

超支化抗菌型海水提铀材料

何宁宁^{1,2}, 卢喜瑞^{1,*}, 文君^{2,*}

1. 西南科技大学 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010;

2. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900

摘要: 利用一步水热法将超支化聚酰胺胺(*h*-PAMAM)接枝到聚丙烯腈(PAN)纤维上,随后进行碱处理,制备出一种具有有效抗菌性的新型海水提铀材料 PAN-*h*-PAMAM-A。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)和扫描电子显微镜(SEM)对材料的表面官能团组成和形貌进行了表征。通过系列吸附实验研究了材料在不同条件下(pH、吸附时间和盐离子浓度)的铀吸附性能。竞争离子实验表明,材料对铀酰离子具有较好的选择性吸附能力。PAN-*h*-PAMAM-A 在 pH=8.0、20 mg/L 铀溶液中平衡吸附容量达到(296.43±4.88) mg/g(*n*=3)。动力学模拟表明,吸附符合准二级动力学方程。热力学模拟表明,吸附符合 Freundlich 方程,吸附为不均匀、多层化学吸附。此外,PAN-*h*-PAMAM-A 经过多次吸附解吸循环之后仍然可以保持非常优秀的吸附能力,并且对海洋细菌表现出非常良好的抗菌性能,超支化聚酰胺胺的引入有望综合提升海水提铀材料海洋适用性能力。

关键词: 超支化聚酰胺胺;吸附;抗菌;海水提铀

中图分类号: O632 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2022)01-0090-10

doi: 10.7538/hhx.2022.YX.2020091

Hyperbranched Modified Antibacterial Adsorbent for Uranium Extraction From Seawater

HE Ning-ning^{1,2}, LU Xi-rui^{1,*}, WEN Jun^{2,*}

1. State Key Laboratory of Environment Friendly Energy Materials,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: A new type of seawater uranium extraction material PAN-*h*-PAMAM-A with effective antibacterial property was prepared by grafting hyperbranched poly(amido amine) (*h*-PAMAM) onto polyacrylonitrile(PAN) fibers by a one-step hydrothermal method and then alkali treatment. The surface functional groups and morphologies were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) and scanning electron microscope(SEM). The adsorption properties of uranium under different conditions(pH, adsorption time and salt ion concentration) were studied through a series of adsorption experiments. The competitive ion experiment shows that the material has a good selective adsorption capacity for uranyl ions. The equilibrium adsorption capacity of PAN-*h*-PAMAM-A in the uranium solution

reaches (296.43 ± 4.88) mg/g ($n = 3$, $\text{pH} = 8.0$, $\rho_0 = 20$ mg/L). The kinetic simulation shows that the adsorption conforms to the pseudo-second-order kinetic equation, and the isothermal simulation shows that the adsorption conforms to the Freundlich equation, so the adsorption is heterogeneous, multi-layer chemical adsorption process. In addition, after repeated adsorption and desorption cycles, PAN-*h*-PAMAM-A can still maintain excellent adsorption capacity and show very good antibacterial properties to marine bacteria, and the introduction of *h*-PAMAM is expected to comprehensively improve the marine applicability of materials to extraction uranium from seawater.

Key words: hyperbranched poly(amido amine); adsorption; antibacterial; uranium extraction from seawater

人类能源的快速消耗导致传统化石燃料的枯竭以及生态环境的恶化,新能源的开发势在必行。核能,作为一种清洁可持续新能源,近年来受到多个国家的关注和研究^[1-2]。核能的发展和利用离不开铀资源的获取,早期获取铀资源主要通过陆地铀矿的开采,但按目前的核开发和消耗水平,陆地铀的储量将在一个世纪内耗尽,因此非陆地常规铀资源的开发至关重要。海洋拥有约 4.5 亿吨铀,这几乎是陆地铀资源的 1 000 倍,如果可以有效利用足以维持全世界核反应堆工作 13 000 年,海水提铀有望解决能源可持续问题^[3-4]。近年来多种方法被开发用于海水提铀,包括:吸附法^[5-6]、溶剂萃取法^[7-8]、化学沉淀法^[9-10]、生物处理法^[11]、离子交换法^[12-13]以及超导磁选法^[14]。在众多方法中,吸附法因为低消耗、制备简易以及高可行性被广泛应用,而吸附法的核心则是制备一种具有高效吸附能力的吸附剂,随着吸附法的日趋成熟,包括无机^[15-16]、聚合物^[7, 17-19]、碳基^[20-21]、纳米材料^[22-24]以及生物材料^[25-27]等多种吸附剂被开发用于吸附法海水提铀。其中聚合物吸附剂由于其机械强度高、易于修饰和使用已被证明可以用于大规模海洋吸附实验^[28-29]。

为了进一步增强吸附剂对铀的螯合能力以及选择性吸附能力,偕胺肟基^[30-32]、氨基^[33-35]、磷酸盐^[36-37]以及咪唑^[38]等多种官能团被广泛开发利用。其中部分氨基类吸附剂可以通过季胺盐或伯胺基与细菌细胞膜或细胞壁中的磷酸酯发生作用,破坏其结构影响代谢最终达到有效的抗菌效果,这些赋予吸附剂有效的抗生物污损能力,从而使吸附剂更加适应海洋环境^[39-40]。

超支化聚酰胺胺(*h*-PAMAM)是一种外层拥有大量伯胺基的超支化聚合物^[41-42],高度支化、多分散以及三维结构赋予其高亲水性、稳定性以及

螯合能力。因此超支化聚酰胺胺有望在提高铀吸附能力的同时赋予海水提铀吸附剂有效的抗菌能力。然而目前还没有关于超支化聚酰胺胺接枝聚合物吸附铀的系统研究,因此本工作拟利用一步水热法将超支化聚酰胺胺接枝到聚丙烯腈纤维上随后进行碱处理,制备一种对铀具有较高选择性的聚合物吸附剂 PAN-*h*-PAMAM-A,通过系列吸附实验研究材料在不同条件下(pH、吸附时间和盐离子浓度)的铀吸附性能以及可重复使用性能,此外还通过海水培养细菌对材料在海洋环境下的抗菌性能进行测试。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

