

氨基酸改性尼龙 66 纤维的制备及其铀吸附性能

李玉娜^{1,2}, 张明星², 徐 晓², 严六明¹, 胡江涛²,
马红娟², 邢 哲², 李 荣^{2,*}, 吴国忠^{2,*}

1. 上海大学 理学院, 上海 200444; 2. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800

摘要:采用辐射接枝法将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝于尼龙 66(PA66)纤维表面以引入环氧基团, 利用 N-乙酰-L-半胱氨酸(NAC)与环氧基团进行开环反应, 制备出氨基酸改性的 PA66 纤维吸附材料。利用红外光谱、热重分析、X 射线光电子能谱、扫描电镜对改性前后 PA66 纤维化学结构、表面形貌进行表征。考察了含铀水溶液的初始 pH 值、初始铀浓度和吸附时间对 PA66 纤维吸附材料的铀吸附容量影响规律。研究表明, 当溶液初始 pH 为 8 时, 铀吸附效果最佳; 吸附时间为 100 min 时达到饱和吸附; 吸附材料对铀的吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 吸附容量可达 75.53 mg/g(铀初始质量浓度为 25 mg/L)。此外纤维吸附材料在含铀等多种金属离子水溶液中具有较好的铀吸附选择性。

关键词:尼龙 66 纤维; 氨基酸改性; 吸附; 铀酰离子

中图分类号: TL13; TL941.1; O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)01-0144-10

doi: 10.7538/hhx.2019.41.01.0144

Preparation of Amino Acid Modified Nylon 66 Fiber and Evaluation of Its Uranium Adsorption Properties

LI Yu-na^{1,2}, ZHANG Ming-xing², XU Xiao², YAN Liu-ming¹, HU Jiang-tao²,
MA Hong-juan², XING Zhe², LI Rong^{2,*}, WU Guo-zhong^{2,*}

1. College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract: Glycidyl methacrylate was grafted onto the surface of PA66 fiber using radiation-grafting method. Then, the ring-opening reaction between epoxy groups and N-acetyl-L-cysteine was carried out to prepare the amino acid modified PA66 functional fiber adsorbent. The chemical structures and surface morphologies of the pristine and graft-modified PA66 fibers were characterized by Fourier transformed infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy, respectively. The effects of initial pH, initial uranium concentration and contact time on uranium adsorp-

收稿日期: 2018-09-05; 修订日期: 2018-10-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11675247; 11605275; U1732151)

作者简介: 李玉娜(1993—), 女, 山东滨州人, 硕士研究生, 物理化学专业, E-mail: liyuna@sinap.ac.cn

* 通信联系人: 李 荣(1985—), 男, 江苏淮安人, 博士, 助理研究员, 从事高分子辐射改性研究, E-mail: lirong@sinap.ac.cn;

吴国忠(1969—), 男, 湖南长沙人, 博士, 研究员, 博士生导师, 高分子化学与物理专业, E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn

tion performance of fiber adsorbent were investigated. The results show that the pH value of solution adjusted to 8 is conducive to the adsorption of uranium; the adsorption equilibrium reaches within 100 min; the uranyl ion adsorption process is in accordance with the pseudo-second-order kinetics model and the Langmuir isotherm adsorption model. The uranium adsorption capacity reaches 75.53 mg/g when the initial uranium mass concentration is 25 mg/L. Additionally, the fibers exhibits good adsorption selectivity for uranium in aqueous solution containing other metal ions.

Key words: PA66 fiber; amino acid modification; adsorption; uranyl ions

随着社会经济的迅速发展,传统化石能源的消耗与需求持续增加,环境污染问题也日趋严重。为实现经济的健康、稳定与可持续发展,近年来我国将核能作为能源战略的重要组成部分。随着核能的高效利用和迅速发展,我国的铀矿勘探和开采规模步入一个新的阶段,但开采和加工铀燃料的同时带来了环境铀污染问题。由于铀的半衰期长,能够在自然环境中长期稳定存在,倘若进入人体,将对人体肾脏等器官造成不可逆的损伤^[1]。世界卫生组织(2012)规定饮用水中的铀质量浓度应低于 0.03 mg/L^[2]。有效提取水溶液中的铀有利于生态环境保护,回收再利用宝贵的铀资源。

迄今为止,已有许多方法用于去除水溶液中的铀酰离子,包括溶剂萃取^[3]、离子印迹^[4]、化学沉淀^[5]、离子交换^[6]和吸附^[7]等。其中,吸附法由于其操作简单、吸附效率高、吸附材料来源广泛等优点,从而被广泛关注和研究^[8]。目前,吸附材料包括改性介孔 SiO₂^[9]、壳聚糖^[10]、磁性复合材料^[11]、螯合树脂^[12]、高分子聚合物^[13]等。其中,由于改性聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等聚合物纤维基吸附剂可根据需求加工成不同长度和形状,有便于放置、回收和循环利用等优势^[14],因此在实际提铀应用中更具可行性。

由于偕胺肟基对铀具有优异的吸附选择性,因此偕胺肟基吸附材料已被广泛研究。目前主要通过接枝丙烯腈(AN)制备偕胺肟基吸附材料^[15]。但是,偕胺肟基吸附材料通常在 pH 范围为 4~6 的酸性条件下对铀产生最佳吸附^[16-17]。为得到碱性条件下对铀酰离子有较好吸附效果的材料,本工作拟采用辐射接枝法将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝于尼龙66(PA66)纤维表面以引入环氧基团,然后利用 N-乙酰-L-半胱氨酸(NAC)与环氧基团进行开环反应,制备出氨基酸改性的 PA66 纤维基功能吸附剂(PA66-g-PGMA-NAC)。利用红外光谱(FTIR)、热重分析(TG)、

