

亚铁氰化锌对 $\text{Co}(\text{II})$ 的吸附

龙 清, 戴耀东*, 李 俊, 卿云花

南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 江苏 南京 211100

摘要: 利用共沉淀法制备了亚铁氰化锌配合物(KZnFC), 采用静态法研究了温度、pH 值、吸附时间、 Co^{2+} 初始浓度等因素对 $\text{Co}(\text{II})$ 在 KZnFC 上吸附性能的影响, 同时研究了 KZnFC 重复利用的可能性, 从热力学和动力学方面对吸附过程进行了分析, 并通过 KZnFC 吸附 $\text{Co}(\text{II})$ 前后的透射电镜(TEM)、全谱等离子体直接光谱仪(ICP)和 X 射线衍射分析(XRD)对吸附机理进行了初步探讨。实验结果表明: pH 值和 Co^{2+} 初始浓度对吸附过程有显著影响; 在 25 °C、pH=5.5、吸附平衡时间为 300 min 时 KZnFC 的平衡吸附量 $Q_e = 38.53 \text{ mg/g}$; KZnFC 经过 HCl 和 KCl 溶液解吸后具有较好的重复利用性能。KZnFC 对 $\text{Co}(\text{II})$ 的吸附过程符合 Langmuir 吸附模型和假二级反应动力学模型。KZnFC 吸附 $\text{Co}(\text{II})$ 前后的 ICP 和 XRD 分析表明, 该吸附过程是以样品中 K^+ 与溶液中的 Co^{2+} 发生离子交换为主, 吸附后样品晶格常数发生改变, 影响了晶体的择优取向。

关键词: 亚铁氰化锌; $\text{Co}(\text{II})$; 吸附

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2015)03-0177-07

doi: 10.7538/hhx.2015.37.03.0177

$\text{Co}(\text{II})$ Sorption on Zinc Hexacyanoferrate

LONG Qing, DAI Yao-dong*, LI Jun, QING Yun-hua

College of Materials Science and Technology,
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211100, China

Abstract: By batch sorption experiments, the effects of temperature, pH, contact time, initial Co^{2+} concentration on the sorption of $\text{Co}(\text{II})$ on zinc ferrocyanide(KZnFC) prepared by co-precipitated method were investigated. The possibility of KZnFC reused was studied, too. The sorption process was analyzed by the thermodynamic and kinetic, and the sorption mechanism was characterized by TEM, ICP and XRD of KZnFC before and after $\text{Co}(\text{II})$ sorption. The experimental results indicate that the sorption of $\text{Co}(\text{II})$ on KZnFC is strongly dependent on pH and initial Co^{2+} concentration, the equilibrium sorption capacity Q_e can be up to 38.53 mg/g at temperature 25 °C, pH=5.5 and $t=300 \text{ min}$. KZnFC has better reuse ability after desorption with HCl solution and KCl solution. The sorption process is more consistent with the Langmuir sorption model and second order reaction kinetics

收稿日期: 2014-07-11; **修订日期:** 2014-08-20

基金项目: 教育部博士点基金资助项目(2012321811008); 江苏省自然科学基金资助项目(BK2012799)

作者简介: 龙 清(1989—), 女, 湖南衡阳人, 硕士研究生, 从事放射性废水处理研究

* **通信联系人:** 戴耀东(1964—), 男, 河南信阳人, 教授, 博士生导师, 从事放射性废水处理和辐射屏蔽材料研究, E-mail: yd_dai@

model. The ICP and XRD analysis of KZnFC before and after adsorbing Co(II) indicate that the Co(II) sorption is mainly due to the ion exchange between K^+ in KZnFC and Co^{2+} in the solution. The lattice constants of the sample have changed after the sample absorbed Co(II) and have effected the preferred orientation of crystals.

