

特种树脂对高酸高氯废水中铀的吸附行为与机制

张 栋¹, 肖 锐¹, 魏 鑫¹, 杨吴鑫晨¹, 戴相南¹, 江国平^{1,2}, 朱 培³

(1. 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149;
2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083;
3. 国家海洋环境监测中心, 辽宁 大连 116023)

摘要:针对高酸高氯含铀废水($[H^+]=1.05\text{ mol/L}$, $\rho(Cl^-)=120\text{ g/L}$, 铀以 $UO_2Cl_2^-$ 形态存在), 对比研究了 H6、T1 耐酸耐氯树脂与 201×7 树脂对铀的吸附行为及机制。结果表明: H6 和 T1 对铀的平衡吸附容量(24.9、23.2 mg/g)及吸附速率均显著高于 201×7 树脂; 3 种树脂均遵循准二级动力学模型($R^2=0.999$), 以化学吸附为主; 3 种树脂对铀的吸附过程均更符合 Langmuir 等温吸附模型, 均以单分子层吸附为主, 但 T1 树脂的表面活性位点较均一, 吸附选择性较强($b=0.32\sim0.52\text{ L/mg}$), H6 树脂的最大吸附容量最高(27.9~31.0 mg/g), 且其 Freundlich 拟合也较好($R^2=0.971\sim0.982$, $n=3.4\sim4.0$), 呈多分子层吸附特征; 动态穿透试验结果表明, H6 和 T1 树脂对铀的吸附性能均优于 201×7, 相较而言, H6 树脂在前期吸附速率更快、有效容量利用率更高, 更具工程潜力; 淋洗解吸试验结果表明, 在淋洗率相近前提下, 采用 2 BV/h(接触时间 0.2 h)的操作条件的淋洗效率更高并可获得更高铀浓度合格液。该研究可为极端水质下的树脂筛选与工艺优化提供一定技术参考。

关键词:高酸高氯含铀废水; 特种树脂; 铀; 吸附

中图分类号:TL212; X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2026)04-0591-08

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.04.016

安全处理核燃料循环过程中产生的含铀废水, 防止放射性核素的迁移与扩散, 是保障核工业可持续发展的关键环节之一^[1]。在已有的多种处理技术中, 离子交换法因对铀酰离子具有良好的选择性和较高的回收率而备受关注。该法主要通过树脂活性基团与目标离子之间的交换作用实现铀的深度去除^[2]。已有研究显示, 201×7、UA2100 等型号的树脂在铀回收方面性能优异, 已成为我国核工业体系中的主流吸附树脂, 充分证实了高性能离子交换树脂在该领域的应用潜力^[3-4]。然而, 在面对高酸度、高氯离子浓度等复杂废水环境时, 这些传统离子交换树脂普遍存在吸附性能下降、易饱和及再生困难等问题^[5-6]。因此, 探索适用于高酸高氯等苛刻条件的特种树脂, 并深入探究其吸附机制, 对提升离子交换技术的实际应用效果具有重要意义。

通过系统试验, 研究了核工业北京化工冶金研究院特种 T1 树脂、中核海瑞格科技有限公司特种 H6 树脂对高酸高氯含铀废水的静态和动态吸附特性, 并分析了反应动力学和等温吸附曲线, 探讨了其对铀的吸附行为及机制, 以期离子交换技术在高酸含铀废水提纯处理中的实际应用提供技术参考。

1 试验部分

1.1 试验仪器、原料及试剂

1.1.1 试验原料与试剂

含铀废水: 取自某处理厂生产线和废酸综合利用过程, 将两股萃取废水混合、处理, 样品编号为 U-0, 其主要化学成分见表 1。该废水呈高酸、高氯特征。因 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等其他阴离子质量浓度均低于 0.001 g/L, 相关作用可忽略。

收稿日期: 2026-01-30; 修订日期: 2026-05-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC2907800)。

第一作者简介: 张栋(1999—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为含铀废水处理与天然放废屏障材料。

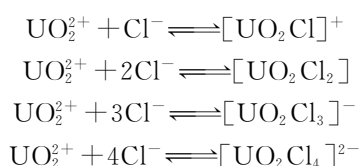
通信作者简介: 朱培(1979—), 男, 本科, 助理研究员, 主要研究方向为环境监测与废水处理技术。

表 1 含铀废水的主要化学成分
Table 1 Main chemical components of uranium-containing wastewater

成分	检测方法 & 依据	$\rho_B / (g \cdot L^{-1})$
H ⁺	Q/BS. J03.05.2	1.05*
U	Q/BS. J03-05.1	1.20
Cl ⁻	HJ 84—2016	120.00
Fe	HJ 776—2015	9.64

