

文章编号: 1007-4627(2012)04-0395-04

电子束辐照改性铀吸附材料中官能团的性能研究

赵梁^{1,2}, 殷小杰¹, 秦芝¹

(1. 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 探讨了带有脞胺基官能团材料的制备、吸附铀的机理及其对盐湖卤水中铀的吸附效果。利用电子束辐照法制备脞胺化无纺布, 红外光谱显示材料中含有脞胺基存在, 表明脞胺基成功的接枝在无纺布基体上。研究了铀溶液的初始 pH、吸附时间和固液比等因素对铀吸附效果的影响, 吸附过程中络合反应为控速步骤。脞胺化纤维和脞胺化无纺布对盐湖卤水样品具有较高的吸附效率, 可以作为盐湖提铀的备选材料。

关键词: 脞胺基; 静态吸附实验; 盐湖卤水

中图分类号: O615.11 **文献标志码:** A

1 引言

铀是自然界中存在的并可以大量提取的最重元素。在积极发展核电的今天, 核反应堆对铀的需求稳步增长。盐湖卤水中富含铀资源, 因此有必要研究盐湖卤水中铀富集浓缩的可行性方案。

作为核素分离的经典方法, 液-液萃取技术和固相萃取技术(主要包括离子交换技术、萃取色层法和吸附法等)已经在核工业中广泛应用^[1]。但液-液萃取有诸多不足, 如容易产生乳化和不完全的相分离现象, 定量分析回收率不高, 操作过程中会产生大量的“二次”有机废液。而固相萃取不会产生大量的有机废液且易实现自动化控制。因此固相萃取技术在核燃料循环化学中起着重要的作用。

据文献^[2]报道, 脞胺基基团对铀酰离子有很好的络合作用, 含有脞胺基的固相萃取剂可能实现高矿化度湖水中铀的富集。本工作以此为出发点, 合成了含有脞胺基基团的固相萃取剂, 研究了铀在该吸附剂上的吸附行为, 从而为湖水中铀的分离提取提供了重要参考。

2 实验

2.1 主要试剂与仪器

二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 利安隆博华

(天津)医药化学有限公司; 盐酸羟胺, 分析纯, 四川西陇化工有限公司; 聚丙烯腈短纤维和聚丙烯(无纺布), 江苏海德新材料有限公司; pH 计, 意大利 Hanna Instruments Ltd; 振荡器, 甘肃中仪科学仪器设备有限公司; 722N 型可见分光光度计, 上海精科实业有限公司; 微量铀分析仪, 杭州大吉光电仪器有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet Instrument Corporation。

2.2 实验方法

(1) 电子束辐照制备聚丙烯为基体的丙烯腈接枝聚丙烯

将购买的聚丙烯样品称重后放入聚乙烯薄膜袋中, 不封口, 样品在空气气氛中辐照, 辐照剂量为 100 kGy。称取一定量的辐照后的样品, 加入到丙烯腈单体中, 68 °C 条件下回流 12 h。丙烯腈单体接枝反应后的产物依据文献报道的实验条件^[4]将其放入用碳酸钠调节好 pH 的盐酸羟胺溶液中, 再加入适量的 DMF, 待体系温度升到 70 °C 的时候脞胺化反应 24 h。用去离子水, 乙醇清洗后, 40 °C 烘干, 备用。这种方法简称“三步法”。用市售的聚丙烯腈纤维直接与盐酸羟胺进行脞胺化反应制备一定量的脞胺化聚丙烯腈纤维, 这种方法简称为“一步法”。

收稿日期: 2012-02-17; 修改日期: 2012-03-09

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(Y012100YFO)

作者简介: 赵梁(1986-), 男, 江苏镇江人, 硕士研究生, 从事核化学与放射化学研究; E-mail: liangzhao@impcas.ac.cn

通信作者: 秦芝, E-mail: qinzi@impcas.ac.cn

(2) 吸附试验

在室温下, 准确称取一定量吸附材料于 10 mL 离心管中, 加入 5 mL 一定浓度的铀溶液, 放入振荡器中振荡一定时间, 高速离心, 取上层清液测量吸附后液相中铀的浓度。采用这种静态实验的方法研究了 pH 值、固液比和振荡时间等因素对脲胺化纤维吸附铀的影响。数据分析的方法如文献[3]。