Key words: zinc ferrocyanide; Co(II); sorption

随着核工业的发展和核能的广泛应用,废水中的重金属离子与放射性核素离子对环境及人体造成的危害已经成为世界性的难题,也是一项亟待解决的重要任务^[1-2]。许多重金属如铬、铅、铜、钴等,都会对人体健康造成伤害。 ^{60}Co 属于 γ 放射体的高毒性核素,具有很强的放射性,会严重损害人体健康^[3-4]。因此,研究放射性核素 ^{60}Co 的处理方法具有重要意义。目前常用的放射性核素处理方法有化学沉淀法、吸附法、离子交换法、蒸发法、萃取法等。在这几种方法中,吸附法和离子交换法因其低成本、高稳定性、高去除率及高回收率被认为是较为经济又实用的方法,因而被广泛应用于去除环境中的放射性核素^[5-6]。

前人在对吸附和离子交换等处理方法进行研究时发现,一些无机材料具有良好的热稳定性和抗辐射能力,并且同时具有吸附与离子交换能力,因此在核工业废水处理中,这类无机材料得到了广泛应用^[7]。在这类无机材料中,普鲁士蓝类似物因其独特的物理化学性质如离子交换性、磁性、电化性、光学性能等引起了研究学者的关注^[8]。有研究表明,纳米尺寸的普鲁士蓝类似物具有多孔框架结构以及高比表面积,可以作为吸附剂用来去除废水中的重金属离子^[9-10]。亚铁氰化锌作为一种常见的普鲁士蓝类似物,其晶体结构为通过 CN 键连接的 FeC_6 八面体和 ZnN_4 四面体组成的带有大腔室的三维框架,晶体内存在着带正电的 K^+ 以维持电荷平衡^[11]。这种类似于沸石独特的内部晶体结构赋予了亚铁氰化锌特殊的物理化学性能,决定了它具有离子交换、吸附等性质。

几十年来,国内外学者对亚铁氰化锌对放射性核素 Cs 的吸附行为与吸附机理等方面进行了广泛而深入的调查研究^[12-14],然而对亚铁氰化锌对 Sr^{2+} 、 Co^{2+} 等二价离子的研究却鲜见报道。因此,本工作拟选择亚铁氰化锌作为吸附剂,采用静态吸附法研究其对 Co(II) 的吸附和解吸情况,借此研究其重复利用的可能性,并进行吸附热力学、动力学研究及吸附前后透射电镜图和 X 射线衍

射分析对比,初步探索吸附机理。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

亚铁氰化钾($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$)、硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)、浓硝酸($w = 68\%$)、氢氧化钠等试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;六水硝酸钴($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$),上海振欣化学试剂有限公司;去离子水,自制。

TD 型电子天平,精度为 0.001 g,余姚金诺天平仪器有限公司;KH2200 型超声清洗器,昆山禾创超声仪器有限公司;DF-101S 型集热式恒温磁力搅拌器,上海亨代劳仪器有限公司;TDZ5-WS 型多管架自动平衡离心机,上海江星仪器有限公司;KB-3-D 盘旋混合仪,南京互川电子有限公司;UV-2550 型紫外可见分光光度计,日本岛津公司;JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;IRIS 型全谱等离子体直接光谱仪(ICP),德国斯派克分析仪器公司;XTRA 型 X 射线衍射仪(XRD),瑞士 ARL 公司;DHG-9240A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验有限公司;pH 计,乐清市大仓电子有限公司。

1.2 KZnFC 样品的制备

不同的制备条件可以制得不同的 KZnFC 样品,如 $Zn_2[Fe(CN)_6]_2$ 、 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ 、 $K_2ZnFe(CN)_6$ 等。本工作制备的方法如下:首先配制好体积比为 4 : 1、浓度均为 0.3 mol/L 的 $K_4Fe(CN)_6$ 溶液和 $ZnSO_4$ 溶液;接着在恒温搅拌下将定量的 $K_4Fe(CN)_6$ 溶液逐滴加入到 $ZnSO_4$ 溶液中,反应温度为 80 $^{\circ}C$,滴完后继续搅拌 2 h。最后将所得白色浊液在室温下静置 24 h,用去离子水洗涤过滤 3 次并在 60 $^{\circ}C$ 烘箱中烘干,将烘干后的样品研磨成粉末即可得 KZnFC^[15]。

1.3 KZnFC 样品的透射电镜及 X 射线衍射分析表征

将样品超声分散在无水乙醇中,分散后滴在喷有碳膜的铜网上,再将滴有样品的铜网放入到

透射电镜仪器中进行透射电镜表征。样品晶体结构测定在 X 射线衍射分析仪上进行,扫描角度从 10°到 60°,测角精度为 0.2°/s。

1.4 吸附实验

在 15 mL 的聚乙烯离心管中加入制备的 KZnFC 样品、Co²⁺ 标准溶液 10 mL,用稀硝酸与稀氢氧化钠将溶液的初始 pH 值调节成一定值后,将离心管放在盘旋混合仪上摇晃,设定一定温度和时间,混合吸附后离心,取定量上清液,用二甲酚橙分光光度法测定上清液中 Co²⁺ 浓度^[16],进而计算出上清液中 Co²⁺ 浓度。

