

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2020.06.002

针铁矿对 U(VI) 的吸附性能研究

丁德馨^{1,2}, 尤青^{1,2}, 於照惠^{1,2}, 戴仲然^{1,2}

(1. 铀矿冶生物技术国防重点学科实验室, 湖南 衡阳 421001; 2. 南华大学 极贫铀资源绿色开发技术湖南省重点实验室, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 利用人工合成的针铁矿(α -FeOOH)作为吸附剂,对针铁矿吸附铀废水中U(VI)的影响因素、吸附动力学和吸附等温线进行了研究。探讨在不同pH值、吸附剂投加量和初始铀的质量浓度条件下针铁矿对U(VI)的吸附特性。研究表明:当温度为25℃、U(VI)浓度为10 mg/L、pH值为6、投加量为0.6 g/L时,针铁矿对U(VI)的吸附率最高可达98.44%;针铁矿对U(VI)的吸附符合准二级动力学方程,说明针铁矿对U(VI)的吸附主要是化学吸附;Freundlich等温吸附模型能更好地拟合针铁矿对U(VI)的吸附过程,说明针铁矿对U(VI)的吸附属于多层吸附。

关键词: 针铁矿;铀;吸附;吸附动力学

中图分类号: X771 **文献标志码:** A

文章编号: 1673-0062(2020)06-0006-06

Adsorption Properties of U(VI) by Goethite

DING Dexin^{1,2}, YOU Qing^{1,2}, YU Zhaohui^{1,2}, DAI Zhongran^{1,2}

(1. Key Discipline Laboratory for National Defense for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy, Hengyang, Hunan 421001, China; 2. Hunan Province Key Laboratory of Green Development Technology for Extremely Low Grade Uranium Resources, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: Using synthetic goethite (α -FeOOH) as adsorbent, the influence factors, adsorption kinetics and adsorption isotherm of absorption of uranium on goethite (α -FeOOH) were studied. The effects of pH, amount of adsorbent, initial U(VI) concentration on removal of U(VI) by goethite were investigated. The results showed that the removal rate could reach 98.44% when the temperature was 25℃, the initial concentration of U(VI) was 10 mg/L, pH=6 and dosage of goethite was 0.6 g/L. The adsorption process followed well with the pseudo-second-order kinetic equation, indicated that the adsorption is mainly the chemical adsorption. The adsorption isotherm for the adsorbent was consistent with the

收稿日期:2020-06-10

基金项目:国家自然科学基金核技术创新联合基金重点项目(U1967210);国家自然科学基金面上项目(11775106)

作者简介:丁德馨(1958—),男,教授,博士,主要从事铀矿冶环境保护方面的研究。E-mail:dingdxzzz@163.com

Freundlich adsorption model, meaning the adsorbent is mainly involved with multilayer adsorption.

key words: goethite; uranium(VI); adsorption; adsorption kinetics

0 引言

铀是一种重要的核燃料,也是一种兼具化学毒性和放射毒性的重金属^[1]。铀矿开采与加工过程中会产生大量含铀废水。目前,含铀废水的处理方法主要包括吸附法、化学沉淀法、离子交换法、膜处理法、蒸发浓缩法等^[2-4]。其中,吸附法因为具有经济、高效、操作简单、吸附剂可再生等优点,被广泛应用于去除水体中的重金属离子^[5-6]。

针铁矿(α -FeOOH)是自然环境中常见的铁矿物之一,具有较高的比表面积、细微的颗粒结构和稳定的理化性质,对重金属离子和有机污染物等都具有较强的吸附作用^[7-11]。J. Z. Zhang 等人^[12]用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 合成了 α -FeOOH, 研究表明 α -FeOOH 对水溶液中的 Cd(II) 具有较强的吸附能力,最大吸附容量可达 181.7 mg/g。N. D. Vinh 等人^[13]通过化学沉淀方法合成了针铁矿纳米粒子,研究表明接触时间 120 min 和 90 min 后, Pb(II) 和 Cd(II) 在 pH 为 5.5 时的最大吸附量分别为 111.11 和 76.92 mg/g。郭阳等人^[14]采用水热合成的方法制备了高比表面积介孔吸附剂 α -FeOOH, 研究结果表明当初始 Sb(V) 质量浓度为 10 mg/L、pH 值为 7、 α -FeOOH 投加量为 0.25 g/L、吸附时间为 2 h、吸附温度为 25 °C 时, Sb(V) 去除率可达 100%。

