

# 氧化石墨烯对 U(VI) 的吸附

肖宇琛, 何森彪\*

绍兴市稽山中学, 浙江 绍兴 312000

**摘要:** 氧化石墨烯由于具有高比表面积和大量含氧功能基团, 在放射性核素的高效富集方面引起广泛的关注。利用自制的氧化石墨烯作为吸附剂, 研究了不同实验条件下对放射性废水中 U(VI) 的吸附行为, 研究了 pH、离子强度、温度和氧化石墨烯浓度对 U(VI) 吸附的影响。结果表明, 氧化石墨烯对 U(VI) 的吸附主要是形成内层表面络合物, 具有很强的去除能力, 是目前所有材料中对 U(VI) 吸附能力最强的材料之一。吸附后的石墨烯经强酸处理后可以实现循环利用, 而且吸附能力没有明显降低, 但是弱酸处理不能使吸附的铀从石墨烯表面解吸。随着未来技术的发展, 氧化石墨烯能够低成本大量制备后, 在放射性废水处理中将具有重要的应用前景。

**关键词:** 氧化石墨烯; 吸附; 放射性核素; U(VI); 作用机理

**中图分类号:** TL941. 21; X591    **文献标志码:** A    **文章编号:** 0253-9950(2019)02-0228-05

**doi:** 10. 7538/hhx. 2019. 41. 02. 0228

## Sorption of U(VI) Onto Graphene Oxides

XIAO Yu-chen, HE Sen-biao\*

Shaoxing Jishan High School, Shaoxing 312000, China

**Abstract:** Graphene oxides(GOs) have attracted multidisciplinary attentions because of their excellent properties such as high surface area and large amount of oxygen-containing functional groups. In this paper, the as-synthesized GOs were applied as adsorbents for the elimination of U(VI) from aqueous solutions under different experimental conditions. The effects of pH, ionic strength, temperature and concentration of GOs on the sorption of U(VI) were studied intensively. The results show that the sorption of U(VI) on GOs is mainly dominated by the formation of inner-sphere surface complexation. After sorption, the adsorbed U(VI) can be desorbed from GOs completely after the treatment with high concentration of acid. And GOs can be reused for the sorption of U(VI) without obvious decrease of sorption ability. GOs may be a very suitable nanomaterial in the treatment of radioactive wastewater in future.

**Key words:** graphene oxides; sorption; radionuclides; U(VI); interaction mechanism

随着经济的快速发展, 对能源和电力的需求 越来越迫切, 而且越来越多。在所有的能源结构

收稿日期: 2018-10-08; 修订日期: 2018-12-05

作者简介: 肖宇琛(2001—), 男, 浙江绍兴人, 从事放射性核素处理研究, E-mail: 2368790135@qq.com

\* 通信联系人: 何森彪(1980—), 男, 浙江绍兴人, 高级教师, 从事放射性核素处理研究, E-mail: hesenbiao1234@163.com

中,如火电引起的大气污染和氮氧化物、硫氧化物排放问题,风能、太阳能和潮汐能的不稳定问题,水电已经达到饱和问题等,核电由于其稳定性、高效性和安全性等诸多优点,在我国十三五规划中核电将得到大力发展,但是在核电发展和运行的过程中,如铀矿开采、核燃料加工、核燃料发电、乏燃料后处理等过程中,特别是核泄漏等自然灾害,会不可避免地产生大量长寿命放射性核素,释放到环境中,给生态环境和人类健康造成重大危害。铀是核燃料的重要组成部分,在整个核电运行中占有重要的地位,因此铀的放射性污染是核电发展过程中不可避免的关键问题,其作为一种长寿命的放射性元素,具有很高的放射性和化学毒性,特别是其衰变产生的放射性核素,能够长期存在于环境中,如在水体、土壤中等,能够直接或者间接通过植物或者生物链进入到人体中,对人类健康和生态环境造成危害。因此,铀的污染治理受到广泛的关注。

