



氨基功能化丙烯酸树脂的制备 及其对 U(VI) 的吸附

刘付平¹, 花 榕¹, 刘 恒², 张 雨¹, 张 峰¹, 何非凡¹, 冯 宇¹, 郭正远¹

(1. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013;

2. 西安蓝晓科技新材料股份有限公司, 西安 710000)

摘 要: 用二乙烯三胺对丙烯酸聚合物进行改性, 再用氯甲烷甲基化制备一种新型的离子交换树脂 SLX-D11, 系统研究树脂对废水中 U(VI) 的吸附行为, 重点考察了 pH、U(VI) 初始质量浓度、吸附时间和温度等因素对其吸附的影响。采用 BET、SEM-EDS、FTIR 对吸附前后的树脂进行表征, 并对吸附机理进行探讨。结果表明: 在室温下树脂投加量为 0.02 g、pH 为 5.0、U(VI) 质量浓度为 250 mg/L 的条件下反应 15 h, 其饱和吸附量达 175.21 mg/g。该吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型, 且吸附是自发吸热过程, 升温有利于树脂对 U(VI) 的吸附。在 U(VI) 质量浓度为 250 mg/L、流速为 0.3 mL/min 条件下, 当流经液为 215 个床体积时树脂吸附达到饱和; 选用 0.5 mol/L NaCl 和 0.5 mol/L H₂SO₄ 混合溶液作解吸液进行解吸, 相同流速下 28 个床体积的解吸液能将柱床上的 U(VI) 完全解吸。因此, SLX-D11 离子交换树脂作为分离回收废水中 U(VI) 的吸附材料, 具有吸附量大、富集倍数高、选择性高等特点, 比较适用于环境废水中 U(VI) 的回收, 具有一定的应用前景。

关键词: 氨基; 丙烯酸树脂; U(VI); 吸附

文章编号: 1004-0609(2020)-11-2726-10

中图分类号: O633

文献标志码: A

随着核工业的发展, 不可避免地会产生大量的含铀废水^[1]。含铀废水具有一定的化学毒性和长期的放射性危害, 对人类健康和生态环境都会造成不利的影响^[2]。与此同时, 铀作为我国核能开发利用的主要燃料, 是关系到国民经济和国家安全的重要战略物质, 因此如何运用简单可靠的办法从含铀废水中分离回收 U(VI), 对核能的可持续发展、人类健康及环境保护均具有重要意义^[3]。废水中 U(VI) 的去除方法有电解法^[4]、化学沉淀法^[5]、溶剂萃取法^[6-7]、离子交换法^[8]等多种方法。对于大量的低浓度含铀废水, 选择离子交换法更为经济有效。徐斌等^[9]采用 201×7、D354FD、UA2100 树脂进行从某铀矿浸出液中回收 U(VI) 的实验研究, 对比发现, UA2100 树脂对浸出液中 U(VI) 的吸附性能和淋洗效果均明显优于 D354FD 和 201×7 树脂, 但其静态吸附容量仅为 32.7 mg/mL。陈树森等^[10]借助化学改性手段合成以聚苯乙烯为骨架的氨基磷酸酯螯合树脂, 研究发现其对 U(VI) 的吸附容量可保持在 110 mg/g, 且具有良好的解吸效果。

本文作者采用二乙烯三胺对丙烯酸聚合物进行改性, 再用氯甲烷甲基化合成制备一种新型的离子交换树脂 SLX-D11, 通过静态吸附、柱实验动态吸附、模型建立等方法, 研究树脂吸附 U(VI) 的行为规律, 探究影响 U(VI) 吸附的静态条件, 优化树脂吸附分离 U(VI) 的工艺, 旨在寻求一种更为高效吸附分离废水中 U(VI) 的吸附材料, 达到分离回收 U(VI) 的目的。

1 实验

1.1 主要试剂与主要仪器

丙烯酸、二乙烯苯、羧甲基纤维素、过氧化苯甲酰(BPO)、甲苯(PhMe)、二乙烯三胺(DETA), AR, 阿拉丁试剂上海有限公司生产; 2,4-二硝基苯酚, AR, 上海试剂三厂生产; 氢氧化钠、氨水、氯化钠、无水乙醇、硝酸、盐酸、硫酸, AR, 西陇科学股份有限公司生产; 氯乙酸、乙酸钠、偶氮胂(III), AR, 天津福

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21761002); 核资源与环境国家重点实验室项目(NRE1313); 国防基础科研项目(JCKY2017401C005); 核能开发项目

收稿日期: 2019-11-20; **修订日期:** 2020-05-28

通信作者: 花 榕, 副教授, 博士; 电话: 13767658741; E-mail: huarong80@126.com

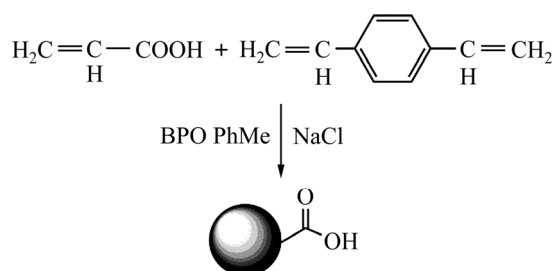
晨化学试剂厂生产;去离子水,自制。

722型可见分光光度计(天津普瑞斯仪器有限公司生产),电子分析天平(天津普瑞斯仪器有限公司生产),pH计(PHS-3C型,上海精密科学仪器有限公司生产),恒温振荡箱(CHA-S型,常州国华仪器有限公司生产),比表面积仪(Micro for TriStar II Plus 2.02型,美国Micro公司生产),扫描电子显微镜(NNS-450型,荷兰飞利浦FEI公司生产),红外光谱仪(Nicolet-460型,美国Thermo Fisher公司生产)。

