

· 技术与应用 ·

文章编号: 1001-5493(2024)02-0175-07

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024020175

阴离子交换树脂再生型率和碳酸型率测定方法的研究*

祝晓峰¹, 洪灿飞², 明菊兰², 郑志明¹, 韩洪滨¹, 文莹莹^{1**}

(1杭州意能电力技术有限公司, 杭州 310014; 2国网浙江省电力有限公司电力科学研究院, 杭州 310014)

摘要: 阴离子交换树脂的再生型率和碳酸型率是表征阴离子交换树脂的重要技术指标, 文章在改进和优化 ASTM D2187 方法的原理和检测步骤的基础上, 介绍了一种新的阴离子交换树脂再生型率和碳酸型率测定方法。该方法原理科学, 适用范围广, 重复性好, 检测精度高, 可操作性强, 可用于再生型阴离子交换树脂、运行中及再生后的阴离子交换树脂的检测。

关键词: 阴离子交换树脂, 再生型率, 碳酸型率

中图分类号: Q946 **文献标志码:** A

1 前言

离子交换树脂在发电厂锅炉补给水处理系统、凝结水精处理系统得到广泛应用^[1-3]。重复使用的阴离子交换树脂失效后, 需用 NaOH 溶液再生转为氢氧型和游离胺型, 恢复净水能力。再生剂的纯度、再生工艺等可能影响再生度、出水质量和周期制水量^[4-7]。阴离子交换树脂再生、储存、运行过程中, 不可避免地要和再生剂、空气、水中的 CO₂ 反应生成碳酸型。检测阴离子交换树脂再生型率和碳酸型率有助于分析锅炉补给水处理系统、凝结水精处理系统的再生及运行中的问题^[8-10]。

核电站用阴离子交换树脂一般以氢氧型供货, 再生、运输、储存中与 CO₂ 反应生成部分碳酸型, 再生型率和碳酸型率是其验收的重要指标。

再生型率和碳酸型率是阴离子交换树脂验收、再生、失效分析的质量指标^[11-13]。目前, 国内阴离子交换树脂交换容量的测定标准有《氯

型强碱性阴离子交换树脂交换容量测定方法》(GB/T 11992—2008)^[14]、《氢氧型阴离子交换树脂交换容量测定方法》(GB/T 5760—2000)^[15]、《丙烯酸系阴离子交换树脂强碱基团、弱碱基团和弱酸基团交换容量测定方法》(GB/T 19861—2005)^[16], 国内尚缺少阴离子交换树脂再生型率和碳酸型率的测定方法, 星成霞等^[17]依据再生度的概念和现有交换容量检测方法开展了电厂精处理混床树脂再生度测定方法的研究及应用。国际上离子交换树脂供应商依据《粒状离子交换树脂的物理化学特性》(ASTM D2187—2017)^[18]的标准试验方法对阴离子交换树脂的再生型率和阴离子交换树脂的碳酸型率进行检测。

本文在参考 ASTM D2187 方法的基础上, 进行原理改进、条件优化, 提出了原理科学, 适用范围广, 检测效率和检测精度高的阴离子交换树脂再生型率和碳酸型率的测定方法, 完善了离子交换树脂的检测方法体系, 满足了实际生产需要。

* 收稿日期: 2023-08-03

作者简介: 祝晓峰 (1982—), 工程师, 主要从事电力化学试验技术方面的研究工作。

**通信作者: 文莹莹, E-mail: weny3639@163.com.

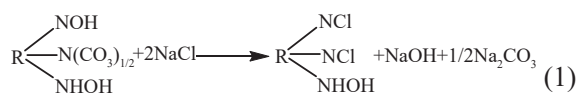
引用本文: 祝晓峰, 洪灿飞, 明菊兰, 郑志明, 韩洪滨, 文莹莹. 阴离子交换树脂再生型率和碳酸型率测定方法的研究[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(2):175-181.

Citation: ZHU Xiao-feng, HONG Can-fei, MING Ju-lan, ZHENG Zhi-ming, HAN Hong-bin, WEN Ying-ying. Research on Determination Method of Percent Regeneration and Carbonated Form of Anion Exchange Resin [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(2):175-181.

