

CeO₂/SiO₂ 吸附剂的制备及其对碘酸根的吸附

林 锦, 吴 艳, 韦悦周*

上海交通大学 核科学与工程学院, 上海 200240

摘要:以多孔二氧化硅为载体、六水合硝酸铈为原料,采用真空灌注法制备了 CeO₂/SiO₂ 吸附剂,并利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)等方法对其进行表征。同时,通过静态和动态吸附实验探究了 CeO₂/SiO₂ 对碘酸根的吸附和脱附行为,考察了 pH、反应时间、碘酸根浓度以及共存阴离子等因素对 CeO₂/SiO₂ 吸附性能的影响。研究表明:CeO₂/SiO₂ 在较广的 pH 值范围内对碘酸根有较高的吸附率,吸附过程符合准二级动力学模型以及 Langmuir 和 Redlich-Peterson 模型;共存阴离子对吸附的影响大小为 NO₃⁻ < SO₄²⁻ < HCO₃⁻ < H₂PO₄⁻ ≈ PO₄³⁻;动态吸附实验的柱利用率高达 90.96%,且穿透曲线符合 Thomas 模型;通过 IR 谱图分析推测 CeO₂/SiO₂ 的吸附机理为阴离子交换。

关键词: CeO₂; SiO₂; 吸附; 碘酸根

中图分类号: TL941.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2017)06-0459-08

doi: 10.7538/hhx.2017.39.06.0459

Preparation of CeO₂/SiO₂ Adsorbent and Its Adsorption for Iodate

LIN Jin, WU Yan, WEI Yue-zhou*

School of Nuclear Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Abstract: CeO₂/SiO₂ adsorbent was successfully prepared by vacuum impregnation using silica and cerium nitrate hexahydrate as support and raw material, respectively, and the prepared adsorbent was characterized by SEM, XRD and IR. The adsorption and desorption behavior of iodate with CeO₂/SiO₂ adsorbent were investigated by the static and dynamic adsorption experiments. The effects of pH, contact time, initial iodate concentration and coexisting anions on the adsorption were also studied. The results show that; CeO₂/SiO₂ has a high adsorption efficiency of iodate in a wide pH range, and the adsorption process can be described by a pseudo-second-order reaction and fitted by the Langmuir and Redlich-Peterson models. Coexisting anions affect the adsorption in the order of NO₃⁻ < SO₄²⁻ < HCO₃⁻ < H₂PO₄⁻ ≈ PO₄³⁻. The column efficiency of the dynamic adsorption experiment reaches 90.96% and the breakthrough curve is fitted well by the Thomas model. The mechanism of adsorption is identified as the anion exchange by the analysis of IR spectra.

Key words: CeO₂; SiO₂; adsorption; iodate

收稿日期: 2017-03-27; 修订日期: 2017-05-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11405106, 11675102)

作者简介: 林 锦(1992—), 男, 福建福州人, 硕士研究生, 核科学与技术专业, E-mail: linj2015@sjtu.edu.cn

* 通信联系人: 韦悦周(1962—), 男, 广西南宁人, 博士, 教授, 博士生导师, 核化学工程专业, E-mail: yzwei@sjtu.edu.cn

在碘的同位素中只有 ^{127}I 是天然稳定存在的核素,其余均为放射性核素。其中主要的放射性核素 ^{131}I 和 ^{129}I 由核裂变产生,半衰期分别为 8.04 d 和 1.6×10^7 a。由于人体的甲状腺能够富集碘,因此放射性碘对人类健康存在潜在威胁。环境和人体中的放射性碘的主要来源有核试验、核电站的运行、核医学的应用以及重大核事故的放射性释放等^[1]。

2011年3月11日由于地震和海啸引起的日本福岛核事故产生了大量的含有放射性碘(^{131}I 和 ^{129}I)的废水^[2],若未经过处理直接释放到环境中,将会对土壤、水源和人体产生巨大影响,因此在事故产生的放射性废水进行最终处置前,必须除去其中的放射性碘。碘在水溶液中主要是以碘负离子(I^-)和碘酸根离子(IO_3^-)的形式存在,这取决于水溶液的氧化还原条件和 pH 值^[3]。福岛核事故产生的放射性废水主要成分是海水,其 pH 值在 7~8 之间^[4]。目前,去除水体中放射性碘的方法有吸附法、离子交换法以及化学沉淀法,其中离子交换法的吸附容量较低且处理费用高;化学沉淀法的去污系数较低且污泥量大,需二次处置^[5]。而吸附法操作简单、能耗低且产生的污染少,因此更具有吸引力^[6]。一些常用吸附剂已经应用于水体中碘酸根的去,比如不同类型的水滑石(HTCO_3 、 HTNO_3)可以通过表面的物理吸附或离子交换去除水体中的碘酸根^[7],但自然界中的水滑石较少,且人工合成的生产工艺较为复杂,不易制备^[5]。氧化铝、活性炭和某些土壤也被报道用来吸附碘酸根,但这些吸附剂的吸附容量较低,不能有效去除水体中的碘酸根^[8-10]。水合金属氧化物是一类重要的无机离子交换剂,被广泛地应用于核能领域^[11]。在稀土金属氧化物中,氧化铈的含量最为丰富,价格也最为便宜,且在酸性条件下的溶解度最低,去除水体中的有害离子时不易发生损失,成为研究热点^[12],然而国内外对氧化铈吸附碘酸根的研究报道较少。