本文以针铁矿作为吸附剂,研究了不同条件下针铁矿对 U(VI) 的吸附效果,确定了针铁矿吸附 U(VI) 的最佳条件并探究了其吸附机理。

1 实验材料与方法

1.1 铀溶液的配制

称取 1.179 2 g U_3O_8 于 100 mL 烧杯中,依次加入 10 mL HCl, 3 mL H_2O_2 , 两滴 HNO_3 , 持续摇动待剧烈反应停止后,置于砂浴上至固体完全溶解,最后定容到 1 L 容量瓶中,即可获得 1 g/L 的铀标准溶液,然后通过稀释可获得不同浓度的铀溶液。

1.2 针铁矿的制备

采用化学沉淀法合成针铁矿(α -FeOOH)^[15], 向 100 mL 1 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中加入 180 mL

5 mol/L 的 KOH 溶液,迅速混合搅拌后,用重蒸水稀释至 2 L,置于 70 °C 恒温条件下反应 60 h,以 8 000 r/min 的转速离心 10 min,取固体烘干,装袋备用。生成的针铁矿采用 XRD 和 SEM 进行表征。

1.3 实验仪器

溶液的 pH 值采用 pH 计(HQ430D, USA)测量;铀浓度采用紫外可见分光光度计(T6 新世纪,北京)测定;实验在叠加式大容量恒温培养摇床(DJS-2012R, 上海)中震荡培养;固液分离使用台式高速冷冻离心机(Z36HK, Germany)分离;制备的针铁矿吸附剂使用 X 射线衍射仪分析(Rigaku2550, Japan);制备的针铁矿吸附剂形貌特征使用扫描电镜能谱仪分析(Quanta 250, USA)。

1.4 静态吸附实验

向配置好的含铀废水中加入一定量自制的针铁矿,在 25 °C, 180 r/min 的条件下震荡一段时间,将反应结束后的溶液置于 5 000 r/min 下离心 10 min,取上清液,溶液中的 U(VI) 浓度用紫外分光光度法进行测定,计算铀的吸附率,以此来考察针铁矿对铀的吸附效果。模拟含铀废水的 pH 值用 NaOH 和 HCl 来调节。吸附率与吸附量按以下公式计算:

$$\text{吸附率} = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{吸附量} = (C_0 - C_t) \times \frac{v}{m} \quad (2)$$

式中: C_0 为吸附前铀的初始质量浓度(mg/L); C 为吸附后剩余铀的质量浓度(mg/L); C_t 为吸附 t 时刻铀的质量浓度(mg/L); v 为吸附所用 U(VI) 溶液的总体积(mL); m 为吸附剂的质量(mg)。

1.5 吸附动力学

吸附过程中吸附剂吸附溶质的快慢主要用吸附动力学来描述。动力学分析分别用准一级和准二级动力学模型进行拟合^[16]。

准一级动力学模型方程为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级动力学模型方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中: q_e 为平衡吸附量 (mg/g); q_t 为 t 时刻的吸附量 (mg/g); k_1 为准一级 (min^{-1}) 吸附速率常数; k_2 为准二级 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 吸附速率常数。

1.6 吸附等温线

在温度一定的条件下, 吸附量随着平衡浓度而变化的曲线称为吸附等温线。常用 Langmuir 和 Freundlich 两种吸附等温式进行拟合^[16]。

Langmuir 等温线方程为:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (5)$$

Freundlich 等温线方程为:

