

TiO₂/SFP 铀吸附材料的制备及其吸附性能

张海永¹, 曹京宜¹, 王泽渊², 李占双², 王君²

1. 中国人民解放军 92228 部队, 北京 100071;

2. 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001

摘要: 本工作旨在合成一种高吸附性能、高选择性的吸附材料, 实现重金属离子的去除和海水中铀资源的提取。将天然葵花粉(SFP)通过溶胶凝胶法与 TiO₂ 颗粒进行复合, 得到 TiO₂/SFP 复合材料。将合成材料进行扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、能谱分析(EDS)、X射线光电子能谱(XPS)等表征和吸附测试; 在 pH 值为 6.0 时, 材料最大吸附容量可达到 215.7 mg/g。复合材料对于溶液中铀的吸附符合准二级动力学模型, 是一个吸热、可自发的过程, 其吸附等温线符合 Langmuir 模型, 在模拟海水中材料对铀的去除率超过 90%。

关键词: 葵花粉; 铀; TiO₂; 吸附; 动力学

中图分类号: TL941.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)02-0208-09

doi: 10.7538/hhx.2019.41.02.0208

Synthesis of TiO₂/SFP Material and Its Uranium Adsorption Properties

ZHANG Hai-yong¹, CAO Jing-yi¹, WANG Ze-yuan², LI Zhan-shuang², WANG Jun²

1. Unit 92228 of the Chinese People's Liberation Army, Beijing 100071, China;

2. College of Material Science and Chemical Engineering,
Harbin Engineering University, Harbin 150001, China

Abstract: This paper is aimed to synthesize a high-performance and high-selectivity adsorption material for the removal of heavy metal ions and the extraction of uranium resources from sea water. TiO₂/SFP material was obtained via the recombination of natural sunflower pollen and TiO₂ particles by the sol-gel method. The synthetic materials were characterized by SEM, TEM, XRD, EDS and XPS. The uranium adsorption performance was tested. The maximum adsorption capacity of the material is 215.7 mg/g when the pH value is 6.0. The adsorption of uranium in solution corresponds to the pseudo-second-order kinetic model. The adsorption isotherm confirms to the Langmuir model. It is an endothermic and spontaneous process. The removal rate of uranium under simulated seawater is more than 90%.

Key words: sunflower pollen; uranium; TiO₂; adsorption; kinetic

收稿日期: 2018-10-08; **修订日期:** 2018-11-29

作者简介: 张海永(1976—), 男, 山东禹城人, 高级工程师, 从事海洋工程材料及装备腐蚀防护技术研究, E-mail: zhanghy975474@

基于目前严峻的能源危机现状,寻找开发出高效环保的清洁能源已经刻不容缓,这也符合当前我国走可持续发展道路的基本国策^[1-3]。核能作为可持续能源中不可或缺的一部分,其最主要的原料铈是海洋中潜在的资源之一,其总储量极其丰富,相对于已知的陆地资源在总量上具有明显优势^[4]。将海水中所提取到的铈作为核工业的原料,对于核电事业来说将是革命性的一步改变^[5]。核工业放射性废水富含大量的放射性铈元素以及大量重金属物质,均对人类健康极其有害^[6]。海水中的铈资源总量固然丰富,但其浓度极低,在提取上难度较大。所以,急需寻求一种简单有效的方法来高效捕获和利用海水中的铈资源,以及高效处理核工业废液中的铈,这具有极其重要的现实意义。吸附法旨在利用吸附剂自身的吸附性能将液体环境下的目标物如金属离子或有机物吸附到吸附剂中^[7-10]。宏观来说吸附法具有诸多优点,比如成本较低、设计上比较简单且灵活性较强、易于操作、具有良好的循环性等,这些优点使得吸附法近年来成为海水提铈以及放射性废水处理领域的研究热点,目前距离大规模工业化应用也许只有一步之遥^[11-13]。

近年来,以生物质材料为首的低成本高产量农作物进入人们研究的视野中,这些生物质材料可被处理成生物质碳材料用做吸附剂,进而实现对污染水体的处理和水中金属离子的捕获^[14-15]。生物质材料的结构组成与单体微生物极为相似,主要结构是多糖类物质,通常有木质素、蛋白纤维、半纤维等基础物质,此类多糖类物质含有大量的含氧官能团,可以有效地实现重金属离子的吸附去除和分离^[16-18]。

无机吸附材料其比表面积较高,亲水性和机械强度较强,这些特点使得无机材料被广泛应用于海水提铈或含铈废水的处理上,通常无机材料作为吸附剂具有非常高的吸附性能,不过吸附容量虽然很可观但其对目标物的选择性并不理想,因此在应用上受到了一定的限制。在海水提铈领域中常见的无机吸附材料主要有金属氧化物、介孔硅等材料^[19-23]。其中金属氧化物因为其高吸附性能而被广泛关注,二氧化钛作为一种白色粉末状氧化物,因其独特的结构,具有诸多良好的性能,包括优秀的光催化活性、良好的抗菌性、较高的介电常数抗腐蚀性、生物相容性以及较高的紫外线吸收度等,这些众多优点使得二氧化钛在多