按以下公式可计算出 Co(Ⅱ)的吸附量(Q, mg/g):

$$Q = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m}$$

式中: ρ_0 和 ρ_e 分别为 Co²⁺ 溶液的初始质量浓度与吸附后的平衡质量浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂的质量,g。

1.5 解吸实验

KZnFC 对 Co(Ⅱ)达到吸附平衡后,离心分离,取上层清液,测吸附后溶液中 Co²⁺ 浓度,重复 3 次。然后分别将吸附后的样品置于相同体积的去离子水、1 mol/L 的 HCl 溶液及 1 mol/L 的 KCl 溶液中超声震荡,达到解吸平衡后,离心分离,取上层清液,测解吸后溶液中 Co²⁺ 浓度。解吸百分比为:

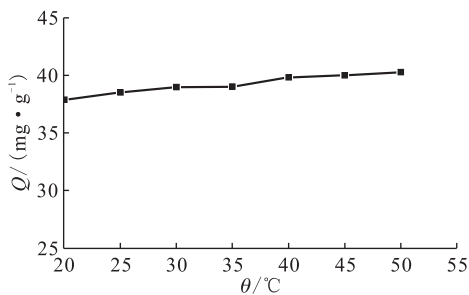
$$B = \frac{\rho_2}{\rho_0 - \rho_1} \times 100\%$$

其中: B 为解吸率; ρ_0 和 ρ_1 分别为吸附前后溶液中的 Co²⁺ 质量浓度,mg/L; ρ_2 为解吸后溶液中的 Co²⁺ 质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 不同吸附温度对 KZnFC 吸附 Co(Ⅱ)的影响

在 Co²⁺ 初始质量浓度 250 mg/L、KZnFC 投入量 50 mg、pH=5.5、反应时间 300 min 的条件下,研究温度(θ)对 Co(Ⅱ)吸附的影响,结果示于图 1。由图 1 可知,KZnFC 对 Co(Ⅱ)的吸附量随着温度的升高而呈现逐渐增加的趋势,表明此吸附过程是吸热反应,温度升高有利于反应的进行,但吸附量增长的数值并不明显。然而在实际的放射性废水处理中,高温会使处理成本提高,所以讨论室温下的吸附效果更有意义,因而本试验均选取 25 °C 作为反应温度。



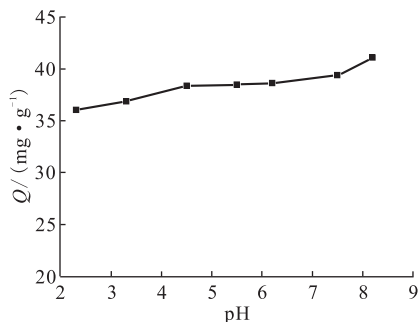
pH=5.5, $t=300$ min, $m/V=5$ g/L, $\rho_0=250$ mg/L

图 1 温度对 KZnFC 吸附 Co(Ⅱ)的影响

Fig. 1 Effect of temperature on the sorption of Co(Ⅱ) on KZnFC

2.2 不同 pH 值对 KZnFC 吸附 Co(Ⅱ)的影响

在 Co²⁺ 初始质量浓度 250 mg/L、KZnFC 投入量 50 mg、反应时间 300 min 的条件下,进行 pH 值对 Co(Ⅱ)吸附影响的试验,结果示于图 2。由图 2 可知:KZnFC 对溶液体系中 Co(Ⅱ)的吸附受 pH 值的影响较大,Co(Ⅱ)吸附量随着 pH 值的升高而增大。pH 值影响着吸附剂的表面电荷、金属电离度以及溶液中离子的存在形态,从而能影响吸附机制和吸附量。在不同的 pH 值下,Co(Ⅱ)的存在形态有 Co²⁺、Co(OH)⁺、Co(OH)₂ 和 Co(OH)₃⁻。在 pH<3.3 时,溶液中的 H⁺ 或 H₃O⁺ 会与 Co²⁺ 竞争 KZnFC 上的吸附交换位点,导致吸附量较低且增长不明显;当 3.3≤pH<6.2 时,溶液中 H⁺ 数量减少,对 Co²⁺ 的竞争大大减弱,从而吸附量逐渐上升;当 pH>6.2 时,Co(Ⅱ)逐渐以 Co(OH)⁺、Co(OH)₂ 沉淀形式存在。此时沉淀是吸附量继续上升的主要原因。实际环境中放射性废水多为中性或弱酸性环境,在此条件下,KZnFC 对 Co²⁺ 具有较好的吸附效果,且本实验所用 Co(Ⅱ)溶液



