离子交换法制备氘代阳离子交换树脂

罗承扬^{1,2},宋江锋²,周琳森²,陈长安²,何 宁^{3,4},喻 彬^{2,*},杨剑波^{1,5,*}

成都理工大学核技术与自动化工程学院,四川成都 610059;
 中国工程物理研究院材料研究所,四川绵阳 621900;
 中国科学院高能物理研究所,北京 100049;
 截裂中子源科学中心,广东东莞 523803;
 5.四川轻化工大学,四川自贡 643000

摘要:重水作为散裂中子源的冷却剂,随着运行时间的延长,常会被杂质污染,而直接使用常规离子交换树脂 净化重水则置换出H⁺/OH⁻,会降低重水纯度,因此需对树脂进行氘代处理。以Na型阳离子交换树脂为研究 对象,采用离子交换法制备氘代阳离子交换树脂。结果表明:Langmuir等温线模型能够很好地描述Na型阳离 子交换树脂吸附D⁺的平衡数据。热力学参数吉布斯自由能(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS)表明:吸附过程能够 自发进行,并且随着温度升高,树脂吸附容量增大。电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)分析结果表明, DCI浓度大于0.8 mol/L时,氘代率达到98%。此外,不同温度下Na型阳离子交换树脂吸附D⁺的过程与准二级 动力学模型符合较好,吸附速率随温度升高而增大。在固定床实验中,床层温度升高导致传质区长度减小, 使树脂床更快达到饱和,333 K 是一个较为合适的制备温度。D型和H型阳离子交换树脂的性能无显著差 异。此研究能够为氘代阳离子交换树脂的制备工艺提供一定参考。

关键词:阳离子交换树脂;氘代率;吸附;穿透曲线

中图分类号: TL284; TL243 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2025)01-0050-08 doi: 10.7538/hhx.2025.47.01.0050

Preparation of Deuterated Cation Exchange Resin by Ion Exchange

LUO Cheng-yang^{1, 2}, SONG Jiang-feng², ZHOU Lin-sen², CHEN Chang-an², HE Ning^{3,4}, YU Bin^{2,*}, YANG Jian-bo^{1, 5,*}

 College of Nuclear Technology and Automation Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

2. Institute of Materials in China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

3. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences(CAS), Beijing 100049, China;

4. Spallation Neutron Source Science Center, Dongguan 523803, China;

5. Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China

Abstract: During the operation of the spallation neutron source, heavy water used as a coolant can introduce impurities. Direct purification of heavy water using conventional ion exchange resins can lead to the displacement of H^+/OH^- , thereby reducing the purity of heavy water. Therefore, the resin needs to be

基金项目:四川省创新区域合作项目(2023YFQ0107);松山湖科学城散裂中子源开放基金项目(KFKT2023A04)

*通信联系人:喻 彬,杨剑波

收稿日期: 2024-03-23;修订日期: 2024-04-29

deuterated. This study focused on Na-form cation exchange resins and utilized the ion exchange method to prepare deuterated resins. The results indicate that the Langmuir isotherm effectively can describe the equilibrium data for the adsorption of D⁺ on Na-form cation exchange resins. Analysis of thermodynamic parameters, including Gibbs free energy(ΔG), enthalpy(ΔH), and entropy(ΔS), reveals that the adsorption process is spontaneous and that the adsorption capacity of the resin increases with increasing temperature. ICP-OES analysis further indicates that a deuteration rate of 98% is achieved when the DCl concentration exceeds 0.8 mol/L. Additionally, the adsorption kinetics of D⁺ on Na-form cation exchange resins at various temperatures aligns well with the pseudo-second-order kinetic model, with adsorption rates increasing as the temperature rises. In fixed-bed experiments, an elevation in bed temperature results in a shortened mass transfer zone, facilitating faster saturation of the resin bed. Consequently, 333 K is identified as an optimal preparation temperature for these materials. The performance of D-form cation exchange resin is not significantly different from that of H-form cation exchange resin. This study can provide some references for the preparation process of deuterated cation exchange resin.