粉末状的氧化铈在吸附柱中会产生较大的柱压,易造成吸附柱的堵塞,且流速较慢,不适合进行柱操作。因此本工作的研究目的是合成一种能够有效去除碘酸根的新型吸附剂,且具有大的比表面积和快的动力学,适合进行柱操作,能够适应高速的废水处理工艺。由本课题组所研发的 SiO_2 载体孔隙率高、粒径小、机械强度高,且耐辐照性能强^[13-14]。因此本工作拟采用真空灌注法将

CeO_2 担载到多孔 SiO_2 载体中制备出新型的 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 吸附剂,通过扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和红外光谱(IR)对 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 吸附剂进行表征,并进一步研究其对碘酸根的吸附行为和共存离子的影响,确定碘酸根的最佳吸附条件。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸铈、碘酸钾,分析纯;碘标准溶液,质量浓度为 1 000 mg/L;均为阿拉丁试剂提供。甲醇,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司提供。氯化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司提供。

N-1100D-W/WD 旋转蒸发仪,日本 EYELA 公司;D8 DA VINCE 型 X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司;NOVA NanoSEM 230 低真空超高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM),美国 FEI 公司;Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪(IR),美国 ThermoFisher 公司;ICP-AES-7510 等离子体发射光谱仪,日本岛津公司。

1.2 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 的制备

$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 吸附剂的制备采用真空灌注法,通过以下步骤进行:首先将六水合硝酸铈溶解在甲醇中得到硝酸铈的甲醇溶液,再加入二氧化硅颗粒;然后将混合物通过旋转蒸发仪在室温和负压下旋转 1 h,减压蒸馏除去甲醇并进行干燥;所得产物置于马弗炉中煅烧,制成 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 吸附剂。

1.3 吸附实验

1.3.1 碘酸根的吸附容量和吸附率 碘酸根的浓度通过等离子体发射光谱仪进行测定,吸附容量(Q , mmol/g)和吸附率(F , %)的计算公式如下:

$$Q = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{1\ 000m} \quad (1)$$

$$F = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: c_0 和 c_e 分别是溶液中碘酸根的初始浓度和平衡浓度, mmol/L; V , 溶液的体积, mL; m , 吸附剂的质量, g。

1.3.2 静态吸附和脱附实验 称取一定量的 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 吸附剂于样品瓶中,加入一定体积的碘酸钾水溶液后置于恒温水浴摇床中振荡一定时间,取出过滤,用等离子体发射光谱仪测定吸附前后溶液中碘酸根的浓度,并计算相应的吸附容量和吸附率。称取一定量吸附碘酸根后的 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 吸附剂于样品瓶中,加入一定体积的洗脱液

后置于恒温水浴摇床中振荡一定时间,取出过滤,测定脱附液中的碘酸根浓度,并计算相应的脱附率。

1.3.3 动态吸附实验 采用湿法装柱,将一定量的 CeO₂/SiO₂ 吸附剂装入到吸附柱中,再通入与料液 pH 相同的氯化钠溶液,对吸附剂进行预平衡。最后将含有碘酸根的料液以一定流速流过吸附柱,用馏分收集器接收流出液,并测定流出液中的碘酸根浓度。

2 结果与讨论

2.1 CeO₂/SiO₂ 的基础表征

2.1.1 SEM 图像和粒径分布 为观察 CeO₂/SiO₂ 吸附前后的形貌变化,称取一定量的 CeO₂/

SiO₂ 于含有碘酸根离子的溶液中进行静态吸附,从而得到吸附碘酸根后的 CeO₂/SiO₂。图 1 为 CeO₂/SiO₂ 吸附碘酸根前后的扫描电镜图 (SEM)。如图 1 所示,合成的 CeO₂/SiO₂ 吸附剂是一种形状均匀的球体,表面较为光滑,没有附着物,说明 CeO₂ 主要是在 SiO₂ 的孔道中。吸附剂表面可观察到明显的孔隙,有利于溶液扩散到 SiO₂ 内部与 CeO₂ 反应,为吸附剂具有良好的动力学提供了理论依据。通过静态吸附后 CeO₂/SiO₂ 的表面形态没有发生明显的变化和破裂,仍保持原有的形貌,说明 CeO₂/SiO₂ 吸附剂具有较好的稳定性。图 2 是 CeO₂/SiO₂ 的粒径分布图,由图 2 可知其粒径分布为正态分布,且粒径主要分布在 60 μm 附近。