目前关于铀的污染治理主要有吸附、沉淀、还原固定、生物固定、离子交换等方法,在上述方法中,吸附法由于操作简单、成本低而且可以大规模应用等优点而受到广泛关注<sup>[1-7]</sup>。吸附法目前面临的主要问题是材料的吸附能力问题,虽然大部分材料如黏土矿物、氧化物、活性炭、金属氧化物等已经广泛应用于放射性核素的吸附,但是这些材料对铀的吸附能力均相对偏低,限制了其在放射性废水处理中的进一步广泛应用。

自从石墨烯材料被发现后,由于其独特的物理化学性质被广泛应用于光电转化、储能、器件制备等很多领域,并表现出良好的性能优越性。石墨烯材料与其他材料相比,具有比表面积大、功能基团多、作用位点分布广泛等优点,在环境污染物治理领域得到广泛应用,特别是表面的大量含氧功能基团,能够与 U(VI) 形成强络合物而对 U(VI) 具有强吸附能力,在放射性核素的吸附去除方面具有不可比拟的优势。王祥科课题组首次将石墨烯材料作为吸附剂用于环境污染物的去除研究,结果表明:石墨烯对放射性核素、重金属离子和有机物具有很强的吸附能力<sup>[8-9]</sup>。其课题组主要利用同步辐射技术和理论计算,在分子水平上从机理的角度研究了石墨烯材料对放射性核素的吸附机理和性能。本工作拟从宏观角度研究石墨烯在放射性废水处理方面的应用,特别是研究不同实验条件下石墨烯对 U(VI) 的宏观吸附效

果。研究结果对于石墨烯材料在放射性废水的处理方面,具有重要的参考意义和应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

硝酸铀,分析纯,湖北楚盛威化工有限公司;高氯酸钾、盐酸、氢氧化钠,分析纯,国药集团上海有限公司。

722N 可见分光光度计,上海精科股份有限公司;FiveEasy Plus TM EE28 酸度计,精度 0.01, ±1 mV, 0.3 °C, 瑞士梅特勒-托利多公司;THZ-82A 回旋式双数显水浴恒温振荡摇床,上海江星股份有限公司。

### 1.2 实验方法

本工作用到的氧化石墨烯是利用 Hummers 方法,由王祥科课题组合成提供。Hummers 法是将石墨粉末与高锰酸钾在浓硫酸中反应,得到石墨薄片,再经超声或高剪切剥离为氧化石墨烯。根据扫描电子显微镜和红外光谱扫描表征结果,制备的材料具有 2~3 层的结构,表面具有大量含氧功能基团,在水溶液中具有有良好的分散性<sup>[8]</sup>。

根据前期大量的研究结果<sup>[8,10-11]</sup>,铀在石墨烯上的吸附在 2~3 h 达到吸附平衡,本实验结果表明:铀在氧化石墨烯上能够快速达到吸附平衡,振荡 24 h 后铀的吸附不再随时间增加而增加,说明铀在石墨烯表面有化学键形成,以化学吸附存在。相关动力学的讨论在很多文献<sup>[12-14]</sup>中有详细的描述,本文不再做详细分析。铀在氧化石墨烯上的吸附批次实验采用摇瓶实验,氧化石墨烯溶液首先与 KClO<sub>4</sub> 溶液混合,振荡 24 h 后让氧化石墨烯和 KClO<sub>4</sub> 达到表面离子平衡后,溶液中的离子浓度不再发生变化,加入 U(VI) 溶液,调节 pH 到相应的数值,然后振荡 24 h 用 12 000 r/min 离心 30 min 进行固液分离,采用偶氮胂 III 分光光度法在 650 nm 波长条件下分析上清液中铀离子的浓度。吸附百分数(R)和吸附容量(Q)按照公式(1)、(2)计算。

$$R = (c_0 - c_e) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = (c_0 - c_e) / m \times V \quad (2)$$

式中: $c_0$ , 铀的初始浓度, mol/L;  $c_e$ , 平衡后溶液中铀的浓度, mol/L;  $m$ , 体系中氧化石墨烯的质量, g;  $V$ , 溶液体积, mL。