Key words: cation exchange resin; deuteration rate; adsorption; breakthrough curves

在散裂中子源装置运行过程中,由于核反应 的副产物及结构材料的化学腐蚀作用,重水冷却 剂中往往会存在许多杂质^[1-3],如金属杂质 Be、 Ta、W、Co、Fe、Al,非金属杂质 NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl、 CO₃²⁻等,这些杂质的累积会逐渐降低重水的纯净 度,进而影响冷却剂的性能。在工业水处理领域 中,使用离子交换树脂净化水中的杂质是一种经 济有效的方法^[4+8]。离子交换树脂是一类带有离 子交换基团的功能高分子材料,能够通过吸附去 除水中的杂质,从而提高水质。然而,若在重水 净化系统中直接使用 H 型阳离子交换树脂和 OH 型阴离子交换树脂,树脂中的 H⁺/OH⁻经过离 子交换会不断置换到重水中,导致重水中氘的浓 度降低。因此,在投入使用前,需将树脂的可交 换离子转型为 D⁺/OD⁻。

目前,有关氘代树脂制备方法的报道十分少见。现有的一种氘代树脂制备方法主要是通过浓度高达99%的重水以一定速度不断流经H⁺/OH⁻型树脂,利用同位素交换反应将树脂中的H⁺/OH⁻置换出来,当交换柱进水口和出水口的重水浓度达到一致时,则视为完成氘代^[9]。但是该方法未对氘代率进行测量,且重水消耗量较大,成本高昂。当前,氘代聚合物的常规合成方法主要有不饱和键的加成反应^[10]、催化剂作用下的H/D交换反应^[11]和小分子氘代单体的聚合反应^[12],这些方法一般是针对共价键的氘代过程。然而,树脂作为一种高分子多孔材料且可交换离子以离子键的形式存在,在溶液中会解离,这使得通过上述氘代方

法制备氘代树脂变得难以适用。因此,探索氘代 树脂的制备方法并建立氘代率测量方法,对于降 低生产成本和提高重水净化技术具有重要意义。

目前,固液体系下的吸附平衡理论已被证实 能够用来描述离子交换树脂内外的离子交换平 衡现象^[13-17]。本工作拟以吸附平衡理论为基础, 以Na型阳离子交换树脂与氘代盐酸溶液反应为 例,采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)、 元素分析和自动电位滴定等分析方法,通过吸附 等温线实验和固定床实验,研究氘代盐酸浓度与 氘代率之间的关系,温度对吸附容量、吸附速率 和固定床穿透曲线的影响,以得到以离子交换反 应为基础的氘代树脂制备方法的相关热力学和 动力学参数,为氘代阳离子交换树脂的制备工艺 提供一定的可操作条件和适宜方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ZGCNR 50 H 型阳离子交换树脂, 宁波争光树 脂有限公司; 氢氧化钠、盐酸、无水乙醇, 均为分 析纯, 成都市科隆化学品有限公司; 氘代盐酸 (w(DCl)=35%), D 原子比为 99.5%, 上海麦克林 生化科技股份有限公司; 重水, 四川润泰特种气 体有限公司; 去离子水由 Milli-Q 纯水机制备。

ZDJ-4B型自动电位滴定仪,上海仪电科学仪器股份有限公司;Avio 200 ICP-OES,美国珀金埃尔默股份有限公司;Milli-Q纯水机,德国达姆施塔特默克集团。

1.2 树脂预处理

离子交换树脂对不同离子亲和力的差异表现 在离子选择性大小,一般来说,阳离子交换树脂 对一些常见离子的选择性大小为:Li⁺<H⁺< Na⁺<K⁺<Ca²⁺,其中,Li⁺、H⁺、Na⁺三个离子的选 择性大小相近^[18]。因此,从离子选择性大小和经 济角度考虑,选择 Na 型阳离子交换树脂来制备 氘代树脂,反应机理示于图 1。用 w=5%的 HCl 和 NaOH 溶液对 H 型阳离子交换树脂进行酸洗和碱 洗^[19],去除杂质的同时并转为 Na 型阳离子交换树 脂,最后再用重水进行冲洗,得到含有一定量重 水的 Na 型阳离子交换树脂,转型率达 99.5%。



