DOI:10.19431/j. cnki. 1673-0062.2021.05.001

KMnO₄ 和 KOH 改性椰壳生物炭的制备及其 去除废水中铀的机理研究

谭国炽^{1,2},李苏哲²,陈逸凡²,吴素强²,林东颖²,刘晶晶^{1,2}, 张 琪^{1,2}, 胡 南^{1,2},丁德馨^{1,2}*

(1.南华大学 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 资源环境与安全工程学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:用 KMnO₄和 KOH 对椰壳生物炭进行改性,制备成改性椰壳生物炭。采用傅 立叶红外光谱对其进行了表征,探究了吸附剂投加量、温度、溶液 pH 和 U(VI)初始 质量浓度对 U(VI)吸附性能的影响,分析了其吸附铀的机制。结果表明:在 T=298 K、 c₀=10~80 mg/L,pH=5 的条件下,改性椰壳生物炭对 U(VI)的吸附能力达到 4.82 mg/g; 改性椰壳生物炭的—OH 可与 U(VI)发生络合反应;改性椰壳生物炭对 U(VI)的吸 附符合准二级动力学模型、粒子内扩散模型以及 Langmuir 等温吸附模型。 关键词:椰壳生物炭;铀;吸附动力学;吸附等温线 中图分类号:X591 文献标志码:A 文章编号:1673-0062(2021)05-0001-06

Preparation of $KMnO_4$ and KOH Modified Coconut Biochar and its Adsorption Mechanism of U(VI) from Wastewater

TAN Guochi^{1,2}, LI Shuzhe², CHEN Yifan², WU Suqiang², LIN Dongying², LIU Jingjing^{1,2}, ZHANG Qi^{1,2}, HU Nan^{1,2}, DING Dexin^{1,2*}

(1. Key Discipline Laboratory for National Defense for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2. School of Resource Environmental and Safety Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: The modified coconut shell biochar (BC)-KKMCSB $(KMnO_4, KOH modified coconut shell biochar)$ was modified with $KMnO_4$ and KOH. It was characterized with

- 基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1967210;11775106);湖南省科技人才托举项目(2020TJ-Q03);湖南省教育 厅重点资助项目(19A436);改性生物炭的制备与含铀废水原地处理装置研究项目(S202010555042)
- **作者简介:**谭国炽(1995—),男,硕士研究生,主要从事铀矿冶安全与退役治理技术方面的研究。E-mail:807882139 @qq.com。*通信作者:丁德馨(1958—),男,教授,博士,主要从事辐射防护与环境保护方面的研究。Email:dingdxzzz@163.com

收稿日期:2021-06-06

FTIR (fourier transform infrared spectroscopy) and the effects of adsorbent dosing, temperature, solution pH, initial concentration of U(VI) were investigated on the sorption process. When the temperature was 298 K, the initial concentration of U(VI) was $10 \sim 80 \text{ mg/L}$ and the pH was 5, the adsorption capacity of KKMCSB for U(VI) reached 4.82 mg/g. The —OH in KKMCSB could complex with U(VI). The adsorption of U(VI) on KKMCSB fitted quasi-secondary kineticmodel, intraparticle diffusion model and Langmuir adsorption isotherm.

key words: coconut shell biochar; uranium; adsorption kinetics; adsorption isotherm

0 引 言

铀矿采冶导致了含 U(VI) 废水的增加,对环 境造成一定程度的影响。因此,含铀废水的处理 是亟待研究解决的问题。传统的含铀废水处理技 术有化学沉淀、离子交换、膜分离等途径,成本高, 容易造成二次污染,不适用于低浓度含铀废水的 处理^[1-3]。近年来,随着现代废物利用技术的发 展,采用树皮、稻草和花生壳等农产品废弃物的生 物炭材料不仅来源广泛,而且在处理含铀废水的 过程中较少造成二次污染。

椰壳富含脂肪酸、纤维素等有机物,是一种具 有潜力的生物质资源,若将椰壳作为吸附剂去除 废水中的污染物,则既可以使大量的椰壳废物得 到资源化利用,又可以为工业废水的净化和治理 提供新的思路和方法^[45]。国外学者^[6-7]曾开展 过椰壳废弃物吸附废水中重金属离子的试验,但 还没有系统地研究过椰壳对放射性核素的吸附作 用,国内也未见用椰壳吸附铀酰的相关报道。因 此,本文以成本低廉的农业废弃物椰壳为原料,用 KMnO₄和KOH 对其进行改性,制得生物炭吸附 剂 KKMCSB(KMnO₄,KOH modified coconut shell biochar——KKMCSB),并研究其对含铀模拟废水 的吸附性能,以期为进一步开发和利用椰壳废弃 物提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 改性椰壳生物炭的制备