2.3 数据处理方法——吸附动力学模拟^[4]

化学反应速率和物质浓度的二次方成正比者称为二级反应。化学动力学上用反应物的浓度变化表示二级反应速率的微分方程是

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2. \quad (1)$$

对于吸附反应, 当用作为反应物之一的铀酰离子的量来表示吸附反应的速率时, 可用

$$-\frac{d(Q_e - Q_t)}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (2)$$

表示, 即

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2. \quad (3)$$

式(3)表示吸附准二级动力学方程; Q_e 表示吸附平衡时吸附剂上的吸附质的含量, 单位为 mg/g; Q_t 表示达到吸附平衡之前任意时刻吸附剂上的吸附质的含量, 单位为 mg/g; k_2 表示速率常数, 单位为 $(\text{mg/g})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。把式(3)积分整理后, 得到

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e}. \quad (4)$$

根据式(4)用准二级动力学模型对实验数据拟合。

3 结果与讨论

3.1 合成纤维的红外表征

图 1 为电子束辐照改性聚丙烯无纺布脲胺化处理后的红外光谱图。931 和 1 650 cm^{-1} 分别是脲胺基上氮氧单键和碳氮双键对应的伸缩振动峰。电子束辐照合成“三步法”反应使无纺布表面接枝了脲胺基基团。图 2 给出了“一步法”脲胺化反应前后的红外光谱。2 240 cm^{-1} 处为脲基碳氮三键的伸缩振动峰, 930 和 1 650 cm^{-1} 分别为脲胺基上氮氧单键和碳氮双键对应的伸缩振动峰。

3.2 脲胺化聚丙烯腈纤维对铀的吸附性能的研究

目前经过辐照合成的纤维表面官能团分布均匀

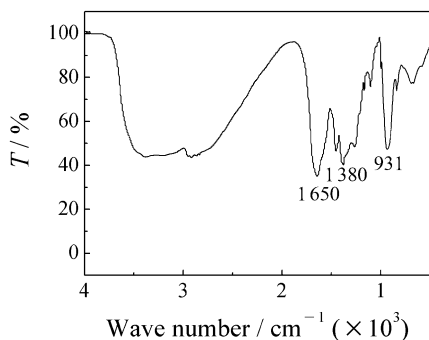


图 1 电子束辐照改性聚丙烯无纺布脲胺化处理后的红外光谱图

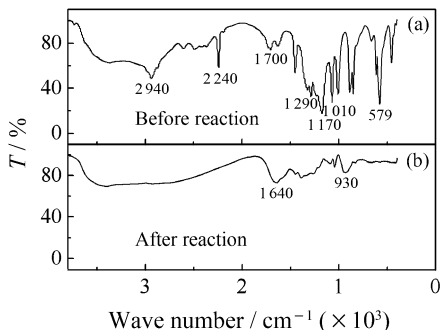


图 2 反应前后聚丙烯腈纤维的红外光谱

性有待改善, 精确研究其化学性质尚有难度, 但是进一步改进辐照制备技术工艺以提高脲胺化基团含量及其均匀性的空间很大。为精确研究脲胺化纤维的吸附行为, 测试利用市售的聚丙烯腈纤维经“一步法”脲胺化反应制备的两种吸附材料对铀的吸附性能讨论脲胺基基团与铀酰离子的络合作用。

利用移液管量取 5 mL 的 25 mg/L 的纯铀溶液若干份, 分别把 pH 调至 3 到 10, 考察不同酸度对吸附行为的影响。由图 3 所示, 当 pH 大于 4 时, 随

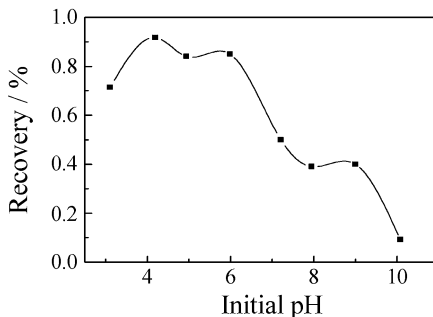


图 3 吸附效率随着铀溶液初始 pH 的变化

着 pH 的增加, 脲胺化纤维对铀酰根离子的吸附效率逐渐降低。pH 为 4 是脲胺化纤维吸附铀的最适酸度。当 pH 为 3, 4 和 5 时, 铀主要以 UO_2^{2+} 的形