*, 单位为 mol/L。

在该试验体系中,铀形态的定量化判断主要取决于极高浓度的 Cl⁻。Cl⁻作为可与 UO₂²⁺ 形成较强配合物的配体,在复杂离子溶液中具有配位优势,这主要归因于其与 UO₂²⁺ 配位所需能量较低^[7-8]。进一步计算可知,铀浓度为 0.005 mol/L,而氯离子浓度约为 3.4 mol/L,即 Cl⁻相对于 U 物质的量比为 670:1,呈现极度过量状态。在此高浓度 Cl⁻ 条件下,Cl⁻与 UO₂²⁺ 之间的配合作用显著增强。已知 Cl⁻对 UO₂²⁺ 的最高配位数为 4,因此该配合过程的化学反应式^[9-11]如下:



由于 Cl⁻极大过量,上述平衡强烈向右移动,因此废水中绝大部分铀均以 UO₂-Cl 配合物形态稳定溶解^[12-13]。

为全面评估市售树脂对含铀废水的吸附性能,试验从核工业北京化工冶金研究院 T1 树脂、中核海瑞格科技有限公司 H6 树脂,以及江苏青水处理工程集团有限公司、安徽皖东化工有限公司、浙江争光实业股份有限公司等主要树脂生产企业分别提供的一种耐酸耐氯树脂中进行了初步筛选,结果显示,T1 树脂与 H6 树脂表现相对优异,因此确定将这 2 种树脂用于后续研究。

T1 树脂为苯乙烯系螯合型离子交换树脂,粒度为 0.25~0.6 mm;H6 树脂为苯乙烯-二乙烯苯骨架氨基磷酸酯功能基树脂,粒度为 0.5~0.7 mm;201×7 树脂为凝胶型苯乙烯-季铵基交换树脂,粒度为 0.3~1.2 mm。

试验用试剂:配制 5%氢氧化钠溶液和 5%盐酸溶液,均为分析纯。

1.1.2 试验仪器

UV-1800 型紫外可见分光光度计(上海普析分析仪器有限公司),自制离子交换柱($L=800\text{ mm}$, $\varphi=10\text{ mm}$,该尺寸选择旨在尽可能延长吸附接触时间),ME2002/02 型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司),BT100L-CE 型小型蠕动泵(保定雷弗流体科技有限公司),YC-R50 型恒温培养摇床(天津市泰斯特仪器有限公司),BSZ-40 自动部份收集器(上海沪西分析仪器厂有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 树脂的预处理

依照《离子交换树脂预处理方法》(GB/T 5476—2013)^[14],对树脂进行预处理:先用 8 倍树脂体积的 1 mol/L NaOH 溶液转型 30 min、之后用 8 倍树脂体积的纯水浸泡 30 min;再用 8 倍树脂体积 1 mol/L HCl 溶液酸化 30 min;最后用 25~30 mL/min 流量的纯水冲洗 30 min,直至洗至中性。

1.2.2 静态吸附试验

首先采用湿法沉降体积法^[15]将预处理后的湿态树脂在溶剂中自然沉降并排出气泡,待其达到具塞刻度比色管指定刻度和紧密堆积状态,转移至试验容器中。之后准确称取 2 g 树脂,置于 250 mL 具塞三角瓶中。量取 100 mL 含铀废水,置于装有树脂的三角烧瓶中,盖好瓶塞,放置于振荡床上,在 25 ℃ 下振荡吸附 12 h。吸附一定时间后取样 5 mL,以分光光度法和容量法测定含铀废水和吸附尾液中铀质量浓度,计算铀吸附容量。

1.2.3 动态吸附试验

取 50 mL 预处理后的树脂,装入规格为 $\phi 10\text{ mm} \times 800\text{ mm}$ 的吸附柱中,树脂层高度约为 600 mm,控制吸附温度为 25 ℃。采用下进液方式,将含铀废水由原液槽经蠕动泵送至树脂柱底部,设定一定流速进行动态吸附试验,定时定容用自动部分收集器收集吸附尾液,测定其铀浓度。当吸附尾液中铀浓度达吸附原液铀浓度的 5% 时,视为溶液穿透树脂床;当吸附尾液中铀浓度与吸附原液铀浓度等于或超过吸附原液铀浓度的 99% 时,视为树脂达吸附饱和状态,立即停止吸附试验。依据铀浓度随吸附时间的变化关系,计算树脂的动态吸附容量^[16],通过改变流速(以床体积每小时计,BV/h)开展系列试验,绘制动态吸附

