

AHP树脂水相成型及吸铀机理的探讨

蔡水源 庄明江 郑文庆*

(国家海洋局第三海洋研究所)

一、前 言

应用有机吸附剂从海水中提取铀, 资料上已有若干报道. Davies, R.V., 等曾经报道过用甲醛、间苯二酚脲缩合的树脂, 虽然这种树脂交换容量大(通水 112 天, 1010 微克铀/克), 选择性好, 提取率高, 但它在水中缓慢水解, 吸附能力下降, 溶损也较大(2.3%初量/周), 因而没有得到进一步的发展. Bayer, E. 提出用聚乙二醛三氨基苯酚和经硅藻土烧结的聚丙烯氧肟酸树脂, 从海水中提取铀和铜等金属, 但吸附量不很高, 树脂的强度也差, 因此很快就中断了研究. 苏联一些学者也报道了用 AH、ЭДЭ 等阴离子交换树脂提取铀的研究工作. AH-2Φ 树脂具有一定的吸附量(30 微克铀/克), 在海水中比较稳定, 但交换容量很低, 价格也较贵.

AHP 树脂是经过我们几年来的探索, 结合国内有关单位的研究成果, 而重点研究的一种新型吸附剂. 迄今为止尚未见到国外有关这方面工作的任何报道. 我们是以四乙烯五胺(TEPA)、环氧氯丙烷(ECH)、C 试剂为原料, 碱式碳酸锌(P_{Zn})、橡胶溶剂油(120#汽油)为致孔剂, 采用水相成型工艺合成的. 它在提高树脂的吸铀量, 简化后处理工序, 降低成本等方面, 比合成无定型块体和油相成型工艺显示出较大的优越性, 取得了良好的效果.

海水是一个十分复杂的电解质体系, 存在着各种阳离子和阴离子, 其中许多离子的浓度比铀高几个数量级. 而且据报道, 铀在海水中以稳定的络阴离子溶存. 实验证明以 TEPA 和 ECH 合度的 701# 树脂本身不吸铀, AHP 树脂对铀的选择性吸附可能是通过 C 试剂与铀形成牢固的螯合物. 由于 AHP 树脂是一个十分复杂的体型高聚物, 对于树脂生成过程中组分间的相互作用几乎还不了解, 因此树脂的结构也没有搞清. 这样直接研究树脂与铀的相互作用机理是有困难的. 根据螯合高聚物的作用机制可以用其低分子相似物来模拟和推测的经验理论, 我们从 C 试剂与铀的相互作用入手, 初步探讨 AHP 树脂的吸铀机理.

本文 1979 年 9 月 8 日收到.

*付天宝、陈均、蒋龙生参加部分工作.

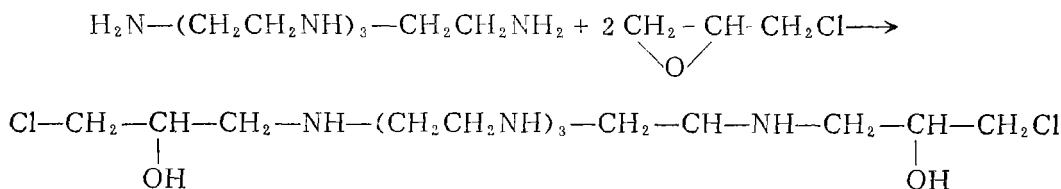
二、实验方法

(一) 水相合成 AHP 树脂

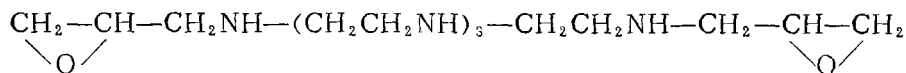
1. 反应原理

以 ECH 和 TEPA 为原料合成的 701^{*} 树脂是一个十分复杂的体型高聚物, 目前 尚没有完全搞清它的结构。AHP 树脂又加入 C 试剂, 使树脂生成过程中组分间的相互作用 更为复杂。为此, 我们至今尚无法搞清它的合成机理。根据有关资料, 初步推断它的反应过 程如下:

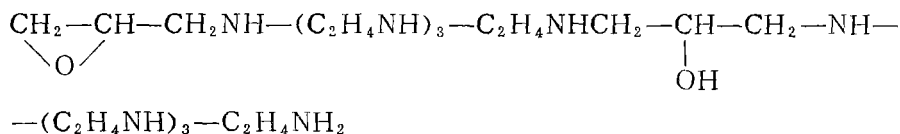
(1) TEPA 使 ECH 的环氧基打开:



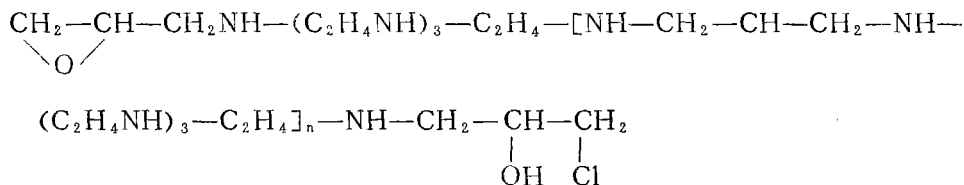
(2) 在碱性条件下 (TEPA 本身就是一种碱) 脱氯化氢再生成环氧基:



(3) TEPA 又使新生成的环氧基打开.

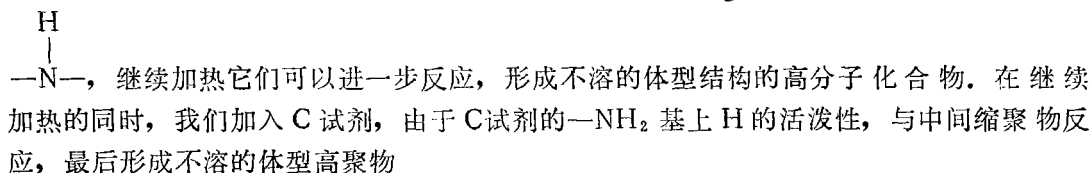


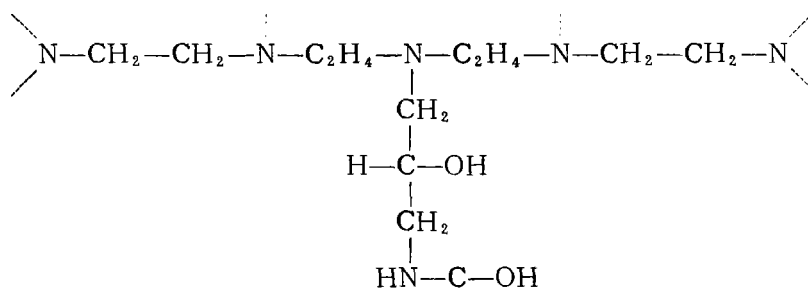
(4) 再继续与环氧氯丙烷作用，得到线型环氧树脂，其通式为：



n 的最大值为 8—10, 一般都小于此值, 上述线型环氧树脂易溶于水.

(5) 线型缩聚环氧树脂还含有活泼基团：环氧基 $\text{CH}_2-\text{CH}-$ ，亚氨基中的氢原子





由上可看出, 交联点在 N 原子上, N 原子上的三个价键和一对孤对电子呈三角锥体构型, 由此出发向空间延伸. 因此, 我们也可以说每个珠状微粒就是一个分子量很大的体型高聚物.

2. 主要原料、仪器

TEPA 工业纯

ECH 分析纯

C 试剂 精制、未精制

P_{zn} 100 目以上

橡胶溶剂油 (120*汽油)

72 型光电分光光度计 (上海分析仪器厂)

MPS-5000 型分光光度计 (日本岛津)

3. 合成步骤

在不断搅拌下, 使 TEPA 和蒸馏水均匀混合, 滴加 ECH, 控制温度低于 35°C, 加完后升温至 50°C, 恒温一小时, 升温至 60°C 恒温半小时, 再升温至 70°C, 加入 C 试剂、P_{zn}、120*汽油, 待反应物达到适当的粘度后, 转入 90—95°C 水相中分散成型. 树脂固化后, 保温一小时, 滤去水相, 将树脂转入 100°C 左右的烘箱中老化 12 小时以上, 然后用 1N NaOH、1N HCl 处理, 筛选一定目数的颗粒供通水实验.

(二) 通水试验

树脂装入内径 2 厘米的吸附柱内, 逆流通入新鲜海水, 控制流速 100—120 毫升/分, 通水 15 天, 分析铀含量.

