

# 磷酸/磷酸酯基功能材料的制备及提铀性能研究

常华, 勾阳飞, 宿延涛, 杨吴馨晨, 李默

(核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

**摘要:** 针对硝酸体系低浓度铀的吸附问题, 以氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚物为骨架, 以三氯化磷为功能化试剂, 通过傅克烷基化反应及淬灭-水解/醇解反应, 将长链羟基及烷基接枝到树脂上, 从而得到分别含有磷酸和磷酸酯基功能基团的提铀树脂。通过红外光谱、元素分析、热重分析, 对树脂进行了结构表征; 在树脂制备过程中, 考察了不同工艺参数对树脂含磷量及铀吸附性能的影响, 确定了树脂合成的最优工艺参数。通过静态试验考察了 pH、平衡铀浓度、吸附时间对树脂材料吸附性能的影响, 并进行了解吸剂的筛选和树脂重复使用性能的验证。结果表明: 制备的磷酸酯基提铀树脂对于模拟溶液 (1 mol/L HNO<sub>3</sub> + 1 mol/L NaNO<sub>3</sub>) 中的低浓度铀 (<20 mg/L) 具有较好的吸附效果, 该树脂对铀的饱和吸附容量为 21.9 mg/g 干树脂, 吸附后残余尾液中的铀质量浓度 <0.05 mg/L; 以 0.4 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 与 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为复合解吸剂, 铀的解吸率为 98.3%。制备的磷酸酯基提铀树脂可用于酸性硝酸体系中低浓度铀的吸附分离。

**关键词:** 铀; 硝酸体系; 磷酸树脂; 磷酸酯树脂; 平衡吸附量; 吸附; 解吸

**中图分类号:** TF841.2; TQ424; TL212 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2024)02-0112-07

**DOI:** 10.13426/j.cnki.yky.2024.01.05

离子交换法具有工艺简单、选择性好、回收效率高等优点<sup>[1-2]</sup>, 在核燃料加工及铀矿选冶、低浓度铀的回收利用过程中被广泛采用<sup>[3-4]</sup>。离子交换法所用树脂类型较多, 强碱性季铵盐树脂适宜中性或弱酸性含铀溶液, 在高酸体系中提铀效果不理想<sup>[5-7]</sup>。磷酸三丁酯、TRPO 等含磷类萃取剂化学性质稳定, 对铀选择性专一, 抗干扰性能良好, 对强酸、强氧化剂和辐射具有较好的耐受作用, 可以从浓硝酸或高氯酸中萃取铀<sup>[8-11]</sup>; 但当铀浓度较低时, 采用萃取工艺需要经过多级浓缩, 效率低, 易产生第三相, 试剂消耗大, 经济性差, 对环境不友好<sup>[12-13]</sup>。而利用 TBP 萃取剂与树脂高聚物制成萃淋树脂, 可实现高酸体系中低浓度铀的有效回收; 但由于萃淋树脂存在萃取剂流失等问题, 难以在工业实践中大规模应用<sup>[14]</sup>。

因此, 针对某铀矿水冶厂硝酸体系中低浓度铀回收问题, 采用化学接枝方法, 以三氯化磷为功能化试剂, 通过傅克烷基化反应及淬化醇解反

应<sup>[15]</sup>, 将磷酸或磷酸酯基功能基团接枝到氯甲基化的苯乙烯-二乙烯苯高聚物骨架上, 得到磷酸/磷酸酯功能基树脂, 并考察该树脂对铀的吸附性能, 旨在为高酸体系低浓度铀的回收利用提供新的解决方案。

## 1 试验原料及方法

### 1.1 试验原料及仪器

试验原料: 三氯化磷、无水氯化铝、正辛醇、无水乙醇、氢氧化钠、正丁醇、异戊醇、硝酸, 均为分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 甲苯、碳酸钠、碳酸氢钠、盐酸、无水乙醇、甲醛溶液、氢氧化钠、三氯化铁, 均为分析纯, 天津大茂化学试剂公司; 自制氯球 (氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚物), 氯质量分数为 16.8%~17.0%。