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

式中: q_e 为平衡吸附量 (mg/g); q_{\max} 为吸附剂的最大吸附量 (mg/g); C_e 为吸附平衡时吸附质的浓度 (mg/L); b 为 Langmuir 常数; 表征针铁矿表面的吸附位点对 U(VI) 的亲合力大小; k 为 Freundlich 常数, 与吸附能力有关; n 为 Freundlich 常数, 与吸附强度有关的系数。

2 结果与讨论

2.1 针铁矿的表征

如图 1 为所制备的针铁矿 XRD 表征图谱, 上方为制备的针铁矿的衍射峰位置, 与下方针铁矿标准卡片 JCPDS Card: 81-0463 及相关文献^[13,16] 对比, 发现制备的针铁矿与标准赤铁矿的峰位置和强度完全吻合, 这说明自制的样品为针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$)。

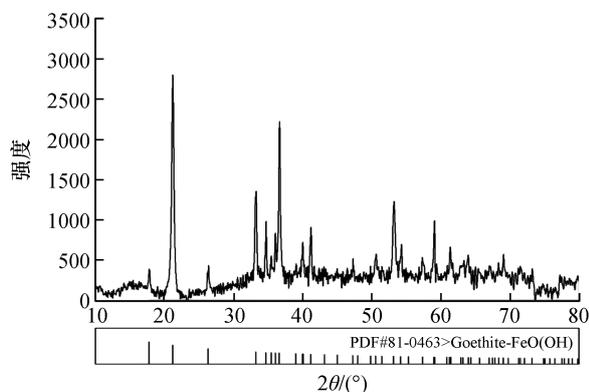


图 1 针铁矿的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of goethite

如图 2 为所制备的针铁矿 SEM 图, 所制备的针铁矿呈针状体结构, 且样品结晶程度较好, 粒度分布均匀, 无明显团聚。

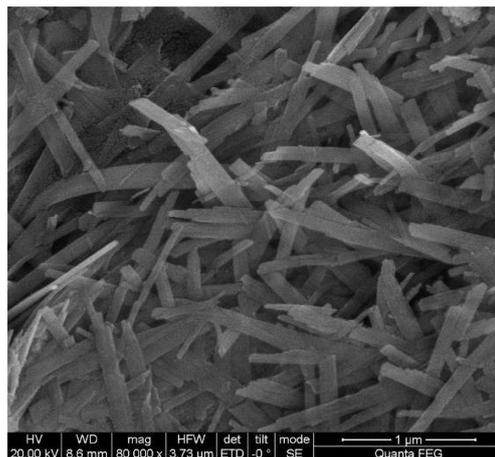


图 2 针铁矿的 SEM 图

Fig. 2 SEM patterns of goethite

2.2 pH 值对针铁矿吸附 U(VI) 的影响

向 7 组 250 mL 锥形瓶中加入 100 mL 10 mg/L 的铀溶液, 调节各组 pH 值分别为 3、4、5、6、7、8、9, 加入 1 g/L 的针铁矿, 在 25 °C, 180 r/min 的条件下震荡 60 min。每组设置 3 个平行样, 将反应结束后的溶液置于 4 500 r/min 下离心 10 min, 取样过滤后测其 U(VI) 质量浓度, 比较不同 pH 值溶液对针铁矿吸附 U(VI) 的影响, 结果见图 3。由图 3 可知, 溶液中针铁矿对铀的吸附率随 pH 值的升高而呈现出先上升后趋于平稳的趋势。当溶液 pH 值为 6 时, 针铁矿对 U(VI) 的吸附率达到 96.16%, 之后随 pH 值的升高吸附率变化不大而逐渐趋于平稳。说明针铁矿吸附 U(VI) 的最佳 pH 值为 6, 证明在 pH 大于 5 时较适用于实际铀废水的处理。

