电纺丝法制备功能化聚丙烯腈纳米纤维 及其对 U(\I)的吸附

姜芸捷,王 繁,王兴磊,郭治军,张红霞*

兰州大学 核科学与技术学院,甘肃 兰州 730000

摘要:本工作旨在合成对 U(\I)具有高吸附容量与高选择性,且经济环保的功能化纳米纤维材料。首先采用 静电纺丝法制备了偕胺肟基聚丙烯腈纳米纤维材料(AO-PAN)和羧基/偕胺肟基聚丙烯腈纳米纤维材料 (AC-PAN),并通过不同手段对其进行表征。然后研究了 pH、离子强度、接触时间、U(\I)初始浓度、温度和 共存离子对 U(\I)在合成材料上吸附的影响,同时研究了 AO-PAN 和 AC-PAN 的重复使用性。结果表明: AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(\I)的吸附受 pH 的影响显著,但受离子强度的影响不大;AC-PAN 对 U(\I)吸附 达到平衡只需 30 min,其最大吸附容量为 3.33 mmol/g,约为 AO-PAN 的 8 倍;温度的升高有利于 U(\I)吸附 达到平衡只需 30 min,其最大吸附容量为 3.33 mmol/g,约为 AO-PAN 的 8 倍;温度的升高有利于 U(\I)的 吸附,说明吸附过程是吸热反应;AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(\I)具有良好的吸附选择性,且重复利用 3 次后 对 U(\I)的吸附率依然超过 99%。因此,AO-PAN 和 AC-PAN 在处理含铀废水方面有很好的应用前景。 关键词:静电纺丝;改性聚丙烯腈;纳米纤维;U(\I);吸附 中图分类号:O647.32 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2020)05-0397-11

doi:10.7538/hhx.2020.YX.2019049

Preparation of Modified Polyacrylonitrile Nanofibers by Electrospinning and Adsorption of U(M)

JIANG Yun-jie, WANG Fan, WANG Xing-lei, GUO Zhi-jun, ZHANG Hong-xia*

School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: The aim of this work is to synthesize economical and environment-friendly functional nanofiber materials with high adsorption capacity and high selectivity for $U(V_I)$. First, the amidoxime-based polyacrylonitrile nanofibers(AO-PAN) and carboxyl/amidoximebased polyacrylonitrile nanofibers(AC-PAN) are prepared by electrospinning and characterized by different means. Then the effects of pH, ionic strength, contact time, initial concentration of $U(V_I)$, temperature and coexisting ions on the adsorption of $U(V_I)$ on synthetic materials are investigated in detail, and the reusability of AO-PAN and AC-PAN is also studied. The experimental results show that the adsorption of $U(V_I)$ on AO-PAN and AC-PAN is significantly affected by pH, but the effect of ionic strength is weak; the adsorption

作者简介:姜芸捷(1994—),女,四川成都人,硕士研究生,放射化学专业,E-mail: jiangyj16@lzu.edu.cn

收稿日期:2019-04-24;修订日期:2019-05-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21641003,21976074)

^{*}通信联系人:张红霞(1973—),女,陕西富平人,副教授,从事环境放射化学研究,E-mail: hxzhang@lzu.edu.cn

of U(V]) on AC-PAN can reach equilibrium within 30 minutes, and its maximum adsorption capacity is 3.33 mmol/g, which is about 8 times that of AO-PAN. The increasing temperature is beneficial to the adsorption of U(V]) on synthetic materials, which indicates that the adsorption process is an endothermic reaction; AO-PAN and AC-PAN perform well in the adsorption selectivity for U(V]), and the adsorption rate of U(V]) still exceeds 99% after reuse for 3 times. Therefore, AO-PAN and AC-PAN have good application prospect in the treatment of uranium-containing wastewater.

Key words: electrospinning; modified polyacrylonitrile; nanofiber; U(VI); adsorption

按照中国核电中长期发展的规划推测,截至 2020年核电发电量将达我国发电总量的5%左 右^[1]。铀是核能生产中最关键的燃料,其具有很 强的化学毒性和放射性效应,在整个核燃料循环 过程中产生的含铀废水如果得不到有效的治理, 将会对人类健康构成极其严重的危害^[2]。因此, 研究处理含铀废水的有效方法显得尤为重要。目 前从废水中去除铀的方法有化学沉淀法、溶剂萃 取法、离子交换法、生物法以及吸附法等,它们各 有自己的优缺点^[3+5],而吸附法因其经济高效、工 艺简单等优点,在众多方法中脱颖而出。研究吸 附法的关键就在于研究出具有高容量与高选择性 的吸附剂^[6]。