试验仪器: W201B 数显恒温水浴锅, 常州翔天实验仪器厂; IKA RW20 电动搅拌器, 德国 Ika 公司; 电加热套、索氏抽提器, 江苏金坛市荣华仪

收稿日期: 2024-01-14

**第一作者简介:** 常华 (1976—), 女, 吉林白山人, 硕士, 高级工程师, 主要从事高分子有机功能材料及有机-无机复合材料制备及应用研究。

**通信作者简介:** 勾阳飞 (1991—), 男, 北京人, 学士, 高级工程师, 主要从事有机材料研发。

器制造有限公司;BRUKER TENSOR II型红外光谱仪,德国 Bruker 公司;LEICA 偏光显微镜,德国 Leica 公司;Asap2020 型全自动比表面及孔隙度分析仪,美国 Micromeritics 公司;Vario Micro Cube 元素分析仪,德国 Elementar 公司;METTLER TAG2 热重分析仪,瑞士 Mettler-Toledo 公司。

## 1.2 树脂制备方法

以自制氯球为骨架,以无水氯化铝为催化剂、三氯化磷为功能化试剂,根据傅克反应原理,将三氯化磷基团接枝到氯球上;再分别加入氢氧化钠溶液或正辛醇,进行水解淬灭和酯化反应,得到磷酸基及磷酸酯基功能树脂,树脂制备过程见图 1。

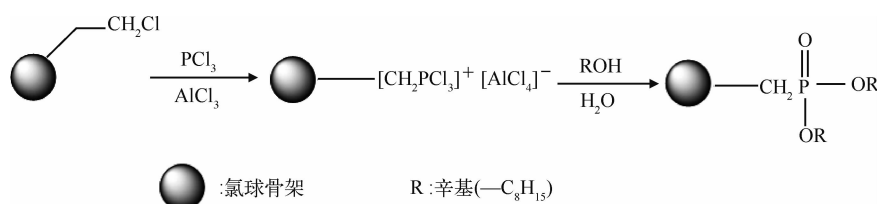


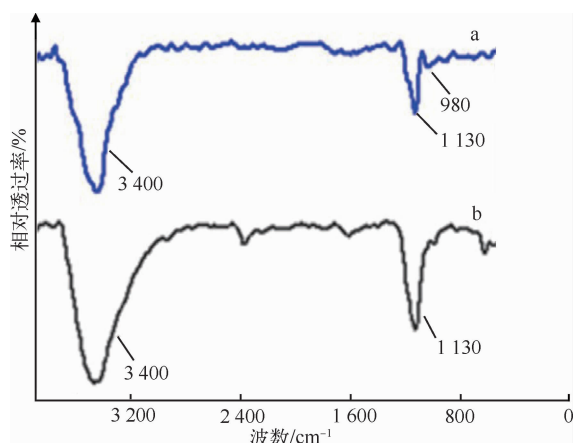
图 1 磷酸基/磷酸酯基功能材料制备

Fig. 1 Preparation of phosphate/phosphate ester based functional materials

## 1.3 树脂表征

### 1.3.1 红外谱图

将干燥后的试验样品和光谱纯 KBr 研磨后混匀并压片成型,采用 TENSOR II 型红外光谱仪,在分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ 、扫描次数 64、扫描范围  $4\ 000\sim 650\text{ cm}^{-1}$  条件下进行测定,得到样品的红外光谱图(图 2)。



a—磷酸酯基树脂;b—磷酸基功能树脂。

图 2 磷酸基/磷酸酯基功能材料红外谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of phosphate/phosphate ester based functional materials