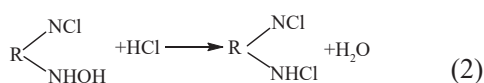
2 概念及方法原理

《粒状离子交换树脂的物理化学特性》(ASTM D2187—2017)标准中定义阴离子交换树脂的再生型包括氢氧型强碱交换基团和游离胺型弱碱交换基团,阴离子交换树脂在运行中依靠氢氧型和游离胺型交换基团交换水中的阴离子,故本文定义阴离子交换树脂再生型率为氢氧型强碱交换基团、游离胺型弱碱交换基团之和与最大交换基团的百分比,阴离子交换树脂碳酸型率为CO₂强碱基团与最大交换基团的百分比。

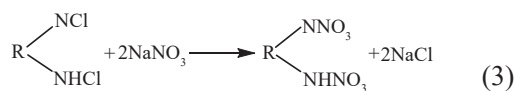
ASTM D2187方法中用NaCl溶液淋洗阴树脂,其中氢氧型和碳酸型强碱基团被氯离子置换,检测洗脱液中的氢氧根和碳酸根的含量,计算氢氧型和碳酸型强碱基团的含量。其反应如式(1)所示:



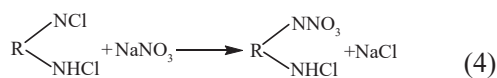
再用盐酸溶液继续洗脱样品,其中的游离胺型弱碱基团和盐酸反应,通过检测被交换的盐酸量计算游离胺型弱碱基团的含量。其反应如式(2)所示:



最后用NaNO₃溶液洗脱样品,检测洗脱液中的Cl⁻,计算最大交换容量;最终计算出阴离子交换树脂的再生型率和碳酸型率。其反应如式(3)所示:

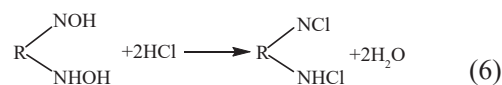
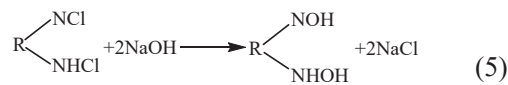


经分析,ASTM D2187方法中检测氢氧型强碱基团、碳酸型交换基团和游离胺型弱碱基团的原理和步骤是正确的,但是检测最大交换容量的步骤中NaNO₃溶液只能洗脱样品中强碱基团的Cl⁻而不能洗脱弱碱基团的Cl⁻,导致检测出的最大交换容量偏小。其反应如式(4)所示:



ASTM D2187方法的原理是不完善的,不适用于弱碱交换容量较大的阴树脂再生型率和

碳酸型率的测定。本文改进了总交换容量测试方法,先用过量的NaOH溶液充分再生转为氢氧型和游离胺型,然后用HCl溶液洗脱,通过检测被交换的HCl量计算最大交换容量。其反应如式(5)~(6)所示:



最后计算氢氧型强碱交换基团和游离胺型弱碱交换基团之和以及碳酸型容量与最大交换基团容量的百分率即为阴离子交换树脂的再生型率和碳酸型率。ASTM D2187与本方法的检测流程如图1所示。

3 试验条件

3.1 不同再生型率树脂样品的配制

按照不同质量比混合再生型和失效型树脂,配制不同再生型率的测试样品。

再生型树脂样品配制方法:先按照《离子交换树脂预处理方法》(GB/T 5476—2013)预处理阴离子树脂,然后依据《火力发电厂水处理用离子交换树脂验收标准》(DL/T 519—2014)附录B将其转为再生型。

失效型树脂样品配制方法:按照50倍树脂体积的混合酸50% HCl+40% 1/2H₂SO₄+10% HNO₃ (1.0 mol/L)将再生型树脂转为失效型。

3.2 树脂质量优化

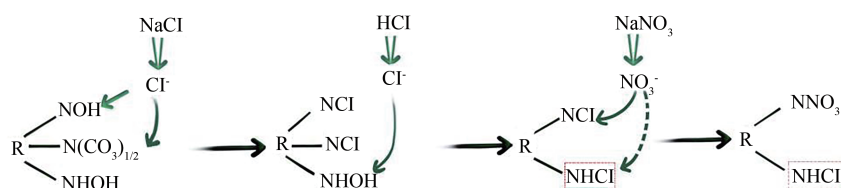
为探究树脂样品用量是否影响再生型率和碳酸型率的测定,分别称取某精处理阴树脂(100%再生后放置时间长、测试前100%再生)2.5、5.0、10.0 g进行试验,相应淋洗试剂用量分别为250、500、1000 mL,试验结果如表1所示。