商用聚丙烯腈纤维(直径约 20~50 μm)和超支化聚酰胺胺($M_n = 4\ 181$)购买自阿拉丁试剂。配制实验所用溶液以及调节溶液 pH 所使用试剂包括: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaHCO_3 、 HCl 、 NaOH 、乙醇以及多种金属离子硝酸盐(KNO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)均购买自阿拉丁试剂。抗菌测试使用海水取自中国南海(经度:东经 $110^\circ 30'$, 纬度:北纬 $18^\circ 46'$)。实验使用牛肉膏、蛋白胨、琼脂、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 KH_2PO_4 均购买自阿拉丁试剂。所有原料均为化学纯级别或以上且不做其它任何化学纯化处理。

Agilent 5110 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),美国珀金埃尔默公司; TENSOR II 红外光谱仪(FTIR),德国布鲁克光谱仪器公司; QUANT250 扫描电子显微镜(SEM),附带 X 射线能谱分析仪(EDS),德国卡尔蔡司公司; Hei-Tec 加热磁力搅拌器,德国海道尔夫基团; WHY-2 水

浴振荡器,上海上登实验设备有限公司;LDZX-50KBS 立式压力蒸汽灭菌器,上海中安医疗器械厂;RXZ-280D RXZ 型智能人工气候培养箱,宁波江南仪器;FMC-1000 开放型振荡器用恒温箱,东京理化器械株式会社;DZF-6050 真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;DHG-9038A 电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;MS105DU 电子分析天平,精度为 0.1 mg,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;F-74G 台式 pH 计,精度为 0.01,堀场仪器(上海)有限公司;Milli-Q Advantage A10 超纯水系统,默克化工技术(上海)有限公司;YQ-1000A 超声波洗净机,上海易静超声波仪器有限公司。

1.2 吸附剂的制备

PAN-*h*-PAMAM-A 的合成:通过超支化聚酰胺胺表面氨基与聚丙烯腈纤维表面氰基之间脱水缩合反应进行接枝,合成路线示于图 1。详细制备步骤如下:称取 2 g 干燥后的 PAN 纤维,按照 $m(h\text{-PAMAM}) : m(\text{PAN}) = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4$ 和 $1 : 6$ 称取 *h*-PAMAM,之后与 20 mL 去离子水一起放入 20 mL 聚四氟乙烯高压反应釜,随后将高压反应釜放入反应炉,在 140 °C 条件下反应 24 h 即可完成接枝反应。接枝完成后将反应物取出,使用去离子水和乙醇反复清洗去除未反应的 *h*-PAMAM,随后放入真空干燥箱 50 °C 干燥可得到 PAN-*h*-PAMAM。最后将 PAN-*h*-PAMAM 在质量分数为 2.5% KOH 溶液中 70 °C 条件下浸泡 4 h 即可得到最终产物 PAN-*h*-PAMAM-A。接枝率(D_g)计算如式(1)。

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

式中, m_0 和 m_t 分别代表接枝前和接枝后的干燥样品质量。

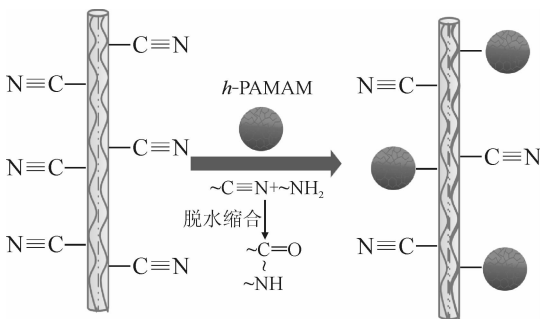


图 1 PAN-*h*-PAMAM-A 的合成

Fig. 1 Synthesis of PAN-*h*-PAMAM-A

1.3 表征

材料的微观结构利用 FTIR(铂金 ATR 附件)进行表征,扫描范围 600~4 000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描时间 32 s。材料的微观形貌使用 SEM 进行表征。元素构成使用 X 射线能谱分析仪(EDS)进行表征。实验中涉及到的所有浓度使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)进行测试。

1.4 吸附性能测试

称取一定量 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水,随后用 HNO_3 (1 mol/L) 和 NaHCO_3 (1 mol/L) 调节溶液 pH(做 pH 影响实验时 $\text{pH} = 3.0 \sim 9.0$,其余情况 $\text{pH} = 8.0$)。

竞争离子实验:称取不同金属离子硝酸盐配制实验使用溶液(所有离子质量浓度均为 20 mg/L),详细配方列入表 1。

表 1 金属离子详细参数

Table 1 Specific parameters of metal ions

金属离子	硝酸盐
U	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
K	KNO_3
Ca	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
V	$\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

盐离子强度实验:分别称取 0~0.44 mol/L NaCl 加入 20 mg/L 铀溶液,配制实验使用溶液。

吸附性能测试:称取一定量吸附剂和不同吸附溶液(固液比 $m/V = 1/50$)倒入具塞锥形瓶,随后将锥形瓶置于恒温振荡器中振荡至吸附平衡,吸附温度 $T = 25$ °C,吸附时间 $t = 24$ h。使用 1 000 mg/L 铀标准溶液分别配制 2、5、10 mg/L 校准溶液,对电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)进行校准得到线性校准曲线,随后对吸附前后溶液进行测试。利用公式(2)和(3)对材料吸附容量进行计算。

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (2)$$

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

式中: Q_e 和 Q_t 分别代表平衡吸附容量和某一时间的吸附容量,mg/g; ρ_0 和 ρ_e 分别代表初始 U 质量浓度和平衡 U 质量浓度,mg/L; ρ_t , t 时刻溶液中的 U 质量浓度,mg/L; V , 溶液体积,L; m , 吸附剂质量,g。所有实验均进行 3 次测定,取平均值,以保证结果的重现性。

