

黄钾铁矾的制备及其对 U(VI) 的吸附

魏红福^{1,2}, 董发勤^{3,*}, 刘明学², 张伟⁴, 何苗², 陈木兰²

1. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900;

2. 西南科技大学 生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

3. 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;

4. 西南科技大学 分析测试中心, 四川 绵阳 621010

摘要: 为了研究黄钾铁矾对溶液中 U(VI) 的吸附效果, 采用一步水热法制备了黄钾铁矾, 并利用 X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱 (Raman spectrum)、红外光谱 (FTIR) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等技术表征了材料的理化特性。利用静态吸附实验研究了溶液 pH 值、离子强度、固液比和 U(VI) 初始浓度对吸附过程的影响。结果表明: 溶液 pH 对于 U(VI) 的吸附产生较大的影响, 而离子强度则对吸附过程没有影响, 表明黄钾铁矾对 U(VI) 的吸附机理为内层表面络合。吸附在 100 min 内基本达平衡, 且符合准二级动力学模型。吸附等温线符合 Langmuir 等温模型, 表明 U(VI) 的吸附是单层吸附。在溶液的 pH=7.0、298 K 时, 黄钾铁矾对 U(VI) 的最大吸附量为 154 mg/g。最佳吸附条件为: 固液比 1.0 g/L、U(VI) 初始浓度为 0.42 mmol/L、298 K、pH=7.0, 达到平衡时的吸附量为 (76.0 ± 1.4) mg/g ($n=3$), 去除率达到了 $(88.0 \pm 1.3)\%$ ($n=3$)。以上结果表明, 黄钾铁矾可以作为含 U(VI) 废水处理的潜在吸附材料。

关键词: 黄钾铁矾; U(VI); 吸附动力学; 吸附等温线

中图分类号: TL941.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2021)04-0362-11

doi: 10.7538/hhx.2021.YX.2020043

Preparation of Jarosite and Its Adsorption Characteristics for U(VI)

WEI Hong-fu^{1,2}, DONG Fa-qin^{3,*}, LIU Ming-xue², ZHANG Wei⁴,
HE Miao², CHEN Mu-lan²

1. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. School of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

3. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Mianyang 621010, China;

4. Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract: In order to investigate the adsorption of U(VI) on jarosite from solution, jarosite was synthesized using a one-step hydrothermal method, and characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectrum, infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope (SEM) technologies in detail. The effects of solution pH, ionic strength, solid-to-liquid ratio and initial U(VI) concentration on the adsorption process were studied using batch adsorption methods. The results show that the removal of U(VI) is deeply dependent

收稿日期: 2020-05-12; **修订日期:** 2020-07-22

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (2014CB846003); 国家自然科学基金资助项目 (41802037)

* **通信联系人:** 董发勤

on pH but independent of ionic strength, indicating that the adsorption of U(VI) is dominant by inner surface complexation. The adsorption basically reaches equilibrium within 100 min, and is in accordance with the pseudo-second-order kinetic model. The adsorption isotherms are well described by Langmuir isotherm model, indicating that the adsorption of U(VI) is monolayer coverage. The optimal adsorption conditions are as follows: solid-to-liquid ratio 1.0 g/L, initial concentration of U(VI) 0.42 mmol/L, temperature of 298 K, and solution pH of 7.0. The adsorption capacity at equilibrium is (76.0 ± 1.4) mg/g ($n=3$), and the removal percentage reaches $(88.0 \pm 1.3)\%$ ($n=3$). The above results indicate that jarosite can be used as a potential adsorption material for the treatment of wastewater containing U(VI).

Key words: jarosite; U(VI); adsorption kinetics; adsorption isotherm

铀是一种天然的放射性元素,常被用于各种民用和军事项目。在铀矿的开采、提炼、加工和偶发事故中,会对水体和土壤等环境造成铀的放射性污染^[1]。铀的半衰期非常长,如²³⁵U的半衰期为7.04亿年,²³⁸U的半衰期长达44.68亿年,一旦发生污染就会在环境中长期存在。铀可以通过口、鼻和皮肤进入人体,对人类健康构成了长期的潜在风险,包括辐射危害、生物动力学毒性、代谢毒性和化学毒性等。这些危害对哺乳动物的繁殖和发育造成严重损害,包括生育能力下降、胚胎发育异常和癌症等^[2-4]。近十年来,开发铀污染环境的修复技术引起了人们的极大关注和广泛研究,报道了多种修复方法,包括物理-化学法^[5-6](吸附、沉淀、离子交换和膜分离等)、微生物法^[7]、植物法^[8]等,其中吸附法作为一种简单、高效的分离方法引起了人们广泛的研究。

黄钾铁矾($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)作为一种含铁硫酸盐的次生矿物,主要形成于酸性、富含硫的自然环境中,这些环境包括由含黄铁矿的沉积物形成的酸性硫酸盐土壤、硫化矿床风化带、酸性高盐湖泊沉积物、酸矿废水区域、黄铁矿煤矸石的风化场地等^[9]。在冶金工业上,湿法炼锌除铁工艺也会产生大量黄钾铁矾废弃物^[10]。黄钾铁矾这种次生矿物长时间未得到有效的开发利用,直到近年来人们发现其具有较高的比表面积和较多的表面羟基,是一种优良的吸附材料,而且其晶体结构中多个晶体化学位置都能被其它元素取代,形成广泛的类质同象。基于这些特性,黄钾铁矾能够将有毒、有害元素以共沉淀或吸附的方式固定起来,从而减轻对环境的危害。因此,现在黄钾铁矾广泛用于含As(V)、Cr(VI)、Cu(II)、Hg(II)和Tl(I)等有毒元素废水的处理^[11-18],但是却鲜有其用于含铀废水处理的报道。

本工作拟选取黄钾铁矾作为吸附剂,研究其对U(VI)吸附过程中的影响因素、吸附动力学和吸附等温线,探讨黄钾铁矾对U(VI)的吸附机理,并比较两种制备方式获得的材料在吸附性能上的差异,以期铀污染废水的处理提供一种廉价的吸附材料。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

所用试剂均为市售分析纯,其中硝酸铀酰($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和偶氮胂Ⅲ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$)购买自Sigma-Aldrich公司。

Alpha-1500紫外可见分光光度计,上海谱元仪器有限公司;X Pert pro X射线衍射仪,荷兰帕纳科;Ultra55高分辨冷场发射扫描显微镜(SEM)分析系统,带有Oxford ie 450x-max 80能量色散X射线光谱仪(energy-dispersive X-ray spectrometer, EDS),德国Carl Zeiss公司;Spectrum One红外吸收光谱仪,美国PE公司;In Via激光拉曼光谱仪,英国Renishaw公司;85-2控温磁力搅拌器,江苏金怡仪器科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 U(VI)储备液的配制 称取2.11 g硝酸铀酰,用少量去离子水溶解后,加入10 mL浓 HNO_3 ,转移至1 000 mL容量瓶中,用去离子水定容,摇匀,即得4.2 mmol/L的U(VI)储备液。使用前,用去离子水稀释至所需浓度即可。U(VI)在不同pH值水溶液中的形态分布采用Visual MINTEQ软件(3.0版)计算^[19]。

