

偕胺肟基聚偏氟乙烯粉体对铀酰离子的吸附研究

刘西艳^{1,2} 虞 鸣^{1,2} 刘汉洲^{1,2,3} 马红娟^{1,2} 迟红影^{1,2,3} 杨晓娟^{1,2} 王 敏^{1,2} 李景烨^{1,2}

¹ (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

² (中国科学院核辐射与核能技术重点实验室 上海 201800)

³ (中国科学院大学 北京 100049)

摘要 通过批量吸附实验研究了辐射接枝技术制备的偕胺肟基聚偏氟乙烯(PVDF-g-PAO)粉体对低浓度铀酰离子的吸附行为,考察铀酰离子初始浓度、温度、pH 值对吸附行为的影响。结果表明, PVDF-g-PAO 粉体对低浓度铀酰离子的吸附较快,约 180 min 达动态平衡,吸附过程符合准二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型,吸附反应是熵增加的吸热反应。体系 pH 值对铀酰离子吸附率影响表明, pH 值在 5-8 范围内时,吸附率变化不大,偕胺肟基材料比较适合海水环境下的吸附,同时发现对材料上已吸附铀酰离子可用酸或碱溶液脱附。

关键词 铀酰离子, 吸附, 偕胺肟基, 聚偏氟乙烯

中图分类号 TL13

铀是一种高能量的核燃料,1 千克铀可供利用的能量相当于燃烧 2 250 吨优质煤。陆地铀储量有限,海水中铀资源丰富,总量达 45 亿吨,是陆地铀储量的千余倍^[1]。开发利用海水中铀资源的相关研究始于 20 世纪二战后不久,提出了溶剂萃取法、共沉淀法及生物富集法等多种提铀方法,其中,吸附法被认为是最适宜、最有可能工业化的提铀方法。同时,开发了水合 TiO₂、PbS、磷酸化多糖等系列吸附材料及有机-无机、无机-高分子复合基材系列吸附材料,其中以偕胺肟基系列对铀的吸附选择性最好^[2-4]。

辐射接枝改性高分子是制备偕胺肟基离子吸附材料的重要方法之一^[5-6]。聚偏氟乙烯(PVDF)是一种加工性能优异的含氟高分子材料,该材料具有耐高温,韧性好,有良好的机械性能和稳定的化学性质等优点,但由于其表面能低、疏水性强,限制了它在环境、净水等领域的应用。本课题组已报道过 PVDF 粉体预辐射接枝丙烯酰胺(AAm)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)及其改性产物用于吸附 Cu²⁺的

研究工作^[7-9]。

本文研究了 PVDF 预辐照法接枝丙烯腈制备的偕胺肟基粉体(PVDF-g-PAO)对纯水溶液体系中低浓度铀酰离子的基本吸附行为,探讨吸附动力学及等温吸附模型,并考察离子初始浓度、温度、pH 值对吸附的影响。

1 材料和方法

1.1 试剂及仪器

铀标准溶液,购于北京世纪奥科生物技术有限公司;痕量铀分析抗干扰专用荧光试剂(AR),购于核工业北京地质研究院分析测试研究中心;硝酸(GR)和无水碳酸钠(AR)均购于国药集团化学试剂有限公司。上述试剂使用前未做进一步处理。

微量铀分析仪(WGJ-III),杭州大吉光电仪器有限公司;卧式恒温振荡器(IS-RDH2),上海沪粤明科学仪器有限公司;电子天平(ML-204),梅特勒-托利多集团;pH 计(pB-10),赛多利斯科学仪器有限公司;扫描电子显微镜(JSM-6700F),日本电子株式会社。

基金资助:国家自然科学基金项目(11175234、11105210),中国科学院战略性先导科技专项项目(XDA02030200),中国科学院知识创新工程项目(KJCX2-YW-N49),中国科学院知识创新工程领域前沿项目和上海市自然科学基金项目(11ZR1445400、12ZR1453300)资助。

第一作者:刘西艳,女,1984 年 11 月出生,2013 年 7 月于中国科学院大学获高分子化学与物理专业理学硕士学位,目前在中国科学院上海应用物理研究所从事海水提铀材料制备和吸附脱附方面的研究工作