1.5 重复性能测试

待吸附剂在 U 溶液中吸附平衡后将其取出并过滤,滤液浓度用 ICP-OES 测定。随后利用洗脱液(洗脱液组成:500 mL H_2O 、1 mol/L Na_2CO_3 和 0.1 mol/L H_2O_2)将吸附剂已吸附的 U 洗脱到溶液中($t=35$ min, $T=25$ °C),洗脱完成将吸附剂取出并过滤,滤液浓度用 ICP-OES 测定。随后用去离子水反复清洗吸附剂直至表面 pH 接近中性,最后将吸附剂再次加入一定浓度的 U 溶液中开始下一个吸附洗脱循环,通过连续的循环评判吸附剂的重复利用性。分别采用式(4)和(5)计算吸附剂的吸附率(E_a)和洗脱率(E_e)。

$$E_a = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中, ρ_0 和 ρ_e 分别代表吸附实验初始和平衡 U 质量浓度,mg/L。

$$E_e = \frac{\rho'_e V_e}{\rho_e V} \times 100\% \quad (5)$$

式中: ρ'_e , 洗脱实验平衡 U 质量浓度,mg/L; V_e , 洗脱液体积,L; V , 吸附溶液体积,L。

1.6 抗菌性能测试

吸附剂对海水中海洋细菌的抑菌作用利用以下方法进行测试:取 3 mL 海水加入装有 15 mL 营养肉汤液体培养基(组成:0.3 g 牛肉膏,1 g 蛋白胨,0.5 g NaCl 和 100 mL 去离子水)的锥形瓶,在 24 °C 下振荡培养 24 h,制备海洋细菌溶液。随后取 0.15 mL 该溶液,将其与 20 mg 吸附剂一起添加到 15 mL 新的营养肉汤培养基中 37 °C 下振荡培养 2 h,并采用相同方法但不加入吸附剂设为对照样。之后采用 10 倍稀释法将菌液稀释至适当浓度,取 0.1 mL 均匀涂抹于灭菌过的固体培养基上,37 °C 培养 24 h,最后对表面菌落进行计数,采用式(6)对其抑菌率(R_1)进行计算。

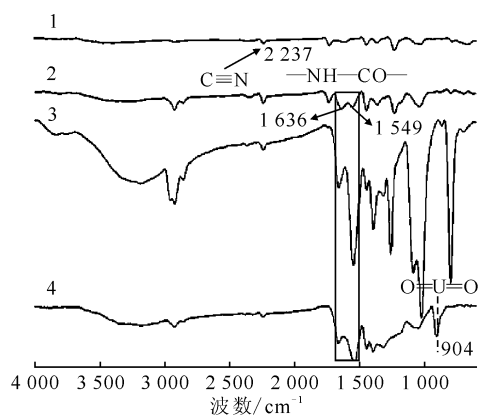
$$R_1 = \frac{C_0 - C_a}{C_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中, C_0 和 C_a 分别代表未加吸附剂和加了吸附剂后的细菌培养浓度,CFU/mL。

2 结果与讨论

2.1 PAN-*h*-PAMAM-A 的表征

为了验证 PAN-*h*-PAMAM-A 的制备与吸附,利用 FTIR 对制备过程不同阶段以及吸附 U 前后的材料进行了表征,结果示于图 2。由图 2 可知:材料 PAN 谱线中 2 237 cm^{-1} 峰对应着丙烯腈结构中 $C\equiv N$ 的拉伸振动,在接枝 *h*-PAMAM 后材料的谱线中出现了对应 $-NH-CO-$ 拉伸振动的 1 636 cm^{-1} 和 1 549 cm^{-1} 峰,这证明了材料接枝的成功,此外经过碱处理后的材料在红外光谱中没有发生明显变化,当材料吸附 U 之后在 904 cm^{-1} 出现了对应于 $O=U=O$ 的新峰,证明材料 PAN-*h*-PAMAM-A 成功吸附了 U。



1—PAN, 2—PAN-*h*-PAMAM, 3—PAN-*h*-PAMAM-A, 4—PAN-*h*-PAMAM-A-U

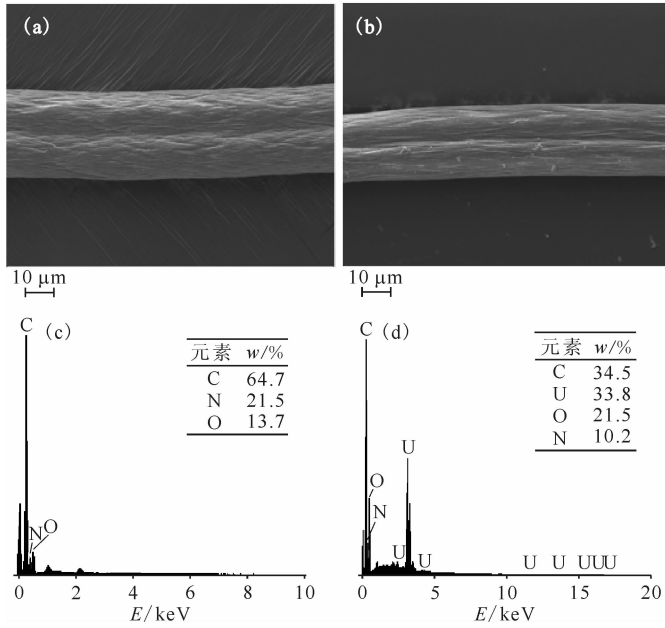
图 2 FTIR 光谱

Fig. 2 FTIR spectra

为了进一步阐明材料在吸附前后表面形貌以及元素的改变,利用 SEM-EDS 对其进行了表征,结果示于图 3。由图 3 可知: PAN-*h*-PAMAM-A 主要由 C、N 和 O 三种元素构成,吸附过后的材料表面检测出 U 元素的信号,这表明 PAN-*h*-PAMAM-A 成功吸附了 U; 最终合成的吸附剂 PAN-*h*-PAMAM-A 保留了纤维的正常形貌,并且在吸附过后形貌没有发生明显变化。因此,吸附过程不会对材料造成破坏,这表明 PAN-*h*-PAMAM-A 具有非常良好的稳定性。