X 射线光电子能谱(XPS)和扫描电镜(SEM)等手段表征 PA66-g-PGMA-NAC 纤维吸附剂,并对其铀吸附性能进行研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

尼龙66(PA66)纤维(线密度为 78 dTex/48 f(S))和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA, $w \geq 97.0\%$),由 Sigma-Aldrich 公司提供。N-乙酰-L-半胱氨酸(NAC), $w \geq 99\%$,购自上海麦克林生化科技有限公司。铀酰离子标准溶液(1 000 mg/L, $w = 2\%$ HNO₃),购于 SPEX CertiPrep 试剂公司。其他试剂,例如甲醇、二甲基亚砜(DMSO)、丙酮、盐酸、氢氧化钠等,分析纯,均由国药集团化学试剂有限公司提供。

⁶⁰Co γ 射线源,圆柱体式,活度 2.11×10^{15} Bq,中国科学院上海应用物理研究所;SHJ-A6 恒温水浴锅,上海乔联有限公司;SHA-CA 恒温振荡器,金坛市金南仪器制造有限公司;Tensor 27 傅里叶红外光谱仪,美国 BRUKER 公司;209 F3 Tarsus 热重分析仪,德国 NETZSCH 公司;Merlin Compact 扫描电子显微镜,德国 Zeiss 公司;Axis Ultra DLD spectrometer X 射线光电子能谱仪,英国 Kratos 公司;Optima 8000 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)仪,美国 Perkin Elmer 公司。

1.2 改性 PA66 纤维制备过程

辐射接枝改性 PA66 纤维的制备工艺流程示于图 1。首先将 PA66 纤维(0.8 g)置于辐照管中,加入 100 mL GMA 溶液($\varphi(\text{GMA}) = 10\%$,溶剂为体积比为 1:1 的去离子水和甲醇),通氮气 15 min 以除去管内的氧气,将辐照管密封后进行辐照(吸收剂量 10 kGy,辐照时间 17 h)。随后,将接枝纤维 PA66-g-PGMA 从辐照管中取出,用索氏提取器抽提 24 h(溶剂为丙酮),以除去残余单体和均聚物;最后,把洗涤后的纤维置于真空干

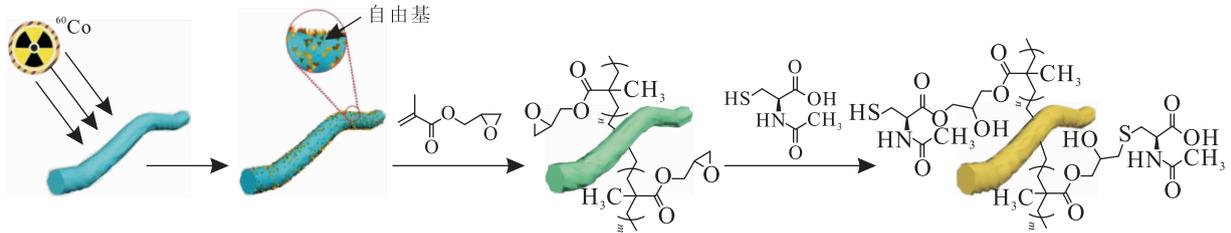


图1 氨基酸改性 PA66 纤维的制备

Fig. 1 Preparation of amino acid modified PA66 fiber

燥箱中(60 ℃)烘干至恒重并称重,按照公式(1)计算接枝率(D_g):

$$D_g = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为原始 PA66 纤维的质量, m_1 为接枝后的 PA66-g-PGMA 纤维的质量。

将 PA66-g-PGMA 纤维($D_g = 90.18\%$, 质量 1.3 g)置于锥形瓶中,加入 NAC 溶液(浓度: 0.5 mol/L; 体积: 100 mL; 溶剂: 体积比为 1:1 的去离子水和 DMSO),通氮气 15 min 后密封,将锥形瓶密封置于 80 ℃ 的恒温水浴锅内反应 24 h,待反应结束后,取出纤维,用去离子水和乙醇洗涤以除去残余的 NAC。随后,将纤维置于真空烘箱内(60 ℃)干燥至恒重并称重,按照公式(2)计算得到 NAC 的开环转化率约为 100%。

$$\text{转化率} = \frac{142.15(m_2 - m_1)}{143.20(m_1 - m_0)} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_2 为开环反应得到的 PA66-g-PGMA-NAC 纤维的质量;142.15 和 143.20 分别为 GMA 和 NAC 的相对分子质量。

1.3 改性 PA66 纤维铀吸附性能评估

1.3.1 PA66-g-PGMA-NAC 纤维对水溶液中铀酰离子的吸附实验 用铀标准溶液(浓度 1 000 mg/L)和去离子水配置不同初始浓度的铀酰离子水溶液,使用 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节溶液的初始 pH 值。称取 0.02 g PA66-g-PGMA-NAC 纤维置于 100 mL 含铀水溶液中,密封并放入恒温振荡器(25 ℃, 转速 120 r/min)中进行吸附实验,间隔一定时间取样一次。用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测试吸附前后溶液中的铀酰离子浓度,分别根据公式(3)和(4)计算吸附剂对铀吸附容量(q)和离子去除率:

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_t) \times V}{m} \quad (3)$$

$$\text{去除率} = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: ρ_0 和 ρ_t 分别为吸附前后溶液中铀的质量浓度,mg/L; V 为溶液体积,mL; m 为吸附剂质量,g。