通讯作者:李景烨,博士,研究员, E-mail: lijingye@sinap.ac.cn

收稿日期:初稿 2013-11-18

1.2 吸附材料

以聚偏氟乙烯粉体为基材,通过 γ 射线预辐照、乳液接枝丙烯酸、盐酸羟胺改性等三步反应得到偕胺肟基团(AO)含量约为 $7.0\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的粉体吸附剂。

1.3 批量吸附

移取 300 mL 一定初始浓度的铀酰离子溶液于 PET 透明塑料瓶中,用少量 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HNO}_3$ 调节体系的初始 pH 值为 7.5,将塑料瓶置于卧式恒温振荡器,待溶液温度达到设定值后分别加入一定量干燥的 PVDF-g-PAO 粉体吸附剂,在 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速、设定温度下振荡吸附,每间隔一段时间,借助微量铀分析仪测定溶液中铀酰离子浓度,绘制吸附动力学曲线。待吸附达到平衡后,测定铀酰离子的平衡浓度,得到粉体的平衡吸附量,绘制吸附等温线。根据吸附前后溶液中铀酰离子浓度及溶液体积计算吸附量 $Q(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ 。

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式中, Q 为吸附容量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), C_0 为铀酰离子初始浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), C_t 为吸附 t 时刻铀酰离子浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为溶液体积(L), m 为吸附材料质量(g)。

2 结果分析与讨论

2.1 铀酰离子初始浓度影响

配制 300 mL 初始浓度为 $3.8\text{--}53.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铀酰离子溶液,调节 pH 值为 7.5,分别加入 0.20 g PVDF-g-PAO 粉体,在 303 K、 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下恒温振荡吸附 300 min。PVDF-g-PAO 粉体吸附量与铀酰离子初始浓度间的关系如图 1 所示。在实验所设定的铀酰离子初始浓度范围内,材料对铀酰离子的吸附量随其初始浓度的增加而增大。铀酰离子初始浓度从 $3.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增到 $53.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附量从 $4.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $42.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。液相离子浓度越高,单位时间扩散到吸附剂表面的离子的量越多,相同时间内离子的吸附容量越高。

2.2 pH 值影响

配制 300 mL 初始浓度为 $25.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铀酰离子溶液,用少量 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HNO}_3$ 调节 pH 值为 3–12,分别加入 0.20 g PVDF-g-PAO 吸附材料,在 303 K、 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下恒温振荡吸附 300 min,观察溶液 pH

值对铀酰离子吸附率的影响,见图 2。

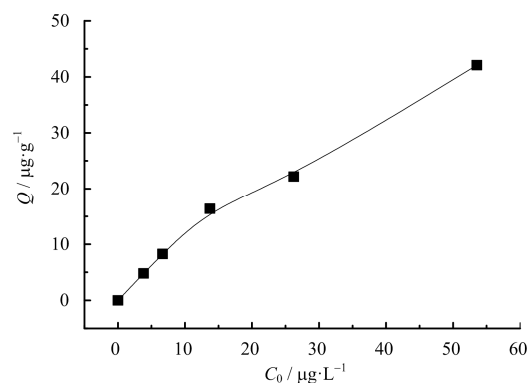


图 1 PVDF-g-PAO 粉体对铀酰离子的吸附量与其初始浓度的关系(pH=7.5, $T=303\text{ K}$, $V=300\text{ mL}$, $m=0.20\text{ g}$, $t=300\text{ min}$)

Fig.1 Relationship between the adsorption amount on PVDF-g-PAO powder and the initial concentration of uranyl ions

