

Application Research of Adsorption Technology in Enrichment and Separation with Uranium

Yan Sun, Suyan Tian, Lijuan Xiong, Di Wang, Hongwei Yang, Jun Ma*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Linyi University, Linyi Shandong
Email: *majun716@163.com

Received: Mar. 29th, 2016; accepted: Apr. 11th, 2016; published: Apr. 14th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

In this paper, the application of adsorption technology in the enrichment and separation of uranium is reviewed. The adsorption process and mechanism of the inorganic material, biological materials and organic material were summarized. On the basis of the review, the specific research direction of uranium adsorption technology is pointed out. The results could provide reference for the development of separation and enrichment of uranium.

Keywords

Uranium, Adsorption, Enrichment, Separation

吸附技术在铀分离富集过程中的应用研究

孙 燕, 田素燕, 熊丽娟, 王 娣, 杨宏伟, 马 军*

临沂大学化学化工学院, 山东 临沂
Email: *majun716@163.com

收稿日期: 2016年3月29日; 录用日期: 2016年4月11日; 发布日期: 2016年4月14日

*通讯作者。

文章引用: 孙燕, 田素燕, 熊丽娟, 王娣, 杨宏伟, 马军. 吸附技术在铀分离富集过程中的应用研究[J]. 材料化学前沿, 2016, 4(1): 1-7. <http://dx.doi.org/10.12677/amc.2016.41001>

摘要

本文综述了吸附技术在铀的富集、分离过程中应用进展,对无机吸附材料、生物吸附材料和有机吸附材料对铀的吸附过程和机理进行了总结;在此基础上进一步指出了铀吸附技术的具体研究方向,为铀的分离富集技术的发展提供借鉴。

关键词

铀, 吸附, 富集, 分离

1. 前言

铀是重要的战略资源,在国防建设和经济建设中发挥着不可替代的作用,广泛应用于能源、军工、航天、化工等领域。铀资源是原子能工业的重要前提和基础,与其他资源相比,铀资源的军用特性更为突出。在军工领域,铀可作为制造核武器的关键材料。在非军工领域,铀材料用量最多的是作为民用核能的原料。因此铀资源的保障水平对于我国国家安全和国民经济持续稳定发展至关重要。保持足够的铀资源储备,不仅具有长远的经济意义,而且具有重大的战略意义。

我国已探明的铀矿储量少,无法长期满足核工业发展的需求。据估算海水中铀的总量为45亿吨,是陆地上已探明的铀矿储量的1000余倍[1]。从20世纪60年代起,日本即开始了海水提铀的研究。作为核燃料领域一个非常有前景的应用基础研究,海水提铀引起了美国、法国、德国、瑞典等国的广泛关注。海水中碱金属(Na^+ , K^+)和碱土金属(Mg^{2+} , Ca^{2+})含量远远高于铀含量(5~7个数量级),同时含有Zn, Al, Fe, Ni, V, Ti, Cu, Mn, Co, Pb等多种过渡金属,因为海水成分十分复杂,其中铀含量相对较低,所以海水提铀主要采用吸附法。

吸附法提铀的关键是要有选择性好、吸附容量高的吸附剂,设计开发用于海水复杂体系的高效铀吸附材料是海水提铀的重要基础工作,对是否能够经济高效的利用海水铀资源具有决定性的意义。

2. 各类铀吸附材料

盐湖卤水、油田水以及海水中铀的浓度低,其富集与分离成本高。其他金属离子富集与分离过程中经常采用的溶剂萃取法、化学沉淀法等不适合应用于铀的富集与分离过程中。吸附法作为一种经典的分离方法,其优点为:1) 不受被分离物质浓度的限制;2) 吸附材料来源广、成本低廉且具有高选择性;3) 吸附技术具有绿色、环保等特点,在使用过程中不会产生二次污染等。针对水体中铀的浓度分布,吸附技术在铀的富集与分离中发挥着不可替代的作用。吸附材料及技术等相关研究工作在该领域备受关注,各种不同的吸附材料及技术被不断的研究和报道。

