

咪唑基功能树脂的制备及其对酸性溶液中铀的吸附性能

杨吴馨晨,王笑泽,勾阳飞,常华,李昊,陈树森

(核工业北京化工冶金研究院,北京 101149)

摘要:以聚苯乙烯-乙烯苯共聚物为载体,通过氯甲基化反应和咪唑改性处理,研究制备了一种新型咪唑基功能树脂,并系统考察了其酸性溶液中铀的吸附特性和选择性。结果表明:针对 pH=5、质量浓度为 90 mg/L 的含铀酸性溶液,咪唑基功能树脂对铀的平衡吸附量达 58 mg/g,吸附性能较好;咪唑基功能树脂对溶液中硝酸根离子和氯离子的耐受性较好,对铀的吸附选择性较好,在硝酸根、氯离子质量浓度分别为 20 和 5 g/L 时,铀吸附量也能达 57 mg/g;当溶液中的铀和干扰金属离子质量浓度均为 90 mg/L 时,咪唑基功能树脂对铀的吸附量为 44 mg/g,而对单个干扰离子(Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 K^+ 、 Na^+)的吸附量小于 5.4 mg/g;采用 0.5 mol/L 的 HNO_3 作为解吸剂时,铀解吸率为 99.83%。用所制备咪唑基功能树脂吸附某矿山实际含铀酸性废液时,铀吸附量为 40.2 mg/g,优于普通 201×7 树脂。

关键词:咪唑;改性;树脂;铀;吸附;酸性废液

中图分类号:TL212;TQ322

文献标识码:A

文章编号:1009-2617(2025)03-0379-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.03.012

铀具有放射性和化学毒性,因此生产过程中产生的含铀废液若未经处理进入环境会对生态系统和人体健康构成严重威胁。尤其在酸性溶液中,铀酰离子(UO_2^{2+})易与硝酸根、硫酸根等阴离子形成稳定配合物,导致去除铀的难度增加。传统的含铀溶液处理方法包括离子交换、沉淀、溶剂萃取等,其中离子交换技术因具有交换容量高、吸附速率较快、可重复使用、经济适用性高等优点而广泛应用。目前,在利用市售离子交换树脂处理复杂的酸性含铀废水时,往往因树脂材料本身的性能和稳定性表现不佳,导致其对铀酰离子及其配合物的选择吸附性能较差,难以实现铀元素的高效分离。另外,废水中杂质种类众多,这些树脂对铀和其他金属离子的选择性吸附效果也不理想,从而进一步降低了处理效率,因此亟需开发新型的吸附材料^[1-6]。

近年来,咪唑及其衍生物在铀吸附领域应用日益受到关注,前景广阔。咪唑分子结构中的氮

原子可作为铀酰离子的有效配位供体,对铀离子具有选择吸附性,这已在多种吸附介质中得到验证^[7-8]。与传统的偕胺肟基吸附剂相比,咪唑类分子的毒性较低,化学稳定性较高,是一种潜在的环保型铀吸附材料改性原料。目前,咪唑基吸附材料的制备方法多是将咪唑基团接枝到多孔材料上,如金属有机框架(MOF)和二氧化硅(SiO_2)等无机载体^[9-10],以增强铀的吸附性能。MOF 和 SiO_2 等粉末材料在实验室条件下的吸附性能较为优异,但因颗粒细小易导致过滤困难和设备堵塞,且回收难度也较大,从而限制了其在实际工业生产中的可行性和应用潜力。为克服上述问题,通常采用颗粒状树脂吸附剂(如离子交换树脂)或功能化纤维材料(如改性有机纤维)作为替代材料。这些材料不仅能保持良好的吸附性能,还具有更优异的流动性、可回收性和工艺兼容性,从而提升了铀提取的效率与可操作性。

将咪唑基团直接引入树脂骨架结构中,有望

收稿日期:2025-01-21

基金项目:中国核工业集团有限公司研发平台稳定支持科研项目(WDZC-2023-KYKJ-002)。

第一作者简介:杨吴馨晨(1997—),女,硕士,助理工程师,主要研究方向为高分子有机合成。

通信作者简介:陈树森(1978—),男,博士,研究员级高级工程师,主要研究方向为有机高分子分离材料研发。

开发出一类新型的吸附材料,既能有效提高树脂的吸附性能,又能克服粉末吸附材料在固液分离过程中的局限性。其中,苯乙烯-二乙烯苯骨架树脂因具有良好的机械强度和可调控的孔隙结构,适用于多种环境^[11-12]。咪唑基树脂因兼具咪唑基团的高铀亲和性和树脂骨架的稳定性,使其在处理酸性废水时对铀的选择性更强,从而能获得更高的铀吸附效率具有一定的应用潜力。

某矿山硝酸体系的含铀废液中杂质离子种类繁多且含量较高,特别是硝酸根质量浓度高达 17 g/L,铀质量浓度为 90 mg/L,溶液 pH 约为 5。由于传统阴离子交换树脂对硝酸根的亲和力较强,在硝酸根质量浓度超过 0.5 g/L 时会抑制铀的吸附,从而导致穿透体积数和铀容量明显下

