氧型。控制不同的转型条件可得不同转型率的树脂(见表1)。

表1 树脂的转型率

树脂来源	转型率 (%)		
	氢氧型	碳酸型	氯型
宜宾化工厂强碱阴树脂	73.3	24.4	2.3
宜宾化工厂强碱阴树脂	90.9	7.9	1.2
上海医工院新工艺阴树脂	91.4	6.2	2.4
Amberlite IRA-400	91.9	5.8	2.3

2. 平衡实验

准确量取氢氧型湿树脂 5.0 毫升, 用 120 毫升去离子水将树脂转移至清洁无水的三角瓶中。按实验需要, 加入准确称取的不同量的优级纯固体硼酸, 于恒温下磁力搅拌 1 小时以上, 使树脂与溶液达到平衡, 而后, 移取溶液测量 pH 值和硼浓度。由加入的硼量减去溶液中的硼量得树脂含硼总量, 再换算为单位树脂体积的含硼量(毫克原子/毫升)。

实验过程中, 根据需要, 对不同的实验温度、树脂品种、树脂用量、溶液体积和 pH 值(加入氢氧化锂)进行了试验。

(三) 实验结果与讨论

1. 交换常数 K_{c1} 和 K_{c3} 的测定

实验和计算结果列于表 2, 表 3 为文献数据^[2,5], 供比较。图 1 为不同平衡硼浓度下的树脂含硼量。

由表 2、表 3 和图 1 可以看出: ①树脂含硼量随溶液硼浓度的增加而增加, 其值逐渐高于树脂交换容量; ②交换常数的

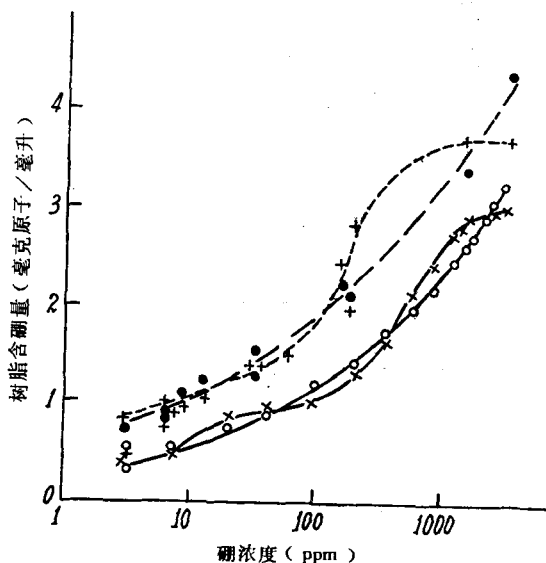


图1 树脂含硼量与溶液硼浓度的关系

○实验值 ●文献实验值^[2,5]
×计算值 +文献计算值

表 2 国产阴树脂平衡时的实验值和计算值 (20℃)