2.3 针铁矿投加量对吸附 U(VI) 的影响

向 6 组 250 mL 锥形瓶中加入 100 mL 10 mg/L 的铀溶液, 调节 pH 值为 6, 针铁矿的投加量分别为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 g/L, 在 25 °C, 180 r/min 的条件下震荡 60 min。每组设置 3 个平行样, 将反应结束后的溶液置于 4 500 r/min 下离心 10 min, 取样过滤后测其 U(VI) 浓度, 比较针铁矿投加量对溶液中 U(VI) 吸附的影响。结果见图 4。由图 4 可知, 随着针铁矿投加量的增加, U(VI) 的去除率呈现先上升后平稳的趋势。投加量为 0.6 g/L 时, 吸附率达到最大值 98.44%, 在 0.1 ~ 0.6 g/L 范围内, 吸附率显著增加。这是因为吸附剂投加量的增加使吸附剂的活性位点增加, 进而使得吸附率升高^[17]。而当投加量由 0.6 ~ 1 g/L 时, U(VI) 的吸附率变化不明显, 说明

当U(VI)质量浓度为10 mg/L时,针铁矿的最佳投加量为0.6 g/L。

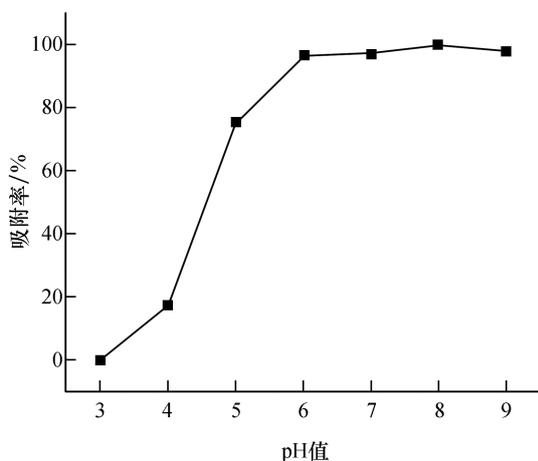


图3 不同pH值对针铁矿吸附U(VI)的影响

Fig.3 Effect of different pH values on the adsorption of U(VI) onto goethite

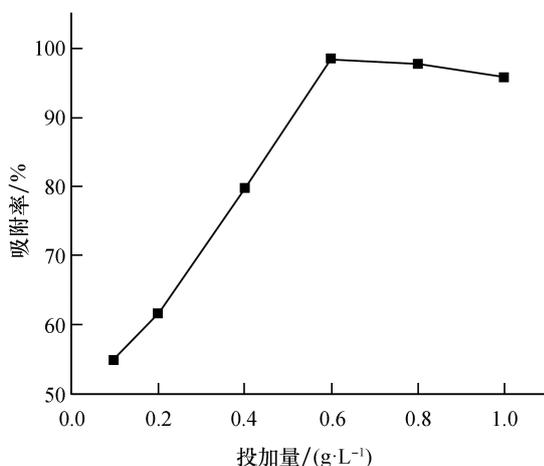


图4 针铁矿投加量对针铁矿吸附U(VI)的影响

Fig.4 Effect of goethite dosage on the adsorption of U(VI) onto goethite

2.4 吸附动力学

向3组100 mL锥形瓶中分别加入50 mL、10 mg/L、20 mg/L和50 mg/L的铀溶液,调节pH值为6,针铁矿的投加量为0.6 g/L,在25 °C,180 r/min的条件下震荡,分别在第5、10、20、30、60、120、240、480 min取样,过滤后测U(VI)浓度。比较不同初始铀溶液中针铁矿对U(VI)的吸附量随时间变化的曲线,结果见图5。由图5可知,不同初始铀质量浓度下,在反应前120 min针铁矿对铀的吸附较快,随后逐渐达到吸附平衡。其中铀质量浓度为10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L的实

验组中,针铁矿对铀的吸附率分别为96.25%、93.69%、73.56%,吸附容量分别为15.02 mg/g、31.43 mg/g、52.98 mg/g。实验结果表明,针铁矿的投加量一定时,针铁矿的吸附容量随初始铀浓度的升高而升高,而针铁矿的吸附率随初始铀的质量浓度的升高逐渐降低。