(三) 铀含量测定

把吸铀后的树脂用一定量的 1 M 碳酸铵解吸, 解吸液在 72 型分光光度计上用铀 III 分光光度法测定铀含量.

(四) 分光光度法探讨 C 试剂与铀的作用机理

一般来说, 当体系中有新的螯合物产生时, 体系原来的吸收曲线将发生变化; 或者出现新的吸收峰, 或者原有的吸收峰发生位移或畸变, 或者吸收峰的高度发生变化, 为此,

我们采用 MPS-5000 型分光光度计测定 C 试剂吸铀前后的吸收曲线, 初步探讨 C 试剂的吸铀机理。

三、实验结果

(一) 水相合成 AHP 树脂的吸铀效果

我们曾合成过配比为 TEPA:ECH:C 试剂 = 6 克:12 克:22 克的无定型块体的 AHP 树脂, 粒度为 35—65 目(湿), 通水 17 天, 十批样品平均吸附 671 微克铀/克; 配比为 TEPA:ECH:C 试剂 = 8 克:12 克:18—22 克油相成型样品, 粒度 18—65 目, 通水 15 天, 六批样品平均 308 微克铀/克。后来我们采用水相成型新工艺, 大大减少 C 试剂的投料量, 加入适量的 P_{zn} 、120* 汽油, 收到较满意的效果。

1. 配比为 TEPA:ECH:C 试剂: P_{zn} = 8 克:12 克:12 克:4 克, 树脂粒度 20—40 目(湿), 通海水 15 天, 吸铀效果见表 1

表1 AHP- P_{zn} 树脂吸铀效果

批 号	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	平 均
微克铀/克	757	615	700	627	582	656

按此配方合成二批 AHP- P_{zn} 公斤级样品, 吸附量为 382.8 毫克铀/公斤树脂(投)和 423.2 毫克铀/公斤树脂(投)。

2. 配比为 TEPA:ECH:C 试剂:120* 汽油 = 7 克:12 克:10 克:8 毫升(B组)和 6 克:12 克:22 克:3 毫升(D组), 树脂粒度 20—40 目湿筛(B组)和 18—35 目干筛(D组), 通海水 15 天的吸铀效果如表 2:

表2 AHP-120* 汽油树脂吸铀效果

批 号	B-1	B-2	B-3	D-4	D-5	平 均
微克铀/克	1010	926	935	905	1560	1067

3. 配比为 TEPA:ECH:C 试剂: P_{zn} :120* 汽油 = 8 克:12 克:12 克:4 克:3 毫升, 树脂粒度 20—40 目(湿), 通海水 15 天, 吸铀结果见表 3:

表3 AHP- P_{zn} -120* 树脂的吸铀效果

批 号	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	平 均
微克铀/克	1250	1100	1165	1372	932	1163

从上面三组实验数据可看出, 采用水相成型工艺, 加入适量的 P_{zn} 、120* 汽油, 树脂具有较高的吸铀容量。

(二) AHP 树脂的吸铀速率

吸铀速率是衡量树脂好坏的重要指标之一,以 AHP-P_{zn} 公斤级和 E-4 样品作吸铀速率实验,结果见表 4:

表4 AHP 树脂的吸铀速率

通 水 天 数		0	2	4	6	8	10	12	13	15	16	20
微克铀/克	AHP 公斤级	0	136	211	278	378	426		525		697	
	E-4	0		397		526		1170		1220		1280

从上表可以看出, AHP 树脂不仅吸铀容量大,而且吸附速率快。

(三) AHP 树脂溶损率及重复使用实验

这两项也是树脂能否工业化应用的很重要的指标之一.以 E 组样品作第一周期通海水的溶损实验,结果见表 5:

表5 AHP 树脂第一通水周期的溶损率

批 号	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	平 均
溶 损 率%	12.2	17.4	18.6	14.3	16.8	15.9

D-5 样品重复使用 12 次,每次通水 15 天,平均每次吸附 620 微克铀/克,溶损 5.60%。由此可见, AHP 树脂可重复使用,但强度较差,溶损较大。

