

PVP 包覆纳米 Fe_3O_4 对 U(VI) 的吸附

谢汶级¹, 李 佳¹, 王辛龙², 任 萌¹, 周显明¹

1. 中国核动力研究设计院 核燃料及材料国家级重点实验室, 四川 成都 610041;

2. 四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610065

摘要:以聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)包覆纳米 Fe_3O_4 (以 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{PVP}$ 表示, 下同)作为 U(VI) 吸附剂, 开展了 pH 值、初始铀浓度、吸附温度、离子强度、吸附时间等因素对吸附 U(VI) 的影响研究, 同时进行了吸附等温线、吸附动力学、吸附热力学与循环利用研究。结果表明, 在 $\text{pH}=6.00$ 、温度为 $20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{PVP}$ 吸附 U(VI) 达到平衡的时间为 $5\sim 60\text{ min}$, 单次铀吸附率均大于 75% 。该吸附过程符合准二级吸附动力学模型, 温度为 $20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 准二级吸附速率常数为 $0.000\ 646\sim 0.012\ 500\text{ g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$; 该过程符合 Redlich-Peterson 与 Langmuir 等温线模型, 根据 Langmuir 等温线预估 $20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{PVP}$ 吸附 U(VI) 的饱和吸附容量为 $185.8\sim 291.0\text{ mg/g}$ 。此吸附过程是一个吸热过程(标准吸附焓变 $\Delta H^\ominus > 0$), 且为自发吸附过程(标准吉布斯自由能 $\Delta G^\ominus < 0$)。

关键词: PVP 包覆; 纳米 Fe_3O_4 ; U(VI) 吸附; 吸附动力学; 磁性分离

中图分类号: TL212.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2022)03-0377-09

doi: 10.7538/hhx.2022.YX.2021063

Adsorption of U(VI) Onto Nano- Fe_3O_4 Coated by Polyvinyl Pyrrolidone

XIE Wen-ji¹, LI Jia¹, WANG Xin-long², REN Meng¹, ZHOU Xian-ming¹

1. State Key Laboratory of Nuclear Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China;

2. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China

Abstract: The nano- Fe_3O_4 coated by polyvinyl pyrrolidone was systematically conducted this research as U(VI) adsorbent about the effect of pH value, initial U(VI) concentration, temperature, ion strength and adsorption time on U(VI) adsorption, meanwhile study the adsorption isotherm models, kinetics, thermodynamics and adsorption recycles. Results show that the adsorption equilibrium time is from 5 to 60 minutes when the pH value is 6.00 at $20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$, and the removal rate of U(VI) is more than 75% . The kinetic of U(VI) adsorption onto $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{PVP}$ is nearly to pseudo-secondary adsorption kinetics and obeys Redlich-Peterson and Langmuir models. The adsorption rate constant of U(VI) adsorption onto $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{PVP}$ is $0.000\ 646\sim 0.012\ 500\text{ g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ at $20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$, and the corresponding maximum adsorption capacity of Langmuir isotherm models is $185.8\sim 291.0\text{ mg/g}$. Thermodynamic studies reveal that the adsorption process of U(VI) onto $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{PVP}$ is endothermic and spontaneous($\Delta H^\ominus > 0$, $\Delta G^\ominus < 0$).

Key words: PVP-coated; nano- Fe_3O_4 ; U(VI) adsorption; adsorption kinetics; magnetic separation

核能作为一种可再生能源,得到了世界各国大力开发和广泛利用,但在核能开发过程中会产生大量含铀废水。铀元素具有重金属化学毒性和放射性辐射双重危害,含铀废水的不当排放不仅会造成铀资源的浪费,还会沿食物链被生物吸收、蓄积,最终造成在人体积累和慢性中毒,危害生态环境和人类健康^[1-3]。国内外已有大量关于含铀废水处理的研究报道,主要方法有化学沉淀法^[4]、离子交换法^[5-6]、膜分离法、电化学法^[7]、微生物法、植物修复法、蒸发浓缩法与吸附法等^[8-9]。其中吸附法在核工业应用最为广泛,常用的吸附剂有活性炭与硅胶等,这些吸附剂均具有吸附容量低、用量大、无法处理有机废液与会产生难以处理的二次放射性固体废物等缺点,这些缺点极大地限制了吸附法处理含铀废液的发展。