曲线。在同一试验装置中,将吸附原液替换为淋洗剂,即可按相同操作进行树脂淋洗试验。

1.2.4 树脂淋洗试验

树脂的再生能力直接影响其使用成本与经济性,通常再生容量仅为树脂首次吸附容量的 75%~90%。为此,选用吸附饱和的铀负载树脂进行淋洗解吸试验。取 50 mL 树脂装入吸附柱中,以 60 g/L NaHCO_3 + 20 g/L Na_2CO_3 混合溶液作为淋洗剂^[17]进行动态淋洗,并分段收集流出液。测定各段淋洗液中铀浓度,以淋洗体积为横坐标、铀浓度为纵坐标绘制淋洗曲线,系统分析淋洗剂淋洗效果及树脂再生性能,计算淋洗率,从而为优化工艺提供依据。

2 试验结果与讨论

2.1 吸附动力学研究

2.1.1 吸附时间对吸附的影响

在室温条件下,取 H6、T1、201×7 树脂各 2 g,分别置于 100 mL 过量含铀废水(初始铀质量浓度 1.2 g/L)中,分别吸附 0.5、1、2、4、8 h 后取样,测定吸附尾液中 UO_2^{2+} 质量浓度,计算铀吸附容量 q_e 。公式如下:

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m}$$

式中: ρ_0 —原液中铀质量浓度,mg/L; ρ_e —吸附尾液中铀质量浓度,mg/L; V —吸附尾液体积,L; m —树脂质量,g。

铀吸附容量随时间的变化曲线如图 1 所示。可以看出:H6 和 T1 树脂对铀的吸附容量在前 2 h 内随吸附时间延长呈升高趋势,之后趋于平衡,吸附容量无明显变化;H6 与 T1 树脂对铀的平衡吸附容量分别为 24.9 和 23.2 mg/g;而 201×7 树脂达到吸附

平衡所需时间较长,且其对铀的平衡吸附容量较低,仅为 8.0 mg/g。H6 与 T1 树脂对铀的平衡吸附容量优于 201×7 树脂,吸附动力学也相对较快,说明这 2 种树脂在强酸高氯体系下具备良好的铀吸附性能。但考虑到二者快速吸附的特性,在后续动态吸附试验中需合理控制进水流速以优化传质过程,并使树脂充分吸附铀。

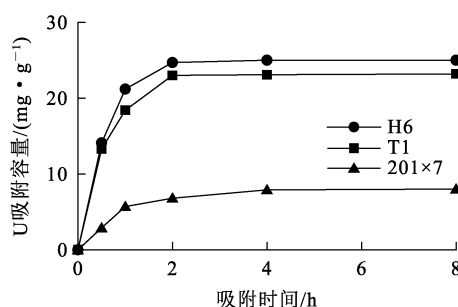


图 1 铀吸附容量随时间的变化曲线

Fig. 1 Variation curve of uranium adsorption capacity with time

2.1.2 动力学拟合研究

离子交换树脂吸附金属离子的反应属于间歇吸附系统,一般遵循准一级、准二级动力学模型^[18-19],表达式如下:

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

式中: q_e —平衡吸附容量,mg/g; q_t —树脂交换容量,mg/g; k_1 —准一级反应速率常数, min^{-1} ; k_2 —准二级反应速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

分别采用准一级、准二级动力学模型对图 1 试验数据进行拟合,拟合曲线如图 2 所示。

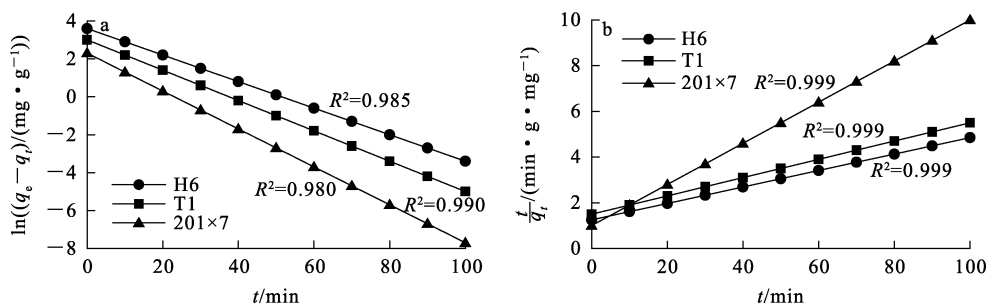


图 2 准一级(a)、准二级(b)拟合曲线

Fig. 2 Pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order (b) fitting curves