实验 序号	实 验 值			计 算 值							
	平衡硼浓度 (ppm)	ΣB_r (毫克原子/毫升)	pH	[H ⁺] (毫克当量/毫升)	ΣB_r (毫克原子/毫升)	[HB] (毫克当量/毫升)	[B ⁻] (毫克当量/毫升)	[B ⁻] (毫克当量/毫升)	K_{c1}	K_{c2}	ΣB_r (毫克原子/毫升)
1	3.3	3.05×10^{-4}	7.40	3.98×10^{-8}	0.32	3.005×10^{-4}	4.530×10^{-6}	8.865×10^{-11}	0.025		0.32
2	7.0	6.48×10^{-4}	6.94	1.15×10^{-7}	0.54	6.447×10^{-4}	3.364×10^{-6}	3.028×10^{-10}	0.028		0.51
3	20.4	1.89×10^{-3}	6.79	1.62×10^{-7}	0.75	1.883×10^{-3}	9.974×10^{-6}	5.358×10^{-10}	0.023		0.84
4	43.1	3.99×10^{-3}	6.68	2.09×10^{-7}	0.88	3.978×10^{-3}	1.473×10^{-5}	3.916×10^{-9}	0.023		0.92
5	101.2	9.36×10^{-3}	6.57	2.69×10^{-7}	1.13	9.339×10^{-3}	2.083×10^{-5}	3.936×10^{-7}		0.23	1.02
6	217.5	2.01×10^{-2}	6.43	3.72×10^{-7}	1.42	2.006×10^{-2}	3.235×10^{-5}	3.235×10^{-6}		0.063	1.30
7	401.6	3.72×10^{-2}	6.30	5.01×10^{-7}	1.72	3.716×10^{-2}	4.450×10^{-5}	1.331×10^{-5}		0.059	1.70
8	616.6	5.70×10^{-2}	6.14	7.24×10^{-7}	1.99	5.685×10^{-2}	4.711×10^{-5}	3.300×10^{-5}		0.031	2.15
9	839.7	7.77×10^{-2}	6.00	1.00×10^{-6}	2.18	7.745×10^{-2}	4.647×10^{-5}	6.039×10^{-5}		0.024	2.44
10	1267	1.17×10^{-1}	5.60	2.51×10^{-6}	2.49	1.167×10^{-1}	2.790×10^{-5}	8.230×10^{-5}		0.021	2.76
11	1463	1.35×10^{-1}	5.42	3.80×10^{-6}	2.64	1.374×10^{-1}	2.127×10^{-5}	8.361×10^{-5}		0.021	2.84
12	1718	1.59×10^{-1}	5.24	5.75×10^{-6}	2.74	1.586×10^{-1}	1.655×10^{-5}	9.003×10^{-5}		0.021	2.92
13	2099	1.94×10^{-1}	5.10	7.94×10^{-6}	2.93	1.937×10^{-1}	1.464×10^{-5}	1.190×10^{-4}		0.031	2.98
14	2454	2.27×10^{-1}	4.97	1.07×10^{-5}	3.07	2.265×10^{-1}	1.270×10^{-5}	1.412×10^{-4}		0.092	3.00
15	2777	3.32×10^{-1}	4.88	1.32×10^{-5}	3.28	2.562×10^{-1}	1.166×10^{-5}	1.662×10^{-4}			3.03

树脂交换容量 $E = 1.04$ 毫克当量/毫升; K_{c1} (平均) = 0.025, K_{c2} (平均) = 0.040

表3 美国 AmberliteXE-78 树脂平衡时的实验值和计算值 (75°F)^(2,3)

实验 序号	实 验 值			计 算 值							
	平衡硼浓度 (ppm)	ΣB_i (毫克原子/毫升)	pH	$[H^+]$ (毫克当量/毫升)	ΣB_r (毫克原子/毫升)	$[HB]$ (毫克当量/毫升)	$[B^-]$ (毫克当量/毫升)	$[B_s]$ (毫克当量/毫升)	K_{c1}	K_{c2}	ΣB_r (毫克原子/毫升)
45A	3.4	3.14×10^{-4}	8.90	1.26×10^{-9}	0.77	2.20×10^{-4}	1.102×10^{-4}	1.3×10^{-9}	0.126		0.83
45B	3.4	3.14×10^{-4}	9.20	6.31×10^{-10}	0.50	1.6×10^{-4}	1.6×10^{-4}	1.0×10^{-9}	0.068		0.46
27E	5.9	5.45×10^{-4}	9.45	3.55×10^{-10}	0.80	1.85×10^{-4}	3.288×10^{-4}	2.8×10^{-9}	0.146		0.78
44C	6.1	5.64×10^{-4}	8.75	1.78×10^{-9}	0.90	4.35×10^{-4}	1.542×10^{-4}	7.3×10^{-9}	0.100		1.00
27D	7.4	6.84×10^{-4}	9.34	4.57×10^{-10}	1.03	3.0×10^{-4}	4.142×10^{-4}	9.3×10^{-9}	0.269		0.91
44B	8.7	8.04×10^{-4}	8.35	4.47×10^{-9}	1.10	3.8×10^{-4}	5.364×10^{-4}	1.9×10^{-9}	0.174		0.97
27C	12	1.11×10^{-3}	8.90	1.26×10^{-9}	1.24	7.20×10^{-4}	3.606×10^{-4}	4.68×10^{-8}		84.75	1.08
44A	34	3.14×10^{-3}	7.55	2.82×10^{-8}	1.29	3.0×10^{-3}	6.713×10^{-3}	1.513×10^{-7}		2.59	1.30
27B	35	3.23×10^{-3}	8.25	5.62×10^{-9}	1.52	2.90×10^{-3}	3.256×10^{-4}	6.857×10^{-7}		10.68	1.30
43C	59	5.45×10^{-3}	7.40	3.98×10^{-8}	1.52	5.30×10^{-3}	8.403×10^{-5}	5.91×10^{-7}		2.96	1.52
27A	153	1.41×10^{-2}	7.50	3.16×10^{-8}	2.26	1.39×10^{-2}	2.776×10^{-4}	1.343×10^{-6}		2.16	2.46
43A	172	1.59×10^{-2}	6.80	1.58×10^{-7}	2.10	1.55×10^{-2}	6.190×10^{-5}	3.724×10^{-6}		1.52	1.99
43B	209	1.93×10^{-2}	6.97	1.07×10^{-7}	2.73	1.90×10^{-2}	1.119×10^{-4}	1.012×10^{-5}		0.408	2.85
42B	1540	1.42×10^{-1}	5.57	2.69×10^{-6}	3.38	1.40×10^{-1}	3.284×10^{-5}	1.612×10^{-4}		0.189	3.70
42A	3348	3.09×10^{-1}	4.91	1.23×10^{-5}	4.40	3.09×10^{-1}	1.585×10^{-5}	3.790×10^{-4}			3.72

