

磁性介孔碳负载羟基磷灰石的制备及 对 U(VI) 的吸附性能

曾冬玲¹, 陈磊¹, 郑智阳², 张志宾¹, 曹小红¹, 王有群¹, 刘云海¹

(1. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330000;
2. 核工业二九〇研究所, 广东 韶关 512029)

摘要:采用共沉淀法研究制备了不同质量比的磁性介孔碳(MMC)与羟基磷灰石(HAP)复合材料(MMC@HAP- x , $x=1, 4$ 和 6)并用于去除溶液中 U(VI)。采用 XRD、FT-IR、Zeta 等方法表征了 MMC、HAP 和 MMC@HAP- x 的结构、功能基团及表面电位等理化性质。探讨了 MMC@HAP- x 吸附 U(VI) 的动力学、热力学及吸附机制。结果表明:MMC@HAP- x 对 U(VI) 的吸附最佳 pH 均为 4.0, 达到吸附平衡所需时间均小于 10 min, MMC@HAP-6 的理论饱和吸附量可达 1164.62 mg/g, 且吸附过程是自发的化学吸附过程。U(VI) 在 MMC@HAP- x 的固定是由于 HAP 与 UO_2^{2+} 相互作用形成了 $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。MMC@HAP-6 是一种快速的铀吸附剂, 有望用于放射性废水中铀的去除。

关键词:磁性介孔碳; 羟基磷灰石; U(VI); 吸附

中图分类号: TL212; TQ424; O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)03-0265-10

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.03.008

铀生产加工过程中会产生大量含铀放射性废水, 因此必须采用合适的方法进行处理。目前, 含铀废水的处理方法主要包括蒸发法、膜分离法、离子交换法、吸附法等^[1-2], 其中, 吸附法因具有效率高、成本低等特点受到广泛关注。

由于羟基磷灰石(HAP)具有无毒、易得、低成本和良好的离子交换性能等优点, 被广泛应用于 U(VI) 的吸附研究中, 但 HAP 比表面积小、易聚集、不易回收^[3-4], 通过与磁性纳米粒子复合, 可使 HAP 在外加磁场时易于回收, 迅速与溶液分离^[5-6]。磁性介孔碳(MMC)是一种磁性多孔材料, 具有高比表面积、高孔隙率、强磁性和优异的化学稳定性等优点, 可作为 HAP 的优异载体。

试验以 MMC 为载体, 研究采用共沉淀法制备不同质量比的磁性介孔碳(MMC)与羟基磷灰石(HAP)复合材料 MMC@HAP- x ($x=1, 4$ 和 6), 通过 XRD、FT-IR、Zeta 等手段表征了 MMC@HAP- x 的结构和化学性质, 考察了废水

pH、吸附时间和温度等对 MMC@HAP- x 吸附 U(VI) 性能的影响, 并利用各种吸附模型研究 MMC@HAP- x 对铀的吸附行为(动力学、等温线和热力学)和吸附机制。

1 试验部分

1.1 主要仪器设备与试剂

电子分析天平(AE166, 德国梅特勒-托利多公司); 电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9343BS-III, 天津泰斯特仪器有限公司); 开启式管式炉(LTDE, 杭州卓驰仪器有限公司); 精密 pH 计(PHS-3f, 上海精密科学仪器有限公司); 紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-2550, 日本岛津公司); X-射线衍射谱仪(D8, 德国 Bruke 公司); 傅里叶变换红外光谱仪(FTS-63A, 美国 Bio-RAD 公司); 扫描电子显微镜、能谱仪(Nova Nano 450, 荷兰 FEI 公司); Zeta 电位仪(Stabino PMX 400, 美国麦奇克有限公司)。

收稿日期: 2024-01-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22076022)。

第一作者简介: 曾冬玲(1998—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境放射化学。

通信作者简介: 王有群(1988—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境放射化学。E-mail: wangyouqun@ecut.edu.cn。

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR, 成都西亚化工有限公司); $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (AR, 国药化学试剂有限公司); SBA-15 (700~800 m^2/g , 南京先丰纳米材料科技有限公司); NaOH (AR, 西陇化工股份有限公司); $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