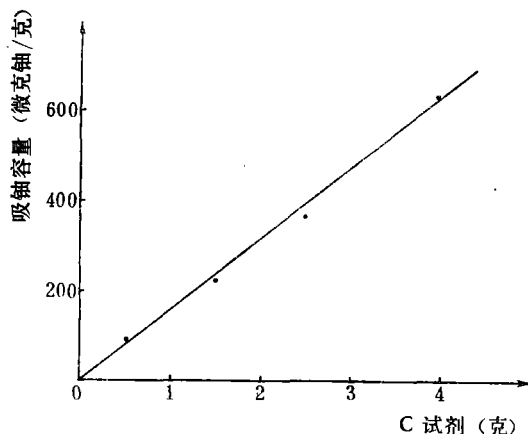


图1 C 试剂含量与吸铀容量的关系

(四) C 试剂与铀的作用机理

工业生产的 701*树脂是不能吸附海水中的铀的,但从 C 试剂的投料量对树脂吸铀量影响的实验表明, AHP 树脂之所以具有较大的吸铀容量,是由于 C 试剂在树脂中起了较主要作用的缘故(见图 1)。

下面我们用 MPS-5000 型分光光度计来探讨 C 试剂与铀的作用机理。

1. C 试剂的吸收曲线

在 25 毫升容量瓶中加入 2 毫升 C 试剂溶液 (65 微克/毫升),用预先配好的缓冲溶液稀释至 25 毫升,测定溶液 pH,用分光光度计测定不同波长的吸收。不同

pH 的 C 试剂溶液的吸收曲线见图 2. 波长 400 毫微米的吸收与溶液 pH 的关系见表 6 和图 3.

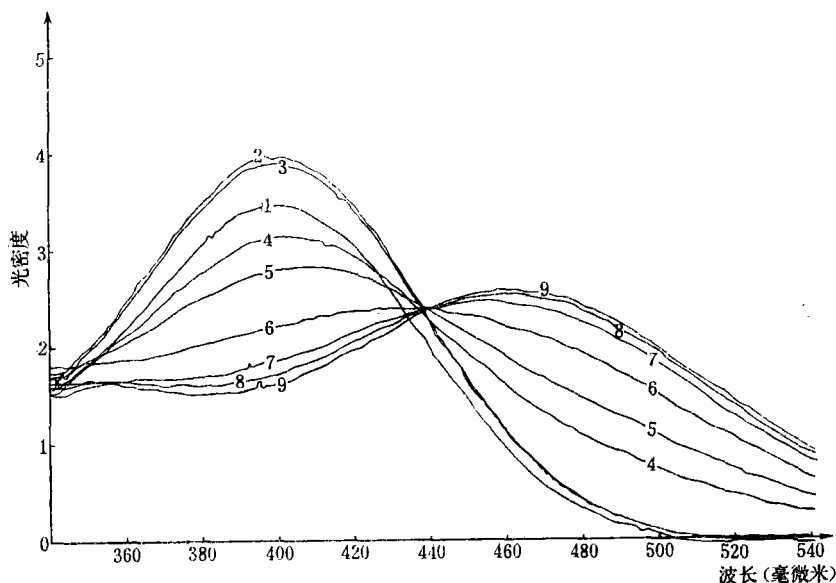


图2 C 试剂的吸收曲线

表6 溶液 pH 与波长 400 毫微米的吸收

曲线编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
溶液 pH	2.20	4.50	6.70	7.90	8.55	9.05	9.55	10.00	12.50
吸收峰高	0.348	0.396	0.390	0.315	0.280	0.222	0.187	0.175	0.165

C 试剂的吸收曲线在 400 毫微米处出现一个吸收峰, 其峰高受 pH 影响. 当溶液 $\text{pH} > 7.5$, 400 毫微米处的吸收峰迅速下降, 同时在 465 毫微米处出现一个不明显的吸收峰.

C 试剂在 437 毫微米处, 所有曲线相交于一点.

