# 固相吸附材料 DMDODGA/P120 对 $Sr^{2+}$ 的吸附性能

范 磊,王文涛,张 烨,刘栎锟

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

**摘要**:将酰胺萘醚类化合物二甲基二辛基双酰胺萘醚(DMDODGA)利用真空固定化灌注技术固载到多孔吸附树脂 P120 上,合成了萃淋树脂 DMDODGA/P120,并利用扫描电镜(SEM)、红外光谱(FTIR)、元素分析(C、H、N、O 元素)对材料进行了表征。表征结果表明,每 100 g P120 的孔隙中负载了约 53.1 g DMDODGA,载体 P120 的结构未有明显破坏痕迹。通过静态吸附实验,研究了接触时间、$Sr^{2+}$ 的初始浓度、$HNO_3$ 浓度、吸附材料与料液的固液比和温度对 DMDODGA/P120 吸附 $Sr^{2+}$ 性能的影响,测定了 DMDODGA/P120 的动力学曲线和等温吸附线;研究了 DMDODGA/P120 的解吸过程与辐照稳定性;并通过离子交换柱实验测定了 DMDODGA/P120对 $Sr^{2+}$ 的动态穿透点和动态饱和吸附容量。结果表明:DMDODGA/P120 对 $Sr^{2+}$ 的吸附平衡时间约为 10 min,吸附过程符合准二级动力学方程,表明该过程为化学吸附;吸附剂对 $Sr^{2+}$ 的吸附过程是发生在吸附剂均匀表面的单层化学吸附;吸附性能随着酸度的升高先增大后减小;该萃取吸附过程为放热过程;固液比控制在 20 g/L 左右较为合适;DMDODGA/P120 的抗辐照性能较好,在辐射剂量小于等于 $10^6$ Gy 时未有明显辐解。DMDODGA/P120 对 $Sr^{2+}$ 的动态吸附结果表明,交换柱在 5.6 个柱体积被击穿,其对 $Sr^{2+}$ 的总去除率约为 52.53%。

**关键词**:酰胺萘醚;萃取;吸附树脂;DMDODGA/P120;吸附;$Sr^{2+}$

**中图分类号**:TL941.1;O615.11 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-9950(2022)03-0366-11

**doi**:10.7538/hhx.2022.YX.2021044

# Adsorption Behavior of $Sr^{2+}$ on Solid Phase Adsorption Material DMDODGA/P120

FAN Lei, WANG Wen-tao, ZHANG Ye, LIU Yue-kun

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

**Abstract**: The work has immobilized *N*,*N*′-dimethyl-*N*,*N*′-dioctyldiglcolamide(DMDODGA) on the porous adsorption resin P120 by using vacuum immobilization and infusion technology to synthesize a new supramolecular recognition material DMDODGA/P120. Then, scanning electron microscopy(SEM), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), elemental analysis(C, H, N, O) were used to characterize the material. The results show that most of DMDODGA are successfully loaded into the pores of P120, and the load is about 53.1 g DMDODGA per 100 g P120. The structure of the carrier(P120) was not destroyed. Through static adsorption experiments, the effects of contaction time, initial concentration of $Sr^{2+}$, the concentration of $HNO_3$, solid-to-liquid ratio between adsorbent material and liquid and temperature on the adsorption performance of DMDODGA/P120 have been studied. And its

**收稿日期**:2021-05-07;**修订日期**:2021-08-11

kinetic curve and adsorption isotherm have been analyzed. Besides, the desorption process and radiation stability of DMDODGA/P120 have been studied. And the penetration curve of DMDODGA/P120 has been studied through dynamic adsorption experiments. The results show that the adsorption equilibrium time of DMDODGA/P120 is about 10 min, and the adsorption process conforms to the quasi-second-order kinetic equation, indicating that the process is chemical adsorption. The adsorption process of $Sr^{2+}$ is a single-layer chemical adsorption that occurs on the surface of the adsorbent. The adsorption performance of DMDODGA/P120 increases first and then decreases with the increase of acidity. The adsorption process is exothermic. The solid-to-liquid ratio between the adsorbent material and the liquid during the adsorption process can be controlled at about 20 g/L. DMDODGA/P120 has a good radiation resistance. It won't be a greater degree of radiolysis until the radiation dose reaches $10^6$ Gy. The dynamic adsorption result of DMDODGA/P120 shows that the exchange column is broken down in 5.6 column volumes, and the total removal rate of $Sr^{2+}$ is about 52.53%.

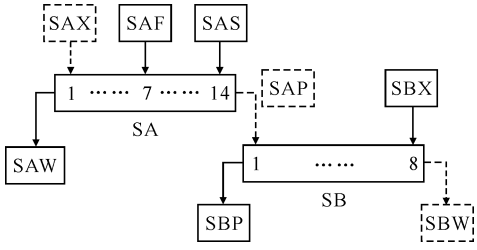
**Key words**: amido podand; extraction; adsorption resin; DMDODGA/P120; adsorption; $Sr^{2+}$

高放废液(HLLW)中,放射性比活度大、发热量大、半衰期长的高释热 β 放射性元素 $^{90}Sr$ 是较难处理的核素之一。如果能将 $^{90}Sr$ 从 HLLW 中分离出来,不仅能减少玻璃固化体积、缩短废液冷却的时间,还能减少热量的释放,有利于地质处置时的操作简化和节约成本。

Sr 的水溶液化学性质较稳定,不会发生氧化还原反应。在传统的液液萃取体系中,$Sr^{2+}$ 可以与一些萃取剂形成稳定的中性配合物,从而进入有机相达到分离的目的。目前研究的沉淀法、离子交换法、膜分离法均有较多缺陷,不适用于实际提取过程。目前比较适合投入应用的方法有色层分离法及溶剂萃取法。

萃取色层分离法(extraction chromatography, EXC)是以吸附在惰性载体上的萃取剂作为固定相,以无机的水溶液作为流动相,用于分离无机物质的一种新型柱色层法[1]。常见的载体有硅胶[2]、大孔树脂[3-6]和大孔硅基 $SiO_2$-P[7-16]等。

目前用作萃取剂的化合物主要有冠醚类化合物和酰胺荚醚类化合物。经 PUREX 流程后,HLLW 中所含 $HNO_3$ 浓度一般在 3 mol/L 左右[17]。目前,冠醚类化合物的传统体系有正辛醇体系和四氯乙烷体系。在冠醚-正辛醇体系中,由于 $NO_3^-$ 的盐析作用占主导地位,所以在 $HNO_3$ 浓度达到 4～5 mol/L 时 $Sr^{2+}$ 的分配比 $D$(Sr)才开始快速增大,而当酸度为 3 mol/L 时的 $D$(Sr)相比酰胺荚醚的结果较小;在冠醚-四氯乙烷体系中,当 $HNO_3$ 浓度大于 1 mol/L 时,由于 $H^+$ 与 $Sr^{2+}$ 产生竞争关系,导致随着酸度增加,$D$(Sr)不断减小[18]。故冠醚在 $HNO_3$ 浓度为 3 mol/L 的条件下进行萃取时效果一般。相比之下,酰胺荚醚类萃取剂在 $HNO_3$ 浓度为 2～3 mol/L 的条件下对 Sr 的分配比较高[19],更适合在 HLLW 的酸度条件下进行萃取。目前已有以酰胺荚醚作为萃取剂、回收率较为可观的流程。中国原子能科学研究院朱文彬等[20]系统研究了 $N,N,N',N'$-4-正辛基双酰胺荚醚(TODGA)萃取 $Sr^{2+}$ 的流程,并利用模拟 HLLW 进行串级实验,流程图示于图 1。串级实验的结果表明,经过 14 级萃取、8 级反萃,99.96%的 Sr 萃入了有机相,99.03%的 Sr 可被反萃到水相中。