纳米 Fe_2O_3 是一种成本低、高比表面积、强吸附能力、强磁性、易于分离的重金属离子吸附剂和高级氧化催化剂,双重属性使之有应用于处理重金属有机废液的潜力。已有的研究表明,纳米 Fe_2O_3 能有效去除 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 与 $\text{U}(\text{VI})$ 等重金属离子^[10-11]。近年来,采用溶胶凝胶法制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 开始应用于核领域铀元素的吸附,吸附率均在 95% 以上,表明纳米 Fe_2O_3 能够用于含铀废水的吸附处理^[12-13]。此外,各类改性纳米氧化铁也不断应用于含铀废水处理领域。2012 年, Fan 等^[14] 用二氧化硅包覆纳米 Fe_3O_4 粉末对 $\text{U}(\text{VI})$ 进行吸附研究,其吸附容量达到 52.0 mg/g,且该吸附剂能够用 HCl 再生循环利用。2020 年, Zeng 等^[15] 将羟基磷灰石掺杂纳米 Fe_3O_4 作为吸附剂用于 $\text{U}(\text{VI})$ 的吸附研究,该吸附剂对 $\text{U}(\text{VI})$ 的最大吸附容量高达 789.6 mg/g。碳包覆纳米 Fe_3O_4 具有提升纳米 Fe_3O_4 稳定性与吸附容量的优点,并开始被用于吸附领域。有报道以聚丙烯酰胺(PAM)为碳源包覆纳米 Fe_3O_4 对 $\text{U}(\text{VI})$ 进行吸附研究,结果表明 PAM 包覆纳米 Fe_3O_4 的饱和吸附容量为 220.9 mg/g,显著优于纳米 Fe_2O_3 ^[16]。2021 年, Xiang 等^[17] 成功将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)包覆纳米 Fe_3O_4 用于亚甲基蓝的吸附与降解,证明了 PVP 包覆纳米 Fe_3O_4 能够提高纳米 Fe_3O_4 的吸附容量与纳米 Fe_3O_4 的稳定性。酰胺基团是一种对 $\text{U}(\text{VI})$ 具有较强配位作用的功能基团,酰胺类萃取剂是铀萃取领域不可或缺的一类高性能萃取剂,

PVP 是一类具有酰胺基团的高分子化合物,暂未见其用于 $\text{U}(\text{VI})$ 的吸附研究报道,也未见 PVP 包覆纳米 Fe_3O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVP}$)用于 $\text{U}(\text{VI})$ 的吸附研究报道。

本工作拟利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVP}$ 材料的高 $\text{U}(\text{VI})$ 吸附容量与易于磁性分离的双重优点,开展 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVP}$ 为吸附剂吸附 $\text{U}(\text{VI})$ 的研究,获取不同参数对吸附效果的影响、吸附模型、吸附动力学与热力学数据,旨在为吸附法处理含铀废水提供一种高吸附容量低二次污染的高性能吸附剂,并为含铀有机废液的吸附法处理提供数据支撑。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

铀标准溶液(1 000 mg/L)、乙二醇四乙酸二钠溶液($\text{EDTA}-2\text{Na}$, 0.05 mol/L)、硝酸(HNO_3)、氯化钾(KCl)、氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)、盐酸(HCl)、偶氮胂Ⅲ均为市售分析纯,上述试剂均来自阿拉丁试剂有限公司;硝酸铀酰溶液,自制;实验用水为去离子水。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVP}$ 磁性纳米材料为四川大学王辛龙老师提供,颗粒粒径约为 30 nm,碳层厚度约为 2 nm,碳层由 PVP 与无定型碳构成^[17],磁性吸附性能优异,具体效果示于图 1。

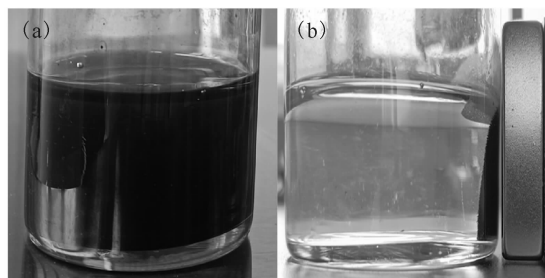


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVP}$ 磁性分离前(a)与磁性分离后(b)对比

Fig. 1 Comparison before(a) and after(b) magnetic separation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVP}$

FE28 型精密酸度计,精度为 0.01,上海梅特勒-托利多仪器有限公司;TU-1900 型紫外分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;XYJ80-2 离心沉淀机,江苏医疗仪器厂。

1.2 铀浓度分析

铀浓度采用偶氮胂Ⅲ分光光度法测定,具体流程如下:取一定量的铀标准溶液于 10 mL 容量

瓶中,加入 0.5 mL 0.1 mol/L 盐酸溶液调节 pH 值至 2.0~2.5,然后依次加入 2 mL 0.05 mol/L EDTA-2Na 溶液作为掩蔽剂和 2 mL 500 mg/L 偶氮胂 III 显色溶液,用水稀释至刻度,摇匀。用 1 cm 比色皿,以试剂空白为参比,在分光光度计上于 652 nm 处测定吸光度。

1.3 吸附实验

向 50 mL 容量瓶中加入一定浓度的硝酸铀酰溶液,用硝酸、氨水溶液调节溶液 pH 至适当值,定容,加入 10 mg 不同种类碳包覆纳米 Fe_3O_4 粉末,放入恒温水浴中静态吸附,吸附完成后离心取上层清液,过滤后取样用紫外分光光度计测量吸光度,并计算溶液中 U(VI) 的平衡浓度。每组吸附实验均设置不添加吸附剂的空白实验,以避免器壁、铀水解带来的干扰。根据溶液铀浓度按照式(1)可计算纳米 Fe_3O_4 @PVP 对 U(VI) 的吸附容量。

$$q_e = (\rho_0 - \rho_e)V/m \quad (1)$$

式中: q_e ,平衡吸附容量,mg/g; ρ_0 ,铀初始质量浓度,mg/L; ρ_e ,铀平衡质量浓度,mg/L; V ,溶液体积,L; m ,吸附剂质量,g。

1.4 吸附动力学与扩散模型

采用准一级吸附模型、准二级吸附动力学模型与扩散动力学模型评价 Fe_3O_4 @PVP 吸附 U(VI) 过程中吸附时间与吸附容量的关系以及扩散过程,具体模型分别如式(2)~(4)。