许多无机及有机材料都可以作为铀的吸附 剂,而偕胺肟基类材料因其肟基 O 原子和氨基 N 原子的孤对电子对铀具有很强的螯合作用,是处 理含铀废水的最佳有机吸附剂之一^[7]。同时,在 偕胺肟基类材料的基础上引入羧基等官能团,可 大大提高材料的亲水性能及其对铀的络合能 力[8]。高压静电纺丝法作为一种新的纳米材料制 备技术,被广泛地应用于包括电池催化[9]、生物医 学[10]等在内的各个领域,由其制备的纳米材料孔 隙率高且比表面积大,比普通材料在吸附领域的 表现更为出色。Teng 等^[11]曾利用电纺丝技术制 备出一种 PVA/SiO₂ 复合纳米纤维膜,发现其可 用作废水中染料的高效吸附剂;而 Hallaji 等^[12] 用电纺丝法合成了一种 PVA/ZnO 复合纳米纤维 材料,其可以很好地从水溶液中去除U(N)、 Cu(Ⅱ)以及 Ni(Ⅱ)等金属离子。

近年来曾有学者用静电纺丝法合成过聚丙烯 腈纳米纤维^[13-14],也有学者研究过功能化聚丙烯 腈材料的制备及其应用^[15-16],但鲜少有关于电纺 丝法制备功能化聚丙烯腈纳米纤维并将其用于 U(\[])的吸附的报道。本工作拟以聚丙烯腈 (PAN)作为原料,利用静电纺丝技术制备偕胺肟 基聚丙烯腈纳米纤维材料(AO-PAN),并将其碱 法水解得到羧基/偕胺肟基聚丙烯腈纳米纤维材 料(AC-PAN)。用批式法对比研究U(VI)在AO-PAN和AC-PAN上的吸附行为,包括pH、离子 强度、接触时间、U(VI)初始浓度、温度以及共存 离子对吸附的影响,同时研究AO-PAN和AC-PAN的解吸与重复利用价值,为功能化聚丙烯腈 纳米纤维的制备及其用于U(VI)的吸附提供实验 和理论支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SHA-C水浴恒温振荡器,常州国华电器有限 公司;7200型紫外可见分光光度计,尤尼柯仪器 有限公司;TG16-II高速离心机,长沙平凡仪器仪 表有限公司;DZF-6020真空干燥箱,上海一恒科 学仪器有限公司;FA1104电子天平,精度 0.0001g,上海良平仪器仪表有限公司;DW-P303-1ACF0高压直流数显电源,东文高压电源 股份有限公司;TYD01-01-CE注射泵,保定雷弗 流体科技有限公司;ApreoS扫描电子显微镜,美 国 Thermo公司;NEXUS 670傅立叶变换红外光 谱仪,美国 Nicoler公司;Vario EL元素分析仪, 德国 Elementar公司;Zetasizer Nano 系列 Zeta 电位,英国 Malvern公司;PB-10酸度计,精度为 0.01,赛多利斯科学仪器有限公司;AXIS Ultra DLD X射线光电子能谱仪,英国 Kratos公司。

聚丙烯腈粉末,国药集团化学试剂有限公司; 硝酸铀酰,中核四零四有限公司;N,N-二甲基甲 酰胺,天津化学试剂有限公司;硝酸,天津耀华化 学试剂有限责任公司;偶氮胂Ⅲ,上海展云化工有 限公司;无水碳酸钠,天津市大茂化学试剂厂;氢 氧化钠,天津市光复科技发展有限公司;盐酸羟 胺,天津市凯通化学试剂有限公司。所用试剂除 硝酸为优级纯外,其余均为分析纯,溶液均由去离 子水配制而成。

1.2 功能化聚丙烯腈纳米纤维的制备

1.2.1 AO-PAN 纳米纤维的制备 在 250 mL 的圆底烧瓶中加入 100 mL N, N-二甲基甲酰胺 以及 16.00 g 盐酸羟胺固体,常温搅拌至其完全 溶解。称取 8.50 g 氢氧化钠粉末加入到烧瓶中, 在常温下剧烈搅拌 30 min。向烧瓶中加入10.00 g PAN 粉末,将反应装置密封好后在 80 ℃下磁力 搅拌反应 8 h。冷却至室温后将溶液转移到离心 管中,在 10 000 r/min 离心 30 min 取上清液,即 可得到 AO-PAN 纺丝液。通过如图 1 所示的静 电纺丝装置制得 AO-PAN 纳米纤维,并在50 ℃ 下真空干燥 24 h。

1.2.2 AC-PAN 纳米纤维的制备 AO-PAN 和 AC-PAN 的合成过程示于图 2。称取 5.00 g AO-PAN 纳米纤维,并将其加入到盛有200 mL

0.20 mol/L 的氢氧化钠溶液中。加热磁力搅拌1 h 后,用去离子水反复洗涤至样品呈中性。在 50 ℃ 下真空干燥 24 h,得到 AC-PAN 纳米纤维材料。



微量注射泵,2---溶液注射器,3--高压数显直流电源,
 4---金属收集装置,5---金属毛细针管,
 6----射流区,7---不稳定区
 图 1 静电纺丝装置示意图





图 2 AO-PAN 和 AC-PAN 的合成示意图 Fig. 2 Schematic diagram of synthesis process of AO-PAN and AC-PAN