从序号1/2/3和4/5/6两组试验结果来看,树脂样品用量分别为2.5、5.0、10.0 g的检测结果基本一致,树脂样品用量对试验结果无影响,综合考虑,确定每份树脂用量为5.0 g。

3.3 淋洗速度优化

ASTM D2187方法规定的淋洗速度为20~25 mL/min,GB/T 5760—2000规定约60 min完成淋洗,淋洗速度太快可能无法完成反应,淋洗速度过慢则影响检测效率。为优化淋洗速

ASTM D2187 detection process:



This method of detection process:

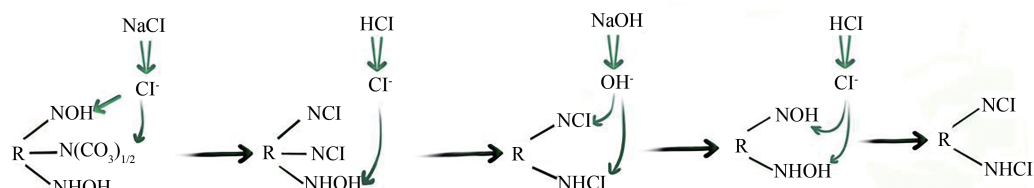


图1 检测流程图.

Figure 1 Diagram of detection process.

表1 不同树脂用量的测定结果.

Table 1 Determined results of different resin dosages.

样品序号	质量/g	氢氧型强碱基团率/%	游离胺型弱碱基团率/%	再生型率/%	碳酸型率/%	备注
1	2.5	87.49	3.52	91.01	13.11	
2	5.0	85.72	0.84	86.55	13.11	100%再生后 放置时间长
3	10.0	86.07	2.17	88.24	12.53	
4	2.5	99.07	2.69	101.76	4.74	
5	5.0	97.04	2.97	100.02	5.16	测试前
6	10.0	98.86	2.88	101.73	4.09	100%再生

度,开展了某阴树脂(测试前100%再生)淋洗速度为7~9 mL/min、20~25 mL/min的对比试验,相应淋洗试剂用量为500 mL,试验结果如表2所示。结果表明,淋洗速度为20~25 mL/min较淋洗速度为7~9 mL/min的氢氧型强碱基团率小,游离胺型弱碱基团率大,再生型率小,碳酸型率一致。其原因为淋洗速度过快使在第1步中没来得及洗脱的氢氧型基团,在第2步中继续与HCl溶液反应,导致氢氧型强碱基团率低,游离胺型弱碱基团率高,再生型率偏低。综合考虑检测准确度和效率,宜选试剂淋洗

速度为7~9 mL/min,除盐水淋洗速度为20~25 mL/min。

3.4 检测条件及检测步骤

3.4.1 检测条件

综合以上试验结果,确定最佳试验条件:每份树脂用量为5.0 g、各淋洗液为500 mL,转型淋洗速度控制为7~9 mL/min,水冲洗速度为20~25 mL/min,淋洗液定容为1000 mL。

3.4.2 检测步骤

首先称取2份树脂样品5.0 g置于交换柱中,用500 mL 1.0 mol/L NaCl溶液淋洗树脂,用除

表2 不同淋洗速度的测定结果.

Table 2 Determined results of different elution speeds.

淋洗速度/(mL·min ⁻¹)	氢氧型强碱基团率/%		游离胺型弱碱基团率/%		再生型率/%		碳酸型率/%	
7~9	97.04	98.86	2.97	2.88	100.02	101.73	5.16	4.09
		97.95		2.92		100.88		4.63
20~25	72.65	73.22	16.46	14.10	89.11	87.31	4.94	4.98
		72.94		15.28		88.21		4.96

盐水清洗,收集淋洗液并定容至 1000 mL,检测洗脱液中的 OH⁻和 CO₃²⁻含量,计算阴离子交换树脂中氢氧型和碳酸型强碱基团的含量;然后用 50 mL 1.0 mol/L HCl 标准溶液和 250 mL 除盐水混合淋洗样品,接着用除盐水清洗,收集淋洗液定容至 1000 mL,通过检测被交换的盐酸量计算游离胺型弱碱基团含量;最后用 500 mL 2.0 mol/L NaOH 溶液充分再生树脂,再用 50 mL 1.0 mol/L HCl 标准溶液和 250 mL 除盐水混合淋洗样品,接着用除盐水清洗,收集淋洗液并定容至 1000 mL,通过检测被交换的盐酸量计算最大交换容量。最终得出阴离子交换树脂的再生

