一种偕胺肟基纤维材料对模拟盐湖水中铀的吸附研究

刘西艳¹, 许璐¹, 张晓敏², 马良波¹, 邢哲¹, 徐晓¹, 李荣¹, 张岚¹, 李晴暖¹, 马红娟^{1*}, 吴国忠^{1*}

1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800

2. 龙口出入境检验检疫局, 龙口 265701

*通讯作者, E-mail: mahongjuan@sinap.ac.cn; wuguozhong@sinap.ac.cn

收稿日期: 2017-11-13; 接受日期: 2018-03-06; 网络版发表日期: 2018-05-03

国家自然科学基金(编号: U1732151, 11675247, 11605275, 11305241)和中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDA02030200)资助项目

摘要 本文采用预辐射接枝法在7 L固液接枝反应釜中批量制备了偕胺肟(AO)基的超高分子量聚乙烯(UHMWPE-g-(PAO-co-PAA))纤维吸附材料, 用红外光谱和扫描电子显微镜表征了材料的功能基团和表观形貌, 研究了该材料在模拟盐湖水中对铀酰离子的吸附行为, 并考察了溶液矿化度(TDS)、铀酰离子初始浓度等因素对材料吸附行为的影响. 在TDS、溶液pH 8.1和铀酰初始浓度与西藏达则错盐湖相当的模拟盐湖体系中, AO含量为6.0 mmol g⁻¹的材料在28 d后对铀的吸附量高达8.29 mg g⁻¹. 铀酰离子的吸附量随TDS增加而有所降低, 在TDS相当于海水10倍的pH 8.1模拟盐湖水中, 铀的吸附量仍然达到6.63 mg g⁻¹. 材料对铀酰离子的吸附量随其初始浓度的增加而增大, 在pH 8.1的模拟盐湖水中当铀浓度由187增加到1639 μg L⁻¹, 其吸附量由4.54增加到17.48 mg g⁻¹. 结果表明, UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)纤维材料在盐湖体系铀的提取中具有很好的应用前景.

关键词 盐湖, 铀, 吸附, 偕胺肟, 纤维

1 引言

核能作为一种清洁能源已被列为我国未来能源发展战略的重要方向. 铀是高能量的核燃料, 对其需求量将逐年增加. 然而, 我国可供开采的陆地铀矿少、品位低. 据2007年国际原子能机构(International Atomic Energy Agency, IAEA)与经济合作与发展组织/核能署(the Organization for Economic Cooperation and Development/the Nuclear Energy Agency, OECD/NEA)联合

出版的世界铀的供需报告(红皮书)称, 我国铀矿可开采量为11.5万吨(成本低于130美元/kg), 不能满足需求. 从长远发展看, 除在陆地尽可能勘探更多铀矿外, 开展非常规铀资源的富集研究具有战略意义. 陆地铀储量有限, 为满足对铀资源快速增长的需求, 人们把目标瞄准了海洋和盐湖体系中大量存储的非常规铀资源. 海洋和盐湖水体中存储的铀是最重要的非矿石铀资源之一. 海洋中铀总储量高达45亿吨, 是现已探知的陆地铀矿中铀含量的千余倍. 我国内陆盐湖分布广泛, 其中

引用格式: Liu X, Xu L, Zhang X, Ma L, Xing Z, Xu X, Li R, Zhang L, Li Q, Ma H, Wu G. Uranium extraction from simulated salt lake water by an amidoxime-based UHMWPE fiber. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 518–526, doi: 10.1360/N032017-00193

位于青海、西藏、新疆等地的盐湖中铀含量丰富. 盐湖卤水中铀含量比海水中高数百甚至数千个数量级^[1-4], 总存储潜力约10.31万吨. 若能将这部分铀富集利用, 将为我国核电事业的稳定发展提供重要补充和保障.

海洋和盐湖水体中铀的总储量可观, 但提取这部分铀却面临巨大挑战. 因为这类水体复杂、盐含量高, 而铀的平均浓度较低, 并且存在形式多样. 海水和盐湖水中存在很多相似性, 都存在大量的 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等离子, 在某种意义上, 盐湖水体可以看作是海水经天然蒸发的产物. 海水中铀平均浓度约为 $3.3 \mu\text{g L}^{-1}$, 盐湖水中铀浓度约为海水的几倍甚至上百倍. 海水矿化度约为 35 g L^{-1} , 一般盐湖水体矿化度高于 50 g L^{-1} , 甚至达到海水的近百倍.