1.2.2 黄钾铁矾的制备及表征 水热法制备黄钾铁矾:称取5.60 g KOH、17.20 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于100 mL去离子水中,加入聚四氟乙烯反应器中,在带有搅拌及螺旋冷凝器的油浴加热器上,于

95 ℃下搅拌回流 4 h,然后将溶液在室温下再静置 20 h,过滤收集沉淀,用去离子水洗涤 3 次,然后于 60 ℃条件下干燥 24 h 备用^[9,13,20]。黄钾铁矾的生物制备方法参照文献[21]进行。水热法合成的黄钾铁矾采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜、拉曼光谱和傅里叶变换红外光谱等方法进行表征。

1.2.3 吸附动力学实验 固液比(m/V)为 1.0 g/L, $U(VI)$ 的初始浓度为 0.42 mmol/L,溶液 pH 值分别为 5.0、6.0 和 7.0,298 K 时,置于磁力搅拌器上搅拌。吸附过程中定时用注射器取样,样品液用直径为 0.22 μm 的超滤膜过滤,收集滤液,用偶氮胂 III 法测定滤液中 $U(VI)$ 的浓度^[19]。每组实验均做 3 组平行实验。采用准一级动力学和准二级动力学对实验数据进行拟合分析,研究吸附过程的机理。准一级和准二级动力学方程分别如式(1)、(2)^[22-23]。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为吸附达到平衡时和 t 时刻的吸附量,mg/g; k_1 为准一级动力学速率常数,min⁻¹; k_2 为准二级动力学速率常数,g/(mg·min)。

1.2.4 吸附条件实验 称取一定量的黄钾铁矾加入石英玻璃槽中,然后加入一定体积 4.2 mmol/L 的硝酸铀酰溶液,用 0.17 mol/L 的 NaCl 溶液定容至 80 mL,用 0.10 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值,将配制好的溶液置于磁力搅拌器上搅拌,考察吸附时间、固液比、 $U(VI)$ 初始浓度、溶液 pH 值和离子强度等因素对吸附过程的影响。取样,过滤,测定滤液中的 $U(VI)$ 浓度。平衡吸附量(q_e , mg/g)的计算方法如式(3)。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (3)$$

式中: c_0 和 c_e 分别为溶液中 $U(VI)$ 的初始和平衡浓度,mmol/L; V 为溶液总体积,L; m 为吸附剂质量,g。 $U(VI)$ 去除率(R)的计算方法如式(4)。

$$R = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: c_0 和 c_t 分别为溶液中 $U(VI)$ 的初始浓度和吸附过程中 t 时刻的浓度,mmol/L。

1.2.5 等温吸附实验 固液比为 1.0 g/L,溶液 pH 值分别为 5.0、6.0、7.0,298 K 时,配制不同初始浓度的 $U(VI)$ 溶液,搅拌吸附 24 h,过滤,测定滤液中的 $U(VI)$ 浓度。采用 Langmuir 和 Freundlich

两种等温模型对实验数据进行拟合,Langmuir 模型如式(5),Freundlich 模型如式(6)^[24-25]。

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (6)$$

式中: q_m 为最大吸附量,mg/g; K_L 为 Langmuir 模型的平衡吸附常数,L/mg; K_F 为 Freundlich 模型常数,mg/g; n 为吸附强度相关常数。

2 结果与讨论

2.1 黄钾铁矾的表征

采用 XRD、Raman 光谱和等电点滴定等方法对水热法制备的黄钾铁矾进行表征,结果示于图 1。从图 1(a)、(b)可知:水热法制备的黄钾铁矾为致密的赭黄色粉末^[26-27];黄钾铁矾的 XRD 衍射峰尖锐且强烈,表明样品结晶良好,样品的主要衍射峰与标准品(JCPDS: 22-0827)的 5 个特征峰(0 1 2)、(0 2 1)、(1 1 3)、(0 3 3)和(2 2 0)完全吻合,而且没有其它杂峰,表明合成的样品为纯的黄钾铁矾。这些实验结果与文献[16]已报道的结果一致。由图 1(c)可知:在 100~1 200 cm⁻¹ 范围内,样品 Raman 光谱谱峰尖锐而且独立,表明合成的样品结晶性良好。在 400~1 200 cm⁻¹ 范围内产生的强烈谱峰是由硫氧四面体[SO₄]²⁻的基频振动产生的,这些峰是黄钾铁矾的特征谱峰;在 1 006 cm⁻¹处出现的峰是由[SO₄]²⁻四面体对称伸缩振动 ν_1 (SO₄²⁻)产生,而在 1 101、624、434 cm⁻¹处出现的谱峰分别是由[SO₄]²⁻四面体反对称伸缩振动 ν_3 (SO₄²⁻)、反对称弯曲振动 ν_4 (SO₄²⁻)和对称伸缩振动 ν_2 (SO₄²⁻)产生;在 224、300、360 cm⁻¹处出现的峰是由[FeO]伸缩振动引起^[27-29]。等电点滴定(图 1(d))结果表明,黄钾铁矾的等电点为 6.2。

2.2 吸附动力学

在固液比(m/V)为 1.0 g/L, $U(VI)$ 初始浓度为 0.42 mmol/L,溶液 pH 分别为 5.0、6.0 和 7.0 的条件下,对黄钾铁矾吸附 $U(VI)$ 随时间的变化进行了研究,结果示于图 2。由图 2 可知:不同 pH 条件下,黄钾铁矾对 $U(VI)$ 的吸附均可分为两个阶段:0~20 min 为快速吸附阶段,20 min 内的吸附量达到平衡吸附量的 76%以上;20 min 以后为慢速吸附阶段。在 100 min 之内,所有的吸附过程基本均能达到平衡。在溶液 pH 值为 5.0、6.0 和 7.0 的条件下,达到平衡时的吸附量