降^[13]。因此,为提高硝酸体系中铀的吸附效率,克服传统铀吸附树脂在高硝酸根环境下的性能限制,试验以聚苯乙烯-二乙烯苯共聚物为载体,通过氯甲基化反应和咪唑改性处理,研究制备了一种高选择性、高吸附量的新型咪唑基树脂,并采用红外光谱、热重分析及元素分析等表征手段验证了材料的结构正确性,进一步通过对铀吸附量、吸附动力学、吸附等温线及吸附选择性等关键参数的测试与分析,考察了该树脂对铀的吸附性能。

1 试验部分

1.1 原料、仪器与试剂

试验用含铀废液来自某矿山,主要化学组分见表 1。

表 1 某矿山含铀废液的主要化学组分

Table 1 Main chemical components of uranium containing waste liquid from a mine

$\rho_B/(mg \cdot L^{-1})$					$\rho_B/(g \cdot L^{-1})$				
U	Al ³⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
90	87	73	67	54	44	9.8	11	17	4

主要仪器:机械搅拌器(浙江力辰仪器科技有限公司),SHZ-82 型气浴恒温振荡器(江苏金坛市荣华仪器制造有限公司),智能升降水浴锅(上海予华仪器设备有限公司),红外光谱仪(TENSOR II,德国布鲁克),热重分析仪(德国耐驰),三口烧瓶、锥形瓶(江苏翌哲实验仪器有限公司)。

主要试剂:苯乙烯、二乙烯苯、聚乙烯醇、过氧化苯甲酰、氯甲醚、氯化铝、氯化锌、1-甲基咪唑、硝酸、氢氧化钠、硝酸铝、硝酸钙、硝酸镁、硝酸钾、硝酸钠,均为分析纯,市售。硝酸铀酰,核工业北京化工冶金研究院。

1.2 咪唑基功能树脂的制备

取一定量去离子水和聚乙烯醇置于三口烧瓶中,搅拌升温至 50 °C 得到水相;将过氧化苯甲酰溶于一定量苯乙烯、二乙烯苯混合溶液中得到油相。将油相倒入水相中,搅拌分散升温至 80 °C,恒温反应 3 h,之后再升温至 85 °C,保温 6 h,得苯乙烯-二乙烯苯白球基体。以氯甲醚为溶胀剂和氯甲基化试剂,以一定比例的氯化锌/氯化铝为催化剂,通过付氏烷基化反应,得到氯甲基化聚苯乙烯微球(氯球)。取一定量氯球、1-甲基咪唑、去离子水于三口烧瓶中,在 80 °C 下反应 12 h。待反

应完成后,取下冷却至室温,用去离子水洗涤,低温烘干,得咪唑基功能树脂。

1.3 咪唑基功能树脂的表征

采用红外光谱仪对所制备咪唑基功能树脂进行红外表征,扫描波数范围为 500~4 000 cm⁻¹;采用元素分析测定树脂样品中的 C、H、N、O 等含量;采用扫描电镜观察树脂样品形貌;采用热重分析仪测试树脂的热失重曲线,系统的升温速度设置为 5 °C/min,气体氛围设置为空气。

1.4 咪唑基功能树脂对酸性溶液中铀的吸附性能

1) 模拟溶液

采用氢氧化钠和硝酸调节溶液 pH,将硝酸铀酰配制成一定质量浓度的含铀模拟溶液。

量取 100 mL 该溶液,称取 0.1 g 咪唑基功能树脂,将二者置于锥形瓶中,恒温振荡一定时间,取上清液,测定其中铀浓度。分别考察溶液 pH 对咪唑基功能树脂对吸附铀的影响,分析其吸附动力学、吸附等温线特性和吸附选择性。

称取 0.1 g 负载铀的咪唑基树脂于锥形瓶中,加入 50 mL 解吸液,之后将锥形瓶置于摇床上振荡 8 h 后取出,测定其中铀含量,并计算铀解吸率。

2) 实际含铀废水

分别称取 2 g 咪唑基功能树脂和 201×7 树脂于锥形瓶中,向锥形瓶中加入 2 L 取自某矿山的实际含铀酸性废水。将锥形瓶置于摇床上振荡 8 h 后,滤出溶液,取 0.1 g 负载铀的树脂,测定其中铀含量。再向锥形瓶中加入 2 L 真实废液,并将其放在摇床上振荡 8 h 后,滤出溶液,取 0.1 g 负载铀的树脂,测定其中铀含量,重复 5 次。