将椰壳置于热解炉中,在 673 K 下缓慢热解 2 h,得到椰壳生物炭。将 10 g 生物炭与 10 mL 质 量分数为 1% 的 KMnO₄ 混合,置于室温下 4 h,然 后在 60 ℃烘箱中干燥 4 h。干燥后,在样品中加 入 15 g KOH,加热 1 h,得到 KKMCSB。将 KKMCSB 用去离子水反复洗涤去除表面多余水分 后,在 60 ℃下将其烘干至恒重。研磨处理过的生 物炭至可通过 0.125 mm 标准筛,收集样品并对 样品进行特征分析和分批吸附实验。

1.2 单因素影响实验

采用单因素实验研究 KKMCSB 投加量(25~ 125 mg)、pH 值(2.0~10.0)对 U(VI)吸附的影响。所有实验初始 U(VI)质量浓度为 10 mg/L,均在 50 mL 锥形瓶中进行。将锥形瓶以 180 r/min 摇动 48 h,反应平衡后,将所有样品通过 0.45 μm 薄膜过滤,并用偶氮胂(III)分光光度法测定溶液中 U(VI)的质量浓度。使用公式(1)计算经过反应 时间后 KKMCSB 对 U(VI)的吸附量。

$$q_{t} = \frac{(C_{0} - C_{t})}{w}V$$
 (1)

其中 q_t 表示在时间t时,U(VI)在KKMCSB上的吸附量,mg/g; C_0 代表U(VI)的初始质量浓度,mg/L; C_t 代表t时刻U(VI)的质量浓度,mg/L;w代表生物炭的质量,mg;V代表处理液体的体积,L₀

1.3 吸附实验

根据实验方案,将质量浓度为1000 mg/L的 铀酰溶液分别稀释到质量浓度为10、20、40、60、 80 mg/L,然后分别将它们置于50 mL 锥形瓶中, 再往锥形瓶中加入100 mg KKMCSB,调节 pH 至 5.0。用密封膜密封后,在温度为283 K、298 K、 308 K,速度为180 r/min 的水浴恒温振荡器中按 照预设时间振荡。试验周期结束后,使用准一阶 方程,准二阶方程和粒子扩散模型对 KKMCSB 去 除 U(VI)的动力学进行拟合。使用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合以分析其等温吸附过程。

2 结果与讨论

2.1 比表面积和傅立叶红外光谱

如表 1 所示,与未经改性的生物炭相比, KKMCSB 具有较小的平均孔径(4.94 nm),较高 的孔体积(0.03 cm³/g)和较高的 BET 比表面积 (72.64 m²/g)。而未改性的生物炭平均孔径为 5.15 nm, 孔体积为 0.028 cm³/g, BET 比表面积为 55.69 m²/g。结果表明改性处理优化了生物炭的 孔结构,为物理吸附提供更多的吸附位点并将吸 附物保留在孔隙内^[8-9]。

and after modification							
Table1	Parameters of surface structure before						
表1	生物炭材料改性前后表面结构的参数						

生物炭材料	BET 比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔体积∕ (cm ³ ・g ⁻¹)	孔径尺寸/ nm
KKMCSB	72.64	0.03	4.94
BC	55.69	0.02	5.15

KKMCSB 吸附 U(VI) 之前和之后的 FTIR 光 谱如图 1 所示, 吸附 U(VI) 后, 3 445 cm⁻¹ 和 1430 cm⁻¹ 处的峰值减弱,这表明吸附可通过表 面羟基之间的相互作用发生[10-12]。另外,据报 道^[13],生物炭的 π-π 电子可作为电子供体实现生 物炭对金属离子的吸附。

2.2 KKMCSB 投加量的影响

KKMCSB 对铀的吸附效果如图 2 所示。

当 KKMCSB 的投加量从 25 mg 增加到 125 mg 时,铀的去除率从 31.48% 升至 99.6%,吸 附容量从 6.31 mg/g 降至 4.81 mg/g,综合考虑去 除率和吸附容量,确定 KKMCSB 最佳投加量为 $100~mg_{\,\circ}$