吸附法被认为是最具有工业化应用前景的海水提铀方法, 该法同样适于盐湖中铀的提取^[1]. 许影等^[4]研究了水合氧化钛用于模拟盐湖卤水中铀的动态吸附, 用聚乙烯醇、硅胶和硫酸钛合成的水合氧化钛, 单塔动态吸附率在80%以上, 饱和吸附容量可达到 36.7 mg mL^{-1} . 牛玉清等^[5]开发了苯胺功能高分子吸铀材料, 并进行了实验室静态和现场试验验证, 该材料在矿化度为 40.6 g L^{-1} 、铀浓度约为 $300 \mu\text{g L}^{-1}$ 的碳酸盐型盐湖——西藏达则措盐湖中放置3个月后的吸附容量为 2.53 mg U g^{-1} . 殷小杰等^[6]采用一种多孔材料吸附盐湖卤水中的铀, 结果显示吸附4 d后对铀的吸附容量可达 3 mg g^{-1} 以上. Milja等^[7]使用印迹高分子纳米微球吸附Sambhar盐湖水和地下水. 在铀浓度为 $1400 \mu\text{g L}^{-1}$ 的模拟盐湖水中对铀的吸附率可达70.3%. Zhuang等^[8]合成了纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 在铀浓度为 $390 \mu\text{g L}^{-1}$ 的模拟盐湖水中对铀的平衡吸附容量达到 0.81 mg g^{-1} . Bai等^[9]用啤酒酵母对青海不同地域的盐水中的铀进行吸附, 发现一种偕胺肟化的酵母在12 h后对铀的吸附效率可达到100%. 以上研究多集中在对无机材料或者粉体、颗粒状材料进行改性. 这类材料由于具有较高的比表面积, 通常能体现较高的吸附容量. 然而在实际应用中也存在明显的缺陷: 材料易流失、工程操作上需要加以固定、需提供额外动力使盐湖水体与材料充分接触. 近年来, 由于高分子主链优良的机械性能、形貌可塑性能和化学稳定性, 高分子改性吸附材料受到人们的关注. 特别是纤维状吸附材料, 可以在开阔的环境中很好地分散, 易于工程化布置和打捞. 赵梁等^[10]采

用电子束辐照制备纤维状吸附材料, 结果显示偕胺肟化纤维和偕胺肟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. 中国科学院上海应用物理研究所致力于通过纤维辐射接枝改性和静电纺丝等技术制备具有铀吸附选择性的氨基、偕胺肟基及偕胺肟基/羧基协同的高分子材料吸附研究, 先后改性了聚乙烯(PE)无纺布、聚偏氟乙烯(PVDF)粉体、超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维等基材^[11-15]. 偕胺肟化的UHMWPE纤维在真实海水中对铀的最大吸附容量可达到 2.07 mg g^{-1} ^[16]. 该材料具有很好的力学强度, 在海水中浸泡12个月后力学强度仍能保持在50 cN以上^[13,15].

本文主要介绍了一种通过辐射接枝改性技术制备的偕胺肟基超高分子量聚乙烯纤维(UHMWPE-g-(PAN-co-PAA))对模拟盐湖水中铀的吸附性能, 考察了吸附时间、铀初始浓度及矿化度等因素对铀吸附行为的影响.

2 实验部分

2.1 试剂

铀标准溶液浓度为1000 ppm, 购自SPEX CertiPrep Company (美国); 粗海盐购自山东海盐晒盐厂(中国); 丙烯酸(AA)、丙烯腈(AN)、无水碳酸钠和硝酸均为化学纯, 购自国药集团化学试剂有限公司(中国). 上述试剂使用前未做进一步处理.

2.2 实验仪器和表征方法

卧式恒温振荡器(IS-RDH2), 上海沪粤明科学仪器有限公司(中国); 电子天平(ML-204), 梅特勒-托利多集团(瑞士); pH计(pB-10), 赛多利斯科学仪器有限公司(德国); 傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Nicolet Avatar 370, FTIR, 美国), 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为32次, 扫描范围为 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$; 扫描电子显微镜(JSM-6700F, 日本), 工作电压为10 kV, 样品观察前喷金处理10 s以增强其导电性; 电感耦合等离子体质谱仪(Optima 8000, Perkin Elmer, 美国). 矿化度根据重量法获得(GB 11901-89).