图 1 离子交换树脂的反应机理 Fig. 1 Reaction mechanism of ion exchange resin

1.3 吸附平衡实验

采用静态吸附实验研究 D⁺与 Na 型阳离子交 换树脂间的吸附行为。对于吸附等温线实验,将 0.5 g Na 型阳离子交换树脂加入到不同浓度 (0.1~1 mol/L)的 10 mL DCl 溶液中反应。在 293、303、333、353 K 下测定吸附等温线,计算热 力学参数来分析温度对吸附平衡的影响。通过 测定不同温度下随时间变化的吸附数据,分析吸 附动力学。用电位滴定法测定溶液中的 D⁺浓度, 并用式(1)计算树脂相 D⁺平衡吸附容量:

$$q_{\rm e} = \frac{(c_0 - c_{\rm e})V}{m} \tag{1}$$

式中: q_e 为树脂相平衡时的吸附容量, mmol/g; c_0 和 c_e 分别为溶液中 D⁺初始浓度和平衡浓度, mol/L; V 为溶液体积, mL; m 为树脂质量, g。

1.4 吸附平衡理论

Langmuir 模型假设在吸附剂表面发生的是均 匀的单层吸附, 且吸附质之间无作用力^[20](式(2))。

$$\frac{c_{\rm e}}{q_{\rm e}} = \frac{c_{\rm e}}{q_{\rm m}} + \frac{1}{q_{\rm m}K_{\rm L}} \tag{2}$$

式中: q_m 为树脂饱和吸附容量, mmol/g; c_e , 溶液 中 D⁺平衡浓度, mol/L; K_L 为 Langmuir 平衡常数, L/mol。Freundlich 经验模型(式(3))是基于多分 子层吸附理论建立的, 假设吸附剂表面分布不均匀。

$$\ln q_{\rm e} = n^{-1} \ln c_{\rm e} + \ln K_{\rm F} \tag{3}$$

式中: K_F 为 Freundlich 平衡常数; n 为吸附强度。 D-R 模型(式(4))通常用于描述多孔介质中具有 高斯能量分布的吸附机理^[21],可用于判断吸附的 类型。

$$\ln q_{\rm e} = \ln q_{\rm m} - K_{\rm D} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_{\rm e}} \right) \right] \qquad (4)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{\rm D}}} \tag{5}$$

式中: K_D 为 D-R 平衡常数, mol²/kJ²; R 为理想气体 常数, 0.008 314 kJ/(mol•K); T为温度, K; E 为平 均吸附能, kJ/mol。热力学参数用于描述树脂吸 附的热力学行为, 计算如式(6)—(8)。

$$\Delta G = -RT \ln K_{\rm L} \tag{6}$$

$$\ln K_{\rm L} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{7}$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)T \tag{8}$$

式中: ΔG 为吉布斯自由能, $kJ/mol;\Delta H$ 为焓变, $kJ/mol;\Delta S$ 为熵变,kJ/(mol•K)。准一级和准二 级动力学模型来描述吸附过程^[22],描述如式 (9)、(10)。

$$\ln (q_{\rm e} - q_t) = \ln q_{\rm e} - k_1 t \tag{9}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{10}$$

式中: q_1 为t时刻吸附量, mmol/g; k_1 为准一级吸附速率常数, min⁻¹; k_2 为准二级吸附速率常数, g/(mmol•min)。

1.5 氘代率测量

将不同浓度(0.4~1.4 mol/L)的过量 DCI 溶液 流经填充有树脂的交换柱,反应完成后将树脂烘 干、研磨并微波消解,采用 ICP-OES 测量氘代前 后树脂中的 Na 含量,通过式(11)计算树脂中 Na 的去除率,以此来代替树脂的氘代率。

$$M = \frac{23(w_1 - w_2)}{w_1(23 - 21w_2)} \tag{11}$$

式中: *M*、*w*₁和*w*₂分别为氘代率、氘代前和氘代 后树脂中 Na 的质量分数,%;23和21分别表示 Na 的摩尔质量和 Na 与 D 的摩尔质量之差。

1.6 固定床实验

按照图 2 所示搭建固定床实验装置,准确量 取 Na 型阳离子交换树脂装填入交换柱中,床层 高度为 10 cm。用蠕动泵将浓度为 1.4 mol/L 的 DCl 以 4.25 mL/min 的流速,自上而下流过树脂。 DCl 和交换柱内树脂层的温度分别由水浴锅和高 温循环器控制,在不同温度(293~353 K)下进行 固定床吸附实验,研究温度对穿透曲线的影响。