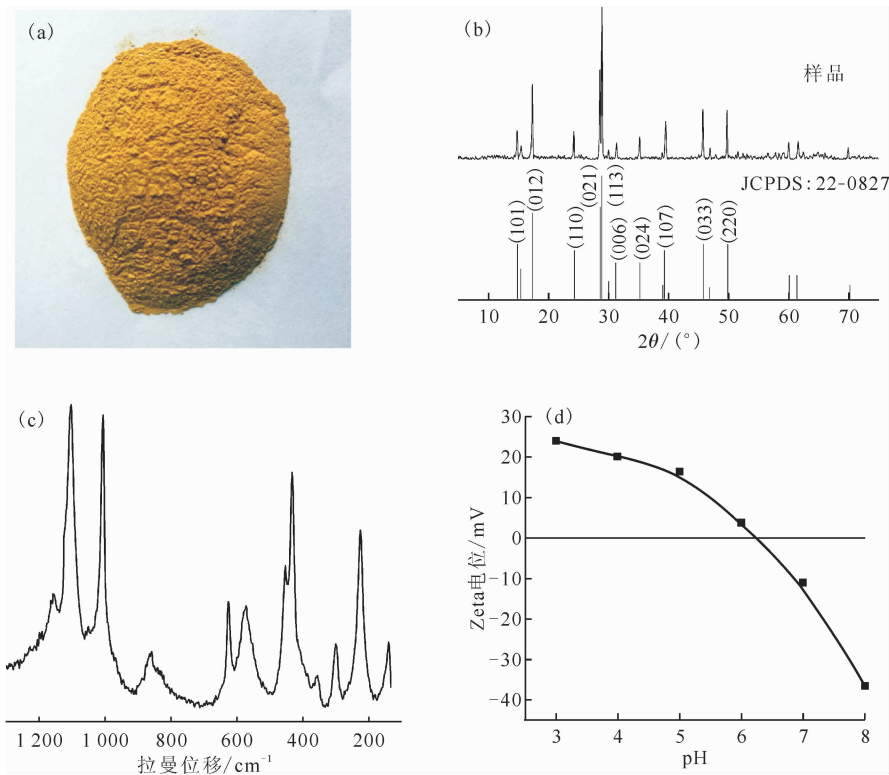


图1 黄钾铁矾的外观(a)、XRD图(b)、Raman光谱(c)和Zeta电位(d)

Fig. 1 Photograph(a), XRD pattern(b), Raman spectrum(c) and Zeta-potential(d) of jarosite

分别为 (57.3 ± 1.6) 、 (76.4 ± 1.5) 、 (88.8 ± 1.6) mg/g ($n=3$)。

将图2中的实验数据分别采用准一级动力学方程和准二级动力学方程进行线性拟合,分别以 $\ln(q_e - q_t)$ 和 t/q_t 为纵坐标,时间为横坐标作图,拟合结果示于图3,拟合参数列入表1。准一级动力学拟合结果表明,除 $\text{pH}=5.0$ 外,其它两种 pH

条件下的拟合相关性系数(r^2)均较低,并且吸附量的理论计算值(q_{cal})与实验测定值(q_{exp})相差较大,最大的差值达到36%,这表明准一级动力学方程不适合用来拟合该吸附过程。用准二级动力学方程拟合三种 pH 条件下黄钾铁矾吸附 U(VI) 的实验数据,其线性相关系数均在0.99以上,而且吸附量的理论计算值与实验值接近,误差在5%以内,拟合程度较好。因此,黄钾铁矾对 U(VI) 的吸附更符合准二级动力学模型,表明吸附过程受化学作用力支配,整个吸附过程中化学吸附占主导作用^[30-33]。

2.3 黄钾铁矾对 U(VI)的吸附

吸附过程受到体系中很多因素的影响,包括溶液 pH 值、离子强度、固液比和 U(VI) 初始浓度等,结果示于图4。

溶液 pH 对黄钾铁矾表面电荷、功能基团离子化和铀在溶液中赋存状态等方面产生影响,是吸附过程中的重要影响因素^[34]。由图4(a)可知:当 pH 值在4.0~7.0,随着 pH 值增大,平衡吸附量(q_e)和去除率(R)均同时增大;当 $\text{pH}=4.0$ 时,平衡吸附量和去除率均非常低,而当 $\text{pH}=7.0$ 时,平衡吸附量和去除率达到最大值,分别为 (76.0 ± 1.4) mg/g

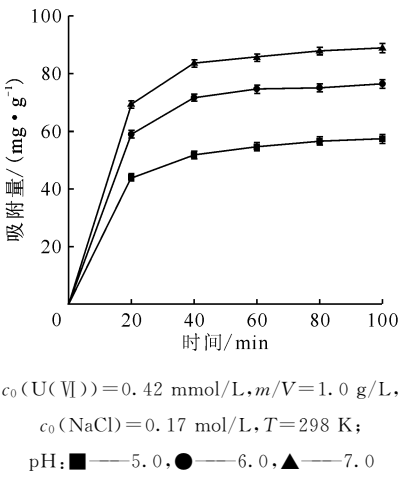


图2 黄钾铁矾对 U(VI)的吸附量随时间的变化
Fig. 2 Variation of adsorption capacity of U(VI) on jarosite with time

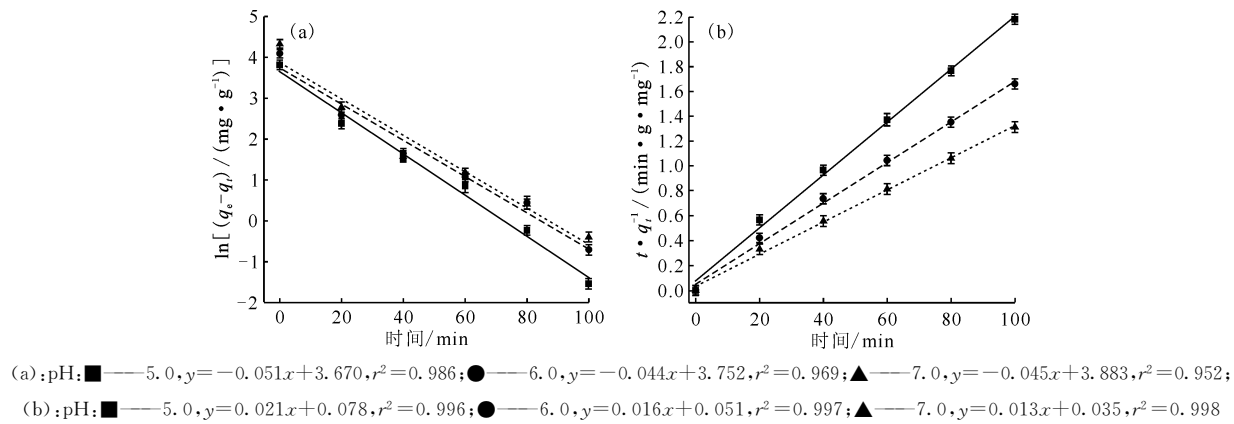
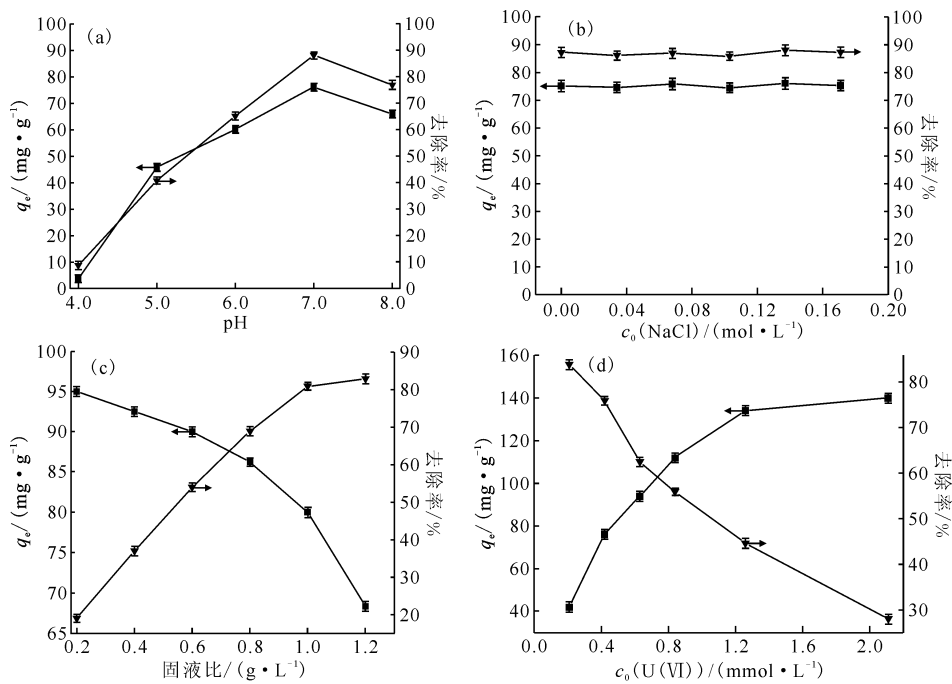