准一级吸附动力学模型:

$$1/q_t = k_1/(q_e t) + 1/q_e \quad (2)$$

准二级吸附动力学模型:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (3)$$

扩散模型:

$$q_t = K_{\text{dif}} t^{1/2} + \epsilon \quad (4)$$

式中: q_t , t 时刻 Fe_3O_4 @PVP 吸附 U(VI) 的吸附容量,mg/g; k_1 ,准一级吸附动力学速率常数, min^{-1} ; k_2 ,准二级吸附动力学速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; K_{dif} ,吸附过程内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2})$; ϵ ,无量纲常数,与边界层厚度成正比,mg/g。

1.5 吸附等温线与吸附热力学研究

吸附等温线将用于描述 Fe_3O_4 @PVP 吸附 U(VI) 过程中 U(VI) 平衡浓度与 Fe_3O_4 @PVP 饱和吸附容量的关系,实验采用 Langmuir 等温线、Freundlich 等温线、Redlich-Peterson 等温线与 Temkin 等温线拟合,四种等温线计算公式分别为式(5)~(8)。

Langmuir 模型:

$$q_e = q_{\text{max}} K_L \rho_e / (1 + K_L \rho_e) \quad (5)$$

Freundlich 模型:

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (6)$$

Redlich-Peterson 模型:

$$q_e = K_R \rho_e / (1 + a_R K_R \rho_e^\beta) \quad (7)$$

Temkin 模型:

$$q_e = A \ln(B \rho_e) \quad (8)$$

式中: q_e ,平衡吸附容量,mg/g; q_{max} ,预估吸附剂最大吸附容量,mg/g; ρ_e ,平衡铀质量浓度,mg/L; K_L ,Langmuir 等温线吸附平衡常数,L/mg; K_F ,Freundlich 常数, $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{mg} \cdot \text{L})^{1/n}$; β ,无量纲常数; n ,吸附剂的异构性参数,表示吸附系统的结合能; K_R 与 a_R 表示 Redlich-Peterson 等温线特征常数,L/mg; A ,Temkin 常数; B ,平衡结合常数,L/mg。

热力学数据是评价温度对吸附影响的直接依据,采用 Arrhenius 方程计算 Fe_3O_4 @PVP 吸附 U(VI) 过程中的焓变 ΔH ,以 $\ln K$ 与 $1/T$ 作图获得一直线,然后根据直线的斜率和截距可分别计算出 Fe_3O_4 @PVP 吸附 U(VI) 过程的焓变 ΔH 和熵变 ΔS ,计算如式(9)~(11)。

吸附平衡常数:

$$K = q_e / \rho_e \quad (9)$$

Arrhenius 方程:

$$\ln K = -\Delta H/(RT) + \Delta S/R \quad (10)$$

吉布斯自由能:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (11)$$

式中: K ,吸附平衡常数,L/g; ΔH ,焓变,J/mol; ΔS ,熵变,J/(mol · K); ΔG ,吉布斯自由能,J/mol; R ,热力学常数,J/(mol · K)。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值对吸附的影响

对 Fe_3O_4 @PVP 进行 Zeta 电位测定,Zeta 电位曲线示于图 2(a),再以 Fe_3O_4 @PVP 作为吸附剂,采用 HNO_3 与氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液调节溶液初始 pH 值,分别设置 pH=2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00 等 7 组溶液开展实验,吸附达平衡后进行 pH 值检测,结果表明吸附平衡后溶液 pH 值变化微小,平衡后 pH 值分别为 2.02、3.11、4.08、5.12、6.09、6.97、7.88,平衡 pH 值与 Fe_3O_4 @PVP 对铀酰离子的吸附容量关系示于图 2(b)。

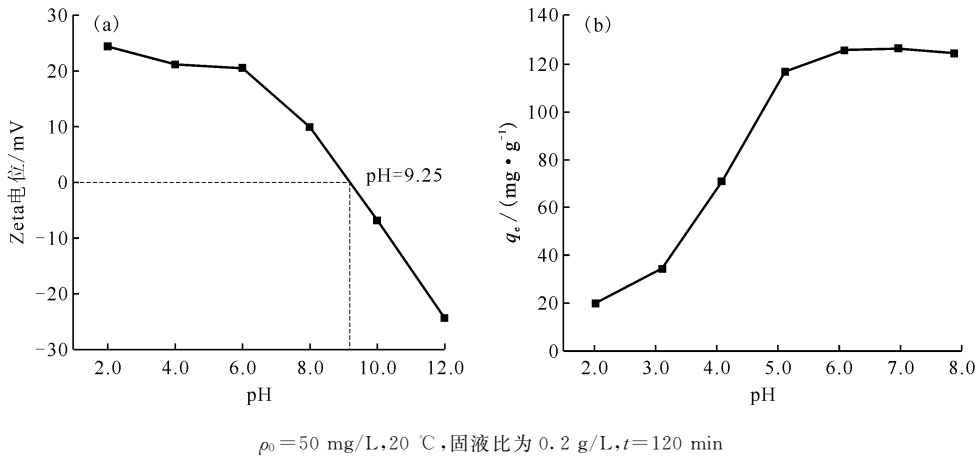


图2 Fe₃O₄@PVP的Zeta电位曲线(a)和不同pH值对Fe₃O₄@PVP吸附U(VI)的影响(b)
Fig. 2 Zeta potential curve(a) of Fe₃O₄@PVP and effect of pH value on adsorption of U(VI) onto Fe₃O₄@PVP(b)