领域中得到了较为广泛地应用,比如在光催化、污水处理、抗菌陶瓷、生物相容性涂层材料、食品、化妆品、半导体电子器件、锂离子电池等领域中均有良好地应用。早在20世纪,日本尝试将二氧化钛应用在海水中提铈中,在吸附法进行海水提铈的过程中研制出水合二氧化钛等无机海水吸附材料^[24-25]。因此二氧化钛可谓是铈吸附领域中具有悠久历史的吸附材料,具有优秀的吸附性能,粘附性很强,很难发生化学反应,具有良好的亲水性和理化稳定性,同时成本较低,这些特点非常适合进行重金属离子的去除^[26]。

本工作拟合成一种高吸附性能、高选择性的吸附材料,将天然葵花粉(SFP)通过溶胶凝胶法与TiO₂颗粒进行复合,得到TiO₂/SFP复合材料,以实现重金属离子的去除和海水中的铈资源的提取。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

葵花粉(SFP),河北房蜂堂蜂产品有限公司;硝酸双铈酐、甲醛,国药集团化学试剂有限公司;钛酸四丁酯、硫酸,哈尔滨化工试剂厂。

FA2004型分析天平,精度0.0001g,上海民桥精密仪器有限公司;D/Max-TTR III型X射线衍射分析仪(XRD),日本JEOL公司,扫描范围 2θ 为 $10^\circ\sim 90^\circ$,扫描速率为 $15^\circ/\text{min}$;JSM-6480A型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司,包含X射线能量色散能谱仪(EDS);Tecnai G2 S-Twin型透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司;ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱分析仪(XPS),美国Thermo公司,采用Al靶和K α 作为X射线源;IRIS Intrepid II XSP型电感耦合等离子体发射光谱-质谱仪(ICP-MS),美国热电公司。

1.2 实验方法

1.2.1 葵花粉材料的预处理 称取10~20g经简单加工的天然葵花粉,用研钵研磨至颗粒感不明显为止,置入100~150mL的无水乙醇中,将装有乙醇葵花粉体系的烧杯置于超声分散器中超声分散约1h,抽滤并用蒸馏水洗去花粉表面的杂质。选择无水乙醇是因为乙醇可以通过花粉的细胞壁细胞膜浸润到葵花粉内部,将细胞质基质大量去除分离,此时滤液颜色为黄色。将过滤后的葵花粉溶于约50mL体积比为1:1乙醇-甲醛溶液中,超声5min,静置5min,甲醛可以固定葵

花粉结构;抽滤同时大量水洗。将过滤后的葵花粉加入 100 mL 10 mol/L 的硫酸溶液中,在 60 °C 水浴条件下机械搅拌约 1 h,此时溶液成深褐色,原因在于浓硫酸具有脱水性,可将细胞壁纤维素、液泡中孢粉素等的水分去除,再次将溶液进行抽滤,并用足量蒸馏水洗涤至中性,将抽滤中和的滤饼放置于 60 °C 烘箱内干燥约 24 h,得到经过预处理的葵花粉(SFP)^[27]。

1.2.2 TiO₂/SFP 复合材料的制备 取 2.2 mL 钛酸四丁酯,将其加入 100 mL 的无水乙醇中,置于超声波清洗器中超声至澄清(约 15 min),在装有钛酸四丁酯-乙醇溶液的烧杯中添加适量的葵花粉,使用磁力搅拌器充分搅拌 6 h。将搅拌后的产物进行过滤,用无水乙醇洗涤 3 次,在 60 °C 烘箱中干燥后将产物加入到钛酸四丁酯-乙醇溶液中,再次进行 6 h 的搅拌,过滤洗涤烘干后,将样品加入到装有 60 mL 体积比为 1:1 的乙醇-水溶液的圆底烧瓶中,60 °C 水浴搅拌 2 h,以达到充分水解的目的,将产物放在 60 °C 的烘箱中过夜干燥,再将充分干燥的样品放入瓷舟中,放入管式炉中 200 °C 下持续 0.5 h,随后以 5 °C/min 的升温速率升至 500 °C,持续此温度 1 h,待降至室温后取出样品得到白色的粉末,进行反复的清洗即得到产物 TiO₂/SFP。制备过程示意图示于图 1。

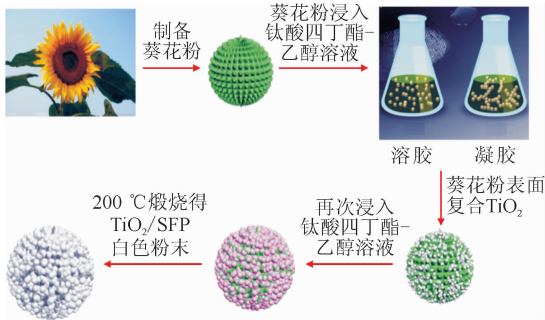


图 1 TiO₂/SFP 复合材料制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis of TiO₂/SFP material

1.2.3 吸附实验 称取 0.01 g 的 TiO₂/SFP 复合材料放到 100 mL 的锥形瓶里,再倒入配制并调好 pH 值的 20 mL 的铀溶液,随后将锥形瓶在预设温度的摇床中持续的振荡摇摆,吸附达到平衡时将锥形瓶取出,过滤掉瓶中的吸附材料,保留上清液,最后用 ICP-MS 测定上清液中的铀浓度。其中铀溶液的初始 pH 值通过加入极少量的