θ=25 °C, $t=300$ min, $m/V=5$ g/L, $\rho_0=250$ mg/L

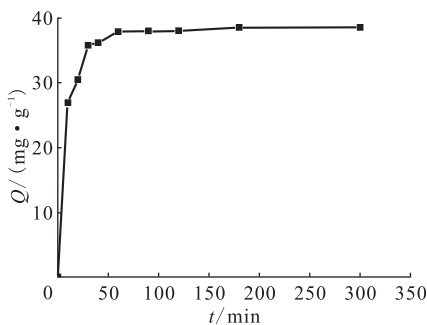
图 2 pH 值对 KZnFC 吸附 Co(Ⅱ)的影响

Fig. 2 Effect of pH on the sorption of Co(Ⅱ) on KZnFC

的 pH 值为 5 左右,综合考虑,确定溶液 pH=5.5 较适宜。

2.3 不同吸附时间对 KZnFC 吸附 Co(II)的影响

在 Co^{2+} 初始质量浓度 250 mg/L、KZnFC 投入量 50 mg、反应温度 25 °C、pH=5.5 的条件下,进行反应时间 t 对 Co(II) 吸附影响的试验,结果示于图 3。由图 3 可知:KZnFC 对 Co(II) 的吸附量随混合吸附时间的增加而增加,反应刚开始的 0~30 min, KZnFC 对 Co(II) 的吸附速率较快,吸附量增加的趋势非常显著;在 30~60 min 这个阶段吸附量增长变缓;当吸附反应时间达到 120 min 时,吸附量基本不变;继续增大吸附时间,吸附量趋于稳定,此时吸附量可达 38.53 mg/g。这可能是因为在反应刚开始时, KZnFC 上提供的吸附位点和可交换的 K^+ 较多, Co^{2+} 逐渐被吸附到 KZnFC 上;而反应发生一段时间后, KZnFC 上的吸附位点减少,并且吸附位点上附着的 Co^{2+} 与溶液中的 Co^{2+} 之间存在着同电荷斥力,导致吸附量增长变缓;继续吸附使得 KZnFC 上的吸附位点趋于饱和,吸附量也趋于平衡。从实验结果来看, KZnFC 对 Co(II) 的吸附平衡时间约为 120 min,而为保证吸附效果,选取 300 min 作为后续试验的吸附反应时间。



pH=5.5, $\theta=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m/V=5\text{ g/L}$, $\rho_0=250\text{ mg/L}$

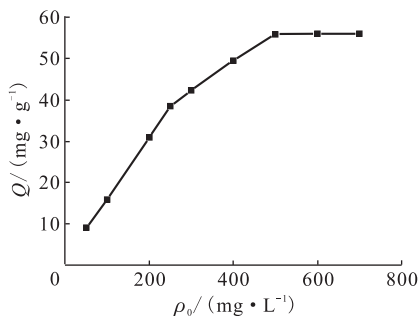
图 3 时间对 KZnFC 吸附 Co(II) 的影响

Fig. 3 Effect of contact time on the sorption of Co(II) on KZnFC

2.4 不同 Co^{2+} 初始质量浓度对 KZnFC 吸附 Co(II) 的影响

在 KZnFC 投入量 50 mg、反应温度 25 °C、pH=5.5、反应时间 300 min 的试验条件下,进行 Co^{2+} 初始质量浓度 (ρ_0) 对 Co(II) 吸附影响的试验,结果示于图 4。由图 4 可知, KZnFC 对 Co(II) 的吸附量随着 ρ_0 的升高而增大,增大的速率由快