2.2.1 材料合成

UHMWPE纤维约250 g装在自封袋中放进钴源辐照, 吸收剂量为80 kGy. 辐照完成后取出, 放入7 L反应

釜中, 抽真空后通氮气15 min. 配制60 wt%混合单体的 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶液, AA与AN的质量比为4:1, 将配制好的溶液通氮气脱氧, 然后加入反应釜中, 反应釜中固液比1:25, 在50℃下反应5 h. 将反应后的纤维用DMF清洗3次, 每次DMF的用量是纤维质量的50~100倍, 每次清洗不低于5 min, 洗去均聚物, 然后再用去离子水清洗3次, 洗去残留的DMF, 60℃烘干. 材料接枝率(D_g)按式(1)计算, 得到的材料共接枝平均接枝率为108.0% ($\pm 2.7\%$). 胺肟化反应在二甲基亚砜(DMSO)和 H_2O 的混合溶液中进行, DMSO和 H_2O 的体积比为1:1, 盐酸羟胺与氰基的摩尔比为2:1. 配好的溶液用 Na_2CO_3 调节pH为中性. 共接枝纤维放入溶液中升温至70℃反应3 h. 反应完成后取出用去离子水清洗数次, 60℃烘干得到吸附纤维. 按式(2)计算偕胺肟基的官能团密度(AO density)约为5.6 mmol g^{-1} .

$$D_g(\%) = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100, \quad (1)$$

$$AO \text{ density (mmol } g^{-1}) = \frac{1000 \times (W_i - W_0)}{33W_i}, \quad (2)$$

其中 M_1 和 M_0 分别是纤维在接枝前和接枝后的质量, W_i 和 W_0 分别是共接枝纤维在胺肟化前后的质量.

2.2.2 批量吸附

称取一定量粗盐溶解于5 L去离子水, 加入铀标准溶液(1000 ppm)1.65 mL, 并用碳酸钠调节溶液pH为8.1~8.3, 得到矿化度(TDS)约为41 $g L^{-1}$ 、铀初始浓度约为330 $\mu g L^{-1}$ 的模拟盐湖水溶液. 溶液置于卧式恒温振荡器, 加入约0.1 g纤维吸附材料, 在100 $r min^{-1}$ 转速、25℃下振荡吸附, 每间隔一段时间取样, 借助电感耦合等离子体质谱仪分析溶液中的铀浓度, 绘制吸附动力学曲线. 根据吸附前后溶液中铀浓度及溶液体积计算吸附容量.

$$Q = (C_0 - C_t)V/m, \quad (3)$$

其中, Q ($mg g^{-1}$)为铀的吸附容量, C_0 ($mg L^{-1}$)和 C_t ($mg L^{-1}$)分别为吸附前后溶液中铀的浓度, V (L)为吸附溶液体积, m (g)为吸附材料质量.

不同TDS含量的溶液中铀酰离子的吸附通过加入粗盐的质量调整体系TDS, 不同初始浓度的铀的吸附通过调整加入标准的铀酰离子浓度调整体系铀初始浓度.

3 结果与讨论

实验所用UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)材料采用预辐照接枝改性法制得, 制备过程如图1所示. 以UHMWPE纤维为基材, 通过 γ 射线预辐照、接枝AN/AA、盐酸羟胺胺肟化改性得到, 偕胺肟基团(AO)含量由接枝改性前后材料重量变化计算而得^[15,16].

UHMWPE纤维原丝、共接枝AN和AA纤维(UHMWPE-g-(PAN-co-PAA))、胺肟化改性纤维(UHMWPE-g-(PAO-co-PAA))以及吸附铀酰离子之后的纤维的红外光谱如图2所示. 从图中可以看出, UHMWPE原丝在2914、2847、1470和730 cm^{-1} 处出现多个吸收峰, 它们分别归属于亚甲基的不对称伸缩振动、对称伸缩振动、弯曲振动和摇摆振动, 并且接枝和胺肟化后这些吸收峰并没有发生变化, 说明辐照改性并没有影响主链结构; UHMWPE-g-(PAN-co-PAA)接枝纤维在2242和1720 cm^{-1} 处分别出现了 $C \equiv N$ 和 $C=O$ 的特征峰, 由此可见, AN和AA成功接枝到纤维上; 经胺肟化改性后纤维的红外光谱上 $C \equiv N$ 吸收峰消失, 在1617 cm^{-1} 处出现 $C=N$ 的伸缩振动峰, 915 cm^{-1} 处出现 $N-O$ 峰, 3000~3600 cm^{-1} 处出现的峰是AO基团中 $N-H$ 和 $O-H$ 的吸收峰, 说明 $C \equiv N$ 胺肟化成功, 制得了AO基和羧基双官能团的吸附材料. 在吸附铀酰离子之后, 除了1647 cm^{-1} 的 $C=N$ 吸收峰之外, 在高波数分裂

图1 预辐照接枝AN/AA及偕胺肟化反应制备UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)纤维吸附材料的过程

Figure 1 Preparation of AO-UHMWPE adsorbents by pre-irradiation-induced graft copolymerization of AA/AN and subsequent amidoximation.