2 试验结果与讨论

2.1 咪唑基功能树脂的表征

2.1.1 红外光谱测试

氯球、1-甲基咪唑、咪唑基树脂的红外光谱如图 1 所示。氯球和咪唑基树脂都具有苯乙烯骨架的主要特征峰,即 3 020 和 2 924 cm^{-1} 处的 C—H 伸缩振动峰、1 629 cm^{-1} 处的苯环内 C—C 伸缩振动峰及 1 443 cm^{-1} 处的 C—H 弯曲振动峰;氯球在 759 和 670 cm^{-1} 处出现了氯甲基上 C—Cl 键的伸缩振动峰;此外,在咪唑基树脂上出现 1-甲基咪唑的特征峰,即 1 165 cm^{-1} 处咪唑环的 C—H 面内变形振动峰,1 581 cm^{-1} 处的 C=N 伸缩振动峰,3 095、3 118、3 158 cm^{-1} 处的 C—H 伸缩振动峰及 1 647、1 400 cm^{-1} 处的 C=C 骨架伸缩振动峰。以上结果表明,1-甲基咪唑成功接枝到了聚苯乙烯骨架树脂上。

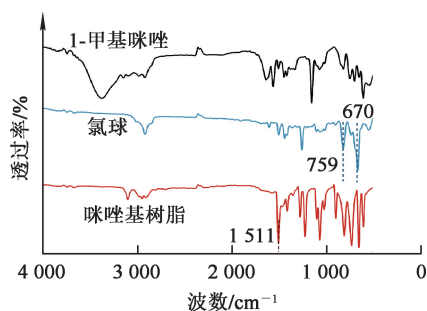


图 1 氯球、1-甲基咪唑、咪唑基树脂的红外光谱
Fig. 1 FT-IR spectra of chloromethylated polystyrene microspheres, 1-methylimidazole and imidazole-based functional resin

2.1.2 元素分析

氯球、咪唑基功能树脂的元素分析结果见表 2。可以看出,氯球中 $\omega(\text{Cl})$ 为 17.10%,随付克

烷基化反应的进行,氯离子被咪唑基团所取代,咪唑基功能树脂中 $\omega(\text{C})$ 由 77.68% 降至 75.92%、 $\omega(\text{N})$ 由 0 增至 13.66%。测试结果与树脂碳、氮含量的理论计算值接近。

表 2 咪唑基功能树脂及氯球的元素分析结果
Table 2 Elemental analysis results of imidazole-based functional resin and chloromethylated polystyrene microspheres

样品	microspheres				
	C	H	O	N	Cl
氯球	77.68	8.82	0	0	17.10
咪唑基树脂	75.92	8.62	0	13.66	1.80

2.1.3 扫描电镜分析

咪唑基功能树脂的扫描电镜分析结果如图 2 所示。可以看出:咪唑基功能树脂颗粒大小相对均匀,平均粒径为 504.616 μm ,直径为 $(500 \pm 60) \mu\text{m}$ 的颗粒约占 80%。

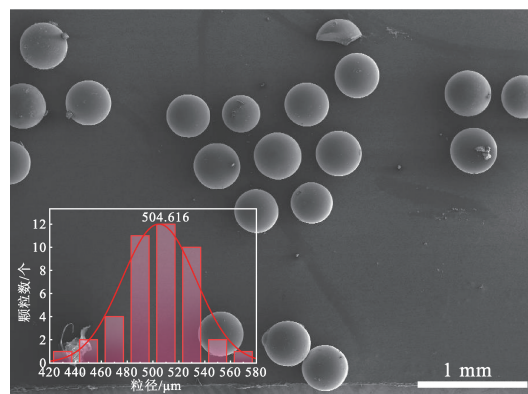


图 2 咪唑基功能树脂的扫描电镜分析结果
Fig. 2 SEM analysis result of imidazole-based functional resin

2.1.4 热重分析

咪唑基功能树脂的热重分析结果如图 3 所示。可知,氯球的热降解分为 3 个阶段:第 I 阶段(265~334 $^{\circ}\text{C}$)可能是与苯环相连的氯甲基的分解;第 II 阶段(334~483 $^{\circ}\text{C}$)可能主要是树脂非交联部分的热解;第 III 阶段(483~524 $^{\circ}\text{C}$)是聚苯乙烯树脂交联骨架基体整体的热分解,生成二氧化碳和水。与氯球热降解不同,咪唑基功能树脂的热分解分成了 5 个阶段:第 I 阶段(0~89 $^{\circ}\text{C}$)是树脂结合水分解;第 II 阶段(89~244 $^{\circ}\text{C}$)可能是