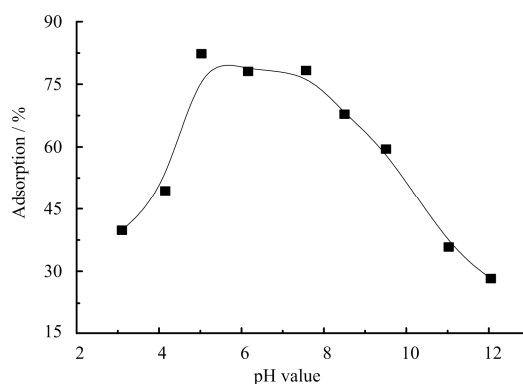


图 2 pH 值对 PVDF-g-PAO 粉体吸附铀酰离子的影响 (pH=3–12, $T=303\text{ K}$, $V=300\text{ mL}$, $m=0.20\text{ g}$, $t=300\text{ min}$)

Fig.2 Effects of pH value on the adsorption of uranyl ions on powder adsorbent PVDF-g-PAO

由图 2 可见,pH 值在 5–8 之间时,PVDF-g-PAO 粉体对铀酰离子吸附率变化并不明显,偕胺肟基材料适于海水环境(pH=7.8–8.3)下的吸附,而在 pH 值低于 4、高于 10 的偏酸和偏碱体系中,铀酰离子吸附率均明显降低。

体系 pH 值对吸附行为的影响可以从其对铀酰离子存在形式及官能团 AO ($-\text{C}(=\text{NOH})\text{NH}_2$)活性的影响上解释^[10]。pH 值低于 5,铀酰主要以铀酰离子(UO_2^{2+})形式存在,随 pH 值的增大,游离铀酰离子与 OH^- , CO_3^{2-} 等阴离子络合,pH 值低于 9,主要络合形式为 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$,pH 值高于 10,则以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 形式为主。Sadananda 等^[11]指出,铀是以游离的 UO_2^{2+} 被偕胺肟基吸附,其他形式存在的铀酰离子首先从其络合态中解离出来再与 AO 络合配位,可见,偕胺肟基材料对铀酰离子的吸附作用受铀酰存在形式影响。实验中我们选用 Na_2CO_3 调节 pH 值,随其用量增加,pH 值增大,游离的铀酰

离子减少, 主要以某种碳酸铀酰形式存在, 吸附效率相对降低。Zhang 等^[12]指出, 在 pH 值较低的偏酸性溶液中, $-C(=NOH)NH_2$ 基团被质子化为 $-C(=NOH)NH_3^+$, 降低了其配位能力。因此, 在偏酸和偏碱环境中, 铀酰离子与 AO 间的作用减弱, 吸附效率降低, 对已吸附的铀酰离子, 可以考虑采用酸或碱溶液进行脱附^[13]。

2.3 吸附动力学曲线

以 300 mL 铀酰离子初始浓度为 $3.8/53.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液为吸附对象, 考察 PVDF-g-PAO 粉体对不同温度下低浓度铀酰离子溶液的吸附量随接触时间的变化, 得到吸附动力学曲线, 如图 3 所示。

由图 3 可见, 偕胺肟基 PVDF-g-PAO 粉体对低浓度铀酰离子的吸附前 60 min 相对较快, 随后吸附量随时间的延长而缓慢增加, 吸附速率逐渐减小, 约 180 min 后吸附趋于动态平衡, 实验中将吸附周期延长至 300 min。同时, 温度越高, 相同时间内的吸附量越大, 温度从 293 K 到 313 K 对初始浓度为

$3.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铀酰离子溶液的吸附量从 $2.8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $4.8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 而对初始浓度为 $53.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铀酰离子溶液的吸附量从 $21.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $42.1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见, 高温促进吸附反应的进行, 原因可能是高温能加快铀酰离子从溶液相向吸附剂表面的扩散, 同时温度升高, 吸附剂上活性吸附位点增多。

虽然 PVDF-g-PAO 对低浓度铀酰离子的吸附速度很快, 但与偕胺肟基无纺布 PE-g-PAO 对铀酰离子的吸附相比吸附容量相对低^[14]。原因可能是 PVDF 粉体本身是实心球体。由图 4 可见 γ 射线辐照并没有破坏其球体结构, 丙烯腈接枝及盐酸羟胺胺肟化的同时发生了凝胶化反应, 形成的凝胶物质覆盖在球体表面使其变得密实光滑。吸附过程中溶液中铀酰离子很快与 PVDF-g-PAO 球体表面的 AO 基团发生络合作用, 但由于粉体密实阻碍了铀酰离子向粉体内部继续扩散, 导致材料达到吸附平衡快但总吸附容量较低。

