

# KR-01 混合离子交换树脂的 Cs<sup>+</sup>吸附和 热解减容性能研究

郭为磊<sup>1</sup>, 高鸿毅<sup>2</sup>, 毛进池<sup>1</sup>, 岳仁亮<sup>3</sup>, 刘海弟<sup>3</sup>

(1. 凯瑞环保科技股份有限公司, 河北 沧州 062455;

2. 北京科技大学, 北京 100083;

3. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100190)

**摘要:** 铯-137 (<sup>137</sup>Cs) 是核反应堆废水中最常见的放射性物质之一, 为开发高效吸附 Cs<sup>+</sup> 的功能材料, 本研究对自主研发的阳离子交换树脂和阴离子交换树脂以 1:1.8 的质量比混合, 开发了 KR-01 混合离子交换树脂, 并对其 Cs<sup>+</sup> 吸附性能进行系统研究, 重点考察吸附时间、树脂用量、pH 等因素对其吸附效果的影响, 研究 Cs<sup>+</sup> 在树脂中的吸附动力学和吸附等温过程。结果表明: 在 25°C、pH=6.0 条件下, 树脂能够实现 Cs<sup>+</sup> 的最佳吸附, 静态饱和吸附容量为 98.159 mg/mL, 吸附率达 99.960%。准一级动力学模型线性相关系数  $R^2=0.997$ , Cs<sup>+</sup> 在 KR-01 树脂上的吸附过程由扩散机制控制, 分为快速吸附和缓慢吸附。在一定浓度范围内, KR-01 树脂对 Cs<sup>+</sup> 的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线, 其相关系数  $R^2$  均  $>0.940$ , 但 Langmuir 方程更能准确反映该交换吸附过程, 突出了 Langmuir 模型主导的单层吸附过程。此外, 在 900 °C 热解后树脂剩余量约为 48.970%, 且热解挥发性气体中未检测到 Cs<sup>+</sup>, 实现了对废树脂的高效减容和稳定化处置。KR-01 混合离子交换树脂对 Cs<sup>+</sup> 的吸附率和热解减容性能均优于国外代表性商用树脂。

**关键词:** 离子交换树脂; Cs<sup>+</sup>; 吸附; 热解减容

中图分类号: TL941+.19;O615.11

文献标志码: A

文章编号: 1000-7512(2025)01-0056-12

doi: 10.7538/tws.2024.youxian.076

## Cs<sup>+</sup> Adsorption and Pyrolytic Volume Reduction Performance of KR-01 Mixed Ion Exchange Resin

GUO Weilei<sup>1</sup>, GAO Hongyi<sup>2</sup>, MAO Jinchu<sup>1</sup>, YUE Renliang<sup>3</sup>, LIU Haidi<sup>3</sup>

(1. KaiRui Environmental Protection Technology Co., Ltd., Cangzhou 062455, China;

2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

3. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Cesium-137 (<sup>137</sup>Cs) is one of the most common radioactive substances in nuclear reactor wastewater, developing efficient Cs<sup>+</sup> adsorbing materials is of paramount importance for sustainable development of nuclear energy, human health protection, and environmental conservation. The company has developed a KR-01 mixed ion exchange resin by blending the synthesized cation and anion exchange resins in a 1:1.8 mass ratio. This study systematically investigated the Cs<sup>+</sup> adsorption

收稿日期: 2024-07-08; 修回日期: 2024-08-14

基金项目: 河北省重点研发计划项目(23313601D)

通信作者: 高鸿毅

performance of KR-01 mixed ion exchange resin, focusing on the effects of factors such as adsorption time, resin dosage, and pH on the adsorption efficiency. The adsorption kinetics and adsorption isotherm processes of Cs<sup>+</sup> on the resin were also studied. Under the conditions of 25 °C and pH 6.0, the static saturation adsorption capacity and adsorption rate of the resin reach 98.159 mg/mL and 99.960%. The study showed that the pseudo-first-order kinetic model provided a high coefficient of determination ( $R^2=0.997$ ), indicating the Cs<sup>+</sup> adsorption process on the KR-01 resin was diffusion-controlled, involving a rapid initial adsorption stage followed by a slower adsorption stage. Within a certain concentration range, the Cs<sup>+</sup> adsorption on the KR-01 resin followed both Langmuir and Freundlich adsorption isotherms, with  $R^2$  values exceeding 0.940. However, the Langmuir equation more accurately described the ion exchange adsorption process, highlighting the dominance of the monolayer adsorption mechanism described by the Langmuir model. After pyrolysis at 900 °C, the residual amount of resin is around 48.970%, and Cs<sup>+</sup> is virtually undetectable in the pyrolytic volatile gases, achieving efficient volume reduction and stable disposal of the waste resin. The Cs<sup>+</sup> adsorption capacity and pyrolytic volume reduction performance of KR-01 resin are superior to representative commercially available resins abroad.

**Key words:** ion exchange resin; Cs<sup>+</sup>; adsorption; pyrolytic volume reduction

发展核能是我国优化能源结构、保障能源供给安全、实现“双碳”目标的重要手段<sup>[1-2]</sup>。随着我国核能工业的迅速发展,对放射性废物处理新技术的需求也越来越迫切<sup>[3-4]</sup>。<sup>137</sup>Cs是核工业高放废液中主要的裂变产物,其放射比活度大、半衰期长、溶解性强、毒性大,可通过水体和地下水层进入生物圈,对人类和环境造成严重威胁<sup>[5-7]</sup>。因此,有效去除放射性Cs<sup>+</sup>对于核工业的可持续发展和环境保护具有重要意义<sup>[8-10]</sup>。

目前已发展了多种去除Cs<sup>+</sup>的技术,主要包括共沉淀法、溶剂萃取法、反渗透法和离子交换法等,其中离子交换法具有操作方便、成本低、效率高等优势受到广泛关注<sup>[11-13]</sup>。离子交换法中常用的核素吸附材料主要是离子交换树脂,通过树脂骨架上活性基团与废液中Cs<sup>+</sup>的交换可有效去除核素,目前已被广泛地应用于各大核电站的核废水处理<sup>[14]</sup>。已报道的Cs<sup>+</sup>吸附树脂主要包括间苯二酚-酚醛树脂、SuperLig644树脂、阳离子交换树脂 Lewatit S100、IRN97凝胶型强酸性阳离子交换树脂等,但以上树脂材料的吸附速率和吸附容量有待进一步提升<sup>[15-17]</sup>。最近,由阳离子交换树脂(阳树脂)和阴离子交换树脂(阴树脂)混合制备的混合离子交换树脂成为目前核废水处理用树脂领域的重要研究对象,其中阳树脂上的H<sup>+</sup>能够与溶液中的核素离子发生交换,阴树脂上的OH<sup>-</sup>则能与溶液中与

核素离子共存的阴离子或溶液中的其他阴离子进行交换。与此同时,阳树脂释放的H<sup>+</sup>与阴树脂释放的OH<sup>-</sup>在溶液中发生中和反应生成水分子,这一过程不仅有助于维持体系的pH稳定,避免了因pH波动可能导致的吸附效率下降或树脂损坏,简化了后续处理步骤,无需额外添加酸碱来调节pH<sup>[18]</sup>。

离子交换树脂达到吸附饱和或超过规定辐射水平后需要对其进行更换,替换下来的树脂因含有放射性核素且无法再生,成为放射性废树脂<sup>[19]</sup>。目前核工业中处理废树脂最常用的工艺是将其水泥固化后进行填埋处置,该方法具有成本低廉、设备简单和无需高温高压、不产生易燃易爆气体等优点,但存在增容比大、核素浸出率高等缺点<sup>[20-21]</sup>。因此,在水泥固化工艺前,实现废树脂的减容处理并保证对核素的稳定固载具有重要意义。