树脂交换容量 $E = 1.24$ 毫克当量/毫升; K_{c1} (平均) = 0.147, K_{c2} (平均) = 3.0

计算值与实验值基本吻合,但也存在一定的差异;③国产树脂的交换常数 K_{c1} 和 K_{c3} 均低于Amberlite树脂。

一般认为,硼酸在水中的一次离解产物仅为 $H_2BO_3^-$ 。若树脂交换基团全部被取代为 $H_2BO_3^-$,树脂含硼量也只能等于树脂饱和交换容量,而实际情况并非如此。这种现象只能用D. E. Byrnes的硼酸离解理论来解释,即硼酸在水中的一次离解产物,不仅有单硼离子,而且有多硼离子,它们同时与树脂交换基团进行交换。然而在交换常数计算公式的推导过程中,为使数学处理方便,将硼酸一次离解产物简化为单硼和三硼离子两种。结果表明,计算值与实验值基本符合,误差在 $\pm 15\%$ 以内。但正由于忽略了其它多硼离子的存在,致使 K_{c3} 数值差异较大,而且也不能解释在很高硼浓度下树脂含硼量实测值超过树脂交换容量三倍的事实。

国内外树脂交换常数的差异,可能是国产树脂本身的结构不利于硼的交换,尤其不利于三硼离子的交换。

交换常数可用来估算不同工况下核电站一回路中硼在树脂和水相之间的分配关系。

2. 转型率对交换常数的影响

K_{c1} 和 K_{c3} 值用于表征溶液中 $[B^-]$ 和 $[B_3^-]$ 与纯氢氧型树脂进行交换的平衡常数。实际的氢氧型树脂,由于转型条件的限制,不可能达到百分之百的转型率,一般均残存一定量的碳酸根和氯离子。

实验结果表明,氯型树脂不与硼发生交换;碳酸型树脂交换硼的能力低于氢氧型树脂(见图2和表4)。因此,实验求得的 K_{c1} 和 K_{c3} 值必然受到树脂中碳酸根和氯离子含量的影响。转型率越高,其影响越小,交换常数更接近于真值。由表5可以看出,它们均随转型率增大而增大。

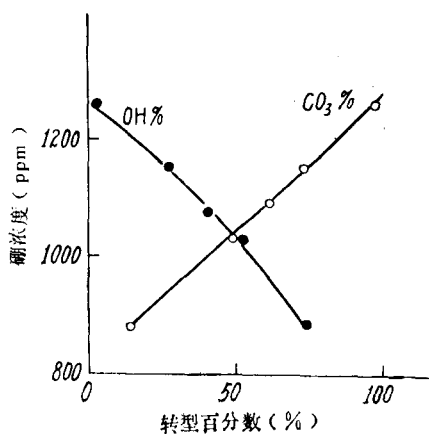


图2 树脂转型率与平衡浓度的关系(20℃)

表4 不同比例氢氧型与碳酸型树脂的硼平衡实验结果(20℃)