图2 接枝和胺脲化前后UHMWPE纤维的红外光谱(网络版彩图)

Figure 2 FTIR spectra of pristine UHMWPE fibers, UHMWPE-g-(PAN-co-PAA) fibers, and UHMWPE-g-(PAO-co-PAA) fibers (color online).

出 1690 cm^{-1} 的吸收峰, 这可以归属为铈酰离子配位到脲基之后增强了 $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ 的吸收, 也可能是由于 $\text{C}=\text{N}$

受到铈酰电荷的作用吸收峰发生分裂。 915 cm^{-1} 左右的 $\text{N}-\text{O}$ 吸收峰发生了微弱的位移, 是铈酰参与 O 配位的结果^[17,18]。在 1272 cm^{-1} 出现新的吸收峰, 是铈酰吸附在 AO 基团上 $-\text{O}-\text{U}$ 的特征峰^[19]。

UHMWPE纤维原丝、共接枝 AN 和 AA 纤维(UHMWPE-g-(PAN-co-PAA))、胺脲化改性纤维(UHMWPE-g-(PAO-co-PAA))以及吸附铈酰离子之后的纤维的X射线光电子能谱(XPS)图谱和各元素的含量如表1和图3所示。从能谱图中可见, 284.8 、 399.9 、 531.5 eV 分别是 $\text{C } 1\text{s}$ 、 $\text{N } 1\text{s}$ 和 $\text{O } 1\text{s}$ 特征峰, 并且氨脲化之后 N 的含量从 8.78% 增加到 12.34% , 充分说明材料制备成功。在纤维吸附了铈酰离子之后在 378 eV 处出现了 $\text{U } 4\text{f}$ 的特征峰, U 在纤维上的含量约 2.96% 。

UHMWPE-g-(PAN-co-PAA)纤维的 $\text{C } 1\text{s}$ 峰可以分解成 284.8 eV 的 $\text{C}-\text{C}$ 键、 286.8 eV 的 $\text{C}=\text{N}$ 键和 288.8 eV 的 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 键特征峰(图4(a))。UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)纤维的 $\text{C } 1\text{s}$ 峰分解成 284.8 eV 的 $\text{C}-\text{C}$ 键、 286.8 eV 的 $\text{C}=\text{N}$ 键, 288.8 eV 的 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 键特征峰, 并在 285.6 eV 处出现 $\text{C}-\text{O}/\text{N}$ 的特征峰(图4(b)), 说明氨脲化

表1 UHMWPE基材和制备的UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)纤维的XPS数据及主要元素的百分比

Table 1 Atomic percentage (%) from UHMWPE and UHMWPE-g-(PAO-co-PAA) fibers by XPS data

样品	C (%)	O (%)	N (%)	Na (%)	U (%)
UHMWPE	95.95	4.05	—	—	—
UHMWPE-g-(PAN-co-PAA)	71.19	20.03	8.78	—	—
UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)	65.66	17.64	12.34	4.36	—
UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)-U	32.32	44.8	—	—	2.96

图3 接枝、胺脲化以及吸附铈酰离子前(a)、后(b)UHMWPE纤维XPS图谱

Figure 3 XPS spectra of pristine UHMWPE fibers, UHMWPE-g-(PAN-co-PAA) fibers, UHMWPE-g-(PAO-co-PAA) fibers (a) and UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)-U fibers (b).

图 4 接枝(a)以及胺肟化(b)的UHMWPE纤维XPS图谱C 1s分峰结果(网络版彩图)

Figure 4 XPS C 1s core-level spectra of UHMWPE-g-(PAN-co-PAA) fibers (a) and UHMWPE-g-(PAO-co-PAA) fibers (b) (color online).

图 5 UHMWPE原纤维(a)、UHMWPE-g-(PAN-co-PAA)接枝纤维(b)及UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)胺肟化纤维(c, d)的扫描电子显微镜照片

Figure 5 SEM images of pristine UHMWPE fibers (a), UHMWPE-g-(PAN-co-PAA) fibers (b) and UHMWPE-g-(PAO-co-PAA) fibers (c, d).