式存在于纯铀溶液中; 当 pH 为 6 时, 主要以 $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$ 的形式存在于纯铀溶液里^[5]。这说明 pH 值通过影响铀在溶液中的存在形式来影响脲胺化纤维对铀的吸附。分别称取不同质量的脲胺化聚丙烯腈纤维, 在 pH 为 4 时, 与 5 mL 初始铀浓度为 25 mg/L 的纯铀溶液进行吸附实验。结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 随着吸附剂量的增加, 吸附率先增加, 然后再不发生变化。当加入脲胺化纤维质量为 0.09 g 时就可以达到近 100% 的吸附效率, 选 0.09 g 脲胺化聚丙烯腈纤维为条件实验的最佳吸附剂用量。

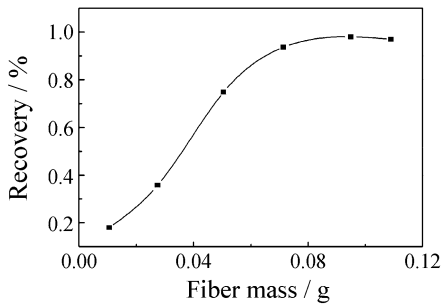


图 4 吸附剂用量对吸附效率的影响

在最佳吸附剂用量和最适酸度的条件下, 考察脲胺化纤维吸附铀的动力学行为。图 5 表示随着时间的增加, 脲胺化纤维对铀酰离子的吸附效率逐渐

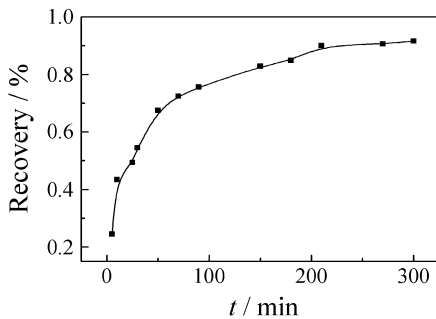


图 5 吸附效率随着时间的变化图

增加, 在 250~300 min 之间吸附达到了平衡。用准二级动力学模型对实验数据进行拟合, 结果如图 6 所示。 t 表示时间 (min), Q_t 表示达到吸附平衡前脲胺化纤维上铀酰的含量 (mg/g)。从图 6 中可以看出, 脲胺化纤维对铀的吸附动力学可以用拟二级动力学模型来模拟, 这与文献^[6]报道的一致。当吸附反应的控速步骤由络合反应控制时, 根据 Ho 等^[7]报道的公式:

$$k_2 t = \frac{1}{Q_e - [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{初始}}} \times \ln \left\{ \frac{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{初始}}}{Q_e} \frac{Q_e - Q_t}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{初始}} - Q_t} \right\},$$

做 $k_2 t \sim t$ 的线性关系图 (见图 7), 由 R^2 可知该吸附过程包含化学吸附的过程。

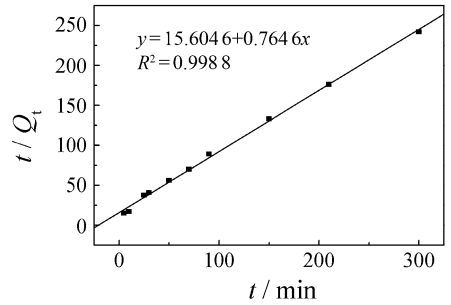


图 6 脲胺化纤维吸附铀的动力学拟合

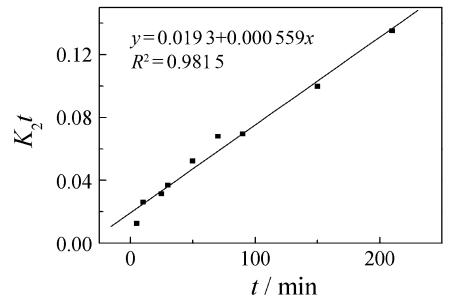


图 7 t 与 $k_2 t$ 线性关系图

3.3 吸附湖水的实验

在铀吸附分离过程中可能的干扰因素^[8]包括: (1)湖水中常量的阴阳离子; (2)有机质。盐水中含有大量的 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等离子, 除此之外, 还含有大量的 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- 和 HCO_3^- 等阴离子, 利用纤维上的官能团对铀的选择性可排除铀吸附过程中这些阴阳离子的干扰。由于较高的盐分和强紫外线, 有机质几乎很少^[8]。