氮杂环的开环氧化;第Ⅲ阶段(244~348 ℃)可能是与苯环相连的亚甲基的分解;第Ⅳ阶段(348~510 ℃)可能主要是树脂非交联部分的热解;第Ⅴ

阶段(510~598 ℃)是聚苯乙烯树脂交联骨架基体整体的热分解,生成二氧化碳和水。

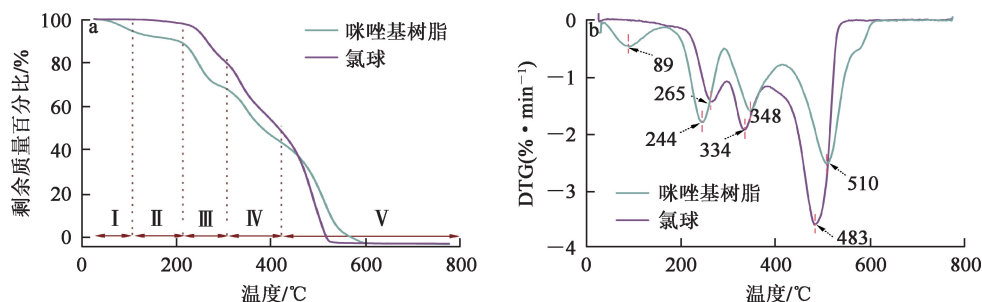


图3 咪唑基功能树脂和氯球的热重曲线(a)和微商热重分析曲线(b)

Fig. 3 TG (a) and DTG (b) curves of imidazole-based functional resin and chloromethylated polystyrene microspheres

2.1.5 咪唑基功能树脂的物理性能

咪唑基功能树脂的物理性能参数见表3。可以看出:咪唑基功能树脂的强碱交换容量为3.47 mmol/g, 渗磨圆球率为93.47%, 压碎强度为1 295 g/颗。各项参数均可满足树脂的基本物化性质要求。

表3 咪唑基功能树脂的物理性能参数
Table 3 Physical properties of imidazole-based functional resin

干树脂强碱 质量交换 容量/ (mmol · g ⁻¹)	干树脂弱碱 质量交换 容量/ (mmol · g ⁻¹)	含水 量/%	渗磨圆球 率/%	压碎强度/ (g · 颗 ⁻¹)
3.47	2.85	56.33	93.47	1 295

2.2 咪唑基功能树脂对铀的吸附性能

2.2.1 溶液 pH 对咪唑基功能树脂吸附铀的影响

采用氢氧化钠和硝酸调节溶液 pH 为 1~9, 用硝酸铀酰配制成质量浓度为 90 mg/L 含铀溶液。分别量取 100 mL 含铀溶液、称取 0.1 g 咪唑基功能树脂于锥形瓶中, 恒温振荡一定时间, 取上清液, 测定铀浓度。溶液 pH 对咪唑基树脂吸附铀的影响结果如图 4 所示。可以看出: 随溶液 pH 升高, 咪唑基功能树脂对铀的吸附量先升高后降低, 溶液 pH=5 时, 树脂对铀的吸附效果达最高, 吸附量为 58 mg/g。

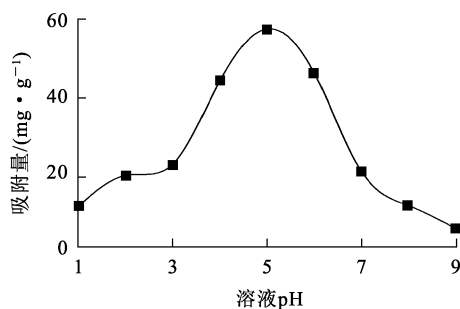


图4 溶液 pH 对咪唑基功能树脂吸附铀的影响
Fig. 4 Effect of solution pH on adsorption of uranium by imidazole-based functional resin

2.2.2 咪唑基功能树脂吸附铀的动力学

配制 pH=5、质量浓度为 90 mg/L 的含铀溶液。称取 0.1 g 咪唑基功能树脂和 100 mL 含铀溶液于锥形瓶中, 将锥形瓶置于恒温振荡器内进行振荡吸附不同时间后, 分别取上清液, 测定铀浓度, 绘制咪唑基功能树脂对铀的吸附动力学曲线, 结果如图 5 所示。可以看出: 吸附 2 h 内, 咪唑基功能树脂对溶液中铀的吸附速度较快, 2 h 后吸附速率变慢, 8 h 后达到吸附平衡, 吸附量接近 58 mg/g。

假设吸附过程满足准一级或准二级动力学模型^[14-15], 采用这 2 种模型对试验数据进行拟合, 结果如图 6 所示。

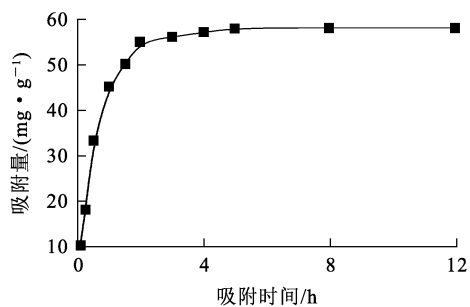


图 5 咪唑基功能树脂对铀的吸附动力学曲线
Fig. 5 Adsorption kinetic curves of adsorption of uranium by imidazole-based functional resin