变慢,当 $\rho_0=500\text{ mg/L}$ 时,其吸附量趋于平衡,此时饱和和吸附量约为 56.1 mg/g。在 KZnFC 投入量一定、 Co^{2+} 初始质量浓度逐渐增加的情形下,溶液中 Co^{2+} 浓度相对 KZnFC 用量是逐渐过量的, KZnFC 上表面吸附位点迅速达到饱和,从而吸附量逐渐增大,当 KZnFC 与溶液中 Co^{2+} 的相互作用趋于平缓时,其吸附量也趋于稳定。



pH=5.5, $\theta=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=300\text{ min}$, $m/V=5\text{ g/L}$

图 4 Co^{2+} 初始质量浓度对 KZnFC 吸附 Co(II) 的影响

Fig. 4 Effect of initial Co^{2+} mass concentration on the sorption of Co(II) on KZnFC

2.5 吸附等温线

在吸附试验中,吸附等温线对于判定吸附行为中的吸附机理非常重要。Langmuir 吸附等温线表明吸附过程发生在均匀的表面,且粒子与吸附剂表面不存在相互作用;Freundlich 吸附等温线广泛用于描述表面不均一,且粒子在表面位点吸附后存在相互作用的吸附行为^[17]。两个吸附等温线方程如下:

Langmuir 等温吸附方程式:

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{\rho_e}{Q_m}$$

Freundlich 等温吸附方程式:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e$$

其中: Q_e 为不同 Co^{2+} 初始质量浓度下的平衡吸附量, mg/g; Q_m 为吸附平衡时理论模拟吸附量, mg/g; ρ_e 为吸附平衡时溶液中剩余 Co^{2+} 质量浓度, mg/L; K_L 、 K_F 、 $1/n$ 为与 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型有关的常数。

将所测得的不同 Co^{2+} 初始质量浓度下的吸附试验数据按 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程进行拟合,结果示于图 5。由图 5 可知, KZnFC 对 Co(II) 的吸附既符合 Langmuir 吸附模型,也

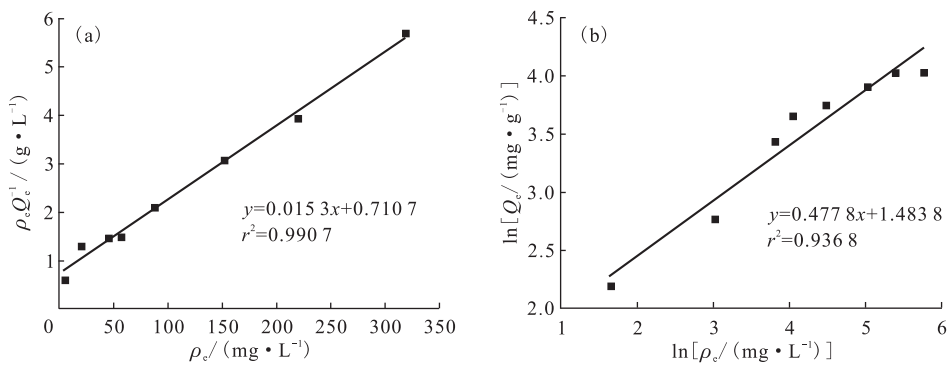


图 5 Langmuir(a)和 Freundlich(b)吸附等温线
Fig. 5 Langmuir(a) and Freundlich(b) isothermal sorption curves

符合 Freundlich 吸附模型,但从相关系数 r^2 比较来看,Langmuir 吸附模型更适合用来描述 KZnFC 对溶液中 Co(Ⅱ)的吸附过程。

2.6 吸附动力学

在研究固相和液相两相间吸附过程的吸附动力学时,比较常用的有两种模型^[18]:假一级反应动力学模型和假二级反应动力学模型。两个模型的表达式如下:

假一级反应动力学模型:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$$

假二级反应动力学模型:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

其中: t 为吸附反应的时间; Q_e 和 Q_t 分别为吸附反应达到平衡时在时间 t 时的吸附量, mg/g ;