1.2 树脂的合成

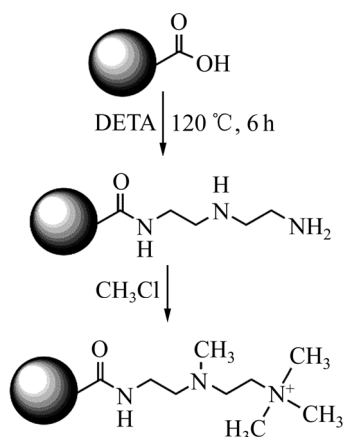
1.2.1 白球共聚物的制备

采用文献[11]所示的方法制备白球共聚物,在500 mL三口瓶中加入100 mL一定浓度的氯化钠溶液,并在氯化钠溶液中加入一定量的羧甲基纤维素,再加入引发剂过氧化苯甲酰(BPO)、交联剂二乙烯苯、致孔剂甲苯(PhMe)以及丙烯酸所组成的油相,调节搅拌高度和搅拌速度,用悬浮聚合法制备丙烯酸-二乙烯苯骨架白球。反应结束后,过滤、水洗、风干、筛分得到球形产物。共聚物的合成步骤如下:



1.2.2 功能基团的引入

将白球共聚物在溶剂中溶胀,加入过量二乙烯三胺(DETA),在120 °C下反应6 h。反应结束后用丙酮提取,再加入氯甲烷甲基化反应制得SLX-D11树脂。用无水乙醇和去离子水反复清洗,真空干燥后备用。功能基团的引入步骤如下:



1.3 树脂的预处理

取一定量树脂装入烧杯中,用去离子水反复洗涤,直至流出水溶液澄清;先用1 mol/L的氢氧化钠溶液浸泡4~8 h,用清水洗到pH为9.0;再用1 mol/L的硝酸浸泡4~8 h,用清水洗到pH为5.0;处理后的树脂湿法装柱,用1 mol/L的硫酸将树脂转型成硫酸型。将预处理好的树脂滤干、称质量、量体积,折算为干树脂质量,为后续实验备用^[12]。

1.4 静态吸附实验

称量0.02 g的SLX-D11离子交换树脂,加入到20 mL一定质量浓度的硝酸铀酰溶液(以下简称U(VI)溶液)中,用NH₃·H₂O溶液或HNO₃溶液调节U(VI)溶液的pH值,振荡至吸附平衡,离心,取定量滤液用分光光度法测定吸光度。根据式(1)可以计算吸附容量(q_e):

$$q_e = \frac{\rho_0 - \rho_e}{M} V \quad (1)$$

式中: q_e 为吸附容量(mg/g); ρ_0 、 ρ_e 分别为吸附前后U(VI)的质量浓度(mg/L); V 为溶液体积(mL); M 为吸附剂用量(g)。

1.5 柱实验与解吸

先将一定量的玻璃纤维装填在U型交换柱底部以便控制流速,取2 mL预处理后的树脂,湿法装入U型交换柱。再将配置好的250 mg/L的U(VI)溶液以0.3 mL/min速度流经交换柱,测定吸附后的流出液U(VI)质量浓度。当流出液中U(VI)质量浓度与流进溶液相等时,该离子交换树脂床达到饱和。

树脂床吸附达到饱和后,选用0.5 mol/L NaCl和0.5 mol/L H₂SO₄混合溶液作解吸液进行解吸,解吸步骤同吸附操作,每2 mL收集一次解吸流出液,测量U(VI)的质量浓度。

1.6 SLX-D11树脂的表征

使用美国Micro公司的比表面积仪(Micro for TriStar II Plus 2.02型),用氮气吸附容量法测定比表面积和孔结构。使用荷兰飞利浦FEI公司的扫描电子显微镜(NNS-450型)观察吸附前后树脂的表面形貌。使用美国Thermo Fisher公司的红外光谱仪(Nicolet-460型)检测吸附前后树脂的特征峰,扫描范围为400~4000 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 SLX-D11 与传统商业树脂的物化性质比较

离子交换树脂的溶胀通常会对树脂的使用造成不良影响,如降低树脂的机械强度或导致树脂破碎;同时也会在树脂层中产生沟道,从而导致流经液在床层内分布不均,而产生“偏流”。因此,研究和比较了 SLX-D11 与其他两种以苯乙烯-二乙烯苯为骨架的传统商业树脂 U18J 和 732 的溶胀性质。如图 1 所示,与另外两种树脂相比,SLX-D11 几乎没有溶胀;就干堆积密度而言,SLX-D11 与 U18J 和 732 相比并无明显差异,但是较大的湿堆积密度意味着相同体积的柱床可以填充更多的 SLX-D11,因此,SLX-D11 在溶胀性质方面优于两种传统商业树脂。

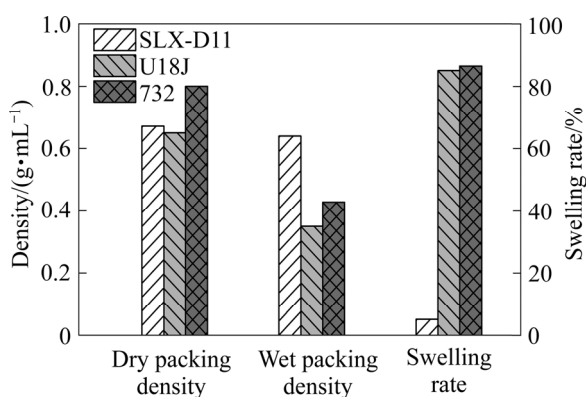


图 1 三种树脂的溶胀性质比较

Fig. 1 Comparison of swelling properties of three resins

通过 BET 分析检测了三种树脂的孔结构信息。如表 1 所示,SLX-D11 的比表面积和孔体积明显大于商业树脂的。较大的比表面积不仅有助于快速的吸附动力学,而且可以使大量的吸附位点暴露,这有助于提高官能团的可用性。平均孔径为 1.85 nm,与较大的比表面积和孔体积相比,表明 SLX-D11 是一种中空多孔结构的微孔材料。

表 1 三种树脂的孔隙结构

Table 1 Pore structure information of three resins

Resin	BET surface/ (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/ (mL·g ⁻¹)	Average pore diameter /nm
SLX-D11	5.10	0.020	1.85
U18J	3.25	0.006	30.45
732	2.82	0.003	2.11