图2(a)结果表明,Fe₃O₄@PVP的零电势点为9.25,即pH<9.25时吸附剂表面带正电荷,当溶液pH值从2.00增加至8.00时,Fe₃O₄@PVP表面的正电荷不断减少,并逐步向零电势靠拢。同时U(VI)的存在形态从UO₂²⁺不断向UO₂(OH)⁺、(UO₂)₃(OH)₅⁺、UO₂(OH)₂、(UO₂)₃(OH)₇⁻与U₂O₇²⁻等形态转变,正电荷数不断减少,最终带负电荷^[17],即溶液pH值从2.00增加至8.00时,Fe₃O₄@PVP与U(VI)存在的静电排斥作用不断减少,并转化为静电吸引,故吸附结果如图2(b)所示:在pH≤6.0范围内,吸附容量随pH值增加而增加,当pH值增加到6.0~8.0时,Fe₃O₄@

PVP对U(VI)的吸附容量达到最大值,故适宜的pH值为6.0~7.0。由此现象也可推断:Fe₃O₄@PVP对U(VI)的吸附主要来源于Fe₃O₄@PVP碳层中酰胺基团与U(VI)共用电子对产生的配位和静电吸附的双重作用。

2.2 初始铀浓度与吸附剂加入量对吸附的影响

溶液初始铀浓度和吸附剂加入量与Fe₃O₄@PVP吸附铀酰离子息息相关,在20~40℃,研究初始铀浓度和吸附剂加入量(5~90 mg)对铀吸附的影响,其他条件为优选条件,结果示于图3。由图3可知:吸附剂加入量一定时,随着初始铀浓度的增加,Fe₃O₄@PVP吸附容量逐渐增加,且增

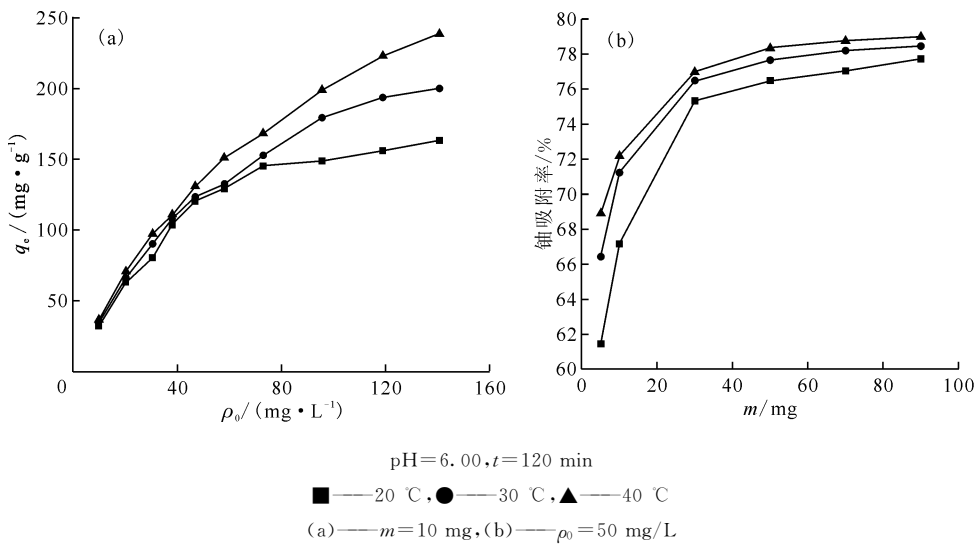


图3 初始铀浓度(a)与吸附剂加入量(b)对Fe₃O₄@PVP吸附U(VI)的影响
Fig. 3 Effect of initial U(VI) concentration(a) and adsorbent dosage(b) on adsorption of U(VI) onto Fe₃O₄@PVP

加速率不断放缓,最后达到饱和;初始铀浓度一定时,随着吸附剂加入量增加,铀吸附率不断增加并达到平衡。这是因为初始铀浓度增加,不断在 Fe₃O₄@PVP 表面活性吸附位点发生吸附与脱附,但总吸附位点数目一定,最后达到吸附、脱附平衡,故吸附容量先增加最后达到饱和,吸附剂加入量增加,活性吸附位点增加,吸附率增加。根据曲线预估 20~40 ℃ 时,Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 的饱和吸附容量约为 160~300 mg/g,最终单次铀吸附率均大于 75%。

2.3 温度对吸附的影响

吸附温度是影响吸附速率与吸附容量的重要

参数。初始铀质量浓度为 9.7~96 mg/L、pH=6.00 时,研究初始铀浓度与吸附温度对 Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 的影响,结果示于图 4(a)。由图 4(a) 可知,升温能够极大促进铀酰离子在 Fe₃O₄@PVP 表面的吸附,增加吸附速率,减少到达吸附平衡的时间。因为温度的升高加快铀酰离子在溶液中的移动速率,增大了其与 Fe₃O₄@PVP 吸附位点的有效碰撞几率,这表明升温能够显著提高吸附效率。不同初始铀浓度下绘制 Arrhenius 曲线示于图 4(b)。由图 4(b) 可知,Arrhenius 曲线斜率小于 0,即 $\Delta H^\ominus > 0$,证明此吸附过程为吸热过程,这与图 4(a) 结论一致。