之后偕胺肟基团以共价键的方式结合在纤维上。通过FTIR和XPS的数据充分说明使用预辐照的方法成功将AO基接枝到纤维上。

如图5所示, 通过扫描电子显微镜观察了UHMWPE原纤(a)、UHMWPE-g-(PAN-co-PAA)接枝纤维(b)及UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)胺肟化纤维(c, d)的表面形貌。UHMWPE原丝的电子显微镜图(图5(a))

显示纤维表面光滑, 轴向上可以看到一些清晰的凹槽, 这主要由凝胶-拉伸纺丝过程产生; 接枝纤维(图5(b))表面变得略微粗糙, 同时纤维直径增大, 轴向上粗细较均匀; 经胺肟化改性后(图5(c, d)), 纤维表面出现竹节状突起, 因胺肟化过程中接枝链段的溶胀程度不同引起。

通过溶解粗盐并外加铀标准溶液的方法配制了溶

图6 不同偈胺基含量的UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)纤维对铀酰离子的吸附动力学曲线(pH 8.1, $C_0=327 \mu\text{g L}^{-1}$, TDS=41 g L⁻¹, $m=0.1 \text{ g}$, $V=5 \text{ L}$, $T=25^\circ\text{C}$) (网络版彩图)

Figure 6 Adsorption kinetic curve of uranium from UHMWPE-g-(PAO-co-PAA) fibers with different AO density (pH 8.1, $C_0=327 \mu\text{g L}^{-1}$, TDS=41 g L⁻¹, $m=0.1 \text{ g}$, $V=5 \text{ L}$, $T=25^\circ\text{C}$) (color online)

液TDS为41 g L⁻¹、铀初始浓度约330 $\mu\text{g L}^{-1}$ 的模拟盐湖湖水溶液,并用碳酸钠调节溶液pH为8.1左右,在25℃下考察了3种不同偈胺基含量(AO基团含量分别为5.5、6.0和7.2 mmol g⁻¹)的纤维材料对铀酰离子的吸附容量随时间的变化,得到吸附动力学曲线,如图6所示。

由图6可见,在25℃下,5 L铀初始浓度约330 $\mu\text{g L}^{-1}$, pH 8.1, TDS为41 g L⁻¹的模拟盐湖湖水溶液中,加入0.1 g UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)纤维,纤维对铀酰离子的吸附容量随接触时间的延长而增大,24 h后三种纤维的铀吸附容量分别为0.74、1.68和1.15 mg g⁻¹,吸附28 d时吸附容量分别增加到5.83、8.29和7.68

mg g⁻¹。从吸附动力学曲线的趋势看,铀酰离子吸附速率随时间延长逐渐降低,这主要是由于官能团逐渐被已吸附铀酰离子占据,活性吸附点减少,单位时间内被吸附的离子的量减少。同时我们发现,其他条件相同的情况下,铀酰离子吸附容量与AO基团含量并非呈正比例关系。这是由于AO基团呈凝胶态。前期研究结果表明,纤维AO转化率升高的同时,纤维表面凝胶层的厚度随之不断增大。当凝胶层厚度超过1.4 μm 则会对AO化的纤维的吸附性能造成严重阻碍,导致较高接枝率的纤维的吸附能力反而下降^[20]。在本文的研究范围内AO基团含量为6.0 mmol g⁻¹材料的吸附容量最高。后续实验选择AO含量为6.0 mmol g⁻¹的材料作为研究对象。

盐湖水体的矿化度分布范围广,我们通过控制溶解粗盐的量配制了系列TDS含量的铀初始浓度为330 $\mu\text{g L}^{-1}$ 的模拟盐湖湖水,考察了UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)纤维对体系中铀酰的吸附情况。由图7(a)可以看出,材料对不同TDS溶液中铀酰离子的吸附量均随时间增加而增加,继续延长吸附时间增速减缓,主要是由于材料上的活性吸附位点逐渐被已吸附的铀酰离子占据,单位时间内结合的游离铀酰的量减少。在pH 8.1, 5 L铀初始浓度为330 $\mu\text{g L}^{-1}$, TDS为82、123、205和350 g L⁻¹模拟盐湖湖水加入0.1 g UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)纤维, 25℃条件下吸附35 d。纤维对溶液中铀的吸附量分别为11.16、8.50、7.85和6.63 mg g⁻¹ (图7(b)), 因为TDS增加溶液离子强度增大,一方面会影响吸附质铀酰的存在形式,另一方面会影响吸附剂表

