

压水堆一回路硅酸盐沉积 热力学分析

王若彤¹, 金鑫², 毛玉龙², 刘虬瀚², 胡艺嵩², 张胜寒^{1*}

¹华北电力大学, 河北 保定

²中广核研究院有限公司, 广东 深圳

收稿日期: 2022年10月20日; 录用日期: 2023年1月5日; 发布日期: 2023年1月12日

摘要

污物在燃料棒上的沉积严重危害核电站的安全经济运行。本文运用热力学分析方法, 计算了压水堆一回路Al、Ca和Mg与Si沉积形成硅酸盐的高温热力学数据, 获得了553.15 K、583.15 K和613.15 K三个温度下Si-H₂O、Al-H₂O、Ca-Si-H₂O、Mg-Si-H₂O、Al-Mg-Si-H₂O和Ca-Mg-Si-H₂O六个体系的高温*E*-pH图, 确定了高温水溶液中各固相的稳定存在区域和沉淀生成与溶解的倾向性, 为完善污垢沉积模型提供参考。结果表明, 在压水堆一回路正常运行条件下, 只有Si-H₂O和Al-H₂O体系中以溶解态物质H₃SiO₄⁻和Al(OH)₄⁻的形式稳定存在, 其余体系均为固态物质稳定存在。随着温度升高, 一回路中各体系的固相区域均有增大, 说明沉淀进行生成反应的倾向性更大, 也更易沉积在燃料棒上。

关键词

压水堆, 热力学, 硅酸盐, *E*-pH图

Thermodynamic Analysis of Silicate Deposition in Primary Circuit

Ruotong Wang¹, Xin Jin², Yulong Mao², Xiaohan Liu², Yisong Hu², Shenghan Zhang^{1*}

¹North China Electric Power University, Baoding Hebei

²China Nuclear Power Technology Research Institute Ltd., Shenzhen Guangdong

Received: Oct. 20th, 2022; accepted: Jan. 5th, 2023; published: Jan. 12th, 2023

*通讯作者。

文章引用: 王若彤, 金鑫, 毛玉龙, 刘虬瀚, 胡艺嵩, 张胜寒. 压水堆一回路硅酸盐沉积热力学分析[J]. 核科学与技术, 2023, 11(1): 14-29. DOI: 10.12677/nst.2023.111002

Abstract

The deposition of crud on fuel rods seriously endangers the safe and economical operation of nuclear power plants. In this paper, the high temperature thermodynamic data of silicates were calculated by thermodynamic analysis. These silicates were deposited by Al, Ca and Mg with Si. The high temperature E -pH diagrams of Si-H₂O, Al-H₂O, Ca-Si-H₂O, Mg-Si-H₂O, Al-Mg-Si-H₂O and Ca-Mg-Si-H₂O were obtained at 553.15 K, 583.15 K and 613.15 K. The stable regions of solid phases and the tendencies of precipitations formation and dissolution in high temperature aqueous solution were determined. After systematic calculation and analysis, it is concluded that the dissolved substances $H_3SiO_4^-$ and $Al(OH)_4^-$ existed stably in Si-H₂O and Al-H₂O systems under normal operation condition of PWR primary circuit, and the other systems were solid substances. With the increase of temperature, the solid phase area of each system in the primary circuit increased. The precipitations had a greater tendency to generate reaction, and were more likely to deposit on the fuel rods.

Keywords

PWR, Thermodynamics, Silicate, E -pH Diagram

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

压水堆一回路运行条件下污垢在燃料棒上的沉积严重影响反应堆运行的经济性和安全性。硅酸盐是燃料污垢的组成成分[1], 由于具有负的溶解温度系数, 在压水堆一回路中, 铝、钙和镁的硅酸盐将优先沉积在温度最高的位置, 即燃料棒上。研究硅酸盐的热力学性质、生成反应和生成条件等有助于深入理解硅酸盐污垢在燃料棒上的沉积行为和机理。

E -pH 图常用于推断体系中反应发生的可能性、稳定固相的 E -pH 范围, 判断是否产生沉积。本文根据文献[2] [3] [4]确定了在压水堆一回路冷却剂中 Al-Ca-Mg-Si-H₂O 体系中存在的稳定固相, 计算了 PWR 一回路冷却剂温度为 553.15 K、583.15 K、613.15 K 时各物质的热力学数据[5] [6], 并采用热力学手段绘制了不同体系的高温 E -pH 图。

2. 热力学数据计算

目前, 我国对核电站压水堆一回路水环境中硅酸盐的沉积研究不多, 利用热力学方法研究的就更少, 且在 Al-Ca-Mg-Si-H₂O 体系中, 各物质的高温和常温的热力学数据相差较大。因此为了进一步了解硅酸盐在一回路水环境中的沉积平衡, 有必要对比大量材料, 获取来源可靠, 相似度高的硅酸盐常温热力学数据[7] [8] [9]。

2.1. 简单金属硅酸盐体系

2.1.1. Si-H₂O 体系

在 Si-H₂O 体系中, 稳定固相为 SiO₂ [10], 在 pH < 8 时, 溶解态固相为 Si(OH)₄(aq) [11], 满足一回路正常运行 pH 条件, 计算出在 553.15 K、583.15 K、613.15 K 的高温热力学数据见表 1。

Table 1. The high temperature thermodynamic data of each substance required for calculation in Si-H₂O system
表 1. Si-H₂O 体系中计算所需各物质的高温热力学数据

存在形式	$\Delta G_{553.15K}^{\circ}$ [kJ/mol]	$\Delta G_{583.15K}^{\circ}$ [kJ/mol]	$\Delta G_{613.15K}^{\circ}$ [kJ/mol]
H ⁺	12.102	14.205	16.451
H ₂ O	-254.398	-255.829	-257.18
Si	-4.580	-4.933	-5.258
SiO ₂	-809.11	-803.672	-798.242
Si(OH) ₄ (aq)	-1166.91	-1149.195	-1131.254

2.1.2. Al-H₂O 体系

在 Al-H₂O 体系, 根据 EPRI 报告[2], Al 在一回路的稳定固相有 AlOOH [12] [13], 不形成含铝硅酸盐, 溶解态物相有 Al³⁺, AlOH²⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₃(aq), Al(OH)₄⁻, 计算出涉及物质在 553.15 K、583.15 K、613.15 K 的高温热力学数据见表 2。

Table 2. The high temperature thermodynamic data of each substance required for calculation in Al-H₂O system
表 2. Al-H₂O 体系中计算所需各物质的高温热力学数据

存在形式	$\Delta G_{553.15K}^{\circ}$ [kJ/mol]	$\Delta G_{583.15K}^{\circ}$ [kJ/mol]	$\Delta G_{613.15K}^{\circ}$ [kJ/mol]
Al	-6.983	-7.587	-8.159
AlOOH	-844.356	-836.606	-828.835
Al ³⁺	-437.763	-427.593	-415.768
AlOH ²⁺	-624.421	-613.733	-602.07
Al(OH) ₂ ⁺	-811.752	-800.633	-789.159
Al(OH) ₃ (aq)	-1019.811	-1006.072	-992.382
Al(OH) ₄ ⁻	-1132.705	-1111.353	-1089.433