1.2 材料的制备

采用硬模板法和共浸渍法制备磁性介孔碳 (MMC)。将 0.404 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于含 1.25 g 蔗糖和 0.14 g H_2SO_4 的水溶液中; 然后加入 1 g SBA-15 模板, 将其分别在 80 °C 的烘箱中加热 6 h、160 °C 的烘箱中加热 6 h; 之后将所得材料在 700 °C 氮气中煅烧 6 h, 所得产物用 1 mol/L NaOH 溶液 (50% 乙醇-50% H_2O) 洗涤数次后进行干燥, 得所需磁性介孔碳 (MMC)。

采用共沉淀法制备不同质量比的 MMC@HAP- x ($x=1, 4$ 和 6)。将 0.5 g MMC 加入 0.5 mL CaCl_2 (1 mol/L), 再加入 0.5 mL $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0.6 mol/L) 混合均匀, 用浓氨水在搅拌条件下调节 pH 至 10~11, 在 40 °C 下搅拌 4 h, 之后离心、洗涤、过滤、干燥、研磨, 得 MMC 与 HAP 质量比为 10/1 的 MMC@HAP-1。利用相同方法制得质量比分别为 10/4 和 10/6 的磁性介孔碳负载的羟基磷灰石 (MMC@HAP-4 和 MMC@HAP-6)。

1.3 吸附试验

精确移取调节 pH 和浓度后的一定体积铀标准溶液至锥形瓶中, 加入 0.010 0 g MMC@HAP- x , 在振荡箱中恒温振荡一定时间后, 离心, 取上清液, 采用 ICP 测定其中 U(VI) 浓度, 根据式(1)^[7] 计算吸附量 (q_e):

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

式中: ρ_0 、 ρ_e —吸附前、后溶液中 U(VI) 质量浓度, mg/L; V —溶液体积, L; m —吸附剂质量, g。

2 试验结果与讨论

2.1 MMC@HAP- x 的物化性能表征

2.1.1 FT-IR 分析

采用 FT-IR 分析 MMC@HAP- x 的表面功能基团, 结果如图 1 所示。可以看出: MMC@HAP- x 和 HAP 都在 559、600 和 1 021 cm^{-1} 出现磷酸盐 (PO_4^{3-}) 的吸收峰^[8]; 在 961、1 021、3 400 cm^{-1} 出

现的吸收峰为材料表面的 O—H 伸缩振动峰^[9], 555、602 cm^{-1} 处的振动峰为 Fe—O 峰^[10]。上述结果表明 MMC 与 HAP 成功复合。

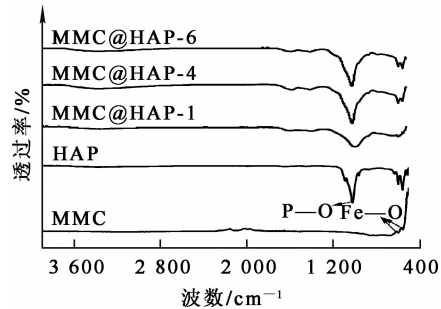


图 1 MMC@HAP- x 的 FT-IR 图谱

2.1.2 XRD 分析

采用粉末 X 射线衍射 (PXRD) 测定样品的物相结构, 结果如图 2 所示。可以看出: 所制备样品 HAP、MMC@HAP-4 和 MMC@HAP-6 在 25.5°、31.9°、33.9°、39.6°、46.6°、49.2° 和 64.0° 处出现了明显的衍射峰, 这与 HAP 的标准卡片 (PDF # 73-1731) 相吻合^[11]; MMC@HAP-1 的衍射峰宽且低, 说明材料的结晶度偏低; MMC 和 MMC@HAP-1 图谱中, 30.0°、35.4° 和 62.5° 处出现的衍射峰为 Fe_3O_4 (PDF # 86-1347), 表明材料中磁性氧化铁含量较多; 随 HAP 在复合材料中占比增大, MMC@HAP-4 和 MMC@HAP-6 的图谱中均出现明显的 HAP 和 Fe_3O_4 特征峰, 表明成功制备目标材料。