1.3 吸附实验

分别于 10 mL 聚乙烯离心试管中称取适量 的 AO-PAN 和 AC-PAN 纳米纤维,并向其加入 U(\[])标准溶液、NaNO₃溶液以及去离子水,使 离心管中溶液总体积为 5.00 mL。用 NaOH 和 HNO₃溶液调节体系 pH 后,置于水浴恒温振荡 器中。吸附过程中,用 0.1 mol/L NaOH 或 HNO₃溶液微调体系 pH 至所需值。吸附结束 后,离心 30 min(10 000 r/min)并取出上清液,以 偶氮胂Ⅲ溶液为显色剂,通过紫外-可见分光光度 法在 652 nm 处测定溶液中的 U(\[])浓度。U(\[]) 的吸附率和吸附量可由公式(1)和(2)求出:

$$R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\%$$
 (1)

$$q = \frac{c_0 - c_e}{m} \times V \tag{2}$$

式中:R, U(VI)的吸附率, %; c_0 和 c_e 分别表示 U(VI)的初始浓度和平衡浓度, mol/L;q, U(VI) 的吸附量, mol/g;V, 体系中液相的体积, L;m, 体 系中吸附剂的质量, g。

1.4 解吸与重复利用

吸附实验后,将富集了U(Ⅵ)的AO-PAN以 及AC-PAN纳米纤维在50℃下真空干燥至完 全。重新向聚乙烯离心管中加入5.00 mL不同 浓度的HNO₃溶液和Na₂CO₃溶液作为解吸剂, 密封包好并放入水浴恒温振荡器中反应48 h。 解吸结束后取出试管,离心并测量上清液中的 U(Ⅵ)浓度。U(Ⅵ)解吸率可由公式(3)求出:

$$D = \frac{c_{\rm d}}{c_{\rm ad}} \times 100\% \tag{3}$$

式中:D,U(VI)的解吸率,%;c_a 和 c_{ad}分别表示解吸后 上清液中和解吸前吸附剂上的 U(VI)浓度,mol/L。 选择出 AO-PAN 和 AC-PAN 的最佳解吸剂,对其 进行三次吸附-解吸-吸附循环实验,以评估 AO-PAN 和 AC-PAN 纳米纤维的循环利用价值。

2 结果与讨论

2.1 AO-PAN 和 AC-PAN 的表征结果

2.1.1 扫描电镜表征 工业 PAN 纤维与电纺 丝法制备的 AO-PAN 纳米纤维在扫描电镜下的

核化学与放射化学 第42卷

图像示于图 3。由图 3 可知:工业 PAN 纤维直径 大约为 10 μ m;静电纺丝法制备的 AO-PAN 纳米 纤维材料粗细均匀,其平均直径在 200~300 nm, 并且表面光滑没有珠串的连结,缩小为工业 PAN 纤维直径的 1/40。



图 3 工业 PAN 纤维(a)和 AO-PAN 纳米纤维(b)的扫描电镜图 Fig. 3 SEM of industrial polyacrylonitrile fiber(a) and amidoxime-based polyacrylonitrile nanofiber(b)

2.1.2 傅里叶红外光谱表征 AO-PAN和AC-PAN的红外光谱图示于图4。由图4可知:在 2240 cm⁻¹处的振动峰是 PAN的氰基($-C \equiv N$) 特征峰,其在AO-PAN中明显减弱,而曲线2中 新出现的3200~3550 cm⁻¹处的—OH宽振动 峰、1642 cm⁻¹处的C = N振动峰以及932 cm⁻¹ 处的 N—O振动峰证明了偕胺肟基团的存在^[13], 说明 PAN中的氰基被盐酸羟胺成功地还原为偕 胺肟基;在AC-PAN中,位于3200~3550 cm⁻¹处 的—OH宽振动峰进一步增强,以及位于1679 cm⁻¹ 处的 C = O振动峰和1371 cm⁻¹处的 C—O振



Fig. 4 FTIR spectra of PAN, AO-PAN and AC-PAN

动峰,表明了羧基的存在。

2.1.3 元素分析 元素分析所得数据结果列入 表 1,根据其 C、H 和 N 含量的变化可以推断合成 材料上所存在官能团的变化。由表 1 可知: AO-PAN 中的 w(C)/w(N)值比 PAN 中的 w(C)/ w(N)值有所降低,可以证明 PAN 纳米纤维上的 氰基成功地被盐酸羟胺还原为偕胺肟基; 而 AC-PAN 中的 w(C)/w(N)值比 AO-PAN 又有所升 高,且其w(C)/w(O)值比 AO-PAN 明显降低,说 明 AO-PAN 经碱法水解后有羧基生成。

表 1 PAN、AO-PAN 和 AC-PAN 的元素分析结果 Table 1 Element analysis of PAN, AO-PAN and AC-PAN

样品	$x(N) / \frac{9}{10}$	x(C)/%	$x(\mathrm{H})/\%$	$x(O) / \%^{(1)}$	
PAN	24.02	66.34	5.45	4.19	
AO-PAN	21.80	41.46	6.80	29.94	
AC-PAN	19.14	38.06	6.33	36.47	

注:1) 计算值

2.1.4 Zeta 电位 AO-PAN 和 AC-PAN 随 pH 变化的 Zeta 电位图示于图 5。由图 5 可知:随着 体系 pH 增大, AO-PAN 和 AC-PAN 的 Zeta 电 位呈下降趋势,其中, AO-PAN 零电荷点对应的 pH≈4.4, 而 AC-PAN 零电荷点对应的 pH≈5.0。