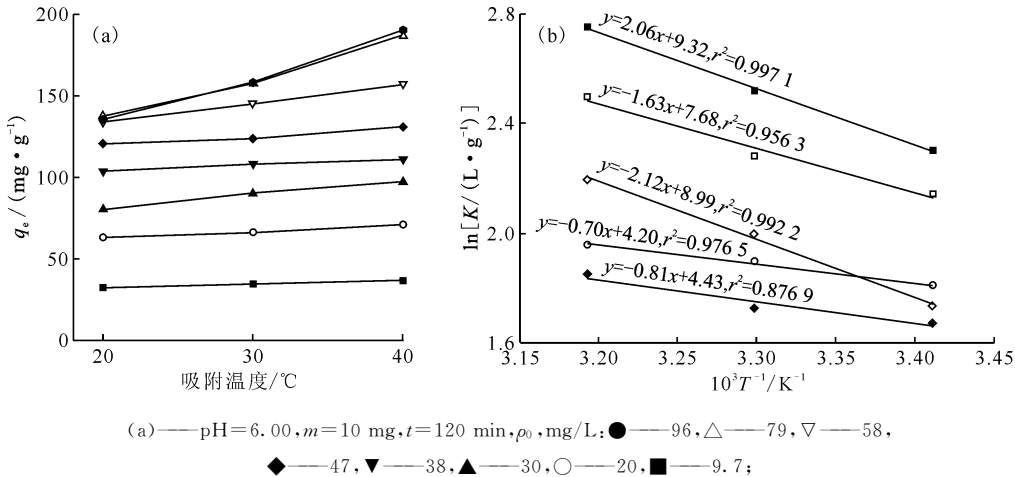


图 4 吸附温度对 Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 的影响(a)与 Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 的 Arrhenius 曲线(b)

Fig. 4 Effect of adsorption temperature on adsorption of U(VI) onto Fe₃O₄@PVP(a) and Arrhenius curves of U(VI) adsorption onto Fe₃O₄@PVP(b)

2.4 离子强度对吸附的影响

离子强度会影响吸附剂表面的双电层结构,这对明晰 Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 的机理至关重要,且实际含铀废液中也存在不同形式的盐,也会具有不同的离子强度。本研究采用 KCl 作为离子强度调节剂,设置 5 组离子强度(50、70、90、120、150 mg/L),研究离子强度对 Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 的影响,结果示于图 5。由图 5 可知:随着离子强度的增加,Fe₃O₄@PVP 对 U(VI) 的吸附率在逐渐减少,这表明离子强度的增加诱使 Fe₃O₄@PVP 表面双电层结构发生变化,导致 Fe₃O₄@PVP 与 U(VI) 的吸附作用削弱或 Fe₃O₄@PVP 表面的活性位点数目减少,从而抑制了 Fe₃O₄@PVP 对 U(VI) 的吸附作用,这也验证了

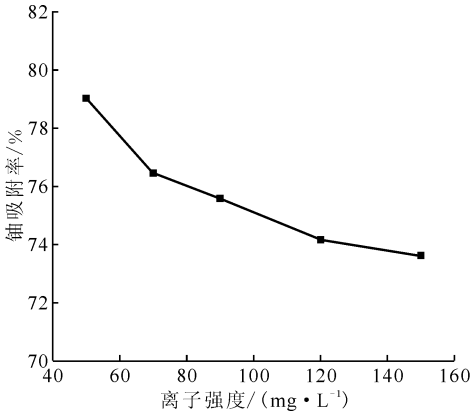


图 5 离子强度对 Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 的影响

Fig. 5 Effect of ion strength on adsorption of U(VI) onto Fe₃O₄@PVP

Fe₃O₄@PVP 对 U(VI) 的吸附由酰胺配位和静电吸附的双重作用^[18]。

2.5 吸附热力学研究

将 U(VI) 溶液在 20~40 ℃ 下的吸附数据按照公式(9)~(11)进行热力学拟合与计算,具体拟合结果示于图 4(b)并列入表 1。由图 4(b)和表 1 可知,铀初始质量浓度为 10~50 mg/L 的标准吸附焓变 $\Delta H^\ominus$ 为 5.82~17.63 kJ/mol,对应的标准吸附吉布

斯自由能 $\Delta G^\ominus$ 为 -4.04~-2.79 kJ/mol,表明 Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 是一个吸热过程,升温促进吸附,且该吸附过程是自发过程。

2.6 吸附动力学研究

吸附时间是评价吸附效果的重要指标,在 20~40 ℃ 下开展吸附实验,按照式(2)~(4)绘制吸附曲线、动力学拟合曲线和动力学数据分别列入表 2 并示于图 6。

表 1 Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of U(VI) adsorption on Fe₃O₄@PVP

$\rho_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	斜率	截距	$\Delta H^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r^2
10	-2.06	9.32	17.13	77.49	-4.04	0.997 1
20	-1.63	7.68	13.55	63.85	-3.89	0.956 3
30	-2.12	8.99	17.63	74.74	-2.79	0.992 2
40	-0.70	4.20	5.82	34.92	-3.72	0.976 5
50	-0.81	4.43	6.73	36.83	-3.33	0.876 9

