

水杨酸螯合树脂对铀的吸附性能

王凤菊, 陈树森, 宋艳, 李子明, 吴浩天, 李昊, 李壑

(核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

摘要: 利用低温氮气吸附-脱附法测定水杨酸螯合树脂的比表面积、孔径; 考察了水杨酸螯合树脂的热力学稳定性; 研究了溶液 pH、 $\rho(\text{Cl}^-)$ 对水杨酸螯合树脂铀吸附性能的影响, 以及树脂的吸附等温线、吸附动力学及解吸性能。结果表明: 水杨酸螯合树脂的比表面积为 $32.34 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径为 32.08 nm , 当温度低于 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 水杨酸螯合树脂具有良好的热稳定性; 在 pH 为 $7\sim 9$ 时, 树脂吸附性能较好, 铀吸附量达 14.1 mg/g (以干树脂计, 下同); Cl^- 的存在会降低树脂对铀的吸附量, 当 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 3.0 g/L 时, 铀吸附量降低约 9.9% ; 当铀溶液的平衡浓度为 400 mg/L 时, 树脂的铀吸附量达到最大, 为 153 mg/g ; 吸附 20 h , 吸附过程达到平衡。酸性解吸剂与碱性解吸剂对树脂均具有良好的解吸性能, 解吸率均在 94% 以上。在 $\rho(\text{U})=21.2 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=3.36 \text{ g/L}$ 的真实铀浸出液中吸附 24 h , 水杨酸螯合树脂的铀吸附量达 14.7 mg/g , 具有较好的铀吸附性能。

关键词: 水杨酸; 螯合; 树脂; 铀; 吸附; 浸出液

中图分类号: TL212.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2024)03-0040-05

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2024.01.02

一般采用离子交换法从铀矿浸出液中提取铀^[1-2], 然而铀矿浸出液成分复杂, 当浸出液中杂离子浓度过高时, 杂离子可能被优先交换, 进而影响离子交换树脂对铀酰离子的吸附能力^[3-4]。螯合树脂是一类官能团中存在 O、N、S 或 P 等原子的树脂^[5], 这些原子含有未成键孤对电子, 因铀酰离子具有未成键的空轨道, 螯合树脂上的原子能与铀酰离子形成稳定的多配体配合物。因此, 与常规离子交换树脂相比, 螯合树脂与金属离子的结合力更强, 选择性也更高^[6]。

水杨酸分子存在酚羟基和羧酸结构, 具有双螯合配体结构, 极易与过渡金属离子、重金属离子、稀土金属离子形成稳定的配合物^[7-8]。在静电作用与螯合作用的协同作用下, 水杨酸螯合树脂 (ASA-CPS) 对重金属离子具有很强的吸附能力, 常温下对 Fe^{3+} 吸附容量可达 0.21 g/g ; 在可避免金属离子水解的 pH 范围内, 随着介质 pH 的增大, ASA-CPS 的吸附能力增强; 树脂对不同金属离子的吸附能力顺序为 $\text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ ^[9-12]。水杨酸螯合树脂可同时吸附 Al^{3+} 和

Fe^{3+} , 且对 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的吸附容量相差不大^[13]。接枝水杨酸树脂和膜材料对 Fe^{3+} 均具有较好吸附效果, 其中接枝水杨酸膜材料对 Fe^{3+} 的配合能力为 $(13.4 \pm 0.7) \text{ mg/g}$, 而相应树脂材料对 Fe^{3+} 的配合能力为 $(11.6 \pm 0.6) \text{ mg/g}$ ^[14]。

水杨酸螯合树脂具有良好的螯合吸附能力。若将水杨酸螯合树脂用于吸附浸出液中的铀, 或可避免铀矿浸出液中杂质离子的干扰, 实现从铀矿浸出液中选择性提取铀, 解决树脂吸附铀效率低的问题。试验以自制水杨酸螯合树脂为对象, 考察了树脂对溶液中铀的吸附性能、饱和和树脂解吸性能, 并研究了树脂对浸出液中铀的吸附效果。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂与仪器