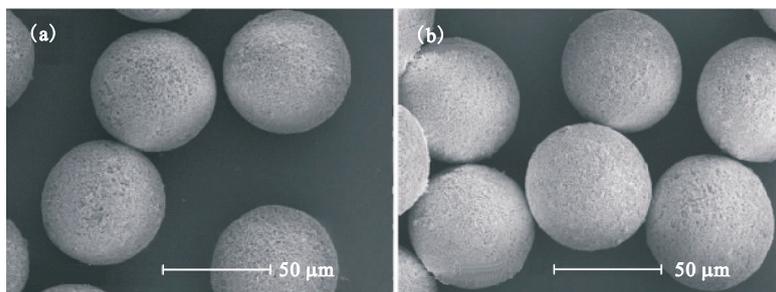


图 1 吸附前(a)和吸附后(b)CeO₂/SiO₂ 的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM images of CeO₂/SiO₂ before(a) and after(b) adsorption

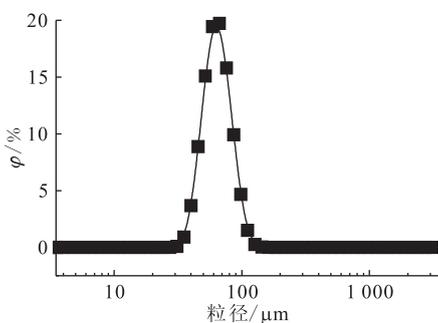
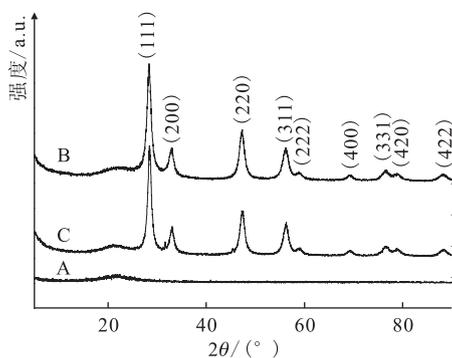


图 2 CeO₂/SiO₂ 的粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of CeO₂/SiO₂

2.1.2 XRD 分析 图 3 为 SiO₂、吸附前的 CeO₂/SiO₂ 以及 2.1.1 节中所述吸附碘酸根后的 CeO₂/SiO₂ 的 XRD 谱图。如图 3 所示,由于 SiO₂ 是非晶体,其衍射峰 ($2\theta = 22^\circ$) 十分平缓,而图 3 中已标出晶面 ($2\theta = 28^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 59^\circ, 69^\circ, 76^\circ, 79^\circ, 88^\circ$) 的衍射峰是 CeO₂ 的特征峰,表明 CeO₂ 被成功担载到 SiO₂ 载体中。谱图中吸



A—SiO₂, B—吸附碘酸根前 CeO₂/SiO₂,
C—吸附碘酸根后 CeO₂/SiO₂

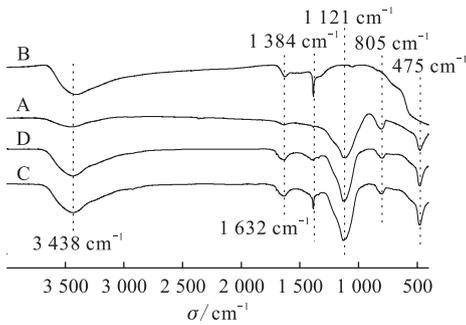
图 3 SiO₂ 以及吸附碘酸根前后的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of SiO₂ and CeO₂/SiO₂ before and after adsorption

附前 CeO₂/SiO₂ 的衍射峰较为尖锐,且没有出现其它衍射峰,表明吸附剂中的 CeO₂ 结晶良好,纯度较高。而吸附碘酸根后,CeO₂/SiO₂ 的 XRD 谱图几乎没有改变,衍射峰仍然较为尖锐,说明吸附

剂中的 CeO_2 没有明显的泄漏和变化,稳定性较好。

2.1.3 IR 分析 图 4 是 SiO_2 、 CeO_2 、吸附前的 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 以及 2.1.1 节中所述吸附碘酸根后的 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 的 IR 谱图。图 4 中 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近宽而强的吸收峰是吸附水羟基和表面羟基的伸缩振动峰, $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 380\ \text{cm}^{-1}$ 附近的两个吸收峰分别是吸附水羟基和表面羟基的变角振动峰^[15],而 $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 、 $800\ \text{cm}^{-1}$ 和 $470\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是 SiO_2 的特征峰^[16]。比较吸附前后 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 的 IR 谱图可以发现 $1\ 380\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰明显变弱,由此可推断吸附剂的表面羟基在吸附碘酸根过程中发生了变化,而水合金属氧化物在水溶液中吸附阴离子的主要机理是阴离子交换^[17],因此可以推测 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 的表面羟基与水溶液中的碘酸根发生了离子交换反应,如下所示:



A— SiO_2 , B— CeO_2 , C—吸附碘酸根前 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$,
D—吸附碘酸根后 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$