图 2 实验装置图 Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup

1.7 树脂性能测试

测试了 H 型和 D 型阳离子交换树脂的基本性能,包括含水量^[23]、质量全交换容量^[24]、体积全交换容量、湿视密度^[25]、湿真密度^[26]、粒度范围^[27]、 平均粒径和均一系数。分别用纯水和重水配制 系列浓度为 0.01~0.05 mol/L 的 Na₂SO₄溶液,测量 树脂对 Na 的吸附平衡数据。两组数据用独立样 本 T 检验(Levene 检验, p<0.05)判断是否存在显 著性差异。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

等温线模型参数由拟合曲线给出,并采用相 关系数 r² 和平方和误差 SSE(式(12))对拟合结果 进行评估。

$$SSE = \sum_{i=1}^{n} \left(q_{e,calc} - q_{e,meas} \right)_{i}^{2}$$
(12)

式中, q_{e,calc}和 q_{e,meas}分别为树脂相平衡吸附量的计 算值和实验值, mmol/g。Na 型阳离子交换树脂对 D⁺的吸附平衡曲线示于图 3, 吸附平衡曲线能够

直观地观察到树脂相 D+平衡吸附量与 DCI 溶液 浓度的变化关系。由图3可知:树脂的吸附能力 随温度升高而增加,但增加的趋势逐渐减小,表 明Na型阳离子交换树脂对D+的吸附存在吸热 过程。表1列出了三种等温线模型的拟合结果, 对于 Langmuir 和 D-R 等温线, 理论饱和吸附容量 qm分别为2.1805~2.2609 mmol/g和2.0436~ 2.1656 mmol/g, 随温度升高而增大, 逐渐趋近于 Na型阳离子交换树脂离子交换容量 2.25 mmol/g。 同时 Langmuir 等温线参数 $K_{\rm L}$ 随温度升高而增大, 表明 Na 型阳离子交换树脂与 D+的离子交换过程 是吸热的。在353K下D-R等温线获得的平均吸附 能 E 最大,为 7.6697 kJ/mol,小于 8 kJ/mol,表明吸 附过程为物理吸附^[28-29]。对于 Freundlich 等温线, $K_{\rm F}$ 和 n 均随温度升高而增大, n>1 也表明吸附是 一个物理过程。其中, Langmuir 等温线拟合的相 关系数 r²为 0.997 7~0.998 8, 优于 D-R 等温线 r²(0.9845~0.9910)和 Freundlich 等温线 r²(0.9614~ 0.9761),且SSE值为0.0075~0.0144,小于D-R 和 Freundlich 等温线的 SSE 结果。因此, Langmuir 等温线与实验数据的拟合度最好,能够描述 D⁺在 Na 型阳离子交换树脂上的吸附过程。通过 计算树脂中Na的去除率来测量树脂的氘代率, 结果列入表2。表2结果表明,当DCl浓度大于 0.8 mol/L 时, 氘代率达到 98%, 并随浓度增大逐渐 趋于100%。

2.2 吸附热力学分析

根据不同温度下 Langmuir 等温线数据计算





表1 Na 型阳离子交换树脂吸附 D⁺的 Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温线参数

Table 1 Langmuir, Freundlich and D-R isotherm parameters of D⁺ adsorption on Na-form cation exchange resin

T III	Langmuir模型			 D-R模型				Freundlich模型					
1/K-	$q_{\rm m}/({\rm mmol} \cdot {\rm g}^{-1})$	$K_{\rm L}/({\rm L}\bullet{\rm mol}^{-1})$	r^2	SSE	$q_{\rm m}/({\rm mmol} \cdot {\rm g}^{-1})$	$10^{3}K_{\rm D}/({\rm mol^{2\bullet} \ kJ^{-2}})$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	r^2	SSE	$K_{\rm F}$	n	r^2	SSE
293	2.1805	12.100	0.9977	0.0098	2.0436	13.617	6.0634	0.9845	0.0191	4.2608	2.1387	0.9761	0.0201
313	2.2212	13.399	0.9980	0.0144	2.1031	11.321	6.6519	0.9884	0.0182	4.4603	2.1983	0.9678	0.0327
333	2.2487	14.253	0.9983	0.0075	2.1406	9.7138	7.1796	0.9906	0.0129	4.5620	2.2369	0.9638	0.0383
353	2.2609	15.044	0.9988	0.0089	2.1656	8.8479	7.6697	0.9910	0.0127	4.5935	2.2642	0.9614	0.0349