K_1 和 K_2 分别为假一级反应动力学模型速率常数和假二级反应动力学模型速率常数。

对 2.3 节的实验数据进行拟合,得出反应动力学模型方程拟合曲线,结果示于图 6。拟合的假一级反应动力学模型参数为 $Q_{e,\text{cal}} = 16.92 \text{ mg/g}$, $K_1 = 0.044 \text{ 1}$,而实验所得的平衡吸附量 $Q_{e,\text{exp}} = 38.53 \text{ mg/g}$,两者相差较大,且图 6 中的相关系数 r^2 较低,可表明 KZnFC 吸附 Co(Ⅱ)这一反应不符合假一级反应动力学模型。拟合的假二级反应动力学模型参数为 $Q'_{e,\text{cal}} = 39.48 \text{ mg/g}$, $K_2 = 0.006 \text{ 3}$,所得的 $Q'_{e,\text{cal}}$ 与实验值 $Q_{e,\text{exp}}$ 基本一致,可见 KZnFC 吸附 Co(Ⅱ)的动力学特征很好的遵循假二级反应动力学模型。吸附等温线和动力学研究表明,该反应是物理、化学吸附的共同作用。

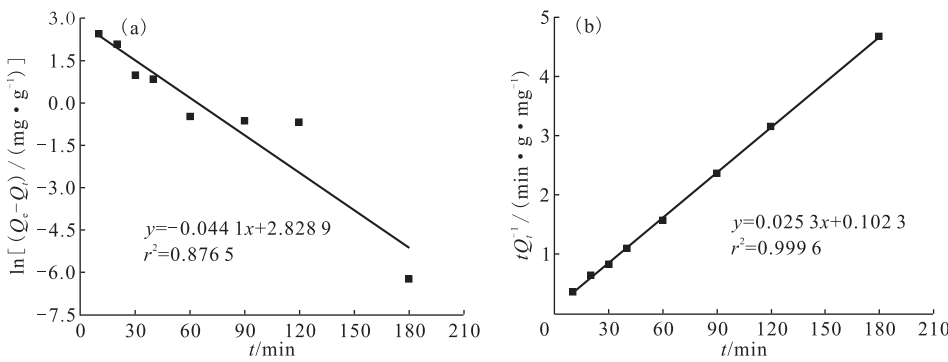


图 6 假一级(a)和假二级(b)反应动力学方程拟合曲线
Fig. 6 First order reaction kinetics(a) and second order reaction kinetics(b) fitting curves for Co(Ⅱ) sorption on KZnFC

2.7 KZnFC 的重复利用性能

通过多次的吸附-解吸实验可研究样品 KZnFC 的重复利用性能。KZnFC 吸附 Co(Ⅱ)后,离心

分离,吸附后的样品分别用去离子水、1 mol/L 的 HCl 溶液和 1 mol/L 的 KCl 溶液解吸,再次离心分离,将解吸后的样品继续用于吸附 Co(Ⅱ),所

得数据列入表 1。由表 1 可知, HCl 和 KCl 对 KZnFC 的解吸率(*B*)较好, 说明 HCl 和 KCl 可较好地解吸出通过离子交换而吸附的 Co^{2+} 。解吸后样品的第二次吸附量减少, 但仍具有吸附能力, 吸附能力的下降可能是因为解吸不完全使得 Co^{2+} 仍然占据在 KZnFC 的某些活性位点上。由表 1 中的吸附数据可推断 KZnFC 样品具有较好的重复利用性能。

2.8 KZnFC 吸附 Co(Ⅱ) 的机理

1) 透射电镜分析

用透射电镜观察制备的 KZnFC 样品吸附 Co(Ⅱ) 前后颗粒的形貌、粒径, 结果示于图 7。由图 7 可知: 制备的 KZnFC 样品形态为立方状, 几

何形态比较均一, 颗粒粒径分布为 200~300 nm; 样品吸附 Co(Ⅱ) 后, 其形态及尺寸未发生明显变化。

表 1 KZnFC 重复利用的吸附数据
Table 1 Reused sorption data of KZnFC

解吸剂 (Desorbents)	<i>B</i> /%	第一次吸附量	第二次吸附量
		(First sorption capacity)/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	(Second sorption capacity)/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
H ₂ O	13.92	38.53	10.85
HCl	51.53	38.55	26.23
KCl	49.82	38.52	25.39