实验序号	氢氧型/碳酸型	树脂基团组成(%)			加入硼酸重量(克)	平衡硼溶液浓度(ppm)	树脂含硼量(毫克原子/毫升)
		氢氧型	碳酸型	氯型			
1	碳酸型	0	97.2	2.8	1.2755	1258	1.22
2	1:2	25.6	71.8	2.6	1.2755	1154	1.46
3	1:1	39.7	57.8	2.5	1.2755	1087	1.61
4	2:1	49.9	47.6	2.5	1.2755	1025	1.76
5	氢氧型	73.3	24.4	2.3	1.2755	884	2.08

表5 不同转型率树脂的交换常数(20℃)

转型率(%)			K_{c1} (平均)	K_{c3} (平均)
氢氧型	碳酸型	氯型		
73.3	24.4	2.3	0.025	0.040
90.9	7.9	1.2	0.040	0.13

核电站采用的核级离子交换树脂具有较高的转型率。鉴于转型工艺条件，树脂出厂至使用的时间长短和存放条件等均对转型率有影响，故使用前应准确测定转型率，以计算特定工况下的树脂含硼量，为运行提供数据。

3. 温度对交换常数的影响

温度对硼酸离解平衡和交换平衡均有影响，其影响大小如表 6 和图 3 所示。随温度升高，交换常数减小，即树脂含硼量降低，硼离子释放入溶液中，溶液中硼浓度上升，其变化幅度取决于同一体系的水与树脂体积比，比值越小，温度效应越显著（见表 7 和图 4）。因此，核电站的设计和运行，要考虑到硼树脂温度效应而引起的一回路硼浓度波动，使其适合反应堆控制要求，以保证反应堆安全运行。近来，国外已考虑将硼树脂温度效应用于核电站设计，即在化学容积控制系统中增设一套离子交换器，按负荷要求调节离子交换器水温，使其释硼或吸硼，即所谓负荷跟踪，从而减少放射性废水量^[7]。

表 6 不同温度下的树脂交换常数

温 度 (℃)	20	30	40	50	60
K_{c1} (平均)	0.038	0.030	0.026	0.025	0.019
K_{c3} (平均)	0.11	0.057	0.036	0.026	0.014

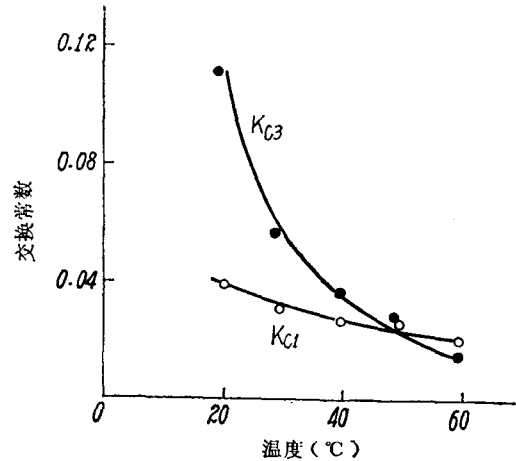


图 3 交换常数与温度的关系

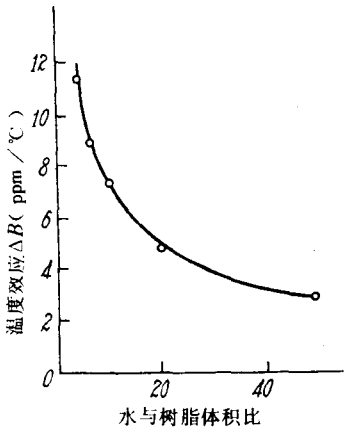


图 4 水与树脂体积比与硼树脂温度效应的关系

表 7 水与树脂体积比对硼树脂温度效应的影响

硼溶液体积 (毫升)	100	100	100	100	100
硼树脂体积 (毫升)	25	15	10	5	2
水与树脂体积比	4	6.7	10	20	50
20℃下平衡硼溶液浓度 (ppm)	878	878	878	878	878
40℃下平衡硼溶液浓度 (ppm)	1105	1055	1023	972	937
升温 1℃ 引起硼浓度增加值 (ppm/℃)	11.4	8.9	7.3	4.7	2.8