2.2 PAN-*h*-PAMAM-A 的配比优化

为了获得最佳配比吸附材料,通过调控 PAN 和 *h*-PAMAM 比例获得了不同接枝率(括号内数值)的吸附剂: $m(h\text{-PAMAM}):m(\text{PAN})=1:1(47.4\%)$ 、



SEM: (a)——吸附前, (b)——吸附后; EDS: (c)——吸附前, (d)——吸附后

图3 PAN-*h*-PAMAM-A 吸附前后的 SEM-EDS 图像

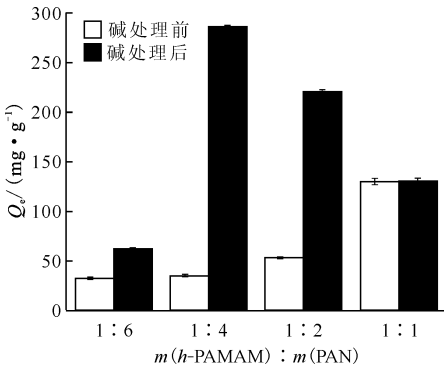
Fig. 3 SEM and EDS images of PAN-*h*-PAMAM-A

1 : 2(23.9%), 1 : 4(11.2%)和1 : 6(8.2%)。碱处理前后不同接枝率的吸附剂吸附能力示于图4。由图4可知:接枝 *h*-PAMAM 的 PAN 纤维对 U 的吸附能力随 *h*-PAMAM 接枝率升高而逐渐升高,碱处理后 $m(h\text{-PAMAM}) : m(\text{PAN}) = 1 : 4(11.2\%)$ 吸附材料表现出对 U 的最佳吸附能力 $Q_e = (286.22 \pm 1.34) \text{ mg/g} (n=3)$, 这可能是由于碱处理过程对纤维的吸附能力造成了不同程度的提升。后续实验选择 $m(h\text{-PAMAM}) :$

$m(\text{PAN}) = 1 : 4$ 。

2.3 吸附性能

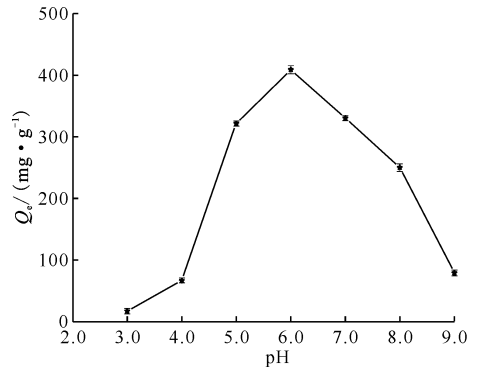
2.3.1 pH 对 PAN-*h*-PAMAM-A 吸附性能的影响 U 在不同 pH 条件下会呈现出不同的形态,因此研究吸附溶液 pH 对吸附剂吸附能力的影响非常重要。为了研究 PAN-*h*-PAMAM-A 在不同 pH 条件下对 U 的吸附能力,选择 pH=3.0~9.0 进行了吸附实验,结果示于图5。由图5可知:当 pH=3.0~6.0 时, PAN-*h*-PAMAM-A 对 U 的吸附能力随 pH 增加呈现逐渐上升的趋势;当 pH=6.0 时 $Q_e = (408.99 \pm 6.51) \text{ mg/g} (n=3)$;



$\rho_0 = 20 \text{ mg/L}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}, t = 24 \text{ h}, \text{pH} = 8.0, m/V = 1/50 \text{ g/L}$

图4 碱处理前后不同接枝率

PAN-*h*-PAMAM-A 对 U 的吸附能力
Fig. 4 Uranium adsorption capacity of PAN-*h*-PAMAM-A at different graft rates before and after alkali treatment

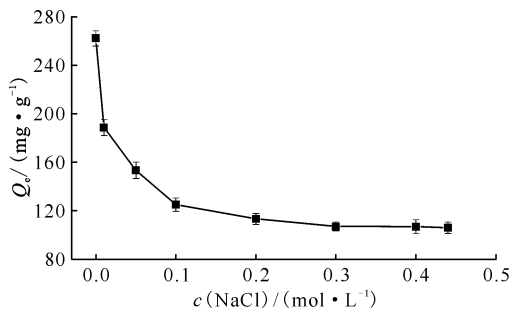


$\rho_0 = 20 \text{ mg/L}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}, t = 24 \text{ h}, m/V = 1/50 \text{ g/L}$

图5 pH 对 PAN-*h*-PAMAM-A 吸附性能的影响
Fig. 5 Effect of pH on adsorption performance of PAN-*h*-PAMAM-A

当 $\text{pH} > 6.0$ 时,吸附能力随 pH 的增大而逐渐下降,这可能是因为当 pH 接近中性或者变成碱性时,U 在溶液中的存在形式由有利于氨基吸附的阳离子如 UO_2^{2+} 和 UO_2OH^+ 变为 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 、 $[(\text{UO}_2)(\text{OH})_3]^-$ 和 $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7]^-$ 等阴离子,但是当 pH 接近海水 $\text{pH} = 8.0$ 时, Q_e 仍然可以保持为 $(249.88 \pm 1.24) \text{ mg/g}$,表明 PAN-*h*-PAMAM-A 在海水条件下仍然可以保持对 U 较好的吸附能力。

2.3.2 盐离子强度对 PAN-*h*-PAMAM-A 吸附性能的影响 不同的盐离子强度可以通过改变离子间静电相互作用来影响吸附剂表面与 U 之间的环境电荷从而达到影响吸附剂吸附能力的作用。通过向铀溶液中添加 $0 \sim 0.44 \text{ mol/L}$ NaCl 进行吸附实验,研究了盐离子强度对 PAN-*h*-PAMAM-A 吸附性能的影响,结果示于图 6。由图 6 可知:随着盐离子强度从 $0 \sim 0.3 \text{ mol/L}$ 的增加,PAN-*h*-PAMAM-A 对 U 的吸附能力逐渐下降,当盐离子强度超过 0.3 mol/L 后,PAN-*h*-PAMAM-A 对 U 的吸附能力趋于平稳,其吸附能力可以保持较高的水平 $Q_e = (106.88 \pm 5.60) \text{ mg/g}$ ($n=3$),这说明即使是在海水极高盐离子强度条件下,PAN-*h*-PAMAM-A 仍然可以对 U 进行有效的吸附。