本研究开发了一种新型KR-01混合离子交换树脂(KR-01树脂),研究吸附时间、树脂用量、pH等因素对其吸附效果的影响,探究Cs<sup>+</sup>在树脂中的吸附动力学和吸附等温过程,结合SEM和FTIR等表征,研究KR-01树脂对Cs<sup>+</sup>的吸附机制。并对KR-01树脂的无氧热解减容性能进行系统研究,考察KR-01树脂热解后残余质量、热解挥发性气体中Cs<sup>+</sup>含量,无氧热解后树脂渣对Cs<sup>+</sup>的固载率。以期开发一种在放射

性核素分离领域具有优异性能的离子交换树脂,同时发展废树脂的减容处理方法以降低处理难度和成本,对核废水的有效处理和环境保护具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

FA1003型电子天平:精度0.0001 g,上海上平仪器有限公司;PHS-3E型pH测量仪:上海仪电科学仪器股份有限公司;SHA-B型水浴恒温振荡器:国旺仪器;电感耦合等离子体发射光谱仪:ICP-OES, RO XP, 美国赛默飞;傅里叶红外光谱仪:Nicolet 6700, 美国赛默飞;扫描电子显微镜:SU8010, 日本日立;同步热分析仪:STA449F3, 德国耐驰。

### 1.2 主要试剂和材料

CsCl: 纯度99.5%, 上海麦克林生化科技有限公司;实验用水均为去离子水;KR-01树脂:凯瑞环保科技股份有限公司的阳树脂和阴树脂以1:1.8的质量比混合制得。

## 2 实验部分

### 2.1 KR-01树脂的制备

阳树脂的制备过程如下:首先采用苯乙烯、二乙烯苯、过氧化苯甲酰为原料通过悬浮聚合方式制备得到聚苯乙烯-二乙烯苯共聚物白球,将该白球与浓硫酸进行磺化反应,在树脂表面引入-SO<sub>3</sub>H基团,得到阳树脂成品。阴树脂的制备过程为:同样采用悬浮聚合方式制备得到聚苯乙烯-二乙烯苯共聚物白球,再通过氯甲醚对白球进行氯甲基化处理,随后使用季胺化试剂进行胺化反应,引入-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH基团,制得阴树脂成品。树脂预处理:对制备好的阳树脂和阴树脂分别进行预处理,阳树脂依次用1 mol/L盐酸溶液、1 mol/L NaOH溶液及1 mol/L盐酸溶液洗涤,最后用高纯水洗涤至电导率小于0.1 μS/cm;阴树脂则依次用1 mol/L NaOH溶液、1 mol/L盐酸溶液及1 mol/L NaOH溶液洗涤,最后用高纯水洗涤至电导率小于0.1 μS/cm。树脂混合:采用1份阴树脂与1.8份阴树脂的比例进行混合,经高纯水洗涤至电导率小于0.1 μS/cm,最后沥干水分,得到核废水吸附用KR-01树脂。由于1 mL阳树脂可交换约2 mmol的H<sup>+</sup>离子,

1 mL阴树脂可交换约1 mmol的OH<sup>-</sup>离子,为确保混合液pH为中性,H<sup>+</sup>离子数应当等于OH<sup>-</sup>离子数,因此阳树脂和阴树脂以1:1.8的质量比混合。

### 2.2 Cs<sup>+</sup>溶液配制

称取2520 mg CsCl,用少量去离子水溶解后,倒入2 L的容量瓶,用去离子水冲洗烧杯,冲洗液倒入容量瓶,用去离子水定容2 L,摇匀,制得1000 mg/L的Cs<sup>+</sup>母液。其余浓度的Cs<sup>+</sup>溶液也采用该方法进行配制。动力学研究部分采用模拟废液,主要使用浓度为200 mg/L、pH为6的Cs<sup>+</sup>溶液。

### 2.3 树脂预处理

将KR-01树脂先用去离子水洗涤,洗至流出澄清液后,将树脂放入500 mL量筒中,用去离子水浸泡,备用。

### 2.4 Cs<sup>+</sup>吸附实验

室温下用量筒量取浓度为200 mg/L的Cs<sup>+</sup>溶液200 mL,将其倒入于500 mL锥形瓶中,随后用5 mL的量筒量取2 mL的KR-01树脂放入锥形瓶中,将锥形瓶放置在恒温摇床上,在25 °C条件下以175 r/min的速度振荡,震荡结束取样检测,考察吸附时间、pH和树脂用量对Cs<sup>+</sup>吸附效果的影响。

Cs<sup>+</sup>的吸附率 $E$ 和吸附平衡时树脂吸附量 $Q_e$ 分别按照公式(1)和公式(2)计算:

$$E = [(C_0 - C_e) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = [(C_0 - C_e) / V_1] \times V \quad (2)$$

式中: $V$ 为溶液体积,L; $C_0$ 为溶液原始浓度,mg/L; $C_e$ 为交换后平衡浓度,mg/L; $V_1$ 为所用树脂体积,mL。

### 2.5 吸附动力学

室温下用量筒量取浓度为200 mg/L的Cs<sup>+</sup>溶液200 mL于500 mL锥形瓶中,随后用5 mL的量筒量取2 mL的KR-01树脂放入锥形瓶中,将锥形瓶放置在25 °C恒温摇床上,以175 r/min的速度振荡,每隔一段时间用移液管取2 mL溶液放入25 mL容量瓶中定容,检测。

### 2.6 吸附等温过程

室温下用量筒分别移取Cs<sup>+</sup>浓度为10、50、100、200、300、500、900、1100、1600、1900、2200、2400 mg/L的溶液200 mL于500 mL锥形瓶中,

随后用 5 mL 量筒量取 2 mL 的 KR-01 树脂放入锥形瓶中, 将锥形瓶放置在 15、25、35、40、50 °C 水浴恒温振荡器上以 (175±10) r/min 的速度振荡 12 h, 震荡结束取样检测。使用 Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 经验等温式研究 KR-01 树脂的吸附等温过程, 其中 Langmuir 吸附等温式见公式(3), Freundlich 经验等温式见公式(4):

$$Q_e = (K_L \times q_m \times C_e) / (1 + K_L \times C_e) \quad (3)$$

$$Q_e = K_F \times (C_e)^{1/n} \quad (4)$$

式中:  $q_m$  为最大吸附容量,  $K_L$  为与金属离子吸附键能相关的 Langmuir 等温线模型常数;  $K_F$  和  $n$  是表示体系吸附量和吸附强度的参数。

### 2.7 共存离子对 Cs<sup>+</sup> 吸附性能影响

为考察多种共存离子条件下 KR-01 树脂对 Cs<sup>+</sup> 的吸附性能, 配制含有 Cs<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 离子的模拟废水, 四种离子的初始浓度均为 200 mg/L。

### 2.8 废树脂中 Cs<sup>+</sup> 挥发特性

本研究利用自主开发的无氧热解工艺研究废树脂的减容性能, 考察热解后废树脂质量残余率、Cs<sup>+</sup> 的挥发特性以及渣中 Cs<sup>+</sup> 固载率。

### 2.9 废树脂在无氧热解工艺下的减容性能

离子交换树脂使用后因含有放射性核素且无法再生成为放射性废树脂。一般需要通过水泥固化等工艺对其进行填埋处置, 但由于树脂增容比大, 需要对其进行减容处理, 同时防止减容后核素浸出。