准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \quad (1)$$

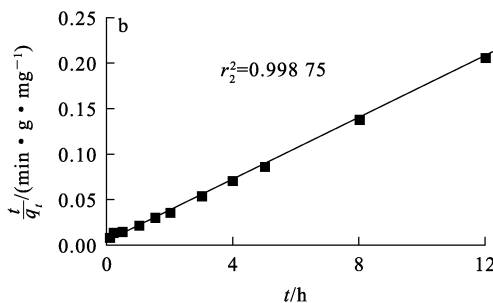
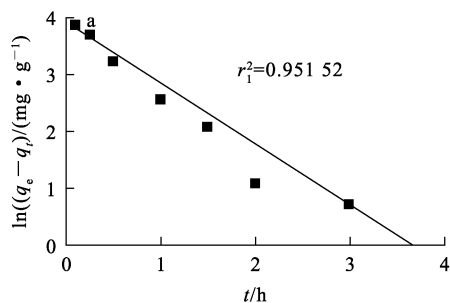


图 6 咪唑基功能树脂吸附铀的准一级(a)和准二级(b)动力学拟合曲线

Fig. 6 Pseudo-first (a) and pseudo-second (b) kinetic fitting curves for adsorption of uranium by imidazole-based functional resin

2.2.3 咪唑基功能树脂的等温吸附线

称取 0.1 g 咪唑基功能树脂于锥形瓶中,分别加入质量浓度为 80~350 mg/L、pH=5 的含铀溶液 100 mL,在恒温振荡器中振荡 8 h,取上清液,测定铀浓度。铀质量浓度对咪唑基功能树脂吸附铀的影响结果如图 7 所示。

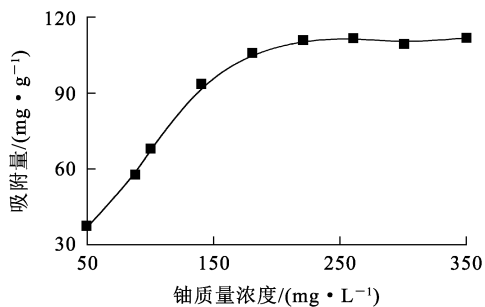


图 7 铀质量浓度对咪唑基树脂吸附铀的影响
Fig. 7 Effect of uranium initial mass concentration in solution for adsorption of uranium by imidazole-based functional resin

准二级动力学模型:

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

式中: q_e —吸附平衡时铀吸附量,mg/g; q_t —吸附 t 时间时铀吸附量,mg/g; k_1 —准一级动力学模型的吸附速率平衡常数, min^{-1} ; k_2 —准二级动力学模型的吸附速率平衡常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

经计算得出:准一级动力学拟合参数为 $r_1^2 = 0.951\ 52$, $k_1 = 1.012\ 19\ \text{min}^{-1}$;准二级动力学拟合参数为 $r_2^2 = 0.998\ 75$, $k_2 = 0.016\ 57\ \text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。可见,准二级动力学模型拟合优度更高,说明咪唑基功能树脂对铀的吸附过程更符合准二级动力学模型,即化学吸附是吸附速率的控制步骤。

由图 7 看出:随铀质量浓度增大,咪唑基树脂对铀的吸附量逐渐升高;当铀质量浓度增至 220 mg/L 时,树脂对铀的吸附量趋于饱和,达 110 mg/g。

试验采用 Langmuir 及 Freundlich 等温吸附模型^[16]对图 7 数据进行拟合,结果如图 8 所示。

Langmuir 吸附等温模型:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m}; \quad (3)$$

Freundlich 吸附等温模型:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (4)$$

式中: ρ_e —吸附平衡时尾液中铀质量浓度,mg/L; q_e —吸附平衡时铀吸附量,mg/g; q_m —铀最大吸附量,mg/g; k_L —Langmuir 等温吸附模型的平衡常数, L/mg ; k_F —Freundlich 等温吸附模型平衡常数, $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$; n —无因次参数, L/mg 。

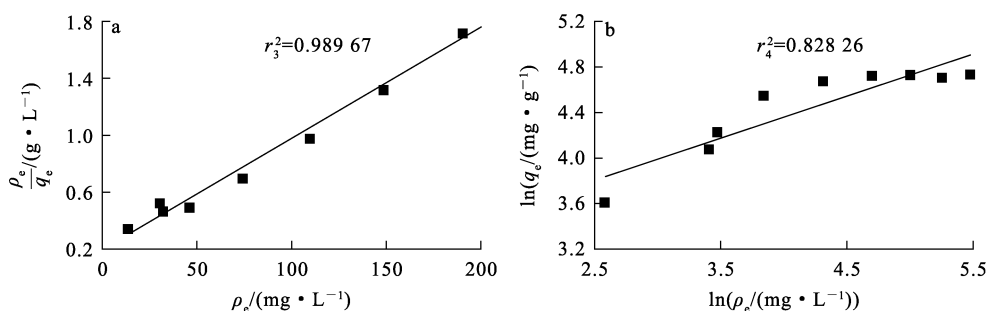


图 8 咪唑基功能树脂吸附铀的 Langmuir(a)、Freundlich(b)等温吸附拟合曲线

Fig. 8 Langmuir (a) and Freundlich (b) isothermal adsorption fitting curves for adsorption of uranium by imidazole-based functional resin