2. C 试剂与铀的吸收曲线

在 25 毫升的容量瓶中分别加入 2 毫升 C 试剂溶液 (65 微克/毫升) 和 1 毫升 UO_2^{++} 溶液 (10 微克/毫升), 用预先配制好的缓冲溶液稀释至 25 毫升, 测定溶液 pH, 用分光光度计测定不同波长的吸

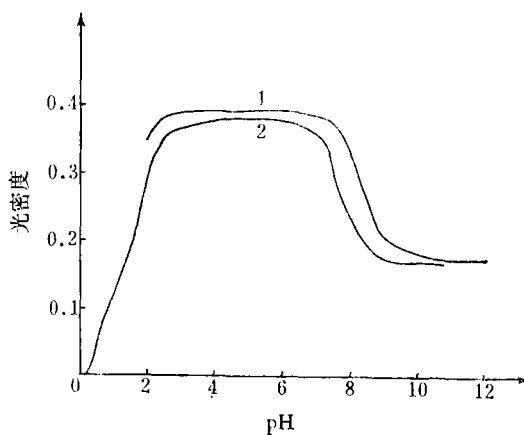


图3 光密度与 pH 的关系 ($\alpha=400$ 毫微米)
1. C 试剂; 2. C 试剂+铀.

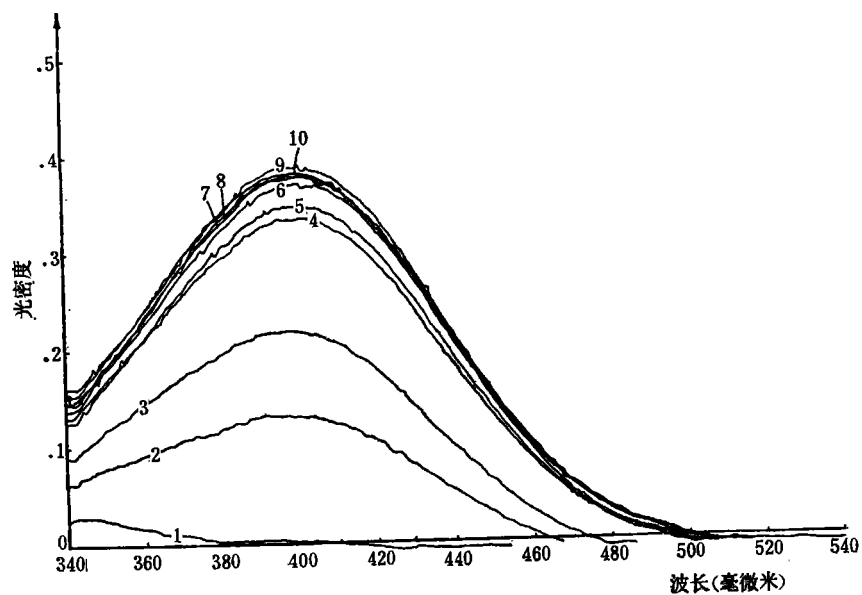


图4-1 C试剂与铀的吸收曲线

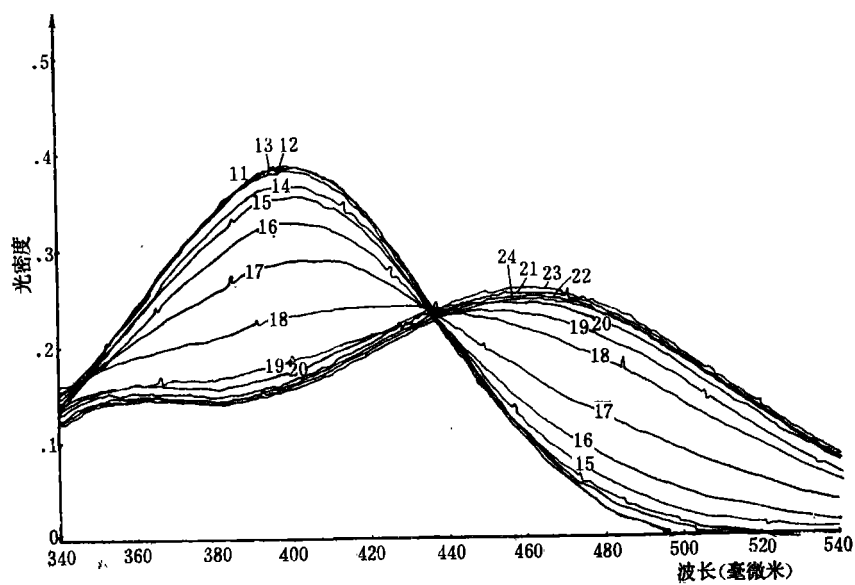


图4-2 C试剂与铀的吸收曲线

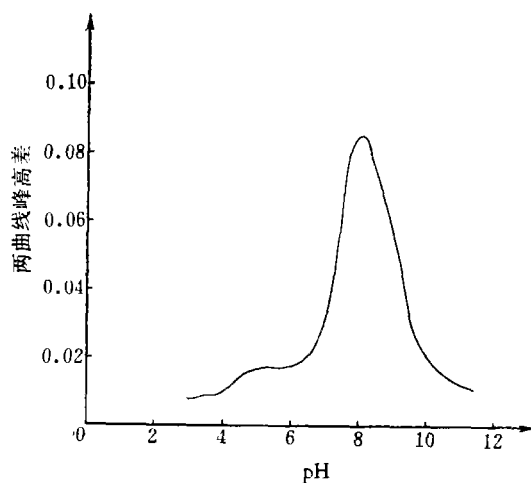


图5 两曲线峰高差与 pH 关系

收, 结果见图 4. 波长 400 毫微米处的吸收峰高与 pH 的关系见表 7 和图 4, 图 5 系由图 3 的两曲线峰高差值与 pH 关系所作的图.

表7 pH 与 400 毫微米吸收峰高的关系

曲线编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH 值	0.30	1.10	1.55	1.90	2.50	2.90	3.40	4.00	4.55	4.95	5.40	6.20
吸收峰高	0.013	0.133	0.218	0.334	0.346	0.369	0.377	0.378	0.387	0.380	0.382	0.382
曲线编号	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
pH 值	6.50	6.60	7.05	7.30	7.70	8.00	8.75	9.10	9.60	10.00	10.40	10.85
吸收峰高	0.380	0.365	0.355	0.325	0.285	0.232	0.185	0.173	0.173	0.160	0.157	0.155

四、讨 论