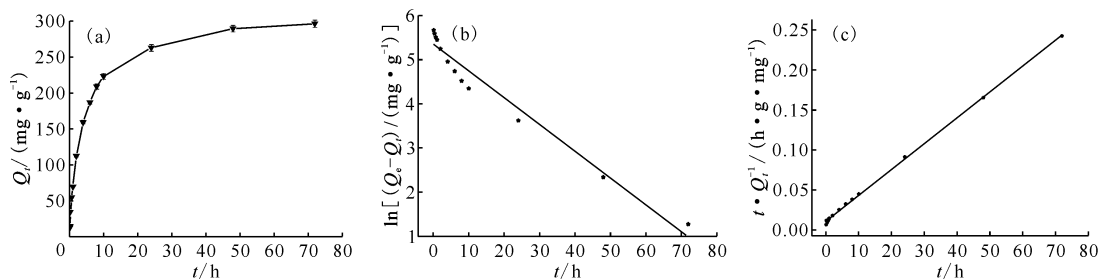
$\rho_0 = 20 \text{ mg/L}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}, t = 24 \text{ h}, \text{pH} = 8.0, m/V = 1/50 \text{ g/L}$
 图 6 离子强度对 PAN-*h*-PAMAM-A 吸附性能的影响
 Fig. 6 Effect of ionic strength on adsorption performance of PAN-*h*-PAMAM-A

2.3.3 吸附动力学 为获得 PAN-*h*-PAMAM-A 对 U 的饱和和吸附能力,在 20 mg/L 铀溶液中对 U 进行了吸附动力学实验,并利用准一级动力学模型(式(7))和准二级动力学模型(式(8))对数据进行了模拟,结果示于图 7,拟合参数列入表 2。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (8)$$

式中: Q_e 和 Q_t 分别代表平衡吸附容量和某一时刻的吸附容量, mg/g ; k_1 和 k_2 分别为准一级和准二级动力学吸附速率常数, h^{-1} 。由图 7(a)可知,



$\rho_0 = 20 \text{ mg/L}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}, t = 72 \text{ h}, \text{pH} = 8.0, m/V = 1/50 \text{ g/L}$
 (b): $y = (-0.0605 \pm 0.00369)x + (5.34401 \pm 0.09304), r_1^2 = 0.9572$;
 (c): $y = (0.00324 \pm 0.00003)x + (0.01091 \pm 0.00065), r_2^2 = 0.9992$

图 7 PAN-*h*-PAMAM-A 吸附动力学(a)、准一级动力学模型拟合(b)和准二级动力学模型拟合(c)
 Fig. 7 Adsorption kinetics(a), pseudo-first-order kinetic model(b) and pseudo-second-order kinetic model(c) of PAN-*h*-PAMAM-A

表 2 准一级和准二级动力学模型参数

Table 2 Kinetic parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models

$\rho_0 /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$Q_{e,\text{exp}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		k_1 / h^{-1}	$Q_{e,\text{cal}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	r_1^2	k_2 / h^{-1}	$Q_{e,\text{cal}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	r_2^2
20	296.43	0.0605	209.35	0.9572	0.0010	308.64	0.9992

PAN-*h*-PAMAM-A 对 U 的吸附主要可以分为两个阶段:0~24 h 的快速吸附以及 24~72 h 的缓慢吸附,并且在 $t=72$ h 达到平衡, $Q_e = (296.43 \pm 4.88) \text{ mg/g}$ ($n=3$)。此外通过对数据进行拟合分析可知,相较于准一级动力学模型($r_1^2=0.9572$), PAN-*h*-PAMAM-A 对 U 的吸附更加符合准二级动力学模拟($r_2^2=0.9992$),且其模拟所得平衡吸附容量 308.64 mg/g 与实验结果更加接近,这表明 PAN-*h*-PAMAM-A 对 U 的吸附为化学吸附。

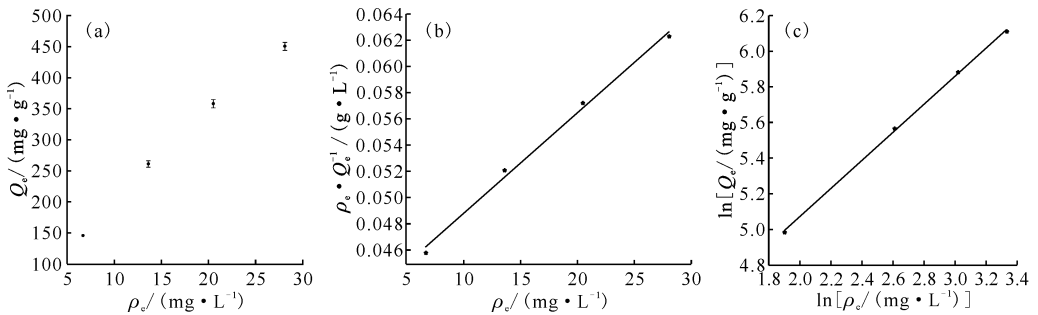
2.3.4 吸附等温模型 材料对 U 的吸附容量与溶液中 U 平衡浓度之间的关系是理解吸附过程的关键,因此通过选择初始 U 质量浓度为 10~40 mg/L、25 °C 下对 PAN-*h*-PAMAM-A 的吸附能力进行了研究,并且通过 Langmuir(式(9))和

Freundlich 吸附等温模型(式(10))对数据进行了拟合,结果示于图 8 并列入表 3。

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\max}} + \frac{\rho_e}{Q_{\max}} \quad (9)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (10)$$