SA:萃取段;SB:反萃段;X:有机萃取剂;F:料液;S:洗涤剂;P:有机相;W:水相萃残液

图 1　酰胺荚醚萃取 Sr 的流程

Fig. 1　Process of extracting Sr with amido podand

基体是聚苯乙烯和二乙烯苯基共聚物或聚甲

基丙烯酸酯[21]的载体 P120，其作为高分子介质的化学稳定性好，酸性到碱性的洗脱液均适用于此材料。且 P120 主要以色散力的方式与萃取剂结合，和萃取剂官能团间的作用力不强，所以萃取剂的官能团可以暴露在 P120 的表面上，使其保持一定的萃取活性。

酰胺荚醚类化合物二甲基二辛基双酰胺荚醚(DMDODGA，结构示于图 2)，其结构与 TODGA 相似，含有的醚氧键—($CH_2OCH_2$)能与金属离子很好的配位。与 TODGA 相比，DMDODGA 作为不对称酰胺荚醚，酰胺键上的取代基有两个甲基，萃取的位阻效应小，所以在与 $Sr^{2+}$ 形成萃合物的过程中，可以扩充萃取容量[22]，并使达到平衡的时间缩短。

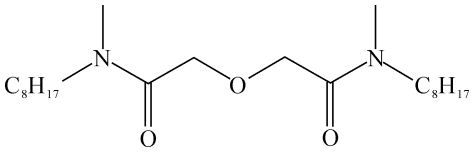


图 2 DMDODGA 的结构式

Fig. 2 Structure of DMDODGA

本工作拟采用 DMDODGA 作为萃取剂，负载到载体 P120 上来制备萃淋树脂 DMDODGA/P120，并探究其对于 $Sr^{2+}$ 的吸附性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

DMDODGA，委托合成，分析纯(纯度 95%以上)，北京百灵威科技有限公司；P120，北京元宝山色谱科技有限公司，平均粒径为 55 μm，比表面积为 520 $m^2/g$，细孔容积为 1.17 mL/g，与萃取剂结合的色散力作用能大小在 10～20 kJ/mol 左右；硝酸锶，分析纯，天津市永大化学试剂开发中心；二氯甲烷、硝酸等其它化学试剂均为市售分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

JA5003N 电子天平，精度 0.001 g，德国赛多利斯集团；RE-6000A 型旋转蒸发仪，上海亚荣，主机转速 10～150 r/min，主机升降 0～180 mm；电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)，测量误差为 5%，美国 PerkinElmer 公司；布鲁克 Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪，德国布鲁克公司；elementar vario EL CUBE 有机元素分析仪，德国艾利蒙塔公司；JSM-6700F 冷场发射扫描电子显微镜，日本电子(JEOL)公司；LPD2500 型多管漩涡混合仪，莱普特科学仪器有限公司。

### 1.2 DMDODGA/P120 的制备

称取一定量的 P120(或者其他载体)于 250 mL 圆底烧瓶中，用 100 mL 二氯甲烷将其溶胀 4～6 h，加入一定比例的 DMDODGA(DMDODGA 与 P120 的质量比为 1∶2)，搅拌 120 min，将混合物在室温下置于旋转蒸发仪上，打开真空泵，旋蒸 20 min 除去二氯甲烷，直至混合物成松散的粉末。将蒸干的大烧瓶用密封膜封口(留下通气孔)，置于真空干燥箱中，60 ℃以上真空烘干 4 h 以上，得白色松散的萃淋树脂 DMDODGA/P120。

### 1.3 样品表征

用 JSM-6700F 冷场发射扫描电子显微镜观察材料的整体形貌特征。采用布鲁克 Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪表征材料的表面基团价键，扫描范围为 500～4 000 $cm^{-1}$，分辨率为 4 $cm^{-1}$。采用德国 elementar vario EL CUBE 有机元素分析仪对材料进行元素分析(C、N、H、O 元素)，可以计算出酰胺荚醚在载体上的负载率。

### 1.4 静态吸附实验

吸附剂平衡时间确定及动力学曲线研究：配制酸浓度为 3.0 mol/L 的 100 mg/L $Sr^{2+}$ 溶液一定量(3～5 mL)置于离心管中，按固液比为10 g/L 加入 DMDODGA/P120，室温(23～25 ℃)下振荡。每隔一段时间后，用滤膜过滤取清液，用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测定溶液中 $Sr^{2+}$ 的浓度。绘制动力学曲线，可以分析其动力学吸附反应级数。

吸附剂平衡吸附容量计算公式如式(1)所示。

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)}{m}V \quad (1)$$

式中：$\rho_0$，吸附前料液中金属离子的初始质量浓度，mg/L；$\rho_e$，吸附达到平衡时料液中剩余的金属离子质量浓度，mg/L；$m$，吸附达到平衡时料液中吸附剂的质量，mg；$V$，所加料液的体积，L。

为探究吸附反应的吸附机制，吸附动力学数据分别用准一级和准二级动力学方程进行分析。

准一级动力学方程可以用式(2)表示。

$$\frac{\mathrm{d}\,q_t}{\mathrm{d}\,t} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

式中：$q_t$，$t$ 时刻的吸附量，mg/g；$q_e$，吸附平衡时的吸附容量，mg/g；$k_1$，准一级动力学方程速率常数，$min^{-1}$。边界条件可以定义为：

当 $t=0$,$q_t=0$;当 $t=t$,$q_t=q_e$ 代入式(2)积分,可表达为式(3):

$$q_t = q_e(1-e^{-k_1 t}) \tag{3}$$

两边同时取对数,整理可得式(4):

$$\lg(q_e-q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303}t \tag{4}$$

准二级动力学方程可以用式(5)来进行表示:

$$\frac{d\,q_t}{d\,t} = k_2(q_e-q_t)^2 \tag{5}$$

式中 $k_2$ 为准二级动力学方程速率常数,g/(mg·min)。边界条件可以定义为:当 $t=0$,$q_t=0$;当 $t=t$、$q_t=q_e$ 代入式(5)积分,可表达为式(6):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \tag{6}$$