图7 UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)纤维对不同TDS含量的水溶液中铀酰离子的吸附动力学曲线(a)及铀的吸附量与TDS间的关系(b) (pH 8.1, $C_0=330 \mu\text{g L}^{-1}$, TDS=82~350 g L⁻¹, $m=0.1 \text{ g}$, $V=5 \text{ L}$, $T=25^\circ\text{C}$) (网络版彩图)

Figure 7 The adsorption kinetic curves of uranyl ions with different initial concentration on UHMWPE-g-(PAO-co-PAA) fibers (a) and the relationship between adsorption capacity and equilibrium concentration (b) (pH=8.1, $C_0=330 \mu\text{g L}^{-1}$, TDS=82~350 g L⁻¹, $m=0.1 \text{ g}$, $V=5 \text{ L}$, $T=25^\circ\text{C}$) (color online).

面的吸附位点, 导致铀酰离子吸附量随TDS增加而有所降低, 但在TDS相当于海水10倍的模拟盐湖水中, 铀的吸附量仍然高达 6.63 mg g^{-1} 。

不同盐湖水体中铀浓度差别很大, 同一盐湖中铀的分布还随湖水深度、季节等变化。Yadav和Sarin^[21]发现Sambhar盐湖在一年不同气候条件下铀含量分布范围宽达 $8 \sim 1400 \mu\text{g L}^{-1}$ 。不同位置取样分析我国扎布耶盐湖地区水体中铀浓度差别也很大($0.86 \sim 1351.02 \mu\text{g L}^{-1}$)^[22]。而金属离子初始浓度又是影响吸附行为的重要因素之一, 因此, 我们研究了材料吸附容量随铀酰离子初始浓度的变化关系。在矿化度均为 41 g L^{-1} 、不同铀初始浓度的溶液中, 各个时间段下纤维对铀的吸附量如图8(a, b)所示。在pH 8.1, 5 L TDS为 41 g L^{-1} , 不同铀初始浓度($187 \sim 1639 \mu\text{g L}^{-1}$)的模拟盐湖水加入 0.1 g UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)纤维,

图8 UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)纤维在不同时间内对不同初始浓度的铀的吸附量(a)及铀吸附量与平衡浓度间的关系(b) (pH 8.1, $C_0=187 \sim 1639 \mu\text{g L}^{-1}$, TDS= 41 g L^{-1} , $m=0.1 \text{ g}$, $V=5 \text{ L}$, $T=25^\circ\text{C}$) (网络版彩图)

Figure 8 The adsorption kinetic curves of uranyl ions with different initial concentration on UHMWPE-g-(PAO-co-PAA) fibers (a) and the relationship between adsorption capacity and equilibrium concentration (b) (pH 8.1, $C_0=187 \sim 1639 \mu\text{g L}^{-1}$, TDS= 41 g L^{-1} , $m=0.1 \text{ g}$, $V=5 \text{ L}$, $T=25^\circ\text{C}$) (color online).

25°C 条件下吸附28 d。铀浓度不超过 $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ 、较短的吸附时间内(1 d), 材料对铀的吸附容量相差不大; 吸附时间越长, 铀酰初始浓度对其吸附容量影响越大, 当铀浓度由187增加到 $1639 \mu\text{g L}^{-1}$, 其吸附量由4.54增

图9 UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)纤维21 d的吸附量与溶液中铀平衡浓度的关系(a)及Langmuir (b)与Freundlich (c)热力学拟合分析(pH 8.1, TDS= 41 g L^{-1} , $m=0.1 \text{ g}$, $V=5 \text{ L}$, $T=25^\circ\text{C}$)

Figure 9 The capacity of uranyl ions with equilibrium concentration on UHMWPE-g-(PAO-co-PAA) fibers (a) Langmuir (b) and Freundlich (c) fitting of data (pH 8.1, TDS= 41 g L^{-1} , $m=0.1 \text{ g}$, $V=5 \text{ L}$, $T=25^\circ\text{C}$).

加到 17.48 mg g^{-1} . 吸附 28 d 时铀的吸附量几乎随平衡浓度的增大而线性增加(图 8(b)). 金属离子浓度越高, 单位时间内扩散到纤维表面的量越多, 从而吸附量越高, 可以推测, 纤维对铀的吸附速度主要受铀酰离子的扩散影响.

