

离子交换与吸附, 2022, 38(6): 508 ~ 515
ION EXCHANGE AND ADSORPTION
文章编号: 1001-5493(2022)06-0508-08
doi: 10.16026/j.cnki.ica.2022060508

负载树脂去除浓硼水中硅酸的研究*

鲁俊东** 蒋晓斌 方军 李新民

苏州热工研究院有限公司, 苏州 215800

摘要: 国内外压水堆核电站一回路及其相关系统的硅(以 SiO_2 计)有超限值或缓慢增长的现象, 这会增加机组安全运行压力, 增加机组放射性废液排放量, 从而增加运行成本。本文采用铁负载树脂进行浓硼水中的硅酸去除研究。研究表明, 实验范围内, 硅酸在两种铁负载树脂吸附剂上皆为吸热吸附过程, 高温有利于吸附; 树脂负载的铁含量高有利于吸附的进行, 硅酸(H_4SiO_4)通过 $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ 键吸附在氧化铁表面上; 硅酸在两种吸附剂上的吸附符合Freundlich方程, 吸附过程均为非优惠吸附, 两种铁负载树脂对硅酸的吸附为物理吸附。

关键词: 树脂; 硼水; 硅酸; 吸附

中图分类号: O647.32 文献标识码: A

STUDY ON REMOVAL OF SILICIC ACID IN CONCENTRATED BORON WATER WITH LOATED RESIN

LU Jundong JIANG Xiaobin FANG Jun LI Xinmin

Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215800, China

Abstract: The silicon of the primary circuit of many PWR nuclear plants and related systems exceeds the limited value or grow slowly, which will increase the safe pressure of the unit, increase the discharge of radioactive waste liquid, and thus increase the operating cost. In this paper, iron-loaded resin was used to study the removal of silicic acid in concentrated boron water. In the test range, silicic acid is an endothermic adsorption process on both iron-loaded resins, and high temperature is conducive to adsorption. The high iron content loaded by the resin is conducive to adsorption, and the silicic acid is adsorbed on the surface of the iron oxide through the $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ bond. The adsorption of silicic acid on the two resins conforms to the Freundlich model, and the adsorption process is non-preferential adsorption. The adsorption of two iron-loaded resin on silicic acid is physical adsorption.

Keywords: Resin; Boron water; Silicic acid; Adsorption.

* 收稿日期: 2022年08月02日

项目基金: 江苏省自然科学基金资助(NO. BK20220257).

作者简介: 鲁俊东(1978-), 男, 江苏扬州人, 高级工程师. **通讯联系人: E-mail: lujundong@cgnpc.com.cn

1 前言

国内某核电站自运行以来, 2台机组PTR(反应堆换料腔和乏燃料水池冷却和处理系统)系统硅(以 SiO_2 计, 下同)持续升高, 高值已超 1mg/L (期望值 1mg/L , 限值 3mg/L)。统计数据表明, 该电站2台机组有66%的数据超出期望值 1mg/L 。国内其它电站一回路或相关系统的硅也出现了缓慢升高或超出期望值的情况。

一份EPRI(美国电力研究院)的报告(2000年4月)收集并评估了41个PWR(压水堆)乏燃料池和18个BWR(沸水堆)乏燃料池的数据^[1]。按照报告的划分, PWR乏燃料池中的硅处于中等以上水平($\geq 5\text{mg/L}$)的有27个, BWR乏燃料池中的硅处于中等以上水平($\geq 0.5\text{mg/L}$)的有11个。2018年, EDF(法国电力集团)简略介绍了其电站一回路的硅情况, 每机组PTR(反应堆换料水池和乏燃料水池冷却和处理系统)系统中硅总量在 $2\sim 6\text{kg}$, 全部(一回路及相关系统, 含PTR)是 $4\sim 11\text{kg}$ ^[2]。

在水的存在下, 硅酸倾向于在与之接触的表面上形成沉积物, 也可能引起换料大修期间堆池浑浊问题^[3]。机组会通过换硼排水的方式降低硅含量, 因此一回路冷却剂系统硅升高会增加机组安全运行压力, 增加机组放射性废液排放量, 从而增加运行成本。

目前, 水中除硅方法有树脂法^{[4][5][6]}、膜法^{[7][8][9]}、混凝脱硅^[10]、电凝聚脱硅^[11]等。混凝法、电凝聚法除硅需要引入化学药剂(絮凝剂和/或助凝剂等), 这会对一回路冷却剂以及相关系统的水质造成影响, 膜法需要额外的设备, 因为水溶液中硅酸和硼酸分子、大小、化学性质如水解等相似, 常规树脂难以去除浓硼水中的硅。在核电运行水环境下, 水中硅主要以硅酸(H_4SiO_4)、硅酸离子(H_3SiO_4^-)形式存在^[12], 因此本研究拟以一种铁负载树脂进行浓硼水中的硅酸去除研究。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