2.3 pH 值的影响

100

80

60

pH 值对 KKMCSB 的影响如图 3 所示。



图 1 KKMCSB 吸附 U(VI) 前后的红外图谱

Fig. 1 Infrared spectrum before and after adsorption of U(VI) on KKMCSB







吸附率/% 40 20 0 2 4 7 8 9 10 3 5 11 6 pН (a)KKMCSB对铀的吸附效果图 (b)不同pH值溶液中的KKMCSB电位势



如图 3(a) 所示, 当 pH<5.0 时, 随 pH 值的增 大 KKMCSB 对 U(VI)的吸附率逐渐升高;并在

pH=5.0时,KKMCSB对U(VI)的吸附率达到最 大值;而当5.0<pH≤10.0时,随着 pH 值的升高,

KKMCSB 对 U(VI)的吸附率逐渐降低。该现象 可能是由于不同 pH 条件下,溶液中 U(VI)的形 态存在差异,且 pH 会影响 KKMCSB 的表面特性, 最终影响了 KKMCSB 对 U(VI)的吸附效果。

如图 3(b) 所示,当 pH 值在(2.0~10.0) 范 围内时,KKMCSB 的 Zeta 电势均为负值,且随着 pH 增加,电负性逐渐增大。当 2.0 \leq pH \leq 10.0 时,溶液中 U(VI) 的主要以(UO₂)₃(OH)⁺₅、 (UO₂)₄(OH)⁺₇、UO²⁺₂、(UO₂)₂(OH)²⁺₂ 和 UO₂OH⁺ 的形态存在,这些含铀基团均带正电^[14]。所以, pH 值会影响 U(VI) 在溶液中的存在形态,改变其 电势,进而影响静电吸引的效果,最终影响 KKMCSB 对 U(VI)的吸附过程。

2.4 吸附动力学

采用准一级动力学模型、准二级动力学模型 对 KKMCSB 的吸附动力学进行拟合,相应的方 程、模型表达式分别如式(2)、式(3)、式(4)所示。

准一级动力学模型:

 $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$ (2) 准二级动力学模型:

$$q_{t} = \frac{q_{e}^{2}k_{2}t}{1 + q_{e}k_{2}t}$$
(3)

粒子内扩散模型:

$$q_{t} = k_{ip} \cdot t^{1/2} + C$$
 (4)
式(2)、式(3)、式(4)中.k₁代表了准一级动

力学模型中的吸附速率常数; k_2 代表了准二级动力学模型中的吸附速率常数; k_i ,包括 k_{1p} 、 k_{2p} 、 k_{3p} ,分别代表了外部扩散、颗粒内扩散和吸附平衡阶段的扩散速率常数,mg·min^{1/2}/g。

对获得实验数据进行拟合,拟合结果如图 4 所示,相关参数如表 2 所示。结果表明,准二阶动 力学和相关性系数(*R*²)表明准二阶模型更适合 于 U(VI)在 KKMCSB 上的吸附过程,这表明该过 程以化学吸附为主^[15]。

为进一步研究确定 KKMCSB 对 U(VI)吸附 过程 的限速步骤,采用粒子内扩散模型对 KKMCSB 吸附 U(VI)的效果进行拟合。拟合结 果如图 4(b)所示。不同反应温度条件下的拟合 曲线均可分为三个阶段,包括外部扩散、颗粒内扩 散和吸附平衡阶段。

表2列出了 KKMCSB 在不同吸附阶段时 k_{1p} 、 k_{2p} 和 k_{3p} 的值, k_{1p} 、 k_{2p} 和 k_{3p} 的减少表明吸附速率 变慢。在反应的0~30 min 内 k_{1p} 的值最大,表明 该阶段中外部扩散对 KKMCSB 吸附 U(VI)的影 响占主导地位。在反应的第二阶段,拟合曲线的 反向延长线不经过原点,这表明在此第二阶段内, 颗粒内扩散不是 KKMCSB 吸附 U(VI)的唯一控 制手段。在三种反应温度条件下 k_{3p} 的值均小于 0.01 mg·min^{1/2}/g,这可能是由于随着 U(VI)的 扩散,扩散阻力逐渐增加,最终达到平衡。