试验原料和试剂: U_3O_8 ($\geq 99.8\%$), 中核二七二铀业有限责任公司; 氯化钠、浓硫酸、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠等均为分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司。

收稿日期: 2024-01-09

第一作者简介: 王凤菊(1984—), 女, 山东济南人, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为功能高分子材料研发。

通信作者简介: 陈树森(1978—), 男, 辽宁葫芦岛人, 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。

试验仪器: Gemini V2.00 型全自动比表面积和孔隙分析仪, 美国 Micromeritics 仪器公司; TGA 2 型热重分析仪, Mettler Toledo 公司; DHG-9145A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海林频仪器股份有限公司; PHS-25 型酸度计, 北京精微博科技有限公司; KS 4000ic 型恒温摇床, 德国 IKA 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 水杨酸螯合树脂的表征

利用 BET 检测法测定水杨酸螯合树脂的比表面积、孔径和孔容。样品在 100 °C 下, 脱气处理 24 h, 采用低温氮气吸附-脱附法测量。

用热重分析仪分析水杨酸螯合树脂的热力学稳定性。取 3~10 mg 水杨酸螯合树脂加入到热重分析仪的试样皿中, 在 N₂ 气氛下, 以 10 °C/min 的升温速度加热至 800 °C, 根据测试结果绘制热重曲线。

1.2.2 水杨酸螯合树脂对铀的静态吸附性能

1.2.2.1 溶液 pH 对吸附性能的影响

配制 18.2 mg/L 的铀溶液, 分别取 10 份 115 mL 的铀溶液置于烧杯中, 用稀 H₂SO₄、Na₂CO₃ 溶液调节其 pH 分别为 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11。然后分别取 100 mL 不同 pH 的溶液加入到盛有 0.1 g 水杨酸螯合树脂的 10 个锥形瓶中, 25 °C 下摇床振荡吸附 24 h, 分析吸附后溶液中的铀质量浓度, 计算不同 pH 下水杨酸螯合树脂的铀吸附量。

1.2.2.2 氯离子浓度对吸附性能的影响

配制 18.2 mg/L 的铀酰溶液, 调节其 pH 为 7。分别取 115 mL 该铀溶液, 加入适量 NaCl, 保证 $\rho(\text{Cl}^-)$ 分别为 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 g/L。然后分别取 100 mL 不同 $\rho(\text{Cl}^-)$ 的铀溶液加入到盛有 0.1 g 水杨酸螯合树脂的 6 个锥形瓶中, 25 °C 下摇床振荡吸附 24 h。分析吸附后溶液中的铀质量浓度, 计算不同 Cl⁻ 浓度下水杨酸螯合树脂的铀吸附量。

1.2.2.3 水杨酸螯合树脂的吸附等温线

分别配制质量浓度为 20、50、100、200、300、400、500、600、800 mg/L 的铀溶液, 调节溶液 pH 为 7。分别取 100 mL 配制好的铀溶液加入到盛有 0.1 g 水杨酸螯合树脂的 9 个锥形瓶中, 25 °C 下摇床振荡吸附 24 h。分析吸附后溶液中的铀质量浓度, 计算不同初始铀浓度下水杨酸螯合树

脂的铀吸附量, 绘制吸附等温线。

1.2.2.4 水杨酸螯合树脂的吸附动力学

在 12 个具塞锥形瓶中, 分别加入 0.1 g 水杨酸螯合树脂。将 100 mL、18.2 mg/L 的铀溶液 (pH 为 7) 加入到锥形瓶中, 25 °C 下摇床振荡吸附, 从各锥形瓶中定时取样^[15], 分析取出液中的铀质量浓度, 计算不同吸附时间下水杨酸螯合树脂的铀吸附量, 绘制吸附动力学曲线。