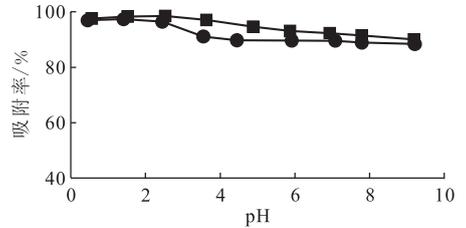
图 4 SiO_2 、 CeO_2 以及 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$
吸附碘酸根前后的 IR 谱图

Fig. 4 IR spectra of SiO_2 , CeO_2 and
 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ before and after adsorption

2.2 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 对碘酸根的静态吸附

2.2.1 pH 对吸附的影响 由于福岛核事故产生的废水是放射性海水,因此分别在纯水和 $0.6\ \text{mol/L}$ NaCl 两种环境下研究溶液 pH 对吸附效果的影响,结果示于图 5。由图 5 可看出,吸附剂在两种环境下的吸附率并没有太大的差别,且在较广的 pH 值范围内对碘酸根有较高的吸附率,在 $\text{pH}=9$ 时,两种环境下的吸附率仍能达到 88% 以上。溶液 pH 对吸附过程的影响较小,随着 pH 值的增大,吸附率缓慢降低。由 IR 分析可知, $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 对碘酸根的吸附机理主要是离子交换,而随着 pH 的增大,溶液中氢氧根

的浓度增大,氢氧根与碘酸根形成竞争吸附;且通过测定不同 pH 条件下 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 的 Zeta 电势可得其表面零电荷点 $\text{pH}_{\text{PZC}} = 6.5$,因此在碱性条件下 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 表面带负电荷,不利于碘酸根的吸附。以上原因导致了吸附率随着 pH 的增大缓慢降低。考虑到福岛核事故废水的 pH 值在 $7\sim 8$ 之间,以下的实验均在中性条件下进行。



$T=298\ \text{K}$, $\rho_m(\text{IO}_3^-)=250\ \text{mg/L}$,
 $m/V=0.05\ \text{g}/10\ \text{mL}$, $t=3\ \text{h}$, $r=120\ \text{r/min}$
 $c(\text{NaCl})$, mol/L: ■—0, ●—0.6

图 5 溶液 pH 对碘酸根吸附的影响

Fig. 5 Effect of pH on the adsorption of iodate

2.2.2 吸附动力学 为了探究时间对吸附过程的影响,在不同的振荡时间取样测定溶液中的碘酸根的浓度,结果示于图 6(a)。由图 6(a)可知,在吸附的起始阶段,吸附容量随着振荡时间的增加而迅速增大,一定时间后,吸附容量趋于稳定,吸附达到平衡。在纯水环境下, $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 对碘酸根的吸附需要 35 min 达到平衡,而在 $0.6\ \text{mol/L}$ NaCl 环境下需要 1 h 达到平衡。根据准一级与准二级动力学模型的线性方程式对所得数据进行线性拟合^[18]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5)$$

式中: t 为振荡时间, h; Q_t 为在 t 时刻的吸附容量, mmol/g ; Q_e 为平衡吸附容量, mmol/g ; k_1 (h^{-1}) 和 k_2 ($\text{g}/(\text{mmol} \cdot \text{h})$) 为吸附速率常数。动力学模型拟合结果示于图 6(b) 和 (c), 相关模型参数列于表 1。由表 1 可知,在纯水和 $0.6\ \text{mol/L}$ NaCl 两种环境下,准二级动力学模型拟合的相关系数 (r^2) 均在 0.999 以上,比准一级动力学模型更接近 1,且由准二级动力学模型计算得到的平衡吸附容量与实验得到的平衡吸附容量基本一致。因此 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 对碘酸根的吸附更符合准二级动力学模型,而化学键的形成是影响准二级动力学吸附作用的主要因素,因此吸附过程属于化学吸附^[19]。由 IR