由图 2 看出:3 种树脂的准二级动力学相关系数 R^2 均为 0.999, 相较而言, 都分别高于准一级动力学相关系数, 表明 3 种树脂对铀的吸附过程更符合准二级动力学模型, 吸附反应主要受化学吸附控制。201×7 树脂的动力学行为虽与 T1、H6 树脂相似, 但由于高酸高氯环境对其功能基团和凝胶结构有显著抑制作用, 导致铀平衡吸附容量极低、吸附速度也相对较慢, 说明 201×7 树脂不适用于该环境。

2.2 等温吸附研究

2.2.1 吸附等温线

在 25、45 和 65 °C 条件下, H6、T1、201×7 树脂对 UO_2^{2+} 的吸附等温线如图 3 所示。可以看出:3 种树脂对 UO_2^{2+} 的吸附容量均随温度升高而增大, 表明升温有利于吸附进行, 该吸附为吸热反应; 相较而言, H6 树脂对 UO_2^{2+} 的吸附容量受温度影响更大。

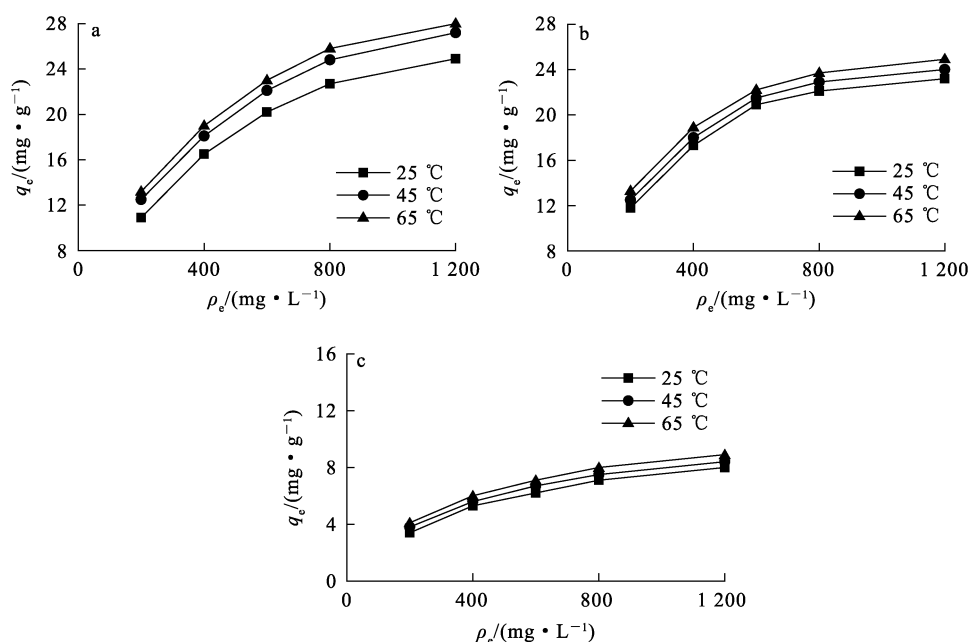


图 3 H6(a)、T1(b)、201×7(c)树脂对 UO_2^{2+} 的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of UO_2^{2+} by H6 (a), T1 (b) and 201×7 (c) resins

2.2.2 等温吸附模拟研究

分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对图 3 试验数据进行拟合^[20]。Langmuir、Freundlich 等温吸附方程式如下:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{bq_m}$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e$$

式中: q_m —最大吸附容量, mg/g; b —Langmuir 吸附平衡常数, L/mg; k_F —Freundlich 等温吸附平衡常数, (mg/g) · (L/mg)^{1/n}; n —吸附反应强度系数。

等温吸附模型拟合参数见表 2。可知:在不同温度下, 3 种树脂的 Langmuir 模型拟合相关系

数($R^2=0.991\sim0.998$)均高于 Freundlich 模型($R^2=0.958\sim0.989$), 说明铀在树脂表面的吸附总体以单分子层吸附为主; T1 树脂的吸附平衡常数 $b(0.32\sim0.52 \text{ L/mg})$ 较高, 说明其对铀具有较强亲和力, 推测其表面活性位点较均一, 吸附选择性较强; H6 树脂的 Langmuir 模型拟合效果虽较好($R^2=0.994\sim0.998$), 但其 Freundlich 拟合相关性较高($R^2=0.971\sim0.982$), 且吸附反应强度系数($n=3.4\sim4.0$)高于 T1 树脂($n=2.4\sim2.8$), 说明其表面存在一定非均一性和多位点吸附特征, 这也与其吸附后颜色更深、存在对 Fe 等共存离子吸附增强的现象相吻合; 随温度升高, 3 种树脂的最大吸附容量均有所增加, 说明升温有利于铀的吸附过程。