为了得到纤维的饱和吸附容量, 提高 U 的初始浓度到 10 mg L^{-1} , 在同等条件下获得 21 d 后纤维对 U 的吸附容量与溶液平衡浓度的关系(图 9(a)). 在保证 U 未产生沉淀的条件下实验得到该材料对 U 的最大吸附容量达到 65.58 mg g^{-1} . 用两种吸附热力学模型对实验数据进行拟合^[1]. 结果发现, 在高矿化度和高初始 U 浓度条件下, Langmuir 等温吸附模型的拟合相关系数只有 0.9373 (图 9(b)), Freundlich 等温吸附模型的拟合相关系数能达到 0.9915. 这说明材料对铀酰离子的吸附热力学过程更符合 Freundlich 模型(图 9(c)). 用 Langmuir 模型拟合得到理论最大吸附容量为 100.13 mg g^{-1} , 这比实验得到饱和吸附容量 65.58 mg g^{-1} 要高. 实验数据与理论数据的差异主要有两个原因. (1) 在高盐度体系中, 过高的 U 浓度会产生沉淀, 实验上不能获得更高浓度下 U 的准确吸附容量. (2) 热力学模型一般用于简单体系的吸附, 对于有大量共存离子存在的模拟盐湖水体

体系, 模型与实验数据存在较大的差异.

4 结论

本文在模拟盐湖水体中研究了偕胺肟基和羧基双功能团的超高分子量聚乙烯纤维 UHMWPE-g-(PAO-co-PAA) 材料对铀酰离子的吸附行为, 考察了溶液矿化度(TDS)、铀酰初始浓度等因素对吸附行为的影响. 在 TDS、溶液 pH 和铀酰初始浓度参数与西藏达则错盐湖相当的模拟盐湖体系中, AO 含量为 6.0 mmol g^{-1} 的材料 28 d 后对铀的吸附量高达 8.29 mg g^{-1} . 铀酰离子吸附量随 TDS 增加而有所相抵, 但在 TDS 相当于海水 10 倍的模拟盐湖水中, 铀的吸附量仍然高达 6.63 mg g^{-1} . 材料对铀酰离子的吸附量随其初始浓度的增加而增大, 当铀浓度由 187 增加到 $1639 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, 其吸附量由 4.54 增加到 17.48 mg g^{-1} . 结果表明, UHMWPE-g-(PAO-co-PAA) 材料相对于各类无机、生物吸附材料, 具有更好的吸附效率、吸附容量和机械性能, 可适用于开放体系, 特别是海水、盐湖水体环境中. 该材料对盐湖体系中铀的提取具有很好的应用前景, 后续我们将展开现场吸附试验.

致谢 感谢核工业北京化工冶金研究院陈树森博士提供达则错盐湖水中铀和钼的浓度测试数据.

参考文献

- 1 An S, Wu Z. *J Salt Lake Res*, 2007, 15: 55–62 (in Chinese) [安世武, 吴志坚. 盐湖研究, 2007, 15: 55–62]
- 2 Hao W, Wang Z, Han J. *Uranium Geol*, 2014, 30: 236–241 (in Chinese) [郝伟林, 王志明, 韩军. 铀矿地质, 2014, 30: 236–241]
- 3 Huang D, Wang S, Mao J, Xu W, Chen Y, Liu Z. *Uranium Geol*, 2015, 31: 389–394 (in Chinese) [黄大友, 王四利, 毛建勋, 徐伟, 陈玉梁, 刘志刚. 铀矿地质, 2015, 31: 389–394]
- 4 Xu Y, Cheng H, Deng J, Wang L. *Hydrom China*, 2016, 35: 303–306 (in Chinese) [许影, 成弘, 邓锦勋, 王立民. 湿法冶金, 2016, 35: 303–306]
- 5 Niu Y, Chen S. *China Nucl Ind*, 2016, 11: 21–23 (in Chinese) [牛玉清, 陈树森. 中国核工业, 2016, 11: 21–23]
- 6 Yin X, Bai J, Qin Z. Separation and extraction of uranium in brine. *Summary of the papers of the 13th National Symposium on Nuclear Chemistry and Radiochemistry*. Dali, 2014. 245 (in Chinese) [殷小杰, 白静, 秦芝. 卤水中铀的分离提取. 第十三届全国核化学与放射化学学术研讨会论文摘要集. 大理, 2014. 245]
- 7 Milja TE, Prathish KP, Prasada Rao T. *J Hazard Mater*, 2011, 188: 384–390
- 8 Zhuang Z, Ou X, Li J, Zhou Y, Zhang Z, Dong S, Lin Z. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 801–809
- 9 Bai J, Yin X, Zhu Y, Fan F, Wu X, Tian W, Tan C, Zhang X, Wang Y, Cao S, Fan F, Qin Z, Guo J. *Chem Eng J*, 2016, 283: 889–895
- 10 Zhao L, Yin X, Qin Z. *Nucl Phys Rev*, 2012, 29: 395–398 (in Chinese) [赵梁, 殷小杰, 秦芝. 原子核物理评论, 2012, 29: 395–398]
- 11 Liu X, Liu H, Ma H, Cao C, Yu M, Wang Z, Deng B, Wang M, Li J. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 15089–15095
- 12 Liu H, Yu M, Deng B, Li L, Jiang H, Li J. *Radiat Phys Chem*, 2012, 81: 93–96
- 13 Xing Z, Hu JT, Wang MH, Zhang WL, Li SN, Gao QH, Wu GZ. *Sci China Chem*, 2013, 56: 1504–1509
- 14 Xie S, Liu X, Zhang B, Ma H, Ling C, Yu M, Li L, Li J. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 2552–2558