2.1.3. Ca-Si-H₂O 体系

在压水堆一回路 Ca-Si-H₂O 体系中, 根据 EPRI 报告[2], 稳定固相为 CaSiO₃ 和 Ca(OH)₂, 溶解态物相为 Ca²⁺ 和 CaOH⁺, 计算出体系中物质在 553.15 K、583.15 K、613.15 K 的高温热力学数据[8]见表 3。

Table 3. The high temperature thermodynamic data of each substance required for calculation in Ca-Si-H₂O system
表 3. Ca-Si-H₂O 体系中计算所需各物质的高温热力学数据

存在形式	$\Delta G_{553.15K}^{\circ}$ [kJ/mol]	$\Delta G_{583.15K}^{\circ}$ [kJ/mol]	$\Delta G_{613.15K}^{\circ}$ [kJ/mol]
Ca	-10.316	-11.302	-12.252
Ca(OH) ₂	-823.205	-814.586	-805.992
Ca ²⁺	-555.246	-553.93	-551.894
Ca(OH) ⁺	-683.313	-678.732	-673.875
CaSiO ₃	-1475.486	-1467.017	-1458.561

2.1.4. Mg-Si-H₂O 体系

在压水堆一回路 Mg-Si-H₂O 体系中[9], 涉及的稳定固相有 Mg₂SiO₄, Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ 和 Mg(OH)₂, 该体系中的溶解态物相为 Mg²⁺, MgOH⁺ [14] [15] [16]。计算出在 553.15 K、583.15 K、613.15 K 的高温热力学数据见表 4。

Table 4. The high temperature thermodynamic data of each substance required for calculation in Mg-Si-H₂O system

表 4. Mg-Si-H₂O 体系中计算所需各物质的高温热力学数据

存在形式	$\Delta G_{553.15K}^{\circ}$ [kJ/mol]	$\Delta G_{583.15K}^{\circ}$ [kJ/mol]	$\Delta G_{613.15K}^{\circ}$ [kJ/mol]
Mg	-8.091	-8.823	-9.521
Mg(OH) ₂	-755.372	-746.343	-737.339
Mg ²⁺	-441.25	-437.918	-433.767
Mg(OH) ⁺	-523.875	-517.313	-510.357
Mg ₂ SiO ₄	-1954.359	-1942.475	-1930.609
Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	-5212.042	-5173.879	-5135.765

2.2. 复合金属硅酸盐体系

根据 EPRI 报告[2], 在一回路中首先会形成镁 - 铝 - 硅沉淀 Mg₅Al(AlSi₃)O₁₀(OH)₈, 之后会形成两种钙 - 镁 - 硅沉淀[17] CaMg(SiO₃)₂, Ca₂Mg₅Si₈O₂₂(OH)₂, 因此在复合硅酸盐 Al-Mg-Si-H₂O 体系[18]和 Ca-Mg-Si-H₂O 体系中, 计算出在 553.15 K、583.15 K、613.15 K 的高温热力学数据见表 5。

Table 5. The high temperature thermodynamic data of each substance required for calculation in composite systems

表 5. 复合体系中计算所需各物质的高温热力学数据

存在形式	$\Delta G_{553.15K}^{\circ}$ [kJ/mol]	$\Delta G_{583.15K}^{\circ}$ [kJ/mol]	$\Delta G_{613.15K}^{\circ}$ [kJ/mol]
Mg ₅ Al(AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₈	-7688.491	-7621.837	-7555.291
CaMg(SiO ₃) ₂	-2880.079	-2862.669	-2845.305
Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	-10993.981	-10921.09	-10848.308

3. 高温 E-pH 图绘制

E-pH 图, 又称 Pourbaix 图, 若给出体系中可能存在的化合物和热力学数据, 即可绘制出 E-pH 图。从图中可判断在给定条件下电化学反应的平衡关系, 进而可判断反应发生的可能性和生成物的稳定性[19]。比利时著名腐蚀学家 M. Pourbaix 教授已将多种元素-H₂O 体系的常温 E-pH 图绘制成册[20], 现在一回路水环境的高温 E-pH 图也在逐步完善。

3.1. Si-H₂O 体系

根据压水堆一回路中 Si-H₂O 体系存在的固态物质和离子态物质, 列出绘制 E-pH 图所需的平衡反应, 见表 6:

Table 6. The equilibrium reaction equation in Si-H₂O system
表 6. Si-H₂O 体系的平衡反应方程

反应	
1	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$
2	$\text{H}_3\text{SiO}_4^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si} + 4\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$

反应方程式根据吉布斯自由能变 $\Delta_r G_T$ 与 pH 值、 E 的相互关系分为两类，即与 E 无关的反应和与 E 有关的反应。前者利用式(1)求出平衡条件；后者利用式(2)和(3)求出平衡条件。计算时，所有的离子态浓度选 10^{-6} mol/L 作为固液相反应的临界条件。计算所得的 Si-H₂O 体系反应方程的 E 与 pH 的关系式，示于表 7。

$$\Delta_r G_T = -RT \ln K = -RT \ln \left(\frac{\alpha_{\text{生成物}}^m}{\alpha_{\text{反应物}}^n} \right) \quad (1)$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\alpha_{\text{氧化态}}^m}{\alpha_{\text{还原态}}^n} \right) \quad (2)$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -nFE^\circ \quad (3)$$

Table 7. The relationship formula of E and pH in Si-H₂O system
表 7. Si-H₂O 体系反应方程的 E 与 pH 的关系式

反应	
1	$E = -\frac{\Delta_r G_T}{4F} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$
2	$E = -\frac{\Delta_r G_T}{4F} - \frac{3 * 2.303RT}{2F} - \frac{5 * 2.303RT}{4F} \text{pH}$
3	$\text{pH} = -\frac{\Delta_r G_T}{2.303RT} - 6$

根据表 7 中 E 与 pH 的关系式，绘制出在 553.15 K、583.15 K 和 613.15 K 三个温度下的高温 E -pH 图，如图 1 所示。高温 E -pH 图中下虚线 a 线表示 H^+/H_2 线，在 a 线下方是 H_2 的稳定存在区，将会发生析氢反应；上虚线 b 线表示 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 线，在 b 线上方表示 O_2 的稳定存在区，将会发生吸氧反应，图中的短黑线为压水堆一回路正常运行的 pH 范围。后续全部高温 E -pH 图虚线和短黑线全是如此，不予赘述。

图 1 中显示了在 553.15 K、583.15 K 和 613.15 K 三个温度下 Si-H₂O 体系中稳定固相和溶解态物相的稳定存在区域。结合文献[11]可得随温度的升高， SiO_2 的溶解度增大且远超硅浓度，说明从堆芯入口到堆芯出口，一回路水中硅不以 SiO_2 形式沉积。因此在压水堆一回路正常运行条件下，稳定存在物质主要为溶解态物相 H_3SiO_4^- 。