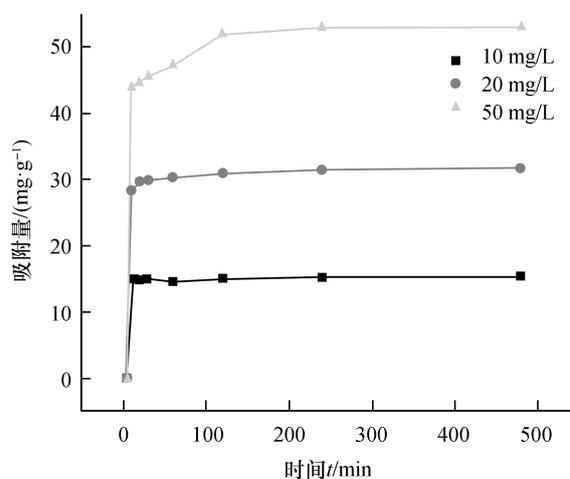


图5 不同铀初始质量浓度对针铁矿吸附量的影响

Fig.5 Effect of different initial concentration on the adsorption capacity onto goethite

分别用准一级和准二级动力学模型对针铁矿吸附铀的实验数据进行拟合,拟合曲线如图6,两种模型拟合的动力学方程和相关参数见表1和表2。由图6和表1、表2可以看出,准二级动力学模型拟合效果要好于准一级动力学,其相关系数 $R^2 > 0.9993$,且由准二级动力学方程计算得到的理论吸附容量与试验实际所得吸附容量值几乎一致,表明不同初始铀浓度条件下的吸附实验结果更符合准二级动力学模型方程,说明针铁矿对U(VI)的吸附主要是化学吸附。 k_2 随着初始铀的质量浓度的增加而减少,说明吸附速率随着初始铀的质量浓度的增加而降低。

2.5 吸附等温线

铀初始质量浓度分别为10、20、30、40、50 mg/L,吸附剂投加量为0.6 g/L,pH值为6,温度为25 °C的条件下,分别利用Langmuir和Freundlich模型对298 K条件下针铁矿吸附U(VI)的实验结果进行模拟,拟合曲线如图7,两种模型拟合的等温线方程和相关参数见表3。由图7和表3可知,Langmuir等温吸附模型的相关系数 R^2 为0.8641,低于Freundlich等温吸附模型的 R^2 ,表明Freundlich等温吸附模型能更好地拟合针铁矿对

U(VI)的吸附过程,说明该吸附属于多层吸附。有研究表明, Freundlich 等温吸附模型中 K 越大, 吸附效果越好; $1/n$ 介于 $0.1 \sim 0.5$, 则容易吸附, 而 $1/n > 2$ 的物质, 则难以吸附^[18]。而本实验 Fre-

undlich 等温吸附模型的 $1/n$ 为 0.3095 , 介于 $0.1 \sim 0.5$ 之间, 可见 U(VI) 在针铁矿上的吸附是比较容易进行的。