型和碳酸型率。

4 方法评估

4.1 本方法和 ASTM D2187 方法的比较

采用 ASTM D2187 方法和本方法对 100% 再生的陶氏 550A 强碱型阴离子交换树脂和 D301 弱碱型阴离子交换树脂样品进行测定,结果如表 3 所示。检测结果验证了 ASTM D 2187 方法检测最大交换容量步骤中原理的不完善,如陶氏 550A 强碱型阴离子交换树脂的再生型率(100.17%)高于本方法的检测结果(98.84%),特别是 D301 弱碱阴离子交换树脂的再生型率(10.89%)远远低于 100% 再生型率。

表3 方法验证测定结果.

Table 3 Determined results of method validation.

样品	试验方法	氢氧型强碱基团率/%		游离胺型弱碱基团率/%		再生型率/%		碳酸型率/%	
陶氏 550A 树脂	ASTM	95.13	95.30	5.05	4.86	100.18	100.16	5.25	5.10
	D2187	95.21		4.96		100.17		5.18	
	本方法	93.84	94.38	4.92	4.55	98.76	98.93	4.02	5.06
		94.11		4.73		98.84		4.54	
D301 树脂	ASTM	10.25	9.69	0.94	0.91	11.19	10.59	3.01	2.98
	D2187	9.97		0.92		10.89		3.00	
	本方法	14.70	14.71	84.08	85.03	98.78	99.74	2.35	2.72
		14.71		84.56		99.26		2.54	

ASTM D 2187 方法不适用于弱碱交换容量较大的阴树脂再生型率和碳酸型率的测定。本方法在 ASTM D 2187 方法的基础上改进了总交换容量测试方法,原理更科学,对强碱型阴离子交换树脂的检测结果更准确,同时也适用于

弱碱阴离子交换树脂。

4.2 本方法重复性评估

为进一步验证本方法的准确性和可靠性,选取 4 种阴离子交换树脂的不同再生型率样品进行重复性试验,测定结果见表 4~7。其中陶氏

表4 氢氧型强碱基团率重复性测定结果.

Tab. 4 Results of repeatability determination of percent hydroxy-type strong base groups.

序号	氢氧型强碱基团率/%					
	陶氏 550A 树脂 100%	争光 213 树脂 100%	争光 213 树脂 70%	201×7 树脂 100%	201×7 树脂 60%	D301 树脂 100%
1	93.84	84.12	36.84	88.92	26.45	15.64
2	94.38	83.52	37.37	91.83	25.14	14.71
3	93.35	84.40	37.42	91.62	25.98	14.70
4	93.08	81.63	36.52	92.63	26.25	15.40
5	92.86	84.99	38.01	93.27	26.04	15.65
6	93.11	85.62	37.89	92.23	26.79	15.22
7	94.62	84.48	35.97	92.45	26.78	15.49
8	92.89	83.26	37.04	90.92	25.17	14.98
\bar{P}	93.52	84.00	37.13	91.73	26.07	15.22
<i>SD</i>	0.68	1.22	0.69	1.34	0.64	0.39
<i>RSD</i>	0.73	1.45	1.85	1.46	2.46	2.55

表5 游离胺型弱碱基团率重复性测定结果.

Table 5 Results of repeatability determination of percent free amine weak-base groups.

序号	游离胺型弱碱基团率/%							
	陶氏 550A 树脂 100%	争光 213 树脂 100%	争光 213 树脂 70%	201×7 树脂 100%	201×7 树脂 60%	D301 树脂 100%	D301 树脂 70%	D301 树脂 50%
1	4.92	9.74	11.86	3.20	1.65	85.46	71.76	53.74
2	4.55	9.72	10.14	4.49	1.91	85.03	71.08	50.05
3	4.56	11.58	12.39	7.59	3.88	84.08	71.82	53.6
4	4.67	11.38	9.25	9.41	2.46	84.17	71.20	53.1
5	4.96	10.23	10.07	1.51	1.41	84.70	72.66	52.87
6	4.76	14.35	9.23	3.84	2.54	84.60	71.10	50.54
7	4.21	14.72	8.58	2.27	4.48	84.50	70.70	50.98
8	4.52	10.47	8.89	3.47	4.22	83.53	71.18	50.74
\bar{P}	4.64	11.52	10.05	4.47	2.82	84.51	71.44	51.95
SD	0.24	1.98	1.39	2.69	1.21	0.59	0.62	1.52
RSD	5.21	17.18	13.86	60.20	42.89	0.70	0.86	2.92

表6 再生型率重复性测定结果.