**2.9.1 失重** 为了观察 KR-01 树脂在热解减容后形貌和尺寸的变化, 分别对 900 °C 热解前后的 KR-01 树脂进行了 SEM 表征。

**2.9.2 Cs<sup>+</sup> 挥发** 称取 10 g 含 Cs<sup>+</sup> 的 KR-01 废树脂, 即经过浸泡在体积为 200 mL、浓度为 200 mg/L、pH 为 6 的 Cs<sup>+</sup> 溶液中进行吸附测试后的 KR-01 树脂。将 KR-01 废树脂用石英舟装好, 在氮气气氛下放在管式炉中 900 °C 焙烧 2 h, 用约 300 mL 的 10% 的盐酸收集焙烧中产生的气体, 再对溶液中 Cs<sup>+</sup> 进行分析。为了对树脂进行元素分析和成分检测, 需要对其进行酸碱消解处理。具体步骤如下: 首先将焙烧后的 KR-01 废树脂粉末研磨成细小颗粒, 称取 0.2 g 该粉末放入石英坩埚中, 盖好盖子置于马弗炉中, 以升温速率 3 °C/min 升温至 700 °C, 并在此温度下保温

4 h, 最后自然冷却至室温。将冷却后的样品溶解在 5 mL 浓硝酸中, 并在 550 °C 下完成消解处理, 用于后续的元素分析和成分测定。

**2.9.3 Cs<sup>+</sup> 固载率** 为了考察废树脂无氧热解后树脂渣对 Cs<sup>+</sup> 的固载率, 进一步通过硝酸对未煅烧 KR-01 树脂和煅烧后 KR-01 树脂渣进行了消解, 并研究了未煅烧 KR-01 树脂和 KR-01 树脂渣消解液中 Cs<sup>+</sup> 浓度情况。

### 2.10 表征方法

使用 SU8010 型 SEM 对树脂进行微观形貌及尺寸的表征分析, 同时结合 EDS 对树脂微区的各元素分布情况进行分析, 制样方法: 取少量树脂样品置于导电胶上, 再经离子溅射喷金处理后进行观察和分析。使用 FT-IR 对所得样品的化学组成进行表征, 通过特征峰分析原子之间的化学键和官能团种类。制样方法: 将树脂样品与溴化钾按 1:99 的质量比混合研磨均匀后压片测试。采用同步热分析仪对样品进行热分解行为表征, 升温速率为 10 °C/min, 氮气气氛, 温度范围在 50~900 °C 内。采用 ICP-OES 分析待测溶液中 Cs<sup>+</sup> 浓度, 选择 455.531 nm 为 Cs<sup>+</sup> 的分析线, 绘制标准曲线, 根据标准曲线线性方程得到待测样品中 Cs<sup>+</sup> 浓度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 树脂理化指标

为确保 KR-01 废树脂 pH 为中性, 将阳树脂和阴树脂以 1:1.8 的质量比混合制备 KR-01 树脂。树脂理化指标列于表 1。

均一系数反映树脂对 Cs<sup>+</sup> 的吸附亲和力和处理效率, 均一性好的树脂颗粒尺寸分布集中, 有利于离子扩散和交换动力学过程, 因此较低的均一系数有利于提升树脂的吸附性能。从表 1 中可以看出, 用于制备 KR-01 的阴树脂和阳树脂的均一系数分别为 1.160 和 1.200, 略高于国外代表性商用树脂, 为国内较高水平。相比于国外代表性商用树脂, KR-01 的阴树脂和阳树脂的粒径更小, 均低于 0.60 mm, 能够提供的更多离子交换位点并缩短 Cs<sup>+</sup> 的扩散路径。强型基团交换容量反映树脂对溶液中阴离子的交换吸附能力, 体积交换容量反映树脂的离子交换性能和容量利用效率。从表 1 中可以看出, KR-01 和国外代表性树脂的强型基团交换

表 1 离子交换树脂理化指标

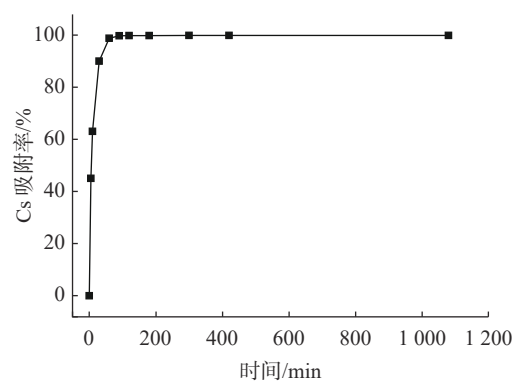
Table 1 Physical and chemical parameters of ion exchange resins

树脂型号	KR-01		国外代表性商用树脂	
	阴树脂	阳树脂	阴树脂	阳树脂
树脂种类	阴树脂	阳树脂	阴树脂	阳树脂
出厂形式	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>
官能团	季胺碱	磺酸基	季胺碱	磺酸基
树脂颜色	黄色不透明	棕色半透明	黄色不透明	黑色/浅棕色半透明
全交换容量/(mmol·g <sup>-1</sup> )	3.880	5.080	4.001	5.050
强型基团容/(mmol·g <sup>-1</sup> )	3.690	—	3.720	—
含水量/%	58.010	46.710	56.070	45.780
体积交换/(mmol·g <sup>-1</sup> )	1.080	2.170	1.070	2.190
湿真密度/(g·mL <sup>-1</sup> )	1.070	1.240	1.080	1.240
湿视密度/(g·mL <sup>-1</sup> )	0.687	0.804	0.685	0.799
均一系数	1.160	1.200	1.030	1.030
有效粒径/mm	0.580	0.510	0.600	0.600
堆积密度/(g·mL <sup>-1</sup> )	0.687	0.802	0.684	0.784
Na/(mg·L <sup>-1</sup> )	0	22.500	0	0
Fe/(mg·L <sup>-1</sup> )	9.350	15.200	8.525	8.250
Cu/(mg·L <sup>-1</sup> )	0	0	0	0
Al/(mg·L <sup>-1</sup> )	2.100	0.300	0	0.300
Co/(mg·L <sup>-1</sup> )	0	0	0	0
Pb/(mg·L <sup>-1</sup> )	0	0	0	0
Hg/(mg·L <sup>-1</sup> )	0	0	0	0

容量和体积交换容量基本相当。此外,树脂中 Na、Fe、Cu 等金属离子通常是在树脂制备过程中引入的杂质,反映了制备工艺的纯度控制水平。KR-01 树脂除了 Fe 离子含量稍高外,Na、Al 等其他金属离子的含量都非常低,Cu、Co、Pb、Hg 等金属离子基本没有检出,表明该树脂具有较高的纯度。Fe 离子含量略高于理想水平,这可能是由于原料或生产设备带来的 Fe 离子污染。在后续的工艺优化过程中,需要进一步关注和控制 Fe 离子的引入,以进一步提高 KR-01 树脂的纯度和稳定性,确保其在实际应用中的优异性能。

### 3.2 吸附动力学

将 200 mL 浓度为 200 mg/L、pH=6.0 的 Cs<sup>+</sup> 溶液置于 500 mL 锥形瓶中,量取 2 mL 的 KR-01 树脂加入其中,考察震荡吸附时间对 Cs<sup>+</sup> 吸附率的影响,结果示于图 1。随着吸附时间延长,Cs<sup>+</sup> 的吸附率逐渐增加。吸附时间为 120 min 时吸附率达到 99.960%,继续延长吸附时间吸附率变化不大,说明吸附反应已经趋于平衡,因此,最佳吸附时间为 120 min。

图 1 吸附时间对 Cs<sup>+</sup> 吸附率的影响Fig.1 Effect of adsorption time on Cs<sup>+</sup> adsorption rate of resin

通常核废水的 pH 会根据不同来源和处理工艺而有所差异,但多数情况下会偏向中性或微碱性。适当扩大 pH 范围至 4.0~10.0,以全面评估酸性、中性和碱性条件对 Cs<sup>+</sup> 离子交换的影响。分别量取 2 mL 的 KR-01 树脂于 200 mL 浓度为 200 mg/L 的 Cs<sup>+</sup> 溶液中,用盐酸溶液调节溶液 pH 至 4.0~10.0,振荡吸附 120 min,考察溶液 pH 对 Cs<sup>+</sup> 吸附率的影响,结果示于图 2。pH