吸附剂为两种铁负载树脂, 这种树脂包含单原子分散在整个聚合物中的水合氧化铁晶体。树脂为硼饱和树脂, 实验前再次使用 2400mg/L (以B计)的硼酸溶液进行硼饱和。两种铁负载树脂的物理性质见表1, 表中数据均是基于硼饱和和状态测试的。

硼酸: 核级, Larderello Group; 硅标样: $1000\mu\text{g/ml}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心, 后者按照GB/T 602表1中第22条方法配制。实验中浓硼水含硅溶液用这两种试剂配制。

ICP-OES测试硅酸含量, 以 SiO_2 计, 型号SPECTRO ARCOS EOP, 德国斯派克; 振荡恒温水浴: 型号Julabo SW23, 德国优莱博; X射线能谱仪, 型号X-MaxN, 英国OXFORD; 场发射扫描电子显微镜, 型号ZEISS SIGMA300, 德国蔡司; 傅里叶变换红外光谱仪: 型号Nicolet iS5, 美国赛默飞。

表1 树脂的物理性质

树脂	湿视密度 (g/mL)	湿真密度 (g/mL)	交换容量 (mmol/ml)	含水量 (%)	平均粒径 (μm)	均一 系数	含铁量 (g/kg)
R-1	0.92	1.445	0.63	26.54	0.68	1.36	191.38
R-2	0.78	1.190	0.60	29.25	0.71	1.62	65.75

2.2 实验方法

采用摇瓶法测试吸附剂对浓硼水中硅酸的吸附性能。称取0.50、1.00、1.50、2.00、2.50g树脂于2000RPM下离心5min的去游离水树脂，放于干燥的250ml聚碳酸酯带盖锥型瓶中，加入100ml浓度为B含量2400mg/L、SiO₂含量3.386mg/L的溶液(pH=4.59)，盖盖后置于恒温水浴中在35、50、65℃，100次/min往复频率下振摇72h以保证吸附达到平衡，测试吸附平衡时瓶中SiO₂的浓度C_e(mg/L)。

吸附质在吸附剂上的平衡吸附量q_e(mg/g)的通过式(1)计算：

$$q_e = V(C_0 - C_e) / W \quad (1)$$

式(1)中C₀为溶液初始浓度(mg/L)，V为溶液体积(L)，W为吸附剂质量(g)。

3 结果与讨论

吸附等温线是指在恒定温度下平衡吸附量与被吸附物质浓度的关系曲线，用于描述吸附行为、评价吸附过程的优惠性、确定吸附剂用量，并可作为最佳吸附质的筛选依据。此外，其潜在用途在于理论评价和解释吸附的热力学性质。

实验使用Freundlich方程和Temkin方程对吸附等温线加以解释和描述。

1) Freundlich 等温方程

Freundlich等温方程是通过大量实验总结的半经验公式，在溶液中的应用比较广泛，既可以应用于单层吸附，也可以应用于不均匀表面的吸附情况，吸附质之间有相互作用，吸附能量不均一，后者属多层吸附^[13]。其表达如式(2)：

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

式(2)中，K_F和n均为常数，K_F代表吸附量大小(mg/g)，n反应吸附推动力大小^[14]。

2) Temkin 等温方程

Temkin等温方程建立在Langmuir和Freundlich的基础上，被吸附的吸附质会发生相互作用，减少吸附剂的有效面积^[15]，Temkin等式如式(3)：