利用一定量脲胺化纤维来吸附盐湖卤水中的铀。称取 0.1 g 分别由两种方法制备的脲胺化纤维和 5 mL 的盐湖卤水于离心管中振荡 24 h 后, 再测量上层清液中的铀的含量。从表 1 可以看出, 电子束辐照合成的脲胺化材料对湖水中的铀有良好的吸附作用。两种不同的材料对湖水有同样的吸附效果, 这证明电子束辐照产生的自由基参与了反应, 聚丙烯无纺布表面接枝了聚丙烯腈纤维。

表 1 脞胺化纤维对湖水的吸附效果

盐湖卤水编号	吸附材料	初始铀浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	吸附后剩余铀的浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	吸附率/ %
1	用一步法合成的纤维	357.5 ± 3.54	68.35 ± 10.15	80.9
2	用一步法合成的纤维	349.12 ± 1.29	170.6 ± 28.29	51.1
3	用三步法合成的纤维	203 ± 4.24	52.5 ± 10.61	74.1

4 结论

制备了脞胺化丙烯腈纤维和脞胺基聚丙烯, 两种材料对盐湖卤水中的铀都有较好的吸附效果, 对吸附后的材料进行解吸, 然后对解吸液进行纯化, 可实现理论上的“从湖水中提取浓缩铀”。因为用“三步法”合成的材料基体为聚丙烯无纺布, 而用“一步法”合成的纤维呈短纤维状, 从实际应用的角度来看, 经电子束辐照过程的“三步法”合成更具有应用开发前景。但如何能使有机官能团在聚丙烯无纺布表面均匀分散是目前亟待解决的问题。

参考文献 (References):

[1] ZHENG Chengfa, MAO Jiajun, QIN Qizong. Nuclear Chemistry and the Application of Nuclear Technology[M]. Beijing:

Atomic Energy Press, 1990: 233—234(in Chinese).

(郑成法, 毛家骏, 秦启宗. 核化学及核技术应用[M]. 北京: 原子能出版社, 1990: 233—234.)

[2] ORHAN H, SENOL K. Talanta, 2010, **82**(5): 1974.

[3] ZHANG Yingjie, FENG Xiaogui, CHEN Jing. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2009, **31**(2): 72 (in Chinese). (章英杰, 冯孝贵, 陈靖. 核化学与放射化学, 2009, **31**(2): 72.)

[4] CHIRO N, GUILLET R, DEYDIER E. Water Research, 2003, **37** (13): 3079.

[5] LANGMUIR D. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1978, **42** (6): 547.

[6] HO Y S, OfOMAJA A E. Journal of Hazardous Materials, 2006, **129**(1/3): 137.

[7] HO Y S, JOHN W D A, FORSTER C F. Water Research, 1995, **29** (5): 1327.

[8] AN Shiwu, WU Zhijian. Journal of Salt Lake Research, 2007, **15**(1): 55(in Chinese).

(安世武, 吴志坚. 盐湖研究, 2007, **15**(1): 55.)

Adsorption Behavior of Amidoximated PAN for Uranium

ZHAO Liang^{1, 2}, YIN Xiao-jie¹, QIN Zhi

(1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Amidoximed fiber and fabric were synthesized with the purpose of adsorbing U in salt lake and the adsorption mechanism was discussed. IR indicated that amidoxime was graft to the fabric which was irradiated by electron beam. Batch experiments were conducted to study the effects of initial pH, amount of adsorbent, shaking time on uranium sorption efficiency. The sorption of uranium on amidoxime was dependent on the pH value of the solution, and the optimal pH was 4.0. Uranyl was taken out from solution in the form of complex with amidoxime. Uranium recovery efficiency from salt lake was more than 50% with amidoximed fiber and fabric which can be used as uranium extraction material.

Key words: amidoxime group; static batch adsorption experiment; salt lake water

Received date: 20 Feb. 2012; Revised date: 9 Mar. 2012

Foundation item: Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences (Y012100YFO)

Corresponding author: QIN Zhi, E-mail: qinzh@impcas.ac.cn