2.1. 无机材料

2.1.1. 粘土类材料

粘土类材料是一类含水层状铝硅酸盐矿物[2],其结构为铝(镁)氧三八面体和硅氧四面体组成的片层状结构。铝(镁)氧三八面体中部分铝或镁被低价离子同晶置换,造成内表面具有负电荷,过剩的负电荷可通过吸附阳离子来补充。粘土类代表性的材料主要有蒙脱土、高岭土、硅酸镁锂等。粘土类材料的特殊片层状结构,决定了其对金属阳离子的吸附性能。采用粘土类材料作为吸附剂,实现对铀离子吸附的相关研究被不断报道,从理论计算以及实验验证的角度进行了相关的研究。

北京大学化学分子与工程学院的刘春立[3]等人利用分子动力学模拟的方法,研究了碳酸铀酰溶液中铀离子在高岭土的两个不同晶面上的吸附行为,并进一步讨论了水分子与高岭土之间的相互作用。研究表明,碳酸铀酰溶液中,铀酰离子首先与水分子进行配合,形成了以 $O=U=O$ 为轴的五角双锥配合物。该配合物与硅氧层形成移动性强、吸附性弱的外界配合物并具有一定的扩散系数。该类外界配合物较易从硅氧面移动到具有较高反应活性的端面。研究结果进一步说明了铀酰离子不是吸附在硅氧四面体上,其真正的吸附位点为铝氧层和端面。东华理工大学的张志宾等[4]从实验的角度研究了粘土类材料对铀的吸附性能。采用季铵盐改性的蒙脱土为吸附材料,对铀酰离子在该材料上的吸附过程及性能进行了深入分析。分别研究了溶液酸度、吸附剂用量、接触时间、离子强度、共存离子等因素对铀的吸附过程的影响。结果表明,溶液的酸度和接触时间对铀酰离子吸附性能的影响较大。采用季铵盐插层的方式可以有效提高材料对铀酰离子的吸附选择性。实验测得,季铵盐插层改性的蒙脱土对铀酰离子的吸附效率达到 98%。

依据现有的文献报道,分子动力学模拟可以从理论计算层面证实粘土类材料吸附铀酰离子的可行性和有效性;静态吸附实验可以在理论计算的基础上进一步证实粘土类材料对铀吸附的选择性和有效性。

2.1.2. 其他无机材料

无机材料的纳米材料、介孔材料、磁性材料等,由于其自身特性,在对铀的分离与富集方面表现出良好的吸附性能。在无机材料中,二氧化钛是最早被研究的铀吸附材料。二氧化钛无机材料的物理化学性质,如晶型结构、表观形貌、比表面积、粒度尺寸等决定了其对铀具备良好的吸附性能,在低浓度溶液中,对铀酰离子具有良好的选择性[5]。随着研究的不断深入,各种结构特质各异的无机材料如碳纳米管、有序介孔材料、纳米金属氧化物材料等逐渐被报道,研究结果促进了铀无机吸附材料的快速发展。

东华理工大学的罗明标等[6]研究了改性后的多壁碳纳米管对铀的吸附性能。采用甲醛对多壁碳纳米管进行改性,透射电镜表征显示改性后的多壁碳纳米管表明接枝了大量的羟甲基官能团,并在碳纳米管周边形成了大量的无定型堆积层。改性后的多壁碳纳米管对铀表现出良好的选择性,对铀的吸附呈现单层化学吸附,最大吸附容量达到 55 mg/g 上,吸附效率达到 92% 以上。氧化铁纳米材料具。中国海洋大学的朱桂茹等[7]系统的研究了有机功能化的介孔二氧化硅材料对铀的吸附性能。研究结果表明,当初始溶液 pH 值为 6 时,吸附速率最快,50 min 达到平衡吸附量 650 mg/g。