为了深入理解 U(VI) 在氧化石墨烯上的吸附机理, Langmuir 和 Freundlich 吸附模型用于模拟吸

附等温线,两个模型的线性表达式如式(3)、(4)。

$$\frac{c_e}{Q} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} + \frac{c_e}{Q_{\max}} \quad (3)$$

$$\lg Q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (4)$$

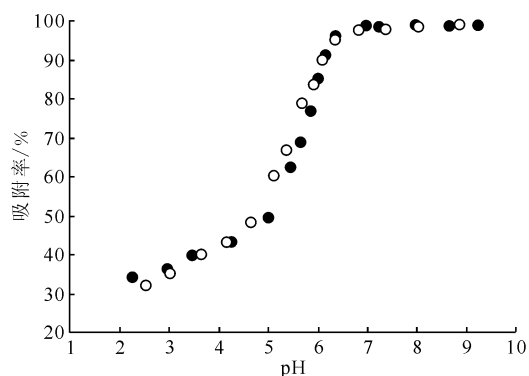
式中:  $Q$ , 铀在氧化石墨烯上的吸附容量, g/g;  $Q_{\max}$ , 铀在氧化石墨烯上的饱和吸附容量, g/g;  $K_L$ , Langmuir 常数;  $K_F$  和  $1/n$  是 Freundlich 常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 和离子强度对吸附 U 的影响

不同 pH 条件下, 铀在氧化石墨烯上的吸附曲线示于图 1。由图 1 可知: 在  $\text{pH} < 5.0$  时, 铀在氧化石墨烯上的吸附随 pH 增加而缓慢增加, 但是仍然超过 30% 的铀被吸附到氧化石墨烯表面, 与传统的黏土矿物和氧化物比较, 吸附明显增强; 在  $\text{pH} > 5.0$  后, 吸附随 pH 增加迅速增加, 到  $\text{pH} \approx 6.5$  后几乎 100% 的铀被吸附到氧化石墨烯表面, 然后随着 pH 增加, 吸附维持不变。

在 0.01 mol/L 和 0.1 mol/L  $\text{KClO}_4$  离子强度条件下, 铀在氧化石墨烯上的吸附受离子强度影响非常小。从图 1 的吸附曲线可以看出, 铀的吸附受 pH 影响明显而几乎不受离子强度影响, 说明铀的吸附主要是内层表面络合机理, 而不是离子交换或者外层表面络合机理。在理论情况下, 离子交换或者外层表面络合受离子强度影响而不受 pH 影响, 内层表面络合受 pH 影响而不受离子强度影响<sup>[1]</sup>。根据上述理论, 铀的吸附主



$c_0 = 4.0 \times 10^{-4}$  mol/L,  $20^\circ\text{C}$ ,  $m/V = 0.05$  g/L,  $t = 24$  h  
 $c(\text{KClO}_4)$ , mol/L: ● — 0.1, ○ — 0.01

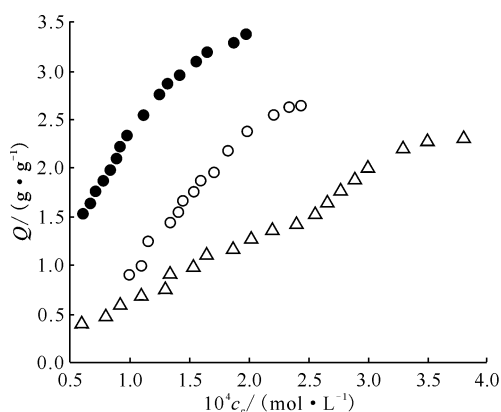
图 1 pH 和离子强度对 U(VI) 在氧化石墨烯上吸附的影响

Fig. 1 Effect of pH and ionic strength on sorption of U(VI) onto graphene oxides

要是内层表面络合, 说明氧化石墨烯表面的大量含氧功能基团与铀形成强络合物而稳定吸附在石墨烯表面。赵桂霞等<sup>[8]</sup>对氧化石墨烯的滴定结果表明, 氧化石墨烯的等电位点  $\text{pH} = 3.9$ , 说明在  $\text{pH} < 3.9$  的条件下, 石墨烯表面为正电荷, 在  $\text{pH} > 3.9$  的条件下, 石墨烯表面带负电荷, 在酸性条件下发生质子化反应 ( $\equiv\text{SOH} + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{SOH}_2^+$ ), 而在碱性条件下发生去质子化反应 ( $\equiv\text{SOH} \rightarrow \equiv\text{SO}^- + \text{H}^+$ ), 随着 pH 升高, 氧化石墨烯表面的负电荷越来越多, 带正电荷的铀离子容易吸附到带负电荷的氧化石墨烯表面。因此, 随着 pH 升高, 铀在氧化石墨烯表面的吸附增强<sup>[1,8,11,14-15]</sup>。