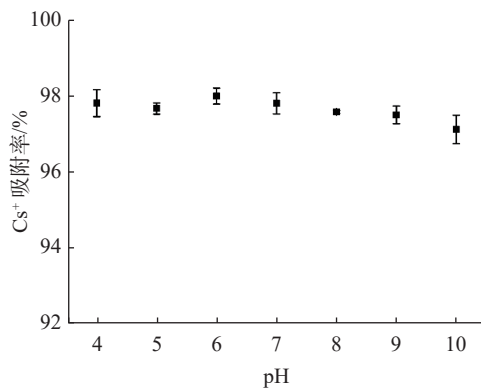


图2 溶液 pH 对 Cs<sup>+</sup> 吸附率的影响

Fig.2 Effect of pH on Cs<sup>+</sup> adsorption rate of resin

对树脂的 Cs<sup>+</sup> 吸附率影响不大, 不同 pH 下 Cs<sup>+</sup> 吸附率均 > 97.000%, 表明 KR-01 树脂在较大的 pH=4~10 范围内均具有良好的适用性。当 pH=6.0 时, 树脂对 Cs<sup>+</sup> 吸附率最大, 为 97.991%。虽然 pH=4.0 时, 树脂对 Cs<sup>+</sup> 吸附率也达到了 97.812%, 但由于实际放射性废水的 pH 通常处于中性偏碱性范围, pH=6.0 时更接近实际环境条件, 因此本研究选择 pH=6.0 进行树脂吸附性能研究。

选择体积用量为 0.5%、0.75%、1%、1.5%、2%、1%、2.5%、3% 的 KR-01 树脂开展 Cs<sup>+</sup> 吸附实验, 将不同量的树脂置于 200 mL 浓度为 200 mg/L、pH=6.0 的 Cs<sup>+</sup> 溶液中振荡吸附 120 min, 分析溶液中的 Cs<sup>+</sup> 残余浓度计算吸附率, 探究树脂用量对 KR-01 树脂 Cs<sup>+</sup> 吸附性能的影响, 结果示于图 3。从图 3 中可以看出, 当树脂用量 0.5% 时, KR-01 树脂对 Cs<sup>+</sup> 的平均吸附率仅为 96.431%, 随着树脂用量增加, Cs<sup>+</sup> 的吸附率迅速增加, 当

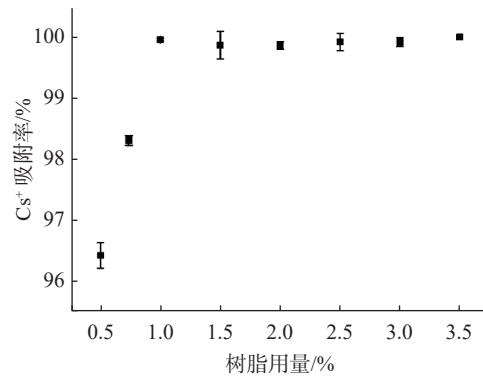


图3 树脂用量对 Cs<sup>+</sup> 吸附率的影响

Fig.3 Effect of resin dosage on Cs<sup>+</sup> adsorption rate of resin

树脂体积用量超过 1% 时, KR-01 树脂对 Cs<sup>+</sup> 的平均吸附率均 > 99.000%, 综合考虑吸附效率和成本, 选择树脂体积用量为 1%, 此时 Cs<sup>+</sup> 吸附率为 99.960%。综合以上结果, 确定 KR-01 树脂吸附 Cs<sup>+</sup> 的最佳工艺条件为 pH=6.0、吸附时间 120 min、树脂体积用量 1%。

吸附动力学模型可以用于评估树脂对 Cs<sup>+</sup> 的吸附性能并研究吸附传质机理<sup>[11-22]</sup>。本研究将 Cs<sup>+</sup> 的初始浓度设置为 200 mg/L, 研究 KR-01 树脂对 Cs<sup>+</sup> 的吸附动力学。如图 4 所示, KR-01 树脂在 0~60 min 内对 Cs<sup>+</sup> 的吸附容量迅速增加, 60~120 min 时吸附速度减慢, 在 120 min 后吸附量基本保持不变, 吸附容量为 16.780 mg/L。Cs<sup>+</sup> 吸附的准一级动力学和准二级动力学模型拟合结果列于表 2, 准一级动力学模型给出了较高的线性相关系数 (R<sup>2</sup>=0.997)。Cs<sup>+</sup> 在 KR-01 树脂上的吸附过程由扩散机制控制, 分为快速

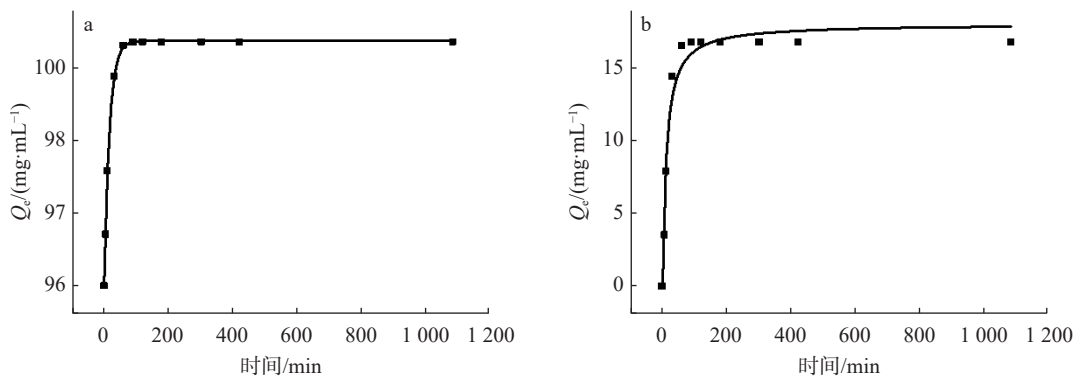


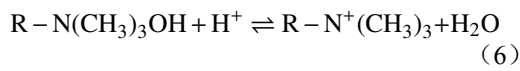
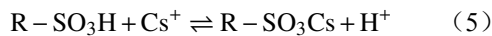
图4 KR-01 树脂吸附 Cs<sup>+</sup> 的 (a) 准一级动力学和 (b) 准二级动力学非线性拟合图 (T=298 K, pH=6.0, 初始浓度 200 mg/L)

Fig.4 Nonlinear fitting of Cs<sup>+</sup> adsorption on KR-01 resin: (a) pseudo-first-order kinetics and (b) pseudo-second-order kinetics (T=298 K, pH=6, Initial concentration = 200 mg/L)

表 2 KR-01 树脂对 Cs<sup>+</sup> 的吸附动力学参数Table 2 Adsorption kinetic parameters of KR-01 resin for Cs<sup>+</sup>

吸附模型	$K/(\text{min}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$R^2$
准一级动力学模型	0.060	16.833	0.997
准二级动力学模型	0.005	18.000	0.970