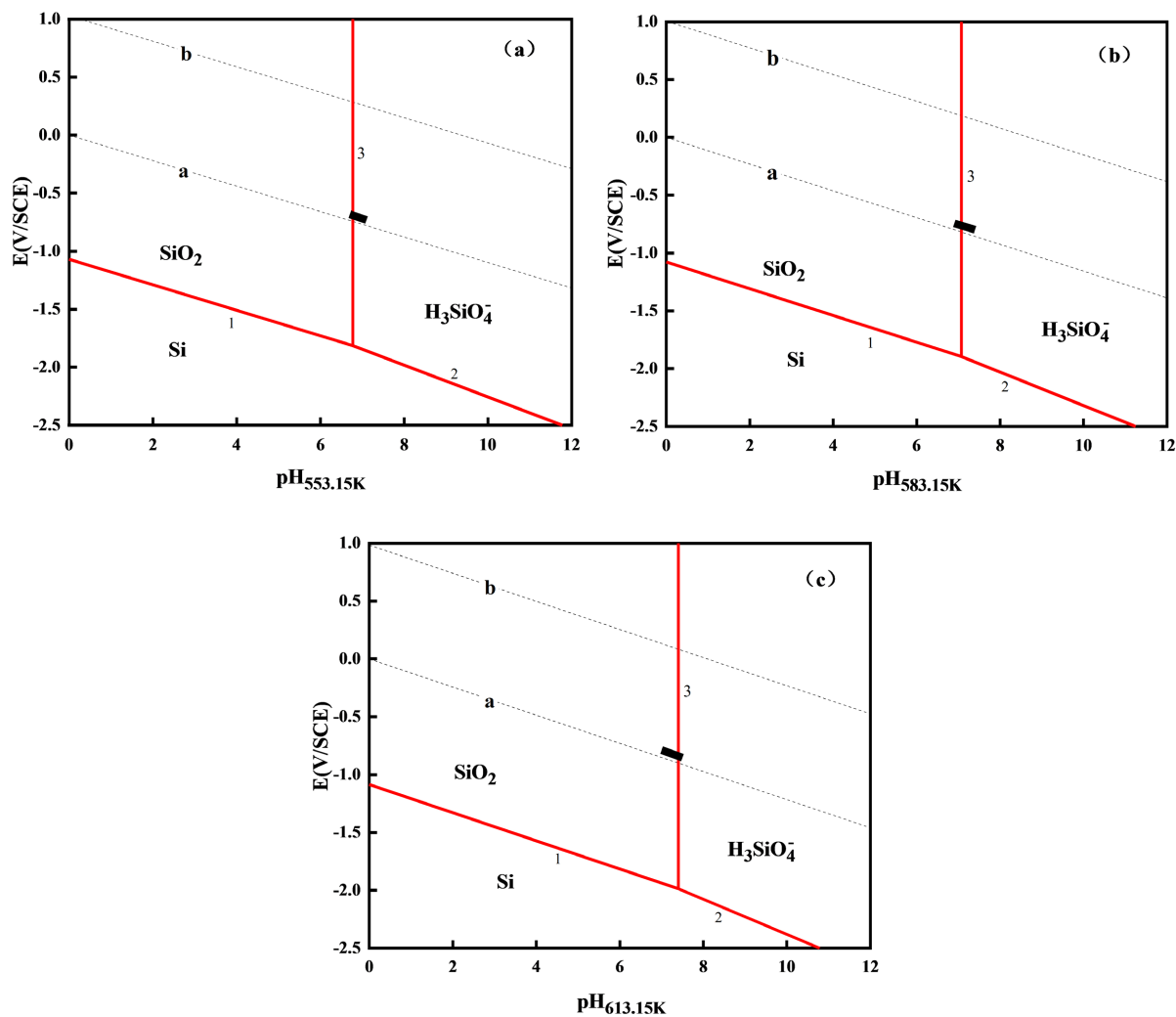


Figure 1. The E -pH diagrams of Si-H₂O system at different temperatures (a) 553.15 K; (b) 583.15 K; (c) 613.15 K
图 1. 不同温度下 Si-H₂O 体系的 E -pH 图 (a) 553.15 K; (b) 583.15 K; (c) 613.15 K

3.2. Al-H₂O 体系

在 Al-H₂O 体系主要的固态物质为 AlOOH, 列出绘制 E -pH 图所需的平衡反应, 示于表 8。利用式(1)~(3), 对表 8 中反应方程进行平衡计算, 得出 E 与 pH 的关系式, 其中 Al 的溶解态离子浓度选取 10^{-6} mol/L, 示于表 9。

Table 8. The equilibrium reaction equation in Al-H₂O system

表 8. Al-H₂O 体系的平衡反应方程

	反应		反应
1	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	2	$\text{AlOOH} + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Al} + 2\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{AlOOH} + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	4	$\text{AlOOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$
5	$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Al} + 4\text{H}_2\text{O}$		

Table 9. The relationship formula of E and pH in Al-H₂O system
表 9. Al-H₂O 体系反应方程的 E 与 pH 的关系式

	反应		反应
1	$E = -\frac{\Delta_r G_T}{3F} - \frac{2 * 2.303RT}{F} \text{pH}$	2	$E = -\frac{\Delta_r G_T}{3F} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$
3	$\text{pH} = \frac{\Delta_r G_T}{3 * 2.303RT} + 2$	4	$\text{pH} = \frac{\Delta_r G_T}{2.303RT} - 6$
5	$E = -\frac{\Delta_r G_T}{3F} - \frac{2 * 2.303RT}{F} - \frac{4 * 2.303RT}{3F} \text{pH}$		