1.3.2 PA66-g-PGMA-NAC 纤维对含铀等多种金属离子水溶液中铀酰离子的吸附实验 为考察改性 PA66 纤维对铀酰离子的吸附选择性,参照文献[18]方法配制了含铀等多种金属离子的水溶液。该溶液中共含 9 种金属离子,包括 Na^+ (162.15 mg/L)、 Co^{2+} (119.26 mg/L)、 Ni^{2+} (123.55 mg/L)、 Mn^{2+} (113.73 mg/L)、 Zn^{2+} (124.62 mg/L)、 Ce^{3+} (254.10 mg/L)、 Cr^{3+} (85.56 mg/L)、 La^{3+} (273.53 mg/L) 和 UO_2^{2+} (180.90 mg/L)。将吸附剂(0.4 g)置于上述溶液中(体积 100 mL, pH=4)中,在恒温振荡器中振荡吸附(温度 298 K, 转速 120 r/min, 吸附时间 24 h)。待达到吸附平衡,利用 ICP-AES 测试吸附前后溶液中的铀酰离子的浓度,按照公式(5)计算纤维对各种金属离子的平衡吸附容量(q_e)。

$$q_e = \frac{(\rho'_0 - \rho'_e) \times V}{m} \quad (5)$$

式中: ρ'_0 和 ρ'_e 分别为含铀等多种金属离子水溶液中各金属离子的初始质量浓度和达到吸附平衡的质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 PA66-g-PGMA-NAC 吸附剂的表征

2.1.1 FTIR 光谱 PA66 纤维原丝、PA66-g-PGMA 和 PA66-g-PGMA-NAC 样品的 FTIR 光谱示于图 2。从图 2 可以看出,PA66 纤维原丝在 3 300、1 645、1 540 cm^{-1} 波数处出现多个吸收峰,分别由 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动以及 $\delta_{\text{N-H}}$ 和 $\nu_{\text{C-N}}$ 的组合吸收产生^[17]; PA66-g-PGMA 纤维在 910、830 cm^{-1} 处出现环氧基团的特征吸收峰,表明 GMA 成功接枝于 PA66 纤维上^[19]; 经开环改

性后,环氧基团特征峰消失,PA66-g-PGMA-NAC在 $2\,560\text{ cm}^{-1}$ 处出现微弱的S—H特征吸收峰^[20],此外,在 $3\,600\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$ 的宽波数范围出现N—H和O—H特征吸收峰,表明氨基酸开环反应成功进行。

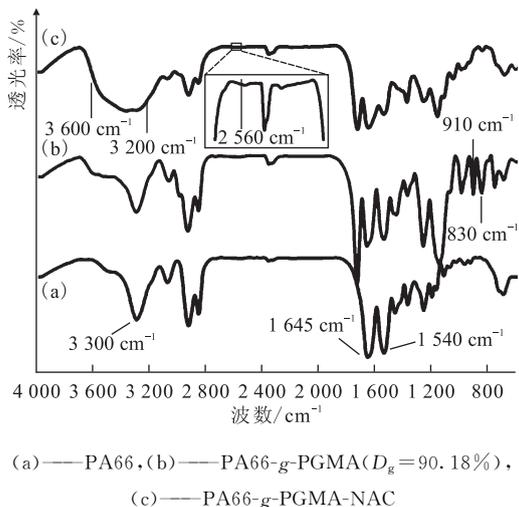
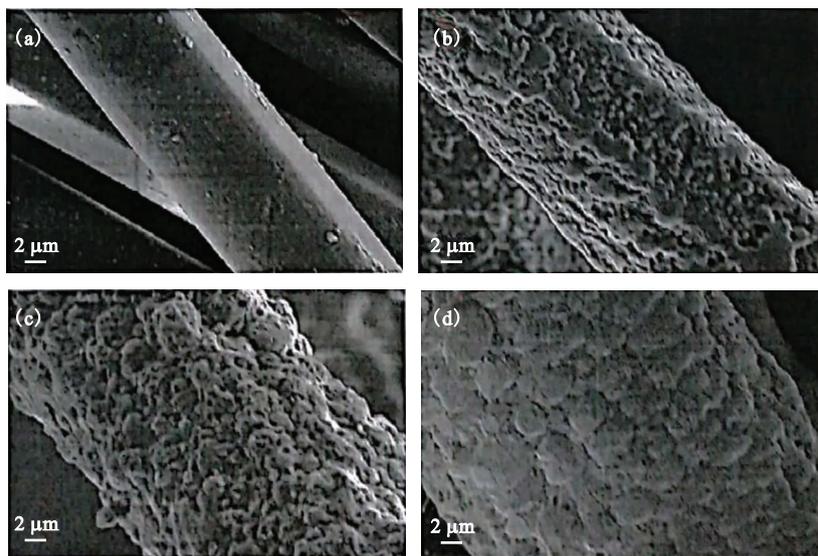


图2 接枝和开环反应前后PA66纤维的红外光谱
Fig. 2 FTIR spectra of PA66 fibers before and after grafting and ring-opening reactions

2.1.2 纤维表面形貌 图3所示为PA66原始纤维、PA66-g-PGMA、PA66-g-PGMA-NAC和U(VI)-PA66-g-PGMA-NAC的表面形貌SEM图。从图3可看出,PA66原始纤维的表面相对

平整光滑,直径约 $11\ \mu\text{m}$ (图3(a));经过GMA接枝改性后,PA66-g-PGMA纤维表面粗糙,且纤维直径明显增大,约 $16\ \mu\text{m}$ (图3(b)),表明GMA被接枝到PA66纤维上;经过NAC开环反应后,纤维表面更为粗糙,且直径约增大至 $21\ \mu\text{m}$ (图3(c)),证实NAC被引入到PA66纤维上;吸附铀的U(VI)-PA66-g-PGMA-NAC纤维(图3(d))直径增大至 $26\ \mu\text{m}$,表明铀酰离子纤维表面已成功吸附了铀酰离子。