式中: Q_e , 实验平衡吸附容量, mg/g; Q_{\max} , 饱和吸附容量, mg/g; K_L , Langmuir 常数, L/mg; K_F 和 $1/n$ 分别代表 Freundlich 常数。由图 8 及表 4 可知, PAN-*h*-PAMAM-A 对 U 的吸附随初始铀浓度升高而升高,此外相较于 Langmuir 等温模型($r_L^2=0.9825$), PAN-*h*-PAMAM-A 对 U 的吸附更加符合 Freundlich 等温模型($r_F^2=0.9991$),这表明 PAN-*h*-PAMAM-A 对 U 的吸附是一种不均匀的多层吸附过程。



$T=25\text{ }^{\circ}\text{C}, t=24\text{ h}, \text{pH}=8.0, m/V=1/50\text{ g/L}$

(b): $y = (7.7 \times 10^{-4} \pm 0.4 \times 10^{-4})x + (0.0411 \pm 0.0007), r_L^2 = 0.9825$;

(c): $y = (0.78778 \pm 0.01378)x + (3.49561 \pm 0.03815), r_F^2 = 0.9991$

图 8 PAN-*h*-PAMAM-A 的吸附等温线(a)、Langmuir 吸附等温模型拟合(b)和 Freundlich 吸附等温模型拟合(c)

Fig. 8 Adsorption isotherm(a), Langmuir adsorption isotherm(b) and Freundlich adsorption isotherm(c) of PAN-*h*-PAMAM-A

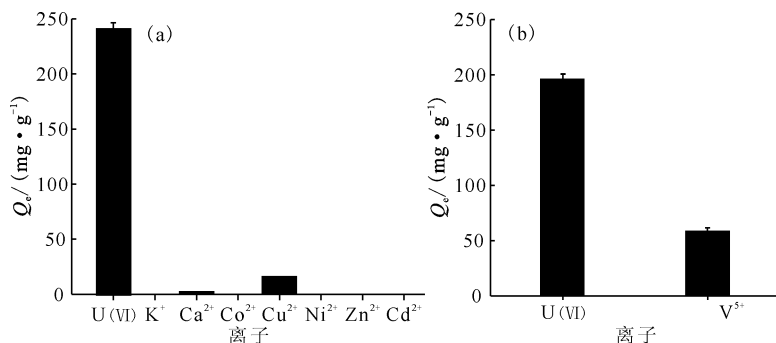
表 3 Langmuir 和 Freundlich 等温模型模拟参数

Table 3 Parameters for Langmuir and Freundlich adsorption isotherm parameters

Langmuir			Freundlich		
$Q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	r_L^2	n	$K_F/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	r_F^2
1301.05	0.0187	0.9825	1.269	32.9703	0.9991

2.3.5 竞争离子对 PAN-*h*-PAMAM-A 吸附性能的影响 海洋中存在大量竞争离子与 U 同时竞争吸附位点,因此为了评价 PAN-*h*-PAMAM-A 对 U 的选择性吸附能力,在 $\text{pH}=8.0$ 、25 °C 下选取 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 V^{5+} 与 U(VI)进行了竞争吸附实验,其中为了避免沉淀, V^{5+} 与 U(VI)单独进行实验,结果示于图 9。由图 9 可知: PAN-*h*-PAMAM-A 在大量离子共存条件下仅仅对 Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 表现出较小的吸附能力

($Q_e(\text{Ca}^{2+}) = (2.17 \pm 0.11) \text{ mg/g}$ 、 $Q_e(\text{Cu}^{2+}) = (15.81 \pm 0.23) \text{ mg/g}$),仍然可以保持对 U(VI)非常优秀的吸附选择性($Q_e = (240.88 \pm 4.88) \text{ mg/g}$);另一方面,当 U(VI)和 V^{5+} 共存时,材料对 U(VI)的吸附容量为 $(196.22 \pm 4.51) \text{ mg/g}$,对 V^{5+} 的吸附容量为 $(58.46 \pm 3.22) \text{ mg/g}$,可能的原因主要是海水中 V^{5+} 的尺寸以及荷电性质与 U(VI)过于相似^[3],但是总的来说,材料 PAN-*h*-PAMAM-A 表现出了对 U(VI)令人较为满意的选择性吸附能力。



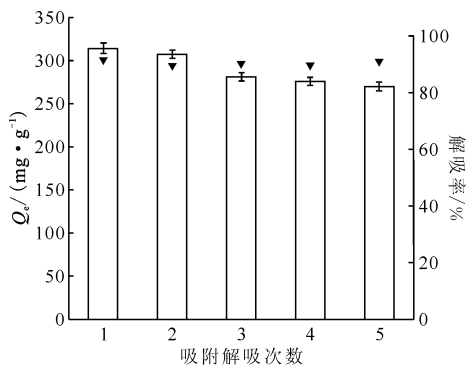
$\rho_0 = 20 \text{ mg/L}, \rho_0(M) = 20 \text{ mg/L}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}, t = 24 \text{ h}, \text{pH} = 8.0, m/V = 1/50 \text{ g/L}$

图9 竞争离子对 PAN-*h*-PAMAM-A 吸附性能的影响

Fig. 9 Effect of coexisting ions on properties of PAN-*h*-PAMAM-A

2.4 PAN-*h*-PAMAM-A 的重复使用性能

回收、再生和重复使用是吸附剂的一项重要特征,因此选用 1 mol/L Na₂CO₃ 和 0.1 mol/L H₂O₂ 对 PAN-*h*-PAMAM-A 吸附剂的重复性能进行了评估实验,结果示于图 10。如图 10 可知: PAN-*h*-PAMAM-A 对 U 的吸附性能随着吸附解吸次数的增加逐渐降低,但是在 5 次循环之后仍然可以保持较高的水平 ($Q_e = (271.05 \pm 4.33) \text{ mg/g}$),此外其解吸率也可以保持 91.09% \pm 0.21% ($n = 3$)。这表明 PAN-*h*-PAMAM-A 具有非常优秀的重复使用性能,这对于海水提铀是非常重要的。



$\rho_0 = 20 \text{ mg/L}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}, t = 24 \text{ h}, \text{pH} = 8.0, m/V = 1/50 \text{ g/L}$