图3 黄钾铁矾吸附 U(VI) 的准一级(a)和准二级(b)动力学曲线
Fig. 3 Pseudo-first-order(a) and pseudo-second-order(b) kinetic plots for U(VI) adsorption on jarosite at different pH values

表1 黄钾铁矾吸附 U(VI) 的动力学模型拟合参数
Table 1 Kinetic parameters for adsorption of U(VI) on jarosite

pH	$q_{exp}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级动力学			准二级动力学		
		$q_{cal}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_1/$ min^{-1}	r^2	$q_{cal}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	r^2
5.0	45.8	39.2	0.051	0.986	46.9	0.006	0.996
6.0	60.1	42.6	0.044	0.969	61.2	0.005	0.997
7.0	76.0	48.6	0.045	0.952	77.5	0.005	0.998

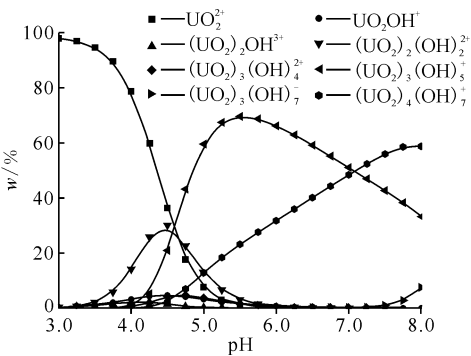


$T = 298 \text{ K}, t = 100 \text{ min}$

(a)—— $c_0(\text{U(VI)}) = 0.42 \text{ mmol/L}, c_0(\text{NaCl}) = 0.17 \text{ mol/L}$, 固液比为 1.0 g/L ; (b)—— $c_0(\text{U(VI)}) = 0.42 \text{ mmol/L}$,
 $\text{pH} = 7.0$, 固液比为 1.0 g/L ; (c)—— $c_0(\text{U(VI)}) = 0.42 \text{ mmol/L}, \text{pH} = 7.0, c_0(\text{NaCl}) = 0.17 \text{ mol/L}$;
(d)—— $\text{pH} = 7.0, c_0(\text{NaCl}) = 0.17 \text{ mol/L}$, 固液比为 1.0 g/L

图4 溶液 pH 值(a)、离子强度(b)、固液比(c)和 U(VI) 初始浓度(d)对黄钾铁矾吸附 U(VI) 的影响
Fig. 4 Effect of solution pH value(a), ionic strength(b), solid-to-liquid ratio(c), and initial concentration of U(VI)(d) on U(VI) adsorption

和 $(88.0 \pm 1.3)\%$ ($n=3$)。溶液 pH 影响吸附过程的原因是多方面的,在低 pH 值下, H^+ 与 UO_2^{2+} 在羟基等功能基团表面会产生竞争性吸附,当 H^+ 吸附在功能基团表面后,会阻碍 UO_2^{2+} 的进入,从而降低其吸附量,而随着 pH 值增加,这种竞争作用会减弱,使 U(VI) 的吸附量增加^[35]。另外,黄钾铁矾是两性物质,其等电点为 6.2(图 1(d)),当 $pH < 6.2$ 时,其表面带正电荷,静电排斥力会阻碍铀酰离子的吸附,而当 $pH > 6.2$ 时,其表面带负电荷,黄钾铁矾与 UO_2^{2+} 之间会产生静电引力,从而引起吸附量的显著增加^[36]。随着 pH 值的变化, UO_2^{2+} 在溶液中的形态也会发生变化,当 pH 超过 7.0 以后,部分 U(VI) 以带负电荷的形式存在(图 5),吸附剂与吸附质之间均带负电荷,相互间的静电排斥力会增大,从而使吸附量降低^[37-38]。由图 4(b)可知:在整个实验范围内,U(VI) 的吸附过程几乎不受 NaCl 浓度变化的影响,这与针铁矿对 U(VI) 的吸附结果类似^[36]。离子强度会影响吸附剂表面双电层的厚度和电荷密度,从而影响吸附剂的吸附性能,一般情况下,溶液离子强度对外表层表面络合影响较大,而对内层表面络合影响较小^[39]。黄钾铁矾对 U(VI) 的吸附受到溶液 pH 的影响,而基本不受溶液离子强度的影响,这说明黄钾铁矾对于 U(VI) 的吸附过程属于内层表面络合^[40-41]。



$c_0(U(VI)) = 0.21 \text{ mmol/L}$, $c_0(NaCl) = 0.17 \text{ mol/L}$, $T = 298 \text{ K}$