表 2 等温吸附线拟合参数
Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherm

树脂类型	温度/℃	Langmuir			Freundlich		
		$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	n	$k_F/(\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
H6	25	27.9	0.044	0.994	3.4	4.3	0.971
	45	29.6	0.062	0.998	3.7	5.0	0.982
	65	31.0	0.081	0.997	4.0	5.7	0.979
T1	25	24.3	0.320	0.992	2.4	1.5	0.958
	45	25.1	0.410	0.996	2.6	1.8	0.967
	65	26.0	0.520	0.998	2.8	2.1	0.972
201×7	25	9.20	0.028	0.991	4.3	0.85	0.977
	45	9.80	0.035	0.994	4.6	0.96	0.984
	65	10.40	0.042	0.996	4.9	1.08	0.989

2.3 动态试验研究

为验证静态吸附中所揭示的机制差异在实际动态吸附过程中的适用性,进一步开展了动态吸附穿透试验,以评估 H6 与 T1 树脂在连续流动条件下的工作容量、传质效率及穿透行为,并与 201×7树脂进行吸附性能对比。以吸附床体积为横坐标、吸附尾液铀浓度为纵坐标绘制穿透曲线,结果如图 4 所示。

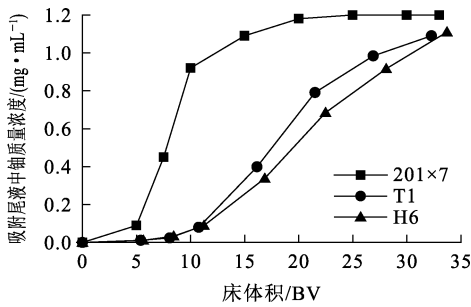


图 4 动态吸附穿透曲线
Fig. 4 Breakthrough curves of dynamic adsorption

由图 4 可知:在模拟实际应用场景的动态吸附过程中,H6 和 T1 树脂的动态吸附性能均显著优于树脂 201×7;其中 H6 树脂在吸附前期即表现出更快的吸附速率,且在整个吸附过程中具有更高的有效容量利用率;T1 树脂的吸附速率和有效容量虽优于 201×7 树脂,但均低于 H6。另外,在试验中发现,吸附后的 T1 和 H6 树脂均由白色/奶白色转变为黄色,且 H6 树脂的黄色更深,表明 2 种树脂均受到 Fe 竞争吸附的影响,且 H6 受影响程度略大。

2.4 解吸试验研究

由前期吸附性能筛选结果可知,H6 树脂对铀的吸附容量显著高于其他树脂,更具工程应用潜力,考虑到该型废水吸附工程应用中需兼顾吸附效率与再生成本,因此解吸试验仅以 H6 树脂为对象,以评估其负载铀后的淋洗再生性能。采用下进料顺流方式对两根 50 mL H6(即 BV=50 mL)饱和吸附树脂柱(孔隙度按 40%计)进行动态淋洗试验,以 60 g/L NaHCO₃+20 g/L Na₂CO₃的混合液为淋洗剂,淋洗流速分别设定为 4 BV/h(200 mL/h)和 2 BV/h(100 mL/h),淋洗曲线如图 5 所示。淋洗过程中,每 10 min 取样一次,记录淋洗液体积,分析淋洗液中铀质量浓度,计算其中铀的累计总量。

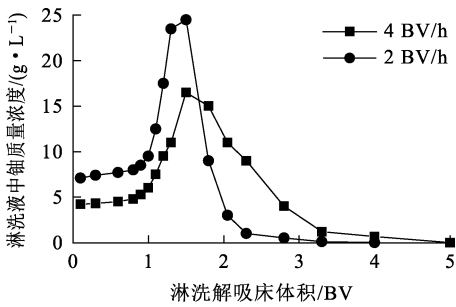


图 5 不同淋洗流速下 H6 树脂的淋洗曲线
Fig. 5 Elution curves of H6 resin under different elution flow rates

采用指数修正高斯模型对淋洗曲线进行拟合分析,拟合结果与参数见表 3。该模型能有效描述洗脱峰的不对称性和拖尾现象,其函数形式为

卷积形式,常近似为^[21]:

$$c(t) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-\mu}{\sigma}\right)^2\right] \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\rho_e$$

式中: A —峰面积, $BV \cdot g/L$,与洗脱总量相关;