4. 国内外树脂交换常数比较

鉴于国产树脂的交换常数比国外树脂低，我们又对日本制造的美国 Amberlite IRA-

400 树脂交换常数进行了测定,同时也测定了上海医工院按新工艺方法合成的强碱阴树脂的交换常数,其测定结果见表 8。

表 8 国内外树脂交换常数测定结果比较

树 脂 来 源	K_{c1} (平均)	K_{c2} (平均)
Amberlite IRA-400 阴树脂, 转型率 91.9%, 20℃	0.22	2.9
医工院新工艺阴树脂, 转型率 91.4%, 20℃	0.21	2.8
Amberlite XE-78 阴树脂文献值 ^[2,5] , 23.9℃	0.15	3.0

由表 8 可以看出,测定结果与文献数据符合,同时也发现,新工艺树脂与国外树脂基本一致。

5. pH对树脂含硼量的影响

核电站一回路水中含有一定量的氢氧化锂,从而提高了纯硼酸溶液的pH值。不同 pH值下的树脂硼平衡实验结果见表 9 和表10。

表 9 不同含锂量对硼平衡的影响

实 验 序 号	加入硼酸重量 (克)	锂 浓 度 (ppm)	平衡溶液 pH	平衡硼溶液浓度 (ppm)
1	1.2755	0	5.9	884
2	1.2755	1.6	6.7	889
3	1.2755	2.9	6.8	894
4	1.2755	5.2	7.0	893
5	1.2755	10.1	7.3	894

表 10 锂浓度对不同硼平衡浓度的影响

实 验 序 号	加入硼酸重量 (克)	锂 浓 度 (ppm)	平衡硼溶液浓度 (ppm)	硼浓度变化 (%)
1-1	0.4215	0	127.0	
1-2	0.4215	8.0	133.5	+5.1
2-1	0.8199	0	430.6	
2-2	0.8199	8.0	440.1	+2.2
3-1	1.2755	0	883.6	
3-2	1.2755	8.0	893.4	+1.1
4-1	1.6757	0	1322	
4-2	1.6757	8.0	1325	+0.2
5-1	2.0764	0	1766	
5-2	2.0764	8.0	1766	0

由表 9、10可以看出,平衡硼浓度低, pH 值影响较大, 硼浓度增高, 影响减小。此种现象可从公式 (14) 得到解释。

6. 硼型树脂的组成

不同硼平衡浓度下树脂上各组分的含量可以通过计算求得, 利用式 (7)、(8)、(10)和 (11)解出:

$$RB = \frac{K_{c1} \sum B_r [B^-]}{3K_{c3} [B_3^-] + K_{c1} [B^-]} \quad (15)$$

$$RB_3 = \frac{K_{c3} \sum B_r [B_3^-]}{3K_{c3} [B_3^-] + K_{c1} [B^-]} \quad (16)$$

$$ROH = E - (RB + RB_3) \quad (17)$$

计算结果如图 5 所示。

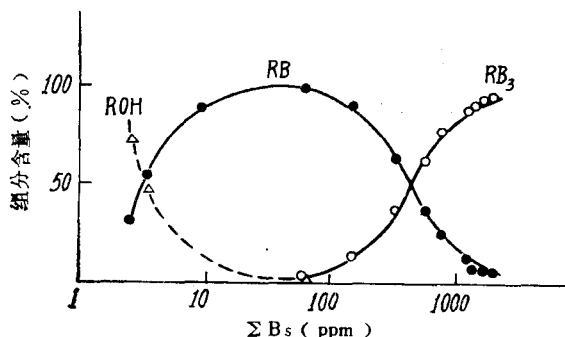


图 5 硼型树脂的组成 (20℃)

由图 5 可以看出, 随硼浓度增加, 树脂中 ROH、RB 和 RB_3 的含量呈现规律性的变化。

三、结 论

实验结果表明: 在一定误差范围内, 树脂含硼量实验值与计算值是符合的; 国产阴树脂对硼的交换常数远比国外树脂低, 其中 K_{c3} 尤为显著; 转型率及温度对交换常数亦有明显影响。因此, 在核电站设计和运行中, 应考虑到硼在一回路水和树脂中的分配关系, 按控制要求进行稀释或浓缩。此外, 对于硼树脂的温度效应亦须引起注意或加以利用。