2.5 吸附等温线参数及吸附热力学分析

分别采用 Langmuir 吸附等温方程式和 Freundlich 吸附等温方程式对 KKMCSB 对 U(VI) 的吸 附效果进行拟合,研究分析其吸附热力学,吸附等 温方程式分别如式(5)以及式(6)所示: Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m \cdot k \cdot C_e}{1 + k \cdot C_e} \tag{5}$$

Freundlich:

$$q_e = k_3 \cdot C^{1/n} \tag{6}$$

式中: q_e 代表平衡吸附量实验值,mg/g; q_m 代表分子层饱和的吸附容量,mg/g;k代表常数,L/mg; k_3 代表常数,(mg/g) · (L/mg)^{1/n}。

Table 2 Adsorption isolacting on REGEOD, incliniouynamic and kinetic parameters								
描刊和名粉	参数	单位 -	反应条件					
侠型 和			288 K	298 K	308 K			
	$q_{ m e}$	mg/g	4.66	4.82	4.94			
	k_1	-	0.033	0.045	0.074			
准一级动力学模型	$q_{ m e}$	mg/g	4.5	4.71	4.81			
	R^2	-	0.985	0.978	0.917			
	k_2	-	0.01	0.015	0.025			
准二级动力学模型	$q_{ m e}$	mg/g	4.79	4.96	5.03			
	R^2	-	0.987	0.991	0.99			
	k_{1p}	$mg \cdot min^{1/2}/g$	0.531 2	0.758 9	0.721 9			
Weber-Morris 内扩散模型	k_{2p}	$mg \cdot min^{1/2}/g$	0.053 3	0.066 3	0.052 2			
	k_{3p}	$mg \cdot min^{1/2}/g$	0.000 45	0.000 75	0.000 81			
	k	mg/L	0.132	0.184	0.246			
Langmuir 吸附等温模型	$q_{ m e}$	mg∕ g	4.74	4.89	5.06			
	R_2	-	0.998 1	0.998 4	0.977 2			
	k_3	$(mg/g) \cdot (L/mg)^{1/n}$	4.31	4.46	4.80			
Freundlich 吸附等温模型	n	-	2.256	2.654	2.835			
	R^2	-	0.725	0.962	0.922			
	ΔG	kJ/mol	-0.223	-1.06	-1.692			
<u> </u>	ΔH	kJ/mol		24.1				
ポリチ参数	ΔS	$kJ\!/(\mathrm{mol}\boldsymbol{\cdot}K)$		0.086				
	R^2	-		0.994				

表 2 KKMCSB 的吸附等温线,热力学和动力学参数 Table 2 Adsorption isotherms on KKMCSB, thermodynamic and kinetic parameters

注:表中 Weber-Morris 内扩模型的 k_{1p} 、 k_{2p} 以及 k_{3p} 分别代表粒子内扩散模型的外部扩散、颗粒内扩散和吸附平衡阶段的扩散速率常数,mg·min^{1/2}/g。-表示无单位。

采用 Langmuir 吸附等温方程式和 Freundlich 吸附等温方程式,对投放量为 2 g/L 的 KKMCSB 在反应条件为 pH = 5.0 的条件下反应 48 h 的吸 附效果进行拟合,拟合结果如图 5 所示,相关参数 见表 2。在不同温度条件下,Langmuir 吸附等温 模型对 UO_2^{2+} 的吸附拟合的 R^2 值均大于 0.97,该 结果表明 KKMCSB 对 U(VI) 的吸附类型属于单 分子层吸附^[16]。且在 308 K 条件下的 n 值最大,即在此条件下 KKMCSB 对 U(VI) 的吸附强度 最大。

为进一步了解 KKMCSB 对 U(VI)的吸附过 程以及各阶段吸附进行的程度,对 KKMCSB 的吸 附效果进行热力学分析。与热力学分析相关的参数主要包括标准焓变 ΔH 、标准熵变 ΔS 以及标准 吉布斯自由能变 ΔG ,相关公式如式(7)和式(8) 所示:

$$\Delta G = -RT \ln K^0 \tag{7}$$

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{8}$$

式(7)和式(8)中,R代表了理想气体常量,其值为8.314 J/(mol·K);T代表了热力学温度,K; ΔH 代表了标准焓变,kJ/mol, ΔS 代表了标准熵变,kJ/(mol·K),两者都是定值,不随温度的变化而变化; K^0 代表了平衡常数。 热力学各个参量的计算结果如表 2 所示:焓 变 $\Delta H(24 \text{ kJ/mol})$ 大于 20 kJ/mol,表示该反应为 吸热化学反应^[17];吉布斯自由能变化 ΔG 小于 0, 表示表面吸附行为是一种自发性的,而且随着温度的升高, ΔG 逐渐下降,有利于 KKMCSB 对 U(VI)的吸附。