表2 不同浓度 DCl 反应前后树脂中 Na 含量和氘代率

Table 2 Na content and deuteration rate in resin before and after reaction with different concentrations of DCl

氘代盐酸浓度/(mol•L ⁻¹)	w(Na)/%	氘代率/%
0	9.67	
0.4	0.79	92.50
0.6	0.40	96.19
0.8	0.19	98.28
1.0	0.13	98.81
1.2	0.13	98.76
1.4	0.11	98.96

Na型阳离子交换树脂吸附 D+的热力学参数,将

ln KL 与 1/T 拟合为一条直线, 如图 4 所示。焓变

 ΔH 和熵变 ΔS 分别由直线的斜率和截距计算得

到,同吉布斯自由能ΔG结果一并列入表3。由

表3可知: Na型阳离子交换树脂吸附 D⁺的热力学

参数 $\Delta G < 0$,说明吸附过程能够自发进行; $\Delta S >$

 $0 表明吸附过程导致体系自由度增加; \Delta H > 0 表$

明吸附过程为吸热反应,温度升高有利于反应的

进行,这也解释了Na型阳离子交换树脂的吸附

量随温度升高而增大的现象。

表3 Na型阳离子交换树脂吸附 D⁺的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of D⁺ adsorption

on Na-form cation exchange resin

<i>T</i> /K	$\Delta G / (kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H / (kJ \cdot mol^{-1})$	$10^{2}\Delta S/(kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
293	-6.073 5		
313	-6.7533	2 002 4	2 1 2 5 7
333	-7.3560	5.0954	5.1557
353	-7.9563		

吸附动力学分析 2.3

Na型阳离子交换树脂对 D⁺的吸附量在不同 温度下随时间的变化示于图 5。由图 5 可知: 整 个反应过程约15 min,在前4 min 内,树脂内外的 D*浓度差较大,使得传质推动力也较大。因此在 反应初期, Na型阳离子交换树脂对 D⁺的吸附量迅 速增加,随后吸附速率逐渐减慢,最终达到平衡。 同时,在反应达到平衡时,树脂对D+的平衡吸附 容量随温度升高而增大,这与2.1节的结果一致。

由于准一级动力学模型不能很好地拟合整个 吸附过程,其拟合度较差,因此未对结果进行列







图 5 不同温度下 Na 型阳离子交换树脂对 D⁺的吸附曲线 Fig. 5 Adsorption curves of D+ on Na-form cation exchange resin at different temperatures

举说明。准二级动力学模型对不同温度下 Na 型 阳离子交换树脂对 D⁺吸附数据的拟合曲线示于 图 6,模型参数由曲线的斜率和截距计算得到,结 果列入表 4。由图 6 可知:准二级动力学模型对吸 附数据的拟合度很好,表 4 数据中 r^2 也均大于 0.99, 不同温度下计算值 $q_{e,cale}(1.4440 \sim 1.4780 \text{ mmol/g})$ 和实验值 $q_{e,meas}(1.3708 \sim 1.4509 \text{ mmol/g})$ 也较为接 近。同时,准二级吸附速率常数 k_2 随温度升高而 增大,表明较高的温度能够加速吸附反应达到平 衡的过程。



图 6 不同温度下 Na 型阳离子交换树脂吸附 D⁺的准二级动力学模型

Fig. 6 Pseudo-second-order model for D⁺ adsorption on Na-form cation exchange resin at different temperatures

表 4	Na型阳离子な	ど 換 树 脂 吸 附 D	r的准二级动力学参数	Ţ
-----	---------	---------------	------------	---

Table 4 Pseudo-second-order kinetic parameters for D⁺ adsorption on Na-form cation exchange resin

泪亩/1/	$q_{\rm e,meas}$	准二级动力学模型				
(血)支/ K	$(mmol {\scriptstyle \bullet} g^{-1})$	$q_{\rm e,calc}/({\rm mmol} {f \cdot} {f g}^{-1})$	$k_2/(g \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	r^2		
293	1.3708	1.4440	1.0931	0.9971		
313	1.4132	1.4594	1.6376	0.9981		
333	1.4368	1.4738	2.0461	0.9987		
353	1.4509	1.4780	2.4325	0.9989		