- 15 Hu J, Ma H, Xing Z, Liu X, Xu L, Li R, Lin C, Wang M, Li J, Wu G. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 4118–4124
- 16 Ling C, Liu X, Yang X, Hu J, Li R, Pang L, Ma H, Li J, Wu G, Lu S, Wang D. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 1103–1111
- 17 Dwyer FP, Mellor DP. *Chelating Agents and Metal Chelates*. New York: Academic Press, 1964
- 18 Kavaklı PA, Güven O. *J Appl Polym Sci*, 2007, 93: 1705–1710
- 19 Choi SH, Nho YC. *J Macromol Sci Part A*, 2000, 37: 1053–1068
- 20 Zhao H, Liu X, Yu M, Wang Z, Zhang B, Ma H, Wang M, Li J. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 3101–3106
- 21 Yadav DN, Sarin MM. *Aquat Geochem*, 2009, 15: 529–545
- 22 Wang Y. Study on the water chemical characteristics in zhabuye salt lake. *Dissertation for Master Degree*. Jinan: Jinan University, 2015 (in Chinese) [王玉凤. 西藏扎布耶盐湖湖水化学特征研究. 硕士学位论文. 济南: 济南大学, 2015]

Uranium extraction from simulated salt lake water by an amidoxime-based UHMWPE fiber

Xiyan Liu¹, Lu Xu¹, Xiaomin Zhang², Liangbo Ma¹, Zhe Xing¹, Xiao Xu¹, Rong Li¹, Lan Zhang¹, Qingnuan Li¹, Hongjuan Ma^{1*}, Guozhong Wu^{1*}

¹ Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

² Longkou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Longkou 265701, China

*Corresponding authors (email: mahongjuan@sinap.ac.cn; wuguozhong@sinap.ac.cn)

Abstract: A batch of amidoxime (AO)-based ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE-g-(PAO-co-PAA)) fiber was prepared by a 7 L graft polymerization reaction kettle. The chemical structure and morphology were evaluated by means of Fourier transform infrared spectrometry and scanning electron microscope, respectively. The uranium adsorption behaviors of the UHMWPE-g-(PAO-co-PAA) fiber were studied by batch adsorption in simulated salt lake water. Effect of the total dissolved solids (TDS) and initial concentration of uranium on the adsorption behaviors of the fiber was investigated. It was found that after 28 d adsorption in the simulated DagzeCo salt lake water, UHMWPE-g-(PAO-co-PAA) fiber with an AO density of 6.0 mmol g⁻¹ exhibited a uranium adsorption capacity of 8.29 mg g⁻¹. The adsorption capacity decreased with the increment of TDS. In the simulated salt lake water in which TDS was 10 times as the sea water, the adsorption capacity of uranium was 6.63 mg g⁻¹. The adsorption capacity increased with the increment of initial concentration of uranium in solution. The uranium adsorption capacity was 4.54 mg g⁻¹ in a solution with initial concentration of 187 µg L⁻¹ uranium, while the value increased to 17.48 mg g⁻¹ with 1639 µg L⁻¹ uranium simulated salt lake water solution. This study should shed light on improvement of uranium extraction from salt lake water and further application in uranium recovery from natural resources.

Keywords: salt lake, uranium, adsorption, amidoxime, fiber

doi: [10.1360/N032017-00193](https://doi.org/10.1360/N032017-00193)