3 结 论

采用 KMnO₄ 和 KOH 对椰壳生物炭进行改性 获得了 KKMCSB,相对于普通的生物碳材料,颗粒 状的改性生物炭的孔结构提供了更多的 U(VI) 吸附位点,提高了材料对模拟含铀废水去除效率 与吸附容量;离子交换作用是 KKMCSB 吸附 U(VI)的机理之一;配位络合也是 KKMCSB 吸附 U(VI)的机理之一,参与的主要基团为—OH。

参考文献:

- [1] 罗明标,刘淑娟,余亨华. 氢氧化镁处理含铀放射性废水的研究[J]. 水处理技术,2002,28(5):274.
- [2] GHOSH D, MAITI S K. Biochar assisted phytoremediation and biomass disposal in heavy metal contaminated mine soils: A review [J]. International journal of phytoremediation, 2021, 23(6):559-576.
- [3] 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.
- [4] 王国栋,邓先伦,朱光真,等. KOH 活化高比表面积椰 壳活性炭的制备及其性质研究[J]. 林产化学与工 业,2013,33(2):108-112.

- [5] BAI Z Q, YUAN L Y, ZHU L, et al. Introduction of amino groups into acid-resistant MOFs for enhanced U (VI) sorption [J]. Journal of materials chemistry A, 2015, 3 (2):525-534.
- [6] KETTUM W, SAMART C, CHANLEK N, et al. Enhanced adsorptive composite foams for copper (II) removal utilising bio-renewable polyisoprene-functionalised carbon derived from coconut shell waste[J]. Scientific reports, 2021, 11(1):1459.
- [7] BAKAR A A A, RAZAK N F A, AKBAR N A, et al. Removal of Cr(Ⅲ) from industrial wastewater using coconut shell carbon and limestone as adsorbent[J]. IOP conference series: Earth and environmental science, 2021, 646 (1):012063.
- [8] 吴倩,刘元元,程原,等.活性炭孔结构对甲苯及丙酮 吸附性能的影响[J].煤炭加工与综合利用,2021, 2021(5):88-92;98.
- [9] 苏可心,颜会全,郑瑶,等. Fe₃O₄/HA 复合吸附剂对 Ni(Ⅱ)的吸附性能研究[J]. 化学研究与应用,2021, 33(4):689-698.
- [10] 罗德纹,陈思莉,谢磊,等. 镉在红壤上的吸附行为和 机理[J]. 水处理技术,2021,47(7):54-59;64.
- [11] 王传岭,于敏,苏桂漫. 羟基磷灰石改性柚子皮吸附剂的制备及其对 Cu²⁺吸附性能的研究[J/OL]. 化工新型材料:1-9(2021-05-14)[2021-06-06]. http://kns. cnki. net/kcms/detail/11. 2357. TQ. 20210514.
 1316.069. html.
- [12] AN Q, JIANG Y Q, NAN H Y, et al. Unraveling sorption of nickel from aqueous solution by KMnO₄ and KOHmodified peanut shell biochar: Implicit mechanism[J]. Chemosphere, 2019, 214:846-854.
- [13] 杨雪,张士秋,侯其东,等.生物炭的制备及其镁改性 对污染物的吸附行为研究[J].环境科学学报, 2018,38(10):4032-4043.
- [14] LI J, WANG X, ZHAO G, CHEN C, et al. Metal-organic framework-based materials: Superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions[J]. Chemical society reviews, 2018, 47(7):2322-2356.
- [15] 于婷,何辉,叶国安,等. 锆基 MOFs 材料 Zr-CAU-24 对 Th(Ⅳ)和 Ce(Ⅳ)的吸附性能研究[J]. 原子能科 学技术,2020,54(10):1745-1752.
- [16] 杨闯,朱丹丹,陈乐,等. 原位法合成磁性沸石咪唑酯 骨架材料及其对 UO₂⁺ 的吸附[J]. 离子交换与吸 附,2020,36(4):306-315.
- [17] 薛向东,杨宸豪,于荐麟,等. 圩区河道底泥腐殖酸对 重金属和抗生素的共吸附[J]. 环境科学,2021,42 (6):2856-2867.