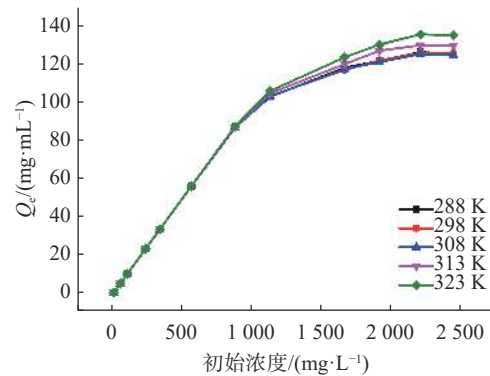
吸附和缓慢吸附两个阶段<sup>[23]</sup>。首先 Cs<sup>+</sup> 较快吸附到材料外表面, 树脂表面的吸附位点被 Cs<sup>+</sup> 迅速占据, 表现为溶剂扩散, 随后通过络合配位及离子交换等多种作用继续吸附 Cs<sup>+</sup>, 吸附容量在 120 min 后趋于稳定, 即 Cs<sup>+</sup> 结合过程达到动态平衡<sup>[5, 24]</sup>。树脂吸附过程中, 磺酸基修饰的阳树脂在水中解离 H<sup>+</sup> 形成带负电的树脂表面, Cs<sup>+</sup> 与树脂表面的 H<sup>+</sup> 发生交换反应被吸附到树脂上, H<sup>+</sup> 被释放到溶液中(式 5), 同时阴树脂释放的 OH<sup>-</sup> 与阳树脂释放的 H<sup>+</sup> 发生中和反应生成水分子维持体系的 pH 稳定(式 6)。



### 3.3 吸附等温过程

在 278~323 K 温度范围内, KR-01 树脂对 Cs<sup>+</sup> 的吸附容量随 Cs<sup>+</sup> 初始浓度的增大而增大。如图 5 所示, 当初始 Cs<sup>+</sup> 浓度在 10~1600 mg/L 时, Cs<sup>+</sup> 的吸附速率较快, 效果较好。当初始 Cs<sup>+</sup> 浓度超过 1600 mg/L 时, 虽然树脂对 Cs<sup>+</sup> 的吸附容量仍在增加, 但速度稍有降低。这可能是因为, 在初始阶段, 随着 Cs<sup>+</sup> 浓度增加, 树脂上的活性位点被迅速占据, 之后, 吸附容量的增加变得缓

慢。KR-01 树脂在不同温度下对 Cs<sup>+</sup> 的吸附容量总体呈相同的生长趋势。等温吸附可以反映吸附剂和吸附质之间的相互作用, 能够计算出吸附剂的理论容量, 有利于深入研究吸附机理。用 Langmuir 和 Freundlich 模型对 KR-01 树脂吸附初始浓度为 10~2400 mg/L 的 Cs<sup>+</sup> 溶液进行等温吸附拟合, 结果列于表 3。当温度分别为 288、298、308、313、323 K 时, 采用 Langmuir 方程拟合 Cs<sup>+</sup> 在 KR-01 树脂上吸附平衡的相关系数均比 Freundlich 方程拟合的相关系数大, 其相关系数  $R^2$  均在 0.920 以上, 因此在本实验条件下用 Langmuir 方程能够很好地描述 Cs<sup>+</sup> 在 KR-01 树脂上的吸附平衡关系, 突出了 Langmuir 模型主导的单层吸附过程<sup>[5]</sup>。此外, 由 Freundlich 回归出的经验常数  $n > 1$  可知, 该树脂对 Cs<sup>+</sup> 的吸附过程属于优惠吸附。

图 5 不同温度下初始 Cs<sup>+</sup> 浓度对 KR-01 树脂吸附效率的影响Fig.5 The influence of initial Cs<sup>+</sup> concentration on the adsorption efficiency of the KR-01 resin at different temperatures表 3 KR-01 树脂对 Cs<sup>+</sup> 的等温吸附参数Table 3 Isothermal adsorption parameters of KR-01 resin for Cs<sup>+</sup>

温度/K	Langmuir			Freundlich		
	$q_m^{1)}$ /( $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	$K_L^{2)}$	$R^2$	$K_F^{3)}$	$n^{3)}$	$R^2$
288	114.602	8.076	0.945	48.392	6.958	0.901
298	113.892	9.950	0.948	49.280	7.099	0.911
308	114.374	3.397	0.962	45.751	6.601	0.914
313	116.876	14.463	0.940	52.648	7.325	0.916
323	120.025	18.788	0.925	55.532	7.430	0.924

注: 1)  $q_m$  为最大吸附容量; 2)  $K_L$  为与金属离子吸附键能相关的 Langmuir 等温线模型常数; 3)  $K_F$  和  $n$  是 Freundlich 吸附等温线模型常数。

### 3.4 共存离子对 Cs<sup>+</sup> 吸附性能的影响

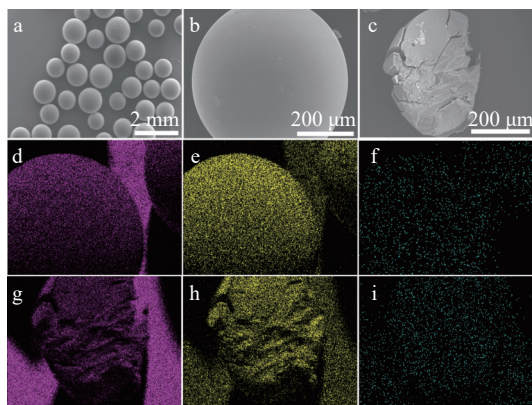
在 pH 为 6.0、吸附时间 120 min、树脂用量 1% 的条件下, KR-01 树脂对 Cs<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 的

吸附效率分别为 50.385%、22.615%、10.980% 和 7.834%, Cs<sup>+</sup> 对其他金属离子的分离因子  $SF_{\text{Cs}/\text{Na}}$ 、 $SF_{\text{Cs}/\text{K}}$ 、 $SF_{\text{Cs}/\text{Mg}}$  分别为 2.227、4.589 和 6.431。KR-01

树脂的主要吸附机理是离子交换,金属离子与H<sup>+</sup>交换的倾向性越强,吸附效率越高。Cs<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的离子半径由大到小、水合能由小到大,这有利于Cs<sup>+</sup>脱水进入树脂孔道与交换基团结合。尽管Mg<sup>2+</sup>是双价离子,但水合能对吸附的影响更为关键,高于离子价态的影响<sup>[25]</sup>。未来可通过调控树脂的孔径分布和官能团种类,进一步提高其对Cs<sup>+</sup>的吸附选择性。

### 3.5 Cs<sup>+</sup>吸附前后树脂的结构表征

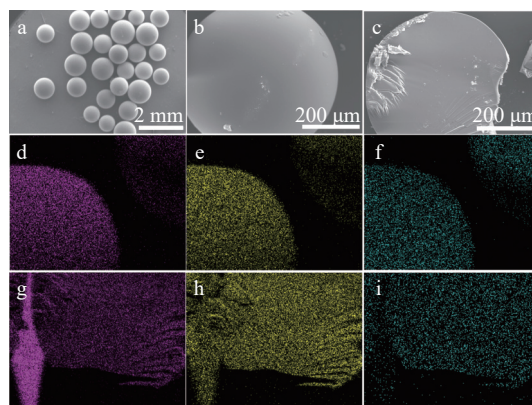
对未经处理的原始KR-01树脂样品,以及经过浸泡在体积为200 mL、浓度为200 mg/L、pH为6的Cs<sup>+</sup>溶液中进行吸附测试后的KR-01树脂样品进行形貌表征和元素分布对比分析,结果示于图6和图7。由图6、图7可知,树脂为尺寸分布均匀且表面光滑的球状颗粒,粒径分布在0.6~0.8 mm。Cs<sup>+</sup>吸附前后树脂的形貌和结构均未发生改变,表明KR-01在Cs<sup>+</sup>溶液中具有良好的结构稳定性。从吸附Cs<sup>+</sup>前后树脂的元素分布信息图可以看到,C和O在Cs<sup>+</sup>吸附前后均均匀在球形结构上,而吸附前球形表面上观察不到Cs元素分布,吸附后的树脂可以明显看到Cs元素的存在,与球形结构中C和O元素的分布位置基本重合,表明KR-01对Cs<sup>+</sup>具有良好的吸附性能。图6c和图7c为经过研磨处理后新鲜KR-01树脂和吸附Cs<sup>+</sup>后KR-01截面的SEM图,球状结构的截面较为平滑,表明KR-01树脂吸附Cs<sup>+</sup>前后的基本结构保持良好。从图7d~f可以清楚地看到,在Cs<sup>+</sup>吸附后树脂



a——低倍SEM图; b——高倍SEM图; c——截面SEM图;  
d——C(表面); e——O(表面); f——Cs(表面);  
g——C(截面); h——O(截面); i——Cs(截面)