稀 HNO₃ 或 NaOH 来调节。铀吸附容量(q_e)的计算表达式^[28]如下:

$$q_e = (\rho_0 - \rho_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中: ρ_0 代表铀的初始质量浓度,mg/L; ρ_e 代表平衡时铀的质量浓度,mg/L; m 是添加吸附剂质量,g; V 为溶液的体积,L。

1.2.4 模拟海水实验和离子选择性 模拟海水(表 1)配制过程如下:准确称取海盐 33.3 g,溶于 1 L 去离子水中,并分别加入不同微量浓度的铀溶液,完成含有不同低浓度铀的模拟海水的配制。用分析天平准确称量 0.010 0 g 的 TiO₂/SFP 复合材料,然后将其放入含有 20 mL 不同初始铀浓度的模拟海水的锥形瓶里,恒温振荡至平衡状态,用离心机对样液进行固液分离,测定滤液中铀的浓度。采用多种共存阳离子(Cu²⁺、Ba²⁺、Sr²⁺、Ni²⁺、K⁺、Co²⁺、Mg²⁺,均采用硝酸盐,与铀酰离子等摩尔配制)的含铀溶液,研究这些共存阳离子的存在对 TiO₂/SFP 的吸附效果的影响,加入 0.010 0 g 的 TiO₂/SFP 复合材料置于锥形瓶里,加入 20 mL 含有不同离子的溶液,振荡至平衡状态后,测溶液中各离子浓度,即可得到材料对不同离子的吸附容量。

表 1 模拟海水成分

Table 1 Composition of simulated seawater

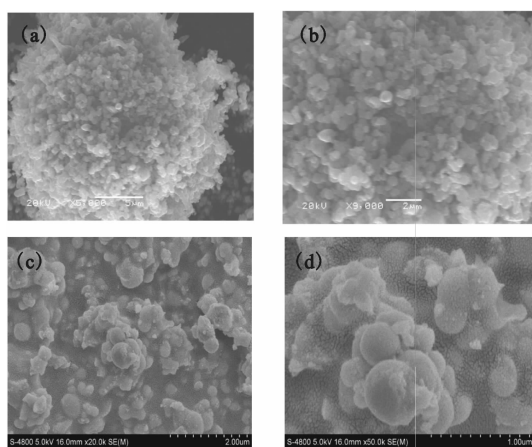
电解质	浓度/(mol · kg ⁻¹)
NaCl	0.410 4
MgCl ₂	0.052 8
Na ₂ SO ₄	0.028 2
KCl	0.009 4
KBr	0.000 8
CaCl ₂	0.010 3
SrCl ₂	0.000 1
NaF	0.000 1
B(OH) ₃	0.000 4
NaHCO ₃	0.002 3

2 结果与讨论

2.1 TiO₂/SFP 复合材料的形貌

图 2 为不同放大倍数下 TiO₂/SFP 复合材料的 SEM 照片。从图 2(a)中可看出,合成的

TiO₂/SFP 复合材料是由 TiO₂ 均匀包覆在花粉碳球的结果,在直径约为 30 μm 的葵花粉的表面上均匀的沉积了大量的颗粒状 TiO₂,虽然包覆地非常充分但葵花粉的球状形貌依稀可以被辨认出。从图 2(b)可看出,花粉表面的球形 TiO₂ 的直径约为 130 nm,颗粒大小差异不大且均匀。图 2(c)和 (d)是高倍数下的 TiO₂/SFP,可看出 TiO₂/SFP 在包覆 TiO₂ 之后,材料表面的粗糙度明显增加,表面还伴随着轻微凸起。图 3 是 TiO₂/SFP 复合材料的 EDS 谱图。从图 3 可看出,TiO₂/SFP 复合材料主要含有 C、O、Ti 等元素。



放大倍数:(a)——5 000,(b)——9 000,
(c)——20 000,(d)——50 000

图 2 不同放大倍数下 TiO₂/SFP 的 SEM 图像
Fig. 2 SEM images of TiO₂/SFP
with different magnifications

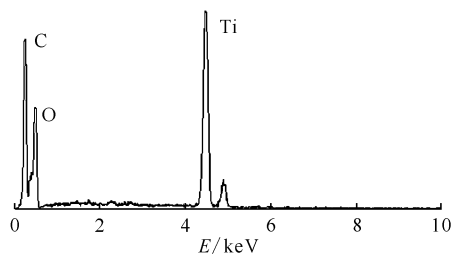


图 3 TiO₂/SFP 的 EDS 能谱

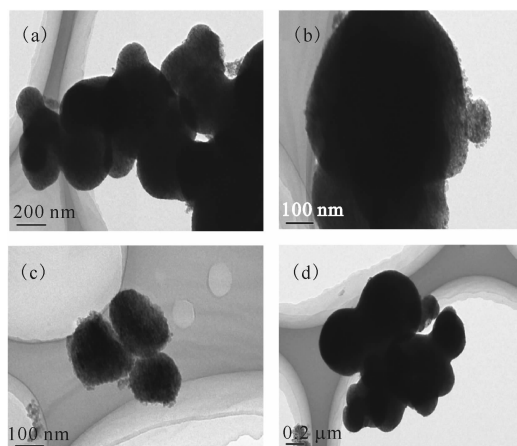
Fig. 3 EDS energy spectrum of TiO₂/SFP

图 4 是不同放大倍数下 TiO₂/SFP 复合材料的 TEM 图。从图 4 可以清晰看出,TiO₂ 呈现良好的球形结构,平均颗粒直径约为 200 nm,这一结果和 SEM 所观测到的 TiO₂ 直径一致。