作为一种传统的铀吸附剂,在铀的分离和富集过程中,由于无机类吸附剂具有亲水性好、吸附速率快以及强度高优点,该材料在铀的吸附过程中应用较多。实际应用中,无机材料存在吸附量低、受其他离子干扰大及选择性差等缺点,限制了该类吸附材料的广泛应用。因此未来如何在利用无机材料优点的基础上,通过有机改性或复合,改善无机材料作为铀吸附剂存在的缺点,是铀无机类吸附材料未来主要研究的方向之一。

2.2. 生物吸附材料

生物吸附法做为铀吸附的一种新技术备受研究者的关注。生物吸附材料与其他吸附材料相比较,具有环保经济的优势,在铀的分离与富集领域具有广阔的应用前景。生物吸附材料主要分为两大类,一类为农林废弃物,另一类为以菌类为主的微生物。

农林废弃物为最为常见的铀生物吸附剂诸如花生壳、榕树叶、藻类、秸秆等。该类吸附材料不仅原料易得且廉价、处理过程简单、二次污染小,而且还可以实现农林废弃物的再利用,用于吸附铀具有重要的意义。南华大学夏树良等[8]研究了铀在榕树叶上的吸附行为及吸附机理,结果表明铀在榕树叶表面的吸附过程中,榕树叶的细胞表面形态发生了改变, UO_2^{2+} 主要与细胞表面的 $-OH$ 、 $C-O$ 、 $P-O$ 及 $Si-O$ 等基团整合形成配合物,且榕树叶吸附铀的机理表现为络合吸附机理。中国原子能科学研究所的李小燕等

[9]研究了铀在花生壳上的吸附过程。研究表明花生壳用量、溶液酸度以及吸附时间等因素对铀的吸附效果产生影响,且在 30 mg/L 的含铀溶液中,铀的最佳去处效果达到了 97% 以上。西南科技大学的艾莲等[10]研究了向日葵秸秆对铀的吸附行为。向日葵秸秆对 UO_2^{2+} 的吸附在最优条件下吸附量达到 251.5 mg/g。吸附机理表明, UO_2^{2+} 在向日葵秸秆上的吸附主要是秸秆上的轻质金属离子 K^+ 和 Mg^{2+} 发生离子交换及与羟基、酰胺基和羧基发生络合作用。农林废弃物应用于铀的吸附过程,技术相对成熟,目前已有大量相关文献的报道,该领域的研究为农林废弃物的再利用提供了理论依据。

以菌类为主的微生物吸附剂的研究,已有相关文献报道,但该领域的研究目前还处于实验室研究阶段。目前已经被报道主要有细菌、放线菌、真菌、藻类等微生物,该类微生物吸附具有较高的吸附量,部分菌类微生物对铀的吸附情况如表 1 所示[11]-[14]。西南科技大学的聂小琴等[13]开展了酵母菌、枯草芽孢杆菌和小球藻等对水体中铀的吸附性能及机理的研究。结果表明,上述三种微生物对铀均具备较强的吸附能力,其最大吸附量分别达到 341.2 mg/g、356.5 mg/g、512.5 mg/g。三种微生物对铀的吸附机理也有所不同,酵母菌表面逐渐出现铀的片状结晶及含铀沉积物堆积,小球藻和枯草杆菌与铀作用后细胞出现明显变形,菌体表面未出现铀的结晶。

生物吸附剂对铀的吸附机理正处于不断的探索研究之中,研究的主要注意力集中在细胞壁对金属离子的吸附过程上,并揭示了细胞内部对金属离子也有吸附作用。现有的吸附理论主要为主动吸附和被动吸附理论。主动吸附理论为铀酰离子在吸附剂细胞表面的吸附过程,其特点是快速、可逆、不依赖能量代谢。主动吸附理论为生物吸附剂表面吸附的铀离子与细胞表面某些酶相结合而转移至细胞内部,其特点是速度慢、不可逆与细胞代谢有关。非活性生物材料,对铀的吸附主要是被动吸附,而活性生物吸附材料,对铀的吸附为被动吸附和主动吸附相互作用的结果。该吸附理论与现有的文献报道的结果基本一致。