Table 6 Results of repeatability determination of percent regeneration.

序号	再生型率/%							
	陶氏 550A 树脂 100%	争光 213 树脂 100%	争光 213 树脂 70%	201×7 树脂 100%	201×7 树脂 60%	D301 树脂 100%	D301 树脂 70%	D301 树脂 50%
1	98.76	93.85	48.70	92.12	28.10	101.11	71.76	53.74
2	98.92	93.24	47.51	96.32	26.06	99.74	71.08	50.05
3	97.91	95.98	49.81	99.21	29.86	98.78	71.82	53.6
4	97.75	93.01	45.77	102.04	28.70	99.57	71.20	53.1
5	97.82	95.22	48.08	94.78	27.46	100.36	72.66	52.87
6	97.87	99.97	47.12	96.07	29.34	99.81	71.10	50.54
7	98.84	99.19	44.55	94.72	31.26	100.00	70.70	50.98
8	97.40	93.74	45.93	94.39	29.39	98.51	71.18	50.74
\bar{P}	98.16	95.52	47.18	96.21	28.77	99.73	71.44	51.95
SD	0.59	2.70	1.72	3.10	1.59	0.83	0.62	1.52
RSD	0.60	2.83	3.64	3.22	5.51	0.83	2.92	0.86

表7 碳酸型率重复性测定结果.

Table 7 Results of repeatability determination of carbonated form.

序号	碳酸型率/%						
	陶氏 550A 树脂 100%	争光 213 树脂 100%	争光 213 树脂 70%	201×7 树脂 100%	201×7 树脂 60%	D301 树脂 100%	
1	4.02	4.38	11.22	4.93	5.80	1.34	
2	5.06	4.53	11.66	5.01	6.89	2.35	
3	3.09	4.86	12.26	4.09	6.56	2.72	
4	2.21	4.34	12.48	5.13	6.60	2.31	
5	5.37	5.96	11.94	5.01	6.66	2.06	
6	2.28	5.95	12.86	4.87	6.06	2.11	
7	3.14	6.34	12.25	5.15	6.65	1.47	
8	3.82	8.32	12.53	5.21	6.18	1.63	
\bar{P}	3.62	5.58	12.15	4.92	6.42	2.00	
SD	1.17	1.36	0.52	0.36	0.37	0.48	
RSD	32.37	24.37	4.32	7.23	5.75	23.96	

550A树脂、争光213树脂及201×7树脂为强碱型阴离子交换树脂，D301树脂为弱碱型阴离子交换树脂，100%再生型率树脂是在检测前再生转型的，其他不同再生型率的样品是配制后放置一段时间的。

表6中阴离子交换树脂再生型率测定结果表明，100%再生强碱型和D301弱碱型树脂实际再生型率测定结果与样品配制的再生型率相符，再生型率为70%的争光213树脂和再生型率为60%的201×7树脂的再生型率测定结果明显低于样品配制时的再生型率。表7中碳酸型率测定结果表明，强碱型阴树脂再生后放置易吸收空气中的CO₂，使碳酸型率增大，再生型率减小，游离胺型弱碱阴离子交换树脂不能与CO₂发生交换反应；由于CO₂的影响，要尽快完成强碱阴离子交换树脂的再生型率和碳酸型率的检测或者采取其他减少CO₂影响的措施。

重复性测定结果表明，氢氧型强碱基团率、游离胺型弱碱基团率、再生型率和碳酸型率的

相对标准偏差分别为0.73%~2.55%、0.70%~60.20%、0.60%~5.51%和4.32%~32.37%，证明本方法重复性较好，具有较强可操作性，能准确测定阴离子交换树脂的再生型率及碳酸型率，满足对阴离子交换树脂验收、再生后、运行中再生型率和碳酸型率准确测定的技术要求。

5 结论

本文在ASTM D2187方法的基础上进行原理改进、条件优化，提出了一种原理科学，适用范围广，检测效率和检测准确度较高的阴离子交换树脂再生型率和碳酸型率的测定方法，该方法可操作性强，满足对阴离子交换树脂验收、再生后、运行中再生型率和碳酸型率测定的技术要求。《阴离子交换树脂再生转型率测定方法》(T/CEC 783—2023)的制定、颁布和实施完善了离子交换树脂的检测方法体系，对于分析诊断化补水处理系统、凝结水精处理系统问题具有重要的指导意义。