2.2 TiO₂/SFP 的 XRD 谱图

图 5 为 TiO₂/SFP 的 XRD 谱图。从图 5 可以

看出,TiO₂/SFP 复合材料具有非常好的晶型结构,有着较高的纯度,TiO₂/SFP 复合材料在 $2\theta = 25.24^\circ, 36.94^\circ, 48.06^\circ, 53.86^\circ, 55.06^\circ, 62.68^\circ$ 等位置均可观察到明显的衍射峰型,将所得峰型与标准卡片进行了对照,样品可被确定属于锐钛矿型 TiO₂ (JCDPS-21-1272, $a = b = 0.3785 \text{ nm}, c = 0.9514 \text{ nm}$),TiO₂/SFP 复合材料的衍射峰对应着 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)和(204)晶面。



放大倍数:(a)——5 000,(b)——9 000,
(c)——20 000,(d)——50 000

图 4 TiO₂/SFP 的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of TiO₂/SFP

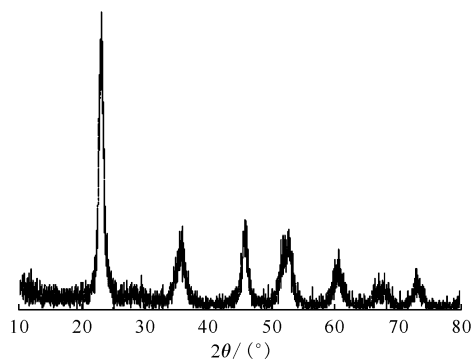
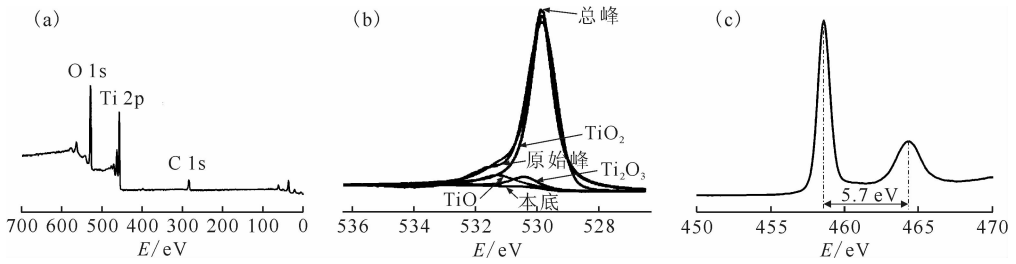


图 5 TiO₂/SFP 的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD pattern of TiO₂/SFP

2.3 TiO₂/SFP 复合材料 XPS 谱图

通过引入 X 射线光电子能谱相关测试可以对材料表面结构元素价态以及化学键的类型等信息实现全面的了解,如图 6(a)所示,通过 XPS 对 TiO₂/SFP 复合材料的全峰曲线进行了测试,TiO₂/SFP 复合材料主要由 Ti、C、O 三种元素组成。图 6(b)是 TiO₂/SFP 复合材料中 O 1s 元素根据高斯分峰原则所得分峰拟合谱图,从图中可



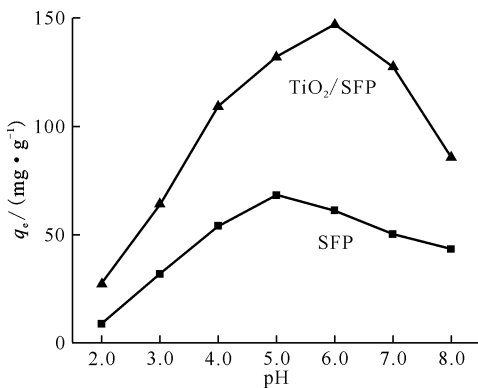
(a)——全谱图,(b)——O 1s谱图,(c)——Ti 2p谱图

图6 TiO₂/SFP复合材料的XPS谱图Fig. 6 XPS spectra of TiO₂/SFP

以清楚地看到,TiO₂/SFP复合材料的O 1s峰可以被分为 O 1s(529.8 eV)、O 1s(530.4 eV)和 O 1s(531.2 eV)三种峰,这三个峰位置分别对应着来自 TiO₂、Ti₂O₃ 和 TiO 中的 Ti-O 键的结合能特征峰位。图 6(c)是 TiO₂/SFP 复合材料中 Ti 2p的谱图,从图 6(c)可以看出,458.6 eV 与 464.3 eV 两处的峰和 Ti 2p_{3/2}与 Ti 2p_{1/2}相对应,两者结合能的差值是 5.7 eV,结果表明 TiO₂/SFP 复合材料中的 Ti 具有+4 价的价态^[26]。