从图 2 可看出,P—OH 官能团中 O—H 键的伸缩震动谱带出现在  $3\ 400\text{ cm}^{-1}$  左右,P=O 的

伸缩震动特征峰出现在  $1\ 130\text{ cm}^{-1}$  处,P—OH 的伸缩震动特征峰出现在  $1\ 040\text{ cm}^{-1}$  处,表明磷酸基树脂已合成;在  $980\text{ cm}^{-1}$  处出现了 P—C—O 的特征峰,表明通过傅克烷基化反应、水解及酯化反应,磷酸功能基团已接枝到树脂骨架上。

### 1.3.2 元素分析

利用元素分析仪对氯球、磷酸基树脂及磷酸酯基功能树脂进行测试,测定 C、H、N、O、P、Cl 的含量,结果见表 1。

表 1 磷酸功能基树脂及其中间体的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis results of functional phosphate resin and its intermediates

| 样品名称   | C     | H    | O     | Cl    | P     | % |
|--------|-------|------|-------|-------|-------|---|
| 氯球     | 74.56 | 8.15 | 0     | 16.80 | 0     |   |
| 磷酸基树脂  | 58.39 | 3.13 | 23.36 | 0     | 15.09 |   |
| 磷酸酯基树脂 | 68.03 | 6.09 | 15.10 | 0     | 9.76  |   |

从表 1 可看出,氯球中  $w(\text{Cl})$  为 16.80%,随着傅克烷基化反应的进行,氯离子全部被磷酸基团所取代,磷酸树脂中  $w(\text{C})$  由 74.56% 降至 58.39%、 $w(\text{P})$  由 0 增至 15.09%;在酯化反应过程中,引入了辛酯基,磷酸酯基功能树脂中  $w(\text{C})$  增至 68.03%、 $w(\text{P})$  降至 9.76%。测试结果与 2 种树脂碳、磷含量的理论计算值接近。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 树脂制备过程的影响因素

#### 2.1.1 催化剂种类对树脂含磷量的影响

在氯球 20.0 g、三氯化磷 100 mL、反应温度 75 °C 条件下,分别以 FeCl<sub>3</sub> (2 g)、ZnCl<sub>2</sub> (2 g) 和 AlCl<sub>3</sub> (2 g) 为催化剂,考察了催化剂种类对树脂含磷量的影响。

试验发现, AlCl<sub>3</sub> 的催化活性比 ZnCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 的催化活性高,以 AlCl<sub>3</sub> 为催化剂时,制备出的树脂含磷量最高,为 14.2% (质量百分比)。这可能是由于 AlCl<sub>3</sub> 具有吸电子性质,易与氯球中的苯氧功能基进行反应,生成有电负性的离子中间体 AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>,使反应更易进行。后续反应选择 AlCl<sub>3</sub> 为氯球接枝三氯化磷的催化剂。

#### 2.1.2 反应时间对树脂含磷量的影响

在氯球 20.0 g、催化剂 AlCl<sub>3</sub> 2 g、三氯化磷 100 mL、反应温度 75 °C 条件下,考察反应时间对树脂含磷量的影响,结果见图 3。可以看出,随着反应时间的延长,树脂含磷量增加;当反应时间增至 6 h 时,树脂含磷量基本稳定在 14% 左右。

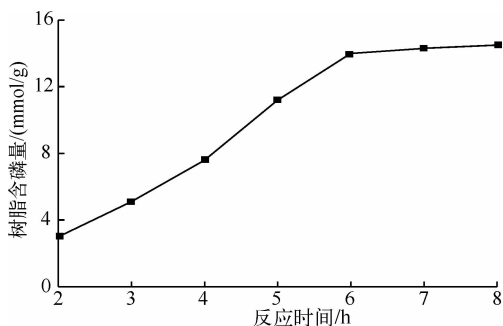


图3 反应时间对氯球三氯化磷功能化程度的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the functionalization degree of phosphorus trichloride chloride