绘制出在 553.15 K、583.15 K 和 613.15 K 三个温度下的高温 E -pH 图，如图 2 所示。

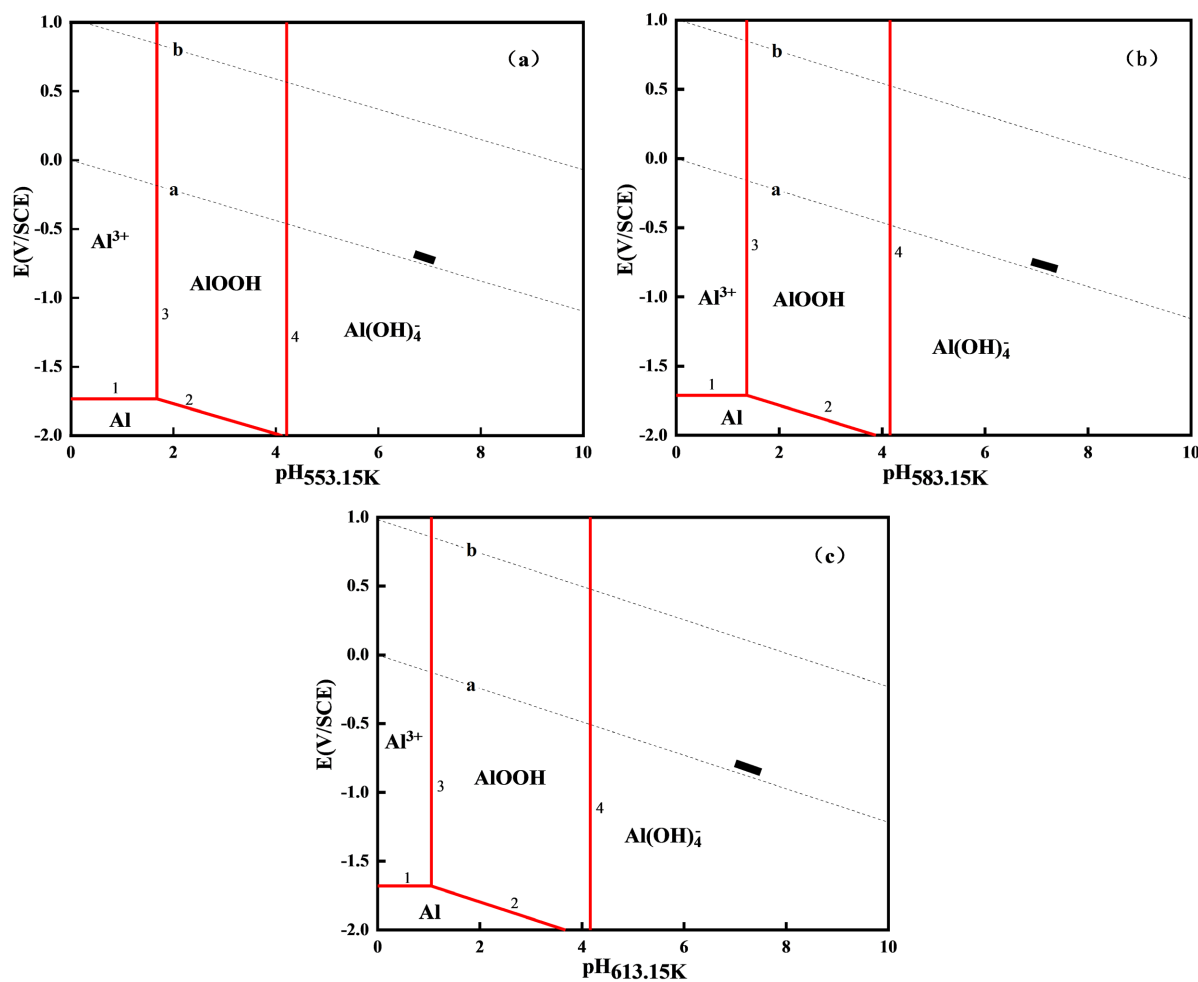


Figure 2. The E -pH diagrams of Al-H₂O system at different temperatures (a) 553.15 K; (b) 583.15 K; (c) 613.15 K
图 2. 不同温度下 Al-H₂O 体系的 E -pH 图(a) 553.15 K; (b) 583.15 K; (c) 613.15 K

图 2 显示了在 553.15 K、583.15 K 和 613.15 K 三个温度下 Al-H₂O 体系中稳定固相和溶解态物相的稳定存在区域，稳定固相为 AlOOH，随温度的升高，AlOOH 的稳定区域有所增大，电位范围基本不变，

但其所在的 pH 约在 1~4 之间。因此，在一回路中，铝不会以 AlOOH 的形式沉积。在压水堆一回路正常运行条件下，即短黑线所在区域，主要为溶解态物相 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 。

3.3. Ca-Si-H₂O 体系

在一回路 Ca-Si-H₂O 体系中，固态物质为 CaSiO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，溶解态物质为 Ca^{2+} ，该体系中涉及的平衡反应列于表 10。计算出反应的 E 与 pH 的关系式，其中 Ca 和 Si 的溶解态浓度均选用 10^{-6} mol/L，示于表 11。

Table 10. The equilibrium reaction equation in Ca-Si-H₂O system

表 10. Ca-Si-H₂O 体系的平衡反应方程

反应		反应	
1	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{H}_3\text{SiO}_4^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si} + 4\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$	4	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$
5	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$	6	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
7	$\text{CaSiO}_3 + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ca}^{2+} + \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	8	$\text{CaSiO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Si} + \text{H}_2\text{O}$
9	$\text{CaSiO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	10	$\text{CaSiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$

Table 11. The relationship formula of E and pH in Ca-Si-H₂O system

表 11. Ca-Si-H₂O 体系反应方程的 E 与 pH 的关系式

反应		反应	
1	$E = -\frac{\Delta_r G_r}{4F} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$	2	$E = -\frac{\Delta_r G_r}{4F} - \frac{3 * 2.303RT}{2F} - \frac{5 * 2.303RT}{4F} \text{pH}$
3	$\text{pH} = \frac{\Delta_r G_r}{2.303RT} - 6$	4	$E = -\frac{\Delta_r G_r}{2F} - \frac{3 * 2.303RT}{F}$
5	$E = -\frac{\Delta_r G_r}{2F} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$	6	$\text{pH} = -\frac{\Delta_r G_r}{2 * 2.303RT} + 3$
7	$E = -\frac{\Delta_r G_r}{4F} + \frac{3 * 2.303RT}{2F} - \frac{3 * 2.303RT}{2F} \text{pH}$	8	$E = -\frac{\Delta_r G_r}{4F} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$
9	$\text{pH} = -\frac{\Delta_r G_r}{2 * 2.303RT} + 3$	10	$\text{pH} = \frac{\Delta_r G_r}{2.303RT} - 6$

将各反应的高温 E -pH 图与 Si-H₂O 体系的高温 E -pH 图汇总，绘制出 Ca-Si-H₂O 体系在 553.15 K、583.15 K 和 613.15 K 三个温度下的高温 E -pH 图，如图 3 所示。

图 3 中显示了 Ca-Si-H₂O 体系的稳定固相和溶解态物相的稳定存在区域，可见随温度的升高，稳定固相 CaSiO_3 的存在区域左右 pH 值略有增大，说明在一回路水中发生 CaSiO_3 沉淀生成反应的倾向性增大。这一结果表明，一回路水中的硅、钙有可能会以 CaSiO_3 的形式在燃料的上部沉积。