2.1.3 热重曲线 图4所示为PA66原始纤维、PA66-g-PGMA纤维及PA66-g-PGMA-NAC纤维的TG和DTG曲线。从图4可以看出,经过辐射接枝和氨基酸开环改性,PA66纤维的热降解过程和降解温度均出现明显变化。PA66原始纤维在 $415\sim 460\text{ }^\circ\text{C}$ 内呈现一步降解过程(图4(a)),从DTG曲线(图4(b))可以看出降解最快的温度为 $442\text{ }^\circ\text{C}$ ^[21]。与PA66原始纤维相比,PA66-g-PGMA纤维热降解过程分三步,PA66-g-PGMA-NAC纤维则分五步。PA66-g-PGMA纤维三步降解过程中的最快热分解温度分别为 330 、 $405\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $445\text{ }^\circ\text{C}$,分别属于酯基和环氧基团($200\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$)、PGMA接枝链($360\sim 420\text{ }^\circ\text{C}$)^[22]和PA66原始纤维($420\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$)的热降解过程。PA66-g-PGMA-NAC纤维在 $30\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $120\sim 265\text{ }^\circ\text{C}$ 范围分别对应附着在纤维上的水和可挥发性物质的热降解; $265\sim 355\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的曲线对应NAC的降解^[23],在 $355\sim 435\text{ }^\circ\text{C}$



(a)——PA66,(b)——PA66-g-PGMA($D_g=90.18\%$),(c)——PA66-g-PGMA-NAC,(d)——U(VI)-PA66-g-PGMA-NAC

图3 接枝、开环反应前后和吸附铀后PA66纤维的扫描电镜图像

Fig. 3 SEM images of PA66 fibers before and after grafting, ring-opening reactions and adsorption of uranyl ions

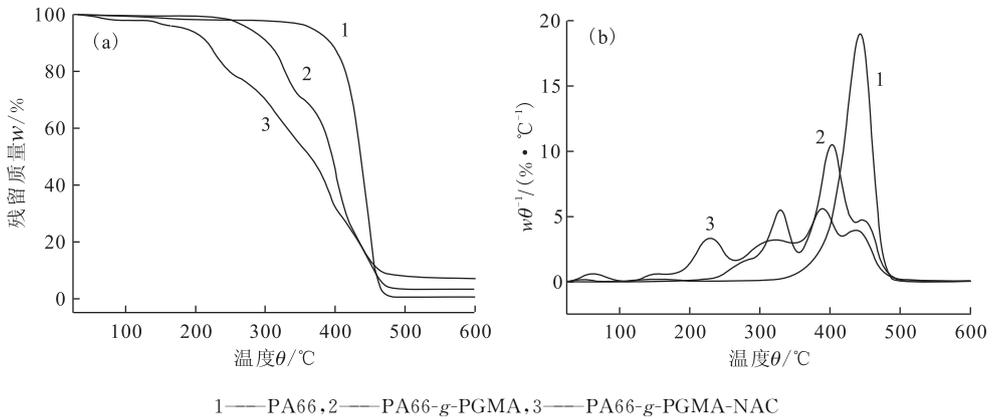
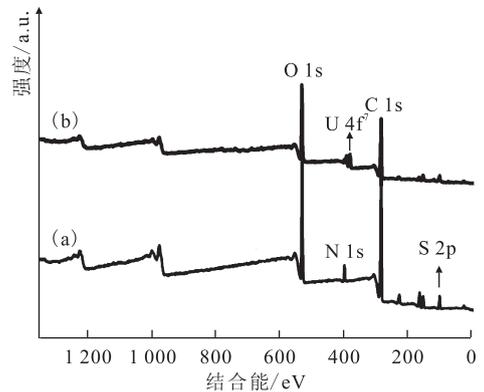


图 4 氮气气氛下接枝反应($D_g=90.18\%$)和开环反应前后 PA66 纤维的 TG(a)和 DTG 曲线(b)

Fig. 4 TG(a) and DTG(b) curves of PA66 fibers before and after grafting($D_g=90.18\%$) and ring-opening reactions

和 435~500 °C 的降解分别对应 PGMA 和 PA66 基材。从上述结果可以看出,随着辐射接枝和开环反应的进行,改性 PA66 纤维的热稳定性逐渐降低。

2.1.4 XPS 能谱 PA66-g-PGMA-NAC 纤维吸附铀酰离子前、后的 XPS 谱图和元素含量分别示于图 5 和表 1。由吸附前纤维的能谱可见,PA66-g-PGMA-NAC 纤维在 285.2 eV、399.8 eV 及 532.1 eV 处分别出现属于 C 1s、N 1s 和 O 1s 的特征峰,同时在 164.3 eV 处显示出 S 2p 的特征峰,表明 NAC 被引入到 PA66 纤维上。吸附 U(VI) 的 U(VI)-PA66-g-PGMA-NAC 纤维在 381.94 eV 出现属于 U 4f 的特征峰,U 在纤维上的质量分数约 0.47%,表明铀酰离子被吸附于纤维吸附材料上。



(a)——PA66-g-PGMA-NAC,(b)——U(VI)-PA66-g-PGMA-NAC

图 5 PA66-g-PGMA-NAC 纤维($D_g=90.18\%$)

吸附铀酰离子前后的 XPS 能谱

Fig. 5 XPS spectrum of PA66-g-PGMA-NAC fiber ($D_g=90.18\%$) before and after adsorption of uranyl ions

表 1 PA66-g-PGMA-NAC 纤维吸附铀酰离子前后的 XPS 数据及主要元素的摩尔分数

Table 1 XPS data and percentage of main elements before and after adsorption of uranyl ions on PA66-g-PGMA-NAC fiber