#### 2.1.3 反应温度对树脂含磷量的影响

在氯球 20.0 g、催化剂 AlCl<sub>3</sub> 2.0 g、三氯化磷 100 mL、反应时间 6 h 条件下,考察反应温度对树脂含磷量的影响,结果见图 4。可以看出,随着反应温度的升高,树脂的含磷量线性增加;当温度增至 75 °C 时,变化趋势变缓,树脂含磷量最高,为 14.3%。因此,反应温度以 75 °C 为宜。

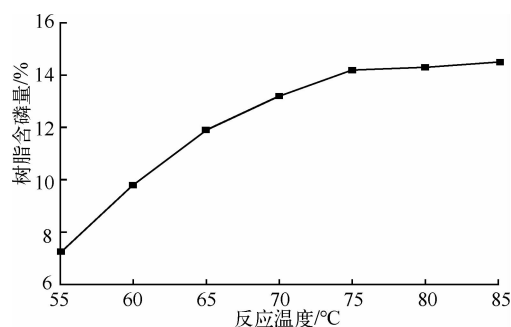


图4 反应温度对树脂含磷量的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the phosphorus content of resin

#### 2.1.4 水解-醇解条件的确定

分别以 32% NaOH 溶液和正辛醇为水解/醇解的功能试剂,保持其他条件不变,在 90 °C、NaOH 溶液/正辛醇与树脂的摩尔比为 2 : 1、3 : 1、4 : 1、5 : 1 和 6 : 1 条件下,水解 6 h,制备磷酸基及磷酸酯功能基提铀树脂。通过静态试验,在 25 °C、固液质量体积比 1 : 1 000、振荡频率 180 r/min、初始铀质量浓度 20 mg/L、pH=1 条件下,考察不同配比条件下树脂吸附铀的平衡吸附量,结果见表 2。

表2 功能化试剂用量及对吸附铀的影响  
Table 2 The amount of functionalized reagent and its influence on the adsorption of uranium

| 树脂    | 功能试剂     | 不同 NaOH 溶液/正辛醇与树脂的摩尔比时<br>铀的平衡吸附量/(mg/g) |       |       |       |       |
|-------|----------|--|-------|-------|-------|-------|
|       |          | 2 : 1                                    | 3 : 1 | 4 : 1 | 5 : 1 | 6 : 1 |
| 磷酸树脂  | 32% NaOH | 9.1                                      | 12.9  | 12.9  | 13.1  | 13.0  |
| 磷酸酯树脂 | 正辛醇      | 7.2                                      | 11.5  | 15.0  | 14.9  | 15.1  |

由表 2 可看出,随着 NaOH 溶液/正辛醇加入比例的增加,树脂铀平衡吸附量先线性增加,随后变化幅度减小。当 NaOH 溶液与树脂摩尔比为 3 : 1、正辛醇与树脂摩尔比为 4 : 1 时,所制备的磷酸树脂及磷酸酯树脂吸附铀的平衡吸附量较高,分别为 12.9 mg/g (以干树脂计,下同) 和 15.0 mg/g。综合铀吸附容量和试剂成本,NaOH 溶液与树脂的摩尔比选择 3 : 1、正辛醇与树脂的摩尔比选择 4 : 1。

在醇解过程中,当正辛醇与树脂摩尔比小于4:1时,树脂溶胀不充分,不利于正辛醇分子进入树脂内部孔道,导致功能基团较少、树脂吸附铀的平衡吸附量不高。当正辛醇与树脂摩尔比大于4:1时,平衡吸附量不再随着正辛醇加入量的增加而提高。

## 2.2 树脂吸附铀的影响因素

### 2.2.1 铀溶液 pH 对树脂提铀性能的影响

在 25 ℃、固液质量体积比 1:1 000、振荡频率 180 r/min、初始铀浓度 20 mg/L 条件下,考察 pH 对树脂提铀性能的影响,结果见图 5。可以看出,磷酸基树脂、磷酸酯基树脂对铀的吸附均随 pH 的增加呈先增加后减小的趋势。因为在酸性条件下,铀主要以硝酸铀酰形式存在于溶液中,随着 pH 的增加,树脂功能基团与硝酸铀酰的螯合作用逐渐减弱,吸附势减小,从而导致平衡吸附量下降。