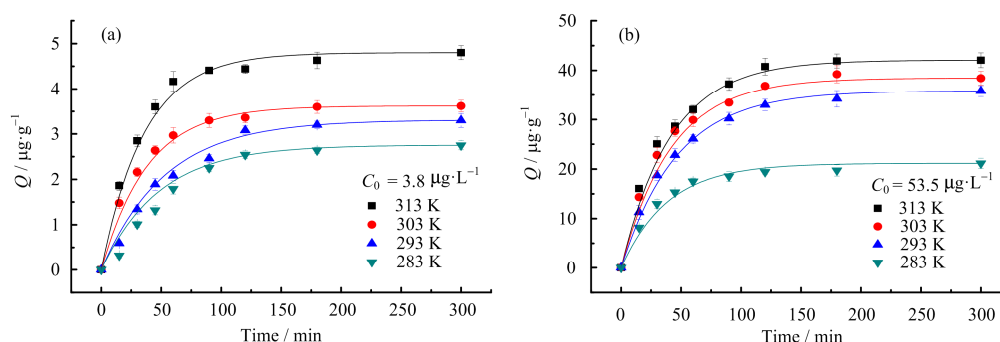


图 3 PVDF-g-PAO 粉体对铀酰离子的吸附量随时间的变化 (pH=7.5, C_0 =(a)3.8/(b)53.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $V=300 \text{ mL}$, $m=0.20 \text{ g}$, $t=300 \text{ min}$)
Fig.3 Relationship between the adsorption amount of uranyl ions with initial concentration (3.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (a)/53.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (b)) and adsorption time on PVDF-g-PAO powder

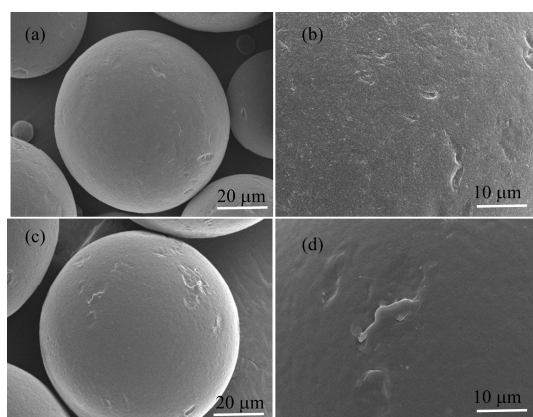


图 4 PVDF(a, b)粉体和 PVDF-g-PAO(c, d) 吸附剂的 SEM 图
Fig.4 SEM images of PVDF powder (a, b) and PVDF-g-PAO adsorbent (c, d)

2.4 吸附动力学模型

吸附动力学模型是建立在化学反应动力学的基础上, 常用的拟合模型有准一级动力学、准二级动力学、Elovich 动力学和液膜扩散模型等。

以 t/Q_t 对时间 t 作图, 得到 PVDF-g-PAO 粉体在不同温度下对初始浓度相当于海水中铀酰离子浓度溶液和初始浓度约为 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 铀酰离子溶液的准二级吸附动力学拟合曲线, 如图 5 所示。从图 5 可以看出, 准二级动力学方程 (公式 (2)) 对 PVDF-g-PAO 粉体吸附低浓度铀酰离子的动力学数据拟合的线性较好, 除 283 K 下对初始浓度相当于

海水中铀酰离子浓度的溶液的吸附外,线性相关系数均大于 0.98,偕胺肟基材料对低浓度铀酰离子的吸附符合准二级动力学模型。Wang 等^[15]在膨润土对水溶液中铀的吸附动力学研究中指出,铀的吸附过程符合准二级动力学模型,认为吸附过程中,发生了化学吸附作用。Parab^[16]研究了椰子壳纤维对铀的吸附动力学,同样符合准二级动力学模型。Sung 等^[17]对松属茜草树皮偕胺肟化改性后,研究了其对铀酰离子的吸附行为,结果表明这种偕胺肟基材料对铀酰离子的吸附符合准二级动力学模型,并指