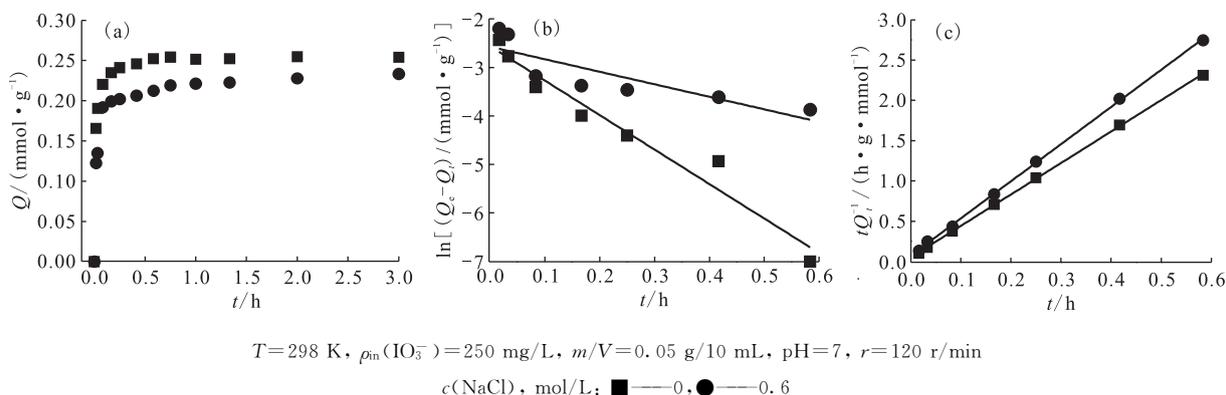


图6 时间对碘酸根吸附的影响(a)和准一级(b)、准二级(c)动力学模型拟合
 Fig. 6 Effect of contact time on adsorption of iodate(a) and the fitting of adsorption data to pseudo-first-order(b) and pseudo-second-order(c) kinetic equations

表1 吸附动力学模型参数

Table 1 Adsorption kinetic models parameters for adsorption of iodate

$c(\text{NaCl})/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	准一级动力学模型			准二级动力学模型			$Q_{e,\text{exp}}/$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
	$Q_{e,\text{cal}}/$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_1/h^{-1}	r^2	$Q_{e,\text{cal}}/$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	r^2	
0	0.077 2	7.11	0.946 9	0.256	305.92	0.999 7	0.253
0.6	0.076 2	2.58	0.667 3	0.217	296.48	0.999 5	0.233

分析推断的吸附机理是阴离子交换,碘酸根与吸附剂之间以离子键相结合,属于化学吸附,这与动力学模型拟合结果相一致。

2.2.3 吸附等温线 为探究 CeO₂/SiO₂ 对碘酸根的饱和吸附容量,在不同温度下通过改变碘酸根的初始浓度进行实验,图 7 为实验得到的吸附等温线以及不同等温线模型的拟合结果。从图 7 可以看出,随着溶液中碘酸根平衡浓度的增加,吸附容量随之增大,最终趋于稳定,且随着温度的升高,饱和吸附容量随之增大,说明 CeO₂/SiO₂ 对碘酸根的吸附是一个吸热过程。用 Freundlich、Langmuir 以及 Redlich-Peterson 等温吸附模型对实验数据进行非线性拟合^[18, 20]。

Freundlich 等温吸附模型方程:

$$Q_e = k_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

式中: k_f 为 Freundlich 吸附常数,mmol/g,是吸附容量的一个近似指标; n 也是 Freundlich 吸附常数。

Langmuir 等温吸附模型方程:

$$Q_e = Q_m \frac{bc_e}{1 + bc_e} \quad (7)$$

式中: Q_m 为饱和吸附容量,mmol/g; b 为 Langmuir 常数,L/mmol。

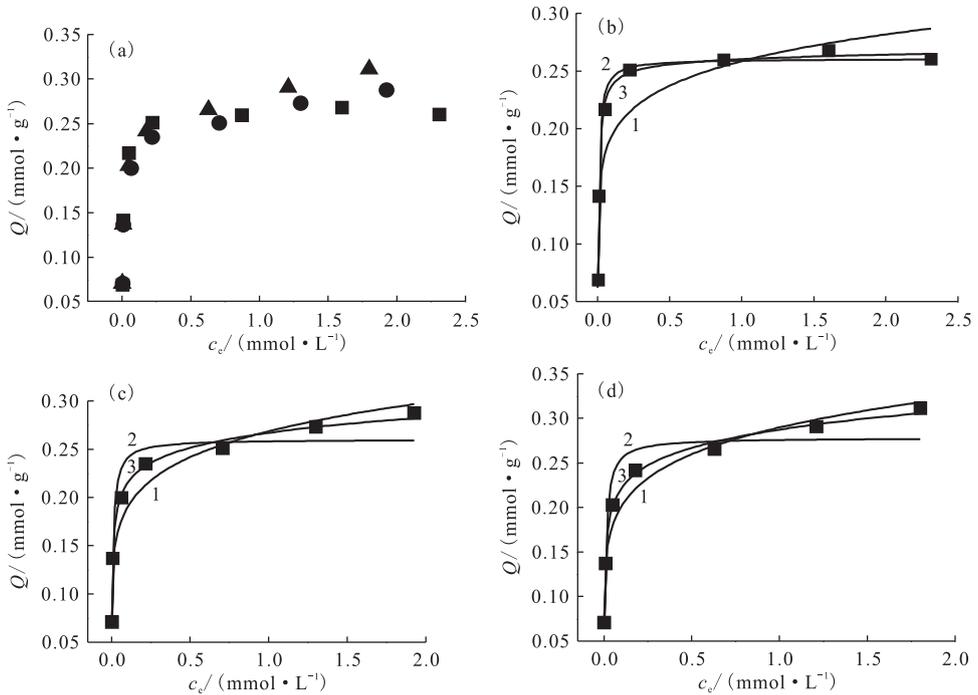
Redlich-Peterson 等温吸附模型方程:

$$Q_e = \frac{K_{\text{RP}} c_e}{1 + a_{\text{RP}} c_e^{\beta}} \quad (8)$$

式中: K_{RP} (L/g)、 a_{RP} (L/mg) 和 β 为 Redlich-Peterson 常数。

表 2 列出了各等温吸附模型的相关参数和线性相关系数。由表 2 可知,Langmuir 和 Redlich-Peterson 模型对不同温度下的吸附等温线的拟合结果较好,线性相关系数接近 1。在 298 K 温度下,实验得到的饱和吸附量为 0.262 mmol/g,而由 Langmuir 模型计算得到的饱和吸附量为 0.261 mmol/g,与实验值十分相近。Redlich-Peterson 模型既适用于均匀吸附,也适用不均匀吸附,当 β 接近 1 时,Redlich-Peterson 模型具有 Langmuir 模型的特征。从表 2 可知,不同温度下 Redlich-Peterson 模型参数 β 的值在 0.90~0.98 之间,比较接近于 1,说明在该吸附过程中 Redlich-Peterson 模型近似于 Langmuir 模型。以上分析结果表明 CeO₂/SiO₂ 对碘酸根的吸附是均匀吸附。

2.2.4 共存阴离子的影响 由于海水中的离子成分较为复杂,一些共存阴离子可能会对碘酸根的吸附产生一定的影响,因此本工作探究了在某些阴离子共存条件下 CeO₂/SiO₂ 对碘酸根的吸附情况,结果示于图 8。不同共存阴离子在不同浓度下对吸附的影响各不相同,由图 8 可知,随着



$c(\text{NaCl})=0.6 \text{ mol/L}$, $m/V=0.05 \text{ g/10 mL}$, $\text{pH}=7$, $t=3 \text{ h}$, $r=120 \text{ r/min}$

(a): ■—25 °C, ●—45 °C, ▲—65 °C;

(b): 25 °C, 1—Freundlich 模型, 2—Langmuir 模型, 3—Redlich-Peterson 模型;

(c): 45 °C, 1—Freundlich 模型, 2—Langmuir 模型, 3—Redlich-Peterson 模型;

(d): 65 °C, 1—Freundlich 模型, 2—Langmuir 模型, 3—Redlich-Peterson 模型

图 7 不同温度下碘酸根的吸附等温线(a)及等温线模型拟合(b, c, d)

Fig. 7 Adsorption isotherm of iodate(a) and fitting of adsorption isotherm at different temperatures(b, c, d)

表 2 吸附等温线模型参数

Table 2 Adsorption isotherm models parameters for adsorption of iodate

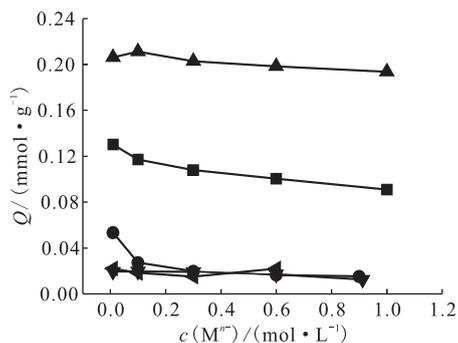
等温吸附模型	T/K	参数	r^2
Freundlich	298	$k_f=0.258, n=8.07$	0.768 8
	318	$k_f=0.268, n=6.57$	0.910 8
	338	$k_f=0.290, n=6.32$	0.939 5
Langmuir	298	$Q_m=0.261, b=146.19$	0.987 6
	318	$Q_m=0.260, b=120.93$	0.922 4
	338	$Q_m=0.278, b=109.11$	0.898 7
Redlich-Peterson	298	$K_{RP}=41.96, a_{RP}=160.27, \beta=0.98$	0.989 4
	318	$K_{RP}=53.36, a_{RP}=198.92, \beta=0.92$	0.987 7
	338	$K_{RP}=80.28, a_{RP}=278.40, \beta=0.90$	0.995 7

共存阴离子浓度的增加, 碘酸根的吸附容量随之降低。CeO₂/SiO₂ 在水溶液中对碘酸根的吸附容量为 0.2 mmol/g, 当 NO₃⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、H₂PO₄⁻ 和 PO₄³⁻ 的浓度为 0.6 mol/L 时, 碘酸根的吸附容量分别降低了 1%、50%、91.75%、91.5% 和 88.9%, 因此 HCO₃⁻、H₂PO₄⁻ 和 PO₄³⁻ 对吸附过程有显著的影响, 而 NO₃⁻ 的影响最小。由实验结果可得共存阴离子对碘酸根吸附的影响大小