1.2.3 水杨酸螯合树脂的解吸性能

将吸附铀达到平衡的水杨酸螯合树脂, 用去离子水洗涤 3 次, 分析树脂中的铀含量。将相同条件下达到吸附平衡的水杨酸螯合树脂用去离子水洗涤 3 次, 滤纸吸干外部水分后, 分别量取 0.1 g 加入到分别盛有 100 mL 不同解吸剂 (3 g/L Na₂CO₃ + 1 mol/L NaCl、3 g/L Na₂CO₃ + 1.5 mol/L NaCl、3 g/L H₂SO₄ + 1 mol/L NaCl、3 g/L H₂SO₄ + 1.5 mol/L NaCl) 的锥形瓶中, 25 °C 下摇床振荡, 解吸 6 h。分析解吸液中的铀质量浓度, 计算解吸率。

1.2.4 水杨酸螯合树脂对铀的吸附性能

1.2.4.1 对模拟浸出液中铀的吸附性能

根据真实铀矿浸出液中的离子情况, 配制铀质量浓度为 16.4 mg/L、 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 3.0 g/L 的模拟铀浸出液, 调节 pH 为 7。取 0.1 g 水杨酸螯合树脂加入到 100 mL 模拟铀浸出液中, 25 °C 下摇床振荡吸附 24 h, 分析吸附后溶液中的铀质量浓度, 计算树脂的铀吸附量。

1.2.4.2 对真实浸出液中铀的吸附性能

某真实铀浸出液组分: $\rho(\text{U}) = 21.2 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Cl}^-) = 3.36 \text{ g/L}$, $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 3.16 \text{ g/L}$, $\rho(\text{HCO}_3^-) = 0.179 \text{ g/L}$, $\rho(\text{Ca}) = 0.666 \text{ g/L}$, $\rho(\text{Mg}) = 0.317 \text{ g/L}$ 。取 0.1 g 水杨酸螯合树脂加入到 100 mL 浸出液中, 25 °C 下摇床振荡吸附 24 h, 分析吸附后溶液中的铀质量浓度, 计算树脂的铀吸附量。

2 试验结果与讨论

2.1 水杨酸螯合树脂的表征

2.1.1 比表面积测定

用 BET 法进行测定, 水杨酸螯合树脂的比表面积为 32.34 m²/g, 孔容为 0.259 4 cm³/g, 孔径为 32.08 nm。

2.1.2 热重分析

水杨酸螯合树脂的热失重曲线见图 1。可以看出,在 184 °C 时,水杨酸螯合树脂出现热分解,主要是水杨酸官能团的分解;在 403 °C 时,氯化苯乙烯骨架结构的分解,该热分解过程到 460 °C 时结束,此时剩余质量百分数约为 14.1%,剩余物主要是反应过程中未被取代的 Cl。综合分析可知,水杨酸螯合树脂在低于 180 °C 时,具有良好的热稳定性。

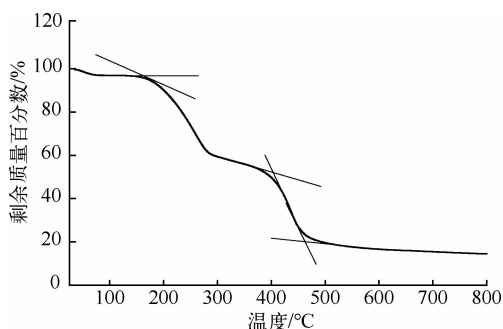


图 1 水杨酸螯合树脂的热失重曲线

Fig. 1 Thermogravimetric curve of salicylic acid chelating resin

2.2 水杨酸螯合树脂对铀的静态吸附性能

2.2.1 溶液 pH 对树脂吸附性能的影响

pH 对水杨酸螯合树脂吸附性能的影响见图 2。可以看出,水杨酸螯合树脂在 pH 为 7~9 时,对铀的吸附性能较好,铀吸附量最高可达 14.1 mg/g(以干树脂计,下同);随着铀溶液酸性或碱性的增强,水杨酸螯合树脂对铀的吸附能力降低。当 pH 过高时,铀以碳酸铀酰形式存在,水杨酸螯合树脂中的螯合基团与铀的作用不足以破坏碳酸铀酰的稳定性(碳酸铀酰的稳定常数为 2×10^{18})^[16];而当 pH 过低时,水杨酸螯合树脂中的胺基易被质子化,螯合基团中只有 O 发挥螯合作用,螯合作用减弱,对铀的吸附量降低。