出铀酰离子吸附过程中偕胺肟基团与铀酰离子发生了络合作用,吸附速率由吸附质与吸附剂之间的化学作用过程控制,而非吸附质扩散过程控制。

准二级动力学方程表达式为^[18]:

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

式中, Q_e 为平衡吸附量($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_t 为 t 时刻的吸附量($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$); k_2 为准二级吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。

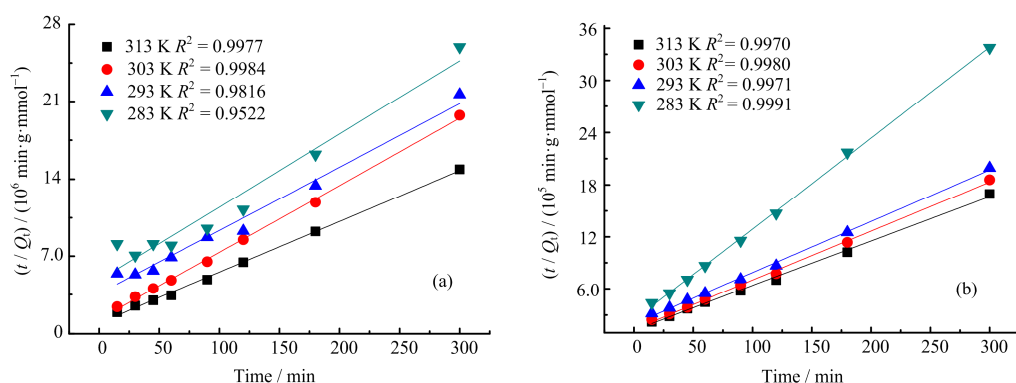


图5 PVDF-g-PAO 粉体在不同温度下吸附铀酰离子的准二级动力学模型
(pH=7.5, C_0 =(a)3.8/(b)53.5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $V=300 \text{ mL}$, $m=0.20 \text{ g}$, $t=300 \text{ min}$)

Fig.5 Linearized pseudo-second-order kinetic model for uranyl ions (C_0 =(a)3.8/(b)53.5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) adsorption on PVDF-g-PAO powder adsorbent at different temperatures

2.5 等温吸附模型

Freundlich 方程是一个经验式,常用的非均一性吸附模型。该模型是建立在“结合位点的能量受该位点邻近位点是否被占据而影响”这一假设的基础上,它描述的是表面非均一或表面吸附的吸附质间产生相互作用的吸附行为^[19]。当吸附质在固-液两相间的吸附达到平衡时, Freundlich 方程为:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

线性表达式为:

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (4)$$

式中, K_F 是 Freundlich 吸附系数,与吸附剂的性质和用量、吸附质的性质以及温度等有关; n 是 Freundlich 常数,与吸附体系的性质有关,通常大于 1, n 决定了等温线的形状。一般认为 $1/n$ 值介于 0.1~0.5 时易于吸附, $1/n > 2$ 时则难以吸附。利用 K_F 和 $1/n$ 两个常数,可以比较不同吸附剂的特性^[19-20]。

采用 Freundlich 等温吸附方程对 PVDF-g-PAO 粉体在 303 K 下吸附低浓度铀酰离子的平衡吸附量

据进行拟合,分别以 $\lg Q_e$ 对 $\lg C_e$ 作图得到 Freundlich 等温线,如图 6 所示。拟合方程 $\lg Q_e = 0.8775 \lg C_e + 0.1058$; $n=1.1396$; $K_F=1.28$; $R^2=0.9922$ 。

从图 6 可知,偕胺肟基粉体材料对 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 级低浓度铀酰离子在设定实验条件下的吸附基本符合 Freundlich 等温吸附模型。线性相关性好,拟合常数 $n > 1$,说明铀酰离子在偕胺肟基材料上吸附较容易。