图6 新鲜KR-01树脂的SEM图及元素分布图

Fig.6 SEM images and elemental distribution maps of fresh KR-01 resin



a——低倍SEM图; b——高倍SEM图; c——截面SEM图;  
d——C(表面); e——O(表面); f——Cs(表面);  
g——C(截面); h——O(截面); i——Cs(截面)

图7 吸附Cs<sup>+</sup>后KR-01树脂的SEM图及元素分布图

Fig.7 SEM images and elemental distribution maps of KR-01 resin adsorbed Cs<sup>+</sup>

截面中出现了明显的Cs元素信号,与树脂表面Cs<sup>+</sup>吸附情况基本一致。表明KR-01树脂中的所有吸附位点在Cs<sup>+</sup>吸附过程中都起到了重要作用。

通过FITR对未经处理的原始KR-01树脂样品,以及经过浸泡在体积为200 mL、浓度为200 mg/L、pH为6的Cs<sup>+</sup>溶液中进行吸附测试后的KR-01树脂样品进行了化学组成分析。吸附Cs<sup>+</sup>前后KR-01的FTIR图示于图8,树脂吸附Cs<sup>+</sup>前后的吸收峰峰形及峰位大致相同,表明树脂原有的化学结构并没被破坏。3200~3500 cm<sup>-1</sup>的区域是羟基的伸缩振动区域,1220、1132和1026 cm<sup>-1</sup>对应的是磺酸基团的特征吸收峰<sup>[26-27]</sup>。树脂吸附Cs<sup>+</sup>后,1132和1026 cm<sup>-1</sup>处磺酸基的特征峰出现一定程度的红移,1220 cm<sup>-1</sup>处磺酸基的特征峰的强度明显增加,表明Cs<sup>+</sup>与树脂表面的磺酸基团结合形成新的化学键,改变了磺酸基团原有的振动能量状态,导致红外光谱上特征峰的位置移动或强度增强<sup>[28-29]</sup>。

### 3.6 废树脂在无氧热解工艺下的减容性能

**3.6.1 失重** 由图9c~图9d可知,在900℃下热解后,KR-01树脂的粒径从0.6~0.8 mm减小至0.4~0.5 mm,同时树脂表面形貌也出现了大量褶皱。显著的物理形态变主要源于树脂基质在高温条件下发生的一系列热分解和收缩过程,有机基质的脱水、脱气和分解使树脂骨架发生明显的收缩,导致颗粒尺寸显著减小,实现对树

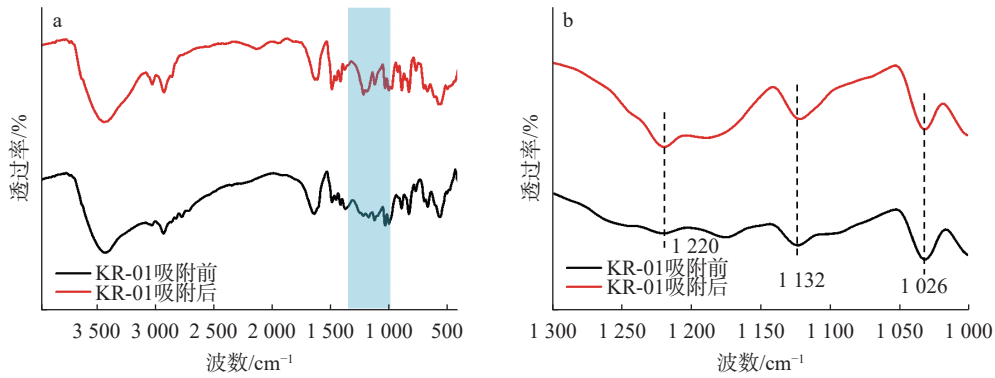
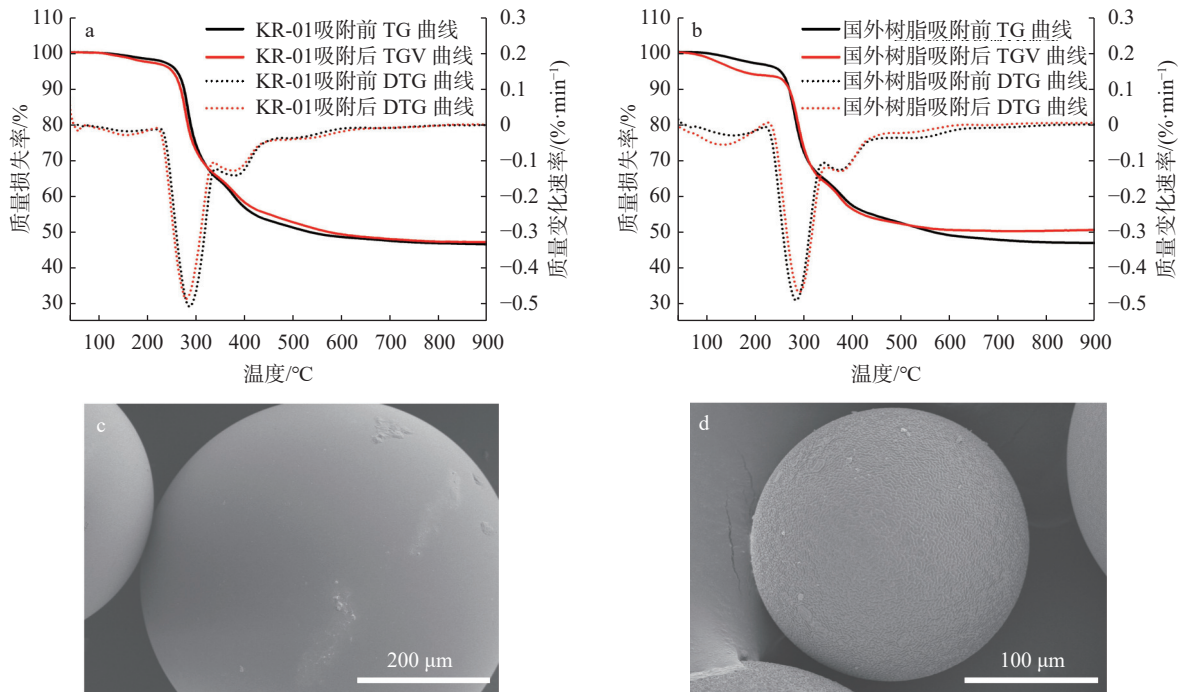


图8 KR-01树脂吸附Cs<sup>+</sup>前后(a)和局部放大(b)的FTIR图(波数1000~1300 cm<sup>-1</sup>)

Fig.8 FTIR Spectra (a) and enlarged view (b) of the 1000-1300 cm<sup>-1</sup> region of KR-01 resin before and after Cs<sup>+</sup> adsorption



a——KR-01树脂的TG和DTG图；b——国外代表性树脂吸附Cs<sup>+</sup>前后的TG和DTG图；c——KR-01树脂SEM图；d——900 °C下热解后的SEM图

图9 废树脂在无氧热解工艺下的减容性能

Fig.9 TG and DTG analysis of (a) KR-01 and (b) commercially available resin abroad before and after Cs<sup>+</sup> adsorption; (c) SEM images of (c) KR-01 resin and (d) KR-01 resin after pyrolysis at 900 °C

脂的减容处理。此外,树脂中的有机成分在高温下分解挥发,使材料骨架变得脆弱,无法在收缩过程中保持光滑的表面形态,局部存在的热应力和温度梯度,进一步造成表面收缩不均匀,出现大量褶皱。