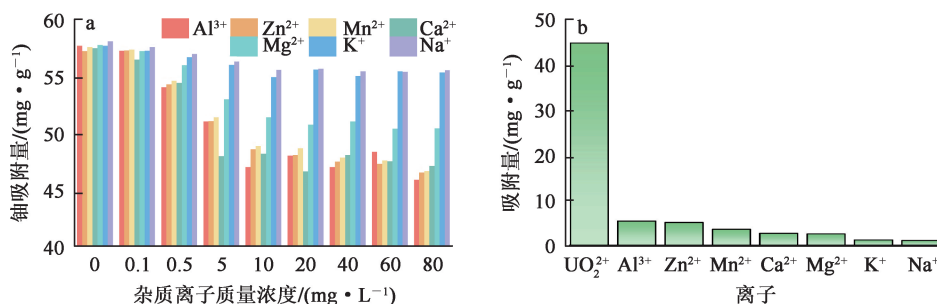
由图 7 看出:吸附平衡时,咪唑基功能树脂对铀的吸附量为 112 mg/g。经计算得出:Langmuir 等温吸附方程的拟合参数为 $r_3^2 = 0.98967$, $k_L = 0.004138 \text{ L/mg}$, $q_m = 126 \text{ mg/g}$; Freundlich 等温吸附方程的拟合参数为 $r_4^2 = 0.82826$, $k_F = 17.96472 \text{ mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Langmuir 模型拟合线性相关度大于 Freundlich 模型拟合线性相关度,理论最大吸附量与试验结果接近,表明咪唑基功能树脂对铀的等温吸附情况接近理想状态,属于单层均匀表面吸附^[16]。

2.2.4 阳离子对铀吸附性能的影响

称取 0.1 g 咪唑基树脂于锥形瓶中,调节溶液 pH 为 5、铀质量浓度为 90 mg/L,加水控制溶

液总体积为 100 mL。将预先配制一系列干扰金属杂质离子 (Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+) 溶液加入到铀溶液中,确保最终溶液中各金属杂质质量浓度分别为 0.0、0.1、0.5、5、10、20、40、60、80 mg/L。在恒温振荡箱中振荡 8 h,测定树脂的铀吸附量。试验结果如图 9(a) 所示。

在去离子水中加入质量浓度为 90 mg/L 的含铀溶液及相同质量浓度的多种干扰金属杂质离子 (Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+) 溶液,调节溶液 pH 为 5。取 0.1 g 咪唑基功能树脂放入混合液中,在恒温振荡器中振荡 8 h,测定树脂吸附量。试验结果如图 9(b) 所示。



a—单一干扰金属杂质离子;b—多种干扰金属杂质离子。

图 9 咪唑基功能基树脂的选择性吸附性能

Fig. 9 Selective adsorption of imidazole-based functional resin

由图 9(a)可知:随各杂质离子质量浓度增大,咪唑基功能基树脂对铀的吸附量均有所下降;7 种杂质离子中对树脂吸附铀影响最大的是 Al^{3+} ,当 Al^{3+} 质量浓度为 80 mg/L 时,铀吸附量为

45.9 mg/g,比没有干扰离子时低 20.9%,这是由于树脂会优先吸附电荷数高的离子,因此 3 价的 Al^{3+} 比其他杂质离子对树脂吸附铀的影响较大;当溶液中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 质量浓度均为

80 mg/L时,树脂对铀的吸附量分别为 46、46.7、48、50 mg/g, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 对树脂吸附铀的影响依次增大,说明树脂对电荷数相同的离子的选择性会随原子序数增加而增强,这是水合离子的半径随原子序数增加而减小导致。

由图 9(b)可知:在同时存在多种干扰金属杂质离子条件下,咪唑基功能树脂对铀的吸附量仍保持在 44 mg/g,而对单一干扰金属杂质离子的吸附量均小于 5.4 mg/g,说明咪唑基功能树脂对

铀具有较强的吸附性能。

2.2.5 阴离子对铀吸附性能的影响

配制一系列铀质量浓度为 90 mg/L、pH=5、不同硝酸根离子质量浓度(4、8、12、16、20 g/L)的吸附原液和不同氯离子质量浓度(1、2、3、4、5 g/L)的吸附原液。称取 0.1 g 咪唑基树脂于原液中,置于恒温振荡器中振荡 8 h,取上清液,测定铀浓度,考察硝酸根离子和氯离子对咪唑基功能树脂吸附铀的影响,结果如图 10 所示。