2.2.2 $\rho(\text{Cl}^-)$ 对树脂吸附性能的影响

铀溶液中存在的 $\rho(\text{Cl}^-)$ 对水杨酸螯合树脂吸附性能的影响见图 3。可以看出, Cl^- 的存在会影响水杨酸螯合树脂对铀的吸附,降低树脂的铀吸附量。当 $\rho(\text{Cl}^-) = 3.0 \text{ g/L}$ 时,树脂的铀吸附量由最初的 14.1 mg/g 降为 12.7 mg/g,铀吸附量降低约 9.9%;当 $\rho(\text{Cl}^-) = 5.0 \text{ g/L}$ 时,铀吸附量降至 12.2 mg/g,降低约 13.5%。

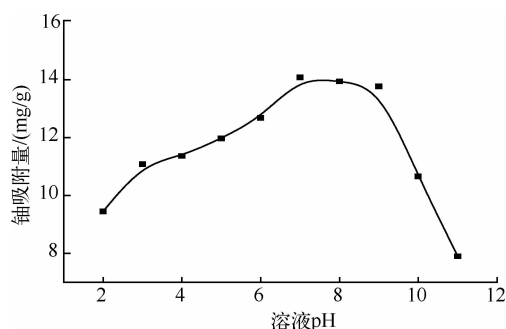


图 2 pH 对水杨酸螯合树脂吸附性能的影响

Fig. 2 Effect of pH on the adsorption performance of salicylic acid chelating resin

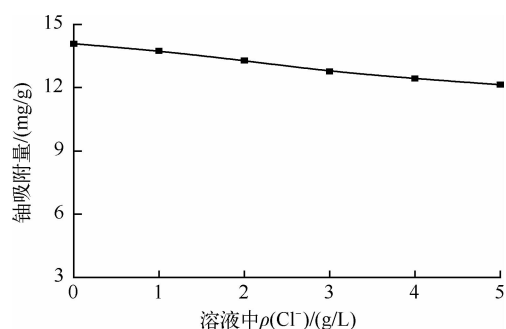


图 3 $\rho(\text{Cl}^-)$ 对水杨酸螯合树脂吸附性能的影响

Fig. 3 Effect of $\rho(\text{Cl}^-)$ on the adsorption performance of salicylic acid chelating resin

2.2.3 树脂的吸附等温线

水杨酸螯合树脂的吸附等温线见图 4。可以看出,随着铀溶液平衡浓度的升高,水杨酸螯合树脂对铀的吸附容量增大,当铀溶液的平衡质量浓度达到 400 mg/L 时,树脂吸附达到平衡,铀吸附量达到最大,此时水杨酸螯合树脂的吸附量为 153 mg/g。

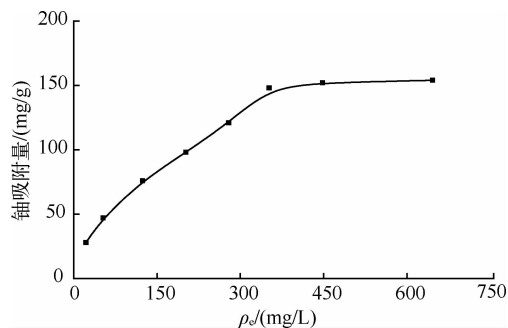


图 4 水杨酸螯合树脂的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of salicylic acid chelating resin