为: NO₃⁻ < SO₄²⁻ < HCO₃⁻ < H₂PO₄⁻ ≈ PO₄³⁻, 而使吸附容量降低的原因可能是这些阴离子的竞争吸附。

2.2.5 脱附再生 图 9 为不同浓度 NaOH 溶液作为脱附剂进行脱附实验的结果。以纯水为脱附剂时, 碘酸根的脱附率仅约为 7%, 而以 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液为脱附剂时, 碘酸根的脱附率可达 83%, 当继续增大 NaOH 浓度时, 碘酸根的脱

附率并没有明显的增加。因此用低浓度的 NaOH 溶液便可实现对吸附剂的有效脱附,有利于吸附剂的重复利用。



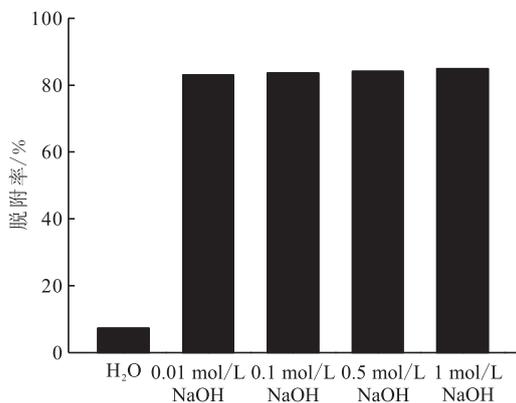
$\rho_{in}(\text{IO}_3^-) = 230 \text{ mg/L}, T = 298 \text{ K},$

$m/V = 0.05 \text{ g/10 mL}, t = 3 \text{ h}, r = 120 \text{ r/min}$

■ — SO₄²⁻, ● — HCO₃⁻, ▲ — NO₃⁻,
▼ — H₂PO₄⁻, ◆ — PO₄³⁻

图 8 共存阴离子的影响

Fig. 8 Effect of coexisting anions on adsorption of iodate



$T = 298 \text{ K}, m/V = 0.05 \text{ g/20 mL}, t = 3 \text{ h}, r = 120 \text{ r/min}$

图 9 不同浓度 NaOH 条件下碘酸根的脱附

Fig. 9 Desorption of iodate from loaded CeO₂/SiO₂ with different concentration of NaOH solution

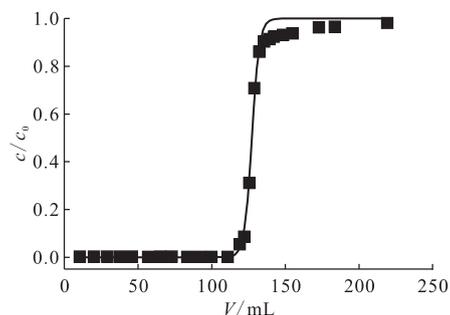
2.3 CeO₂/SiO₂ 对碘酸根的动态吸附

将含有碘酸根的溶液以 0.1 mL/min 的流速通

过吸附柱,采用馏分收集器接收流出液,并测定流出液中碘酸根的浓度,从而得到碘酸根的穿透曲线,示于图 10。由图 10 可知,碘酸根的穿透曲线呈 S 型,较为陡峭,通过计算可得 5% 穿透吸附容量和总吸附容量分别为 0.151 mmol/g 和 0.166 mmol/g,因此吸附柱的利用率高达 90.96%。用 Thomas 模型对穿透曲线进行拟合^[21]:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{TH}Q_m m}{v} - \frac{K_{TH}c_0 V}{v}\right)} \quad (9)$$

式中: K_{TH} 为 Thomas 速率常数; Q_m 为饱和吸附容量; m 为柱中吸附剂的质量; V 为流出液体积; c_0 为吸附质的初始浓度; c 为吸附质的流出浓度; v 为流速。



$T = 298 \text{ K}, c(\text{NaCl}) = 0.6 \text{ mol/L}, \text{pH} = 6.86,$

$\rho_{in}(\text{IO}_3^-) = 282 \text{ mg/L}, m = 1.27 \text{ g}$

实线为 Thomas 模型拟合

图 10 碘酸根的穿透曲线及 Thomas 模型拟合

Fig. 10 Breakthrough curve of iodate and fitting of Thomas model

表 3 列出了 Thomas 模型的相关参数和相关系数。由表 3 可知,通过 Thomas 模型拟合计算得到的饱和吸附容量约为 0.161 mmol/g,与实验值(0.166 mmol/g)非常相近,且模型拟合的相关系数 r^2 为 0.993 2,说明 Thomas 模型对穿透曲线的拟合结果较好。

表 3 Thomas 模型参数

Table 3 Thomas model parameters for breakthrough curve

$c_0 / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$v / (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	m / g	$K_{TH} / (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1})$	$Q_m / (\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	r^2
1.61	0.1	1.27	0.024 2	161.37	0.993 2

3 结论

通过真空灌注法成功合成了 CeO₂/SiO₂ 吸

附剂,并探究了其对于碘酸根的吸附行为。实验结果表明:

(1) 合成的 CeO₂/SiO₂ 吸附剂是一种均匀的

球体,具有一定的孔隙和较好的机械强度;