2.4 pH 值对吸附效果的影响

图 7 是在室温条件下,铀的初始质量浓度为 100 mg/L、吸附剂投量为 0.01 g 时,不同 pH 值下 TiO₂/SFP 复合材料和单独葵花粉吸附容量的变化曲线。从图 7 可以看出,TiO₂/SFP 复合材料的吸附效果在不同 pH 值下均明显好于单独的葵花粉。pH 值变化对吸附性能的影响很大,在 pH=2.0~6.0 时,吸附性能随 pH 值增大而增大,pH=6.0~8.0 时反而随 pH 值增大而减小,材料的最佳 pH 值在 TiO₂ 介入后发生了偏移。这其中的原因可能是在 pH 相对较低的状态下,

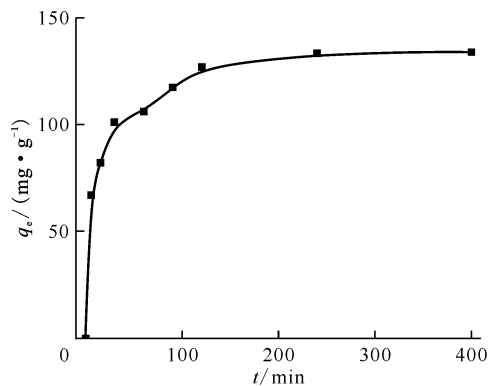
图7 不同 pH 值下 TiO₂/SFP 的铀吸附性能曲线Fig. 7 Effect of pH value on adsorption property of TiO₂/SFP

体系中充斥着大量高浓度的 H⁺,这些 H⁺会与同样带正电的铀酰离子互相竞争,进而使得 TiO₂/SFP 复合材料有限的吸附位点被 H⁺ 大量占据,造成了 TiO₂/SFP 复合材料在低 pH 值下吸附性能不甚理想。但随着体系 pH 值不断地增加,TiO₂/SFP 复合材料会经历一个去质子化过程,这样会使材料整体上开始呈负电,增大材料与铀之间的库仑力,最终导致吸附性能有了明显地提升。不过 pH 值再度升高时,由于带负电的铀酰复合物的形成,进而导致 TiO₂/SFP 对铀吸附容量减少^[28]。因此,TiO₂/SFP 复合材料的最佳 pH 为 6.0。

2.5 吸附动力学

图 8 是吸附时间对 TiO₂/SFP 复合材料吸附性能的影响。如图 8 所示,在反应的前 120 min 内,TiO₂/SFP 复合材料对铀的吸附速率非常快,随着时间的进行,吸附速率逐步减缓,在 240 min 时体系中铀的浓度基本不再发生变化,说明此时体系已经达到了吸附平衡,平衡时间为 240 min。因此以后实验中吸附时间均设定为 240 min。

为确定 TiO₂/SFP 复合材料的动力学参数,对时间-吸附容量的实验数据进行了关于准一级

图8 TiO₂/SFP 对铀的吸附容量与吸附时间的关系
Fig. 8 Relationship between adsorption capacity and time

动力学、准二级动力学方程的拟合,二者的具体表达式分别为: $dq_t/dt=k_1(q_e-q_t)$ 和 $dq_t/dt=k_2 \times (q_e-q_t)^2$ 。如图 9 所示,准一级动力学模型所拟合计算的理论吸附容量(68.34 mg/g)和实验值(139.5 mg/g)相距甚远,且准一级动力学方程下的 $r^2=0.9082$;而准二级动力学模型下的相

关系数为 0.9975,高于准一级动力学的拟合相关系数,且其理论吸附容量为 141.26 mg/g,与实验值十分接近。因此相比之下 TiO₂/SFP 复合材料的铀吸附过程更符合准二级动力学模型^[29],即其吸附类型属于化学吸附,且在整个吸附过程中化学吸附占到主导作用。

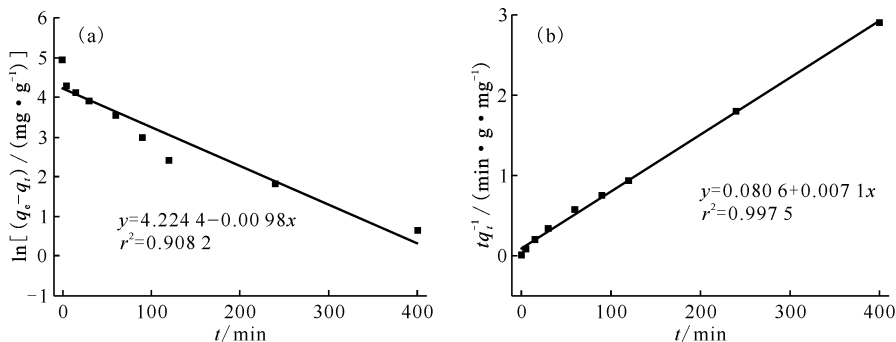


图 9 TiO₂/SFP 对铀吸附的准一级动力学模型(a)和准二级动力学模型(b)