■----AO-PAN, ○----AC-PAN 图 5 AO-PAN 和 AC-PAN 的 Zeta 电位 Fig. 5 Zeta potential of AO-PAN and AC-PAN

2.2 AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(\])的吸附

2.2.1 吸附动力学研究 图 6 是接触时间对 U(\[)在 AO-PAN 和 AC-PAN 上吸附的影响。 随着接触时间的增加,AO-PAN 对 U(\[])的吸附

率先逐渐增大,随后趋于平衡,达到平衡所需时间 大约为 36 h; AC-PAN 对 U(\I)达到吸附平衡很 快,只需 30 min,且 AC-PAN 对 U(\I)达到吸附 平衡时的吸附率远高于 AO-PAN。这是由于 AC-PAN 中同时含有羧基和偕胺肟基,羧基的引 入有效改善了材料的亲水性能,提高了材料对 U(\I)的络合动力学效率,并且羧基本身也对 U(\I)的络合动力学效率,并且羧基本身也对 U(\I)的静电斥力小于 AO-PAN 对带正电荷的 U(\I)的静电斥力小于 AO-PAN^[14]。用准一级 动力学模型和准二级动力学模型进一步研究 AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(\I)的吸附机理,结 果示于图7,动力学拟合参数列入表2。准一级和准 二级动力学模型可由公式(4)和(5)分别描述。

$$\ln(q_{\rm e} - q_t) = \ln q_{\rm e} - k_1 t \tag{4}$$

$$\frac{t}{q_{t}} = \frac{1}{k_{2}q_{e}^{2}} + \frac{t}{q_{e}}$$
(5)

式中:t,接触时间,min; q_e 和 q_t 分别表示平衡时 和t时刻U(VI)的吸附量,mg/g; k_1 ,准一级动力 学速率常数,min⁻¹; k_2 ,准二级动力学速率常数, g/(mg•min)。表2结果表明,AO-PAN和AC- PAN 对U(\[])吸附的准二级动力学模型相关系数 r² 比准一级动力学模型更接近 1,且其准二级动力学模型下拟合计算的理论吸附容量与实验值更相符。说明 AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(\[])的吸附更符合准二级动力学模型,在吸附过程中化学吸附占主导^[15]。



 c_0(U(Y_1))=4.00×10⁻¹ mol/L, c(NaNO₃)=0.08 mol/L,

 m/V=0.14 g/L, T=298 K, pH=4.0±0.1

 ■----AO-PAN, ○----AC-PAN

 图 6 接触时间对 U(Y_1)吸附的影响





图 7 AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(\[])吸附的准一级(a)和准二级(b)动力学模型

Fig. 7 Pseudo-first-order(a) and pseudo-second-order(b) kinetic models

for U($\ensuremath{\mathbb{N}}$) adsorption on AO-PAN and AC-PAN

X 5 9/1 F 19 H 2 X

Table 2	Fitting	parameters	of	adsorptio	on ki	nemics
1 able 2	Fitting	parameters	01	ausorptic	JII KI	nennes

吸附剂 —	准一	级动力学模型		准二级动力学模型			
	$q_{ m e}/(m mg ullet m g^{-1})$	k_1/\min^{-1}	r^2	$q_{ m e}/(m mg ullet m g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	r^2	
AO-PAN	76.78	1.03×10^{-3}	0.98	101.52	3. 31×10^{-5}	0.99	
AC-PAN	49.97	8.74×10 ⁻⁴	0.92	602.41	7.16 $\times 10^{-5}$	1.00	

2.2.2 pH 对吸附的影响 pH 对 U(Ⅵ)在 AO-PAN 和 AC-PAN 上吸附的影响示于图 8。由 图 8可知:pH 对 U(\I)的吸附影响很大,随着 pH 的升高, AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(\I)的吸附

率逐渐增大,并在 pH≈6 时达到最大值;而当 pH>6后,吸附剂对 U(Ⅱ)的吸附率开始下降。 pH不仅会影响吸附剂的表面特性,还会影响 U(Ⅵ)在溶液中的存在形式^[16-17]。在体系 pH 较 小(低于 AO-PAN 和 AC-PAN 的零电荷点)时, AO-PAN 和 AC-PAN 表面活性位点由于质子化 反应带有正电荷,而此时 U(YI)主要以 UO₂²⁺ 的 形式存在,U(VI)与 AO-PAN 和 AC-PAN 之间 产生的静电斥力不利于其的吸附;另外,体系 pH 较小时溶液中大量的 H⁺ 会与 UO²⁺ 形成竞争, 也对 U(VI)的吸附不利。随着 pH 的增大,溶液 中的 H⁺ 浓度逐渐降低且 AO-PAN 和 AC-PAN 表面的质子化反应逐渐减弱,因此 U(II)的吸附 率逐渐增大。当体系 pH>6 时,U(Ⅱ)会与溶液 中的 OH⁻ 和 CO₃²⁻ 结合形成带负电荷的络阴离 子,而此时 AO-PAN 和 AC-PAN 表面活性位点 由于去质子化反应带有的负电荷不利于其对 U(N)的吸附,表现为U(N)的吸附率有所下降。 因此,AO-PAN和 AC-PAN对 U(Ⅱ)吸附的最 佳 pH≈6。