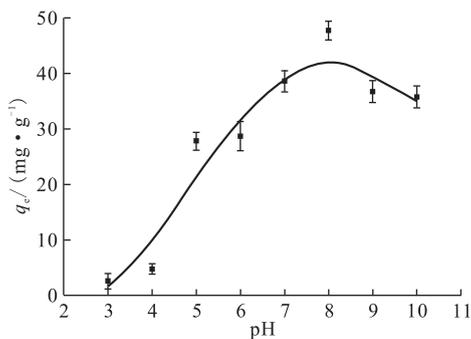
样品	C	O	N	S	U
PA66-g-PGMA-NAC	61.27%	24.9%	3.55%	4.62%	-
U(VI)-PA66-g-PGMA-NAC	58.9%	29.34%	1.31%	2.42%	0.47%

2.2 吸附剂对水溶液中低浓度铀酰离子的吸附性能研究

2.2.1 溶液初始 pH 的影响 溶液初始 pH 对 PA66-g-PGMA-NAC 纤维吸附水溶液中铀酰离子性能的影响示于图 6。由图 6 可知,当 pH=3.0~8.0 时,铀吸附容量不断增大,由 2.63 mg/g 增大至 47.67 mg/g。这是由于 pH 值较低时,改

性纤维吸附剂中的氨基发生质子化,此时只有羧基与铀酰离子进行配位,因此吸附容量较低;随着 pH 值增加,溶液酸性减弱,氨基发生去质子化,此时,吸附剂中的氨基和羧基可以同时与铀酰离子进行配位,导致吸附容量逐渐升高;当溶液 pH>8.0 时,溶液中 OH⁻ 易与铀酰离子形成沉淀,因此材料的铀吸附容量下降。因此,pH=8.0

时吸附剂对铀酰离子的吸附效果最佳,此时铀酰离子在溶液中主要以 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 形式存在^[24],表明吸附剂对该种类型的铀酰离子具有较好的吸附效果。



$m=0.02\text{ g}, \rho_0=10\text{ mg/L}, V=100\text{ mL},$
 $\text{pH}=3\sim 10, t=24\text{ h}, T=298\text{ K}$

图 6 溶液初始 pH 对 PA66-g-PGMA-NAC 吸附剂($D_g=90.18\%$)铀吸附容量的影响

Fig. 6 Effect of initial pH of solution on uranium adsorption capacity of PA66-g-PGMA-NAC adsorbent($D_g=90.18\%$)

2.2.2 吸附动力学 PA66-g-PGMA-NAC 吸附剂的铀吸附容量与吸附时间的关系示于图 7(a)。由图 7(a)可见,吸附容量在初始阶段随吸附时间

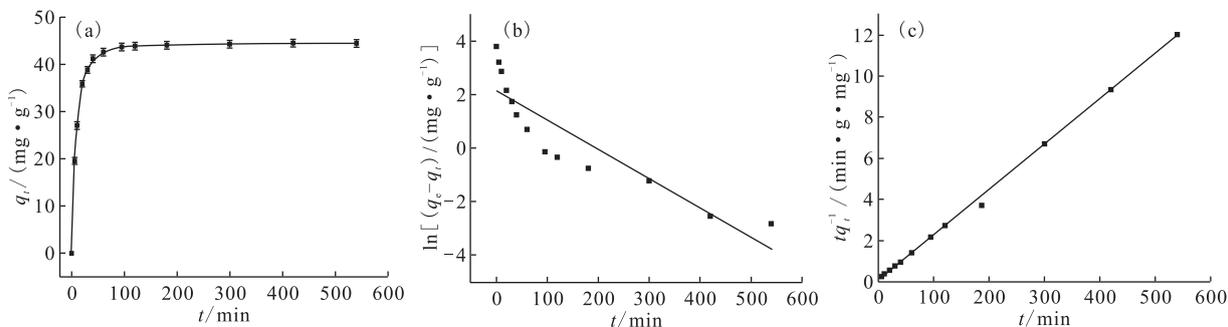
的延长而迅速上升;当吸附时间为 100 min 时,吸附容量可达 43.85 mg/g;当吸附时间进一步延长,吸附容量几乎不再增大,达到吸附平衡,平衡吸附容量为 44.52 mg/g。由吸附动力学曲线的趋势看出,PA66-g-PGMA-NAC 纤维吸附剂对铀酰离子的吸附速率随时间延长逐渐降低,这主要是由于随着吸附反应的进行、纤维上的活性吸附位点不断减少所致。值得注意的是,纤维吸附容量在吸附 20 min 以内即可达到 35.85 mg/g,表明 PA66-g-PGMA-NAC 吸附剂对水溶液中铀酰离子具有较快的吸附速率。对吸附动力学数据采用准一级和准二级动力学模型线性拟合的结果及模型参数分别示于图 7(b)、图 7(c)和表 2。准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

式中: q_e 和 q_t 分别表示达到吸附平衡时和吸附时间为 t 时的吸附容量,mg/g; k_1 为准一级动力学速率常数, min^{-1} 。准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

式中: k_2 为准二级动力学速率常数, min^{-1} 。由表 2 可知,准二级动力学模型拟合得到的线性相关系数 r^2 的值(0.999 9)更接近 1,并且理论计算得到的平衡吸附容量与实验所得结果基本一致,



$m=0.02\text{ g}, \rho_0=10\text{ mg/L}, V=100\text{ mL}, \text{pH}=8.0, T=298\text{ K}$

图 7 PA66-g-PGMA-NAC 吸附剂($D_g=90.18\%$)的铀吸附容量与吸附时间的关系(a)以及准一级(b)与准二级(c)动力学模型拟合

Fig. 7 Relationship between uranium adsorption capacity of PA66-g-PGMA-NAC adsorbent($D_g=90.18\%$) and adsorption time(a), pseudo-first-order(b) and pseudo-second-order(c) adsorption kinetics