2.3. 有机吸附材料

有机吸附材料在铀的分离与富集中发挥着不可替代的作用。常用的铀的有机吸附材料有纤维素、壳聚糖、离子印迹树脂、偕胺肟基类吸附材料。

2.3.1. 纤维素吸附材料

纤维素用于铀离子的富集与分离时,通常效果比较差,但以纤维素为基体,采用丙烯酸或丙烯酰胺等有机物进行改性后,得到的改性纤维素中由于存在大量的羧基、羟甲基等基团,能够增加铀吸附过程中的负电荷数和离子交换量。湖南大学的周书葵等[15]以丙烯酸为改性剂,对羧甲基纤维素进行了改性并进一步测试了对铀的吸附性能。结果表明改性后的纤维素对铀的吸附效率可达 97% 以上。吸附动力学研究表明纤维素类材料对铀的吸附主要是铀酰离子与吸附剂之间形成络合物,同时铀酰离子通过内部扩散的方式同改性羧甲基纤维素发生交换,实现了铀在改性羧甲基纤维素上的整个吸附过程。

2.3.2. 壳聚糖类吸附材料

壳聚糖分子链中含有大量 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 基团,对多种金属离子具有螯合作用,如图 1 所示。由于 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 具有良好的化学反应活性,便于进行功能改性,改性后可以作为多种金属离子的吸附剂。

东华理工大学周利民等[17]对壳聚糖进行羧甲基化改性,制备出羧甲基壳聚糖,以此为原料制备了交联羧甲基壳聚糖树脂,并研究了其对铀酰离子吸附行为和性能。该树脂对铀的吸附能力达到 200 mg/g,且再生实验证明壳聚糖类铀吸附剂具有良好的再生能力。该类树脂经过离子印迹技术处理后,可以实现对铀酰离子的选择性吸附。

壳聚糖类铀吸附的研究主要集中在以壳聚糖为基体,选取功能基团对壳聚糖进行改性,以提高对铀的吸附量和选择性。

Table 1. Microbial adsorbent of uranium
表 1. 铀的微生物吸附剂

微生物	铀吸附量(mg/g, 干菌)
柠檬酸杆菌	9000
不动杆菌	800
生枝动胶菌	800
胞杆菌	510
链霉菌	440
小球藻	360
酵母菌	340
奇球菌	240
少根根霉菌	180

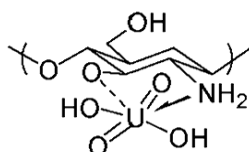


Figure 1. Coordination of chitosan and uranyl ion [16]
图 1. 壳聚糖与铀酰离子的配位[16]

2.3.3. 离子印迹类吸附材料

铀离子的富集与分离过程中,铀离子的识别和选择性是关键技术问题。离子印迹材料具有识别性强、吸附速率快、吸附容量大和易回收的特点,在铀的分离和富集领域备受关注。离子印迹技术的基本原理为模板离子与聚合物单体通过共价键或非共价键的方式相结合形成多重作用位点,再加入交联剂通过聚合过程将这种作用记忆下来,反应结束后将模板离子洗脱出来,聚合物中就形成了与模板离子空间构型、结合位点完全匹配的三维空穴,这些空穴专一的或选择性的识别模板离子。基于以上特征,离子印迹材料在铀的分离与富集领域表现出良好的选择性,备受研究学者的青睐,并被大量的文献报道。