将实验数据代入准一级和准二级动力学方程模型拟合即可得到对应参数。

将该实验的条件作为标准实验条件,后续其他因素的影响将在此标准实验条件下,通过控制变量法进行探究。

吸附剂吸附等温线分析:其余条件同标准实验条件,将 DMDODGA/P120 加入不同初始浓度的 $Sr^{2+}$ 溶液,吸附平衡后取样测定溶液中 $Sr^{2+}$ 的浓度。绘制吸附剂对 $Sr^{2+}$ 的吸附等温线,即可分析吸附 $Sr^{2+}$ 过程的吸附模型。

使用 Langmuir(式(7))、Freundlich(式(8))吸附等温线对吸附数据进行拟合。Langmuir 模型是假设吸附为单层吸附、粒子均消耗同样的能量被吸附到吸附剂表面;Freundlich 模型是基于非均匀的吸附剂表面而建立的经验吸附平衡模式。

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m}\rho_e \tag{7}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n}\ln \rho_e \tag{8}$$

式中:$\rho_e$,吸附平衡时液相吸附质的质量浓度,mg/L;$q_e$,吸附平衡时的吸附容量,mg/g;$q_m$,饱和吸附容量,mg/g;$K_L$,Langmuir 参数;$K_F$,Freundlich 参数;$n$,Freundlich 经验参数。

将实验数据代入吸附模型进行拟合,即可得到吸附模型的参数。

$HNO_3$ 浓度影响实验:其余条件同标准实验条件,将 DMDODGA/P120 加入不同 $HNO_3$ 浓度(0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0、5.0 mol/L)的 $Sr^{2+}$ 溶液中,吸附平衡后取样测定 $Sr^{2+}$ 的浓度进行分析。

固液比影响实验:其余条件同标准实验条件,按固液比分别为 1、2.5、5、10、20、50、100 g/L 加入 DMDODGA/P120,吸附平衡后取样测定溶液中 $Sr^{2+}$ 的浓度进行分析。

静态吸附解吸实验:由于酸度较低时,DMDODGA 萃取 $Sr^{2+}$ 的过程中,$HNO_3$ 的盐析作用占主导地位[23]。所以当酸度降低时,DMDODGA 萃取 $Sr^{2+}$ 的平衡逆向移动。但经过预实验,如果使用纯水进行洗脱,洗脱的速率较慢,推测适量的 $HNO_3$ 存在能催化 $Sr^{2+}$ 的解吸过程进行。所以本实验采用 0.1 mol/L 稀 $HNO_3$[24] 进行 $Sr^{2+}$ 的解吸过程。按标准实验条件使 DMDODGA/P120 吸附 $Sr^{2+}$ 达到静态平衡,用滤纸过滤,留下平衡后的吸附材料,放入真空烘箱中以 60 ℃恒温干燥过夜。取一定量(0.03 g 左右)平衡后的吸附剂于离心管中,按 10 g/L 的固液比加入酸度 0.1 mol/L 的稀 $HNO_3$,室温下振荡,每隔一段时间取样测定溶液中 $Sr^{2+}$ 的浓度进行分析。

利用解吸分配系数 $K'_d$ 来表达解吸程度,$K'_d$ 的表达式如式(9)所示:

$$K'_d = \frac{\rho_d}{\rho_0-\rho_e-\rho_d}\cdot\frac{V}{m} \tag{9}$$

式中:$\rho_0$,吸附前料液中 $Sr^{2+}$ 的初始质量浓度,mg/L;$\rho_e$,吸附达平衡时料液中剩余的 $Sr^{2+}$ 质量浓度,mg/L;$\rho_d$,解吸后稀酸中 $Sr^{2+}$ 的平衡质量浓度,mg/L;$m$,吸附达到平衡时料液中吸附剂的质量,mg;$V$,所加料液的体积,L。

温度影响实验:其余条件同标准实验条件,DMDODGA/P120 在不同温度下(20、25、30、35、40、45、50 ℃)吸附 $Sr^{2+}$,达吸附平衡后取样测定溶液中 $Sr^{2+}$ 的浓度进行分析。

计算吸附分配系数 $K_d$(式(10)):

$$K_d = \frac{(\rho_0-\rho_e)}{\rho_e}\cdot\frac{V}{m} \tag{10}$$

式中:$\rho_0$,吸附前料液中 $Sr^{2+}$ 的初始质量浓度,mg/L;$\rho_e$,吸附达平衡时料液中剩余的 $Sr^{2+}$ 质量浓度,mg/L;$m$,吸附达到平衡时料液中吸附剂的质量,mg;$V$,所加料液的体积,L。

为简化处理过程,忽略其他因素由于温度引起的变化,在吸附热力学中,吸附过程的平衡常数 $K=q_e/\rho_e=K_d$[25]。根据吉布斯自由能的定义式,可得 $K_d$ 与 $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 的关系式(式(11))。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2.303RT\lg K_d$$

$$\lg K_d = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + \frac{\Delta S}{2.303R} \tag{11}$$

辐照稳定性：以$^{60}Co$作为辐照源，对吸附材料DMDODGA/P120进行辐照稳定性的测试，辐射剂量分别为$5\times10^3$、$10^4$、$10^5$、$10^6$、$10^7$ Gy。将辐照过后的DMDODGA/P120在标准实验条件下吸附$Sr^{2+}$，吸附平衡后取样测定溶液中$Sr^{2+}$的浓度进行分析。

### 1.5 动态吸附实验

采用$HNO_3$浓度为3.0 mol/L的100 mg/L $Sr^{2+}$溶液，使用的柱子尺寸为$\phi$6 mm×300 mm，装载DMDODGA/P120的体积为1.38 $cm^3$，设置的流速为0.5 mL/min，每隔一段时间取样，用ICP-AES测定$Sr^{2+}$的浓度，计算出吸附剂对$Sr^{2+}$的吸附容量$q$(式(12))和总去除率$\eta$(式(13))：

$$q=\frac{v}{m}\int_0^t(\rho_0'-\rho')\mathrm{d}t=\frac{\rho_0'v}{m}(t-A) \quad (12)$$

$$\eta=\frac{qm}{\rho_0'vt}\times100\% \quad (13)$$

式中：$v$，流速，mL/min；$m$，所加吸附剂质量，g；$t$，流程时间，min；$\rho_0'$，进水中$Sr^{2+}$的初始质量浓度，mg/L；$\rho'$，出水中$Sr^{2+}$的质量浓度，mg/L；$A$，穿透曲线的积分面积，以$t$为横坐标，$\rho'/\rho_0'$为纵坐标。

通过计算还可以得到交换区高度$H_z$(式(14))：

$$H_z=\frac{t_T-t_B}{(1-f)t_B+ft_T}\times H_T \quad (14)$$

式中：$t_T$，从开始交换至交换完全移出交换区的时间，min；$H_T$，交换柱内树脂床的总高度，cm；$t_B$，交换柱的穿透时间，min；$f$，交换区内已经交换的树脂分数。其中可认为$f$近似等于总去除率$\eta$，$t_T$约等于交换达到饱和的时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂的表征

