

偕胺肟基生物吸附剂的制备及铀吸附性能研究

范美青¹ 齐爽²

(1. 吉林工程技术师范学院 吉林长春 130052; 2. 中国石油吉林燃料乙醇有限公司 吉林吉林 132001)

摘要: 本文通过界面聚合和化学接枝法合成了偕胺肟改性的玉米秸秆碳, 并将其用于废水中铀酰离子的吸附处理。实验结果表明, 玉米秸秆碳经过偕胺肟改性后, 对铀酰离子具有很高的选择性。最佳吸附条件为: 吸附时间 360 分钟 (min), 常温吸附, pH=6, 铀的初始浓度为 100ppm, 最佳料液比为 0.4g/L。

关键词: 偕胺肟, 玉米秸秆, 吸附剂, 铀酰离子

Preparation of amidoxime functionalized bioadsorbents on the efficient adsorption of uranium

FAN Mei-qing¹ QI Shuang²

(1. Jilin Engineering Normal University, Changchun 130052, China; 2. Petrochina Jilin Fuel Ethanol Co., Ltd., Jilin 132001, China)

Abstract: In this paper, amidoxime-modified corn stalk carbon was synthesized by interfacial polymerization and chemical grafting, and it was used for the adsorption treatment of uranyl ions in wastewater. The experimental results showed that corn straw carbon modified by amidoxime had high selectivity for uranyl ion. The optimal adsorption conditions were: adsorption time was 360 minutes at room temperature, pH=6, initial concentration of uranium was 100ppm, the best solid-liquid ratio was 0.4g/L.

Keywords: Amidoxime; Corn stalk carbon; adsorbent; Uranyl ion

铀及其化合物的存在将对人类健康构成极大威胁。铀酰离子通常存在于大多数天然水中, 浓度极低。但由于铀的开采、浓缩和处置会污染地表水和地下水, 使得铀浓度增加。因此, 从废水中提取铀酰离子具有重要意义。提取铀的方法有很多, 包括离子交换、膜过滤、化学沉淀以及吸附等。其中吸附法由于工艺方便, 价格便宜, 效率高而备受人们的青睐^[1-4]

目前很多吸附剂都存在选择性低, 活性中心利用率差等缺点。玉米秸秆是世界上产量巨大的农业废弃物。相当一部分的玉米秸秆被低值使用和直接废弃, 其后果是既浪费了资源, 又污染了环境。玉米秸秆多孔碳由于具有高度中空和多孔结构, 可以有效解决孔径结构不理想, 空间利用率低, 且有效吸附位置少的关键问题。并且, 在众多有机官能团中, 偕胺肟由于对铀酰离子具有良好的选择性, 因此, 被广泛用于修饰无机纳米材料与高分子聚合物, 制备对铀酰离子具有较好选择性和较大吸附量的铀吸附材料^[5-6]。

本文通过界面聚合在玉米秸秆碳表面包覆一层聚吡咯, 再通过化学接枝法将偕胺肟负载到秸秆碳表面, 制备得到的改性玉米秸秆吸附剂可以解决活性中心利用率低, 选择性差等技术问题。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

玉米秸秆取自吉林省吉林市舒兰市玉米地。

其他的化学药品均来自西格玛奥德里奇 (SigmaAldrich)。

扫描电镜 (SEM, Philips XL 30), 比表面分析仪 (BET, BELSORP-mini, Microtrac), 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS, 820-MS, Bruker Company)

1.2 实验方法

1.2.1 界面聚合法制备聚吡咯包覆的玉米秸秆碳

将 1 g 处理过的玉米秸秆碳^[7]与 0.5 g 2-氨基吡咯依次加入 500 ml 去离子水中, 在超声条件下, 高度分散 1 h。以路易斯酸 FeCl₃ 为氧化剂, 乙腈和水体积比为 1:1 的混合溶剂下反应 36 h, 用去离子水清洗干净, 烘干后得到聚吡咯包覆的玉米秸秆碳, 记为 CS-PPY。

1.2.2 化学接枝法制备偕胺肟改性的玉米秸秆碳

将 1 g 聚吡咯包覆的玉米秸秆碳加入到体积比为 1:1 的 N,N-二

甲基甲酰胺与甲醇的混合液中, 超声分散 1 h 后, 加入 1 g 丙烯腈后, 在缓慢的搅拌下, 室温反应 24 小时, 用去离子水清洗干净, 烘干后得到偕胺肟改性的玉米秸秆碳, 记为 CS-CN。