2.4 固定床分析

固定床交换柱在不同温度下所获得的穿透曲 线示于图 7。c_t和 c 分别表示交换柱进口处和出 口处 DCl 浓度, 当 c/c>0 时, 认为床层穿透, 流出 溶液中出现 D+, 当 c_t/c=1 时, 认为床层达到饱和, 树脂不再吸附 D+。由图 7 可知:床层穿透时间约 为1.5 min,温度升高增加了床层的穿透时间,减 少了饱和时间。这是因为温度升高增大了树脂 的最大饱和容量,这意味着固定床中树脂层对 D⁺的吸附量更大,使得床层穿透时间增加。同 时,温度升高增大了树脂的吸附速率,使固定床 中吸附反应达到平衡的时间更短,因此饱和时间 减少。穿透曲线中穿透点和饱和点的距离反映 了传质区长度,在实际反应中,要尽量减小传质 区长度,从而降低 DCI 的用量。实验发现,传质 区长度随温度升高而逐渐减小,鉴于333K和353K 两个温度条件下的穿透曲线近乎一致,选择333K 作为固定床制备氘代树脂的反应温度更为合适, 该温度更有可操作性。



图 7 不同温度下获得的穿透曲线



2.5 树脂性能

树脂的性能指标列入表 5。由表 5 可知: H型 和 D 型阳离子交换树脂的各项性能指标大小非 常接近。H 型和 D 型阳离子交换树脂对 Na⁺的吸

表5 树脂的性能指标

Table 5 Performance index of resin								
阳离子交换树脂	含水量/%	质量全交换容量/ (mol•g ⁻¹)	体积全交换容量/ (mol•mL ⁻¹)	湿视密度/ (g•mL ⁻¹)	湿真密度/ (g•mL ⁻¹)	粒度范围/ mm	平均粒径/ mm	均一系数
H型	52.57	5.04	1.86	0.78	1.20	0.5~0.75	0.61	1.16
D型	52.66	5.18	1.91	0.78	1.20	0.5~0.75	0.61	1.16

附平衡曲线示于图 8。由图 8 可知:两种树脂对 Na 的吸附平衡曲线非常近似,两组吸附平衡数据 无显著性差异(p>0.05)。结果表明,H型阳离子 交换树脂经过氘代处理后其性能基本无变化。



■——H型, ●——D型



3 结 论

通过静态吸附实验和固定床实验,研究了 D⁺在 Na 型阳离子交换树脂上的吸附行为,获得了 树脂氘代率与氘代盐酸浓度的关系和制备氘代 树脂的合适温度,并得到以下结论。

(1)采用 Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温线 模型来分析吸附平衡数据,结果发现 Langmuir 等 温线能较好地描述吸附过程,当 DCl 浓度大于 0.8 mol/L 时, 氘代率达到了 98% 以上。

(2) Na 型阳离子交换树脂对 D⁺的吸附具有自 发性和吸热性,温度升高使树脂最大饱和吸附容 量 q_m和平衡常数 K_L增大。

(3)不同温度下 Na 型阳离子交换树脂对 D⁺的 吸附实验数据与准二级动力学模型拟合程度较 好,吸附速率随温度升高而增大。温度升高增加 了床层的穿透时间,减小了床层达到饱和的时 间,有利于减小床层的传质区长度,减少料液的 用量,333 K 是一个较为合适的制备温度。

(4)经过性能测试对比, D型和H型阳离子交 换树脂的性能无显著差异。

以上结果证实了离子交换法制备氘代树脂的 可行性,相关实验数据能够为工艺上固定床制备 氘代树脂提供一定的参考。未来将进一步研究 床层高度、流速和DCI浓度等因素对固定床效率 的影响。

参考文献:

- Zhuang S, Wu Q, Li L, et al. Radionuclides in target station coolant in the China Spallation Neutron Source[J]. Appl Radiat Isot, 2021, 168: 109523.
- [2] Hasegawa A, Fukuda M, Nogami S, et al. Neutron irradiation effects on tungsten materials[J]. Fusion Eng Des, 2014, 89(7-8): 1568-1572.
- [3] Itoh S, Miura T, Furusaka M, et al. Activation of water in the cooling system at the pulsed spallation neutron source, KENS[J]. J Phys Chem Solids, 1999, 60(8-9): 1557-1559.
- [4] 龙平,项学敏,白亚林,等.D113 树脂对废水中己二胺的吸 附性能研究[J].离子交换与吸附,2020,36(6):554-564.
- [5] Cavaco S A, Fernandes S, Quina M M, et al. Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins[J]. J Hazard Mater, 2007, 144(3): 634-638.
- [6] Li H, Chen Y, Long J, et al. Simultaneous removal of thallium and chloride from a highly saline industrial wastewater using modified anion exchange resins[J]. J Hazard Mater, 2017, 333: 179-185.
- [7] Víctor-Ortega M D, Ochando-Pulido J M, Martínez-Férez A. Phenols removal from industrial effluents through novel polymeric resins: kinetics and equilibrium studies[J]. Sep Purif Technol, 2016, 160: 136-144.
- [8] Hamdaoui O. Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: modeling[J]. J Hazard Mater, 2009, 161(2-3): 737-746.
- [9] Zhang W J, Xu F X, Hua X. Deuterization process and result analysis of resin in heavy water purification system of a reactor[C]//2022 29th International Conference on Nuclear Engineering, August 8-12, 2022, Virtual, Online. 2022.
- [10] Qiu J, Mongcopa K I, Han R, et al. Thermodynamic interactions in a model polydiene/polyolefin blend based on 1, 2-polybutadiene[J]. Macromolecules, 2018, 51(8): 3107-3115.
- [11] Habersberger B M, Baugh D W. Solvent and polymer stereochemistry play key roles in deuterium exchange and partial racemization of polypropylenes[J]. Macromolecules, 2018, 51(4): 1290-1295.
- [12] Chang D, Li T, Li L, et al. Selectively deuterated poly(εcaprolactone)s: synthesis and isotope effects on the crystal structures and properties[J]. Macromolecules, 2018, 51(22): 9393-9404.
- [13] 王晓龙,俎建华,韦悦周.AR-01 树脂对铼的吸附和解吸行 为[J].核化学与放射化学,2014,36(4):205-209.
- [14] 吴宇轩,梁积新,黄文博,等.γ 辐照对 AG1×8 树脂吸附 Mo(\I)的性能研究[J].同位素,2021,34(6):509-517.

- [15] Yang J, Yu M, Qiu T. Adsorption thermodynamics and kinetics of Cr(VI) on KIP210 resin[J]. J Ind Eng Chem, 2014, 20(2): 480-486.
- [16] 刘步云,姚忠,周治,等.螯合树脂对铜离子的吸附动力学和 热力学[J].过程工程学报,2009,9(5):865-870.
- [17] Millar G J, Couperthwaite S J, de Bruyn M, et al. Ion exchange treatment of saline solutions using Lanxess S108H strong acid cation resin[J]. Chem Eng J, 2015, 280: 525-535.
- [18] Fritz J S. Factors affecting selectivity in ion chromatography[J]. J Chromatogr A, 2005, 1085(1): 8-17.
- [19] Zhang Z, Xue Y, Wang Y L, et al. Effect of copper ions on transformation of organic sulfur in cationic exchange resins in Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ molten-salt system[J]. Chemosphere, 2023, 331: 138837.
- [20] Marsal A, Maldonado F, Cuadros S, et al. Adsorption isotherm, thermodynamic and kinetics studies of polyphenols onto tannery shavings[J]. Chem Eng J, 2012, 183: 21-29.
- [21] Hu Q, Zhang Z. Application of Dubinin-Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: a theoretical analysis[J]. J Mol Liq, 2019, 277: 646-648.
- [22] Chabani M, Amrane A, Bensmaili A. Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin[J]. Chem

Eng J, 2006, 125(2): 111-117.

- [23] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员 会.GB/T 5757—2008 离子交换树脂含水量测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [24] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员 会.GB/T 8144—2008 阳离子交换树脂交换容量测定方 法[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [25] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 8331—2008 离子交换树脂湿视密度测定方法[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [26] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员 会.GB/T 8330—2008 离子交换树脂湿真密度测定方 法[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [27] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.GB/T 5758—2023 离子交换树脂粒度、有效粒径和均一系数 的测定方法[S].北京:中国标准出版社,2023.
- [28] Shin H S, Kim J H. Isotherm, kinetic and thermodynamic characteristics of adsorption of paclitaxel onto Diaion HP-20[J]. Process Biochem, 2016, 51(7): 917-924.
- [29] Adnan Ö, Mine Ö E, Safa Ö A. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2006, 277(1-3): 90-97.