参 考 文 献

- [1] P. Cohen, and H. W. Graves, *Nucleonics*, 22, 5, 75 (1964)
- [2] P. Cohen, *Water Coolant Technology of Power Reactors* (1969)
- [3] D. E. Byrnes, WCAP-3713 (1962)
- [4] M. E. Meek, WCAP-3269-51 (1965)
- [5] W. D. Fletcher, WCAP-3716 (1962)
- [6] 晨光化工厂, 核子级离子交换树脂工作小结, 内部资料 (1972)
- [7] H. J. Von Hollen and W. A. Webb, *Proceedings of the American Power Conference*, 33, 145-153 (1971)

锂型树脂转型工艺研究

周道容 储可云 郑寨生*

本文介绍了用静态法和动态法将国产强酸阳树脂转成核级锂型树脂的转型工艺条件试验;给出了氢氧化锂浓度、用量、流量及水洗终点的最佳条件。两种转型方法所制备的锂型树脂基本性能测试结果;讨论了含硼酸水溶液中使用锂型树脂的条件。

根据实验结果制备的锂型树脂,经动水回路考验证明,在含硼酸水中可维持规定的锂浓度和pH值。

一、前 言

核电站及压水堆动力装置回路,一般是在含硼酸水的情况下运行的^[1,2]。为了减少水对系统部件的腐蚀,需要添加一定的碱性物质,以维持所需要的pH值。通常作为调节pH的添加剂有锂、钾、铵等的氢氧化物。综合核性能及物理化学性能看来,一般认为,较为理想的调节pH值的试剂是氢氧化锂。

离子交换法也可用于维持一回路水的pH值,但是阳树脂必须转成相应的锂型树脂。目前不少国家已经有锂型树脂的定型产品出售^[3],但是,有关锂型树脂转型的资料报道很少。在国内,有人^[4]曾将氢氧化锂加入浓度较高的氯化锂溶液中,以使氢型树脂转化为锂型树脂。

根据国产商用树脂的特点,我们用静态法和动态法对国产树脂的转型工艺进行了研究,确定了氢氧化锂浓度、用量、流量及水洗终点等最佳条件,制备了杂质含量少、转型率高、破碎率低的锂型树脂。

与此同时,还研究了锂型树脂在硼酸溶液中的释放规律和锂量调节方法,以及在硼、锂介质中的pH效应等。

二、实 验 部 分

(一)设备

有机玻璃交换柱:直径为50毫米,长度为1000毫米。

聚乙烯带盖塑料容器:直径为300毫米,高度为300毫米。

(二)试剂

001*钠型阳树脂

氢氧化锂 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 分析纯

硼酸 (H_3BO_3) 保证试剂

* 参加本工作的还有樊均福、吴惠珍、杨秀芳和方惠君。

(三)实验方法

1. 静态法

取一定量已转型好的核级氢型树脂^[4]置于带盖塑料容器内,加入相当量一定浓度的氢氧化锂溶液,经一定时间的浸泡即认为转型完毕。

2. 动态法

取一定量已转型好的核级氢型树脂^[4]置于交换柱中,用一定量(适当树脂床体积倍数)一定浓度的氢氧化锂溶液,在规定流量下,流经树脂层,水洗至 pH10.2—10.4,即认为转型完毕。

实验过程中,锂的测定采用中和滴定法及火焰光度法。

三、实验结果与讨论

(一)锂型树脂的转型

1. 氢氧化锂浓度的选择

氢型树脂转成锂型树脂是等价离子交换反应,在实验选择浓度范围内,转型剂浓度对转型程度影响较小,但由于国产树脂机械强度性能较差,故强碱性的氢氧化锂浓度直接影响树脂的破碎程度。表1列出了不同氢氧化锂浓度与树脂破碎率的关系。

表1 氢氧化锂浓度与树脂破碎率的关系

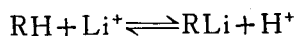
LiOH(N)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.75	1.0
破 碎 率(%)	1	5	7	12	15	18	25