1.2.3 亲电加成法制备偕胺肟改性的玉米秸秆碳

将 1 g 偕胺肟改性的玉米秸秆碳加入到体积比为 1:1 的水与甲醇的混合液中, 超声分散 1 h 后, 加入 1 g 盐酸羟胺后, 在缓慢的搅拌下, 60 °C 反应 6 小时, 用去离子水清洗干净, 烘干后得到偕胺肟改性的玉米秸秆碳, 记为 CS-AO。

1.2.4 铀吸附性能研究

取一定量的吸附剂, 加入到不同铀初始浓度的锥形瓶中, 用 0.1mol/L 的硝酸和氢氧化钠溶液调节 pH, 在不同的温度下, 震荡反应不同的反应时间, 计算吸附材料的吸附性能。具体静态吸附过程如下:

① 不同 pH 值对吸附性能的影响

采用浓度为 0.1 mol/L 的硝酸和氢氧化钠溶液调节铀酰溶液的 pH 值, 分别测定 pH 值为 2~9 对吸附量的影响。

② 不同吸附时间对吸附性能的影响

分别测定吸附时间为 0 min~480 min 对吸附量的影响。

③ 不同铀酰浓度对吸附性能的影响

分别配置 10 ppm~130 ppm 的铀酰溶液, 测定铀酰的初始浓度对吸附量的影响。

④ 不同固液比对吸附性能的影响

测定固液比分别 0.1 g/L~0.6 g/L 对吸附量的影响。

⑤ 不同温度对吸附性能的影响, 测定温度分别为 25 °C~45 °C 对吸附量的影响。

铀酰离子的吸附量按照如下公式进行计算:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

C₀—溶液中铀酰离子的初始浓度, ppm。

C_e—吸附平衡时溶液中的残余浓度, ppm。

Q_e—吸附平衡时铀酰离子的最大吸附量, mg/g。

m/V-固液比, g/L。

2 结果与讨论

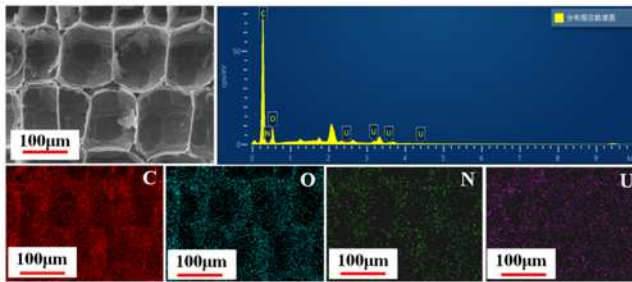


图1 CS-AO 在吸附铀后的 SEM 图及其能谱图

Fig.1 SEM image of CS-AO and EDS mapping

图1为CS-AO在吸附铀后的SEM图及其能谱图。由图可以看出,玉米秸秆具有天然的三维孔道,孔道直径约50 μm。这种大孔径的结构可以使得玉米秸秆直接投入到废水中,降低了应用成本。通过能谱分析证明C、N、O三种元素的存在。将样品用于铀吸附后,铀均匀的分布在样品的表面,表明样品优异的吸附性能。根据表1的结构参数可以看出,吸附剂的比表面积为2038 m²/g,孔容积为0.4631 cm³/g。

表1 CS-AO 的结构参数

Table 1 Structural parameters of CS-AO

样品	比表面积 $S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	孔容积 $V_p/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$
CS-AO	2038	0.4631

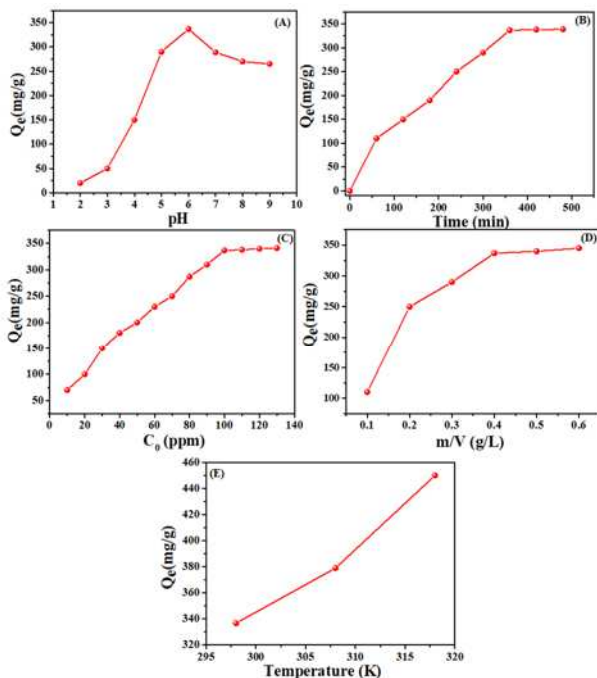


图2 不同条件下,样品的铀吸附量((A)不同pH值;(B)不同反应时间;(C)不同铀初始浓度;(D)不同固液比;(E)不同反应温度)