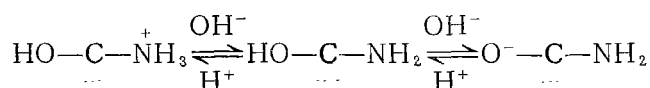
1. AHP 树脂是我国研制的一种有机提铀吸附剂, 至今尚未见国外报道过. 该树脂具有吸附容量大、选择性好、提取率高、交换速度快、可重复使用、受海水温度影响较小等优点.

2. 水相合成的 AHP 树脂有较高的吸附量, 一定的机械强度、工艺简单、成本较低等优点, 但成球工艺较难掌握.

3. 实验证明 120# 汽油是较理想的致孔剂, P_z . (本身就是一种无机提铀吸附剂) 除在树脂中起致孔作用外, 而且改善了树脂的强度, 可能还起某些化学作用.

4. 目前 AHP 型树脂还存在着机械强度较差, 溶损比较大, 成本较高等缺点.

5. 根据 C 试剂的结构, 它是两性物质, 存在下述离解平衡:



从 C 试剂的吸收曲线可以发现: 400 毫微米是 C 试剂的特征吸收峰; 而 $\text{O}^- - \text{C}-\text{NH}_2$ 的吸收峰出现在 465 毫微米处; $\text{HO}-\text{C}-\text{NH}_3^+$ 在可见光波长内没有出现吸收峰。

从图 3 可看出 C 试剂的酸式解离在 $\text{pH} \approx 8.5$, 而碱式解离估计在 $\text{pH} \approx 1.5$ 左右, 在 $\text{pH} = 8$ (天然海水的 pH) 主要以未解离的 $\text{HO}-\text{C}-\text{NH}_2$ 存在, 并有部分 $\text{O}^- - \text{C}-\text{NH}_2$ 存在。

在 437 毫微米处 C 试剂的吸收峰与溶液的 pH 无关。对于必须避免 pH 影响的实验可以采用在此波长下进行。

6. 比较图 2、图 3 及从图 4 和图 5 可以看出在 $\text{pH} < 6.5$ 和 $\text{pH} > 9.5$ 时, 加入铀对 C 试剂吸收曲线的形状、波峰位置、波峰高度基本没有影响。可以认为在上述 pH 条件下, C 试剂与铀不发生作用。但在 $\text{pH} = 8$ 附近, 添加铀后 C 试剂的吸收峰的高度明显下降, 可以认为这是由于部分 C 试剂与铀发生作用之故。