P120和DMDODGA/P120的SEM电镜扫描结果示于图3。将放大500倍的未负载的P120与负载DMDODGA后的P120的SEM图像进行对比可以看出，负载DMDODGA后P120的颗粒大小与负载前没有明显改变，外形仍呈均匀规则的球形，直径在50～90 $\mu$m，大部分P120保持结构完好。该结果说明DMDODGA的负载并没有破坏原有载体P120的结构。由此判断，大部分DMDODGA通过旋转蒸发法成功负载到P120的空隙中。DMDODGA/P120微球表面粗糙，存在大量缝隙，该结构有利于吸附过程进行。

对DMDODGA/P120、DMDODGA与未负载DMDODGA的P120进行元素分析，得到结果列于表1(分别计算两组样品的负载量后取均值)。由于P120中不含N元素，所以可以通过元素守恒计算出每100 g P120负载的DMDODGA质量。通过两组样品的测定结果，算得每100 g P120分别负载54.3 g和51.8 g DMDODGA，故可

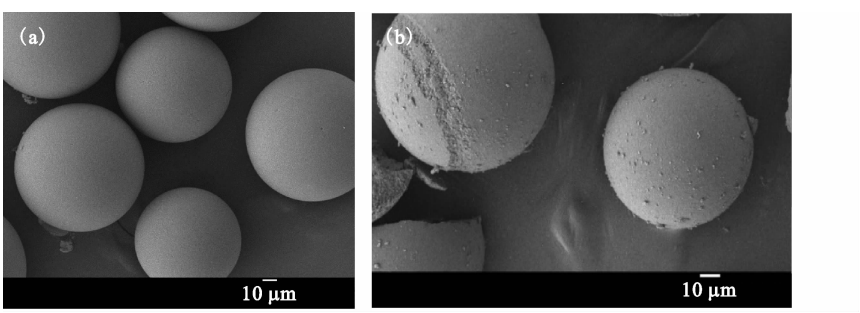



图3 P120(a)和DMDODGA/P120(b)的SEM图像(×500)

Fig. 3 SEM picture of P120(a) and DMDODGA/P120(b)(×500)

表1 DMDODGA/P120、DMDODGA与P120的元素分析结果

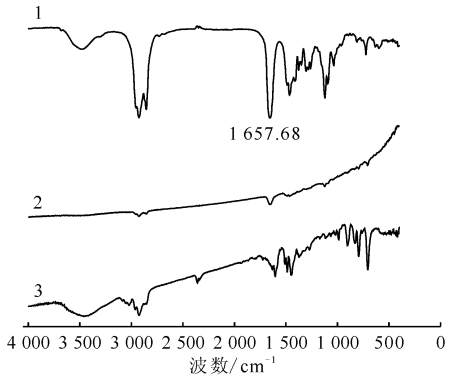
Table 1 Elements analysis results of DMDODGA/P120, DMDODGA and P120

| 样品 | 称样质量/mg | w(N)/% | w(C)/% | w(H)/% | w(O)/% |
|---|---|---|---|---|---|
| DMDODGA/P120 | 2.106±0.048 | 3.21±0.02 | 78.13±0.03 | 9.88±0.05 | 6.97±0.03 |
| P120 | 2.453±0.091 | <0.30 | 45.08±0.05 | 8.42±0.11 | 11.74±0.14 |
| DMDODGA | 3.680±0.200 | 6.36±0.01 | 68.66±0.06 | 11.70±0.05 | 12.30±0.05 |

注：$n=2$

得平均每 100 g P120 负载了 53.1 g DMDODGA,与制备过程中 DMDODGA 和 P120 所用的质量比相符。

DMDODGA、DMDODGA/P120 和 P120 的红外光谱图示于图 4。对各个特征峰的位置作对比以后可以得到,DMDODGA/P120 与 P120 的吸收峰峰形及峰位大致相同,所以可初步说明 DMDODGA/P120 在制备过程中没有改变 P120 原有的化学结构。在波数<1 000 $cm^{-1}$ 的区间,DMDODGA/P120 与 P120 拥有相同的特征峰。但在波数>1 000 $cm^{-1}$ 的区间,经过比对可得到明显的结果,即 DMDODGA/P120 中也存在着与 DMDODGA 相同的特征峰,如波数为 1 657.68 $cm^{-1}$ 处对应于酰胺基团中 C=O 双键的伸缩振动以及波数为 1 150 $cm^{-1}$ 左右处对应于脂肪醚键 R—O—R 的伸缩振动,而这两个特征峰是 P120 所不具备的。因此,基本可以得到 DMDODGA 已经成功地复合并固定在 P120 中、并且复合过程为物理过程的结论。




1——DMDODGA,2——DMDODGA/P120,3——P120

图 4　DMDODGA、DMDODGA/P120 和 P120 的红外光谱

Fig. 4　FTIR spectrums of DMDODGA, DMDODGA/P120 and P120

## 2.2　静态吸附实验结果

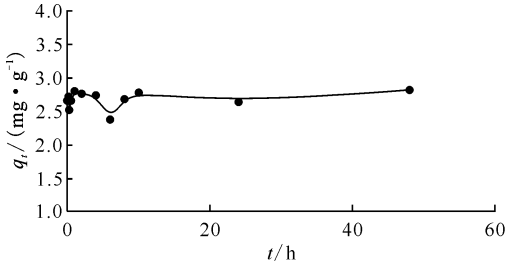
**2.2.1**　吸附动力学实验　标准实验条件下,DMDODGA/P120 吸附 $Sr^{2+}$ 达到平衡后料液的剩余浓度列于表 2。由表 2 可知,10 min后 $Sr^{2+}$ 剩余质量浓度测量值的平均值约为 73.2 mg/L。由于所用 ICP-AES 的测量误差为 5%,通过计算可知所测数据的误差未超过仪器的测量误差。图 5 为 $Sr^{2+}$ 的吸附动力学曲线。从图 5 曲线可知,10 min吸附基本达到平衡。经过空白实验,P120 对于 $Sr^{2+}$ 无特异性吸附。根据实验结果,DMDODGA/P120 在 100 mg/L $Sr^{2+}$ 溶液中对 $Sr^{2+}$ 的平衡吸附容量为 2.82 mg/g。将平衡吸附容量对准一级和准二级动力学模型进行拟合,分别以 $\lg(q_e-q_t)$ 对 $t$ 和 $t/q_t$ 对 $t$ 作图,结果示于图 6。由图 6 可以看出,准一级动力学方程几乎无法拟合,相关系数 $r^2$ 为负值,代表线性模型比取平均值拟合效果还差。而准二级动力学方程的拟合线性关系较好,$r^2$=0.998 96。故吸附剂对 $Sr^{2+}$ 的吸附过程更符合准二级动力学方程。准二级动力学方程是基于吸附剂与吸附质之间的化学吸附假设,二者之间可发生共用或交换电子的现象。因此可以推断出 $Sr^{2+}$ 的吸附过程有化学吸附的特征,离子与材料之间结合力较强。由截距计算可得 $k_2$=0.475 2。由于该吸附过程对 $Sr^{2+}$ 更符合准二级动力学方程,而吸附剂是固态,故其很可能与 $Sr^{2+}$ 形成 2∶1 配位的配合物,故吸附过程可以表示为如下反应式:

表 2　$Sr^{2+}$ 浓度随时间变化结果

Table 2　Results of $Sr^{2+}$ concentration changes with time

| 吸附时间 $t$/h | $Sr^{2+}$ 剩余质量浓度/(mg·$L^{-1}$) |
|---|---|
| 0.00 | 100.0 |
| 0.050 | 73.4 |
| 0.083 | 73.2 |
| 0.17 | 72.8 |
| 0.25 | 74.8 |
| 0.50 | 73.4 |
| 1.00 | 72.0 |
| 2.00 | 72.4 |
| 4.00 | 72.6 |
| 6.00 | 76.2 |
| 8.00 | 73.2 |
| 10.00 | 72.2 |
| 24.00 | 73.6 |
| 48.00 | 71.8 |

注:$\rho_0$=100 mg/L




$m/V$=10 g/L,$c(HNO_3)$=3.0 mol/L,$\rho_0$=100 mg/L,23.1 ℃

图 5　$Sr^{2+}$ 的吸附动力学曲线

Fig. 5　Adsorption kinetic curve of $Sr^{2+}$

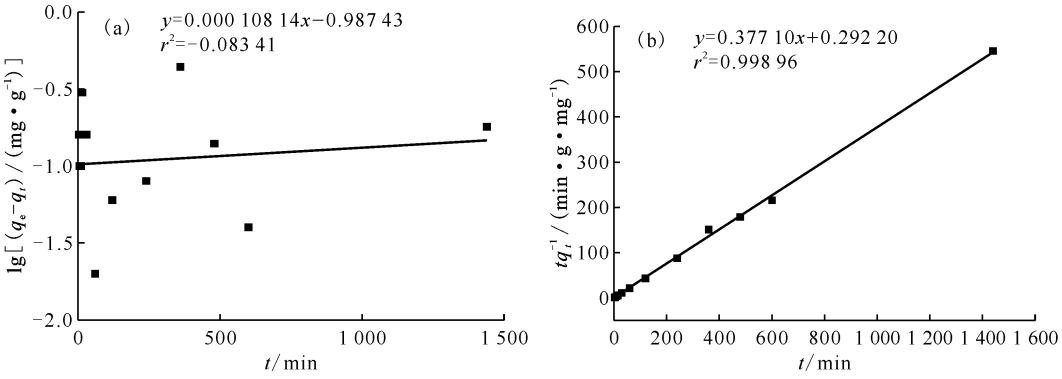



图 6 准一级动力学(a)与准二级动力学(b)拟合模型

Fig. 6 Fitting models of quasi-first-order kinetics(a) and quasi-second-order kinetics(b)

$$Sr^{2+} + 2NO_3^- + 2DMDODGA/P120 \rightleftharpoons Sr(NO_3)_2 \cdot 2DMDODGA/P120$$

若用 DMDODGA 直接进行溶剂萃取,DMDODGA 与 $Sr^{2+}$ 将形成 3∶1 配位的配合物[23]。产生差异的原因可能是 DMDODGA 与 P120 结合后空间位阻变大所导致的。由推断出的该反应式可以计算出,若 DMDODGA/P120 与 $Sr^{2+}$ 的配位反应完全,则理论的饱和吸附容量为39.507 50 mg/g;但是 DMDODGA/P120 与 $Sr^{2+}$ 的配位过程是可逆反应,不可能反应完全,无法直接用反应式进行计算。故饱和吸附容量应用另外的方法,即吸附模型作预测。

**2.2.2** 吸附等温线结果 不同初始 $Sr^{2+}$ 浓度下 DMDODGA/P120 吸附 $Sr^{2+}$ 达到平衡后料液中的平衡浓度 $\rho_e$ 及吸附材料的平衡吸附容量 $q_e$ 计算结果列于表 3。分别将 $\rho_e/q_e$ 对 $\rho_e$ 作图、ln $q_e$ 对 ln $\rho_e$ 作图进行拟合,得到的结果示于图 7。拟合模型计算出的各参数列于表 4。从表 4 拟合结果可以看出,两种模型拟合效果均较好,相关系数均较高。由于 Langmuir 模型是 Freundlich 模型的一种简化计算,所以可以认为 DMDODGA/P120 对 $Sr^{2+}$ 的吸附过程是符合 Langmuir 模型的。所以可知吸附剂对 $Sr^{2+}$ 的吸附过程是发生在吸附剂均匀表面的单层吸附,即将 $Sr^{2+}$ 单层均匀吸附到微球表面后,再与微球表面的萃取剂进行化学反应的一个化学吸附过程。通过该模型计算的该过程的饱和吸附容量约为19.267 82 mg/g,低于理论饱和吸附容量(39.507 50 mg/g),这除了配位反应无法完全外,还有 $Sr^{2+}$ 难以全部吸附到吸附位点上的原因。在 Freundlich 模型中,$K_F$ 表示吸附剂对 $Sr^{2+}$ 的吸附能力,$n$ 值反应了吸附剂的不均匀性或吸附反应强度。DMDODGA/P120 对 $Sr^{2+}$ 的吸附过程 $1<n<2$,表明该吸附过程为优惠吸附,且该吸附比较容易发生。

表 3 吸附等温线实验结果

Table 3 Results of adsorption isotherms experiment

| $\rho_0$/(mg·L$^{-1}$) | $\rho_e$/(mg·L$^{-1}$) | $q_e$/(mg·g$^{-1}$) |
|---|---|---|
| 20.18 | 15.5 | 0.47 |
| 50.40 | 36.0 | 1.44 |
| 105.60 | 72.0 | 3.36 |
| 154.40 | 117.4 | 3.70 |
| 303.60 | 243.6 | 6.00 |
| 520.00 | 421.5 | 9.85 |
| 1 040.00 | 897.0 | 14.30 |
| 2 140.00 | 1 988.0 | 15.20 |

**2.2.3** $HNO_3$ 浓度对 $Sr^{2+}$ 吸附性能的影响 图 8 是 DMDODGA/P120 吸附 $Sr^{2+}$ 的平衡吸附容量 $q_e$ 随 $HNO_3$ 浓度的变化关系。由图 8 可以看出,当 $HNO_3$ 浓度从 0.1 mol/L 到 5.0 mol/L 增加时,吸附材料对 $Sr^{2+}$ 的平衡吸附容量先增后减。实验结果表明,DMDODGA/P120 在酸度为0.5~2.0 mol/L 时的平衡吸附容量达到最大,且在 HLLW 处理要求的 3 mol/L 酸度下的平衡吸附容量未有明显降低,在酸度大于 4.0 mol/L 时平衡吸附容量才明显下降,故该材料能符合处理 HLLW 的酸度应用范围。$HNO_3$ 浓度从 0.1~2.0 mol/L 增加时,DMDODGA/P120 的吸附容量增加,说明 DMDODGA 与 $Sr^{2+}$ 之间的配位作用占主导地位,即 DMDODGA/P120 对 $Sr^{2+}$ 的吸附占主导地位。此时$HNO_3$浓度增加,盐析效