2.2 pH 值对吸附性能的影响

对于阴离子交换树脂而言,pH 值对 U(VI)的吸附有着重要影响,其会改变树脂表面的电荷排布及功能基团的活性^[13]。为了探究 pH 值对树脂吸附性能的影响,分别称取 0.02 g(干质量)预处理后的 SLX-D11 树脂加入到样品瓶中,加入 20 mL 质量浓度为 50 mg/L 的不同 pH 值 U(VI)溶液,在室温下振荡 24 h,用分光光度法测定 U(VI)质量浓度,根据 pH 值与吸附量作图,结果如图 2 所示。由图 2 可知,溶液 pH 值对树脂吸附 U(VI)的影响比较显著,pH 在 3.0~8.0 之间,树脂对 U(VI)的吸附效果较好,吸附量在 30 mg/g 以上,并且在 pH 为 5.0 时吸附量达到最大。当 pH<5.0 时,树脂的吸附量随 pH 值的上升而增大,是因为强酸性条件下,SLX-D11 树脂上的胺基易被质子化,吸附 U(VI)的官能团含量降低,导致 U(VI)吸附容量降低^[14]。当 pH>5.0 时,吸附量又随 pH 值的上升而减小,可能是铀酰离子的沉淀造成的。因此,后续实验选择 pH 为 5.0。

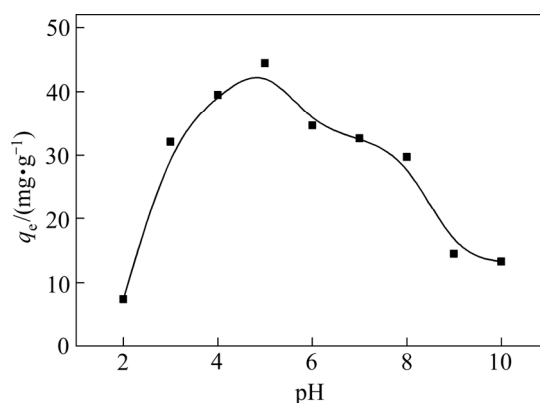


图 2 pH 值对 SLX-D11 吸附 U(VI)的影响

Fig. 2 Effect of pH on U(VI) adsorption by SLX-D11

2.3 SLX-D11 树脂的吸附动力学

树脂吸附过程是一个动态吸附平衡过程,其吸附时间可以反映吸附动力学规律。在 pH 值为 5.0, U(VI)质量浓度为 50 mg/L 的条件下,考察吸附时间对 SLX-D11 树脂吸附 U(VI)的影响,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,SLX-D11 树脂的吸附量随着吸附时间的增加而增大,在 900 min(15 h)时吸附达到平衡,吸附容量趋于稳定。当吸附时间大于 15 h 后,树脂的功能基团活性位点已基本被占据,树脂吸附量不会发生明显的变化,因此 15 h 是 SLX-D11 树脂的最佳吸附时间。

通过准一级动力学方程^[15]和准二级动力学方程^[16]来描述吸附过程,其对应的表达式如下:

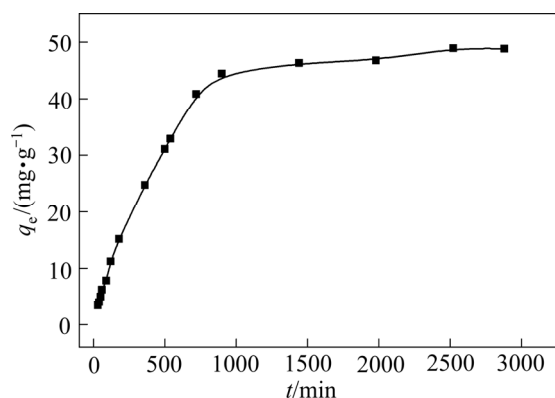


图3 时间对SLX-D11吸附U(VI)的影响

Fig. 3 Effect of time on U(VI) adsorption by SLX-D11

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} - \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3)$$

式中: q_e 为吸附平衡时的吸附量(mg/g); q_t 为 t 时刻的吸附容量(mg/g); k_1 为准一级动力学速率常数; k_2 为准二级动力学速率常数。

如图4所示,通过准一级模型和准二级模型对SLX-D11树脂吸附U(VI)的过程进行拟合,发现准二级动力学模型($R_2^2=0.992$)拟合效果更好,表明该吸附过程更符合准二级动力学模型,吸附过程以化学吸附为主。

2.4 SLX-D11树脂的吸附等温线

吸附达到平衡时,吸附剂的平衡特性可以用吸附等温线来表示。称取0.02 g(干质量)SLX-D11树脂于样品瓶中,加入不同初始质量浓度的U(VI)溶液20 mL(pH=5.0)。在室温下振荡吸15 h,测定吸附后的U(VI)质量浓度,根据U(VI)初始质量浓度与吸附量作图,结果如图5所示。由图5可知,树脂的吸附容量随U(VI)初始质量浓度的升高而增大,当初始质量浓度为250 mg/L时,吸附达到饱和,吸附容量趋于稳定,此时SLX-D11树脂对U(VI)的吸附容量为175.21 mg/g。

采用Langmuir和Freundlich模型拟合等温曲线^[17],探究SLX-D11离子交换树脂对U(VI)吸附的机理和吸附特性公式如下:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{\rho_e}{q_m} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln \rho_e \quad (5)$$

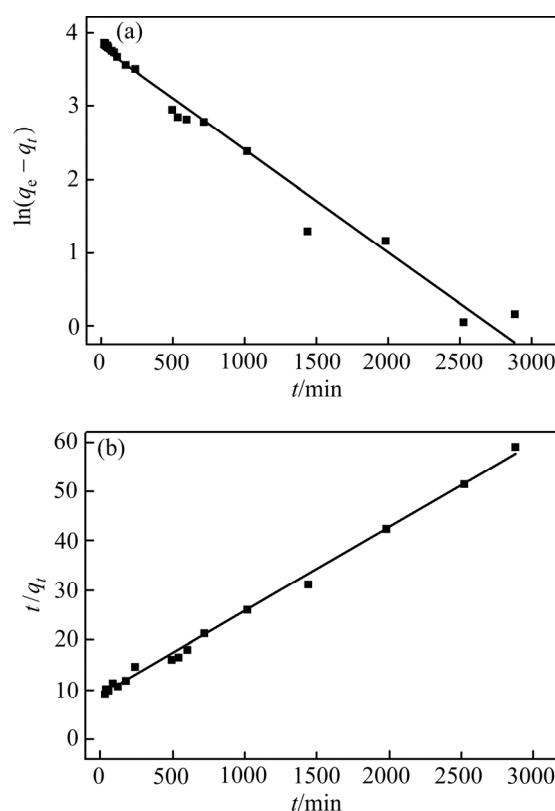


图4 动力学模型拟合曲线

Fig. 4 Fitting curves of pseudo-first-order kinetic model (a) and pseudo-second-order kinetic model (b)