柱形图为 Q_e , \blacktriangledown 为解吸率

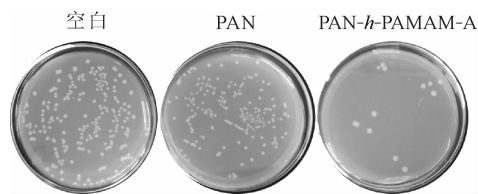
图 10 PAN-*h*-PAMAM-A 重复性能研究

Fig. 10 Recycling properties of PAN-*h*-PAMAM-A

2.5 PAN-*h*-PAMAM-A 的抗菌活性

利用海水培养细菌,采用稀释平板计数法对 PAN-*h*-PAMAM-A 抑制海洋细菌活性进行了研究,结果示于图 11。由图 11 可知:即使是在细菌浓度为 10⁸ CFU/mL 条件下,PAN-*h*-PAMAM-A 对海洋细菌的抑菌率仍然可以达到 94.00% \pm

0.25% ($n = 3$),这说明 *h*-PAMAM 的引入可以通过其表面大量伯胺基与细菌细胞膜或细胞壁中的磷酸酯发生作用从而抑制细菌的生长,最终使得 PAN-*h*-PAMAM-A 具备非常优异的抗菌活性,这对于吸附剂在真实海水中的应用至关重要。



细菌初始浓度为 10⁸ CFU/mL

图 11 PAN-*h*-PAMAM-A 抑制海洋细菌活性

Fig. 11 Marine bacterial antibacterial activity of PAN-*h*-PAMAM-A

3 结论

(1) 通过聚丙烯腈纤维表面氨基与氨基在高温条件下的脱水缩合反应将 *h*-PAMAM 接枝到 PAN 纤维表面,经碱处理过后获得超支化抗菌型海水提铀材料 PAN-*h*-PAMAM-A; *h*-PAMAM 的引入有望综合提升海水提铀材料海洋适用性能力。

(2) 超支化抗菌型海水提铀材料 PAN-*h*-PAMAM-A 在 pH = 8.0、20 mg/L 的铀溶液中对 U 的平衡吸附容量可以达到 (296.43 \pm 4.88) mg/g ($n = 3$),适用于海水提铀;此外材料表现出较强的耐盐能力,在极高浓度 NaCl (0.44 mol/L) 的铀溶液中保持对 U 较高的吸附水平 $Q_e = (106.88 \pm 5.60) \text{ mg/g}$ ($n = 3$)。

(3) 超支化抗菌型海水提铀材料 PAN-*h*-

PAMAM-A 在 pH=8.0、20 mg/L 铀溶液 中达到平衡需要 72 h 左右,动力学模拟表明 吸附符合准二级动力学方程。热力学模拟表明,吸附符合 Freundlich 方程,吸附为不均匀、多层化学吸附;此外在多种竞争离子共存的铀溶液中,材料对 U 具有非常优秀的选择性吸附能力,并且经过 5 次吸附洗脱循环之后对铀的吸附仍然可以保持较高水平($Q_e = (271.05 \pm 4.33) \text{ mg/g}$),解吸率保持 $91.09\% \pm 0.21\%$ ($n=3$)。

(4) 超支化抗菌型海水提铀材料 PAN-*h*-PAMAM-A 对海水培养海洋细菌表现出非常优秀的抑菌能力,抑菌率可以达到 $94.00\% \pm 0.25\%$ ($n=3$)。

参考文献:

- [1] Lund H. Renewable energy strategies for sustainable development[J]. *Energy*, 2007, 32(6): 912-919.
- [2] Tolón-Becerra A, Lastra-Bravo X, Bienvenido-Bárcena F. Proposal for territorial distribution of the EU 2020 political renewable energy goal[J]. *Renew Energ*, 2011, 36(8): 2067-2077.
- [3] Abney C W, Mayes R T, Saito T, et al. Materials for the recovery of uranium from seawater[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(23): 13935-14013.
- [4] Lindner H, Schneider E. Review of cost estimates for uranium recovery from seawater[J]. *Energ Econ*, 2015, 49: 9-22.
- [5] Sureshkumar M K, Das D, Mallia M B, et al. Adsorption of uranium from aqueous solution using chitosan-tripolyphosphate(CTPP) beads[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 184(1-3): 65-72.
- [6] Sodaye H, Nisan S, Poletiko C, et al. Extraction of uranium from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination plants[J]. *Desalination*, 2009, 235(1-3): 9-32.
- [7] Singh D K, Mondal S, Chakravartty J K. Recovery of uranium from phosphoric acid: a review[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2016, 34(3): 201-225.
- [8] Kanno M. Present status of study on extraction of uranium from sea water[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1984, 21(1): 1-9.
- [9] Liu C, Hsu P C, Xie J, et al. A half-wave rectified alternating current electrochemical method for uranium extraction from seawater[J]. *Nat Energy*, 2017, 2(4): 17007.
- [10] Merroun M L, Nedelkova M, Ojeda J J, et al. Bioprecipitation of uranium by two bacterial isolates recovered from extreme environments as estimated by potentiometric titration, TEM and X-ray absorption spectroscopic analyses[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 197: 1-10.
- [11] Ghasemi M, Keshtkar A R, Dabbagh R, et al. Biosorption of uranium(VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated *Cystoseira indica* alga: breakthrough curves studies and modeling[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 189(1-2): 141-149.
- [12] Rao T P, Metilda P, Gladis J M. Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium(IV) prior to analytical determination: an overview[J]. *Talanta*, 2006, 68(4): 1047-1064.
- [13] Ladeira A C Q, Morais C A. Uranium recovery from industrial effluent by ion exchange: column experiments[J]. *Miner Eng*, 2005, 18(13-14): 1337-1340.
- [14] Qu J, Li W, Cao C Y, et al. Metal silicate nanotubes with nanostructured walls as superb adsorbents for uranyl ions and lead ions in water[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(33): 17222-17226.
- [15] Du Y, Yin Z, Wu H, et al. Sorption of U(VI) on magnetic illite: effects of pH, ions, humic substances and temperature[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 304(2): 793-804.
- [16] Asiabi H, Yamini Y, Shamsayei M. Highly efficient capture and recovery of uranium by reusable layered double hydroxide intercalated with 2-mercaptoethanesulfonate[J]. *Chem Eng J*, 2018, 337: 609-615.
- [17] Wu F, Ye G, Yi R, et al. Novel polyazamacrocyclic receptor decorated core-shell superparamagnetic microspheres for selective binding and magnetic enrichment of palladium: synthesis, adsorptive behavior and coordination mechanism[J]. *Dalton T*, 2016, 45(23): 9553-9564.
- [18] Li H, He N, Cheng C, et al. Antimicrobial polymer contained adsorbent: a promising candidate with remarkable anti-biofouling ability and durability for enhanced uranium extraction from seawater[J]. *Chem Eng J*, 2020, 388: 124273.
- [19] Ma F, Gui Y, Liu P, et al. Functional fibrous materials-based adsorbents for uranium adsorption and environmental remediation[J]. *Chem Eng J*, 2020, 390: 124597.
- [20] Tan L, Liu Q, Jing X, et al. Removal of uranium(VI) ions from aqueous solution by magnetic cobalt ferrite/multiwalled carbon nanotubes composites[J]. *Chem*