注:pH=6.00,t=120 min,273.15 K,100 kPa

表 2 不同温度下 Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 的动力学数据

Table 2 Kinetic parameters of U(VI) adsorption on Fe₃O₄@PVP at different temperatures

温度/ ℃	准一级吸附动力学模型			$q_{\text{e,exp}} /$ (mg · g ⁻¹)	准二级吸附动力学模型		
	$q_{\text{e,cal}} /$ (mg · g ⁻¹)	k_1 / min	r^2		$q_{\text{e,cal}} /$ (mg · g ⁻¹)	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	r^2
20	112.6	0.063 4	0.997 3	120.7	140.8	0.000 646	0.997 2
30	243.6	0.757 9	0.901 9	122.9	131.6	0.001 839	0.999 5
40	49.1	0.236 4	0.806 8	132.6	133.3	0.012 500	0.999 7

注:1) $q_{\text{e,cal}}$ 表示计算值, $q_{\text{e,exp}}$ 表示实验值;
2) ρ_0 =50 mg/L,pH=6.00, m/V =0.2 g/L

吸附曲线显示,在 20、30、40 ℃ 时,吸附达到平衡的时间分别为 60、30、5 min;动力学数据表明,Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 过程更接近准二级吸附动力学模型,线性相关系数 r^2 为 0.997 2~0.999 7;当温度分别为 20、30、40 ℃ 时,准二级吸附速率常数分别为 0.000 646、0.001 839、0.012 500 g/(mg · min),说明温度越高吸附反应速率越快,升温能促进吸附反应。通过扩散曲线可知吸附容量 q_t 和 $t^{1/2}$ 之间的函数关系由多条线段组成,则说明该吸附过程可能是由边界层扩散和内扩散来共同控制^[17]。

2.7 吸附等温线

吸附等温线能够预估不同温度下 Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 的饱和吸附容量,分别在 20、30、

40 ℃ 下进行不同浓度 U(VI) 溶液的吸附实验,并根据式(5)~(8)四种等温线模型拟合,拟合曲线示于图 7,拟合结果列入表 3。由图 7 与表 3 中数据可知,Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 过程符合 Redlich-Peterson 等温线模型($r^2 \geq 0.977 9$)与 Langmuir 等温线模型($r^2 \geq 0.977 9$),即认为 Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 过程属于单分子层均匀吸附,且吸附过程是动态过程,在一定条件下被吸附的原子可以重新返回到溶液中。且 Langmuir 等温线预估 20、30、40 ℃ 下 Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 的饱和吸附容量分别为 185.8、237.0、291.0 mg/g,是处理含铀废水的常用吸附剂硅胶吸附容量(约 20 mg/g)的 10 余倍,是普通纳米 Fe₃O₄ 的 5~6 倍,30、40 ℃ 时的饱和吸附容量优于 PAM 包覆纳米 Fe₃O₄,