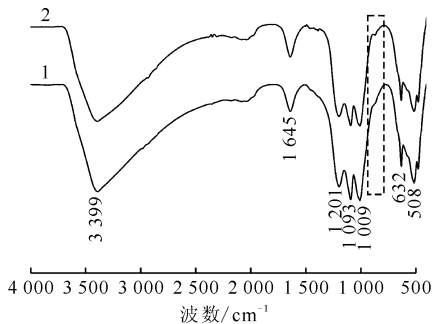
图 5 pH 值对 U(VI) 在水溶液中形态分布的影响

Fig. 5 Effect of pH value on distribution of U(VI) species in aqueous solution

固液比对吸附的影响示于图 4(c)。由图 4(c)可知:随着固液比的增加,吸附量逐渐减小,去除率逐渐增大;当固液比较低时,吸附位点较少,溶液中有足够的 U(VI),能够达到饱和吸附,所以吸

附量较高;而当固液比增大时,吸附位点增加,溶液中的 U(VI) 不能使吸附剂完全达到饱和吸附,导致吸附量降低^[35]。当固液比达到 1.0 g/L 时,平衡吸附量达到 $(80.0 \pm 1.3) \text{ mg/g}$ ($n=3$),去除率达到 $(81.0 \pm 1.0)\%$,当固液比超过 1.0 g/L 时,去除率只有少量增加,因此固液比选择 1.0 g/L 较为适宜。U(VI) 初始浓度对吸附的影响示于图 4(d)。由图 4(d)可知:当 U(VI) 浓度从 0.21 mmol/L 增加到 2.1 mmol/L 时,固液相之间的浓度差增大,U(VI) 与黄钾铁矾之间的相互作用增强,使黄钾铁矾对 U(VI) 的吸附量增大,平衡吸附量从 $(42.0 \pm 2.5) \text{ mg/g}$ 增加到 $(140 \pm 2.3) \text{ mg/g}$ 。当溶液中 U(VI) 的初始浓度增大到 2.1 mmol/L 时,平衡吸附量趋于稳定,去除率随着 U(VI) 浓度的增大而逐渐减小,这是由于溶液中有大量的 U(VI),吸附位点都达到饱和吸附所致^[34-35]。

通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 表征了黄钾铁矾吸附 U(VI) 前后特性的变化,结果示于图 6。由图 6 可知:主要的吸收峰没有发生变化,只有部分区域的谱带发生了变化,谱带的变化表明了黄钾铁矾在吸附 U(VI) 之后结构组成发生了相应的变化。 $3\,399 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的较宽峰是由 OH 的伸缩振动 (ν_{OH}) 产生; $1\,900 \sim 2\,350 \text{ cm}^{-1}$ 区域出现的较弱宽峰被认为是 $900 \sim 1\,200 \text{ cm}^{-1}$ 范围振动的倍频^[15]。 $1\,645 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的峰是水分子的弯曲振动所产生^[42],这是在合成黄钾铁矾过程中部分 K^+ 被 H_3O^+ 取代形成黄草铁矾所致^[15]。 $1\,201$ 、 $1\,093 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带是由 SO_4^{2-} 反对称伸缩振动 ($\nu_3(SO_4^{2-})$) 所产生,由于黄钾铁矾存在两种类型的 SO_4^{2-} ,一种是分子结构中包含的 SO_4^{2-} ,另一种是分子表面吸附的 SO_4^{2-} ,所以其



1——黄钾铁矾, 2——黄钾铁矾+U(VI)

图 6 吸附 U(VI) 前后的红外光谱

Fig. 6 FTIR spectra of jarosite before and after adsorption of U(VI)

吸收带分裂为两条^[43]。1 009 cm⁻¹处产生的峰归属于羟基的面内弯曲振动(δ_{OH})。632 cm⁻¹归属于SO₄²⁻的反对称弯曲振动(ν_4 (SO₄²⁻))。508 cm⁻¹归属于FeO₆八面体的振动。U(VI)的红外特征峰出现的位置在1 000 cm⁻¹以下,常见的有三个振动峰:850~1 000 cm⁻¹的反对称振动(ν_3 (UO₂²⁺)),750~900 cm⁻¹的对称振动(ν_1 (UO₂²⁺))和200~300 cm⁻¹的弯曲振动(ν_2 (UO₂²⁺))^[44]。比较黄钾铁矾吸附U(VI)前后的红外光谱图可以看出,在870 cm⁻¹处出现了新的谱峰(虚线框所示),证实

了黄钾铁矾表面存在U(VI)^[45-46]。
黄钾铁矾吸附U(VI)前后的SEM图谱及EDS图谱示于图7。由图7可知:黄钾铁矾呈花瓣状簇型,且有晶体团聚现象,表面比较粗糙,颗粒尺寸在2~10 μm ^[47-48];该矿物主要组成元素为Fe、K、O和S;黄钾铁矾与U(VI)作用后表面形貌没有发生改变,部分物质沉淀在其表面,使表面变得更为粗糙,能谱分析表明其表面含有U元素。黄钾铁矾吸附U(VI)之后的XRD图谱(图8)也证实了黄钾铁矾表面存在U的物相。

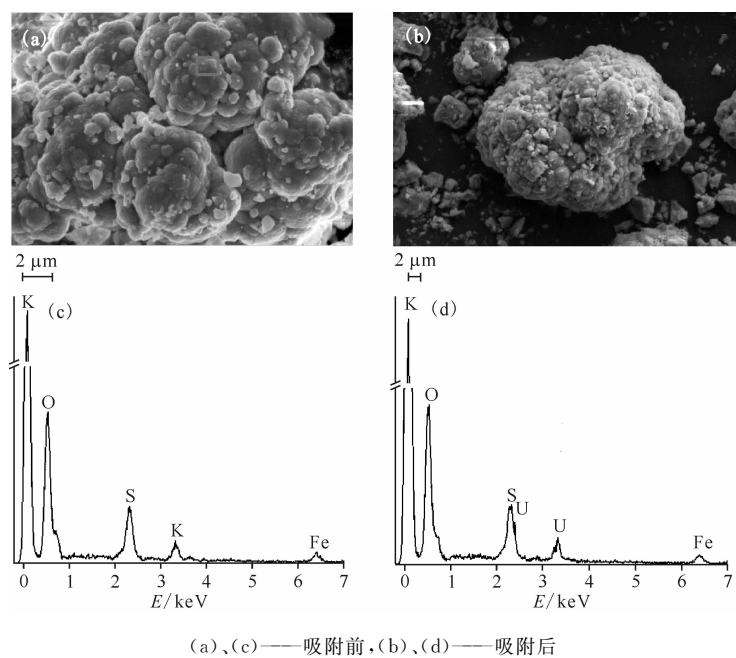


图7 黄钾铁矾吸附U(VI)前后的SEM图谱(a,b)及EDS图谱(c,d)
Fig. 7 SEM images(a,b) and EDS spectra(c,d) of jarosite before and after adsorption of U(VI)