### 2.2 吸附等温线

吸附等温线对了解铀在氧化石墨烯表面吸附性质非常重要, 特别是吸附容量。20、40、60  $^\circ\text{C}$  下, 铀在氧化石墨烯上的吸附等温线示于图 2。由图 2 可知: 铀的吸附几乎为线性吸附, 说明吸附远未达到饱和, 只是在最后铀浓度高的情况下吸附随溶液中铀浓度增加而增加缓慢, 说明几乎达到饱和。从不同温度条件下的吸附等温线可以看出, 吸附受温度影响明显, 随着温度的升高吸附明显增强, 整个吸附过程是吸热过程, 在铀的吸附过程中, 温度升高有利于铀的去除。为了进一步分析铀在氧化石墨烯上的吸附机理和计算饱和吸附容量, 采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型对吸附等温线进行数据拟合, 从图 2 的吸附等温线看, 吸附未达到平衡, 上述两个吸附方程对吸附等温线无法给出满意的拟合, 说明在  $\text{pH} = 6.0$  的情况下, 吸附还没有



$m/V = 0.05$  g/L,  $I = 0.01$  mol/L  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{pH} = 6.0 \pm 0.1$ ,  $t = 24$  h  
● — 60  $^\circ\text{C}$ , ○ — 40  $^\circ\text{C}$ , △ — 20  $^\circ\text{C}$

图 2 不同温度下铀在氧化石墨烯上的吸附等温线  
Fig. 2 Sorption of U(VI) on graphene oxides at different temperatures

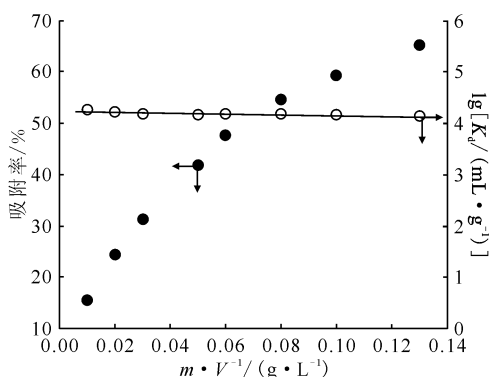
达到平衡,从侧面说明氧化石墨烯对铀具有超强的吸附能力。在 20 °C 下,铀在氧化石墨烯上的吸附容量达到了 2.2 g/g;在 60 °C 下,铀在氧化石墨烯上的吸附容量达到了 3.5 g/g 后仍然没有达到吸附平衡,说明在 pH=6.0 的条件下,石墨烯在放射性废水处理中具有重要的应用前景。与其他黏土材料、氧化物等比较<sup>[2-7, 10, 15-23]</sup>,石墨烯是目前所有材料中吸附容量最高的材料之一。

### 2.3 吸附剂浓度对吸附 U 的影响

为了提高吸附效率,降低处理成本,合适的吸附剂添加量对吸附处理放射性废水中放射性核素具有重要的研究意义。不同氧化石墨烯浓度对铀的吸附效果示于图 3。由图 3 可知:铀在石墨烯上的吸附随氧化石墨烯浓度( $m/V$ )的增加而逐渐增加,随着氧化石墨烯浓度的增加,石墨烯提供的作用位点和表面功能基团增加,提高了铀在石墨烯表面的吸附和络合能力,从而增加了铀的吸附。吸附分配系数( $K_d$ ) 计算如下式:

$$K_d = (c_0 - c_e) / c_e \times V / m$$

以  $\lg K_d$  对石墨烯浓度( $m/V$ )作图示于图 3。由图 3 可知:吸附分配系数在实验条件范围内几乎没有变化,这与吸附分配系数的性质一致。在固相浓度比较低的条件下,吸附分配系数是一个常数,在固相浓度较高的情况下,由于固相颗粒之间的团聚等问题,使部分作用位点无法与铀离子结合而降低对铀的吸附。但是在本工作中,由于氧化石墨烯的浓度很低,而且氧化石墨烯具有很好的分散性,因此铀在氧化石墨烯上的吸附分配系数是一个常数,与石墨烯的浓度没有关系。另