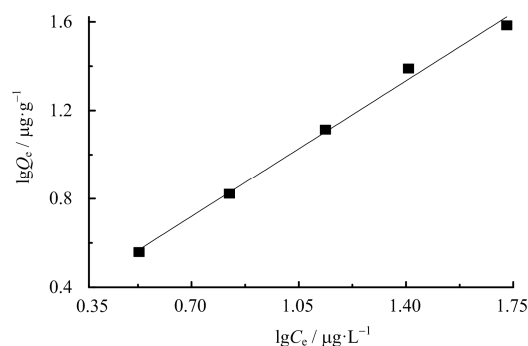


图6 PVDF-g-PAO 粉体对低浓度铀酰离子的 Freundlich 吸附等温线(pH=7.5, $C_0=3.8\sim53.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $V=300 \text{ mL}$, $T=303 \text{ K}$, $t=300 \text{ min}$)

Fig.6 Linearized Freundlich adsorption isotherm of uranyl ions adsorption on PVDF-g-PAO powder adsorbent

2.6 吸附热力学参数

吸附热力学参数主要包括焓变 ΔH 、熵变 ΔS 和吉布斯自由能变 ΔG ，由实际溶液中的吸附数据计算得到的是表观焓变、表观熵变和表观吉布斯自由能变。其中， ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)和 ΔS ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)基本不受温度影响，在一定的温度范围内可以看作常数， ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)是判断反应能否自行发生的基础，在一定的温度条件下， $\Delta G < 0$ 表示反应可以自发进行^[21]。实验相关的热力学参数通过公式(5)、(6)和(7)得到：

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (5)$$

$$\lg K_d = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + \frac{\Delta S}{2.303R} \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

式中， K_d 为分配系数($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)， Q_e 为平衡吸附量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)； C_e 为平衡浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)； R 为理想气体常数($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)， T 为吸附温度(K)， ΔH 为吸附焓变($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)， ΔS 为吸附熵变($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)， ΔG 为吸附吉布斯自由能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

以 pH 值为 7.5，初始浓度为 $25.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铀酰离子溶液为吸附对象，得到 PVDF-g-PAO 粉体在不同温度下的平衡吸附量 Q_e 和平衡浓度 C_e ，由式(5)计算分配系数 K_d 。以 $\lg K_d$ 对 $1/T$ 作图（见图 7），拟合方程 $\lg K_d = -2296/T + 8.67$ ， $R^2=0.9784$ 。根据拟合直线斜率和截距分别求得相应的焓变 $\Delta H=43.96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和熵变 $\Delta S=166.06 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

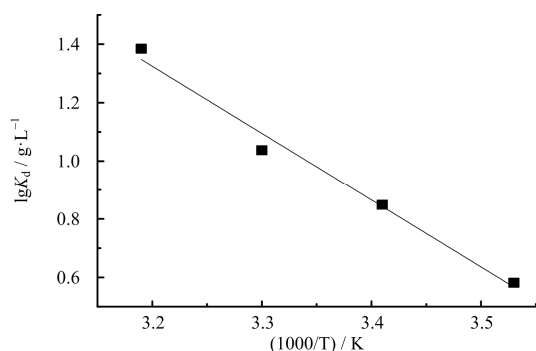


图 7 PVDF-g-PAO 粉体吸附铀酰离子的分配比与温度间的关系(pH=7.5, $C_0=25.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $V=300 \text{ mL}$, $t=300 \text{ min}$)

Fig.7 Effects of temperature on the distribution coefficient of uranyl ions adsorption on the powder adsorbent PVDF-g-PAO

由图 7 可知，PVDF-g-PAO 粉体吸附铀酰离子的焓变为正值，说明吸附过程是吸热的化学吸附，偕胺肟基与铀酰离子之间有强的相互作用。吸附过程中，铀酰离子首先从络合物中解离出来，这一过

程需要吸收能量，解离出来的铀酰离子与吸附剂上的偕胺肟基团络合释放的能量相对较低，因而，整个吸附过程是吸热的，焓变为正值，温度对吸附有促进作用，高温有利于吸附反应的进行，与动力学研究结果一致。

结合焓变和熵变数据，根据公式(7)得到吸附过程的吉布斯自由能变 ΔG ，结果如表 1 所示。

表 1 粉体吸附铀酰离子的吉布斯自由能变 ΔG
Table1 Gibbs free energy change of the uranyl ions adsorption progress on the powder adsorbent