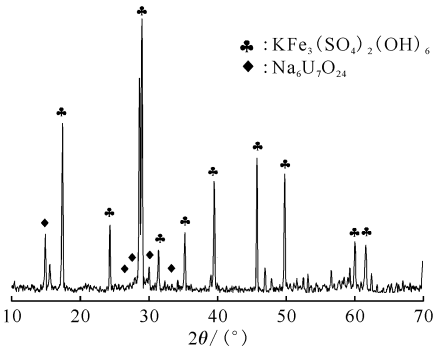


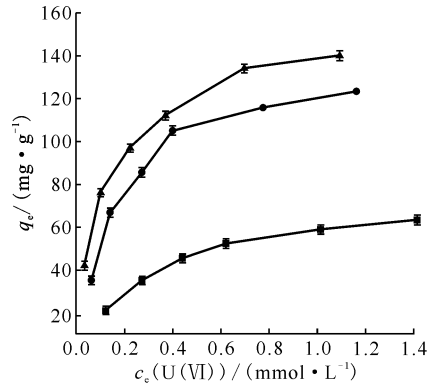
图8 黄钾铁矾吸附U(VI)的XRD
Fig. 8 XRD pattern of jarosite adsorption of U(VI)

2.4 吸附等温线

在固液比为1.0 g/L,溶液pH分别为5.0、6.0和7.0,U(VI)初始浓度范围为0.21~1.68 mmol/L,

298 K的条件下,对U(VI)的等温吸附过程进行了研究,结果示于图9。从图9可以看出,随着U(VI)初始浓度的增大,固液相之间的浓度差随之增大,导致U(VI)与黄钾铁矾之间相互作用增强,从而使平衡吸附量不断增大。黄钾铁矾对U(VI)的吸附受到溶液的pH值影响,溶液pH为5.0~7.0时,达到平衡时吸附量分别为(63.3±2.3)、(123±2.2)和(140±2.4) mg/g。
采用Langmuir和Freundlich模型对图9中的实验数据进行线性拟合,分别以 $c_e/q_e - c_e$ 、 $\ln q_e - \ln c_e$ 作图,拟合曲线示于图10。根据曲线斜率和截距计算等温模型的相关参数,结果列入表2。由表2可知:Langmuir模型的相关系数大于Freundlich模型的相关系数,并且均在0.99以上,通

过 Langmuir 模型计算的平衡吸附量与实验值接近,而 Freundlich 模型的平衡吸附量计算值与实验值的差值要大一些,这表明黄钾铁矾对 U(VI) 的吸附更符合 Langmuir 模型,即黄钾铁矾对 U(VI) 的吸附是单层吸附^[33]。在溶液 pH 值为 5.0、6.0 和 7.0 的条件下,通过 Langmuir 模型计算的最大吸附量(q_m)分别为 77.7、141、154 mg/g。表 3 为黄钾铁矾与其它文献报道的相关吸附材料的对比,表中列出了实验条件和最大吸附量等相关数据。结果表明,在实验条件下,黄钾铁矾对 U(VI) 的最大吸附量高于大多数相关吸附材料的值,虽然 CTAB-MT 对 U(VI) 的最大吸附量高于黄钾铁矾,但其制备工艺较复杂,成本较高,综合来看,黄钾铁矾是理想的 U(VI) 吸附材料。



$m/V=1.0\text{ g/L}$, $c_0(\text{NaCl})=0.17\text{ mol/L}$, $t=100\text{ min}$, $T=298\text{ K}$
pH: ■——5.0, ●——6.0, ▲——7.0

图 9 不同 pH 值条件下黄钾铁矾吸附 U(VI) 的等温线
Fig. 9 Adsorption isotherms of U(VI) on jarosite at different pH values

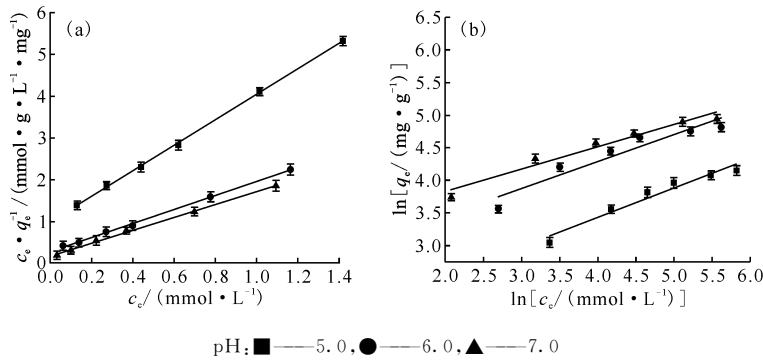


图 10 黄钾铁矾吸附 U(VI) 的 Langmuir(a) 和 Freundlich(b) 等温线

Fig. 10 Langmuir(a) and Freundlich(b) isotherm plots for U(VI) adsorption on jarosite at different pH values

表 2 黄钾铁矾吸附 U(VI) 的 Langmuir 和 Freundlich 等温拟合参数

Table 2 Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm models for U(VI) adsorption on jarosite

pH	Langmuir 模型					Freundlich 模型				
	$q_m/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	$q_{\text{exp}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$q_{\text{cal}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	r^2	$K_F/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	n	$q_{\text{exp}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$q_{\text{cal}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	r^2
5.0	77.7	0.013	63.3	63.2	0.999	5.09	2.22	63.3	69.9	0.943
6.0	141	0.025	123	123	0.998	13.8	2.42	123	142	0.887
7.0	154	0.038	140	140	0.998	23.1	2.92	140	156	0.947

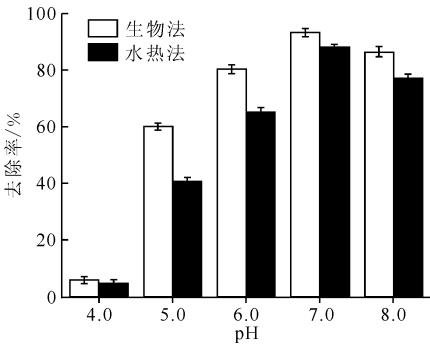
表 3 不同吸附材料对 U(VI) 吸附能力的对比

Table 3 Comparison of adsorption capacity of different adsorbents for U(VI)

吸附材料	实验条件			$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	参考文献
	pH	离子强度	吸附时间/min		
CB[6]/GO/ Fe_3O_4	5.0	0.01 mol/L NaClO_4	250	66.8	[49]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$	5.5	0.01 mol/L KNO_3	1 440	69.5	[50]
MT	7.0	0.01 mol/L NaClO_4	250	82.2	[51]
CTAB-MT	7.0	0.01 mol/L NaClO_4	250	213	[51]
Hematite	7.0	蒸馏水	360	3.54	[52]
MnFeAl-LDHs	5.0	0.01 mol/L NaNO_3	300	158	[53]
黄钾铁矾	7.0	0.17 mol/L NaCl	100	154	本工作