Fig. 9 Pseudo-first-order(a) and pseudo-second-order(b) kinetic models for uranium adsorption on TiO₂/SFP

2.6 吸附热力学

图 10 是 TiO₂/SFP 复合材料铀吸附行为所拟合得到的热力学数据,其热力学参数列于表 2。从表 2 可看出,得到的 ΔH^\ominus 值大于 0,说明 TiO₂/SFP 复合材料吸附铀的行为属于吸热反应。 ΔS^\ominus 也大于 0,说明 TiO₂/SFP 复合材料在完成铀吸附以后体系的混乱程度较吸附前得到了提升。在三种不同温度下的 ΔG^\ominus 均小于 0,说明 TiO₂/SFP 复合材料的铀吸附反应可以自发进行,随着温度由 25 °C 升至 45 °C, ΔG^\ominus 的绝对值随温度升高而增加,说明反应自发进行的程度得到了提高,这一结果说明反应温度的升高,有利于 TiO₂/SFP 复合材料与铀的吸附反应向正方向进行^[29]。

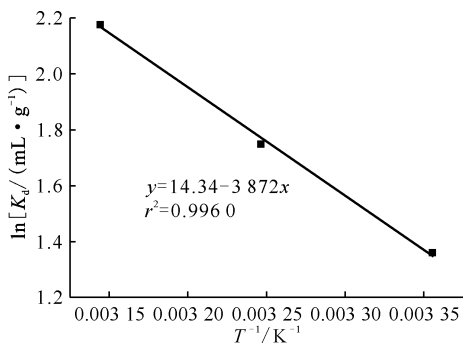


图 10 TiO₂/SFP 对铀吸附的 $\ln K_d$ 与 $1/T$ 的线性拟合图
Fig. 10 TiO₂/SFP linear fitting diagram of $\ln K_d$ and $1/T$ for uranium adsorption

表 2 热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters for uranium adsorption on TiO₂/SFP

$\Delta H^\ominus /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta S^\ominus /$ (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	$\Delta G^\ominus /$ (kJ · mol ⁻¹)		
		25 °C	35 °C	45 °C
32.19	119.22	-3.34	-4.53	-5.72

2.7 吸附等温线和吸附模型

图 11 是 25 °C、35 °C 和 45 °C 下 TiO₂/SFP 复合材料对铀酰离子的平衡吸附等温线。如图 11 所

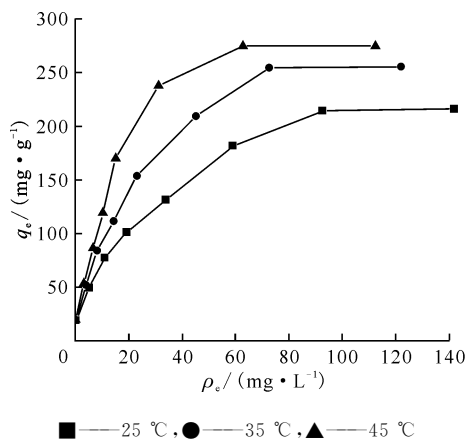


图 11 不同温度下 TiO₂/SFP 对铀的吸附等温线
Fig. 11 Adsorption isotherms of TiO₂/SFP for uranium at different temperature

示,随着体系温度的升高, TiO_2/SFP 复合材料对铀酰的吸附效果也有一定的提升,温度的升高利于吸附进行,这与热力学研究的结果一致。

为了确定 TiO_2/SFP 复合材料与铀吸附过程的吸附机理和性质,对不同温度下的吸附等温线进行 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合,拟合结果示于图 12。由图 12 可以看出,三种温度下按照 Langmuir 模型拟合得到的线性相关系数均略大于 Freundlich 模型拟合得到的线性相关系数。这说明 TiO_2/SFP 复合材料对铀酰离子的吸附是单层吸附^[30]。在不同温度下用 Freundlich 等温吸附模型所拟合 TiO_2/SFP 复合材料吸附铀酰离子的实验数据表明,三种温度下的 n 值均小于 1,当 $n=0\sim 1$ 时,说明比较容易进行吸附。用 Langmuir 吸附等温模型进行拟合得到的结果表明,在

25 °C 的条件下, TiO_2/SFP 复合材料对铀酰离子的最大吸附容量可达到 215.7 mg/g。

2.8 模拟海水和离子选择性实验

为研究 TiO_2/SFP 复合材料在多种共存离子存在的情况下对铀的吸附选择性,分别选择了 Cu^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ni^{2+} 、 K^+ 、 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 等作为干扰离子,研究了在众多干扰离子存在时 TiO_2/SFP 复合材料对铀的吸附效果,结果示于图 13(a)。如图 13(a)所示,虽然多种共存离子会对 TiO_2/SFP 复合材料吸附铀产生一定的影响,但 TiO_2/SFP 复合材料对铀的吸附仍具有较好的选择性,铀的去除率超过了 60%,吸附容量接近 120 mg/g,相比其他离子铀浓度的变化仍旧占据主导地位,这说明 TiO_2 这一传统铀吸附剂的介入提高了葵花粉对铀的选择性。