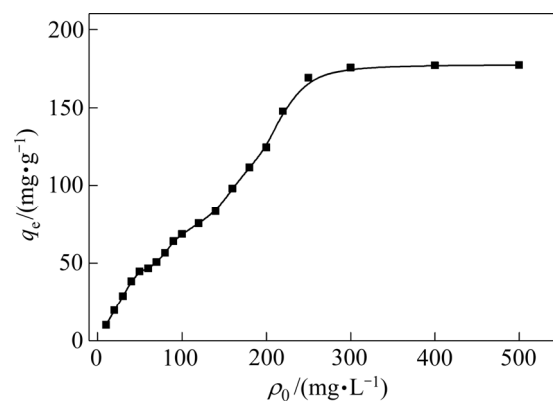


图5 初始质量浓度对SLX-D11吸附U(VI)的影响

Fig. 5 Effect of initial mass concentration on U(VI) adsorption by SLX-D11

式中: ρ_e 为平衡时溶液中U(VI)的质量浓度(mg/L); q_e 为平衡时的吸附量(mg/g); q_m 、 K_L 、 K_F 和 n 为表示吸附能力常数。

两种不同模型的拟合曲线如图6所示。由图6可知,SLX-D11树脂对U(VI)的吸附行为更符合Langmuir吸附等温模型($R_1^2=0.973$),表明该吸附过程

属于单分子层吸附, 计算可得理论吸附容量为 181.57 mg/g, 与实验所得 175.21 mg/g 相差较小。SLX-D11 树脂与其他吸附 U(VI) 的树脂性能比较如表 2 所示。不管是传统的商业树脂 201×7、D354FD、UA2100^[9], 还是目前铀矿工业中应用广泛的 D231 树脂^[18]或其他树脂, SLX-D11 树脂与之相比都表现出更加优异的吸附性能, 这归因于 SLX-D11 树脂较大的比表面积和较低的溶胀率。

2.5 SLX-D11 树脂的吸附热力学

称取 4 份 0.02 g (干质量)SLX-D11 树脂于样品瓶, 分别加入 20 mL pH 为 5.0, U(VI) 初始质量浓度为 50 mg/L 的 U(VI) 溶液, 探究温度对树脂吸附的影响。由于树脂在高温下易失活, 因此, 该实验温度选择在 298.15、303.15、308.15 和 313.15 K 下进行, 振荡 15 h,

用分光光度法测定吸附后的 U(VI) 质量浓度, 实验结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 在选择温度范围内, 随着温度的升高, SLX-D11 树脂对 U(VI) 的吸附量逐渐上升, 这表明升温有利于 SLX-D11 树脂对 U(VI) 的吸附。考虑到实际操作以及经济效益, 选用在室温下进行实验。

通过吉布斯自由能公式^[20]计算 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 的值, 如表 3 所示, SLX-D11 树脂对 U(VI) 的吸附是自发的吸热过程, 在一定温度范围内, 升温有利于吸附的进行。

2.6 干扰离子的影响

本文旨在研究从废水中回收 U(VI), 而 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Fe^{3+} 是废水中常见的干扰离子, 因此, 考察了在不同浓度的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Fe^{3+} 存在下对 SLX-D11 树脂吸附

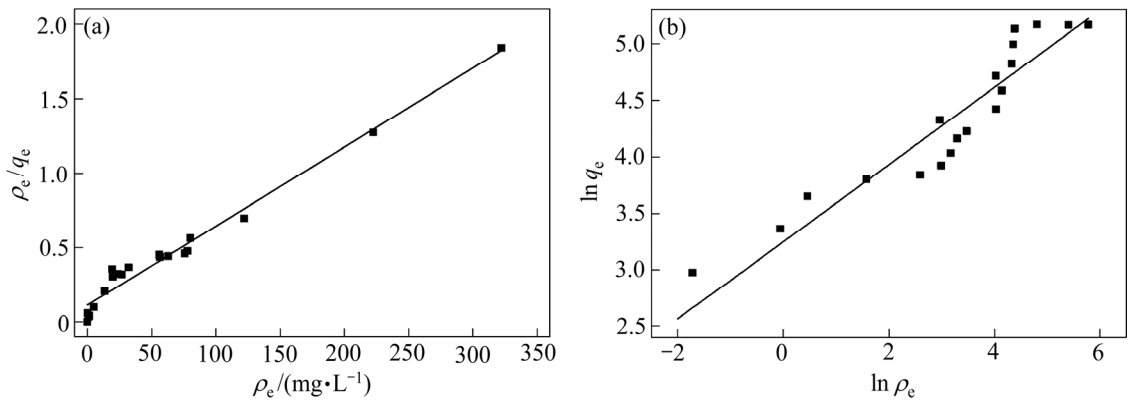


图 6 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合曲线

Fig. 6 Fitting of Langmuir (a) and Freundlich (b) models for U(VI) adsorption by SLX-D11

表 2 与其他吸附 U(VI) 的树脂性能比较

Table 2 Comparison of adsorption performance with reported resins for U(VI)				
Resin	Functional group	Saturated adsorption/(mg·g ⁻¹)	pH	Source
201×7	Seasonal amino	20	1.5–4.0	[9]
D354FD	Free amine	25	1.5–4.0	[9]
UA2100	Amino	40	1.5–4.0	[9]
SAPP	Amino phosphate	110	—	[10]
D231	Seasonal amino	131	2.0–4.0	[18]
TBP	Tributyl phosphate	102	—	[19]
SLX-D11	Amide, Amino	175.21	4.0–5.0	This work

表 3 热力学函数值

Table 3 Thermodynamic function value					
$\Delta H^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			
		298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
82.181	277.322	−0.553	−1.848	−3.198	−4.731