2.2.3 离子强度对吸附的影响 离子强度对 U(\[1])在AO-PAN和AC-PAN上吸附的影响示 于图 9。由图 9 可知,离子强度对U(\[1])在AO-PAN上的吸附有微弱促进作用,而对其在AC-PAN上的吸附影响较小。离子强度对吸附行为 的影响可以用来区分吸附剂与吸附质之间的络合 类型,如果离子强度的增大对吸附有促进作用或 者影响较小,则说明此时吸附剂与吸附质之间形 成的是内层表面络合物;而如果离子强度的增大 对吸附有抑制作用,则说明此时吸附剂与吸附质 之间形成的是外层表面络合物^[18-19]。因此推测, AO-PAN和AC-PAN对U(VI)吸附的主导机制 是形成内层表面络合物,它们之间存在化学键。 其中,NaNO₃溶液浓度在0~0.25 mol/L时, U(VI)在AC-PAN上的吸附率有一段微弱下降 的趋势,推测在低盐度下AC-PAN对U(VI)吸附 的主要机理是离子交换/外层表面络合物^[20]。



2.2.4 吸附等温线及热力学研究 不同 U(\1) 初始浓度和温度下 AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(\1)的吸附结果示于图 10。由图 10 可知:随着 U(\1)初始浓度的增大,AO-PAN 和 AC-PAN 对



U(YI)的吸附量逐渐增大,且U(YI)在AC-PAN 上的吸附量始终高于其在AO-PAN上的;较高的 温度有利于U(YI)的吸附,说明吸附是吸热反应。 用 Langmuir、Freundlich 以及 Dubinin-Radushkevich 吸附等温线模型对 298 K 下的吸附数据进 行拟合,结果示于图 11(a)—(c)和表 3。Langmuir、Freundlich 以及 D-R 等温线模型可由公式 (6)—(8)描述:



	表 3 等温线模型相关参数
Table 3	Fitting parameters of adsorption isotherm models

	Langmuir		Freundlich		D-R					
吸附剂	$q_{ m max}/$ (mol • g ⁻¹)	$K_{\rm L}/$ (L•mol ⁻¹)	r^2	n	$K_{\mathrm{F}}/$ $(\mathrm{mol}^{1-n} \cdot \mathrm{L}^n \cdot \mathrm{g}^{-1})$	r^2	$q_{ m max}/$ (mol • g ⁻¹)	$egin{array}{c} eta/\ (\mathrm{mol}^2ulleeJ^{-2}) \end{array}$	E/ (kJ • mol ⁻¹)	r^2
AO-PAN	4.14×10^{-4}	4.84×10^{3}	0.95	3.10	3. 20×10^{-3}	0.90	8.79×10 ⁻⁴	3.22×10^{-9}	12.45	0.89
AC-PAN	3.33×10 ⁻³	2.56×10 ⁴	0.99	2.97	4.19 \times 10 ⁻²	0.85	9.43×10 ⁻³	3.00×10^{-9}	12.91	0.88

$$\frac{c_{\rm e}}{q_{\rm e}} = \frac{c_{\rm e}}{q_{\rm max}} + \frac{1}{K_{\rm L}q_{\rm max}} \tag{6}$$

$$\lg q_{\rm e} = \lg K_{\rm F} + \frac{1}{n} \lg c_{\rm e} \tag{7}$$

$$\ln q_{\rm e} = \ln q_{\rm max} - \beta \varepsilon^2 \tag{8}$$

式中: c_e ,平衡时液相中 U($\{V_l\}$)的浓度,mol/L; q_e , 平衡时固相中 U($\{V_l\}$)的浓度,mol/g; q_{max} ,U($\{V_l\}$)的最大吸附容量,mol/g; K_L ,Langmuir 模型平衡 常数,L/mol;*n*,Freundlich 方程经验常数;K_F, Freundlich 模型平衡常数,mol¹⁻ⁿLⁿ/g; β ,平均自由 能活度系数,mol²/J²。而 Polanyi 电位 ε 和平均吸 附自由能 E(J/mol)可根据公式(9)和(10)计算:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_{\rm e}} \right) \tag{9}$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \tag{10}$$

式中:R,气体常数,8.314 J/(mol·K);T,绝对温 度,K。表3结果表明,相比于 Freundlich 模型, AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(VI)的吸附都更符合 Langmuir 模型,说明 AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(VI)的吸附过程更符合单分子层吸附^[21],其表 面具有均匀的吸附能,并且每个 U(VI)只占据一 个吸附位点^[22]。在T = 298 K 时,AC-PAN 对 U(VI)的最大吸附容量为 3.33 mmol/g,是 AO-PAN 的8 倍左右。而根据 D-R 模型,AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(VI)的平均吸附自由能均高于 8 kJ/mol,说明其对铀的吸附是以化学吸附为 主^[23]。吸附分配系数 K_d (mL/g)可由公式(11) 计算,热力学参数焓 ΔH (kJ/mol)、熵 ΔS (J/ (mol·K))和吉布斯自由能 ΔG (kJ/mol)可通过 公式(12)和(13)计算:

$$K_{\rm d} = \frac{(c_0 - c_{\rm e})}{c_{\rm e}} \times \frac{V}{m} \tag{11}$$

$$\ln K_{\rm d} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{12}$$

 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{13}$

图 11(d)是 U(VI)在 AO-PAN 和 AC-PAN 上吸 附的 ln K_a 对 T^{-1} 的线性拟合图,由其斜率和截 距计算所得的热力学参数列于表 4。 $\Delta H > 0$,说 明 AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(VI)的吸附是一个吸 热的过程; $\Delta S > 0$,表明随着吸附的进行,体系混乱 度增大; $\Delta G < 0$,说明 AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(VI)的吸附行为是一个自发的过程,并且 ΔG 的 值会随着温度的升高而减小,表明较高的温度有利 于 U(VI)的吸附^[24],这与实验结果一致。

表 4 不同温度下热力学参数 Table 4 Thermodynamic parameters at different temperatures

吸附剂	T/K	$\Delta H/(\mathrm{kJ}$ •	$\Delta S/(\mathbf{J} \cdot$	$\Delta G/(\mathrm{kJ}$ •
24117/14	,	$mol^{-1})$	$mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	$mol^{-1})$
AO-PAN	298	31.88	167.38	-18.02
	318			-21.37
	338			-24.72
AC-PAN	298	24.04	168.12	-26.08
	318			-29.45
	338			-32.81

2.2.5 共存离子对吸附的影响 几种与 U(\]) 相同浓度的常见阳离子存在时,U(\])的吸附情 况示于图 12。由图 12 可知,在其他竞争离子存 在时,AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(Ⅵ)的吸附率 并没有明显下降,说明其对 U(Ⅵ)具有良好的吸 附选择性。其中,Cd(Ⅱ)对 U(Ⅵ)吸附的影响最 小,而 Cr(Ⅱ)对 U(Ⅵ)吸附的影响最大。



2.3 解吸与重复利用

材料是否可解吸与重复利用,是判断其经济 实用性的重要依据。不同浓度 HNO₃ 溶液和 Na₂CO₃ 溶液对富集 U(VI)后的 AO-PAN 和 AC-PAN 的解吸情况示于图 13。由图 13 可知:



 $c_0(U(V_1)) = 4.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}, c(\text{NaNO}_3) = 0.08 \text{ mol/L},$ m/V(AO-PAN) = 2.00 g/L, m/V(AC-PAN) = 0.50 g/L, $T = 298 \text{ K}, t = 48 \text{ h}, \text{pH} = 4.0 \pm 0.1$ $\blacksquare ----\text{AO-PAN}, \text{HNO}_3; \blacksquare ----\text{AO-PAN}, \text{Na}_2\text{CO}_3;$ $\Box ----\text{AC-PAN}, \text{HNO}_3; \bigcirc ----\text{AC-PAN}, \text{Na}_2\text{CO}_3$

图 13 解吸剂种类及浓度对 U(VI)解吸的影响 Fig. 13 Effect of types and concentrations of desorbents on U(VI) desorption ability 随着解吸剂浓度增大,U(VI)的解吸率逐渐增大, HNO₃溶液对U(VI)的解吸率高于Na₂CO₃溶 液,且U(VI)在AO-PAN上的解吸率均高于其在 AC-PAN上的。其中,Na₂CO₃溶液浓度在 0~ 0.20 mol/L时,U(VI)在AC-PAN上的解吸率有 一段先急剧增大后下降的趋势,这与低盐度下 U(VI)在AC-PAN上吸附机理涉及到的离子交 换有关。

虽然 HNO₃ 溶液对 U(\I) 的解吸效果略优 于 Na₂CO₃ 溶液,但较低浓度的 HNO₃ 溶液对 U(\I) 的解吸率不高,而当 HNO₃ 溶液浓度达到 0.10 mol/L 时会破坏材料的结构,影响其重复利 用性能。因此选择 2.00 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液 处理富集 U(\I) 后的 AO-PAN 和 AC-PAN,并 进行三次吸附-解吸-吸附实验,结果示于图 14。 由图 14 可知:经过三次的吸附-解吸-吸附过程, AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(\I) 的吸附率仍能维持 在 99%以上,说明 AO-PAN 和 AC-PAN 具有优异 的重复利用性能,是经济实用的 U(\I) 吸附剂。