- Eng J, 2015, 273: 307-315.
- [21] Liu S, Ma J, Zhang W, et al. Three-dimensional graphene oxide/phytic acid composite for uranium(VI) sorption[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 306(2): 507-514.
- [22] Li R, Che R, Liu Q, et al. Hierarchically structured layered-double-hydroxides derived by ZIF-67 for uranium recovery from simulated seawater[J]. *J Hazard Mater*, 2017, 338: 167-176.
- [23] Singhal P, Jha S K, Pandey S P, et al. Rapid extraction of uranium from sea water using Fe_3O_4 and humic acid coated Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *J Hazard Mater*, 2017, 335: 152-161.
- [24] Zhou Y, Li Y, Wang X, et al. Preparation of amidoxime functionalized titanate nanosheets for efficient extraction of uranium from aqueous solution[J]. *J Solid State Chem*, 2020, 290: 121562.
- [25] Yuan Y, Yu Q, Wen J, et al. Ultrafast and highly selective uranium extraction from seawater by hydrogel-like spidroin-based protein fiber[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(34): 11785-11790.
- [26] Yuan Y, Yu Q, Yang S, et al. Ultrafast recovery of uranium from seawater by bacillus velezensis strain UUS-1 with innate anti-biofouling activity[J]. *Adv Sci*, 2019, 6(18): 1900961.
- [27] Yu Q, Yuan Y, Feng L, et al. Spidroin three-dimensional structure inspired high-strength loofah-shape protein fiber for capturing uranium from seawater[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 122(37): 16131-16135.
- [28] Seko N, Tamada M, Yoshii F. Current status of adsorbent for metal ions with radiation grafting and crosslinking techniques[J]. *Nucl Instrum Meth B*, 2005, 236(1-4): 21-29.
- [29] Seko N, Katakai A, Tamada M, et al. Fine fibrous amidoxime adsorbent synthesized by grafting and uranium adsorption-elution cyclic test with seawater[J]. *Sep Sci Technol*, 2004, 39(16): 3753-3767.
- [30] 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.
- [31] Ma C, Gao J, Wang D, et al. Sunlight polymerization of poly(amidoxime) hydrogel membrane for enhanced uranium extraction from seawater[J]. *Adv Sci*, 2019, 6(13): 1900085.
- [32] Wei X, Liu Q, Zhang H, et al. Efficient removal of uranium(VI) from simulated seawater using amidoximated polyacrylonitrile/ FeOOH composites[J]. *Dalton T*, 2017, 46(45): 15746-15756.
- [33] Bai Z, Liu Q, Zhang H, et al. A novel 3D reticular anti-fouling bio-adsorbent for uranium extraction from seawater: polyethylenimine and guanidyl functionalized hemp fibers[J]. *Chem Eng J*, 2020, 382: 122555.
- [34] Ao J, Han J, Xu X, et al. Enhanced performance in uranium extraction by quaternary ammonium-functionalized amidoxime-based fibers[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(13): 5828-5837.
- [35] Amphlett J T M, Choi S, Parry S A, et al. Insights on uranium uptake mechanisms by ion exchange resins with chelating functionalities: chelation vs. anion exchange[J]. *Chem Eng J*, 2019, 392: 123712.
- [36] Yuan L Y, Liu Y L, Shi W Q, et al. High performance of phosphonate-functionalized mesoporous silica for U(VI) sorption from aqueous solution[J]. *Dalton T*, 2011, 40(28): 7446-7453.
- [37] Zou L, Chen Z, Zhang X, et al. Phosphate promotes uranium(VI) adsorption in staphylococcus aureus LZ-01 [J]. *Lett Appl Microbiol*, 2014, 59(5): 528-534.
- [38] Yuan L Y, Liu Y L, Shi W Q, et al. A novel mesoporous material for uranium extraction, dihydroimidazole functionalized SBA-15 [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(33): 17019-17026.
- [39] Backlund C J, Worley B V, Schoenfish M H. Anti-biofilm action of nitric oxide-releasing alkyl-modified poly(amidoamine) dendrimers against streptococcus mutans[J]. *Acta Biomater*, 2016, 29: 198-205.
- [40] Worley B V, Schilly K M, Schoenfish M H. Anti-biofilm efficacy of dual-action nitric oxide-releasing alkyl chain modified poly(amidoamine) dendrimers[J]. *Mol Pharmacol*, 2015, 12(5): 1573-1583.
- [41] Liu K, Xu Z, Yin M. Perylenediimide-cored dendrimers and their bioimaging and gene delivery applications[J]. *Prog Polym Sci*, 2015, 46: 25-54.
- [42] Cahill B P, Papastavrou G, Koper G J, et al. Adsorption of poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers on silica: importance of electrostatic three-body attraction[J]. *Langmuir*, 2008, 24(2): 465-473.