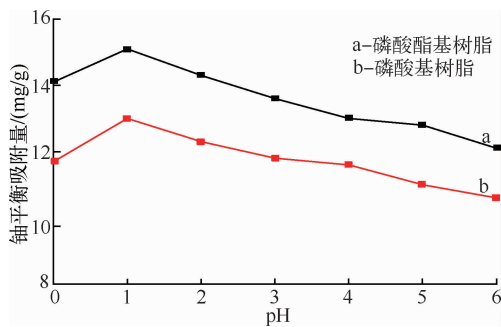


图 5 溶液 pH 对树脂提铀性能的影响  
Fig. 5 Effect of pH on uranium extraction performance of resin

### 2.2.2 树脂的吸附动力学

实验中,对比了 pH=0 和 pH=1 条件下的吸附性能,整体变化趋势基本一致;pH=1 为树脂的最佳吸附 pH,但考虑到实际应用体系的 pH=0,因此从应用角度选择 pH=0 作为后续试验条件。

在 25 ℃、固液质量体积比 1:1 000、振荡频率 180 r/min、初始铀浓度 20 mg/L、pH=0 条件下,磷酸基树脂和磷酸酯基树脂吸附铀的动态吸附速率见图 6。可以看出,磷酸基和磷酸酯基提铀树脂吸附铀的动力学曲线变化趋势基本一致,在 6~8 h 达到吸附平衡;在相同试验条件下,磷

酸酯基提铀树脂吸铀速率更快、平衡吸附量更高;磷酸酯基树脂的平衡容量为 14.3 mg/g,磷酸基树脂的平衡吸附容量为 11.5 mg/g。可见,磷酸酯基提铀树脂在高酸度、低铀浓度条件下吸铀性能更优。

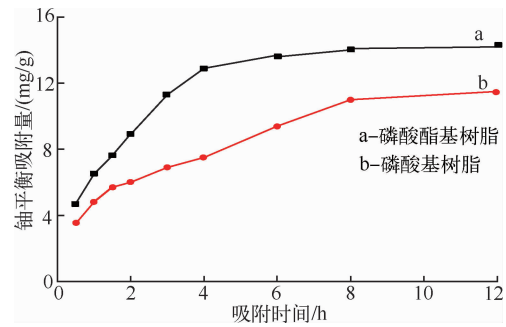


图 6 树脂的吸附动力学曲线  
Fig. 6 Adsorption kinetics curves of the resins

### 2.2.3 树脂的吸附等温线

树脂的吸附容量是温度与金属离子浓度的函数,在 25 ℃、固液质量体积比 1:1 000、振荡频率 180 r/min、pH=0 条件下,液相铀平衡浓度与树脂平衡吸附容量的关系见图 7。可以看出,2 种树脂的吸附等温线变化趋势基本一致,当液相平衡铀质量浓度在 0~200 mg/L 变化时,树脂对铀的吸附容量随液相平衡浓度的增加显著升高;当溶液平衡铀质量浓度大于 200 mg/L 时,树脂的吸附容量增长缓慢;当溶液平衡铀质量浓度大于 400 mg/L 时,树脂的吸附容量基本不变,此时磷酸基和磷酸酯基提铀树脂吸附铀的平衡吸附容量分别为 63.0 mg/g 和 84.5 mg/g。