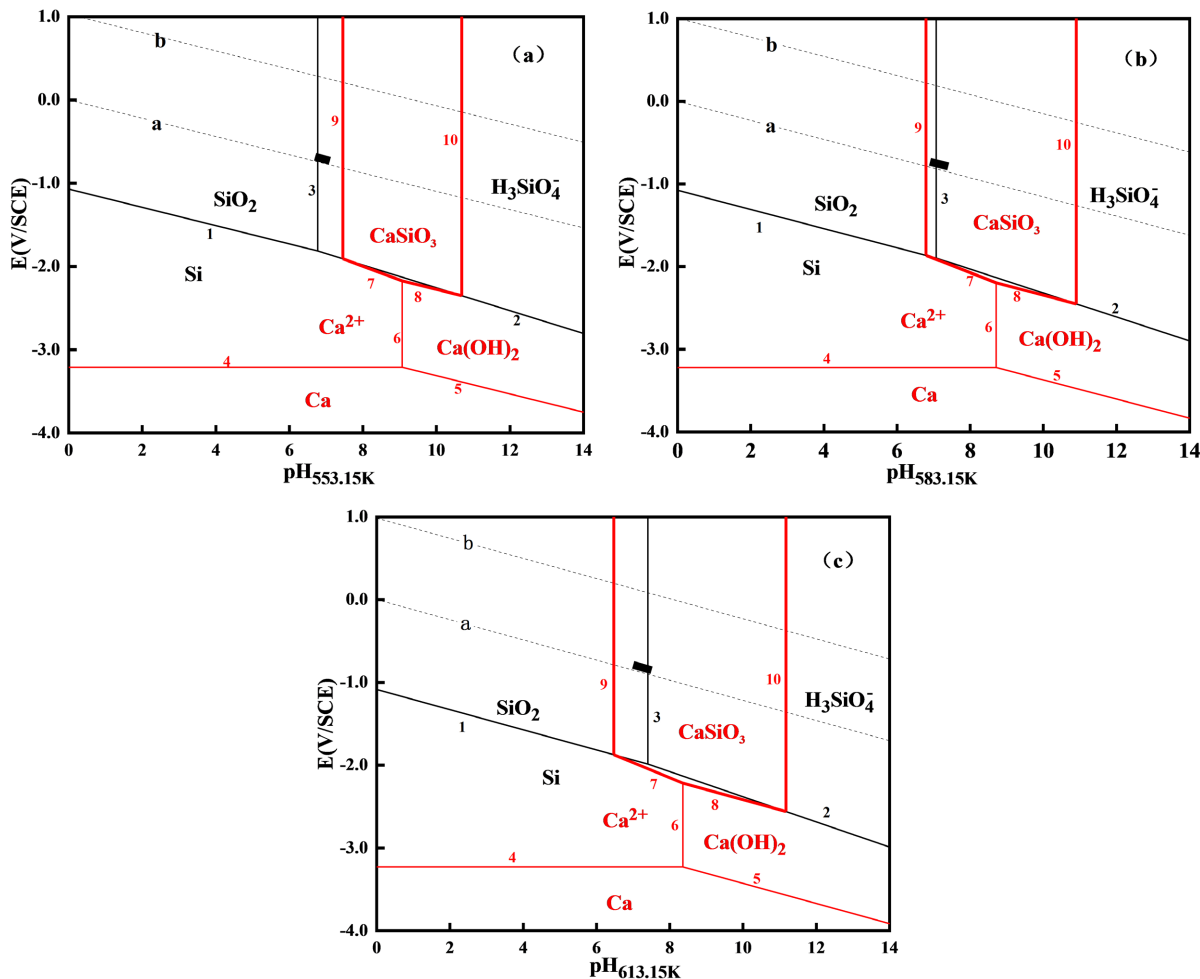


Figure 3. The E -pH diagrams of Ca-Si-H₂O system at different temperatures (a) 553.15 K; (b) 583.15 K; (c) 613.15 K
图 3. 不同温度下 Ca-Si-H₂O 体系的 E -pH 图(a) 553.15 K; (b) 583.15 K; (c) 613.15 K

3.4. Mg-Si-H₂O 体系

在压水堆一回路 Mg-Si-H₂O 体系中，固态物质为 Mg₂SiO₄，Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ 和 Mg(OH)₂，溶解态物质为 Mg²⁺，该体系中涉及的平衡反应列于表 12。计算出反应的 E 与 pH 的关系式，其中 Mg 和 Si 的溶解态浓度均选用 10⁻⁶ mol/L，示于表 13。

Table 12. The equilibrium reaction equation in Mg-Si-H₂O system
表 12. Mg-Si-H₂O 体系的平衡反应方程

反应	
1	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$
2	$\text{H}_3\text{SiO}_4^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si} + 4\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$
4	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$

Continued

5	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$
6	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 22\text{H}^+ + 16\text{e} = 3\text{Mg}^{2+} + 4\text{Si} + 12\text{H}_2\text{O}$
8	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 16\text{H}^+ + 16\text{e} = 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{Si} + 6\text{H}_2\text{O}$
9	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Si}$
10	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ = 3\text{Mg}^{2+} + 4\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
11	$3\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 5\text{H}_3\text{SiO}_4^- + 5\text{H}^+ = 2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
12	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$

Table 13. The relationship formula of E and pH in Mg-Si-H₂O system**表 13.** Mg-Si-H₂O 体系反应方程的 E 与 pH 的关系式

	反应
1	$E = -\frac{\Delta_r G_r}{4F} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$
2	$E = -\frac{\Delta_r G_r}{4F} - \frac{3 * 2.303RT}{2F} - \frac{5 * 2.303RT}{4F} \text{pH}$
3	$\text{pH} = \frac{\Delta_r G_r}{2.303RT} - 6$
4	$E = -\frac{\Delta_r G_r}{2F} - \frac{3 * 2.303RT}{F}$
5	$E = -\frac{\Delta_r G_r}{2F} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$
6	$\text{pH} = -\frac{\Delta_r G_r}{2 * 2.303RT} + 3$
7	$E = -\frac{\Delta_r G_r}{16F} + \frac{9 * 2.303RT}{8F} - \frac{11 * 2.303RT}{8F} \text{pH}$
8	$E = -\frac{\Delta_r G_r}{16F} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$
9	$E = -\frac{\Delta_r G_r}{4F} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$
10	$\text{pH} = -\frac{\Delta_r G_r}{6 * 2.303RT} + 3$
11	$\text{pH} = -\frac{\Delta_r G_r}{5 * 2.303RT} - 6$
12	$\text{pH} = \frac{\Delta_r G_r}{2.303RT} - 6$