2.5 黄钾铁矾制备方式对 U(VI) 吸附的影响

不同合成途径获得的黄钾铁矾的物理和化学性质存在较大差异,包括表面形貌、溶解速率、比表面积和结晶度等,这些性质差异对吸附有强烈的影响^[54]。对比了通过生物法和水热法两种方式获得的黄钾铁矾对 U(VI) 的吸附,结果示于图 11。由图 11 可知,在所有条件下,生物法制备的黄钾铁矾对 U(VI) 的去除率均高于水热法制备的黄钾铁矾,在 pH=7.0 时,去除率达到最大,生物法与水热法制备的黄钾铁矾对 U(VI) 的去除率分别为(93.2±1.4)%和(88.0±1.2)%。吸附的差异主要与黄钾铁矾的表面形貌和比表面积等性质相关,生物法制备黄钾铁矾的比表面积为 12.6 m²/g,颗粒堆积较为疏松,孔径较大,而水热法制备的黄钾铁矾的比表面积为 4.8 m²/g,颗粒堆积致密,孔径较小。该结果与 Ahoranta 等^[54]和 Paikaray 等^[55]报道的结果一致。



$c_0(\text{U(VI)})=0.42\text{ mmol/L}, m/V=1.0\text{ g/L},$
 $c_0(\text{NaCl})=0.17\text{ mol/L}, t=100\text{ min}, T=298\text{ K}$

图 11 黄钾铁矾制备方式对 U(VI) 去除的影响
Fig. 11 Effect of preparation method of jarosite on removal of U(VI)

3 结 论

- (1) 采用水热法合成了黄钾铁矾,通过 XRD、Raman 光谱等方法证实其为黄钾铁矾。
- (2) 黄钾铁矾对 U(VI) 具有较强的吸附能力,最佳吸附条件为:固液比 1.0 g/L、U(VI) 初始浓度为 0.42 mmol/L、298 K、pH=7.0,达到平衡时的吸附量为(76.0±1.4) mg/g(n=3),去除率达到了(88.0±1.3)%(n=3)。
- (3) 动力学分析表明,黄钾铁矾对 U(VI) 的吸附符合准二级动力学模型。等温线拟合表明,黄钾铁矾对 U(VI) 的吸附过程符合 Langmuir 模

型,说明黄钾铁矾对 U(VI) 的吸附是单层吸附。

- (4) 生物法制备的黄钾铁矾结构较疏松,比表面积更大,其对 U(VI) 的去除率优于水热法制备的黄钾铁矾。

参考文献:

[1] Ma W, Gao B, Guo Y, et al. Occurrence and distribution of uranium in a hydrological cycle around a uranium mill tailings pond, southern China[J]. Int J Environ Res Public Health, 2020, 17(3): 773.

[2] Costa M R, Pereira A J S C, Neves L J P F, et al. Potential human health impact of groundwater in non-exploited uranium ores: the case of Horta da Vilarica (NE Portugal) [J]. J Geochem Explor, 2017, 183: 191-196.

[3] Wang S, Ran Y, Lu B, et al. A review of uranium-induced reproductive toxicity[J]. Biol Trace Elem Res, 2020, 196(1): 204-213.

[4] Radespiel-Tröger M, Meyer M. Association between drinking water uranium content and cancer risk in Bavaria, Germany[J]. Int Arch Occ Env Hea, 2013, 86(7): 767-776.

[5] Su M, Tsang D C W, Ren X, et al. Removal of U(VI) from nuclear mining effluent by porous hydroxyapatite: evaluation on characteristics, mechanisms and performance[J]. Environ Pollut, 2019, 254(Pt A): 112891.

[6] Karmakar R, Sen K. Role of biomolecules in selective extraction of U(VI) using an aqueous biphasic system[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2019, 322(1): 57-66.

[7] Lakaniemi A, Douglas G B, Kaksonen A H. Engineering and kinetic aspects of bacterial uranium reduction for the remediation of uranium contaminated environments[J]. J Hazard Mater, 2019, 371: 198-212.

[8] Li R, Dong F, Yang G, et al. Characterization of arsenic and uranium pollutionsurrounding a uranium mine in southwestern China and phytoremediation potential[J]. Pol J Environ Stud, 2020, 29(1): 173-185.

[9] Baron D, Palmer C D. Solubility of jarosite at 4-35 °C[J]. Geochim Cosmochim Ac, 1996, 60(2): 185-195.

[10] 张文琴. 黄钾铁矾法炼锌工艺在青海高海拔地区的可行性[J]. 中国有色冶金, 2011, 40(4): 28-29, 38.