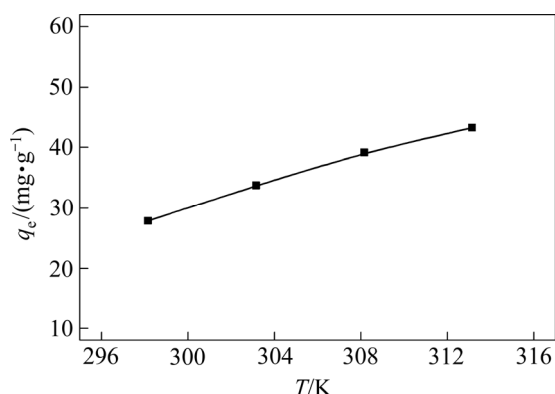


图7 温度对SLX-D11吸附U(VI)的影响

Fig. 7 Effect of temperature on U(VI) adsorption by SLX-D11

U(VI)的影响,实验结果如表4所示。由表4可以观察到,随着 Cl^- 浓度的增加,SLX-D11树脂对U(VI)的吸附量有所降低,不仅是由于 Cl^- 的存在会与硝酸铀酰配合阴离子竞争吸附,而且由于 Cl^- 与 UO_2^{2+} 也能发生配合作用,会影响硝酸铀酰配合阴离子的形成及其稳定性;随着 SO_4^{2-} 浓度的增加,SLX-D11树脂对U(VI)的吸附量有所上升,这是由于 SO_4^{2-} 和 UO_2^{2+} 发生配合作用,更有利于树脂对U(VI)的吸附;随着 Fe^{3+} 浓度的增加,SLX-D11树脂对U(VI)的吸附量有略微下降,是由于 Fe^{3+} 与 NO_3^- 形成配合物从而竞争树脂上的吸附位点造成的。当干扰离子浓度低于0.05 mol/L时,吸附量不会受到太大的影响,表明SLX-D11树脂对U(VI)具有较高的选择性。

表4 干扰离子对SLX-D11吸附U(VI)的影响

Table 4 Effect of interference ions on U(VI) adsorption by SLX-D11

Ion	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$			
	0.00 mol/L	0.01 mol/L	0.05 mol/L	0.10 mol/L
Cl^-	46.20	45.12	41.84	37.26
SO_4^{2-}	46.31	47.78	48.59	50.03
Fe^{3+}	46.08	44.51	42.82	41.17

2.7 柱实验与解吸

通过柱实验测定SLX-D11树脂在交换柱中提取U(VI)的性能。从图8中可以看出,吸附曲线为“S”型,表明该柱实验系统运行良好。流出液体积达到95个床体积(BV)时为穿透点,然后穿透曲线开始大幅上升,表明SLX-D11树脂具有优异的扩散和离子交换速度^[21]。当流出液体积达215个床体积(Bed volume, BV)时,吸附达到饱和,穿透曲线趋近于平衡。此时,饱穿比(饱和点与穿透点体积之比)为2.26接近于2。

在此吸附条件下,对于工艺连续吸附应用可采用三塔串联的工艺系统,即两个塔作为吸附塔,第三塔作为备用塔或者淋洗解吸塔。当第二塔的树脂床穿透时,第一塔的树脂床就能达到吸附饱和。此外,Thomas模型^[22]可用于拟合穿透曲线,计算得出相关系数 $R_3^2=0.993$,Thomas模型拟合吸附容量为187.80 mg/g,接近于静态实验中观察到的值。然而,根据质量平衡,实际吸附量为182.30 mg/g,实际值和估计值非常接近,表明实验结果真实有效。

对吸附达到吸附饱和后的交换柱树脂床,用解吸液进行解吸,监测每次流出液中U(VI)质量浓度,最后绘制解吸曲线如图9所示。流出液体积为3 BV时,含U(VI)量最高;随着解吸液体积增加,U(VI)含量逐渐降低,流出液体积为28 BV时解吸基本完成。