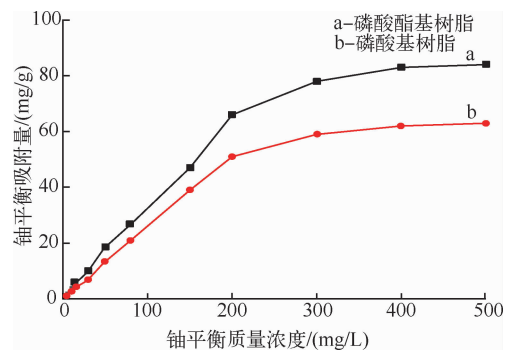


图 7 树脂的吸附等温线  
Fig. 7 Adsorption isotherms of the resins

### 2.2.4 树脂在模拟硝酸体系萃余水相中的吸铀性能

在铀质量浓度 20 mg/L、硝酸浓度 1 mol/L、硝酸钠浓度 1 mol/L 的模拟硝酸体系中(该浓度体系为湖南某水冶厂某工艺段的待处理溶液),进行树脂饱和吸附容量测试。在 25 ℃、震荡频率 180 转/min、静态吸附 8 h、固液质量体积比 1:1 000 条件下,进行吸附;吸附完毕后将树脂滤出,收集吸附尾液分析其中的铀;再按固液质量体积比 1:1 000 重新加入新鲜模拟硝酸溶液,继续吸附 8 h;吸附过程共进行 5 次。根据吸附尾液铀浓度计算树脂对铀的累积吸附量,结果见表 3。可以看出,在固液质量体积比为 1:1 000 条件下,经 5 次静态吸附,磷酸基提铀树脂对铀的吸附容量为 18.1 mg/g,磷酸酯功能基提铀树脂对铀的吸附容量为 21.9 mg/g。

表 3 树脂在模拟硝酸体系萃余水相中的铀吸附容量

Table 3 Uranium adsorption capacity of resin in raffinate phase of simulated nitric acid system

| 树脂       | 不同错流次数下树脂铀吸附容量/(mg/g) |       |       |       |       |
|----------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
|          | 第 1 次                 | 第 2 次 | 第 3 次 | 第 4 次 | 第 5 次 |
| 磷酸基提铀树脂  | 8.1                   | 13.9  | 16.1  | 17.9  | 18.1  |
| 磷酸酯基提铀树脂 | 12.3                  | 17.6  | 19.8  | 21.2  | 21.9  |

### 2.2.5 树脂的解吸性能

分别以 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液(解吸剂 1)、1.5 mol/L NaCl+0.1 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合溶液(解吸剂 2)、0.4 mol/L NaHCO<sub>3</sub>+0.1 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

混合溶液(解吸剂 3)作为解吸剂,考察其对吸附铀后树脂的解吸效果,结果见表 4。单次静态解吸结果表明:0.4 mol/L NaHCO<sub>3</sub>+0.1 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合溶液对磷酸酯基提铀树脂具有最佳的解吸效果,解吸率为 98.3%;2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液对磷酸基提铀树脂具有最佳解吸效果,解吸率为 96.1%。

表 4 不同种类解吸剂对铀解吸率的影响

Table 4 Effect of different desorption agents on the desorption rate of uranium

| 树脂       | 不同解吸剂的解吸率/% |       |       |
|----------|-------------|-------|-------|
|          | 解吸剂 1       | 解吸剂 2 | 解吸剂 3 |
| 磷酸基提铀树脂  | 96.1        | 91.2  | 94.8  |
| 磷酸酯基提铀树脂 | 89.3        | 95.4  | 98.3  |

### 2.2.6 树脂的动态吸附—解吸性能测试

取 200 mL(约 18.3 g)试验树脂,经浸泡、水洗后,转移至自制的 1 cm(内径)×40 cm(柱高)的玻璃交换柱,以铀质量浓度 20 mg/L、硝酸浓度 1 mol/L、硝酸钠浓度 1 mol/L 的模拟溶液为吸附原液,以 0.4 mol/L NaHCO<sub>3</sub>+0.1 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合溶液为解吸剂,进行动态吸附—解吸循环试验。在吸附体积 2 000 BV(20 L)、解吸体积为 100 BV(1 L)、吸附速度 0.9 mL/min、解吸速度 0.5 mL/min 条件下,考察树脂重复使用过程中尾液浓度及吸附率变化,结果见表 5~表 6。