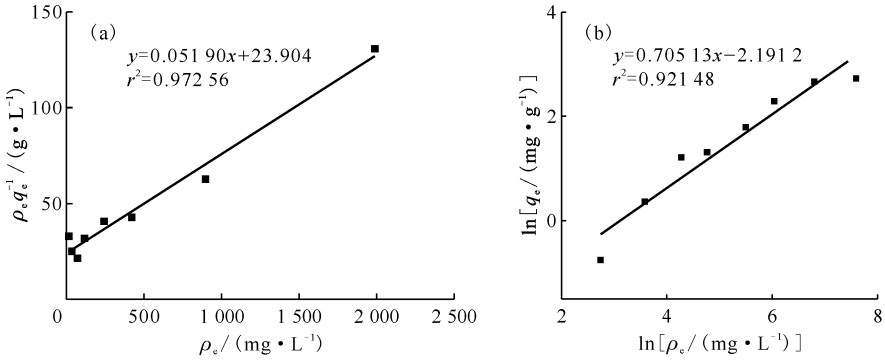



图 7　吸附曲线对 Langmuir 模型(a)与 Freundlich 模型(b)的拟合

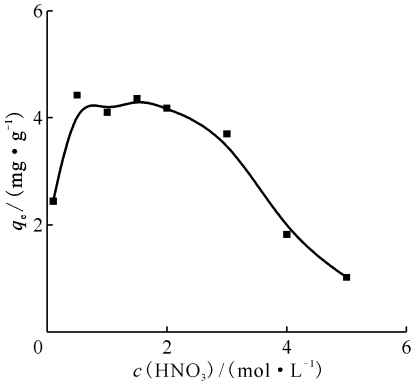
Fig. 7　Fitting of adsorptions curves to Langmuir model(a) and Freundlich model(b)

表 4　Langmuir 与 Freundlich 吸附模型参数

Table 4　Langmuir and Freundlich adsorption model parameters

| Langmuir 模型 | | | Freundlich 模型 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_L$ | $q_m$/(mg·g$^{-1}$) | $r^2$ | $K_F$ | $N$ | $r^2$ |
| 2.171 20×10$^{-3}$ | 19.267 82 | 0.972 56 | 0.111 78 | 1.418 18 | 0.921 48 |

应增强使得水相离子强度增加,促进了 $Sr^{2+}$ 的萃取。当酸度＞3.0 mol/L 时吸附容量显著下降,可能的原因是因为 $HNO_3$ 中的 $H^+$ 参与了萃取反应,与酰胺荚醚发生配位,和 $Sr^{2+}$ 产生竞争关系,使得酰胺荚醚吸附 $Sr^{2+}$ 的能力下降。

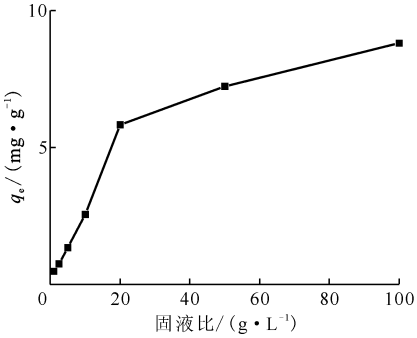



$\rho_0$=100 mg/L,$m/V$=10 g/L,$t$=2.00 h,25.1 ℃

图 8　酸度对 DMDODGA/P120 吸附 $Sr^{2+}$ 的影响

Fig. 8　Influence of acidity on adsorption of $Sr^{2+}$ by DMDODGA/P120

**2.2.4**　固液比对吸附 $Sr^{2+}$ 性能的影响　图 9 为 DMDODGA/P120 吸附 $Sr^{2+}$ 的平衡吸附容量 $q_e$ 随吸附剂和料液固液比的变化关系。由图 9 可以看出,当固液比高于 20 g/L 时,平衡吸附容量的增幅减小,即增加吸附剂用量对吸附容量的提高不再明显。故可以考虑将 DMDODGA/P120 吸附 $Sr^{2+}$ 的固液比控制在 20 g/L 左右。




$\rho_0$=100 mg/L,$c(HNO_3)$=3.0 mol/L,$t$=2.00 h,23.1 ℃

图 9　固液比对 DMDODGA/P120 吸附 $Sr^{2+}$ 的影响

Fig. 9　Effect of solid-to-liquid ratio on adsorption of $Sr^{2+}$ by DMDODGA/P120

**2.2.5**　静态吸附解吸实验结果　事先已测得初始 $\rho_0$=105.6 mg/L,DMDODGA/P120 吸附时的平衡 $\rho_e$=78.2 mg/L,解吸以后测得的溶液中的 $Sr^{2+}$ 浓度列入表 5。将计算出来的 $K'_d$ 对 $t$ 作 $K'_d$-$t$ 曲线,结果示于图 10。由实验结果可以得到,$Sr^{2+}$ 在 6 h 时基本脱附,达到解吸平衡。平衡时,DMDODGA/P120 的解吸分配系数为 68.617 cm$^3$/g。将脱附平衡时稀酸中的 $Sr^{2+}$ 浓度与吸附剂吸附平衡时吸附的 $Sr^{2+}$ 浓度进行对比可以发现,大部分 $Sr^{2+}$ 被洗脱至稀 $HNO_3$ 中。该结果说明 0.1 mol/L 的稀 $HNO_3$ 对 $Sr^{2+}$ 的解吸能力良好,解吸速率较快。

表5 吸附平衡的DMDODGA/P120解吸后溶液中$Sr^{2+}$浓度

Table 5 Concentration of $Sr^{2+}$ in solution after desorption of adsorption equilibrium DMDODGA/P120

| 解吸时间/h | $\rho_d$/(mg·L$^{-1}$) |
|---|---|
| 0.00 | 0.0 |
| 0.17 | 8.2 |
| 0.50 | 7.9 |
| 1.00 | 8.2 |
| 2.00 | 9.1 |
| 3.00 | 9.6 |
| 4.00 | 9.7 |
| 6.00 | 11.2 |
| 8.00 | 11.1 |

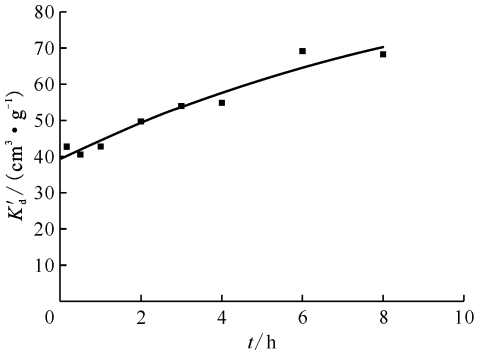
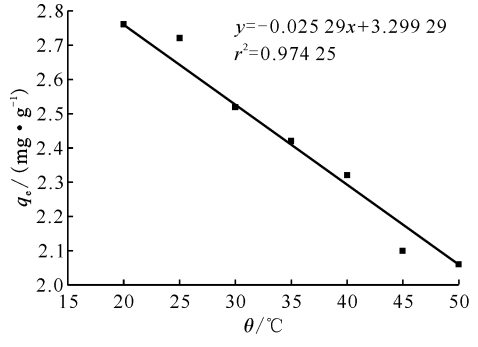