绘制出 Mg-Si-H₂O 体系在 553.15 K、583.15 K 和 613.15 K 三个温度下的高温 E-pH 图,如图 4 所示。

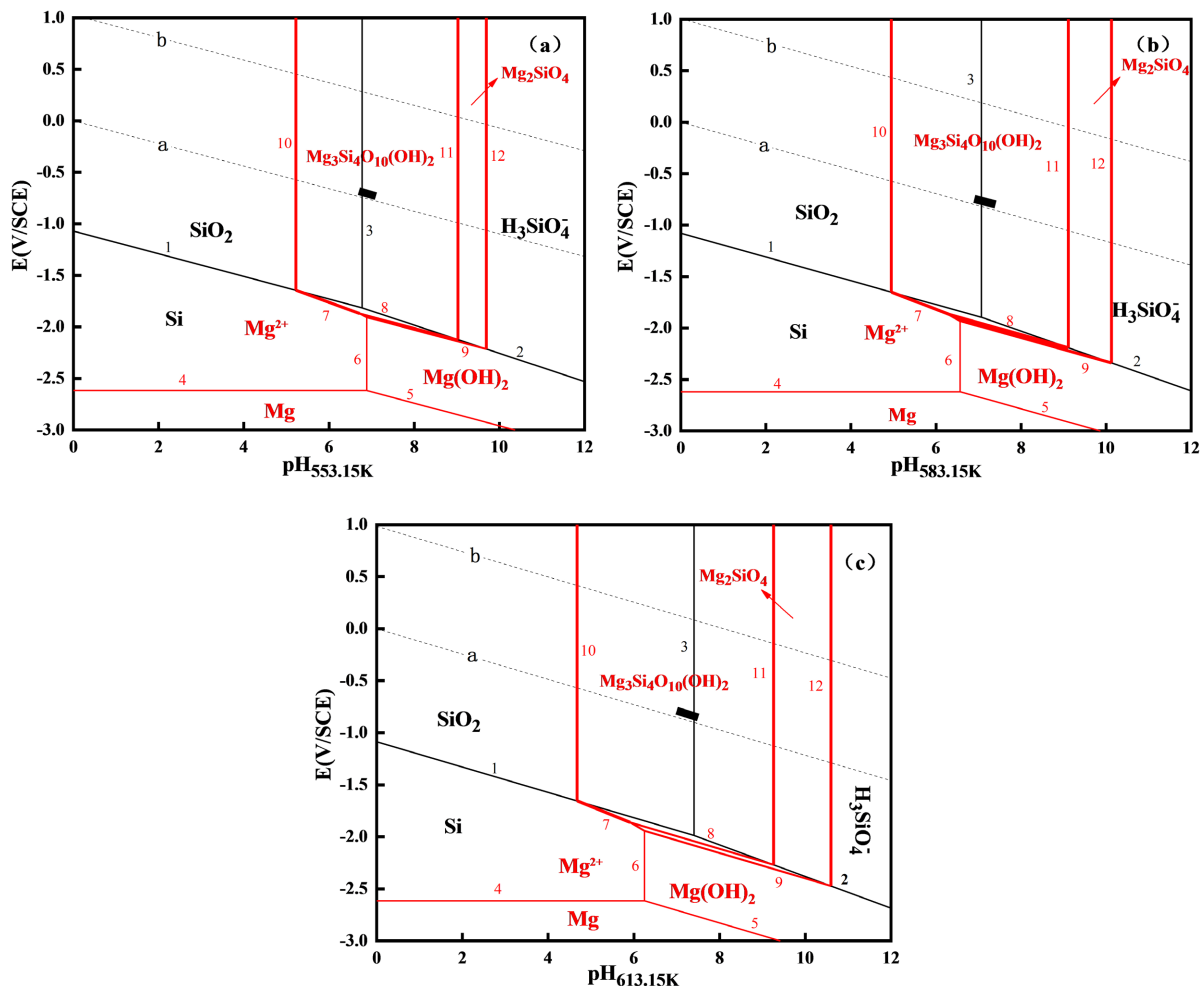


Figure 4. The E-pH diagrams of Mg-Si-H₂O system at different temperatures (a) 553.15 K; (b) 583.15 K; (c) 613.15 K
图 4. 不同温度下 Mg-Si-H₂O 体系的 E-pH 图(a) 553.15 K; (b) 583.15 K; (c) 613.15 K

图 4 中显示了 Mg-Si-H₂O 体系的稳定固相和溶解态物相的稳定存在区域,可见稳定固相 Mg₂SiO₄, Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ 所占区域较大,随温度的升高,稳定区域有所增加,即 pH 值的稳定范围有所增加,电位的稳定范围基本不变,进行沉淀生成反应的倾向性增大。

同时,短黑线位于稳定固相区域中间,说明在压水堆一回路正常运行条件下,稳定固相不易发生溶解释放,这一现象与 EPRI 报告[2]中“镁与硅基本完全沉淀为 Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂”的结论一致。因此,一回路水中的硅、镁有可能会以 Mg₂SiO₄ 和 Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ 的形式在燃料的上部沉积。

3.5. Al-Mg-Si-H₂O 体系

对于压水堆一回路 Al-Mg-Si-H₂O 体系,是在单一金属硅酸盐高温 E-pH 图的基础上,新增的复合硅酸盐固态物质为 Mg₅Al(AlSi₃)O₁₀(OH)₈,该体系中涉及的平衡反应方程列于表 14。计算出反应的 E 与 pH 的关系式,其中 Al、Mg 和 Si 的溶解态浓度均选用 10⁻⁶ mol/L,示于表 15,其中表 14 反应式 1~11 的 E-pH 关系在上方有所计算,在此不予赘述。

Table 14. The equilibrium reaction equation in Al-Mg-Si-H₂O system
表 14. Al-Mg-Si-H₂O 体系的平衡反应方程

反应	
1	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$
2	$\text{H}_3\text{SiO}_4^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si} + 4\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$
4	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$
5	$\text{AlOOH} + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Al} + 2\text{H}_2\text{O}$
6	$\text{AlOOH} + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
7	$\text{AlOOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$
8	$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Al} + 4\text{H}_2\text{O}$
9	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$
10	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$
11	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
12	$\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 20\text{H}^+ + 12\text{e} = 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 5\text{Mg}^{2+} + 3\text{Si} + 10\text{H}_2\text{O}$
13	$\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 10\text{H}^+ + 12\text{e} = 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 5\text{Mg}(\text{OH})_2 + 3\text{Si}$
14	$\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 8\text{H}^+ = 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 5\text{Mg}^{2+} + 3\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
15	$\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 12\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 5\text{Mg}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_3\text{SiO}_4^- + 5\text{H}^+$

Table 15. The relationship formula of E and pH in Al-Mg-Si-H₂O system
表 15. Al-Mg-Si-H₂O 体系反应方程的 E 与 pH 的关系式

反应	
12	$E = -\frac{\Delta_r G_r}{12F} + \frac{7 * 2.303RT}{2F} - \frac{5 * 2.303RT}{3F} \text{pH}$
13	$E = -\frac{\Delta_r G_r}{12F} + \frac{2.303RT}{F} - \frac{5 * 2.303RT}{6F} \text{pH}$
14	$\text{pH} = -\frac{\Delta_r G_r}{8 * 2.303RT} + \frac{21}{4}$
15	$\text{pH} = \frac{\Delta_r G_r}{5 * 2.303RT} - 6$