参考文献

- 1 何艳红,谭新闻,朱来叶,王鑫,翁明辉. 凝胶型阳树脂与大孔阴树脂组合在凝结水精处理系统中的应用[J]. 热力发电, 2015, 44(5): 118-124.
- 2 黄艳,章志昕,韩倩倩,曹顺安. 国内离子交换树脂生产及应用现状与前景[J]. 净水技术, 2010, 29(5): 11-16, 29.
- 3 鲁雪梅,熊鹰,张广之. 树脂在重金属水处理中的应用[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2012, 48(6): 1030-1038.
- 4 徐子潇,双陈冬,姜笔存,李爱民,李文涛. 阴离子交换树脂脱附液混凝处理及回用的研究[J]. 离子交换与吸附, 2014, 30(3): 203-209.
- 5 胡瑞云,沈石妍,李艳芳,李雪珍,王智能,郭家文. 离子交换树脂再生方法的优化[J]. 中国糖料, 2017, 39(5): 20-22, 29.
- 6 张澄信,姚爱萍,钱勤,游喆. 水处理用强型离子交换树脂抵抗反复渗透压冲击能力测定方法的研究[J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(2): 161-167.
- 7 金欣获,李天均,颜亦磊,陈雪明. 离子交换树脂的电再生机理研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(2): 81-85.
- 8 张铁,韩倩倩. 提升火电厂凝结水精处理系统运行质量的措施[J]. 净水技术, 2011, 30(4): 4-8, 47.
- 9 周小林,况云所,杨刚. 离子交换树脂运行中存在的问题及解决对策[J]. 云南化工, 2018, 45(5): 97-98.
- 10 李亚娟,卢剑,许臻,余耀宏,曹瑞雪. 某火电厂锅炉补给水处理系统运行故障分析及解决措施[J]. 水处理技术, 2020, 46(2): 133-136.
- 11 彭章华,王广珠,吴崇志,汪祖喻,杨明丰. 丙烯酸系阴离子交换树脂交换容量测定方法的研究[J]. 电力标准化与计量, 2004(1): 18-22.
- 12 王广珠,柴紫仪,王旭初,汪德良,崔焕芳,彭章华,田利,樊少斌,王平. 水处理用粉末离子交换树脂质量指标探讨[J]. 热力发电, 2010, 39(4): 23-26.
- 13 李永生,董宜玲. 用流动注射分析法测定强碱性阴离子交换树脂的交换容量[J]. 分析化学, 2004, 32(6): 787-790.
- 14 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 氯型强碱性阴离子交换树脂交换容量测定方法: GB/T 11992—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- 15 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 氢氧型阴离子交换树脂交换容量测定方法: GB/T 5760—2000 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- 16 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 丙烯酸系阴离子交换树脂强碱基

- 团、弱碱基团和弱酸基团交换容量测定方法: GB/T 19861—2005 [S]. 北京:中国标准出版社, 2005.
- 17 星成霞,李永立,王应高,金绪良,翟雅. 电厂精处理混床树脂再生度测定方法研究及应用 [J]. 华北电力技术, 2014(4): 54-56, 59.
- 18 US-ASTM. Standard Test Methods and Practices for Evaluating Physical and Chemical Properties of Particulate Ion-Exchange Resins: ASTM D2187-2017 [S]. 2017.

Technology and Application

Research on Determination Method of Percent Regeneration and Carbonated Form of Anion Exchange Resin

ZHU Xiao-feng¹, HONG Can-fei², MING Ju-lan², ZHENG Zhi-ming¹, HAN Hong-bin¹, WEN Ying-ying^{1*}

(¹Hangzhou E.Energy Technology Co., Ltd., Hangzhou 310014, China;

²Electric Power Research Institute of State Grid Zhejiang Electric Power Co., Ltd., Hangzhou 310014, China)

Abstract The percent regeneration and carbonated form of anion exchange resin are important parameters for characterizing anion exchange resins. A method for the determination of the percent regeneration and carbonated form of anion exchange resin is illustrated in this paper, based on the optimized ASTM D2187 method. The new method shows good repeatability, detection accuracy and operability, and can be used for the qualification of new anion exchange resin, resin in service as well as the regenerated resin.

Keywords Anion exchange resin, Percent regeneration, Carbonated form

* Corresponding author: WEN Ying-ying, E-mail: wenyy3639@163.com.