吸附材料 Adsorbent	吸附温度 Temperature / K	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
PVDF-g-PAO 粉体	283	-3.02
	293	-4.68
	303	-6.34
	313	-8.00

由表 1 可见，在实验设定的条件下，吸附过程的吉布斯自由能变 $\Delta G < 0$ ，说明吸附反应是自发进行的。另外，随着温度的升高，粉体材料的吸附吉布斯自由能变减小，说明温度越高，吸附自发反应越容易进行，吸附越彻底。

3 结论

本文研究了预辐射乳液接枝法制备的偕胺肟基 PVDF-g-PAO 粉体材料对低浓度铀酰离子的吸附行为，批量吸附结果表明，材料对铀酰离子的吸附较快，约 180 min 达到动态平衡，并且是一个自发进行熵增加的吸热过程，升高温度促进吸附反应的进行。吸附符合准二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型。pH 值对铀酰离子吸附率的影响结果看出偕胺肟基材料比较适合海水环境下的吸附，同时发现对材料上已吸附铀酰离子可用酸或碱溶液脱附。

参考文献

- 1 XU Chaofei, SU Jing, XU Xiang, *et al.* Theoretical studies on the complexation of uranyl with typical carboxylate and amidoximate ligands [J]. Science China Chemistry, 2013, **56**(11): 1525-1532.
- 2 ZHOU Shimin, CHEN Baihua, LI Yuan, *et al.* Synthesis, characterization, thermodynamic and kinetic investigations on uranium (VI) adsorption using organic-inorganic composites: Zirconyl-molybdopyrophosphate-tributyl phosphate [J]. Science China Chemistry, 2013, **56**(11): 1516-1524.
- 3 YUE Yanfeng, SUN Xiaoguang, Mayes Richard T, *et al.*