μ —拟合洗脱峰位置, BV ,用于表征平均洗脱时间; σ —峰宽, BV ,反映洗脱过程的分散程度; τ —拖尾因子, BV ,用于表征解吸动力学的快慢, τ 越小说明拖尾越轻微,洗脱越彻底。

表 3 树脂解吸试验拟合结果与参数

Table 3 Fitting results and parameters of resin desorption experiments

淋洗流速/ ($BV \cdot h^{-1}$)	接触时间/h	峰值质量浓度 $\rho_{\text{峰值}} /$ ($mg \cdot L^{-1}$)	μ/BV	σ/BV	τ/BV	实际峰位置 μ_0/BV	决定系数 R^2
2	0.2	24.5	1.28	0.20	0.18	1.48	0.992
4	0.1	16.5	1.35	0.27	0.41	1.51	0.988

由表 3 可知:H6 树脂的洗脱过程呈现受扩散影响的传质特征:在较低流速(2 BV/h ,接触时间 0.2 h)条件下,拟合洗脱峰与实际洗脱峰位置均更靠前($\mu=1.28 BV$, $\mu_0=1.48 BV$)、峰形更尖锐($\sigma=0.20 BV$)且拖尾更轻($\tau=0.18 BV$),表明接触时间越长,淋洗剂与树脂作用越充分,可获得更高瞬时铀质量浓度(峰值质量浓度 24.5 mg/L);而在较高流速(4 BV/h ,接触时间 0.1 h)下,洗脱峰更宽($\sigma=0.27 BV$)且拖尾明显($\tau=0.41 BV$),说明较短接触时间不利于提升洗脱动力学效率与合格液品位。

淋洗率 d 计算公式如下:

$$d = \frac{\rho_j V_j}{mq_e} \times 100\%$$

式中: ρ_j —淋洗液中铀质量浓度, mg/L ; V_j —淋洗液体积, L 。

经图像拟合法计算和分析得知:淋洗流速为 2 BV/h 时,淋洗率为 90.2%;淋洗流速为 4 BV/h 时,淋洗率为 91.4%;且 4 BV/h 淋洗曲线后段呈一维线性函数,说明以该速度进行淋洗时,已基本达到 H6 树脂淋洗率上限。对比 2 种淋洗条件试验结果得知:在最终淋洗率相近的前提下(90.2%与 91.4%),选用 2 BV/h 条件组进行淋洗效率更高,淋洗合格液中的铀含量也更高。

3 结论

为安全有效处理核燃料循环过程中产生的含铀废水,根据实际废水配制了高酸高氯含铀模拟废水($[H^+]=1.05 mol/L$, $\rho(Cl^-)=120 g/L$),通过静态和动态吸附试验,对比研究了 T1、H6 耐酸耐氯树脂与常用的 201×7 树脂对铀的吸附行为,并探讨了吸附机制,主要结论如下:

1)静态吸附试验结果表明,T1 和 H6 特种树脂对铀的平衡吸附容量分别达 24.9 和 23.2 mg/g ,而 201×7 树脂对铀的平衡吸附容量仅为 8.0 mg/g 左右,可见,2 种特种树脂对铀的吸附性能明显优于 201×7 树脂。动态穿透试验结果表明,H6 和 T1 树脂对铀的吸附性能均优于 201×7 树脂,相较而言,H6 树脂在前期吸附速率更快、有效容量利用率更高,更具工程潜力。

2)动力学分析结果表明,3 种树脂对铀的吸附过程更适合用准二级动力学模型描述,其拟合相关系数较高($R^2=0.999$)。但 201×7 树脂平衡吸附容量极低、吸附速度慢,进一步说明高酸高氯环境对其功能基团和凝胶结构有显著抑制作用。

3)等温吸附研究结果表明,3 种树脂对铀的吸附过程均更符合 Langmuir 等温吸附模型,均以单分子层吸附为主。但 T1 树脂与 H6 树脂表现不同:T1 具有较高的吸附平衡常数($b=0.32 \sim 0.52 L/mg$),说明其吸附表面活性位点分布较为均匀,选择性较强;而 H6 的 Freundlich 拟合相关系数较高($R^2=0.971 \sim 0.982$),且吸附反应强度系数($n=3.4 \sim 4.0$)高于 T1 树脂($n=2.4 \sim 2.8$),表明其吸附过程也具有有多层特征,表面非均质性较强,吸附机制也更复杂,其颜色变化则暗示可能发生了铁离子的共吸附。