AC-PAN in U(VI) adsorption

2.4 吸附机理研究

AO-PAN 和 AC-PAN 吸附 U(YI)前后的 XPS 谱图示于图 15。与图 15(a)相比,图 15(b) 和(c)上出现了 U(YI)的特征峰,说明 U(YI)确实 被吸附到了 AO-PAN 和 AC-PAN 上。对于 AO-PAN,未吸附 U(YI)时其 N 1s 光谱可拟合为两 个峰,分别对应—NH₂(E=397.3 eV)和—NOH (E=397.9 eV)(图 15(d)),而吸附 U(YI)后,在E= 404.6 eV 处出现了一个新的 N 1s 峰(图 15(h)),同 时对应于 $-NH_2$ 的 N 1s 峰偏移了 0.1 eV,可认 为是氨基 N 与 U 络合的结果;未吸附 U(\])时其 O 1s 光谱可拟合为两个峰,分别对应-OH(E= 531.2 eV)和 N—O(E=530.3 eV)(图 15(e)), 而吸 附 U(M)后,在 E = 531.9 eV 处出现了一个新的 O 1s峰(图 15(i)),可认为是肟基 O 与 U 络合的 结果。对于 AC-PAN,未吸附 U(YI) 时其 N 1s 光谱可拟合为两个峰,分别对应—NH₂(E= 397.3 eV)和—NOH(*E*=397.9)(图 15(f)),而 吸附U(Π)后,在 E = 405.2 eV 处出现了一个新 N 1s峰,同时对应于-NH₂ 的 N 1s 峰偏移了0.2 eV(图 15(j)),可认为是氨基 N 与 U 络合的 结果:未吸附 U(\T) 时其 O 1s 光谱可拟合为三个 峰,分别对应-OH(E=531.2 eV)、N-O(E=530.3 eV)和C-O(E=529.5 eV)(图 15(g)),而 吸附 U(Ⅱ)后,在 E=531.9 eV 处出现了一个新 的 O 1s 峰,同时对应于 N-O 的 O 1s 峰偏移了 0.3 eV, 对应于 C-O 的 O 1s 峰偏移了 0.5 eV (图 15(k)),可认为肟基 O 与羧基 O 共同参与了 对 U(VI)的络合。综上所述, AO-PAN 对 U(VI) 的主要作用机理可能是其偕胺肟基上的氨基 N 和 肟基 O 与 U(VI)络合; 而 AC-PAN 对U(VI)作用的 主要机理可能是其偕胺肟基上的氨基 N 和肟基 O 以及其羧基上的 O 共同与 U(VI)络合^[6]。

3 结 论

(1)通过电纺丝法成功制备了偕胺肟基聚丙烯腈纳米纤维材料 AO-PAN 以及羧基/偕胺肟基 聚丙烯腈纳米纤维材料 AC-PAN。AO-PAN 纳 米纤维的直径约为 200~300 nm,缩小为工业 PAN 纤维直径的 1/40。

(2) AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(VI)吸附的 最佳 pH 均在 6 左右;离子强度对 U(VI)在 AO-PAN 上的吸附有微弱促进作用,而对其在 AC-PAN 上的吸附影响不大,说明 AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(VI)吸附的主要机理是形成内层表面 络合物。

(3) AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(N)的吸附 符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温线模型。 AC-PAN 对 U(N)吸附达到平衡只需 30 min,其 最大吸附容量为 3.33 mmol/g,约为 AO-PAN 的 8 倍;热力学研究表明 AO-PAN 和 AC-PAN 对U(N)的吸附是自发行为,且吸附过程是吸热 反应。



(a)——AO-PAN和AC-PAN吸附U(\1)前的XPS全谱图,(b)——AO-PAN和AC-PAN吸附U(\1)后的XPS全谱图,
(c)——U4f的高分辨谱图,(d)——AO-PAN吸附U(\1)前的N1s高分辨谱图,(e)——AO-PAN吸附U(\1)前的O1s高分辨谱图,
(f)——AC-PAN吸附U(\1)前的N1s高分辨谱图,(g)——AC-PAN吸附U(\1)前的O1s高分辨谱图,
(h)——AO-PAN吸附U(\1)后的N1s高分辨谱图,(i)——AO-PAN吸附U(\1)后的O1s高分辨谱图,
(j)——AC-PAN吸附U(\1)后的N1s高分辨谱图,(k)——AC-PAN吸附U(\1)后的O1s高分辨谱图,
(j)——AC-PAN吸附U(\1)后的N1s高分辨谱图,(k)——AC-PAN吸附U(\1)后的O1s高分辨谱图,
(g) ——AC-PAN吸附U(\1)后的N1s高分辨谱图,(k)——AC-PAN吸附U(\1)后的O1s高分辨谱图,
(j) ——AC-PAN吸附U(\1)后的N1s高分辨谱图,(k)——AC-PAN吸附U(\1)后的O1s高分辨谱图,
(g) ——AC-PAN吸附U(\1)后的N1s高分辨谱图,(k)——AC-PAN吸附U(\1)后的O1s高分辨谱图,



(4) AO-PAN 和 AC-PAN 对 U(N)具有良 好的吸附选择性,有利于其在干扰离子存在的 情况下处理含铀废水; AO-PAN 和 AC-PAN 经 2.00 mol/L的 Na₂CO₃ 溶液处理后可重复利用 3 次以上,在含铀废水处理方面具有很好的商业 前景。

(5) XPS 谱图分析表明, AO-PAN 对 U(\[) 的吸附机理可能是其偕胺肟基上的氨基 N 和肟 基 O 与 U 络合; 而 AC-PAN 则是其偕胺肟基上 的氨基 N 和肟基 O 以及其羧基上的 O 共同与 U 络合。

参考文献:

- [1] 朱博,白云生.开启我国核电行业发展新时代:三个 规划出台对核电行业的意义解读[J].中国核工业, 2012(11):40-41.
- [2] Wade-Gueye N M, Delissen O, Gourmelon P, et al. Chronic exposure to natural uranium via drinking water affects bone in growing rats[J]. Biochim Biophys Acta, Gen Subj, 2012, 1820 (7): 1121-1127.
- [3] Wang D, Song J, Wen J, et al. Significantly enhanced uranium extraction from seawater with mass produced fully amidoximated nanofiber adsorbent[J]. Adv

Energy Mater, 2018, 8(33): 1802607.