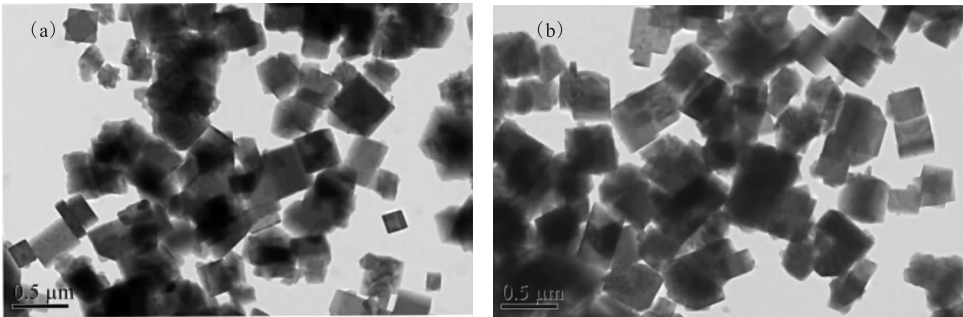


图 7 KZnFC 吸附 Co(Ⅱ) 前(a)、后(b)的透射电镜图片对比
Fig. 7 TEM images of KZnFC before(a) and after(b) Co(Ⅱ) sorption

2) ICP 分析

将 Zn 与 Fe 摩尔比约为 4 : 1 的原料按 1.2 节方法制备 KZnFC, 采用全谱等离子体直接光谱仪(ICP)测其化学组成, 结果显示, 所得 KZnFC 样品中 K、Zn、Fe 的摩尔比约为 1.211 : 1.586 : 1, 即样品的化学组成形式为 $\text{K}_{1.211}\text{Zn}_{1.586}\text{Fe}(\text{CN})_6$; 同时分析吸附 Co(Ⅱ) 后的 KZnFC, 得到 Co、K、Zn、Fe 的摩尔比约为 0.044 : 0.878 : 1.598 : 1, 表明吸附后 KZnFC 中 K 含量明显减少, Zn 含量无明显变化, 可见在该吸附过程中主要是 K^+ 与 Co^{2+} 发生了离子交换。

3) X 射线衍射分析

将所制备的 KZnFC 样品与对应的标准谱图(PDF 卡片号: 33-1061)对比, 再结合 ICP 分析中 K、Zn、Fe 的摩尔比, 可说明制备的样品为文献[15]报道的目标产物。KZnFC 吸附 Co(Ⅱ) 前后的 X 射线衍射分析谱图对比示于图 8。由图 8 可知, KZnFC 吸附 Co(Ⅱ) 前, 样品的谱线分别在 2θ 角为 16.36°、19.70°、21.78°、24.54°、28.72°、35.57° 和

37.89° 处出现 7 个主要的衍射特征峰, 这些衍射峰的位置和强度对应晶格结构的 (113)、(024)、(116)、(300)、(119)、(137) 和 (1211) 晶面。这些数据表明, KZnFC 属六方晶系结构, 空间群为 R-3C, 晶格常数 $a = 12.53 \text{ nm}$ 。吸附 Co(Ⅱ) 后,

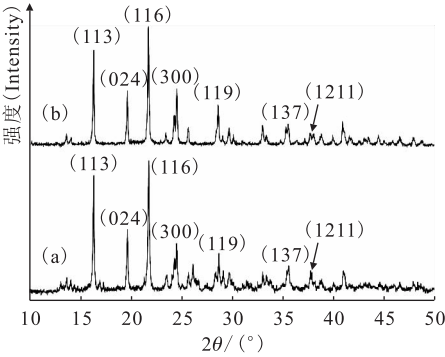


图 8 吸附 Co(Ⅱ) 前(a)、后(b)的 X 射线衍射分析谱图对比
Fig. 8 XRD spectra of KZnFC before(a) and after(b) Co(Ⅱ) sorption

样品晶格常数发生了变化,晶面指数为(1211)的晶面的衍射峰(图中箭头所指)强度变弱,这可能是由于溶液中的 Co^{2+} 取代KZnFC中 K^+ 的位置,导致晶格常数发生改变,并影响晶体的择优取向,而使晶面指数为(1211)的晶面的衍射峰强度变弱。

3 结 论

(1) KZnFC对溶液中Co(Ⅱ)的吸附量随着温度、pH值、 Co^{2+} 初始质量浓度的升高而增大,但随温度升高而变化的幅度较小。反应进行到120 min之后,KZnFC对Co(Ⅱ)的吸附量基本保持稳定。吸附Co(Ⅱ)的最优实验条件如下: $\theta=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=5.5$ 、 $t=300\text{ min}$,对Co(Ⅱ)的平衡吸附量为 38.53 mg/g 。吸附-解吸实验结果表明,KZnFC具有较好的重复利用性能。