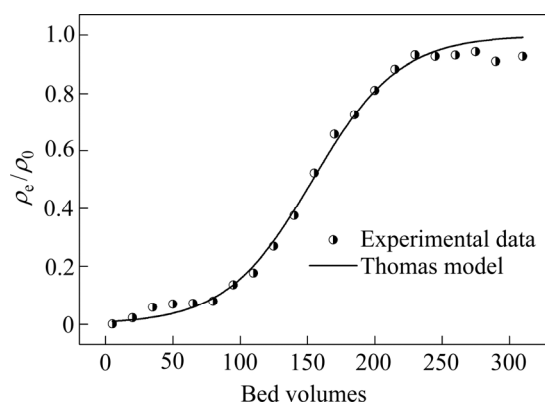


图8 Thomas模型拟合穿透曲线

Fig. 8 Fitting penetration curves of Thomas model

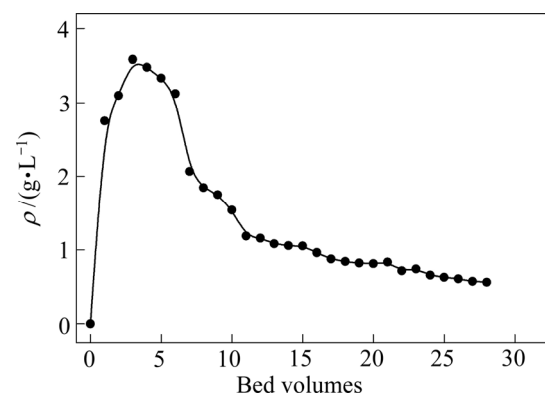


图9 交换柱树脂床的解吸曲线

Fig. 9 Desorption curve of exchange column beds

3 SLX-D11吸附U(VI)的机理分析

3.1 SEM-EDS分析

通过SEM-EDS对吸附前后的SLX-D11进行表征,结果如图10所示。由图10(a)可见,吸附前的

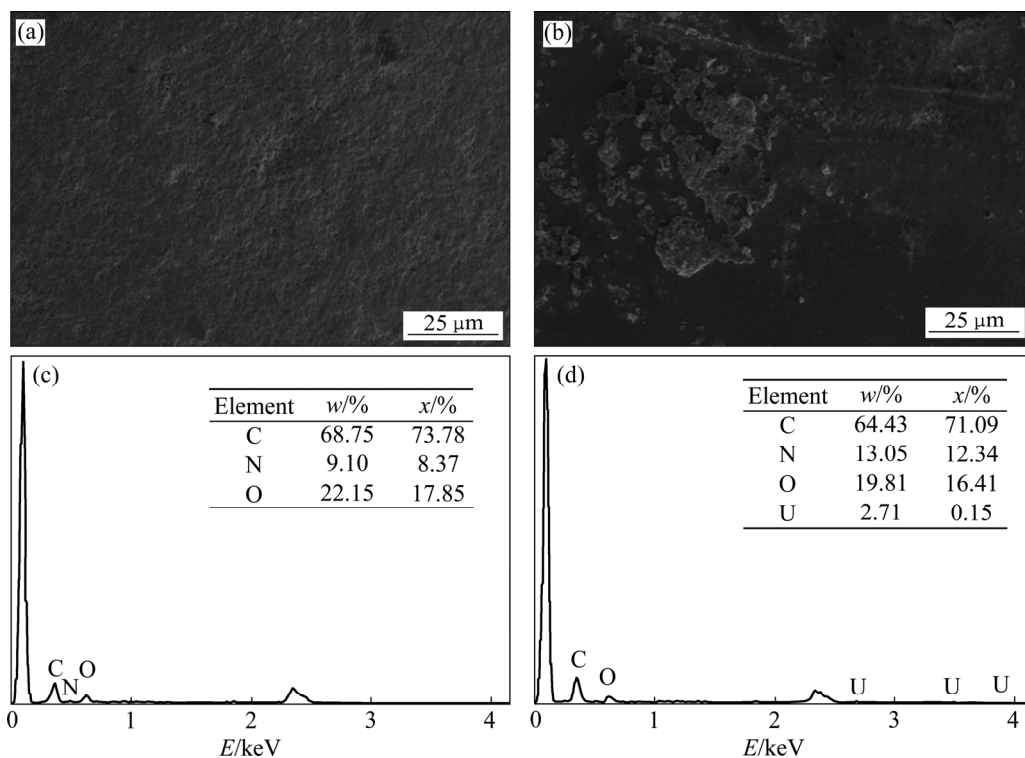


图 10 SLX-D11 吸附 U(VI) 前后的 SEM 像和 EDS 谱

Fig. 10 SEM images and EDS spectra of SLX-D11: (a) Before adsorption, SEM image; (b) After adsorption, SEM image; (c) Before adsorption, EDS spectrum; (d) After adsorption, EDS spectrum

SLX-D11 表面粗糙, 均匀分布着许多大小相近的孔隙, 这种结构为吸附 U(VI) 提供了更多的活性位点, 使更多的功能基团暴露, 从而增强了 SLX-D11 对 U(VI) 的吸附能力。由图 10(b) 可见, SLX-D11 吸附 U(VI) 后表面变得更加粗糙, 且出现了层状的褶皱结构, 这说明有 U(VI) 沉积在 SLX-D11 表面, 表明 SLX-D11 具有对 U(VI) 的吸附能力。EDS 分析也能和 SEM 结论相吻合, 如图 10(c) 所示, 吸附前 SLX-D11 的元素组成主要有 C、N、O, 可以形成酰胺基和氨基等功能基团, 从而对 U(VI) 展现出吸附能力; 如图 10(d) 所示, 吸附后新出现了 U 元素的峰, 且 U 元素摩尔分数达到 0.15%, 说明酰胺基和氨基功能基团与 U(VI) 发生作用, 从而使 U(VI) 成功吸附在 SLX-D11 上。

3.2 FTIR 分析

SLX-D11 树脂吸附 U(VI) 前后的 FTIR 谱如图 11 所示。吸附前, 3441 cm^{-1} 处为 N—H 键伸缩振动峰, 1635 cm^{-1} 和 1593 cm^{-1} 处为 C=O 键的弯曲振动峰, 1344 cm^{-1} 处为 C—N 键伸缩振动峰, 表明成功的将功能基团接枝到树脂上。吸附后 3441 cm^{-1} 处的 N—H 键伸缩振动峰位移动到 3464 cm^{-1} 处, 且在 3424 cm^{-1} 处出现了氢键的振动峰; 位于 1635 cm^{-1} 和 1593 cm^{-1} 处

的 C=O 键的弯曲振动峰位移到 1650 cm^{-1} 处, 同时位于 1344 cm^{-1} 处的 C—N 键伸缩振动峰位移到 1384 cm^{-1} 处且峰强度有所减弱, 表明 SLX-D11 对 U(VI) 的吸附主要是酰胺基团的螯合作用和氨基与铀酰离子结合发生离子交换作用。在波数为 1108 cm^{-1} 的位置出现了新的 $[\text{O}=\text{U}=\text{O}]^{2+}$ 吸收峰, 表明 U(VI) 成功吸附在 SLX-D11 树脂上^[23]。此结论与 SEM-EDS 分析所得结论相符。

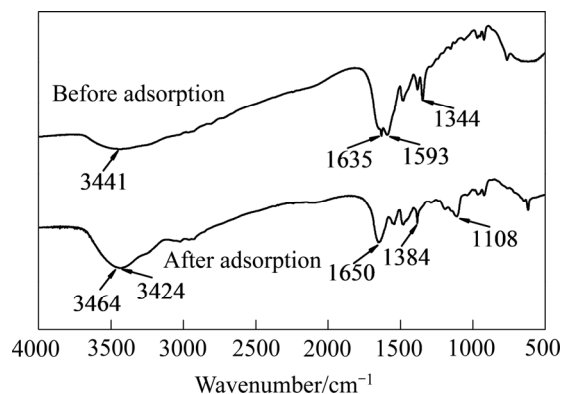


图 11 SLX-D11 吸附 U(VI) 前后的红外光谱图

Fig. 11 FTIR spectra of SLX-D11 before and after U(VI) adsorption

4 结论

1) 在室温下 SLX-D11 树脂投加量为 0.02 g、pH 为 5.0、U(VI)质量浓度为 250 mg/L 的条件下反应 15 h, 其饱和吸附量达 175.21 mg/g。SLX-D11 树脂对 U(VI) 的吸附性能明显优于传统的商业树脂和目前应用广泛的工业吸 U(VI)树脂。