**3.6.2 Cs<sup>+</sup>的挥发** 无氧热解工艺下的KR-01树脂减容性能测试数据列于表4。由表4可以看出,废树脂的盐酸收集液中Cs<sup>+</sup>含量在0.4 ug/L以下,表明树脂中的Cs<sup>+</sup>在900 °C无氧热解条件

下基本没有挥发。以上结果表明,KR-01树脂在受热条件下也能维持良好的结构稳定性和Cs<sup>+</sup>固载能力,有利于在后续的高温减容过程中防止Cs<sup>+</sup>的环境污染。

**3.6.3 Cs<sup>+</sup>固载率** 由表4数据可知,未煅烧KR-01树脂用量为5.0038 g,测得KR-01树脂中Cs<sup>+</sup>的质量分数为2.902%,经计算得到5.0038 g未煅烧KR-01树脂中所含Cs<sup>+</sup>的质量为145.21 mg。而煅烧后KR-01树脂渣的质量为2.1369 g,树脂

表4 无氧热解工艺下的KR-01树脂减容性能测试数据

测试名称	测试数据
盐酸收集液中Cs <sup>+</sup> 浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.339
煅烧后KR-01树脂渣中Cs <sup>+</sup> 含量/%	6.400
未煅烧KR-01树脂中Cs <sup>+</sup> 含量/%	2.902
KR-01树脂渣与未煅烧KR-01树脂中Cs <sup>+</sup> 含量比/%	94.181

渣中Cs<sup>+</sup>的质量分数6.400%，经计算得到2.1369 g树脂渣中所含Cs<sup>+</sup>的质量为136.76 mg。煅烧后KR-01树脂渣中Cs<sup>+</sup>质量占未煅烧树脂中Cs<sup>+</sup>质量的94.181%，证明了KR-01树脂减容后对Cs<sup>+</sup>良好的固载性能。树脂渣中所含Cs<sup>+</sup>的质量略低于未煅烧的KR-01常温树脂中Cs<sup>+</sup>的质量，可能是由于在马弗炉中焙烧时树脂渣损失或者消解时树脂渣消解不完全，树脂渣中的Cs<sup>+</sup>没有完全溶解于水中所致。

### 3.7 KR-10树脂与代表性国外商用树脂性能对比

对在相同条件下对比分析了KR-01树脂和代表性国外商用树脂的Cs<sup>+</sup>吸附性能和热解减容性能研究(表5)。在25℃、pH=6.0条件下，KR-10树脂够实现对Cs<sup>+</sup>的最佳吸附，吸附率高达99.960%，略高于国外商用树脂的吸附率(99.912%)。在相同无氧热解条件下，KR-01树

脂的质量残余率(46.622%)低于国外商用树脂(50.581%)，表明KR-01树脂具有更好的减容效果。对吹扫气中Cs<sup>+</sup>浓度和树脂渣中Cs<sup>+</sup>固载率结果分析表明，KR-01树脂渣对Cs<sup>+</sup>固载效果优于国外商用树脂。

表5 KR-10树脂和国外商用树脂性能对比

样品	KR-10树脂	国外商用树脂
吸附率/%	99.960	99.912
热解废树脂质量残余率/%	46.622	50.581
吹扫气中Cs <sup>+</sup> 浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.339	0.351
热解后树脂渣中Cs <sup>+</sup> 固载率/%	94.165	90.946

将KR-10树脂和近年来文献中已报道树脂及其复合物的Cs<sup>+</sup>吸附性能进行了对比(表6)，KR-10树脂对Cs<sup>+</sup>的吸附率高于普鲁士蓝@聚苯乙烯树脂、普鲁士蓝-离子交换树脂-聚乙烯醇-海藻酸钠、磷酸锆-聚苯乙烯树脂等复合材料<sup>[4,30-32]</sup>。间苯二酚-甲醛树脂的Cs<sup>+</sup>的吸附率虽然能达到99.200%，但吸附平衡时间远大于KR-10树脂。综上，KR-01树脂的具有优异的Cs<sup>+</sup>吸附性能和热解减容性能，在核废水Cs<sup>+</sup>净化领域具有良好的应用前景，且能够实现废树脂的高效减量化和安全稳定化处理。

表6 KR-10树脂和文献中已报道树脂及其复合物的性能对比

样品名称	吸附率/%	平衡时间/min	发表时间	参考文献
KR-01	99.960	120	2024	本研究
普鲁士蓝@聚苯乙烯树脂(R@PB)	81.000	60	2020	[30]
间苯二酚-甲醛树脂(RFR)	99.200	2880	2022	[31]
普鲁士蓝-离子交换树脂-聚乙烯醇-海藻酸钠(PB-IE-PVA-ALG)	85.000	1440	2016	[32]
磷酸锆-聚苯乙烯树脂(ZrP-PS)	95.200	80	2024	[4]

## 4 结论

KR-01树脂吸附Cs<sup>+</sup>的最佳工艺条件为：pH=6.0，吸附时间120 min、树脂体积用量1%，在最佳条件下Cs<sup>+</sup>吸附率高达99.960%，吸附性能优于代表性国外商用树脂(99.912%)。KR-01树脂对Cs<sup>+</sup>的吸附特性更符合准一级动力学模型和Langmuir模型。在无氧热解工艺下的减容实验表明，KR-01对Cs<sup>+</sup>的固载效果及其减容性能也均优于代表性国外商用树脂。综上，KR-01树

脂具有吸附率高、减容比高、处置安全性高、稳定且无二次污染等优点，能够有效吸附核素并避免其挥发，大大降低核废水净化难度。

### 参考文献：

- [1] Hou Z M, Xiong Y, Luo J S, et al. International experience of carbon neutrality and prospects of key technologies: Lessons for China[J]. *Petroleum Science*, 2023, 20(2): 893-909.