$c_0 = 4.0 \times 10^{-4}$  mol/L,  $I = 0.01$  mol/L  $KClO_4$ ,  
pH=6.0±0.1, 20 °C,  $t = 24$  h

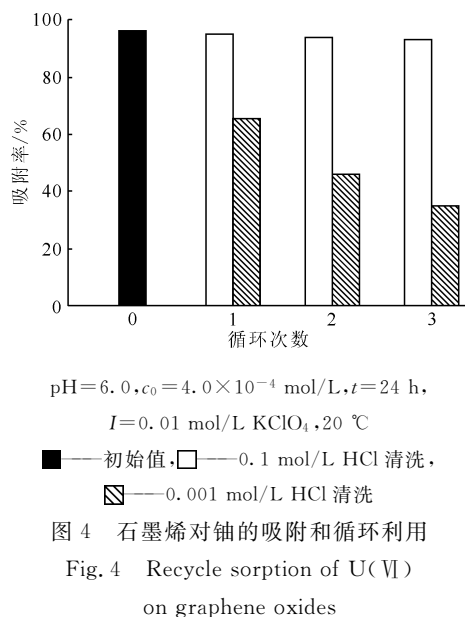
图 3 不同氧化石墨烯浓度对铀的吸附影响

Fig. 3 Effect of graphene oxide contents on sorption of U(VI)

外,从图 3 可以看出,  $\lg K_d$  值在 4.0~4.2,说明氧化石墨烯对铀具有非常强的吸附能力。

### 2.4 吸附剂的循环使用性能

材料的循环使用或者材料对放射性核素的超强固化能力,对放射性废水的处理至关重要。如果材料能够循环使用,可以降低材料的使用成本;如果材料对放射性核素吸附后不能解吸,那么实现材料对放射性核素的超强固化性质,在放射性核素的固化处理方面同样具有重要的意义。本实验中在吸附达到平衡后,分别用 0.1 mol/L 和 0.001 mol/L 的 HCl 对吸附后的石墨烯进行清洗,然后再次吸附铀,结果示于图 4。由图 4 可知:用 0.1 mol/L 的 HCl 清洗后,石墨烯对铀的吸附几乎没有降低,说明用 0.1 mol/L 的 HCl 清洗后,吸附在石墨烯上的铀可以全部清洗掉,而且石墨烯可以重复使用;用 0.001 mol/L 的 HCl 清洗后,石墨烯对铀的吸附明显降低,说明用 0.001 mol/L 的 HCl 清洗后,吸附在石墨烯上的铀不能全部清洗掉,部分在石墨烯表面以络合形式存在的铀形成稳定的结构,在弱酸条件下无法从石墨烯表面解吸,石墨烯无法重复使用。因此在弱酸性条件下,铀在石墨烯表面形成稳定的络合物,可以实现铀的高效固定。



pH=6.0,  $c_0 = 4.0 \times 10^{-4}$  mol/L,  $t = 24$  h,  
 $I = 0.01$  mol/L  $KClO_4$ , 20 °C

■——初始值, □——0.1 mol/L HCl 清洗,  
▨——0.001 mol/L HCl 清洗

图 4 石墨烯对铀的吸附和循环利用  
Fig. 4 Recycle sorption of U(VI) on graphene oxides

## 3 结论

采用 Hummers 方法制备的氧化石墨烯作为吸附剂,研究了不同实验条件下氧化石墨烯对铀的吸附性质,结果表明:

- (1) 石墨烯对铀具有超强的吸附能力；
- (2) 铀的吸附受 pH 影响而几乎不受离子强度影响,说明铀的吸附机理主要为内层表面络合而不是离子交换或者外层络合；
- (3) 石墨烯对铀的吸附随温度升高而增强,吸附是一个吸热反应过程；
- (4) 石墨烯吸附铀后,在强酸性条件下可以解吸后再重复利用,而且吸附能力没有降低,在弱酸性条件下吸附后的铀不能完全解吸,石墨烯对铀的强络合能力可以在铀的固化方面具有非常好的应用前景。