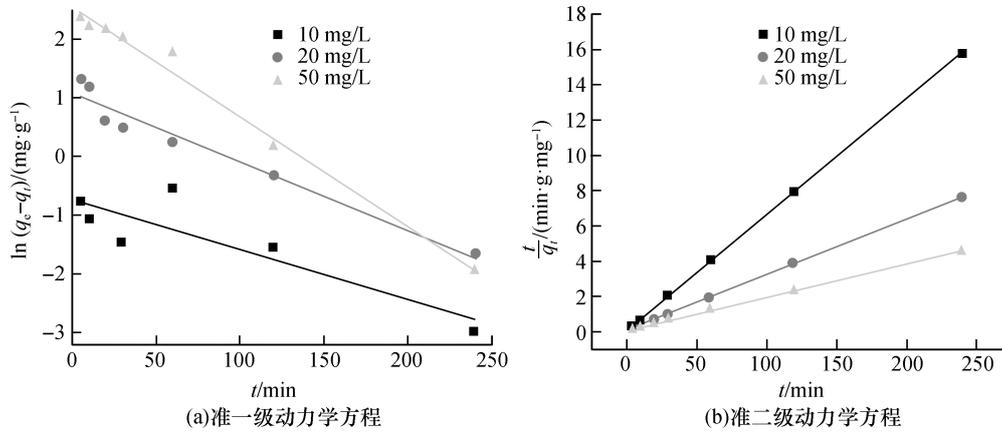


图6 针铁矿吸附 U(VI) 的动力学拟合曲线

Fig.6 The fitting curve for kinetic model

表1 准一级动力学方程拟合参数

Table 1 The pseudo first order kinetic parameters

$C_0 / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	拟合方程	R^2	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_1 \cdot q_e / (\text{mg} \cdot \text{g} \cdot \text{min}^{-1})$
10	$y = -0.0085x - 0.7428$	0.7656	-0.0085	0.4758	0.0040
20	$y = -0.0117x + 1.0785$	0.9588	-0.0117	2.9404	0.0344
50	$y = -0.0187x + 2.5472$	0.9893	-0.0187	12.7712	0.2388

表2 准二级动力学方程拟合参数

Table 2 The pseudo second order kinetic parameters

$C_0 / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	拟合方程	R^2	$k_2 / (\text{min}^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_2 \cdot q_e^2 / (\text{mg} \cdot \text{g} \cdot \text{min}^{-1})$
10	$y = 0.0658x + 0.0491$	0.9999	0.0658	15.1883	15.1790
20	$y = 0.0317x + 0.0455$	0.9999	0.0317	31.5259	31.5061
50	$y = 0.0187x + 0.0747$	0.9993	0.0187	53.6193	53.7630

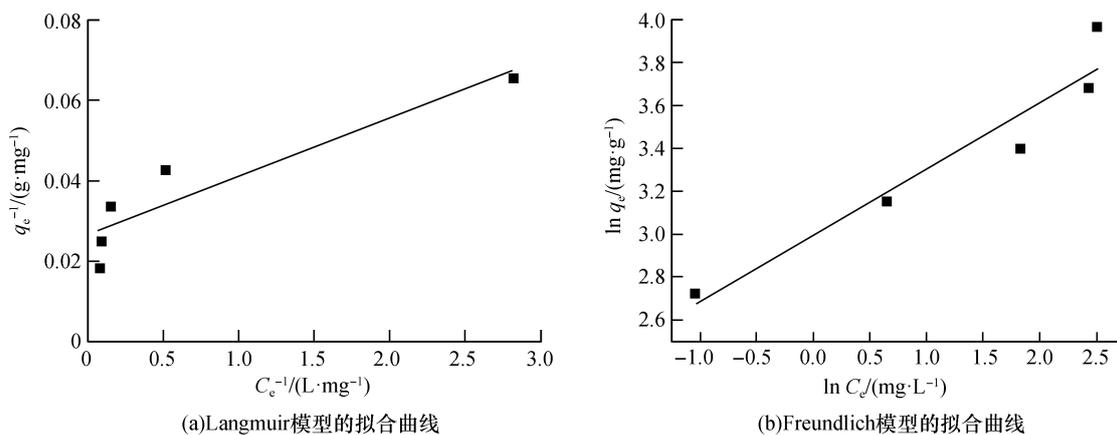


图7 针铁矿吸附 U(VI) 的等温拟合曲线

Fig.7 The fitting curve for adsorption isotherm for the adsorbent

表3 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合参数
Table 3 Fitted parameters of Langmuir and Freundlich adsorption isotherms

温度/K	Langmuir 模型				Freundlich 模型			
	拟合方程	R^2	$q_{max}/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	b	拟合方程	R^2	$K/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	n
298	$y=0.0145x+0.0265$	0.8641	68.9655	0.5472	$y=0.3095x+2.9914$	0.9198	24.3809	3.2310