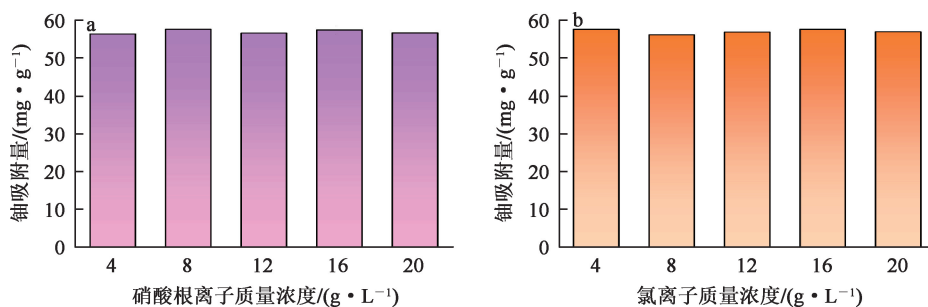


图 10 阴离子质量浓度对咪唑基功能树脂吸附铀的影响

Fig. 10 Effect of anion concentration for uranium adsorption on imidazole-based functional resin

由图 10 看出:随溶液中硝酸根和氯离子浓度增大,咪唑基树脂对铀的吸附量基本保持不变,当溶液中硝酸根和氯离子质量浓度分别增至 20、5 g/L时,咪唑基功能树脂对铀的吸附量仍保持在 57 mg/g 左右,即树脂对硝酸根、氯离子具有较好的耐受性。这是由于咪唑基功能树脂上的咪唑基团中的 N 原子含有孤对电子,会和铀酰离子发生配位,而不受硝酸根和氯离子的影响^[17]。

2.2.6 咪唑基功能树脂的解吸性能

分别采用 0.5 mol/L HCl 溶液、1 mol/L NaCl 溶液、0.5 mol/L HNO₃ 溶液、1 mol/L NaCl 与 5 g/L Na₂CO₃ 混合溶液为解吸剂,考察不同解吸剂对负载树脂中铀的解吸效果,试验结果见表 4。可以看出:相较而言,0.5 mol/L HNO₃ 溶液比其他 3 种解吸剂对铀的解吸效果好,铀解吸率可达 99.83%。

表 4 不同解吸剂对铀的解吸效果对比

Table 4 Comparison of desorption effect of different desorption agents on uranium

解吸剂	解吸率/%
0.5 mol/L HCl	83.56
1 mol/L NaCl	11.47
0.5 mol/L HNO ₃	99.83
1 mol/L NaCl+5 g/L Na ₂ CO ₃	64.77

2.2.7 咪唑基功能树脂对实际含铀废水的吸附性能

为验证咪唑基树脂对实际含铀废水中铀的吸附效果,分别用咪唑基树脂和市售 201×7 阴离子交换树脂对某矿山实际含铀废水中的铀进行吸附试验,重复 5 次,结果见表 5。可以看出:咪唑基功能树脂对铀的平均吸附量为 36.7 mg/g,高于 201×7 阴离子交换树脂。这是由于阴离子交换树脂对 NO₃⁻ 和 Cl⁻ 有较强的亲和性,会与铀酰离子发生竞争吸附,导致铀吸附量下降。

表 5 咪唑基功能树脂对某矿山含铀废水中铀的吸附效果

Table 5 Uranium adsorption effect of imidazole-based functional resins on uranium-containing wastewater from a mine

材料	铀吸附量/(mg · g ⁻¹)					铀平均吸附量/(mg · g ⁻¹)
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	
咪唑基功能树脂	30.0	35.0	38.0	40.2	40.3	36.7
201×7 阴离子交换树脂	8.5	15.4	18.2	18.7	18.7	15.9

3 结论

通过悬浮聚合法制备了聚苯乙烯微球,并经过氯甲基化和咪唑化反应,成功合成了一种具有较高机械强度的新型咪唑基功能树脂。该树脂对酸性溶液中的铀具有优异的选择吸附性能,适宜条件下,其对某矿山实际含铀废液中的铀吸附量可达 36.7 mg/g,显著优于市售 201×7 阴离子交换树脂。该新型咪唑基功能树脂在含硝酸根离子酸性溶液中具有优异的吸附性能和良好的机械强度,具有一定的实际应用潜力。

参考文献:

- [1] 王凤菊,陈树森,宋艳,等.水杨酸螯合树脂对铀的吸附性能[J].铀矿冶,2024,43(3):40-44.
WANG Fengju, CHEN Shusen, SONG Yan, et al. Adsorption performance of salicylic acid chelating resin for uranium[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2024, 43(3): 40-44.
- [2] KUMAR J R, KIM J S, LEE J Y, et al. A brief review on solvent extraction of uranium from acidic solutions[J]. Separation & Purification Reviews, 2011, 40(2): 77-125.
- [3] 宿延涛,封宇,勾阳飞,等.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 Yantao, FENG Yu, GOU Yangfei, et al. Preparation of magnetic TBP leventrel resin and adsorption uranium[J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(2): 110-114.
- [4] 陈树森,任宇,勾阳飞,等.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 Shusen, REN Yu, GOU Yangfei, et al. Synthesis of a chelating resin for extraction of uranium from high-concentration sulfuric acid solution[J]. Hydrometallurgy of China, 2016, 35(2): 146-149.
- [5] 张伟波.大颗粒偕胺肟基/羧基树脂对酸性废水中铀的分离[D].兰州:兰州大学,2023.
- [6] 张益硕.功能化吸附材料的制备及其对低浓度含铀废水的吸附效果与机理研究[D].南昌:东华理工大学,2023.
- [7] YAN R H, CUI W R, ZHANG C R, et al. Bio-inspired hydroxylation imidazole linked covalent organic polymers for uranium extraction from aqueous phases[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420. DOI: 10. 1016/j.cej. 2021. 129658.
- [8] CUI W R, XU W, QIU W B. Constructing an ultrastable imidazole covalent organic framework for concurrent uranium detection and recovery[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2023, 252. DOI: 10. 1016/j. ecoenv. 2023. 114639.
- [9] PARK J, BAE J, JIN K, et al. Carboxylate-functionalized organic nanocrystals for high-capacity uranium sorbents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 371: 243-252.
- [10] BUDNYAK T M, GLADYSZ-PEASKA A, STRIZHAK A V, et al. Imidazole-2-yl-phosphonic acid derivative grafted onto mesoporous silica surface as a novel highly effective sorbent for uranium(VI) ion extraction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(7): 6681-6693.
- [11] 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, et al. Test of chlorine resistance behavior of SAPP chelating resin in extraction uranium process[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2017, 36(2): 99-104.
- [12] 任宇,陈树森,勾阳飞,等.氨基酸功能基高分子吸附剂的制备及从盐湖卤水中吸附铀[J].湿法冶金,2022,41(4):317-323.
REN Yu, CHEN Shusen, GOU Yangfei, et al. Preparation of amino acid functional polymer adsorbent and adsorption of uranium from salt lake brine[J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(4): 317-323.
- [13] 杨伯和.强碱性阴离子交换树脂从硫酸溶液中吸着铀的机理[J].铀矿冶,1988,7(1):42-46.
YANG Bohe. The mechanism of uranium adsorption by strongly basic anion exchange resin from sulfuric acid solution[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 1988, 7(1): 42-46.
- [14] 勾阳飞,封宇,陈树森,等.低密度树脂的制备及其对矿浆中铀的吸附性能研究[J].湿法冶金,2023,42(3):269-275.
GOU Yangfei, FENG Yu, CHEN Shusen, et al. Preparation of low-density resin and its adsorption properties of uranium from pulp[J]. Hydrometallurgy of China, 2023, 42(3): 269-275.
- [15] 左丽华.氨基酸改性偕胺肟材料的制备及对铀/钒吸附机理研究[D].南昌:东华理工大学,2023.
- [16] 刘铠铭,姜秀榕,林昕,等.羧甲基壳聚糖对 Cr(VI)吸附性能及吸附热力学、动力学研究[J].离子交换与吸附,2021,37(3):234-243.
LIU Kaiming, JIANG Xiurong, LIN Xin, et al. Study on the adsorption property and adsorption thermodynamics, kinetics carboxymethyl chitosan for Cr(VI)[J]. Adsorption and Ion Exchange, 2021, 37(3): 234-243.
- [17] ZHANG Q, ZENG K, WANG C, et al. An imidazole functionalized porous organic polymer for the highly efficient extraction of uranium from aqueous solutions[J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(19): 9238-9249.

Preparation of Imidazole-based Functional Resin and Its Adsorption Properties for Uranium in Acidic Solution

YANG Wuxinchen, WANG Xiaoze, GOU Yangfei, CHANG Hua, LI Hao, CHEN Shusen

(Beijing Research Institute of Chemical Industry and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: Preparation of a novel imidazole-based functional resin using polystyrene-divinylbenzene copolymer as the support by chloromethylation reaction and imidazole modification was studied. Adsorption properties and selectivity for uranium by the resin from acidic waste solution were systematically investigated. The results show that the equilibrium adsorption capacity of imidazole-based functional resin is 58 mg/g for uranium containing acidic solution with pH=5 and uranium mass concentration of 90 mg/L. Additionally, the resin has good tolerance to nitrate and chloride ions and high adsorption selectivity for uranium. When the mass concentrations of nitrate and chloride are 20 g/L and 5 g/L, respectively, the uranium adsorption capacity can also reach 57 mg/g. When the mass concentrations of uranium and interfering ions in the solution were both 90 mg/L, the adsorption capacity of imidazole-based functional resin for uranium can reach 44 mg/g, while the adsorption capacity of any single interfering ion (Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , K^+ , Na^+) is less than 5.4 mg/g. Furthermore, 0.5 mol/L HNO_3 is used as desorption, the desorption rate is 99.83%. When the imidazole-based functional resin is used to adsorb the actual uranium-containing acid waste liquid from a mine, the adsorption capacity of uranium is 40.2 mg/g, which is superior to that of common 201×7 anion exchange resin.

Key words: imidazole; modification; resin; uranium; adsorption; acidic waste solution