北京大学的陈庆德等[18]以铀酰离子为模板,甲基丙烯酸-(1,3-二苯基-1,3-二羰基)-2-丙酯为单体,以乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂制备了铀离子印迹聚合物,并研究了该聚合物对铀的吸附行为。该离子印迹聚合物可从碳酸铀酰胺溶液中竞争吸附铀酰离子,最大吸附容量达到 9.4 mg/g,同时该离子印迹材料可以从含 Li^+ , Na^+ , K^+ 和 Rb^+ 等金属离子的溶液中选择性吸附 UO_2^{2+} 。兰州大学刘伟生等分别以 N,N-二甲基丙烯基胺、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、二乙基烯丙基磷酸酯和 4-乙烯吡啶为功能单体,分别制备了相应的离子印迹树脂,并将该树脂应用于盐湖卤水和晶间卤水中铀酰离子的富集和分离。结果表明,所制备的离子印迹树脂可选择性的吸附盐湖卤水和晶间卤水中的微量铀,具有进一步应用研究价值。

在过去的十年内,离子印迹树脂在铀分离和富集领域的应用得到了快速的发展,但目前该类材料在应用过程中还存在着一些亟待改进的问题,比如离子印迹材料在吸附铀的过程中存在传质速率低下;离子印迹材料在水溶液中的合成及应用;印迹材料中模板金属离子的去处不完全等。因此未来用于铀富集和分离的离子印迹材料的主要研究应体现在提高传质吸附速率、选择性、重复使用次数和缩短合成时间等。

2.3.4. 偕胺肟基类吸附材料

偕胺肟基官能团依靠 $\text{C}=\text{N}$ 双键上的成键电子以及 $\text{C}-\text{NOH}$ 中的 O 来螯合 UO_2^{2+} ,在 pH 为 7~8 的范围内与 UO_2^{2+} 的配位如图 2 所示。偕胺肟基制备过程简单,被认为是铀分离与富集的最佳材料,广泛应用于

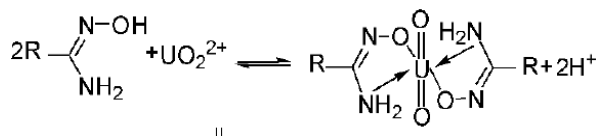


Figure 2. Coordination of amidoxime group and uranyl ion

图 2. 偕胺肟基团与铀离子的配位

海水提铀研究。偕胺肟基基团通过嫁接方式可以引入到纤维、树脂、木屑、粘土等各种材料中，用于海水中或盐湖卤水中提铀，其中以纤维素为基体的偕胺肟基材料研究较多。

Monier 等[19]采用偕胺肟基修饰海藻酸钠为功能单体，以戊二醛为交联剂，以铀酰离子为模板成功制备了偕胺肟基功能化材料。研究结果表明偕胺肟基团对铀酰离子表现出良好的吸附性和稳定性，材料在循环使用 5 次后，对铀的吸附率仍能达到 96% 以上。高阳阳等[20]采用两步法合成了磁性偕胺肟基功能化材料，并研究了材料对铀的吸附性能，实验表明合成的材料对铀的最大吸附容量为 119.21 mg/g。

偕胺肟基功能化材料是水体系中分离提取铀的最佳材料之一，未来偕胺肟基材料的发展趋势为选择合适的基体材料，通过偕胺肟基表面化，获得具有多重吸附效应的新材料，以提高材料的选择性和吸附性能。

3. 展望

与其他提铀技术相比，吸附技术在水体系提铀领域更具备优势，成为水体系提铀的主要技术。该技术未来的发展趋势主要体现在以下两个方面：

1) 偕胺肟基功能材料领域：以偕胺肟基为吸附主体，选取具备特殊功能和结构的材料为基体，在结构设计的基础上开发新型的功能材料，同时发挥偕胺肟基和基体对铀吸附的多重效应。

2) 生物吸附材料领域，未来的研究主要集中在金属与细胞特定官能团结合的能量变化以及官能团的结构和特性，生物吸附剂对金属吸附反应动力学和热力学特征的探讨以及适宜的数学模型的建立等。但生物吸附技术目前还只是处于经验和实验阶段，在实用化和工业化应用中还存在着诸多问题有待研究解决，进一步了解微生物细胞吸附金属离子的机理；如何解释吸附过程中 pH 变化的原因；开发新的吸附原料和生产方法，降低生产成本及提高吸附选择性等是未来生物吸附材料的研究重点。