- [4] 李宏宇,申利红,张乐,等.咪唑型功能离子液体合成及其对铀(\[])的萃取[J].原子能科学技术,2014, 48(3):390-394.
- [5] Kalin M, Wheeler W N, Meinrath G. The removal of uranium from mining waste water using algal/ microbial biomass[J]. J Environ Radioact, 2004, 78(2): 151-177.
- [6] 宋爽,顾鹏程,陈中山,等.酸化氧化生物炭在含铀 放射性废水处理中的应用研究[J].中国科学:化学, 2019,49(1):155-164.
- [7] Zhang A, Uchiyama G, Asakura T. pH effect on the uranium adsorption from seawater by a macroporous fibrous polymeric material containing amidoxime chelating functional group[J]. React Funct Polym, 2005, 63(2): 143-153.
- [8] Guo X, Xiong X, Li C, et al. DFT investigations of uranium complexation with amidoxime-, carboxyland mixed amidoxime/carboxyl-based host architectures for sequestering uranium from seawater[J]. Inorg Chim Acta, 2016(441): 117-125.
- [9] Song M J, Kim I T, Kim Y B, et al. Self-standing, binder-free electrospun Co₃O₄/carbon nanofiber composites for non-aqueous Li-air batteries[J]. Electrochim Acta, 2015, 182: 289-296.
- [10] Murugan R, Ramakrishna S. Design strategies of tissue engineering scaffolds with controlled fiber orientation[J]. Tissue Eng, 2007, 13(8): 1845-1866.
- [11] Teng M, Li F, Zhang B, et al. Electrospun cyclodextrin-functionalized mesoporous polyvinyl alcohol/SiO₂ nanofiber membranes as a highly efficient adsorbent for indigo carmine dye[J]. Colloids Surf, A, 2011, 385(1-3): 229-234.
- [12] Hallaji H, Keshtkar A R, Moosavian M A. A novel electrospun PVA/ZnO nanofiber adsorbent for U(VI), Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solution[J]. J Taiwan Inst Chem Eng, 2015, 46: 109-118.
- [13] Liu X, Liu H, Ma H, et al. Adsorption of the uranyl ions on an amidoxime-based polyethylene nonwoven fabric prepared by preirradiation-induced

emulsion graft polymerization [J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(46): 15089-15095.

- [14] 张晨璐,冷然,张一阚,等. 锰铝二元水滑石和锰铁 铝三元水滑石对 U(W)的高效去除及其机理研 究[J]. 中国科学:化学,2019,49(1):133-144.
- [15] Lu M, Zhang Y M, Guan X H, et al. Thermodynamics and kinetics of adsorption for heavy metal ions from aqueous solutions onto surface amino-bacterial cellulose[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2014, 24(6): 1912-1917.
- [16] Ting C F, Jie X, Wei H J, et al. Improvement in uranium adsorption properties of amidoxime-based adsorbent through cografting of amine group[J]. J Dispersion Sci Technol, 2013, 34(4): 604-610.
- [17] 王祥学,庞宏伟,吴忆涵,等. 层状双金属氧化物材 料对放射性核素的去除研究[J]. 中国科学:化学, 2019,49(1):2-11.
- [18] Goldberg S. Inconsistency in the triple layer model description of ionic strength dependent boron adsorption[J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 285 (2): 509-517.
- [19] 王苏菲,于淑君,吴忆涵,等.聚苯胺@碳纳米纤维 复合材料对放射性核素铀的高效去除[J].中国科 学:化学,2019,49(1):71-79.
- [20] Zhang Z, Dong Z, Wang X, et al. Ordered mesoporous polymer-carbon composites containing amidoxime groups for uranium removal from aqueous solutions[J]. Chem Eng J, 2018, 341: 208-217.
- [21] Wang Y, Gu Z, Yang J, et al. Amidoxime-grafted multiwalled carbon nanotubes by plasma techniques for efficient removal of uranium(VI)[J]. Appl Surf Sci, 2014, 320: 10-20.
- [22] Oguz E. Adsorption characteristics and the kinetics of the Cr(VI) on the Thuja oriantalis[J]. Colloids Surf, A, 2005, 252(2-3): 121-128.
- [23] Donat R. Adsorption and thermodynamics studies of U(VI) by composite adsorbent in a batch system[J]. Ionics, 2010, 16(8): 741-749.
- [24] Li P, Yin Z, Lin J, et al. The immobilization of U(VI) on iron oxyhydroxides under various physicochemical conditions[J]. Environ Sci Proc Impacts, 2014, 16(10): 2278-2287.