(2) Langmuir吸附模型比Freundlich吸附模型更适合用来描述KZnFC对溶液中Co(Ⅱ)的吸附过程。假二级反应动力学模型更加适用于KZnFC对Co(Ⅱ)的吸附。两者表明,该吸附反应是物理吸附和化学吸附的共同作用。

(3) TEM、ICP及XRD分析表明,吸附前后样品晶体形貌及尺寸未发生改变,吸附过程是以样品中的 K^+ 与 Co^{2+} 发生离子交换为主,吸附后由于 K^+ 与 Co^{2+} 发生离子交换,导致晶格常数发生改变,并影响晶体的择优取向。

参考文献:

- [1] Witherspoon P A, Bodvarsson G S. Geological problems in radioactive waste isolation: the 3rd worldwide review[R]. Lawrence, USA: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2001.
- [2] Vipin A K, Hu B, Fugetsu B. Prussian blue caged in alginate/calcium beads as adsorbents for removal of cesium ions from contaminated water[J]. J Hazard Mater, 2013, 258: 93-101.
- [3] Leggett R W. The biokinetics of inorganic cobalt in the human body[J]. Sci Total Environ, 2008, 389: 259-269.
- [4] Sabbioni E, Mosconi G, Minoia C, et al. The European congress on cobalt and hard metal disease. conclusions, highlights and need of future studies[J]. Sci Total Environ, 1994, 150(1): 263-270.
- [5] Chen L, Huang Y, Huang L, et al. Characterization of Co(Ⅱ) removal from aqueous solution using bentonite/iron oxide magnetic composites[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2011, 290(3): 675-684.
- [6] 邓玥,赵军,刘学军,等.含铯废水膜处理工艺中吸附剂的选择[J].原子能科学技术,2010,44(增刊): 143-147.
- [7] 何佳恒,蹇源,李兴亮.无机离子交换材料在放射性废水中的应用[J].辐射防护通讯,2008,28(6):9-13.
- [8] Thompson D F, Callen E D. Soluble or insoluble Prussian blue for radiocesium and thallium poisoning? [J]. Annals of Pharmacotherapy, 2004, 38(9): 1509-1514.
- [9] Wang W, Li C, Yao J, et al. Rapid adsorption of neutral red from aqueous solutions by $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanospheres[J]. J Mol Liq, 2013, 184: 10-16.
- [10] Parab H, Sudersanan M. Engineering a lignocellulosic biosorbent-coir pith for removal of cesium from aqueous solutions: equilibrium and kinetic studies[J]. Water Res, 2010, 44(3): 854-860.
- [11] Gravereau P, Garnier E, Hardy A. Les hexacyanoferrates zeolithiques: structure cristalline de $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [J]. Acta Cryst Section B, Struct Crystal Chem, 1979, 35(12): 2843-2848.
- [12] Zhang C. Research on the adsorption of cesium on potassium zinc hexacyanoferrate[C]. 2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering(iCBBE). Chengdu: IEEE, 2010: 1-5.
- [13] Sheha R R. Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate(Ⅱ) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions[J]. J Colloid Interface Sci, 2012, 388(1): 21-30.
- [14] Vlasselaer S, D'Olieslager W, D'hont M. Caesium ion exchange equilibrium on potassium-zinc-hexacyanoferrate(Ⅱ) $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ [J]. J Inorg Nucl Chem, 1976, 38(2): 327-330.
- [15] Marei S A, Basahel S N, Rahmatallah A B. Ammonium ion exchange equilibrium on potassium zinc hexacyanoferrate(Ⅱ) $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ [J]. J Radioanal Nucl Chem, 1986, 104(4): 217-222.
- [16] 吴英华,孟杰,任凤莲,等.甲酚橙分光光度法测定水中微量钴[J].日用化学工业,2008,38(1):65-68.
- [17] 陈帅,刘峙嵘,吴振宇.活性污泥胞外聚合物对铈酰离子的吸附性能[J].核化学与放射化学,2014,36(1):47-52.
- [18] Wang W Q, Zhang Y T, Yue Y R, et al. Adsorption of Cu(Ⅱ) from aqueous solution by porous $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanospheres[J]. Sep Sci Technol, 2014, 49: 232-240.