Fig.2 The adsorption amount of CS-AO under different conditions ((A) different pH; (B) different contact time; (C) different initial U(VI) concentration; (D) different solid-liquid ratio; (E) different reaction temperature)

图2为不同条件下,样品的铀吸附量。图2(A)显示了不同pH值对吸附性能的影响。从图中可以看出,溶液呈强酸性,低pH时吸附量几乎为零。随着pH的增大,U(VI)的吸附量也逐渐增大。pH=6

时,最大吸附量为336.78 mg/g。随着pH的升高,吸附量开始下降,当pH=9时,吸附量仅为最大值的70%。

图2(B)为不同反应时间的铀吸附性能。由图可以看出,随着反应时间的增加,吸附量迅速增加,反应时间大于360 min后,吸附逐渐变慢,最终达到平衡。这是由于前期阶段,吸附材料表面具有大量的活性位点,溶液中铀酰离子快速被吸附。而随着反应的进行,活性位点逐渐被占据,导致吸附的铀酰离子逐渐减少。所以最终确定最佳的吸附时间为360 min。

图2(C)不同铀初始浓度对溶液吸附性能的影响。由图可以看出,在浓度较低的情况下,吸附材料的吸附量较低。这是由于溶液中铀元素含量较少。随着铀浓度的升高,吸附材料的吸附量会相应升高。当浓度达到100 ppm时,吸附量达到336.78 mg/g。当浓度进一步升高时,吸附量趋于平衡,这是因为材料的吸附容量达到饱和。因此最终选择铀的初始浓度为100 ppm。

图2(D)为不同固液比对溶液吸附性能的影响。由图可以看出,随着固液比用量的增加,铀的吸附量逐渐增加。这是因为随着吸附剂量的增加,吸附剂的表面积和吸附位点增加,从而使U(VI)离子的去除率显著提高。当固液比高于0.4 g/L时,去除率没有明显提高,这可能是因为材料的吸附位点减少,导致铀酰离子与材料接触困难,因此选择0.4 g/L作为最佳固液比。

图2(E)为不同反应温度下的铀吸附性能研究。由图可以看出随着温度的升高,吸附材料的吸附量会逐渐升高。说明该吸附过程为吸热过程。

3 结论

本文制备了偕胺肟改性的玉米秸秆碳,并将其用于废水中铀酰离子的吸附处理。实验结果表明,玉米秸秆碳经过偕胺肟改性后,对于铀酰离子具有很高的选择性。最佳吸附条件为:吸附时间360分钟(min),常温吸附,pH=6,铀的初始浓度为100 ppm,最佳料液比为0.4 g/L。通过上述结果表明,改性玉米秸秆作为铀酰离子吸附剂,具有较高的选择性及循环性,能够达到以废治废的目的,具有很高的应用前景。

参考文献:

- [1]陈久涛,房彦宏,宋玉收,等. 辐照对732阳离子交换树脂交换容量的影响研究[J].核科学与工程, 2023, 43(5): 1182-1188.
- [2]Na Shi, Jiakun Wu, Xingyu Zhi, et al. Amidoxime-functionalized cellulose nanofibers/MXene aerogel for electric field enhanced uranium extraction from seawater[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146563.
- [3]Tonghuan Liu, Jiaju Ma, Xiaobo Li, et al. Efficient removal of U(VI) by an environmental-friendly amidoxime matrix microspheres: Batch experiments and mechanism investigation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11: 110151.
- [4]王凤菊,宋艳,李志明,等. 胺基改性壳聚糖吸附材料的制备及其对铀的吸附性能研究[J]. 湿法冶金, 2024, 43(1): 99-104.
- [5]Gege Zhang, Yudan Wang, Xing Zhang, et al. Synthesis of a porous amidoxime modified hypercrosslinked benzil polymer and efficient uranium extraction from water[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 641: 128508.
- [6]郝武民,张顺孝,朱佳慧,等. 镍钴水滑石负载偕胺肟化竹纤维在铀吸附中的应用研究[J]. 精细化工, 2023, 02: 78-80.
- [7]Meiqing Fan, Xu Zeng, Xiaodong Yang, et al. Rational design of asymmetric supercapacitors via a hierarchical core-shell nanocomposite cathode and biochar anode[J]. RSC Advances, 2019, 9: 42543-42553.

基金项目:

吉林省自然科学基金自由探索重点项目(YDZJ202101ZYTS093); 吉林省发改委产业技术研究与开发项目(2023C044-5)

作者简介:范美青(1981-),女,山东烟台人,教授,2015年毕业于哈尔滨工程大学材料专业,博士研究生,研究方向:功能材料制备及应用。