4)在淋洗解吸过程中,随淋洗流速增大,树脂洗脱率下降,且洗脱曲线存在拖尾现象,说明树脂内部扩散阻力限制了铀的完全洗脱;在淋洗率相近的前提下(2 BV/h 为 90.2%,4 BV/h 为 91.4%),采用 2 BV/h (接触时间 0.2 h)的操作条件效果更优,其铀洗脱峰值质量浓度更高,洗脱峰更集中,拖尾更轻,淋洗效率更高。

该研究可为高酸高氯含铀废水处理中的树脂选型与工艺参数优化提供参考。在实际工程中应用时,若更关注树脂对类似于本试验的复杂水质的适应能力,且需确保吸附容量,选择 H6 树脂可能更优;若更关注运行稳定性和铀吸附选择性,则 T1 树脂更具优势。

参考文献:

- [1] 陈海. 含铀废水处理技术研究进展[J]. 石油化工应用, 2024, 43(11): 10-14.
Chen Hai. A study on the research progress in treatment of uranium-bearing wastewater [J]. Journal of Hunan Ecological Science, 2024, 43(11): 10-14.
- [2] 马梦月, 杨仕仪. 含铀废水的危害及其重要处理技术研究进展[J]. 有色设备, 2024, 38(4): 34-43.
Ma Mengyue, Yang Shiyi. Harm of uranium-containing wastewater and research progress of important processing technology [J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(4): 34-43.
- [3] 徐斌, 钟轶玲, 修慧敏, 等. 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 Yiling, Xiu Huimin, et al. Research on recovery of uranium from a leaching solution by ion-exchange resins [J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(19): 65-67.
- [4] 曹笑豪, 曹令华, 张海燕, 等. 含铀钍氯化稀土溶液中离子交换法提铀[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(7): 91-96.
Cao Xiaohao, Cao Linghua, Zhang Haiyan, et al. Uranium extraction from rare earth chloride solution containing uranium and thorium by ion exchange method [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024(7): 91-96.
- [5] 陈瑞澄. 从矿坑水回收铀过程中 201×7 树脂腐植酸(盐)中毒及其机理的探讨[J]. 铀矿冶, 1986, 5(4): 9-15.
Chen Ruicheng. Investigation on the toxicity of 201×7 resin humic acid (salt) and its mechanisms during uranium recovery from mine pit water [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 1986, 5(4): 9-15.
- [6] 任宇, 陈树森, 勾阳飞. SAPP 提铀螯合树脂的耐氯性能测试[J]. 铀矿冶, 2017, 36(2): 99-104.
Ren Yu, Chen Shusen, Gou Yangfei. Test of chlorine resistance behavior of SAPP chelating resin in extraction uranium process [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2017, 36(2): 99-104.
- [7] Gaillard C, Chaumont A, Billard I, et al. Uranyl coordination in ionic liquids: the competition between ionic liquid anions, uranyl counterions, and Cl^- anions investigated by extended X-ray absorption fine structure and UV-visible spectroscopies and molecular dynamics simulations [J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46(12): 4815-4826.
- [8] Endrizzi F, Melchior A, Tolazzi M, et al. Complexation of uranium (VI) with glutarimidodioxime: thermodynamic and computational studies [J]. Dalton Transactions, 2015, 44(31): 13835-13844.
- [9] 吴奇. 离子液体介质中铀酰离子的存在状态及配合特性研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2017.
- [10] 吴奇, 徐超. 铀酰离子在离子液体中的络合行为[C]//中国化学会. 中国化学会第 30 届学术年会摘要-第十一分会: 应用化学 会议论文集. 大连: [出版者不详], 2016: 147.
- [11] Tian Guoxin, Rao Linfeng. Spectrophotometric and calorimetric studies of U(VI) complexation with sulfate at (25 to 70) °C [J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2009, 41(4): 569-574.
- [12] Yang Yanqiu, Teat S J, Zhang Zhicheng, et al. Complexation of U(VI) with benzoic acid at variable temperatures (298–353 K): thermodynamics and crystal structures of U(VI)/benzoate complexes [J]. Dalton Transactions, 2015, 45(1): 384-391.
- [13] 郭雪洁. 抗磨损型咪唑酯骨架基复合材料的合成及其铀吸附性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2020.
- [14] GB/T 5476—2013 离子交换树脂预处理方法[S].
- [15] 袁蕾蕾, 张学鹏, 顾弘, 等. 树脂吸附浸出工厂 VOCs 的研究与应用[J/OL]. 中国油脂, 2025-06-23. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.250250>.
Yuan Leilei, Zhang Xuepeng, Gu Hong, et al. Research and application of VOCs in resin adsorption and extraction plants [J/OL]. China Oil & Fat, 2025-06-23. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.250250>.
- [16] 成刚. 一种大孔树脂吸附-再生循环技术下的高浓度 VOCs 治理[J]. 中国科技信息, 2025(10): 130-132.
Cheng Gang. Treatment of high-concentration VOCs using a macroporous resin adsorption-regeneration cycle technology [J]. China Science and Technology Information, 2025(10): 130-132.
- [17] 白震媛, 张家伟, 杨佩佩, 等. P(AM-co-AA) 复合水凝胶的制备和铀吸附性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(8): 1-8.
Bai Zhenyuan, Zhang Jiawei, Yang Peipei, et al. Preparation and uranium adsorption performance of P(AM-co-AA) composite hydrogel [J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8): 1-8.
- [18] 于凯, 艾峥嵘, 宁志强, 等. 用碱性树脂从硝酸银溶液中吸附铜的反应动力学[J]. 湿法冶金, 2020, 39(5): 395-399.
Yu Kai, Ai Zhengrong, Ning Zhiqiang, et al. Kinetics on adsorption of copper in silver nitrate solution using basic ion-exchange resins [J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(5): 395-399.
- [19] 黄颖, 周康根. 铝负载螯合树脂的筛选及其氟吸附性能研究[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2020, 43(4): 63-68.
Huang Ying, Zhou Kanggen. On selecting Al-loaded chelating resin and study of its fluoride removal capacity [J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2020, 43(4): 63-68.
- [20] 李海斌, 周肖, 张克华, 等. 树脂吸附 Cu(II) 的动力学与热力学实验设计[J]. 实验室科学, 2025, 28(5): 23-30.