图10 DMDODGA/P120解吸结果

Fig. 10 Result of DMDODGA/P120 desorption

**2.2.6** 温度对吸附$Sr^{2+}$性能的影响 图11为DMDODGA/P120吸附$Sr^{2+}$的平衡吸附容量$q_e$随温度的变化关系。由图11可以看出，随着温度的增加，$q_e$在不断减小，通过该实验结果可初步判断DMDODGA/P120在$HNO_3$中萃取$Sr^{2+}$的过程为放热反应，且可以自发进行。以下通过计算进行验证。绘制lg $K_d$-1 000/$T$曲线，结果示于图12。图12拟合直线$r^2$=0.967 98，说明线性拟合效果良好，根据斜率和截距即可求出$\Delta H$=−10.843 6 kJ/mol，$\Delta S$=−27.000 2 J/(mol·K)。故在25 ℃室温条件(298.15 K)下，吸附过程的吉布斯自由能变$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$=−2.793 5 kJ/mol。故该吸附过程是一个放热反应，能自发进行。




$\rho_0$=100 mg/L，$c(HNO_3)$=3.0 mol/L，$m/V$=10 g/L，$t$=2.00 h

图11 温度对DMDODGA/P120吸附$Sr^{2+}$的影响

Fig. 11 Effect of temperature on adsorption of $Sr^{2+}$ by DMDODGA/P120

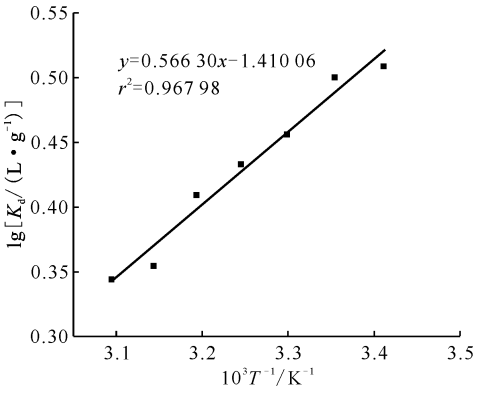



图12 lg $K_d$-1 000/$T$曲线

Fig. 12 lg $K_d$-1 000/$T$ curve

**2.2.7** 辐照稳定性实验结果 DMDODGA/P120吸附$Sr^{2+}$的平衡吸附容量$q_e$随辐射剂量变化关系示于图13。由图13可以看出，DMDODGA/P120的抗辐照性能较好，该吸附材料在辐射剂量小于$10^6$ Gy时未出现较大程度的辐解，说明其可以用于高放射性的操作过程，即$^{90}$Sr的吸附萃取过程中。

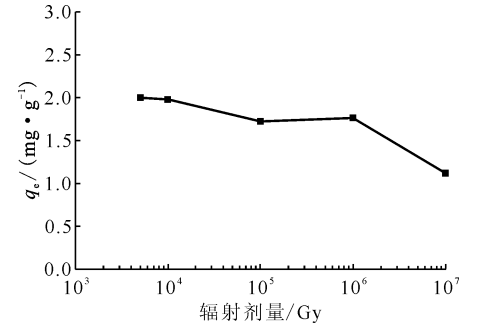
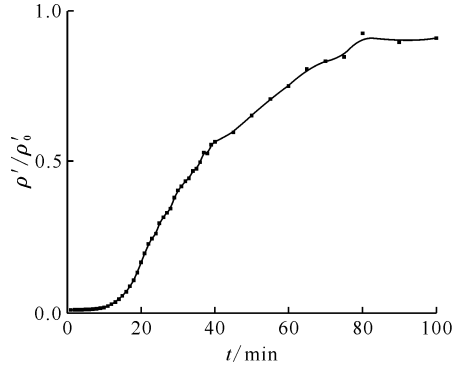



图13 不同辐射剂量下DMDODGA/P120的平衡吸附容量变化趋势

Fig. 13 Change of equilibrium adsorption capacity of DMDODGA/P120 at different radiation dose

### 2.3　动态吸附实验结果

为了进一步验证 DMDODGA/P120 对 $Sr^{2+}$ 的吸附特性,将其装入离子交换柱中进行了动态吸附性能研究,实验结果示于图 14。




$m$=0.552 g

图 14　DMDODGA/P120 对 $Sr^{2+}$ 的穿透曲线

Fig. 14　Breakthrough curve of $Sr^{2+}$ from DMDODGA/P120

所用 DMDODGA/P120 的质量为0.552 g。从图 14 可以看出,穿透曲线的形状呈 S 型,表明萃取剂 DMDODGA 没有从载体 P120 中脱漏出来。$\rho'/\rho'_0$=0.05,即 5%的穿透点处理溶液量约为 7.75 mL,大约 5.6 个柱体积左右被击穿。对 $Sr^{2+}$ 吸附饱和时的溶液处理量约为 40 mL。通过积分公式计算可得,穿透点吸附容量约为 1.371 mg/g,饱和吸附容量约为 3.898 mg/g。交换柱对 $Sr^{2+}$ 的总去除率约为 52.53%。

离子交换柱的高度 $H_T$ = 4.880 cm, $t_T$ = 80 min, $t_B$=16 min, $f\approx\eta$=52.53%,所以计算可得交换区的高度 $H_z$=6.294 cm。

和负载冠醚类化合物的固相吸附材料(例如负载杯[4]芳烃-双(二甲基苯并冠-6)(B4DC6)的固相吸附材料 B4DC6/P120[21])进行对比后可以得到,DMDODGA/P120 的吸附能力不如 B4DC6/P120,但吸附平衡时间远低于 B4DC6/P120,之后可尝试改良其酰胺键上的取代基来提高萃取剂的萃取能力。相比于 B4DC6/P120,DMDODGA/P120 对 $Sr^{2+}$ 的选择性较差。而在实际后处理过程中,由于在分离 $Sr^{2+}$ 的流程前,利用溶剂萃取法进行前处理后的 HLLW 中除了 $Sr^{2+}$,还存在其他二价金属离子,所以后续还需实验验证 DMDODGA/P120 对其他二价金属离子的分离性能是否能够满足分离要求。

## 3　结　论

(1) DMDODGA/P120 对 $Sr^{2+}$ 的吸附平衡时间约为 10 min,其吸附过程符合准二级动力学方程,吸附过程可以表示为:

$$Sr^{2+}+2NO_3^-+2DMDODGA/P120 \rightleftharpoons Sr(NO_3)_2\cdot 2DMDODGA/P120$$