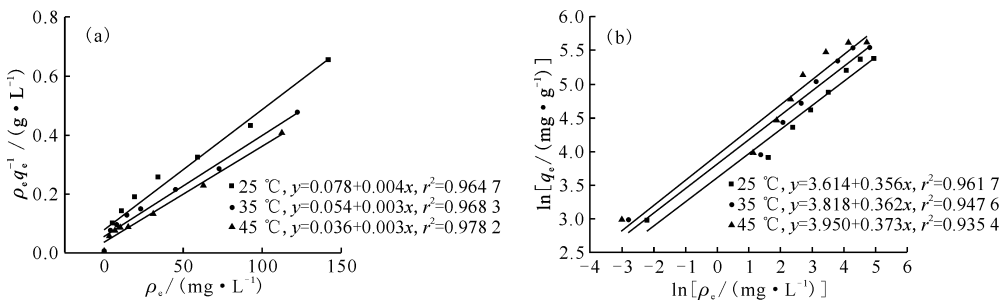
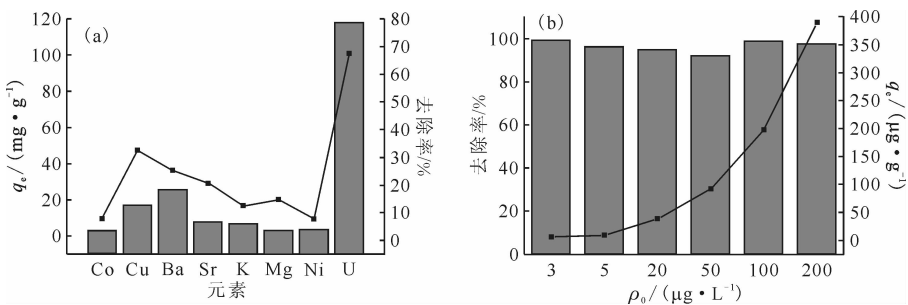


图 12 TiO_2/SFP 吸附铀的 Langmuir(a)和 Freundlich(b)线性等温模型

Fig. 12 Langmuir(a) and Freundlich(b) plots for removal of uranium by TiO_2/SFP



(a)——柱形图对应纵坐标“ q_e ”,曲线对应纵坐标“去除率”;(b)——柱形图对应纵坐标“去除率”,曲线对应纵坐标“ q_e ”

图 13 TiO_2/SFP 复合材料在共存离子中的铀吸附性能(a)和模拟海水体系下的铀吸附性能(b)

Fig. 13 Adsorption capacity of uranium in presence of other cations(a) and adsorption of uranium from simulated seawater(b) by TiO_2/SFP

基于海水中特殊的 pH 值和种类繁多的离子,仅仅依靠配制单一的含铀溶液无法体现材料在真实海水中的提铀效果,因此研究了模拟海水中 TiO_2/SFP 复合材料的吸附效果,结果示于图 13(b)。图 13(b)结果表明,在模拟海水中,

TiO_2/SFP 复合材料对铀可以保持极高的去除率,在低浓度的模拟海水中,对铀酰离子的去除率均可以达到 90% 以上,这就说明在模拟海水中 TiO_2/SFP 复合材料依旧保持着良好的铀吸附效果。

3 结 论

(1) 将天然葵花粉通过溶胶凝胶法与 TiO₂ 颗粒进行复合,得到的 TiO₂/SFP 复合材料不但保持花粉的构架,在花粉的表面还均匀地沉积有粒径为 130 nm 左右的 TiO₂ 颗粒。

(2) TiO₂/SFP 复合材料对铀离子呈现出较好的吸附效果,最优 pH 值为 6.0 时,在此 pH 值条件下最大吸附容量可达到 215.7 mg/g。

(3) 动力学研究结果表明 TiO₂/SFP 复合材料对于溶液中铀的吸附更符合准二级动力学模型。热力学研究数据表明 TiO₂/SFP 复合材料对铀吸附行为是自发的。TiO₂/SFP 复合材料吸附铀的过程更符合 Langmuir 模型,说明 TiO₂/SFP 复合材料对铀酰离子的吸附是单层吸附。

(4) 在不同初始浓度模拟海水中 TiO₂/SFP 复合材料对铀可保持较好地吸附效果,去除率均超过 90%,在多离子共存的情况下铀仍可被较好地吸附,说明材料具有良好的选择性。结果表明 TiO₂/SFP 复合材料是一种潜在的海水提铀材料。

参考文献:

[1] Moghadam S T, Delmastro C, Corngati S P. Urban energy planning procedure for sustainable development in the built environment: a review of available spatial approaches[J]. *J Clean Prod*, 2017, 165: 811-827.

[2] 杨姗也,王祥学,陈中山,等. 四氧化三铁基纳米材料制备及对放射性元素和重金属离子的去除[J]. *化学进展*, 2017, 30(2/3): 225-242.

[3] 陈海军,黄舒怡,张志宾,等. 功能性纳米零价铁的构筑及其对环境放射性核素铀的富集应用研究进展[J]. *化学学报*, 2017, 75(6): 560-574.

[4] Alexandratos S D, Kung S. Preface to the special issue: uranium in seawater[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(15): 4101-4102.

[5] 赵奥. 中国不可再生能源效率研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.