(2) 根据红外谱图的分析,推测 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 对碘酸根的吸附是通过碘酸根与吸附剂表面的羟基进行离子交换;

(3) 溶液 pH 对吸附过程影响较小,且 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 能在较广的 pH 值范围内对碘酸根有较高的吸附率;

(4) 吸附剂的吸附速率较快,且吸附过程符合准二级动力学模型以及 Langmuir 和 Redlich-Peterson 模型,说明 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 对碘酸根的吸附是均匀的化学吸附;

(5) 吸附过程受到共存阴离子的影响,影响大小顺序为: $\text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{HCO}_3^- < \text{H}_2\text{PO}_4^- \approx \text{PO}_4^{3-}$;

(6) 通过对穿透曲线的分析计算可得,吸附柱的柱效率为 90.96%,且穿透曲线能较好符合 Thomas 模型。

参考文献:

- [1] 朱昌寿. 放射性碘的危害评价[J]. 国际放射医学核医学杂志, 1995(4): 172-176.
- [2] Sylvester P, Milner T, Jensen J. Radioactive liquid waste treatment at Fukushima Daiichi[J]. J Chem Tech Biotech, 2013, 88(88): 1592-1596.
- [3] Wu H, Wu Y, Chen Z, et al. Adsorption behaviors of iodide anion on silver loaded macroporous silicas[J]. Nucl Sci Tech, 2015, 26(3): 40-46.
- [4] Sachse A, Merceille A, Barré Y, et al. Macroporous lta-monoliths for in-flow removal of radioactive strontium from aqueous effluents: application to the case of Fukushima[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2012, 164(15): 251-258.
- [5] 贾麟, 刘阳, 张光辉, 等. 去除水体中放射性碘核素的研究进展[J]. 工业水处理, 2015, 35(7): 10-13.
- [6] 张慧芳, 高晓雷, 郭探, 等. 单质碘、碘酸根和碘离子的吸附研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(3): 129-135.
- [7] Toraiishi T, Nagasaki S, Tanaka S. Adsorption behavior of IO_3^- by CO_3^{2-} and NO_3^- hydrotalcite[J]. Appl Clay Sci, 2002, 22(1): 17-23.
- [8] Szczepaniak W, Kościelna H. Specific adsorption of halogen anions on hydrous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Anal Chim Acta, 2002, 470(2): 263-276.
- [9] Mahmudov R, Huang C P. Selective adsorption of oxyanions on activated carbon exemplified by filtersorb 400 (f400)[J]. Sep Purif Technol, 2011, 77(3): 294-300.
- [10] Hong C, Weng H, Jilani G, et al. Evaluation of iodide and iodate for adsorption-desorption characteristics and bioavailability in three types of soil[J]. Biol Trace Elem Res, 2012, 146(2): 262-271.
- [11] Nilchi A, Yaftian M, Aboulhasanlo G, et al. Adsorption of selected ions on hydrous cerium oxide[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2009, 279(1): 65-74.
- [12] Li R, Li Q, Gao S, et al. Exceptional arsenic adsorption performance of hydrous cerium oxide nanoparticles: Part A: adsorption capacity and mechanism[J]. Chem Eng J, 2012, s 185-186(1): 127-135.
- [13] Wei Y Z, Ning S Y, Wang Q L, et al. Adsorption materials development for the separation of actinides and specific fission products from high level waste[J]. Adv Sci Tech, 2014, 94: 103-110.
- [14] 王启龙, 吴艳, 韦悦周. 硅基磷钼酸铵吸附剂的合成及其对 Cs 的吸附[J]. 核化学与放射化学, 2014, 36(4): 210-215.
- [15] 宋宽秀, 颜秀茹, 胡留长, 等. $\text{RE}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 对氟离子的吸附性能[J]. 应用化学, 1998, 15(4): 92-94.
- [16] Song X, Jiang N, Li Y, et al. Synthesis of CeO_2 -coated SiO_2 nanoparticle and dispersion stability of its suspension[J]. Mater Chem Phys, 2008, 110(1): 128-135.
- [17] 焦中志, 张昱, 杨敏, 等. 稀土铈基无机吸附剂对氟的吸附性能[J]. 环境化学, 2002, 21(4): 365-370.
- [18] Zhou Y, Qiang J, Hu X, et al. Heavy metal ions and organic dyes removal from water by cellulose modified with maleic anhydride[J]. J Mater Sci, 2012, 47(12): 5019-5029.
- [19] 孙小莉, 曾庆轩, 冯长根. 多胺型阴离子交换纤维吸附铬(VI)的动力学[J]. 物理化学学报, 2009, 25(10): 1951-1957.
- [20] Benzaoui T, Selatnia A, Djabali D. Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration[J]. Adsorpt Sci Technol, 2017(4): 0263617416685099.
- [21] Yan G, Viraraghavan T. Heavy metal removal in a bio-adsorption column by immobilized *M. rouxii* biomass[J]. Bioresour Technol, 2001, 78(3): 243-249.