[11] 王长秋, 马生凤, 鲁安怀. 黄钾铁矾类矿物沉淀去除 Cr(VI) 的初步研究[J]. 矿物岩石地球化学通报,

- 2006(4):335-338.
- [12] 王红梅,刘烁,刘邓. 硫酸盐还原菌及异化铁还原菌对黄钾铁矾还原作用的对比[J]. 地球科学(中国地质大学学报),2015,40(2):305-316.
- [13] Aguilar-Carrillo J, Herrera-García L, Reyes-Domínguez I A, et al. Thallium(I) sequestration by jarosite and birnessite: structural incorporation vs surface adsorption[J]. Environ Pollut, 2020, 257: 113492.
- [14] Jin X, Li X, Guo C, et al. Fate of oxalic-acid-intervened arsenic during Fe(II)-induced transformation of As(V)-bearing jarosite[J]. Sci Total Environ, 2020, 719: 137311.
- [15] Flores M, Reyes I, Palacios E, et al. Kinetic analysis of the thermal decomposition of a synthetic mercury jarosite[J]. Minerals, 2019, 9(4): 200.
- [16] Hott R C, Maia L F O, Santos M S, et al. Purification of arsenic-contaminated water with K-jarosite filters[J]. Environ Sci Pollut R, 2018, 25(14): 13857-13867.
- [17] Gräfe M, Beattie D A, Smith E, et al. Copper and arsenate co-sorption at the mineral-water interfaces of goethite and jarosite[J]. J Colloid Interf Sci, 2008, 322(2): 399-413.
- [18] Asta M P, Cama J, Martínez M, et al. Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications[J]. J Hazard Mater, 2009, 171(1-3): 965-972.
- [19] Liu M, Luo L, Dong F, et al. Characteristics and mechanism of uranium photocatalytic removal enhanced by chelating hole scavenger citric acid in a TiO₂ suspension system[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2019, 319(1): 147-158.
- [20] Islas H, Flores M U, Reyes I A, et al. Determination of the dissolution rate of hazardous jarosites in different conditions using the shrinking core kinetic model[J]. J Hazard Mater, 2020, 386: 121664.
- [21] Wei H, Dong F, Chen M, et al. Removal of uranium by biogenetic jarosite coupled with photoinduced reduction in the presence of oxalic acid: a low-cost remediation technology[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2020, 324(2): 715-729.
- [22] Tan K L, Hameed B H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2017, 74: 25-48.
- [23] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochem, 1999, 34(5): 451-465.
- [24] Khanday W A, Marrakchi F, Asif M, et al. Mesoporous zeolite-activated carbon composite from oil palm ash as an effective adsorbent for methylene blue[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2017, 70: 32-41.
- [25] Ivanets A I, Srivastava V, Roshchina M Y, et al. Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solution[J]. Ceram Int, 2018, 44(8): 9097-9104.
- [26] 曹丽娜,陈炳辉,苟习颖,等. 不同条件下形成的黄钾铁矾微形貌对比研究[J]. 高校地质学报,2019, 25(3):333-340.
- [27] 刘长卿. 火星相关黄钾铁矾的实验室模拟与光谱学研究[D]. 济南:山东大学,2018.
- [28] 张云霞,王蒙,郭兆清,等. 黄钾铁矾固溶物的制备及拉曼光谱分析[J]. 光散射学报,2016,28(4):317-323.
- [29] Liu C, Ling Z, Zhang J, et al. Laboratory Raman and VNIR spectroscopic studies of jarosite and other secondary mineral mixtures relevant to Mars[J]. J Raman Spectrosc, 2020, 51(9): 1575-1588.
- [30] Keshtkar A R, Irani M, Moosavian M A. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by adsorption using a novel electrospun PVA/TEOS/APTES hybrid nanofiber membrane: comparison with casting PVA/TEOS/APTES hybrid membrane[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 295(1): 563-571.
- [31] 黄彬,陈泉水,罗太安,等. 用改性膨润土吸附处理含铀(VI)废水试验研究[J]. 湿法冶金,2018,37(2): 128-134.
- [32] 张伟,董发勤,杨杰,等. 三种非活性微生物对铀的吸附行为及其受 γ 辐照的动力学影响[J]. 核化学与放射化学,2018,40(4):258-266.
- [33] 张海永,曹京宜,王泽渊,等. TiO₂/SFP 铀吸附材料的制备及其吸附性能[J]. 核化学与放射化学,2019, 41(2):208-216.
- [34] Wei X, Liu Q, Zhang H, et al. Efficient removal of uranium(VI) from simulated seawater using amidoximated polyacrylonitrile/FeOOH composites[J]. Dalton T, 2017, 46(45): 15746-15756.
- [35] Ali M M S, Sami N M, El-Sayed A A. Removal of Cs⁺, Sr²⁺ and Co²⁺ by activated charcoal modified with Prussian blue nanoparticle (PBNP) from aqueous media: kinetics and equilibrium studies[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2020, 324(1): 189-201.
- [36] Guo Z, Li Y, Wu W. Sorption of U(VI) on goethite: effects of pH, ionic strength, phosphate,

- carbonate and fulvic acid[J]. *Appl Radiat Isotopes*, 2009, 67(6): 996-1000.
- [37] Regenspurg S, Schild D, Schäfer T, et al. Removal of uranium(VI) from the aqueous phase by iron(II) minerals in presence of bicarbonate[J]. *Appl Geochem*, 2009, 24(9): 1617-1625.
- [38] Li W, Troyer L D, Lee S S, et al. Engineering nanoscale iron oxides for uranyl sorption and separation: optimization of particle core size and bilayer surface coatings[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(15): 13163-13172.
- [39] 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.
- [40] 庞宏伟,唐昊,王佳琦,等. 三元水滑石负载的硫化纳米零价铁对铀的高效去除与机理研究[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(3): 381-389.
- [41] 王佳琦,庞宏伟,唐昊,等. 碳热还原法制备的碳载零价铁对水中 U(VI) 的去除研究[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(3): 373-380.
- [42] Zhu J, Gan M, Zhang D, et al. The nature of schwertmannite and jarosite mediated by two strains of acidithiobacillusferrooxidans with different ferrous oxidation ability[J]. *Mater Sci Eng C*, 2013, 33(5): 2679-2685.
- [43] Bedi A, Singh B R, Deshmukh S K, et al. Development of a novel myconanominig approach for the recovery of agriculturally important elements from jarosite waste[J]. *J Environ Sci*, 2018, 67: 356-367.
- [44] Wazne M, Korfiatis G P, Meng X. Carbonate effects on hexavalent uranium adsorption by iron oxyhydroxide [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(16): 3619-3624.
- [45] Winstanley E H, Morris K, Abrahamsen-Mills L G, et al. U(VI) sorption during ferrihydrite formation: underpinning radioactive effluent treatment[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 366: 98-104.
- [46] Zhang X, Zhang L, Liu Y, et al. Mn-substituted goethite for uranium immobilization: a study of adsorption behavior and mechanisms[J]. *Environ Pollut*, 2020, 262: 114184.
- [47] 吕波,张鸣,卢爱民,等. 响应曲面法优化黄钾铁矾/草酸体系光催化降解甲基橙[J]. *南京农业大学学报*, 2015, 38(4): 676-681.
- [48] 谢越,周立祥. 生物成因次生铁矿物对酸性矿山废水中三价砷的吸附[J]. *土壤学报*, 2012, 49(3): 481-490.
- [49] Shao L, Wang X, Ren Y, et al. Facile fabrication of magnetic cucurbit[6]uril/graphene oxide composite and application for uranium removal[J]. *Chem Eng J*, 2016, 286: 311-319.
- [50] Zong P, Wang S, Zhao Y, et al. Synthesis and application of magnetic graphene/iron oxides composite for the removal of U(VI) from aqueous solutions [J]. *Chem Eng J*, 2013, 220: 45-52.
- [51] Hui J, Wang Y, Liu Y, et al. Effects of pH, carbonate, calcium ion and humic acid concentrations, temperature, and uranium concentration on the adsorption of uranium on the CTAB-modified montmorillonite[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2019, 319(3): 1251-1259.
- [52] Xie S B, Zhang C, Zhou X H, et al. Removal of uranium(VI) from aqueous solution by adsorption of hematite[J]. *J Environ Radioactiv*, 2009, 100(2): 162-166.
- [53] 张晨璐,冷然,张一阔,等. 锰铝二元水滑石和锰铁铝三元水滑石对 U(VI) 的高效去除及其机理研究[J]. *中国科学:化学*, 2019, 49(1): 133-144.
- [54] Ahoranta S H, Kokko M E, Papirio S, et al. Arsenic removal from acidic solutions with biogenic ferric precipitates[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 306: 124-132.
- [55] Paikaray S, Göttlicher J, Peiffer S. Removal of As(III) from acidic waters using schwertmannite: surface speciation and effect of synthesis pathway[J]. *Chem Geol*, 2011, 283(3-4): 134-142.