7. 铀的溶存形式取决于溶液 pH , 在强酸性条件下以 UO_2^{++} 存在; 在碱性较强且有 CO_3^{--} 存在下则以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4^{4-}$ 存在; 在中性及弱碱性条件下则部分以 $\text{UO}_2(\text{OH})_x^{(x-2)-}$ 形式存在。我们认为: C 试剂与 UO_2^{++} 及 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4^{4-}$ 基本不发生络合作用。而与 $\text{UO}_2(\text{OH})_x^{(x-2)-}$ 可能发生某种形式的作用。鉴于 AHP 树脂可以从海水中提取较大量的铀, 我们初步认为 AHP 树脂提铀机制可能是 C 试剂与海水中 $\text{UO}_2(\text{OH})_x^{(x-2)-}$ 的相互作用。至于具体作用方式, 尚需进一步研究。

搞清 AHP 树脂的反应机理和吸铀机理, 以便改进它的不足之处, 合成一批符合工业化生产要求的吸附剂, 有待于我们继续深入研究。

参 考 文 献

- (1) Bayer, E., *Angew chem* 1960, 72, 921.
- (2) Крылов, О.П., Новиков, П.Д., Гордиевский, А.В., *Химия Морей и Океанов*, М., Наука, 1973, 101—105.
- (3) Рявинин, А.П., *ид, радиохимия*, 15 (1973), 5, 884.
- (4) 张正斌、刘莲生、*科学通报*, 1977, 4—5, 164.
- (5) 尾方升, *日本海水学会誌*, 24 (1971), 5, 197.
- (6) Blasius, E., Brozio, B., *Chelates in Analytical chemistry* MARCEL OERKER INC NEW YORK Vol.1, 49—51.
- (7) Nickless, G. Marshall, G.R., *Chromatographic Reviews* 6 (1964), 1, 154—190.

EXPLORATION OF AHP RESIN SYNTHESIZED IN AQUEOUS PHASE AND ITS ADSORPTION MECHANISM OF URANIUM

Cai Shuiyuan, Zhuang Mingjian and Zheng Wenqing

(Third Institute of Oceanography, National Bureau of Oceanography)

ABSTRACT

AHP resin organic adsorbent for extraction of uranium from sea water, which was synthesized in the aqueous phase with tetraethylene pentamine (TEPA), epichlorohydrin (ECH) and C-reagent as the raw material and rubber solvent oil (120 gasoline) as the pore-producing agent is recommended here. The characteristics of the resin are: (1) It has a great exchange capacity: 20—40 mesh of wet sample was able to adsorb stably over 900 μg U/g-dry resin through which fresh sea water was passed for 15 days (the average adsorption capacity of five sets of sample was 1163 μg U/g-dry resin, but 1560 μg U/g-dry resin was the highest degree of adsorption among the samples); (2) It has a high exchange rate: a gram of the resin was able to absorb about 80 μg of uranium every day; (3) it has a good selection and a high extraction rate and is less affected by the temperature of sea water; (4) it is reusable: there was a set of samples which had been used 12 times and the average adsorption capacity was 620 μg U/g-dry resin and the loss by solution was about 5.6%; (5) It has a lower mechanical strength and a higher loss on dissolving: the loss by solution in the first period of use was about 20%. This sort of resin has never been reported before.

Based upon the empirical theory that the reaction mechanism of chelate high polymers could be modeled on that of its similar substance with fewer molecules, we used the MP5-5000 spectrophotometer to explore the mechanism on which uranium was adsorbed by the C-reagent that played the main role in this adsorption of uranium in resin. Preliminary results were obtained: (1) The characteristic absorption peak of C-reagent was at 400 nm, the absorption peak of $\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{O}^-$ appeared at 465 nm, and the absorption peak of $\text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{OH}$ did not appear in visible wave length. Acid dissociation of C-reagent was nearly at $\text{pH} \approx 8.5$ while basic dissociation was presumably at $\text{pH} \approx 1.5$ or so. Most of the undis-

sociated C-reagent and a part of $\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{O}^-$ existed at $\text{pH} \approx 8$; (2) the Adsorption peak of C-reagent was independent of pH at 437 nm of the wave length in the solution; (3) At $\text{pH} > 9.5$ and $\text{pH} < 6.5$, the C-reagent unreacted with uranium, at $\text{pH} \approx 8$, a part of the C-reagent reacted with uranium. It was thought possible, that the C-reagent reacted with $\text{UO}_2(\text{OH})_x^{(x-2)-}$. As for the actual reaction, the mode needs further study.