- Li Haibin, Zhou Xiao, Zhang Kehua, et al. Adsorption kinetics and thermodynamics experiment design of Cu(II) by resin [J]. Laboratory Science, 2025, 28(5): 23-30.
- [21] 刘玉龙, 胡南, 陈祥标, 等. 强碱性阴离子树脂对铀的循环吸附-淋洗性能及动力学分析[J]. 化工进展, 2023, 42(10): 5574-5583.
- Liu Yulong, Hu Nan, Chen Xiangbiao, et al. Circulating adsorption-desorption properties and kinetic analysis of uranium by strong basic anion resins [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(10): 5574-5583.

Adsorption Behavior and Mechanism of Specialty Resins for Uranium in High-Acidity and High-Chloride Wastewater

ZHANG Dong¹, XIAO Rui¹, WEI Xin¹, YANG Wuxinchen¹, DAI Xiangnan¹, JIANG Guoping^{1,2}, ZHU Pei³

(1. Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC,

Beijing 101149, China;

2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University,

Changsha 410083, China;

3. National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China)

Abstract: For high acid and high chlorine uranium-containing wastewater ($[H^+] = 1.05 \text{ mol/L}$, $\rho(Cl^-) = 120 \text{ g/L}$, uranium existing as $UO_2Cl_4^{2-}$), the adsorption behavior and mechanism of H6, T1 acid- and chlorine- tolerant resin and 201 $\times$ 7 resin on uranium were compared and studied. The results show that the equilibrium adsorption capacity (24.9 and 23.2 mg/g) and adsorption rate of uranium for H6 and T1 resins are significantly higher than those of 201 $\times$ 7 resin. All three resins follow the pseudo-second-order kinetic model ($R^2 = 0.999$), indicating that chemical adsorption dominates the process. The adsorption process of uranium on the three resins is more consistent with the Langmuir isothermal adsorption model, and the adsorption is mainly monolayer adsorption. However, the surface active sites of T1 resin are more uniform, and the adsorption selectivity is stronger ($b = 0.32\text{--}0.52 \text{ L/mg}$). The maximum adsorption capacity of H6 resin is the highest (27.9–31.0 mg/g), and its Freundlich fitting is also good ($R^2 = 0.971\text{--}0.982$, $n = 3.4\text{--}4.0$), showing characteristics of multi-molecular layer adsorption. The results of dynamic breakthrough tests show that the adsorption performance of H6 and T1 resins for uranium is better than that of 201 $\times$ 7 resin. In contrast, H6 resin has a faster adsorption rate, higher effective capacity utilization, and more engineering potential in the early stage. The results of leaching and desorption experiments show that, under the premise of similar leaching rates, the leaching efficiency at 2 BV/h (contact time 0.2 h) is higher and yields a qualified solution with higher uranium concentration. This study can provide some technical reference for resin screening and process optimization under extreme water quality.

Key words: high acid and high chlorine uranium-containing wastewater; special resin; uranium; adsorption