3 结 论

本文以合成的针铁矿为吸附剂处理含铀废水,讨论了多个因素对针铁矿吸附 U(VI) 的影响,得出以下结论:

1) 当温度为 25 °C、U(VI) 质量浓度为 10 mg/L、pH 值为 6、针铁矿投加量为 0.6 g/L 时,针铁矿对 U(VI) 的吸附率最高可达 98.44% ;

2) 针铁矿对 U(VI) 的吸附符合准二级动力学方程,说明针铁矿对 U(VI) 的吸附主要是化学吸附;

3) Freundlich 等温吸附模型能更好地拟合针铁矿对 U(VI) 的吸附过程,说明该吸附属于多层吸附。

参考文献:

- [1] 邓冰,刘宁,王和义,等. 铀的毒性研究进展[J]. 中国辐射卫生,2010,19(1):113-116.
- [2] 魏广芝,徐乐昌. 低浓度含铀废水的处理技术及其研究进展[J]. 铀矿冶,2007,26(2):90-95.
- [3] 汪萍,吕彩霞,盛青,等. 含铀废水处理技术的研究进展[J]. 现代化工,2016,36(12):23-27.
- [4] 郭栋清,李静,张利波,等. 核工业含铀废水处理技术进展[J]. 工业水处理,2019,39(1):14-20.
- [5] 康逢福,樊立静. 吸附法处理含铀废水研究进展[J]. 现代盐化工,2018,45(5):95-96.
- [6] 牛耀岚,吴曼菲,胡湛波. 吸附法处理水体重金属污染的研究进展[J]. 华北水利水电大学学报(自然科学版),2019,40(2):46-51.
- [7] JAISWAL A, BANERJEE S, MANI R, et al. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2013, 1(3):281-289.
- [8] CHRISTOPHI C A, AXE L. Competition of Cd, Cu, and Pb

adsorption on goethite[J]. Journal of environmental engineering, 2000, 126(1):66-74.

- [9] GRANADOS-CORREA F, CORRAL-CAPULIN N G, OLGUIN M T, et al. Comparison of the Cd(II) adsorption processes between boehmite (γ -AlOOH) and goethite (α -FeOOH) [J]. Chemical engineering journal, 2011, 171(3):1027-1034.
- [10] FORBES E A, POSNER A M, QUIRK J P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite [J]. European journal of soil science, 1976, 27(2):154-166.
- [11] 袁林,肖萍,魏世强,等. 针铁矿对 Pb²⁺ 的吸附特征及影响因素研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(11):5-8.
- [12] ZHANG J Z, YAN Y. Synthesis of a self-organizing network of α -FeOOH nanofibers as an effective adsorbent for Cd²⁺ removal from water[J]. Materials research express, 2019, 6(4):045068.
- [13] VINH N D, THAO P T P, HANH N T. Feasibility of goethite nanoparticles for Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solution[J]. Vietnam journal of chemistry, 2019, 57(3):281-287.
- [14] 郭阳,李士凤,姚淑华,等. 高比表面积介孔 α -FeOOH 的制备及其 Sb(V) 吸附性能[J]. 化工环保, 2019, 39(5):562-567.
- [15] 顾维,赵玲,董元华,等. 针铁矿吸附诺氟沙星特征的研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(8):1314-1320.
- [16] 赵艳锋,俞嘉瑞,汪静柔,等. 针铁矿对模拟废水中磷的吸附实验研究[J]. 应用化工, 2017, 46(11):2116-2118;2122.
- [17] DING L, WU C, DENG H, et al. Adsorptive characteristics of phosphate from aqueous solutions by MIEEX resin[J]. Journal of colloid and interface science, 2012, 376(1):224-232.
- [18] STUMM W. Chemistry of solid-water interface[M]. New York:John Wiley & Sons, 1992.