2) 吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型且 $\Delta G^\ominus < 0$, 表明 SLX-D11 树脂对 U(VI)的吸附是自发的主要受化学作用控制的单分子层吸附过程。

3) 柱实验所得穿透曲线为“S”型, 饱穿比为 2.26, 接近于 2, 工业应用中适用于三塔串联的工艺系统。柱实验所得饱和吸附容量为 182.30 mg/g, 与静态实验的饱和吸附量相近。

4) BET、SEM-EDS、FTIR 等表征分析表明, SLX-D11 离子交换树脂具有较大的比表面积和较低的溶胀率, 其对 U(VI)的吸附主要是树脂表面的氨基与铀酰离子发生作用, 从而使 U(VI)吸附在树脂上。

因此, SLX-D11 离子交换树脂作为分离回收废水中 U(VI)的吸附材料, 具有吸附量大、富集倍数高、选择性高等特点, 比较适用于环境废水中 U(VI)的回收, 具有一定的应用前景。

REFERENCES

- [1] 于 静, 王建龙. 无机吸附材料处理放射性废水中铀的研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2018, 40(2): 81–88.
YU Jing, WANG Jian-long. Research advances in inorganic adsorption materials processing for Uranium from radioactive wastewater[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2018, 40(2): 81–88.
- [2] SCHNUG E, BERND G. Fertilizer-derived uranium and its threat to human health.[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(6): 2433–2434.
- [3] 王 云. 氧化石墨烯纳米带的可控制备及其对铀的吸附研究[C]// 第十三届全国核化学与放射化学学术研讨会论文摘要集. 北京: 中国核学会核化学与放射化学分会, 2014: 1.
WANG Yun. Controllable preparation of go nanoribbons and their adsorption of uranium (VI)[C]// Abstracts from the 13th National Symposium on Nuclear and Radiochemistry. Beijing: Branch of Nuclear and Radiochemistry, Chinese Nuclear Society, 2014: 1.
- [4] 袁中伟, 李会蓉, 晏太红, 郑卫芳, 左 臣. 基于新型电解除混合澄清槽的铀钚分离研究[J]. 中国原子能科学研究院年报, 2012: 166.
YUAN Zhong-wei, LI Hui-rong, YAN Tai-hong, ZHENG Wei-fang, ZUO Chen. Study on separation of uranium (VI) plutonium based on a new electrolytic mixed clarifier[J]. Annual Report of China Institute of Atomic Energy, 2012: 166.
- [5] 易正戟, 肖玉梅, 曹新星, 谢叶归. 零价铁腐蚀产物对硫酸盐还原沉淀铀的影响[J]. 采矿技术, 2009, 9(3): 129–132.
YI Zheng-ji, XIAO Yu-mei, CAO Xin-xing, XIE Ye-gui. Effect of zero-valent iron corrosion products on sulfate reduction precipitated uranium (VI)[J]. Mining Technology, 2009, 9(3): 129–132.
- [6] 张魁芳, 刘志强, 郭秋松, 朱 薇, 曹洪杨, 李 伟. 南方离子型稀土中铀和钍的放射性调查及萃取分离[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(10): 2180–2186.
ZHANG Kui-fang, LIU Zhi-qiang, GUO Qiu-song, ZHU Wei, CAO Hong-yang, LI Wei. Radioactivity survey and extraction separation of U and Th in ion-adsorption rare earth[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(10): 2180–2186.
- [7] 周志全, 赵凤岐, 舒祖骏, 张永明, 支梅峰, 邓慧东, 任燕. 从负载铀三脂肪胺中单级反萃取铀的影响因素[J]. 铀矿冶, 2018, 37(4): 247–251, 257.
ZHOU Zhi-quan, ZHAO Feng-qi, SHU Zu-jun, ZHANG Yong-ming, ZHI Mei-feng, DENG Hui-dong, REN Yan. Study on influence factors of Uranium-loaded TFA organic-phase by single-stage stripping[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2018, 37(4): 247–251, 257.
- [8] 闻振乾, 姚益轩, 胥国龙, 何 柯, 郑剑平, 张 翀. 从酸法地浸液中吸附铀的钼中毒树脂解毒处理[J]. 湿法冶金, 2017, 36(5): 397–400.
WEN Zhen-gan, YAO Yi-xuan, XU Guo-long, HE Ke, ZHENG Jian-ping, ZHANG Chong. Treatment of resin poisoned by molybdenum in acidic in-situ leaching solution containing uranium[J]. Hydrometallurgy of China, 2017, 36(5): 397–400.
- [9] 徐 斌, 钟轶冷, 修慧敏, 楼 政, 姚益轩, 周根茂. 离子交换树脂从某铀矿浸出液中回收铀的研究[J]. 广东化工, 2016, 43(19): 65–67.
XU Bin, ZHONG Yi-ling, XIU Hui-min, LOU Zheng, YAO Yi-xuan, ZHOU Gen-mao. Research on recovery of uranium from a leaching solution by ion-exchange resins[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(19): 65–67.