参考文献 (References)

- [1] 丁华杰. 铀酰离子印迹树脂的制备、吸附性能及盐湖卤水中铀的分离[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2010.
- [2] Carrado, K.A. (2000) Synthetic Organo- and Polymer-Clays: Preparation, Characterization, and Materials Applications. *Applied Clay Science*, **17**, 1-23. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00005-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00005-3)
- [3] 刘晓宇, 黎春, 田文字, 刘春立, 等. 铀酰离子吸附在高岭土基面的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2011, 27(1): 59-64.
- [4] 张志宾, 熊国宣, 刘云海, 曹小红. 季胺盐阳离子插层蒙脱土对铀吸附性能的研究[J]. 东华理工大学学报, 2013, 36(4): 400-405.
- [5] 常阳, 张麟熹, 罗明标, 等. 钛纳米管的制备和对铀离子的吸附[J]. 材料研究学报, 2010, 24(4): 424-428.
- [6] 刘淑娟, 李金英, 罗明标, 等. 甲醛改性多壁碳纳米管吸附铀的性能研究[J]. 原子能科学技术, 2013, 47(1): 7-13.
- [7] 王兴慧, 朱桂茹, 高从塔. 短孔道介孔二氧化硅 SBA-15 对铀的吸附性能[J]. 化工学报, 2013, 64(7): 2480-2487.
- [8] 夏树良, 谭凯旋, 王晓, 郑伟娜. 铀在榕树叶上的吸附行为及其机理分析[J]. 原子能科学技术, 2010, 44(3): 278-284.
- [9] 李小燕, 刘义保, 花明, 高柏. 花生壳吸附溶液中铀的研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(3): 38-40.

- [10] 艾莲, 罗学刚, 等. 向日葵秸秆对 U(VI)和 Cu(II)的选择吸附特性[J]. 化工学报, 2014, 65(4): 1451-1461.
- [11] 杨杰, 董发勤, 代群威, 等. 耐辐射奇球菌对放射性核素铀的吸附行为研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(4): 1010-1014.
- [12] 王水晕, 谢水波, 李仕友, 等. 啤酒酵母菌吸附废水中铀的研究进展[J]. 铀矿冶, 2008, 27(2): 96-101.
- [13] 马佳琳, 聂小琴, 董发勤, 等. 三种微生物对铀的吸附行为研究[J]. 中国环境化学, 2015, 35(3): 825-832.
- [14] 夏树良, 谭凯旋, 邓帛辉, 等. 四种生物吸附剂对铀的吸附性能研究[J]. 化学工程, 2008, 36(2): 9-12.
- [15] 周书葵, 曾光明, 刘迎九, 杨金辉, 蒋海燕. 改性羧甲基纤维素对铀吸附机理的试验研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(9): 1466-1471.
- [16] Piron, E. and Domard, A. (1998) Interaction between Chitosan and Uranyl Ions. Part 2. Mechanism of Interaction. *International Journal of Biological Macromolecules*, **22**, 33-40. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-8130\(97\)00083-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-8130(97)00083-4)
- [17] 尚超, 周利民. 离子印迹磁性壳聚糖微球对铀离子的吸附特性[J]. 高分子材料科学与工程, 2013(1): 56-59.
- [18] 张红娟, 陈庆德, 沈兴海. 离子印迹聚合物的合成及其在碳酸铀酰铵溶液中的吸附性能[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2014, 50(5): 960-964.
- [19] Monier, M., Abdel-Latif, D.A. and Mohammed, H.A. (2015) Synthesis and Characterization of Uranyl Ion Imprinted Microspheres Based on Amidoximated Modified Alginate. *International Journal of Biological Macromolecules*, **75**, 354-363. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.12.001>
- [20] 高阳阳, 袁亚莉, 胡建邦, 等. 磁性胺基功能化 CMC 对铀酰离子的吸附行为研究[J]. 应用化工, 2014, 43(3): 427-431.