- Polymer-coated nanoporous carbons for trace seawater uranium adsorption [J]. *Science China Chemistry*, 2013, **56**(11): 1510-1515.
- 4 Kim J, Tsouris C, Mayes R T, *et al.* Recovery of uranium from seawater: a review of current status and future research needs [J]. *Separation Science and Technology*, 2013, **48**(3): 367-387.
- 5 CHI Fangting, HU Sheng, XIONG Jie, *et al.* Adsorption behavior of uranium on polyvinyl alcohol-g-amidoxime: Physicochemical properties, kinetic and thermodynamic aspects [J]. *Science China Chemistry*, 2013, **56**(11): 1495-1503.
- 6 XING Zhe, HU Jiangtao, WANG Mouhua, *et al.* Properties and evaluation of amidoxime-based UHMWPE fibrous adsorbent for extraction of uranium from seawater [J]. *Science China Chemistry*, 2013, **56**(11): 1504-1509.
- 7 杨璇璇, 邓波, 虞鸣, 等. 预辐射接枝丙烯酸酰胺改性 PVDF 粉体及其亲水性滤膜的制备 [J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2011, **29**(04): 209-213.
YANG Xuanxuan, DENG Bo, YU Ming, *et al.* Hydrophilic microfiltration membranes prepared from acryl amide grafted PVDF powder by γ -rays pre-irradiation [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2011, **29**(04): 209-213.
- 8 YU Ming, ZHANG Bowu, Deng Bo, *et al.* Preirradiation-induced emulsion graft polymerization of glycidyl methacrylate onto poly (vinylidene fluoride) powder [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **117**(6): 3575-3581.
- 9 张敬, 王敏, 蒲长永, 等. 预辐射聚偏氟乙烯粉体接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯 [J]. *核技术*, 2009(06): 448-452.
ZHANG Jing, WANG Min, PU Changyong, *et al.* Pre-irradiation graft copolymerization of PVDF powder with glycidyl methacrylate [J]. *Nuclear Techniques*, 2009(06): 448-452.
- 10 ZHANG Anyun, Uchiyama G, Asakura T. pH effect on the uranium adsorption from seawater by a macroporous fibrous polymeric material containing amidoxime chelating functional group [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2005, **63**(2): 143-153.
- 11 Sadananda D, Ashok K, Anjali A, *et al.* Exchanges of uranium (VI) species in amidoxime-functionalized sorbents [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, **113**(18): 6328-6335.
- 12 Ulusoy U, Akkaya R. Adsorptive features of polyacrylamide-apatite composite for Pb^{2+} , UO_2^{2+} and Th^{4+} [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**(1): 98-108.
- 13 Seko N, Katakai A, Tamada M, *et al.* Fine fibrous amidoxime adsorbent synthesized by grafting and uranium adsorption-elution cyclic test with Seawater [J]. *Separation Science and Technology*, 2004, **39**(16): 3753-3767.
- 14 LIU Xiyan, LIU Hanzhou, MA Hongjuan, *et al.* Adsorption of the uranyl ions on an amidoxime-based polyethylene nonwoven fabric prepared by preirradiation-induced emulsion graft polymerization [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**(46): 15089-15095.
- 15 WANG Youqun, ZHANG Zhibin, LI Qin, *et al.* Adsorption of uranium from aqueous solution using HDTMA+-pillared bentonite: isotherm, kinetic and thermodynamic aspects [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, **293**(1): 231-239.
- 16 Parab H, Joshi S, Shenoy N, *et al.* Uranium removal from aqueous solution by coir pith: equilibrium and kinetic studies [J]. *Bioresource Technology*, 2005, **96**(11): 1241-1248.
- 17 Mun Sung Phil, Ku Chang Sub, Kim Jae Phil. Adsorption of metal and uranyl ions onto amidoximated Pinus densiflora bark [J]. *Wood Science and Technology*, 2009, **44**(2): 283-299.
- 18 Ho Y S, Mckay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. *Process Biochemistry*, 1999, **34**(5): 451-465.
- 19 Martin M, Tascon J, Fierro J, *et al.* The freundlich model of adsorption for calculation of specific surface-areas [J]. *Journal of Catalysis*, 1981, **71**(1): 201-204.
- 20 张增强, 孟昭福, 张一平. Freundlich 动力学方程及其参数的物理意义探析 [J]. *西北农林科技大学学报: 自然科学版*, 2003(05): 202-204.
ZHANG Zengqiang, MENG Zhaofu, ZHANG Yiping. The derivation of Freundlich kinetic equation and exploration on the physical meaning of its parameters [J]. *Journal of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry*, 2003(05): 202-204.
- 21 Sert S, Eral M. Uranium adsorption studies on aminopropyl modified mesoporous sorbent (NH₂-MCM-41) using statistical design method [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, **406**(3): 285-292.

Adsorption of the uranyl Ions on an amidoxime-based polyvinylidene fluoride powder

LIU Xiyan^{1,2} YU Ming^{1,2} LIU Hanzhou^{1,2,3} MA Hongjuan^{1,2} CHI Hongying^{1,2,3}
YANG Xiaojuan^{1,2} WANG Min^{1,2} LI Jingye^{1,2}

¹(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

²(Key Laboratory of Nuclear Radiation and Nuclear Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

³(Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT The adsorption behavior of uranyl ions in low initial concentration on the amidoxime group functionalized polyvinylidene fluoride powder polymeric material (PVDF-g-PAO) was investigated by batch sorption experiments in this paper, while influences of initial uranyl ions concentration, temperature and the pH value were also concerned. The adsorption equilibrium time can be reached after about 180 min. Adsorption kinetic pattern is in good agreement with the pseudo-second-order model, and the Freundlich isotherm model fits the adsorption equilibrium data well. The uranyl ions adsorption on PVDF-g-PAO is pH dependent, where the adsorption rate keeps constant with the pH value ranging from 5 to 8 (being acclimatized to seawater pH value), but decreases obviously in the acid and alkali system. It is obvious that acid and alkali solutions are effective eluting agents for uranyl ions adsorbed on PVDF-g-PAO powder.

KEYWORDS Uranyl ions, Adsorption, Amidoxime group, Polyvinylidene fluoride (PVDF)

CLC TL13