这表明该吸附为吸热过程,升温有利于提高吸附。Freundlich 等温线模型中 n 为 2.24~2.98,均大

于 1,进一步证明吸附符合 Redlich-Peterson 等温线模型与 Langmuir 等温线模型。

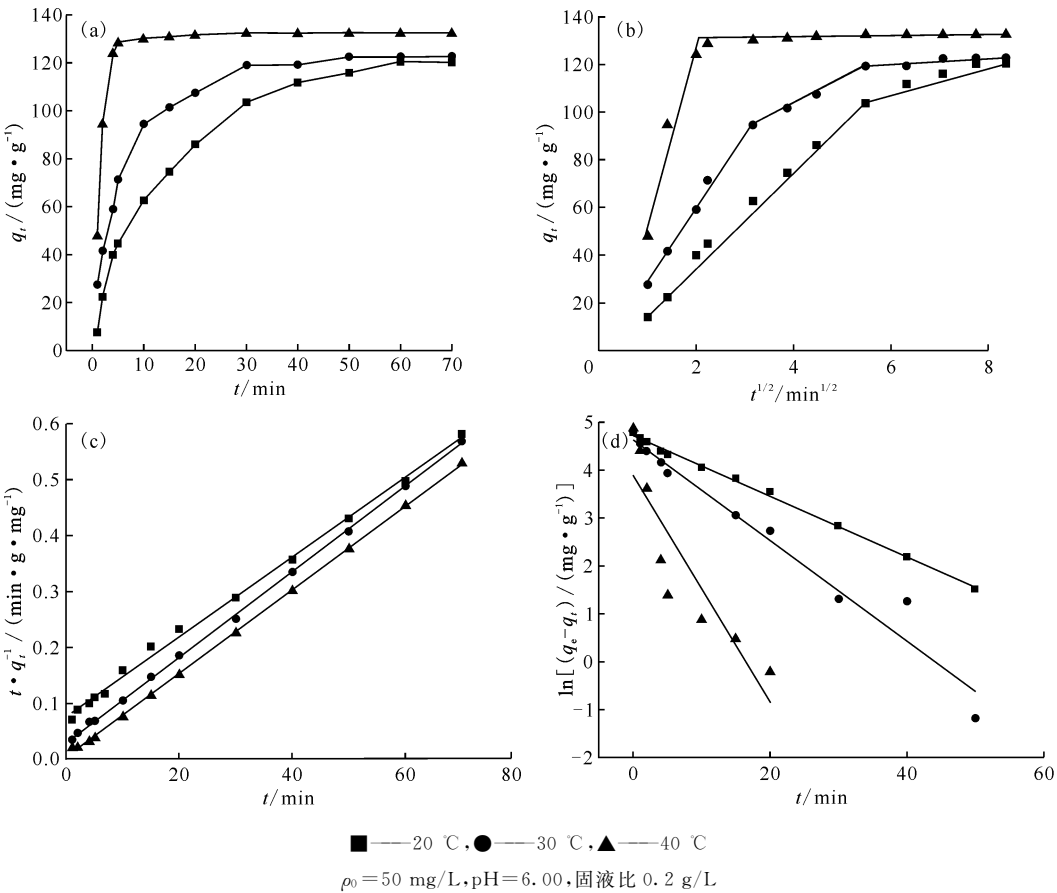


图 6 不同温度下 Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 的动力学曲线(a)、扩散模型曲线(b)、准一级动力学曲线(c)和准二级动力学曲线(d)

Fig. 6 Kinetic curves(a), diffusion model curves(b), pseudo-first adsorption kinetics curves(c), pseudo-secondary adsorption kinetics curves(d) of U(VI) adsorption on Fe₃O₄@PVP at different temperatures

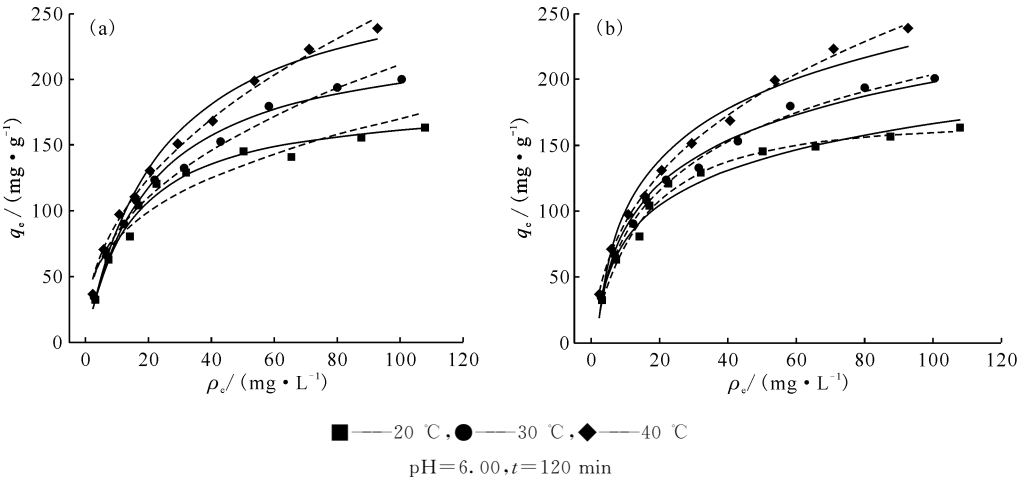


图 7 Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI) 的吸附等温线

Fig. 7 Different isotherm models for U(VI) adsorption onto Fe₃O₄@PVP at different temperatures

表 3 Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI)的吸附等温线数据
Table 3 Isotherms parameters for Langmuir and Freundlich models

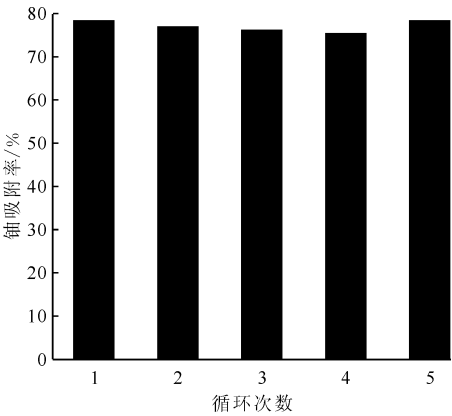
温度/℃	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	r^2	$K_F/[(mg \cdot g^{-1})(mg \cdot L)^{1/n}]$	n	r^2
20	0.068 35	185.8	0.986 0	36.38	2.98	0.906 6
30	0.049 57	237.0	0.980 6	33.15	2.48	0.974 9
40	0.041 39	291.0	0.977 9	32.85	2.24	0.992 0

温度/℃	Redlich-Peterson 模型			Temkin 模型		
	$K_R/(L \cdot mg^{-1})$	$a_R/(L \cdot mg^{-1})^\beta$	r^2	A	$B/(L \cdot mg^{-1})$	r^2
20	33.16	0.56	0.996 5	56.08	0.60	0.964 1
30	18.40	0.19	0.993 4	48.25	0.61	0.985 5
40	11.34	0.05	0.984 8	38.47	0.76	0.971 9