2.2.4 树脂的吸附动力学

水杨酸螯合树脂的吸附动力学曲线见图 5。

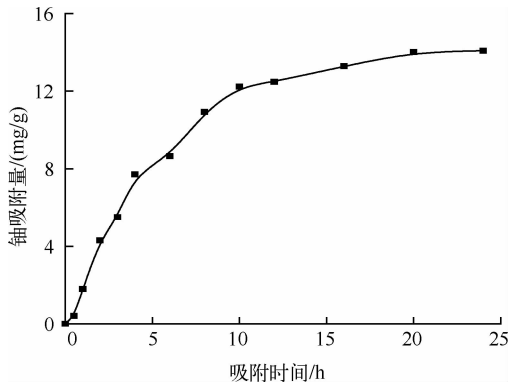


图5 水杨酸螯合树脂的吸附动力学曲线

Fig. 5 Adsorption kinetics curve of salicylic acid chelating resin

从图5可看出,在一定范围内,随着吸附时间的延长,水杨酸螯合树脂的铀吸附量增大。当吸附时间达到20 h时,吸附达到平衡,此时水杨酸螯合树脂的铀吸附量为14.2 mg/g。

2.3 树脂的解吸性能

在不同解吸条件下,水杨酸螯合树脂的解吸性能见表1。可以看出,分别以3 g/L Na_2CO_3 + 1 mol/L NaCl、3 g/L Na_2CO_3 + 1.5 mol/L NaCl、3 g/L H_2SO_4 + 1 mol/L NaCl、3 g/L H_2SO_4 + 1.5 mol/L NaCl作解吸剂,解吸水杨酸螯合树脂上吸附的铀,解吸率分别为94.33%、97.16%、96.45%、98.58%。酸性解吸剂与碱性解吸剂对水杨酸螯合树脂的解吸率相差不多。

表1 不同解吸条件下水杨酸螯合树脂的解吸性能

Table 1 Desorption performance of salicylic acid chelating resin under different desorption conditions

解吸条件	树脂中的铀吸附量/(mg/g)	解吸液中 $\rho(\text{U})$ /(mg/L)	解吸率/%
3 g/L Na_2CO_3 + 1 mol/L NaCl	14.1	13.3	94.33
3 g/L Na_2CO_3 + 1.5 mol/L NaCl	14.1	13.7	97.16
3 g/L H_2SO_4 + 1 mol/L NaCl	14.1	13.6	96.45
3 g/L H_2SO_4 + 1.5 mol/L NaCl	14.1	13.9	98.58

2.4 树脂对浸出液中铀的吸附性能

研究了水杨酸螯合树脂在模拟铀浸出液和真实铀浸出液中的吸附情况。0.1 g的水杨酸螯合树脂在 $\rho(\text{U})=16.4 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=3.0 \text{ g/L}$ 的模拟浸出液中吸附24 h,铀吸附量为11.4 mg/g;在 $\rho(\text{U})=21.2 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=3.36 \text{ g/L}$ 的真实铀浸出液中吸附24 h,铀吸附量可达到14.7 mg/g。水杨酸螯合树脂对有 Cl^- 存在的真实铀矿浸出液中的铀也具有较好的吸附性能。

3 结论

具有双螯合配体结构的水杨酸螯合树脂,热稳定性良好,可在pH为7~9的浸出液中吸附铀。对吸附铀饱和的水杨酸螯合树脂,可用碱性解吸剂(Na_2CO_3 + NaCl)或酸性解吸剂(H_2SO_4 + NaCl)进行解吸,解吸率均在94%以上。水杨酸螯合树脂在 $\rho(\text{U})=21.2 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)=3.36 \text{ g/L}$ 及其他杂离子存在的真实铀浸出液中吸附24 h,铀吸附量达14.7 mg/g,具有良好的铀吸附性能。

参考文献:

- [1] 高君丽,韩雪涛,张剑勇,等.湖山铀矿离子交换工艺的改进优化研究[J].有色设备,2023,37(2):65-69.
- [2] 曹彪,段海城,董宏真,等.某铀矿山离子交换吸附工艺影响因素试验研究[J].山东化工,2023,52(3):52-54.
- [3] 封宇,陈树森,任宇,等.聚丙烯酸螯合树脂的制备及其吸附碱性溶液中铀的性能[J].湿法冶金,2021,40(3):229-235.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 李京昊.水杨酸型聚苯乙烯螯合离子交换树脂:201410090279.7[P].2024-03-21.
- [8] 刘霖,李京昊,朱彩艳,等.季铵阳离子修饰的水杨酸型螯合离子交换树脂:201310697361.1[P].2013-