$$q_e = A_T + B_T \ln C_e \quad (3)$$

式(3)中，A_T为Temkin等温常数，B_T为Temkin等温能量常数。

3.1 吸附等温线

浓硼水中的硅酸在两种树脂上的吸附等温线如图1和图2。

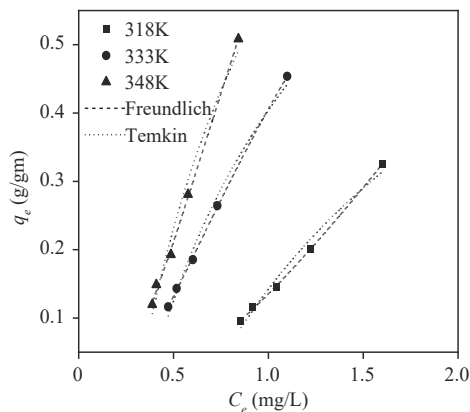


图1 树脂R-1吸附硅酸的吸附等温线

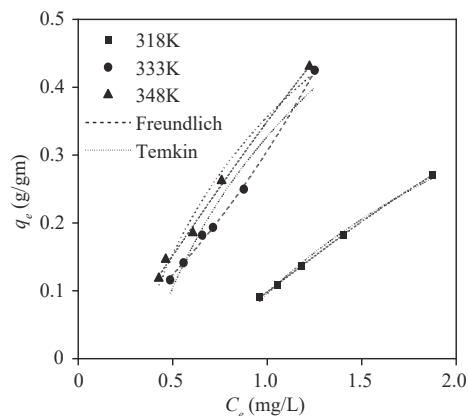


图2 树脂R-2吸附硅酸的吸附等温线

由吸附等温线可以看出：随着温度的上升，两种吸附剂对硅酸的吸附量都是上升的，表明硅酸在两种吸附剂上皆为吸热的吸附过程，高温有利于吸附。

在实验范围内，树脂R-1对硅酸的吸附量要大于R-2的吸附量(1~1.2倍)，体现了树脂R-1吸附硅酸的优越性。这是与树脂R-1更高的含铁量是分不开的。当树脂量较大时，两吸附剂对溶液中硅酸的去除率相差不大，这是因为树脂量较大时，两者都有相对过剩的吸附空间；随着树脂量的减少，树脂R-1的含铁量高于R-2，因而导致了相对大的吸附量。

用 Freundlich 和 Temkin 方程分别拟合各温度下硅酸在两种吸附剂上的吸附平衡数据(见表2)。

表2 硅酸在两种吸附剂上吸附的吸附等温曲线拟合参数

吸附剂	温度 (K)	Temkin		Freundlich	
		R^2	K_f	n	R^2
R-1	318	0.9822	0.1337	0.5188	0.9966
	333	0.9895	0.4071	0.6279	0.9914
	348	0.9808	0.7182	0.5502	0.9904
R-2	318	0.9499	0.1009	0.6156	0.9921
	333	0.9609	0.3102	0.7417	0.9971
	348	0.9781	0.3464	0.8376	0.9900

从表2中数据可以看出，实验研究的范围内，可能由于吸附质硅酸分子间的相互作用，Temkin也有相对较好的拟合度，但总体上硅酸在两种吸附剂上的吸附更符合 Freundlich 方程 ($R^2 > 0.99$)。Freundlich 方程参数 n 反映了吸附推动力的大小，两种树脂的 n 值在 0~1 之间，表明硅酸在两种树脂上的吸附过程均为非优惠吸附^[6]。 K_f 代表了吸附量

的大小，同一温度下树脂R-1的 K_f 数值均大于R-2，表示了同一温度下树脂R-1有更高的吸附量。

3.2 吸附热力学

在吸附剂对吸附质的吸附过程中，产生热效应是重要的特征之一^[17]。吸附焓变 ΔH (J/mol) 可以根据吸附等温线推算得出。由Van't Hoff^[18]方程可以推导出下面式(4)的吸附焓变的计算公式：

$$\Delta H = -R \frac{d \ln K}{d(1/T)} \tag{4}$$

式(4)中， K 是平衡常数， R 是气体常数(J/(mol·K))， T 是绝对温度(K)。

吸附焓变跟吸附量密切相关，当吸附量固定为一个定值时，所推导出来吸附焓称为等量吸附焓，可通过式(5)计算，对式(4)两边取对数得：

$$[\ln C_e]_q = -\ln K_0 + \frac{\Delta H}{RT} \tag{5}$$

式(5)中， C_e 是在绝对温度 T (K)、吸附量为 q (mmol/g)时的平衡溶液浓度， K_0 为常数。式中 ΔH 如果是“+”号为吸热，“-”为放热。

根据式(5)，等量吸附焓变 ΔH 可以通过 $\ln(C_e)$ 对 $1/T$ 点图拟合直线的斜率计算得出。图3、4是硅酸在树脂R-1和R-2两种吸附剂上三种不同吸附容量时 $\ln(C_e)$ 对 $1/T$ 的关系图。