表 2 PA66-g-PGMA-NAC 吸附剂对铀酰离子的动力学模型拟合参数

Table 2 Kinetic models fitting parameters for adsorption of uranyl ions on PA66-g-PGMA-NAC adsorbent

$q_{e, \text{exp}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k_1 / min^{-1}	$q_{e, \text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r^2	k_2 / min^{-1}	$q_{e, \text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r^2
45.02	1.098×10^{-2}	8.63	0.794 9	4.952×10^{-3}	45.41	0.999 9

表明吸附剂 PA66-g-PGMA-NAC 对铀酰离子的吸附过程更符合准二级动力学模型。由于影响准二级动力学模型吸附的主要因素为化学键的形成,因此,判断该吸附过程为化学吸附过程^[25]。

2.2.3 吸附等温线 溶液中的铀酰离子浓度是影响吸附行为的重要因素之一,因此本工作研究了 PA66-g-PGMA-NAC 纤维吸附剂的吸附容量与初始浓度和平衡浓度之间的关系,结果分别示于图 8(a)和(b)。如图 8(a,b)所示,随着溶液中铀酰离子初始浓度增大,吸附剂的平衡吸附容量不断增加。当铀酰离子初始质量浓度为 25 mg/L 时,该材料对铀酰离子的平衡吸附容量为 75.53 mg/g。分别采用 Langmuir 和 Freundlich 两种等温吸附模型对吸附等温线数据进行线性拟

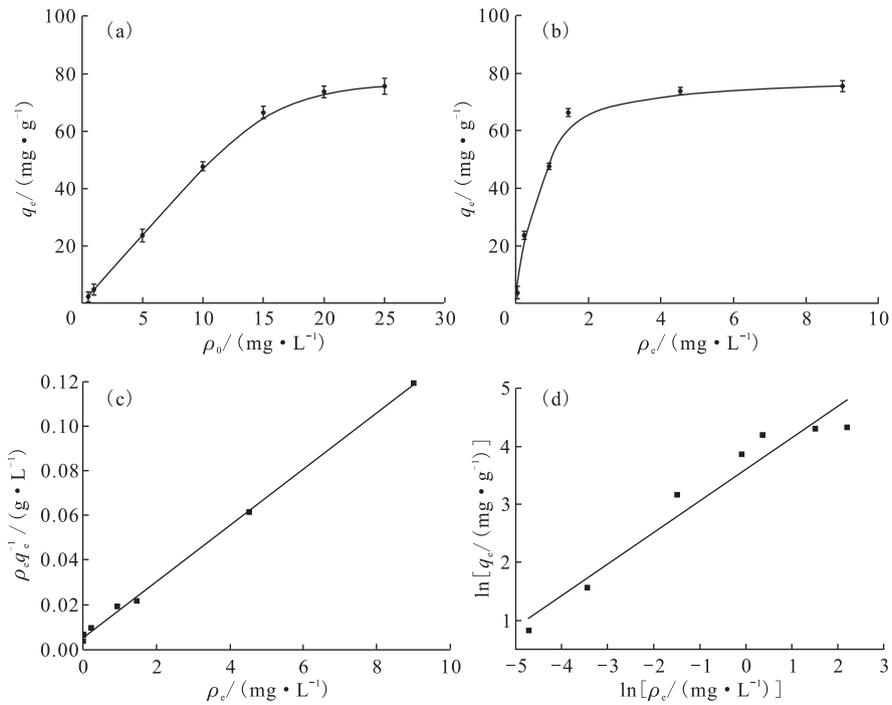
合,结果示于图 8(c)和(d)。Langmuir 等温吸附模型方程为:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{\rho_e}{q_m} \quad (8)$$

式中: ρ_e 表示吸附平衡时 U(VI)的质量浓度,mg/L; q_e 和 q_m 分别表示 PA66-g-PGMA-NAC 纤维的平衡吸附容量和饱和吸附容量,mg/g; b 为 Langmuir 平衡常数。Freundlich 等温吸附模型方程为:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (9)$$

式中: K_F ((mg/g) · (L/mg)^{1/n}) 和 n 为 Freundlich 吸附常数,分别代表吸附容量和吸附强度。表 3 列出了利用两种等温吸附模型拟合得到的相关参数,不难看出,Langmuir 模型拟合的线性相关系数 r^2 值(0.998 3)比 Freundlich 模型拟合的 r^2 值



$m=0.02 \text{ g}, V=100 \text{ mL}, \text{pH}=8.0, t=24 \text{ h}, T=298 \text{ K}$

图 8 PA66-g-PGMA-NAC 吸附剂($D_g=90.18\%$)的铀吸附容量与初始浓度 ρ_0 (a) 和平衡浓度 ρ_e (b) 的关系以及 Langmuir(c) 与 Freundlich(d) 热力学模型拟合

Fig. 8 Relationship between uranium adsorption capacity of PA66-g-PGMA-NAC adsorbent($D_g=90.18\%$) and initial concentration(a), equilibrium concentration(b), Langmuir(c) and Freundlich(d) adsorption isotherm

表 3 PA66-g-PGMA-NAC 吸附剂对 U(VI) 的吸附等温线模型参数

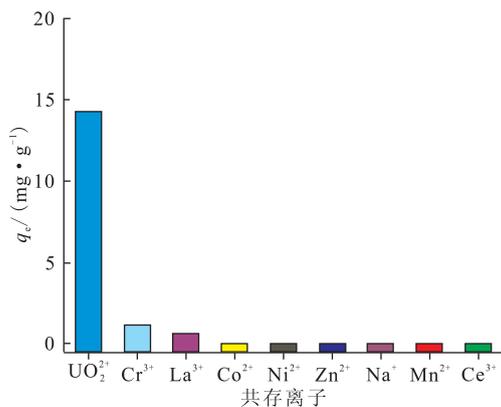
Table 3 Adsorption isotherm models parameters for adsorption of U(VI) on PA66-g-PGMA-NAC adsorbent