- 12-11.
- [9] 张健. 水杨酸型与 8-羟基喹啉型螯合树脂的制备及其对重金属离子螯合吸附行为的研究[D]. 太原: 中北大学, 2009.
- [10] 张健, 高保娇, 卢金华. 水杨酸型螯合树脂对 Fe(III) 离子的螯合吸附行为[J]. 物理化学学报, 2009, 25(3): 532-538.
- [11] 李延斌, 张健, 高保娇, 等. 合成水杨酸-交联聚苯乙烯螯合树脂的新途径[J]. 功能高分子学报, 2009, 22(3): 243-247.
- [12] GAO BAOJIAO, ZHANG JIAN, GUO JIAN-FENG. Synthesis of salicylic acid-polystyrene type chelate resin with a new route[J]. Journal of Polymer Research, 2010, 17(2): 301-308.
- [13] 钟世杰, 刘谋盛, 王平艳, 等. 水杨酸型螯合树脂对 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(4): 174-176+183.
- [14] SABRINA BOUSSETTA, CATHERINE BRANGER, ANDRE MARGAILLAN, et al. Salicylic acid and derivatives anchored on poly(styrene-co-divinylbenzene) resin and membrane via a diazo bridge: Synthesis, characterisation and application to metal extraction[J]. Reactive & Functional Polymers, 2008, 68(3): 775-786.
- [15] 王凤菊, 勾阳飞, 宿延涛, 等. 壳聚糖季铵盐的制备及其对铀的吸附性能研究[J]. 湿法冶金, 2018, 37(3): 216-220.
- [16] 王凤菊, 勾阳飞, 朱善宾, 等. 8-羟基喹啉改性壳聚糖吸附剂的制备及其吸附铀的性能[J]. 湿法冶金, 2017, 36(6): 502-506.

Adsorption Performance of Salicylic Acid Chelating Resin for Uranium

WANG Fengju, CHEN Shusen, SONG Yan, LI Ziming, WU Haotian, LI Hao, LI He

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

Abstract: For the salicylic acid chelating resin, the specific surface area and pore size were determined using low temperature nitrogen adsorption-desorption method; and its thermodynamic stability was examined. The effects of solution pH and $\rho(Cl^-)$ on its uranium adsorption performance were studied, and its adsorption isotherms, adsorption kinetics, and desorption performance were also investigated. The results show that the specific surface area of salicylic acid chelating resin is 32.34 m^2/g , and the pore size is 32.08 nm. The salicylic acid chelated resin has good thermal stability when the temperature is below 180 $^{\circ}C$. When the pH is in the range of 7~9, the resin has good adsorption performance, and the uranium adsorption capacity can reach 14.1 mg/g dry resin. The presence of Cl^- can reduce the adsorption capacity for uranium. When the $\rho(Cl^-)$ is 3.0 g/L, the uranium adsorption capacity decrease by about 9.2%. When the equilibrium $\rho(U)$ in solution is 400 mg/L, the uranium adsorption capacity of the resin reach its maximum, at 153 mg/g dry resin. After 20 h adsorption, the adsorption process reach equilibrium. Both acidic and alkaline desorption agents show good desorption performance for resins, with desorption rates both above 94%. For the real uranium leaching solution with $\rho(U)$ of 21.2 mg/L and $\rho(Cl^-)$ of 3.36 g/L, the uranium adsorption capacity of the salicylic acid chelating resin can reach 14.7 mg/g dry resin after 24 h adsorption, indicating good uranium adsorption performance.

Key words: salicylic acid; chelate; resin; uranium; adsorption; leaching solution