注:pH=6.00,t=120 min

2.8 脱附与再生

吸附剂的脱附与再生性能直接关系到吸附剂是否能够实际应用,为了评价 Fe₃O₄@PVP 在 U(VI)吸附过程中的脱附与重复利用性能,开展了脱附再生和循环吸附实验,脱附剂采用 0.1 mol/L HCl 溶液,结果示于图 8。由图 8 可知:Fe₃O₄@PVP 在脱附再生后随着循环次数增加,铀吸附率不断下降,经过 5 次再生循环利用后 Fe₃O₄@PVP 的铀吸附率下降了 4.09%,其重复利用性能优异,这表明在实际应用过程中 Fe₃O₄@PVP 能够多次吸附 U(VI),有较好的应用潜力。



pH=6.00,40℃,ρ₀=50 mg/L,t=120 min

图 8 Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI)的循环次数

Fig.8 Adsorption cycles of U(VI) onto Fe₃O₄@PVP

3 结 论

(1) PVP 包覆纳米 Fe₃O₄ 能够显著提高纳米 Fe₃O₄ 对 U(VI)的吸附容量,20~40℃下

Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI)的饱和吸附容量为 185.8~291.0 mg/g,约为硅胶的 10 倍,是普通纳米 Fe₃O₄ 的 5~6 倍,30、40℃下饱和吸附容量优于 PAM 包覆纳米 Fe₃O₄,且有较好的循环利用性能。

(2) Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI)的适宜 pH 值为 6.0~7.0,60 min 内即可达到吸附平衡,溶液中初始 U(VI)浓度增加,Fe₃O₄@PVP 吸附容量逐渐增加,但增加速率不断放缓,最后达到吸附饱和;吸附剂加入量增加会使吸附率增加,并不断趋缓,单次铀吸附率均大于 75%。

(3) Fe₃O₄@PVP 吸附 U(VI)的过程符合准二级吸附动力学模型,符合 Redlich-Peterson 与 Langmuir 等温线模型,此过程是一个吸热过程,温度越高吸附速率越快,且此吸附过程是一个自发过程(ΔH[⊖]>0,ΔG[⊖]<0)。Fe₃O₄@PVP 是一种易于分离的磁性材料,有望应用于 0~200 mg/L 含铀废水(特别是含铀有机废水)的处理与铀元素回收。

参考文献:

[1] 张晶,王运,赵海波,等. 铀矿山酸性废水的治理方法和研究进展[J]. 能源研究与管理,2010(3):34-36.
[2] Rahman R, Ibrahim H, Hung Y. Liquid radioactive wastes treatment: a review[J]. Water, 2011, 3(2): 551-565.
[3] 魏广芝,徐乐昌. 低浓度含铀废水的处理技术及其研究进展[J]. 铀矿冶,2007,26(2):90-95.
[4] Herrera S P, Uchiyama H, Igarashi T, et al. Acid mine drainage treatment through a two-step neutral-

- ization ferrite-formation process in northern Japan; physical and chemical characterization of the sludge[J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(14): 1309-1314.
- [5] Vaaramaa K, Pulli S, Lehto J. Effects of pH and uranium concentration on the removal of uranium from drinking water by ion exchange[J]. *Radiochim Acta*, 2000, 88(12): 845-851.
- [6] Semnani F, Asadia Z, Samadfama M, et al. Uranium(VI) sorption behavior onto amberlite CG-400 anion exchange resin; effects of pH, contact time, temperature and presence of phosphate[J]. *Ann Nucl Energy*, 2012, 48: 21-24.
- [7] Montaña M, Camacho A, Serrano I, et al. Removal of radionuclides in drinking water by membrane treatment using ultrafiltration, reverse osmosis and electrodialysis reversal[J]. *J Environ Radioact*, 2013, 125: 86-92.
- [8] Kulkarni S, Ballal A, Apte S. Bioprecipitation of uranium from alkaline waste solutions using recombinant *deinococcus radiodurans*[J]. *J Hazard Mater*, 2013, 262(15): 853-861.
- [9] Bai Z Q, Yuan L Y, Zhu L, et al. Introduction of amino groups into acid-resistant MOFs for enhanced U(VI) sorption[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(2): 525-534.
- [10] 鲁秀国, 黄林长, 杨凌焱, 等. 纳米氧化铁制备方法的研究进展[J]. *应用化工*, 2017, 46(4): 741-743.
- [11] 李广川, 胡军, 周跃明, 等. 纳米氧化铁应用于水中镭(II)的吸附[J]. *广东化工*, 2011, 38(7): 263-264.
- [12] 胡军, 周跃明, 梁喜珍, 等. 纳米氧化铁对铀(VI)吸附性能的研究[J]. *光谱实验室*, 2011, 28(2): 718-722.
- [13] Duan S X, Xu X T, Liu X, et al. Highly enhanced adsorption performance of U(VI) by non-thermal plasma modified magnetic Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2018, 513: 92-103.
- [14] Fan F L, Qin Z, Bai J, et al. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic Fe_3O_4 @ SiO_2 composite particles[J]. *J Environ Radioact*, 2012, 106: 40-46.
- [15] Zeng D J, Dai Y, Zhang Z B, et al. Magnetic solid-phase extraction of U(VI) in aqueous solution by Fe_3O_4 @hydroxyapatite[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2020, 324(3): 1329-1337.
- [16] Song W C, Liu M C, Hu R, et al. Water-soluble polyacrylamide coated- Fe_3O_4 magnetic composites for high-efficient enrichment of U(VI) from radioactive wastewater[J]. *Chem Eng J*, 2014, 246: 268-276.
- [17] Xiang H L, Ren G K, Zhong Y J, et al. Fe_3O_4 @C nanoparticles synthesized by in situ solid-phase method for removal of methylene blue[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11, 330. <https://doi.org/10.3390/nano11020330>.
- [18] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. *环境化学*, 2010, 29(6): 997-1003.