### 参考文献:

- [1] Li J, Wang X X, Zhao G X, et al. Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions[J]. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2322-2356.
- [2] 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: 560-574.
- [3] 梁宇,顾鹏程,姚文,等. 碳基纳米材料对放射性核素铀的吸附研究[J]. *化学进展*, 2017, 29: 1062-1071.
- [4] 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: 58-73.
- [5] 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核素及重金属离子的去除进展[J]. *化学进展*, 2018, 30: 225-242.
- [6] 王祥学,庞宏伟,吴忆涵,等. 层状双金属氧化物材料对放射性核素的去除研究[J]. *中国科学:化学*, 2019, 49(1): 2-11.
- [7] 王苏菲,于淑君,吴忆涵,等. 聚苯胺@碳纳米纤维复合材料对放射性核素铀的高效去除[J]. *中国科学:化学*, 2019, 49(1): 71-79.
- [8] Zhao Guixia, Li Jiaying, Ren Xuemei, et al. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 10454-10462.
- [9] Zhao Guixia, Jiang Lang, He Yudong, et al. Sulfonated graphene for persistent aromatic pollutant management[J]. *Adv Mater*, 2011, 23: 3959-3963.
- [10] 顾鹏程,宋爽,张塞,等. 聚苯胺改性 Mxene 复合材料对 U(VI) 的高效富集及机理研究[J]. *化学学报*, 2018, 76(9): 701-708.
- [11] Zhao Guixia, Wen Tao, Yang Xin, et al. Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions[J]. *Dalton T*, 2012, 41: 6182-6188.
- [12] Shen Y, Fang Q, Chen B. Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: adsorption, transformation, and detection[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 49: 67-84.
- [13] Perreault F, de Faria A F, Elimelech M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5861-5896.
- [14] Sun Y, Wang Q, Chen C, et al. Interaction between Eu(III) and graphene oxide nanosheets investigated by batch and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy and by modeling techniques[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 6020-6027.
- [15] 张晨璐,冷然,张一阗,等. 锰铝二元水滑石和锰铁铝三元水滑石对 U(VI) 的高效去除及机理研究[J]. *中国科学:化学*, 2019, 49(1): 133-144.
- [16] 盖涛,韩冬,翟茂林,等. 聚丙烯酰胺-咪唑类离子液体凝胶的辐射合成及其对铀和碘的吸附[J]. *核化学与放射化学*, 2018, 40(4): 209-217.
- [17] Chen Haijun, Chen Zhe, Zhao Guixia, et al. Enhanced adsorption of U(VI) and <sup>241</sup>Am(III) from wastewater using Ca/Al layered double hydroxide@carbon nanotube composites[J]. *J Hazardous Mater*, 2018, 347: 66-77.
- [18] Song S, Zhang S, Huang Shuyi, et al. A novel multi-shelled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> hollow microspheres for immobilizing U(VI) and Eu(III)[J]. *Chem Eng J*, 2018, 355: 697-709.
- [19] Yin L, Song S, Wang X X, et al. Rationally designed core-shell and yolk-shell magnetic titanate nanosheets for efficient U(VI) adsorption performance[J]. *Environ Pollut*, 2018, 238: 725-738.
- [20] 孙菊,王亚男,段升霞,等. 低温等离子体改性碳纳米管及其对 U(VI) 的吸附性能研究[J]. *中国科学:化学*, 2018, 49(1): 184-194.
- [21] 律志民,杨世民,陈磊,等. 新型 LDH@MOF-76 复合材料对于水溶液中铀酰的高效富集[J]. *中国科学:化学*, 2018, 49(1): 53-64.
- [22] 杨爱丽,武俊红,张亚新. 臭氧氧化改性碳纳米管对铀的吸附性能[J]. *核化学与放射化学*, 2018, 40(4): 267-272.
- [23] 李博林,朱璐,王路生,等. U(VI) 在偕胺肟基功能化介孔二氧化硅上的吸附[J]. *核化学与放射化学*, 2018, 40(3): 166-174.