表 5 树脂重复使用性能

Table 5 Performance of resin reuse process

| 树脂名称   | 吸附尾液铀质量浓度/(mg/L) |       |       |       |       | 铀吸附率/% |       |       |       |       |
|--------|------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
|        | 第 1 次            | 第 2 次 | 第 3 次 | 第 4 次 | 第 5 次 | 第 1 次  | 第 2 次 | 第 3 次 | 第 4 次 | 第 5 次 |
| 磷酸基树脂  | 2.0              | 2.3   | 2.5   | 2.9   | 2.7   | 90.0   | 88.5  | 87.5  | 85.5  | 86.5  |
| 磷酸酯基树脂 | 0.01             | 0.02  | 0.02  | 0.01  | 0.02  | 99.9   | 99.9  | 99.9  | 99.9  | 99.9  |

表 6 树脂重复使用时洗脱液浓度

Table 6 Concentration of desorption solution for resin reuse process

| 树脂名称   | 解吸液铀质量浓度/(mg/L) |       |       |       |       |
|--------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
|        | 第 1 次           | 第 2 次 | 第 3 次 | 第 4 次 | 第 5 次 |
| 磷酸基树脂  | 360.0           | 354.0 | 350.0 | 342.0 | 346.0 |
| 磷酸酯基树脂 | 393.8           | 395.0 | 392.8 | 396.5 | 396.9 |

由表5可看出,2种树脂均具有较好的重复使用性能,磷酸酯基树脂对酸性溶液中的低浓度铀表现出更优异的吸附性能,5次平行试验其吸附尾液中的铀质量浓度均小于0.05 mg/L,解吸液中的铀质量浓度为392~396 mg/L,平均浓缩倍数约为19.7。

### 2.3.7 树脂的优选

经过磷酸酯基提铀树脂处理后的模拟溶液中的铀质量浓度小于0.05 mg/L,吸附率达99%以上,树脂在模拟溶液中的饱和容量为21.9 mg/g;且以0.4 mol/L NaHCO<sub>3</sub>+0.1 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>混合溶液作为解吸剂,铀的解吸率可达98.3%。因此,磷酸酯基提铀树脂可用于处理酸性硝酸体系中的低浓度铀。

## 3 结论

以氯球为原料,以AlCl<sub>3</sub>为催化剂,在75℃下反应6h,然后分别以摩尔比3:1的32%的NaOH溶液和摩尔比4:1的正辛醇为水解和醇解功能化试剂,在90℃下反应8h,制备得到磷酸基提铀树脂和磷酸酯基提铀树脂。

在1 mol/L HNO<sub>3</sub>+1 mol/L NaNO<sub>3</sub>的模拟溶液中,磷酸基提铀树脂的饱和吸附容量为18.1 mg/g,采用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作解吸剂时,铀的解吸率为96.1%;磷酸酯功能基提铀树脂的吸附容量为21.9 mg/g,吸附尾液中的铀质量浓度小于0.05 mg/L;采用0.4 mol/L NaHCO<sub>3</sub>与0.1 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>作解吸剂时,解吸率为98.3%。磷酸酯基提铀树脂可用于处理酸性硝酸体系中的低浓度铀,对酸性体系中低浓度铀的回收处理具有较好的应用价值。

### 参考文献:

- [1] 何炳林,黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 上海:上海科技教育出版社,1993.
- [2] 杨伯和. 铀矿加工工艺学[M]. 北京:核工业北京化

工冶金研究院,2002.