(2) DMDODGA/P120 对 $Sr^{2+}$ 的吸附性能随着酸度的升高先增大后减小,吸附的最佳酸度为 0.5～2.0 mol/L $HNO_3$;DMDODGA/P120 吸附 $Sr^{2+}$ 的最佳固液比为 20 g/L 左右;0.1 mol/L 稀 $HNO_3$ 对该材料的脱附性能良好,脱附速率较快;DMDODGA/P120 吸附 $Sr^{2+}$ 的过程是一个放热反应,能自发进行;DMDODGA/P120 的抗辐照能力强,可应用于放射性核素 $^{90}Sr$ 的吸附萃取过程中。

(3) DMDODGA/P120 对 $Sr^{2+}$ 的动态穿透点吸附容量约为 1.371 mg/g,动态饱和吸附容量约为 3.898 mg/g;DMDODGA/P120 交换柱对 $Sr^{2+}$ 的总去除率约为 52.53%,交换区高度为 6.294 cm。

(4) DMDODGA/P120 的吸附平衡时间远低于负载冠醚类化合物的固相吸附材料 B4DC6/P120,但吸附能力和选择性不如 B4DC6/P120,之后可尝试改良其酰胺键上的取代基来提高其萃取能力,后续还需验证其对其他二价金属离子的分离性能是否能够满足分离要求。

### 参考文献:

[1] Kim H, Kang Y G, Lee Y J, et al. Automated extraction chromatographic radionuclide separation system for analysis of Sr-90 in seawater[J]. Talanta, 2020, 217: 121055.

[2] 唐秀欢,张继红,李华,等. 冠醚萃取色层法分离环境水样品中 $^{90}Sr$[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(2):106-111.

[3] Horwitz E P, Chiarizia R, Dietz M L. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin[J]. Solv Extra Ion Exch, 1992, 10(2): 313-336.

[4] Horwitz E P, Dietz M L, Chiarizia R. The application of novel extraction chromatographic materials to the characterization of radioactive-waste solutions[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1992, 161(2): 575-583.

[5] Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D E. Extraction of strontium from nitric-acid solutions using dicyclo-

hexano-18-crown-6 and its derivatives[J]. Solv Extra Ion Exch, 1990, 8(4-5): 557-572.

[6] Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D E. Correlation of the extraction of strontium nitrate by a crown ether with the water-content of the organic-phase[J]. Solv Extra Ion Exch, 1990, 8(1): 199-208.

[7] Zhang A, Chen C, Chat Z, et al. SPEC process Ⅲ: synthesis of a macroporous silica-based crown ether-impregnated polymeric composite modified with 1-octanol and its adsorption capacity for Sr(Ⅱ) ions and some typical co-existent metal ions[J]. Ads Sci Tech, 2008, 26(9): 705-720.

[8] Zhang A, Chen C, Kuraoka E, et al. Impregnation synthesis of a novel macroporous silica-based crown ether polymeric material modified by 1-dodecanol and its adsorption for strontium and some coexistent metals[J]. Sep Purif Tech, 2008, 62(2): 407-414.

[9] Zhang A, Chen C, Wang W, et al. Adsorption behavior of Sr(Ⅱ) and some typical co-existent metals contained in high level liquid waste onto a modified macroporous silica-based polymeric DtBuCH18C6 composite[J]. Solv Extra Ion Exch, 2008, 26(5): 624-642.

[10] Zhang A, Hu Q, Chai Z. SPEC: a new process for strontium and cesium partitioning utilizing two macroporous silica-based supramolecular recognition agents impregnated polymeric composites[J]. Sep Sci Technol, 2009, 44(9): 2146-2168.

[11] Zhang A, Kuraoka E, Kumagai M. Development of the chromatographic partitioning of cesium and strontium utilizing two macroporous silica-based calix 4 arene-crown and amide impregnated polymeric composites: PREC partitioning process[J]. J Chromatog A, 2007, 1157(1-2): 85-95.

[12] Zhang A, Wang W, Chai Z, et al. Separation of strontium ions from a simulated highly active liquid waste using a composite of silica-crown ether in a polymer[J]. J Sep Sci, 2008, 31(18): 3148-3155.

[13] Zhang A, Xiao C, Kuraoka E, et al. Molecular modification of a novel macroporous silica-based impregnated polymeric composite by tri-n-butyl phosphate and its application in the adsorption for some metals contained in a typical simulated HLLW[J]. J Hazard Mater, 2007, 147(1-2): 601-609.

[14] Zhang A, Xiao C, Kuraoka E, et al. Preparation of a novel silica-based DtBuCH18C6 impregnated polymeric composite modified by tri-*n*-butyl phosphate and its application in chromatographic partitioning of strontium from high level liquid waste[J]. Indust Eng Chem Res, 2007, 46(7): 2164-2171.

[15] Zhang A, Xiao C, Liu Y, et al. Preparation of macroporous silica-based crown ether materials for strontium separation[J]. J Porous Mater, 2010, 17(2): 153-161.

[16] Zhang A Y, Wei Y Z, Kumagai M. Synthesis of a novel macroporous silica-based polymeric material containing 4,4′,(5′)-di(tert-butylcyclohexano)18-crown-6 functional group and its adsorption mechanism for strontium[J]. React Funct Polymers, 2004, 61(2): 191-202.

[17] Raut D R, Mohapatra P K, Manchanda V K. Extraction of radio-strontium from nitric acid medium using di-tert-butyl cyclohexano18-crown-6 (DTBCH18C6) in toluene-1-octanol diluent mixture[J]. Sep Sci Technol, 2010, 45(2): 204-211.

[18] 朱琳. DCH18C6-离子液体体系对锶的萃取分离研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2017.

[19] 叶国安,罗方祥,姜永青,等. 酰胺荚醚对锶的萃取行为研究[J]. 原子能科学技术,2001,35(4):344-350.

[20] 朱文彬,叶国安,李峰峰,等. TODGA/正十二烷萃取Sr(Ⅱ)的动力学[J]. 核化学与放射化学,2013,35(4):228-234.

[21] 薛静怡,吕洪彬,郑卫芳. 杯芳烃双冠醚萃淋树脂对$Cs^+$的吸附性能[J]. 核化学与放射化学,2021,43(4):323-329.

[22] Sun G, Liu M, Cui Y, et al. Synthesis of $N,N'$-dimethyl-$N,N'$-dioctyl-3-oxadiglycolamide and its extraction properties for lanthanides[J]. Solv Extra Ion Exch, 2010, 28(4): 482-494.

[23] 徐英波. 二甲基二辛基双酰胺荚醚对锶的萃取行为研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2017.

[24] 薛静怡. 用于锶和铯分离的固相萃取材料吸附性能研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院,2020.

[25] Sun T, Zheng Z, Chen J, et al. Efficient co-extraction of strontium and cesium from nitric acid medium by mixtures of di-tert-butylcyclohexano-18-crown-6 and 1,3-di(2-propoxy)calix 4 arene-crown-6 in n-octanol[J]. Sep Sci Technol, 2018, 53(3): 503-512.