[6] Omer A M. Energy, environment and sustainable development[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2008, 12(9): 2265-2300.

[7] Puksec T, Leahy P, Foley A, et al. Sustainable development of energy, water and environment systems 2016[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2018, 82: 1685-1690.

[8] Briganti A, Armiento G, Nardi E, et al. Under-

standing uranium behaviour in a natural rock-water system: leaching and adsorption tests on the Tufo Rosso a Scorie Nere Ignimbrite (Viterbo area, central Italy)[J]. *Environ Earth Sci*, 2017, 76(20): 680.

[9] Augustine S, Gagnaire B, Adam-Guillermin C, et al. Effects of uranium on the metabolism of zebrafish[J]. *Danio Rerio Aquat Toxicol*, 2012, 118: 9-26.

[10] 王芳,张辉,戴仲然,等. 磁性核壳 CoFe₂O₄@SiO₂@PIL-AO 复合材料的制备及其吸附 U(VI) 性能研究[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(9): 3605-3613.

[11] Wang X Q, Liang C D, Dai S. Facile synthesis of ordered mesoporous carbons with high thermal stability by self-assembly of resorcinol form aldehyde and block copolymers under highly acidic conditions[J]. *Langmuir*, 2008, 24: 7500-7505.

[12] Manaka M, Seki Y, Okuzawa K, et al. Uranium sorption onto natural sediments within a small stream in central Japan[J]. *Limnology*, 2008, 9(3): 173-183.

[13] Mitsakou C, Eleftheriadis K, Housiadis C, et al. Modeling of the dispersion of depleted uranium aerosol[J]. *Health Phys*, 2003, 84: 538-544.

[14] Wang F, Tan L, Liu Q, et al. Biosorption characteristics of uranium(VI) from aqueous solution by pollen pini[J]. *J Environ Radioact*, 2015, 150: 93-98.

[15] Montanher S F, Oliveira E A, Rollemberg M C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran[J]. *J Hazard Mater*, 2005, 117(2-3): 207-211.

[16] Wang F, Tan L, Liu Q, et al. Biosorption characteristics of uranium(VI) from aqueous solution by pollen pini[J]. *J Environ Radioact*, 2015, 12(150): 93-98.

[17] Anagnostopoulos V, Symeopoulos B, Bourikas K, et al. Biosorption of U(VI) from aqueous systems by malt spent rootlets: kinetic, equilibrium and speciation studies[J]. *Int J Environ Sci Technol*, 2016, 13(1): 285-296.

[18] Menacer S, Lounis A, Guedioura B, et al. Uranium removal from aqueous solutions by adsorption on Aleppo pine sawdust, modified by NaOH and neutron irradiation[J]. *Desalin Water Treat*, 2016, 57(34): 16184-16195.

[19] Camaeho L M, Deng S G, Parra R R. Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: effects of pH and initial feed concentration[J]. *J*

- Hazard Mater, 2010, 175: 393-398.
- [20] Fatima H, Djamel N, Samira A, et al. Modelling and adsorption studies of removal uranium(VI) ions on synthesised zeolite NaY[J]. Desalin Water Treat, 2013, 51: 5583-5591.
- [21] Sepehrian H, Samadfam M, Asadi Z. Studies on the recovery of uranium from nuclear industrial effluent using nanoporous silica adsorbent[J]. Int J Environ Sci Technol, 2012, 9: 629-636.
- [22] Manos M J, Kanatzidis M G. Layered metal sulfides capture uranium from seawater[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(39): 16441-16446.
- [23] 庞宏伟,王祥学,姚文,等. 金属氧化物材料对放射性核素的去除及机理研究[J]. 中国科学:化学, 2018,48(1):58-73.
- [24] Kim S H. Design of TiO₂ nanoparticle selfassembles aromat is polyamide thin film composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem[J]. J Membr Sci, 2003, 211: 157-165.
- [25] Jia Z, La L B T, Zhang W C, et al. Strong enhancement on dye photocatalytic degradation by ball-milled TiO₂: a study of cationic and anionic dyes[J]. J Mater Sci Technol, 2017, 33(8): 856-863.
- [26] Dong H, Zhuang Z, Gu Y, et al. The adsorption and activation of formic acid on different anatase TiO₂ surfaces[J]. J Energy Chem, 2017, 26(4): 738-742.
- [27] Li H, Wang B, He X, et al. Composite of hierarchical interpenetrating 3D hollow carbon skeleton from lotus pollen and hexagonal MnO₂ nanosheets for high-performance supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(18): 9754-9762.
- [28] Tan L, Liu Q, Jing X, et al. Removal of uranium(VI) from aqueous solution by magnetic cobalt ferrite/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites[J]. Chem Eng J, 2015, 273: 307-315.
- [29] Wang F, Li H, Liu Q, et al. A graphene oxide/amidoxime hydrogel for enhanced uranium capture[J]. Sci Rep, 2016, 6: 19367.
- [30] Yan H J, Wang J, Zhang H S, et al. High U(VI) adsorption capacity by mesoporous Mg(OH)₂ deriving from MgO hydrolysis[J]. RSC Adv, 2013, 3: 23278-23289.