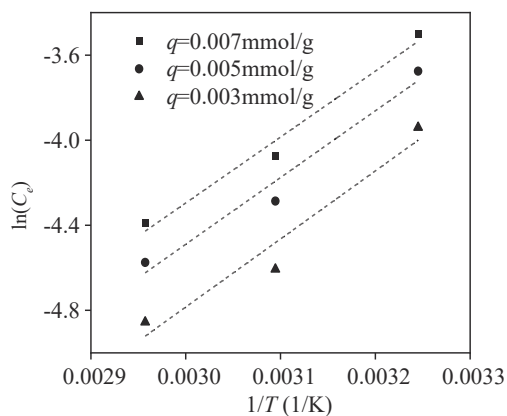


图3 R-1 吸附硅酸时等量吸附焓的计算曲线

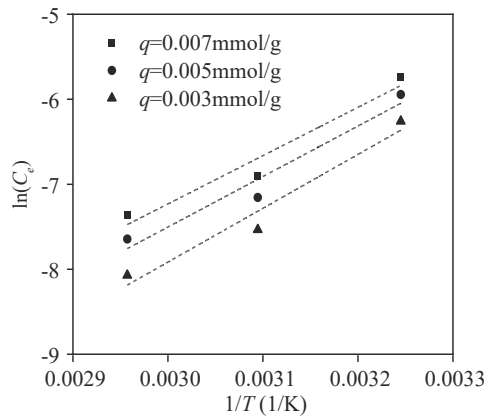


图4 R-2 吸附硅酸时等量吸附焓的计算曲线

从表3中数据可以看出， $\ln(C_e)$ 对 $1/T$ 图的拟合直线的相关系数 R^2 均大于0.95，因此使用Van't Hoff方程计算焓变是可信的。两种吸附剂对硅酸的吸附焓变都为正值，说明吸附过程都为吸热过程，高温有利于吸附，这与从它们的吸附等温线得出的结论是一致的。

表3 硅酸在两种吸附剂上吸附的焓变

	R-1			R-2		
	q_e (mmol/g)	0.003	0.005	0.007	0.003	0.005
ΔH (kJ/mol)	26.61	26.10	25.77	52.66	49.38	47.22
R^2	0.9477	0.9689	0.9805	0.9589	0.9549	0.9518

化学吸附的吸附热通常大于物理吸附的吸附热，吸附热大小被认为是区别物理吸附和化学吸附的一个重要标志^[15]。树脂R-1对硅酸的吸附焓变小于42kJ/mol，因此可以认为吸附过程为物理吸附过程；树脂R-2对硅酸的吸附焓变相对较大(47~53kJ/mol)，但也有限，表明吸附主要为物理吸附过程。

3.3 吸附机理

Rossuriati Dol Hamid 研究发现^[19]，硅酸(H_4SiO_4)通过Si—O—Fe键吸附在氧化铁表面上，然后可在界面处发生硅烷醇缩合反应。吸附过程受到溶液pH、离子强度的影响，其中离子强度可以在金属氧化物的吸附过程中发挥重要作用^{[19][20][21]}。本研究也发现，温度是影响吸附程度的一个重要因素。

表4 R-1树脂吸附前后表面元素含量

元素	O (%)	C (%)	Fe (%)	Si (%)
R-1树脂吸附前	55.3	42.0	2.6	0
R-1树脂吸附后	45.9	33.0	20.5	0.7

注: 所有元素含量均为5个点均值。

本文对吸附前后的R-1树脂进行了电镜和红外分析。电镜分析结果见表4，从表中数据可以看出，R-1树脂吸附硅酸后，表面有Si的存在。图5为R-1树脂处理浓硼水中的硅酸前后的傅里叶变换红外光谱图(FT-IR)，如图所示：R-1树脂吸附前样品表面 433.63cm^{-1} 处代表Fe—O键的拉伸振动^[22]，与树脂结构一致，但吸附后峰强度明显减弱，且 567.90cm^{-1} 处出现Si—O的弯曲振动峰，应是产生Si—O—Fe键所致。

吸附的硅酸可以产生聚合，聚合的程度受到溶液中硅酸浓度和铁氧化物类型(如晶形和表面结构)等因素的影响^{[19][23][24]}。

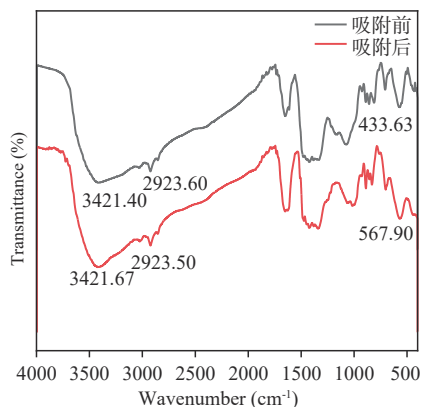


图5 R-1树脂吸附硅酸前后的傅里叶变换红外光谱图

4 结 论

实验采用了两种铁负载树脂进行浓硼水中硅酸的去除研究。在实验范围内, 研究结果如下:

- (1) 硅酸在两种铁负载树脂吸附剂上皆为吸热吸附过程, 高温有利于吸附。
- (2) 树脂负载的铁含量高有利于吸附的进行; 硅酸(H_4SiO_4)通过Si—O—Fe键吸附在氧化铁表面上^[18]。
- (3) 硅酸在两种吸附剂上的吸附符合Freundlich方程, 吸附过程均为非优惠吸附, 两种铁负载树脂对硅酸的吸附为物理吸附。

参考文献

- [1] Ramtin Mahini. TP-114974. LWR Plant Water Silica Database(R4) [R], 2000, 4.
- [2] EDF. EDF OPEX regarding Silica in RCS [R]. 2018 EDF-CGN Chemistry Seminar, 2018, Suzhou.
- [3] 林尧炳. 大修期间堆池浑浊问题与处理 [R]. 2020 EDF-CGN Chemistry Seminar, 2020, 苏州.
- [4] 范芝瑞. 电厂水处理除硅工艺研究 [J]. 宁波化工, 2018, 3(3): 19-21.
- [5] Heather Baxter. Evaluation of using BSM-50 for Silica Removal [R]. Harris Nuclear Plant, Duke Energy. 2016.
- [6] 张玲玲. 选择性吸附去除硅酸的研究 [D]. 内蒙古大学, 2017, 6.
- [7] Buecker B. Zero discharge programs require careful planning [J]. *Power Engineering*, 1997, 101(5): 49-52.
- [8] 杨嘉钰. 工业用水处理 (第二版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1992.
- [9] 邵磊, 宋存义, 胡永平, 卢寿慈. 工业用水中硅化合物的去除方法 [J]. 中国给水排水, 2000, 16(4): 26-28.
- [10] 丁恒如. 锅炉水处理初步设计 [M]. 北京: 水利电力出版社, 1995.
- [11] 叶婴齐主编. 工业用水处理技术 [M]. 上海: 上海科学普及出版社, 1995.
- [12] 戴安邦. 硅酸聚合的一个理论 [J]. 南京大学学报(化学版), 1963, (1): 1-8.
- [13] Mashitah M. D., Azila Y. Y., Bhatia S.. Biosorption of cadmium(II) ions by immobilized cells of *pyncoporus sanguineus* from aqueous solution [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(11): 4742-4748.
- [14] Jung M. W., Ahn K. H., Lee Y. H., Kim K.P., Rhee J.S., Park J.T. Adsorption characteristics of phenol and chloro-phenols on granular activated carbon(GAC) [J]. *Microchemical Journal*, 2001, 70(2): 123-131.

- [15] Jura G., Harkins W. D.. Surfaces of solids. XIV. a unitary thermodynamic theory of the adsorption of vapors on solids and of insoluble films on liquid subphases [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 68(10): 1941-1952.
- [16] Weber W. J. Jr., McGinley P. M., Katz L.E.. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport [J]. *Water Resource*, 1991, 25(5): 499-528.
- [17] 化学工程师手册编委会. 化学工程师手册 [M]. 北京: 机械出版社, 2000.
- [18] Garcal-Delgado R. A., Cotouelo-Minguez L. M., Rodfiguez J. J. Equilibrium study of single-solute adsorption of anionic surfactants with polymeric XAD resins[J]. *Separation Science and Technology*, 1992, 27(7): 975-987.
- [19] Dol Hamid R.. Adsorption and polymerisation of H_4SiO_4 on ferrihydrite and goethite: an infrared and diffuse layer model study [D]. The University of Auckland, 2014.
- [20] Swedlund P. J., Webster J. G.. Adsorption and polymerisation of silicic acid on ferrihydrite and its effect on arsenic adsorption [J]. *Water Research*, 1999, 33(16): 3413-3422.
- [21] Swedlund P. J., Miskelly G. M., McQuillan A. J.. An attenuated total reflectance IR study of silicic acid adsorbed onto a ferric oxyhydroxide surface [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(14): 4199-4124.
- [22] 曹珊珊. 氧化铁纳米微粒的制备及应用研究 [D]. 河北师范大学, 2016.
- [23] Swedlund P. J., Miskelly G. M., McQuillan A. J. Silicic acid adsorption and oligomerization at the ferrihydrite-water interface: interpretation of ATR-IR spectra based on a model surface structure [J]. *Langmuir*, 2010, 26(5): 3394-3401.
- [24] Song Y., Swedlund P. J., Zhou C., Dol Hamid R. The Influence of surface structure on H_4SiO_4 sorption and oligomerization on goethite surfaces: an XPS study using goethites differing in morphology [J]. *Chemical Geology*, 2013, 347(2): 114-122.

(责任编辑 张楠)