由表1可见,随着氢氧化锂浓度的增加,树脂破碎率增加。根据静态法转型时转型剂一次加入的特点,氢氧化锂浓度宜选用为0.15N,树脂破碎率可控制在5%左右。

为了缩短转型周期及缩小转型剂容器的体积,动态法以选用0.4N LiOH为宜,其树脂破碎率比静态法高一些,达到10%左右,但仍可使用。

2. 氢氧化锂用量的选择^[5,6]

离子交换反应是一个可逆反应过程,反应按等当量进行。氢型树脂与氢氧化锂作用的反应式为:



根据质量作用定律,交换反应达到平衡时,其平衡常数为:

$$K_H^{Li} = \frac{[RLi][H^+]}{[RH][Li^+]} \quad (1)$$

由资料^[5]查得,25℃时, $K_H^{Li}=0.87$,控制平衡液pH=10,则溶液中 $[H^+]=10^{-10}$, $[OH^-]=10^{-4}$ 。因为 $[Li^+]$ 等于 $[OH^-]$,所以, $[Li^+]=10^{-4}$,代入式(1)得

$$\frac{[RLi]}{[RH]} = 1 \times 10^6$$

即在pH=10的锂溶液中,当反应达到平衡时,氢型树脂几乎全部转成锂型树脂。

根据以上结果,在静态法中氢氧化锂用0.15N LiOH溶液,其用量等于转型的氢型树脂相等当量数,将树脂置于室温下,静态浸泡24小时即可。

在动态法中, 0.4N LiOH 不同用量 (树脂床体积倍数) 对转型率影响的试验结果见表 2, 图 1 和表 3。

表 2 0.4N LiOH 用量与转型率的关系

氢型树脂量 (毫升)	25	25	25	25	25
LiOH 用量 (树脂床体积倍数)	2	4	6	8	10
LiOH 与树脂当量比	0.5:1	1:1	1.6:1	2.1:1	2.6:1
流量 (树脂床体积倍数/小时)	2	2	2	2	2
破碎率 (%)	4	5	7	6	6
转型率 (%)	52	92	96	95	95

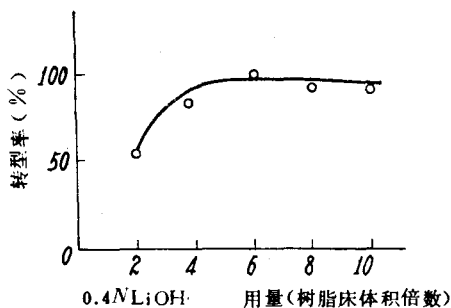


图 1 氢氧化锂用量与树脂转型率的关系

表 3 0.4N LiOH 用量与进、出口锂量的关系

LiOH 用量 (树脂床体积倍数)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
流入液锂量 (毫克当量数)	10.04	10.04	10.04	10.04	10.04	10.04	10.04	10.04	10.04	10.04
流出液锂量 (毫克当量数)	0	0	~0	0.92	5.08	7.91	9.80	10.04	10.04	10.04
流出液剩余锂量 (%)	0	0	~0	9.2	50.6	78.8	97.6	100	100	100

由表 2, 图 1 可见, 当 0.4N LiOH 在一定流量下以不同用量流经树脂层时, 树脂破碎不多。随着 LiOH 用量的增加树脂转型率逐步提高, 当 LiOH 用量为 6 倍时 (当量比=1.6:1) 达到较高的转型率。结合表 3, 还可以看出, 此时流出液中剩余锂量约为 78.8%, 当 LiOH 用量为 7 倍时, 进出口溶液锂量基本平衡。因此, 为了少用试剂, 并达到高的转型率, 0.4N LiOH 的用量以选用 6 倍树脂床体积为宜, 这样使锂的用量控制在较低的水平, 可节省转型剂用量 2/3 或 1/2^[7,8]。

3. 氢氧化锂流量的选择

转型剂的流量是影响转型率的一个重要因素。在离子交换柱直径不变的条件下, 维持一定的流量是为了让转型剂与树脂之间有一个适当的接触时间, 以保证化学交换反应的进行, 使转型剂得到充分的利用, 从而获得较高的转型率。氢氧化锂流量对转型率影响的实验结果见表 4。

表 4 氢氧化锂流量与转型率关系

流量 (树脂床体积倍数/小时)	1	2	3	4	6
转型率 (%)	95	97	97	96	97
破碎率 (%)	8	11	14	14	19