Langmuir			Freundlich		
$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	r^2	$K_F/((\text{mg}/\text{g}) \cdot (\text{L}/\text{mg})^{1/n})$	$1/n$	r^2
79.62	2.26	0.998 3	37.15	1.84	0.931 8

(0.9318)更接近1。因此,PA66-g-PGMA-NAC 纤维吸附材料的吸附热力学过程更符合 Langmuir 等温吸附模型,表明铀酰离子在 PA66-g-PGMA-NAC 纤维表面呈单分子层分布。

2.3 吸附剂对含铀等多种金属离子水溶液中铀酰离子的吸附研究

为考察 PA66-g-PGMA-NAC 纤维对铀的选择性吸附能力,选择以含铀等9种金属离子的水溶液为吸附对象,以评估改性 PA66 纤维在实际工业环境中的应用价值,结果示于图9。如图9所示,当多种金属离子共同存在时,PA66-g-PGMA-NAC 纤维吸附剂对铀酰离子(UO_2^{2+})具有较好的吸附选择效果,吸附达到平衡时吸附容量为 14.29 mg/g,对 Cr^{3+} 和 La^{3+} 只有微量吸附,而对 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Na^+ 、 Mn^{2+} 和 Ce^{3+} 等共存金属离子几乎不吸附。说明该吸附材料具有较好的铀吸附选择性,这是由于吸附剂中的氨基、巯基和羧基官能团均与铀酰离子选择性配位^[7,26-29],该结果表明吸附剂 PA66-g-PGMA-NAC 有望在含铀等多种金属离子的工业废水中取得应用。



$m=0.4\text{ g}, V=100\text{ mL}, \text{pH}=4.0, t=24\text{ h}, T=298\text{ K}$

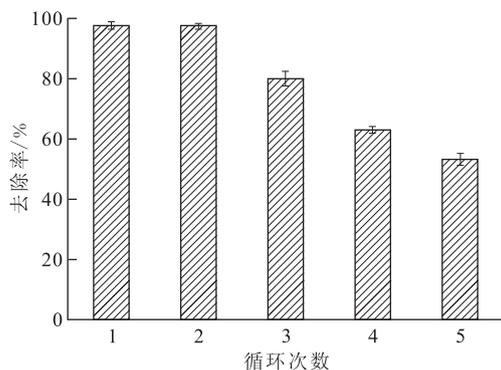
图9 PA66-g-PGMA-NAC 吸附剂($D_g=90.18\%$)对含铀等多种金属离子的水溶液中不同金属离子的平衡吸附容量

Fig. 9 Equilibrated adsorption capacity of different metal ions in uranium-contained aqueous solution by PA66-g-PGMA-NAC adsorbent($D_g=90.18\%$)

2.4 吸附剂的循环使用性能研究

图10显示了循环使用次数对 PA66-g-PGMA-NAC 纤维吸附剂对铀酰离子去除率的影响。本工作选用 1 mol/L Na_2CO_3 和 0.1 mol/L

H_2O_2 混合水溶液作为洗脱剂,以洗脱吸附在纤维上的铀酰离子。由图10可见,经过两次循环吸附过程后,材料对铀去除率仍能够达到 98%。随着循环次数增多,吸附剂对铀的去除率逐渐降低。但在第五次循环吸附洗脱后,纤维对水溶液中铀酰离子的去除率仍高于 50%,表明改性纤维 PA66-g-PGMA-NAC 具有一定的循环使用性能。



$m=0.4\text{ g}, \rho_0=10\text{ mg/L}, V=100\text{ mL},$

$\text{pH}=4.0, t=24\text{ h}, T=298\text{ K}$

图10 PA66-g-PGMA-NAC 吸附剂($D_g=90.18\%$)的循环使用次数对铀酰离子去除率的影响
Fig. 10 Effect of the cycle number of PA66-g-PGMA-NAC adsorbent($D_g=90.18\%$) on uranyl ions removal rate

3 结论

通过辐射接枝法成功制备了 PA66-g-PGMA-NAC 纤维吸附材料。通过 FTIR、TG、SEM 等方法对纤维进行了表征,并且分别研究了纤维对水溶液和含铀等多种金属离子的水溶液中铀酰离子的吸附性能。研究表明,当铀酰离子水溶液初始 $\text{pH}=8$ 时,材料的吸附效果最佳,吸附容量可达 75.53 mg/g(铀初始质量浓度为 25 mg/L);吸附剂对铀酰离子的吸附速率较快,吸附时间为 100 min 即可达到吸附平衡。材料对铀酰离子的吸附过程符合准二级动力学模型以及 Langmuir 等温吸附模型,表明该过程为化学吸附过程并且铀酰离子在 PA66-g-PGMA-NAC 纤维表面呈单分子层分布。材料在含铀等多种金属离子的水溶液中的吸附结果表明,当有多种金属离子共同存在时,所研制的纤维材料仍然对铀酰离子具有较好的吸附选择性,具有潜在的工业应用价值。

参考文献:

- [1] Li J, Zhang Y. Remediation technology for the uranium contaminated environment: a review[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 13(3): 1609-1615.
- [2] He J D, Wang Y D, Hu N, et al. An artificially constructed syngonium podophyllum-aspergillus niger combine system for removal of uranium from wastewater[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2015, 22(23): 18918-18926.
- [3] Singh H, Mishra S L, Vijayalakshmi R. Uranium recovery from phosphoric acid by solvent extraction using a synergistic mixture of di-nonyl phenyl phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate[J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 73(1): 63-70.
- [4] Preetha C R, And J M G, Rao T P, et al. Removal of toxic uranium from synthetic nuclear power reactor effluents using uranyl ion imprinted polymer particles[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(9): 3070-3074.
- [5] Ganesh R, Robinson K G, Chu L, et al. Reductive precipitation of uranium by desulfovibrio desulfuricans: evaluation of cocontaminant effects and selective removal[J]. *Water Research*, 1999, 33(16): 3447-3458.
- [6] Kabay N, Demircioglu M, Yayh S, et al. Recovery of uranium from phosphoric acid solutions using chelating ion-exchange resins[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37(5): 1983-1990.
- [7] Han X, Xu M, Yang S, et al. Acetylcysteine-functionalized microporous conjugated polymers for potential separation of uranium from radioactive effluents[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(10): 5123-5128.
- [8] Wu L, Lin X, Zhou X, et al. Removal of uranium and fluorine from wastewater by double-functional microsphere adsorbent of SA/CMC loaded with calcium and aluminum[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 384: 466-479.
- [9] Xue G, Feng Y, Li M, et al. Phosphoryl functionalized mesoporous silica for uranium adsorption[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 402: 53-60.
- [10] Sun Z, Chen D, Chen B, et al. Enhanced uranium(VI) adsorption by chitosan modified phosphate rock[J]. *Colloids Surf, A*, 2018, 547(2018): 141-147.
- [11] Chen Z, Wang J, Pu Z, et al. Synthesis of magnetic Fe₃O₄/CFA composites for the efficient removal of U(VI) from wastewater[J]. *Chem Eng J*, 2017, 320: 448-457.
- [12] Ilaiyaraja P, Deb A K, Ponraju D, et al. Surface engineering of PAMAM-SDB chelating resin with diglycolamic acid (DGA) functional group for efficient sorption of U(VI) and Th(IV) from aqueous medium[J]. *J Hazard Mater*, 2017, 328: 1-11.
- [13] Li R, Li Y, Zhang M, et al. Phosphate-based ultrahigh molecular weight polyethylene fibers for efficient removal of uranium from carbonate solution containing fluoride ions[J]. *Molecules*, 2018, 23(6): 1245-1259.
- [14] Li R, Pang L, Ma H, et al. Optimization of molar content of amidoxime and acrylic acid in UHMWPE fibers for improvement of seawater uranium adsorption capacity[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017, 311(3): 1771-1779.
- [15] 何丽凯,王琳,张志宾,等. 偕胺肟功能化水热碳微球对铀的吸附性能[J]. *核化学与放射化学*, 2016, 38(2): 116-122.
- [16] Xie C Y, Jing S P, Wang Y, et al. Adsorption of uranium(VI) onto amidoxime-functionalized ultrahigh molecular weight polyethylene fibers from aqueous solution[J]. *Nucl Sci Tech*, 2017, 28(7): 94-71.
- [17] Zhang M, Gao Q, Yang C, et al. Preparation of amidoxime-based nylon 66 fibers for removing uranium from low concentration aqueous solutions and simulated nuclear industry effluents[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(40): 10523-10532.
- [18] Tian G, Geng J, Jin Y, et al. Sorption of uranium(VI) using oxime-grafted ordered mesoporous carbon CMK-5[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 190(1): 442-450.
- [19] Neisiany R E, Khorasani S N, Naeimirad M, et al. Improving mechanical properties of carbon/epoxy composite by incorporating functionalized electrospun polyacrylonitrile nanofibers[J]. *Macromol Mater Eng*, 2017, 302: 1600551-1600561.
- [20] Yu X, Wang Y, Chen X, et al. White-light-exciting, layer-by-layer-assembled ZnCdHgSe quantum dots/polymerized ionic liquid hybrid film for highly sensitive photo electrochemical immunosensing of neuron specific enolase[J]. *Anal Chem*, 2015, 87(8): 4237-4244.
- [21] Botelho E C, Nogueira C L, Rezende M C. Monitoring of nylon 6,6/carbon fiber composites processing by X-ray diffraction and thermal analysis[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 86(12): 3114-3119.

- [22] Arica T A, Ayas E, Arica M Y. Magnetic MCM-41 silica particles grafted with poly(glycidylmethacrylate) brush: modification and application for removal of direct dyes[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2017, 243: 164-175.
- [23] Zuo Y, Lu H, Xue L, et al. Preparation and characterization of luminescent silicone elastomer by thiol-ene "click" chemistry[J]. *J Mater Chem, C*, 2014, 2(15): 2724-2734.
- [24] Lashley M A, Mehio N, Nugent J W, et al. Amidoximes as ligand functionalities for braided polymeric materials for the recovery of uranium from seawater[J]. *Polyhedron*, 2016, 109: 81-91.
- [25] 林锦, 吴艳, 韦悦周. $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 吸附剂的制备及其对碘酸根的吸附[J]. *核化学与放射化学*, 2017, 39(6): 459-466.
- [26] 廖锦嫦. 巯基化磁性 Fe_3O_4 纳米材料对铀(VI)的吸附性能研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2017.
- [27] 胡建邦, 袁亚莉, 唐琼, 等. 氨基化改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合磁性材料的制备以及对铀(VI)的吸附研究[J]. *应用化工*, 2012, 41(12): 2067-2074.
- [28] Anirudhan T S, Rijith S. Synthesis and characterization of carboxyl terminated poly(methacrylic acid) grafted chitosan/bentonite composite and its application for the recovery of uranium(VI) from aqueous media[J]. *J Environ Radioact*, 2012, 106(2): 8-19.
- [29] Wang Y Q, Zhang Z B, Liu Y H, et al. Adsorption of U(VI) from aqueous solution by the carboxyl-mesoporous carbon[J]. *Chem Eng J*, 2012, 198-199: 246-253.