绘制出 Al-Mg-Si-H₂O 体系在 553.15 K、583.15 K 和 613.15 K 三个温度下的高温 E-pH 图, 如图 5 所示。

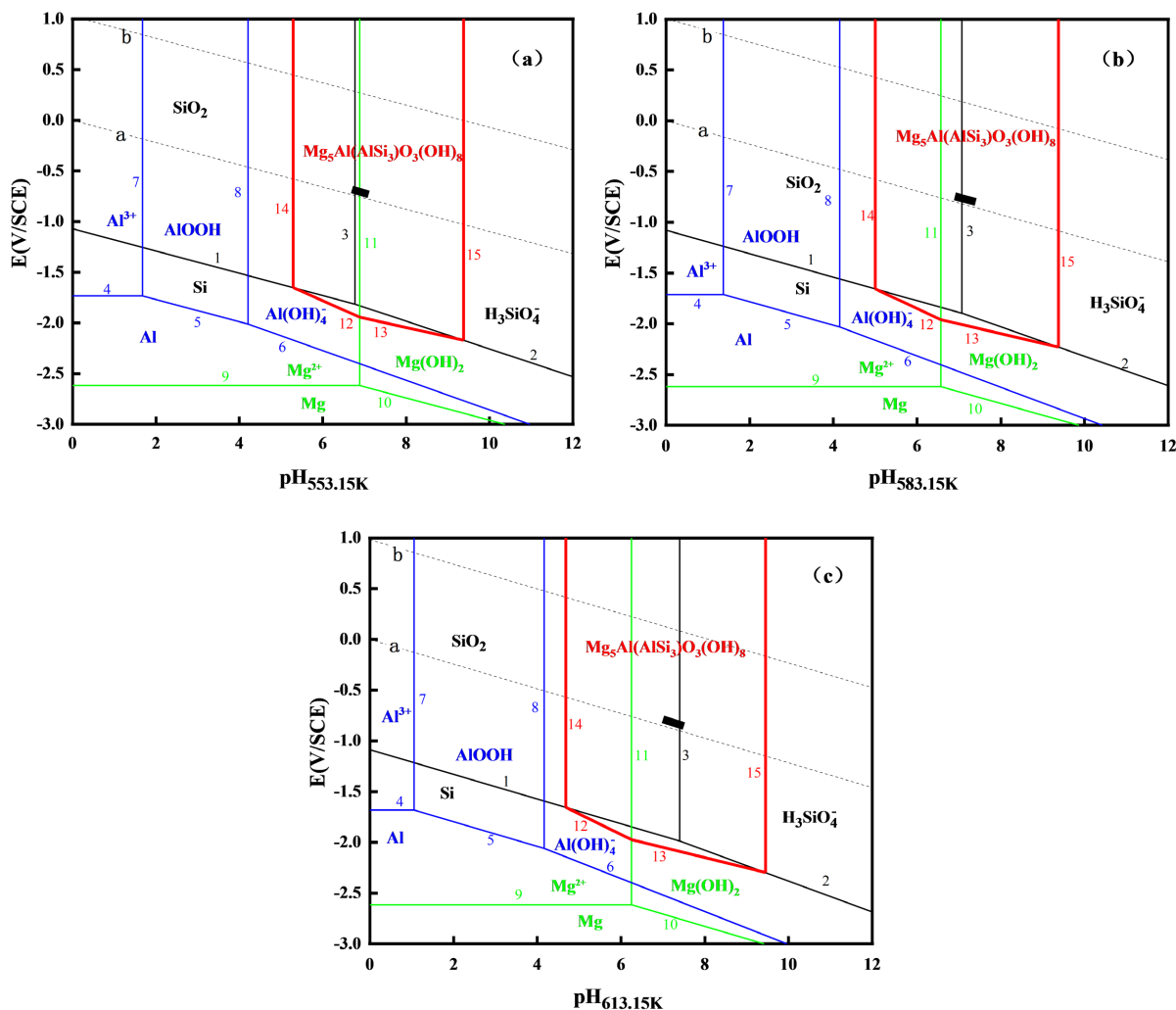


Figure 5. The E-pH diagrams of Al-Mg-Si-H₂O system at different temperatures (a) 553.15 K; (b) 583.15 K; (c) 613.15 K
图 5. 不同温度下 Al-Mg-Si-H₂O 体系的 E-pH 图(a) 553.15 K; (b) 583.15 K; (c) 613.15 K

图 5 显示了 Al-Mg-Si-H₂O 体系中在三个温度下固相和溶解态物相的稳定存在区间, 复合硅酸盐 Mg₅Al(AlSi₃)O₁₀(OH)₈ 的稳定区域较大, 随温度的升高, Mg₅Al(AlSi₃)O₁₀(OH)₈ 的稳定区间范围略有增加, 说明进行沉淀生成反应的倾向性增大。同时, 短黑线位于稳定固相区域中间, 说明该硅酸盐沉淀易发生沉积。因此, 一回路水中的 Si、Mg、Al 有可能以 Mg₅Al(AlSi₃)O₁₀(OH)₈ 的形式沉积。

3.6. Ca-Mg-Si-H₂O 体系

压水堆一回路 Ca-Mg-Si-H₂O 体系在之前单一硅酸盐体系的基础上, 新增两个固态物质 CaMg(SiO₃)₂ 和 Ca₂Mg₅Si₈O₂₂(OH)₂, 涉及的所有反应方程式见表 16。计算出反应的 E 与 pH 的关系式, 其中 Ca、Mg 和 Si 的溶解态浓度均选用 10⁻⁶ mol/L, 示于表 17, 其中单一硅酸盐体系的反应式 1~9 的 E-pH 关系在上方有所计算, 在此不予赘述。

Table 16. The equilibrium reaction equation in Ca-Mg-Si-H₂O system
表 16. Ca-Mg-Si-H₂O 体系的平衡反应方程

反应	
1	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$
2	$\text{H}_3\text{SiO}_4^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si} + 4\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$
4	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$
5	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$
6	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$
8	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$
9	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
10	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 46\text{H}^+ + 32\text{e} = 2\text{Ca}^{2+} + 5\text{Mg}^{2+} + 8\text{Si} + 24\text{H}_2\text{O}$
11	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 36\text{H}^+ + 32\text{e} = 2\text{Ca}^{2+} + 5\text{Mg}(\text{OH})_2 + 8\text{Si} + 14\text{H}_2\text{O}$
12	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 32\text{H}^+ + 32\text{e} = 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 5\text{Mg}(\text{OH})_2 + 8\text{Si} + 10\text{H}_2\text{O}$
13	$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$
14	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 14\text{H}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 5\text{Mg}^{2+} + 8\text{SiO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
15	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 10\text{H}_2\text{O} = 2\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2 + 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_3\text{SiO}_4^- + 4\text{H}^+$
16	$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{SiO}_4^- + 2\text{H}^+$

Table 17. The relationship formula of E and pH in Ca-Mg-Si-H₂O system
表 17. Ca-Mg-Si-H₂O 体系反应方程的 E 与 pH 的关系式

反应	
10	$E = -\frac{\Delta_r G_T}{32F} + \frac{21 * 2.303RT}{16F} - \frac{23 * 2.303RT}{16F} \text{pH}$
11	$E = -\frac{\Delta_r G_T}{32F} + \frac{3 * 2.303RT}{8F} - \frac{9 * 2.303RT}{8F} \text{pH}$
12	$E = -\frac{\Delta_r G_T}{32F} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$
13	$E = -\frac{\Delta_r G_T}{8F} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$
14	$\text{pH} = -\frac{\Delta_r G_T}{14 * 2.303RT} - 3$
15	$\text{pH} = \frac{\Delta_r G_T}{4 * 2.303RT} - 6$
16	$\text{pH} = \frac{\Delta_r G_T}{2 * 2.303RT} - 6$