- [10] 陈树森, 任宇, 勾阳飞, 丁海云, 王凤菊, 宿延涛. 从高浓度硫酸体系中提取铀的螯合树脂的研制[J]. 湿法冶金, 2016, 35(2): 146–149.
- CHEN Shu-sen, REN Yu, GOU Yang-fei, DING Hai-yun, WANG Feng-ju, SU Yan-tao. Synthesis of A chelating resin for extraction of uranium from high-concentration sulfuric acid solution[J]. Hydrometallurgy of China, 2016, 35(2): 146–149.
- [11] 封宇, 陈树森, 勾阳飞. 用于吸附腐殖酸的含丙烯酸骨架树脂的合成[J]. 湿法冶金, 2016, 35(4): 333–338.
- FENG Yu, CHEN Shu-sen, GOU Yang-fei. Synthesis of resins with acrylic acid frame for adsorbing humic acid[J]. Hydrometallurgy of China, 2016, 35(4): 333–338.
- [12] 曾斌, 黄万抚, 曾祥荣, 胡俊杰, 胡运祯, 张天锡. WD918 树脂吸附钨酸铵溶液中钼的性能及动力学[J]. 稀有金属, 2020, 44(7): 744–752.
- ZENG Bin, HUANG Wan-fu, ZENG Xiang-rong, HU Jun-jie, HU Yun-zhen, ZHANG Tian-xi. Adsorption properties and Kinetic of WD918 ion exchange resin for Molybdenum from ammonium tungstate solutions[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2020, 44(7): 744–752.
- [13] 张伟强, 马建国, 刘淑娟, 武里鹏, 谢海辉, 温佳丽. 改性石墨烯海绵材料对铀的吸附研究[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2014, 37(2): 230–235.
- ZHANG Wei-qiang, MA Jian-guo, LIU Shu-juan, WU Li-peng, XIE Hai-hui, WEN Jia-li. Uranium adsorption on functionalized graphene sponge[J]. Journal of East China University of Technology (Natural Science), 2014, 37(2): 230–235.
- [14] 王凤菊, 勾阳飞, 朱善宾, 陈树森. 8-羟基喹啉改性壳聚糖吸附剂的制备及其吸附铀的性能[J]. 湿法冶金, 2017, 36(6): 502–506.
- WANG Feng-ju, GOU Yang-fei, ZHU Shan-bin, CHEN Shu-sen. Preparation and properties for adsorption uranium of 8-hydroxyquinoline modified chitosan[J]. Hydrometallurgy of China, 2017, 36(6): 502–506.
- [15] XIE S B, ZHANG C, ZHOU X H, YANG J, ZHANG X J, WANG J S. Removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2008, 100(2): 162–166.
- [16] ZHANGA Y, ASAKURA T, UCHIYAMA G. The adsorption mechanism of U from seawater on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group[J]. Reactive and Functional Polymers, 2003, 57(1): 67–76.
- [17] TRIKI M, TANAZEFTI H, KOCHKAR H. Design of beta-cyclodextrin modified TiO₂ nanotubes for the adsorption of Cu(II): Isotherms and kinetics study[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2017, 493: 77–84.
- [18] 平爱东, 罗明标, 刘建亮, 蒋小辉. D₂₃₁ 强碱性环氧系阴离子交换树脂吸附铀性能研究[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2013, 36(1): 69–75.
- PING Ai-dong, LUO Ming-biao, LIU Jian-liang, JIANG Xiao-hui. Study on the properties of D₂₃₁ strong basic epoxy anion exchange resin for Uranium adsorption[J]. Journal of East China University of Technology(Natural Science), 2013, 36(1): 69–75.
- [19] 宿延涛, 封宇, 勾阳飞, 陈树森. 磁性 TBP 萃淋树脂的制备及吸附铀的性能测试[J]. 湿法冶金, 2019, 38(2): 110–114.
- SU Yan-tao, FENG Yu, GOU Yang-fei, CHEN Shu-sen. Preparation of magnetic TBP lextrel resin and adsorption Uranium[J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(2): 110–114.
- [20] HANR P, ZOU W H, WANG Y, ZHU L. Removal of U from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: Discussion of adsorption isotherms and pH effect[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2007, 93(3): 127–143.
- [21] CHEN L F, YIN X B, YU Q, LU S M, MENG F Y, NING S Y, WANG X P, WEI Y Z. Rapid and selective capture of perhenate anion from groundwater by a mesoporous silica-supported anion exchanger[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 274: 155–162.
- [22] XU Z, CAI J G, PAN B C. Review: Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems[J]. Journal of Zhejiang University-Science A(Applied Physics & Engineering), 2013, 14(3): 155–176.
- [23] 刘金香, 陈子庚, 谢水波, 刘迎九, 俞坤. 氧化石墨相氮化碳吸附 U(VI)的性能与机理[J]. 精细化工, 2019, 36(7): 1446–1452, 1458.
- LIU Jin-xiang, CENG Zi-gen, XIE Shui-bo, LIU Ying-jiu, YU Kun. Adsorption properties and mechanism of U(VI) onto oxidized graphitic carbon nitride nanomaterials[J]. Fine Chemicals, 2019, 36(7): 1446–1452, 1458.

Preparation of amino functionalized acrylic resins and adsorption of U(VI)

LIU Fu-ping¹, HUA Rong¹, LIU Heng², ZHANG Yu¹, ZHANG Feng¹, HE Fei-fan¹, FENG Yu¹, GUO Zheng-yuan¹

(1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment,
East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

2. Sunresin New Materials Co., Ltd., Xi'an 710000, China)

Abstract: A new type of ion exchange resins SLX-D11 was prepared by modification of acrylic polymer with diethylenetriamine and methylation of chloromethane. The effects of pH, initial mass concentration of U(VI), adsorption time, temperature and other factors on its adsorption efficiency were investigated by static batch experiments. BET, SEM-EDS and FTIR were used to characterize the resins before and after adsorption. The results show that the saturated adsorption capacity reaches 175.21 mg/g when resins dosage is 0.02 g, pH is 5.0, mass concentration of U(VI) is 250 mg/L and adsorption time is 15 h. The adsorption behavior can be precisely described by the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isothermal model. In addition, the adsorption is a spontaneous endothermic process, and temperature rise is beneficial to adsorption of U(VI) by SLX-D11 resins. Under the condition that the mass concentration of U(VI) is 250 mg/L and the flow rate is 0.3 mL/min, the adsorption reaches saturation when the flow volume reaches 215 bed volumes. The mixed solution of 0.5 mol/L NaCl and 0.5 mol/L H₂SO₄ is selected as desorption solution. At the same flow rate, the desorption solution of 28 bed volumes can completely desorb U(VI) on the column bed. So, as a adsorption material for separating and recovering U(VI) from the wastewater, SLX-D11 ion exchange resins has the characteristics of large adsorption capacity, high enrichment ratio and high selectivity. It is applicable to the recovery of U(VI) from environmental wastewater and has certain application prospects.

Key words: amino; acrylic resins; U(VI); adsorption

Foundation item: Project(21761002) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (NRE1313) supported by the State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, China; Project (JCKY2017401C005) supported by the Basic Research on National Defense, China; Project supported by the Plan of Nuclear Energy Development, China

Received date: 2019-11-20; **Accepted date:** 2020-05-28

Corresponding author: HUA Rong; Tel: +86-13767658741; E-mail: huarong80@126.com

(编辑 何学锋)