- [3] 王德义,湛竟清,赵淑良,等. 铀的提取与精制[M]. 北京:原子能出版社,1982.
- [4] 王黎,宋金如. 201×8阴离子交换树脂吸附铀的性能研究[J]. 化工时刊,2005,19(12):22-24.
- [5] 张晓文,付长亮,肖静水,等. 离子交换树脂从含铀矿坑水中深度回收铀[J]. 化工进展,2011,30(S2):126-129.
- [6] 平爱东,罗明标,刘建亮,等. 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.
- [7] 张晶杰. 偕胺肟化超交联微孔聚合材料的制备及其铀吸附性能的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2020.
- [8] 王玮杰,官涤,田一贺,等. 核工业废水处理研究进展[J]. 核科学与技术,2019,7(2):43-49.
- [9] 李乐,成彬,廖琪,等. 吸附法提取低浓度铀的研究进展[J]. 应用化工,2017,46(3):537-541.
- [10] 姜圣阶,任凤仪. 核燃料后处理工学[M]. 北京:原子能出版社,1995.
- [11] LIAO J, LIU P, XIE Y, et al. Metal oxide aerogels: preparation and application for the uranium removal from aqueous solution[J]. Science of the Total Environment,2021,768:144212.
- [12] 蒋亚廷. 含磷基团功能化纤维的制备及对含铀废水的高效吸附研究[D]. 绵阳:西南科技大学,2021.
- [13] 杨思芹,王国华,谢水波,等. 磷酸盐生物矿化处理低浓度含铀废水的研究进展[J]. 微生物学通报,2021,48(6):2222-2231.
- [14] 熊春华,莫建军,林峰,等. 铀酰离子在大孔磷酸树脂上的吸附行为及其机理[J]. 铀矿冶,1994,13(4):264-267.
- [15] NURSAPINA N A, MATVEYEVA I, SHYNYBEK B. AMP and Ambersep 920 IRA anion exchange resins for recovery of uranium from productive solution[J]. International Journal of Biology and Chemistry,2018,11(2):135-141.

## Synthesis and Uranium-adsorption Performance of Phosphoric/Phosphonic Ester Based Functional Materials

CHANG Hua, GOU Yangfei, SU Yantao, YANGWU Xinchun, LI Mo

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

**Abstract:** In addressing the adsorption issue of low-concentration uranium in nitric acid systems, a chloromethylated styrene-divinylbenzene copolymer was employed as the framework, and phosphorylation was achieved using phosphorus trichloride as the functionalizing reagent. Through Friedel-Crafts alkylation and quenching-hydrolysis/alcoholysis reactions, long-chain hydroxyl and alkyl groups were grafted onto the resin, resulting in uranium adsorbents featuring phosphoric acid and phosphoric ester functional groups, respectively. The resin structural characterization was conducted using infrared spectroscopy, elemental analysis, and thermogravimetric analysis. During the resin preparation, the impact of different process parameters on the phosphorus content and uranium adsorption performance was investigated, leading to the determination of optimal synthesis conditions. Static experiments were performed to assess the influence of pH, equilibrium uranium concentration, and adsorption time on the uranium adsorption properties of the resin. Additionally, a selection of desorption agents and verification of resin reusability were carried out. The results indicate that the prepared phosphoric ester-based uranium adsorbent exhibits excellent adsorption performance for low-concentration uranium ( $<20$  mg/L) in a simulated solution ( $1$  mol/L  $\text{HNO}_3$  +  $1$  mol/L  $\text{NaNO}_3$ ). The resin saturation adsorption capacity for uranium is  $21.9$  mg/g dry resin, and the residual uranium concentration in the leachate after adsorption is  $<0.05$  mg/L. Using  $0.4$  mol/L  $\text{NaHCO}_3$  and  $0.1$  mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  as composite desorption agents, the desorption efficiency for uranium reaches  $98.3\%$ . The synthesized phosphoric ester-based uranium adsorbent proves effective for the adsorption and separation of low-concentration uranium in nitric acid systems.

**Key words:** uranium; nitric acid systems; phosphate resin; phosphate ester resin; equilibrium adsorption capacity; adsorption; desorption