绘制出 Ca-Mg-Si-H₂O 体系在 553.15 K、583.15 K 和 613.15 K 三个温度下的高温 E-pH 图, 如图 6 所示。

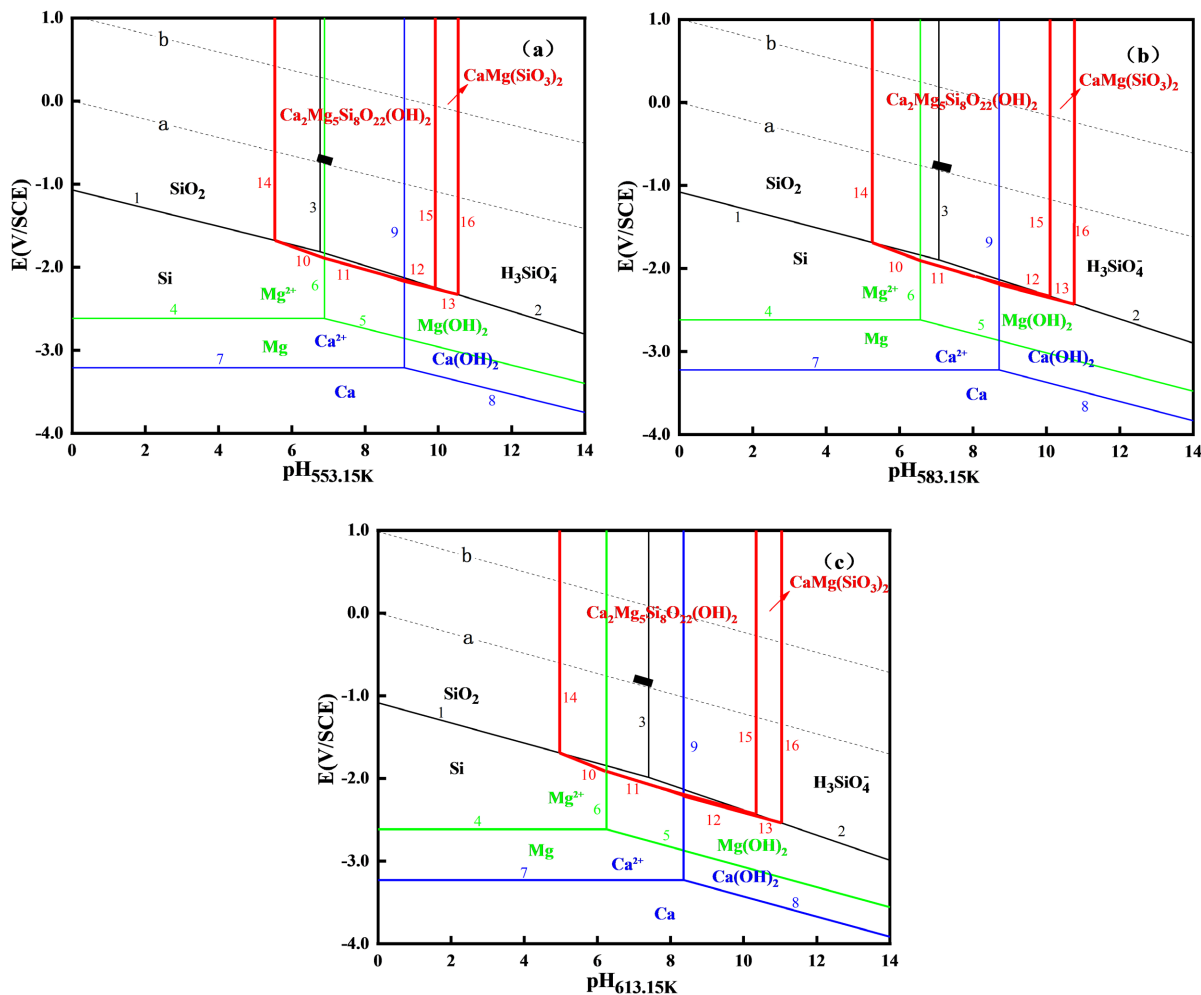


Figure 6. The E-pH diagrams of Ca-Mg-Si-H₂O system at different temperatures (a) 553.15 K; (b) 583.15 K; (c) 613.15 K
图 6. 不同温度下 Ca-Mg-Si-H₂O 体系的 E-pH 图(a) 553.15 K; (b) 583.15 K; (c) 613.15 K

图 6 中显示了三个温度下 Ca-Mg-Si-H₂O 体系中固相和溶解态相的稳定存在区域, 固态物质 CaMg(SiO₃)₂ 和 Ca₂Mg₅Si₈O₂₂(OH)₂ 稳定区域占较大部分。随温度的升高, 两个稳定固相区域均有增大, 说明固相稳定性较强, 进行沉淀生成反应的倾向性增大, 在一回路水中两种固相均有可能发生沉积。

同时, 短黑线位于固相 Ca₂Mg₅Si₈O₂₂(OH)₂ 稳定区域中间, 说明在一回路水中 Ca₂Mg₅Si₈O₂₂(OH)₂ 比 CaMg(SiO₃)₂ 更容易沉积。

4. 结论

运用热力学方法绘制出在 553.15 K, 583.15 K, 613.15 K 三个温度下、六个体系的高温 E-pH 图。在压水堆一回路正常运行条件下, Si-H₂O 和 Al-H₂O 体系中稳定存在的是溶解态物质 H₃SiO₄⁻ 和 Al(OH)₄⁻。其余四个体系在 pH = 6.7~7.5 时, 稳定存在的是固态物质, 且随温度从 553.15 K 升高至 613.15 K, 各体系的稳定固相区域均有增大, 说明温度升高, 固态物质的生成反应的倾向性更大, 沉淀也更易沉积在燃

料棒上。

参考文献

- [1] Yeon, J.W., *et al.* (2010) Chemical Analysis of Fuel Crud Obtained from Korean Nuclear Power Plants. *Journal of Nuclear Materials*, **404**, 160-164. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.07.024>
- [2] Brobst, G.E. and Stern, S. (1997) Operating Limits for Silica Calcium Aluminum and Magnesium in PWRs. Electric Power Research Institute, Palo Alto.
- [3] Deshon, J. (2004) Evaluation of Fuel Clad Corrosion Product Deposits and Circulating Corrosion Products in PWRs. EPRI, Palo Alto and Westinghouse Electric Company, Pittsburgh.
- [4] Fujita, N., Matsuura, C. and Ishigure, K. (2012) Corrosion Control by Silicate in High-Temperature Water. *Corrosion*, **45**, 901-908. <https://doi.org/10.5006/1.3584999>
- [5] Speight, J.G. (2005) Lange's Handbook of Chemistry. Sixteenth Edition, McGraw-Hill, New York.
- [6] Chen, C.M., Aral, K. and Theus, G.J. (1983) Computer-Calculated Potential pH Diagrams to 300 °C. Volume 1: Executive Summary. <https://doi.org/10.2172/5871921>
- [7] Murray, R.C., Turner, P.J. and Chen, K. (1982) High-Temperature Thermodynamic Data for Species in Aqueous Solution. Final Report, San Diego State Univ. Ca. Dept. of Chemistry, San Diego.
- [8] Ihsan, B. and Gregor, P. (1997) Thermochemical Data of Pure Substances.
- [9] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [10] Xu, X.D. (2016) Silica Scaling in Water Treatment: Mechanism and Mitigation. *Corrosion and Corrosion Control*.
- [11] Gunnarsson, I. and Arnórsson, S. (2000) Amorphous Silica Solubility and the Thermodynamic Properties of H₄SiO₄ in the Range of 0 to 350 °C at Psat. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 2295-2307. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00426-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00426-3)
- [12] Gallup, D.L. (1998) Aluminum Silicate Scale Formation and Inhibition (2): Scale Solubilities and Laboratory and Field Inhibition Tests. *Geothermics*, **27**, 485-501. [https://doi.org/10.1016/S0375-6505\(98\)00024-8](https://doi.org/10.1016/S0375-6505(98)00024-8)
- [13] Xu, C., Nishi, M. and Inoue, T. (2019) Solubility Behavior of δ -AlOOH and ϵ -FeOOH at High Pressures. *American Mineralogist*, **104**, 1416-1420. <https://doi.org/10.2138/am-2019-7064>
- [14] Hauksson, T., Thorhalhson, S., Gunnlaugsson, E., *et al.* (1995) Control of Magnesium Silicate Scaling in District Heating Systems. *World Geothermal Congress*, Volume 4, 2487-2490.
- [15] Ogorodova, L.P., Viggasina, M.F., Melchakova, L.V., *et al.* (2016) Natural Mg-Fe Clinochlores: Enthalpies of Formation and Dehydroxylation Derived from Calorimetric Study. *American Mineralogist*, **101**, 1431-1437. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5572>
- [16] Bertoldi, C., Dachs, E. and Appel, P. (2007) Heat-Pulse Calorimetry Measurements on Natural Chlorite-Group Minerals. *American Mineralogist*, **92**, 553-559. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2247>
- [17] Millett, P. (2007) Pressurized Water Reactor Primary Water Chemistry Guidelines: Volume 1, Revision 4. Electric Power Research Institute, Palo Alto.
- [18] Prijambada, I.D., Yomo, T., Tanaka, F., *et al.* (1996) The Stability of Aluminum Silicate Complexes in Acidic Solutions from 25 to 150 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 2495-2501. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00123-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00123-8)
- [19] 张涛, 赵阳, 周鹏, 王福会. 相图在腐蚀研究中的应用[C]//2021 第八届海洋材料与腐蚀防护大会暨 2021 第二届钢筋混凝土耐久性设施服役安全大会论文集. 北京: 中国腐蚀与防护学会, 2021: 177.
- [20] 白新德. 核材料化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.