- [2] Chen Y, Martin G, Chabert C, et al. Prospects in China for nuclear development up to 2050[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2018, 103: 81-90.
- [3] 卢喜瑞, 崔春龙, 宋功保, 等. 珍珠岩粉体对含<sup>90</sup>Sr放射性废液处理的研究[J]. *中国粉体技术*, 2011, 17(1): 49-51.  
Lu Xirui, Cui Chunlong, Song Gongbao, et al. Disposal of radioactive waste liquid containing <sup>90</sup>Sr with perlite powder used as adsorbent[J]. *China Powder Science and Technology*, 2011, 17(1): 49-51 (in Chinese).
- [4] Wang M, Fu M, Li J, et al. New insight into polystyrene ion exchange resin for efficient cesium sequestration: The synergistic role of confined zirconium phosphate nanocrystalline[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(1): 108442.
- [5] 洪业, 张华, 王浩. 模拟吸附放射性同位素<sup>137</sup>Cs和<sup>90</sup>Sr的 Cd-MOFs 材料合成及评价[J]. *同位素*, 2022, 35(4): 324-333.  
Hong Ye, Zhang Hua, Wang Hao. Synthesis and evaluation of Cd-MOFs materials for adsorption of simulated radioisotopes <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr[J]. *Journal of Isotopes*, 2022, 35(4): 324-333 (in Chinese).
- [6] 贺诚, 张华, 李争, 等. 煅烧条件对模拟高放废液煅烧产物物理化学性质的影响[J]. *核化学与放射化学*, 2021, 43(6): 465-472.  
He Cheng, Zhang Hua, Li Zheng, et al. Influence of calcination conditions on physical-chemical properties of simulated high-level liquid waste calcinate[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2021, 43(6): 465-472 (in Chinese).
- [7] Yuan T, Xiong S, Shen X. Coordination of actinide single ions to deformed graphdiyne: Strategy on essential separation processes in nuclear fuel cycle[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(40): 17719-17725.
- [8] Sun H, Liu Y, Lin J, et al. Highly selective recovery of lanthanides by using a layered vanadate with acid and radiation resistance[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2020, 59(5): 1878-1883.
- [9] 牟婉君, 余钱红, 陈柏桦, 等. 用于<sup>90</sup>Sr、<sup>137</sup>Cs 分离的磷酸锆插层复合离子交换剂研究进展[J]. *同位素*, 2020, 33(6): 374-383.  
Mou Wanjun, Yu Qianhong, Chen Baihua, et al. Current development of zirconium phosphate composite ion-exchanger for removal of <sup>90</sup>Sr and <sup>137</sup>Cs[J]. *Journal of Isotopes*, 2020, 33(6): 374-383 (in Chinese).
- [10] 高源, 于睿, 周子涵, 等. 稳定型 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 对 Cs<sup>+</sup> 的有效吸附[J]. *环境科学学报*, 2023, 43(6): 356-365.  
Gao Yuan, Yu Rui, Zhou Zihan, et al. Efficient adsorption of Cs<sup>+</sup> using the stable UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(6): 356-365 (in Chinese).
- [11] 薛静怡, 吕洪彬, 郑卫芳. 杯芳烃双冠醚萃淋树脂对 Cs<sup>+</sup> 的吸附性能[J]. *核化学与放射化学*, 2021, 43(4): 323-329.  
Xue Jingyi, Lv Hongbin, Zheng Weifang. Adsorption behavior of Cs<sup>+</sup> on calix-bis-crown extraction resin[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2021, 43(4): 323-329 (in Chinese).
- [12] 张晶晶, 周蕾, 刘萌, 等. 放射性废水中铯的去除方法研究进展[J]. *化学通报(印刷版)*, 2019, 82(1): 12-17.  
Zhang Jingjing, Zhou Lei, Liu Meng, et al. Research progress in the methods for the removal of cesium from radioactive liquid waste[J]. *Chemistry*, 2019, 82(1): 12-17 (in Chinese).
- [13] 高灿, 郭探, 刘海宁, 等. 碱金属离子在树脂上的动态吸附行为[J]. *无机盐工业*, 2015, 47(2): 16-20.  
Gao Can, Guo Tan, Liu Haining, et al. Dynamic adsorption of mixed alkali metal ions onto resins[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2015, 47(2): 16-20 (in Chinese).
- [14] 刘芳, 黄瑞成, 张大波, 等. D072 阳离子交换树脂分离富集—电感耦合等离子体质谱法测定岩盐中的水溶性铯[J]. *资源环境与工程*, 2016, 30(6): 1023-1026.  
Liu Fang, Huang Ruicheng, Zhang Dabo, et al. Determination of water-soluble Cs in rock salt ore by inductively coupled plasma-mass spectrometry using D072 cation exchange resin separation and enrichment [J]. *Resources Environment & Engineering*, 2016, 30(6): 1023-1026 (in Chinese).
- [15] El-Naggar M R, Ibrahim H, El-kamash A. Sorptive removal of cesium and cobalt ions in a fixed bed column using lewattit S100 cation exchange resin[J]. *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications*, 2014, 47: 77-93.
- [16] Prelot B, Ayed I, Marchandau F, et al. On the real performance of cation exchange resins in wastewater treatment under conditions of cation competition: The case of heavy metal pollution[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(15): 9334-9343.
- [17] Hassan N M, Adu-Wusu K. Cesium removal from Hanford tank waste solution using resorcinol-formaldehyde resin[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2005, 23(3): 375-389.
- [18] Wang L, Chen J, Cui J, et al. Experimental study on

- treatment of mixed ion exchange resins by supercritical water gasification[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 385: 135755.
- [19] 郑伟, 王朝晖, 林鹏, 等. 核电站低放废物集中减容处理技术探讨[J]. *辐射防护*, 2021, 41(4): 295-301.  
Zheng Wei, Wang Zhaohui, Lin Peng, et al. Discussion on the concentrative volume reduction technology of low level radioactive waste of nuclear power plant[J]. *Radiation Protection*, 2021, 41(4): 295-301 (in Chinese).
- [20] 李江博, 王烈林, 谢华, 等. 湿法氧化处理放射性废离子交换树脂的方法[J]. *同位素*, 2019, 32(1): 45-52, I0003.  
Li Jiangbo, Wang Lielin, Xie Hua, et al. Wet oxidation treatment of radioactive spent ion-exchange resin[J]. *Journal of Isotopes*, 2019, 32(1): 45-52, I0003 (in Chinese).
- [21] 田楠, 柴涛, 张新宇, 等. 核电站废弃离子交换树脂减容化处置技术研究现状[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(4): 31-36.  
Tian Nan, Chai Tao, Zhang Xinyu, et al. Research status on disposal technology of waste ion-exchange resin for nuclear power plant with reduced capacity[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(4): 31-36 (in Chinese).
- [22] 刘恒辰, 陈雅兰, 叶兆勇, 等. 普鲁士蓝类复合材料去除放射性铯的研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2018, 40(5): 273-284.  
Liu Hengchen, Chen Yalan, Ye Zhaoyong, et al. Research and progress on removal of cesium by Prussian blue analogue composites[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2018, 40(5): 273-284 (in Chinese).
- [23] 梁成强, 贾铭椿, 杜志辉. 交联壳聚糖-亚铁氰化镍钾球形复合吸附剂制备及其对 Cs<sup>+</sup>吸附性能研究[J]. *原子能科学技术*, 2017, 51(2): 241-247.  
Liang Chengqiang, Jia Mingchun, Du Zhihui. Cross-linked chitosan-potassium nickel hexacyanoferrate(II) spherical composite adsorbent and its adsorption property for Cs<sup>+</sup>[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2017, 51(2): 241-247 (in Chinese).
- [24] 贾铭椿, 杜志辉, 王晓伟, 等. 聚丙烯腈-钛硅酸钠球形复合吸附剂对 Cs<sup>+</sup>的吸附性能研究[J]. *原子能科学技术*, 2016, 50(1): 31-38.  
Jia Mingchun, Du Zhihui, Wang Xiaowei, et al. Research on adsorption property of Cs<sup>+</sup> on PAN-NaTS spherical composite adsorbent[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2016, 50(1): 31-38 (in Chinese).
- [25] Rao J S, Dinadayalane T C, Leszczynski J, et al. Comprehensive study on the solvation of mono- and divalent metal cations: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(50): 12944-12953.
- [26] Ghosh S, Dhole K, Tripathy M K, et al. FTIR spectroscopy in the characterization of the mixture of nuclear grade cation and anion exchange resins[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, 304(2): 917-923.
- [27] Zhang Q, Huang R, Yao H, et al. Removal of Zn<sup>2+</sup> from polyethylene terephthalate (PET) glycolytic monomers by sulfonic acid cation exchange resin[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105326.
- [28] Carreon-Alvarez A, Herrera-Gonzalez A, Casillas N, et al. Cu (II) removal from tequila using an ion-exchange resin[J]. *Food Chemistry*, 2011, 127(4): 1503-1509.
- [29] Guo H, Ren Y, Sun X, et al. Removal of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions by a high-efficiency resin[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283: 660-667.
- [30] Cho E, Lee J J, Lee B S, et al. Cesium ion-exchange resin using sodium dodecylbenzenesulfonate for binding to Prussian blue[J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125589.
- [31] Tokar E, Tutov M, Bratskaya S, et al. Removal of Cs-137 radionuclide by resorcinol-formaldehyde ion-exchange resins from solutions simulating real liquid radioactive waste[J]. *Molecules*, 2022, 27(24): 8937.
- [32] Lai Y C, Chang Y R, Chen M L, et al. Poly(vinyl alcohol) and alginate cross-linked matrix with immobilized Prussian blue and ion exchange resin for cesium removal from waters[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214: 192-198.