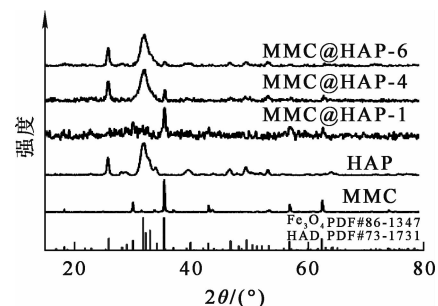


图 2 样品的 XRD 图谱

2.1.3 N_2 吸附—脱附曲线

采用 N_2 吸附—脱附方法测定了 MMC 和 MMC@HAP- x 材料的多孔结构, 结果如图 3 所示, 孔结构参数见表 1。由图 3(a) 看出: 5 种吸附材料的 N_2 吸

附一脱附曲线均为IV型等温线^[12],均出现了 H4 型回滞环,表明所有材料均为介孔结构。由表 1 看出:随 HAP 含量增加,MMC@HAP-*x* 比表面积由

1 112.45 m²/g降至 220.22 m²/g。由图 3(b)看出:MMC、MMC@HAP-1 和 MMC@HAP-4 孔径分布较窄,平均孔径分别为 4.09、3.38和 5.56 nm。

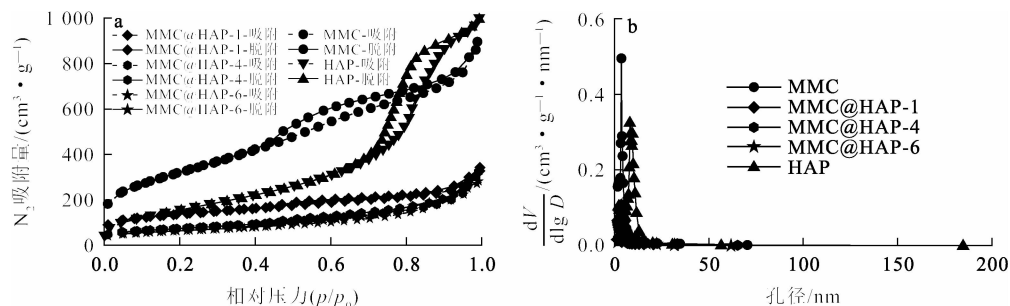


图 3 N₂ 吸附—脱附等温线(a)及孔径分布(b)

表 1 MMC@HAP-*x* 的孔结构参数

吸附材料	BET 比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm	总孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)
MMC	1 112.45	4.09	1.18
MMC@HAP-1	476.39	3.38	0.40
MMC@HAP-4	255.73	5.56	0.36
MMC@HAP-6	220.22	6.27	0.34
HAP	611.912	10.63	1.74

2.1.4 Zeta 电位

图 4 为 MMC@HAP-*x* 表面电位随 pH 的变化曲线,HAP 的 Zeta 电位在测试范围内一直为负值,而 MMC 则在 6.82 之前一直处于正电位。HAP 与 MMC 复合后,MMC@HAP-1、MMC@HAP-4、MMC@HAP-6 的零电位点对应的 pH (pH_{IZC}) 分别为 4.53、4.31 和 4.02,MMC@HAP-*x* 的表面电位为负值时,MMC@HAP-*x* 将与带正电的铀酰离子(UO₂²⁺)产生静电引力,有利于 MMC@HAP-*x* 对 U(VI)的吸附。

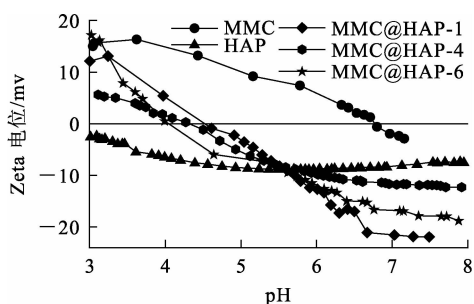


图 4 Zeta 电位曲线

2.1.5 VSM

VSM 测量 MMC@HAP-*x* 的磁滞回线如图 5 所示。可以看出:合成的 MMC 和 MMC@HAP-*x* 的磁滞回线都呈 S 形。随 MMC 与 HAP 占比从 10/1 增至 10/6,MMC@HAP-*x* 的比饱和磁化强度 (*M_s*) 从 1.42 (A·m²)/kg 降至 0.80(A·m²)/kg。由于 HAP 的存在,使得 MMC@HAP-*x* 的 *M_s* 低于 MMC。上述结果表明,HAP 和 MMC 成功复合,并使得 MMC@HAP-*x* 材料具有超顺磁性(图 5 内插图)。材料使用后可利用外磁体对其聚集分离。

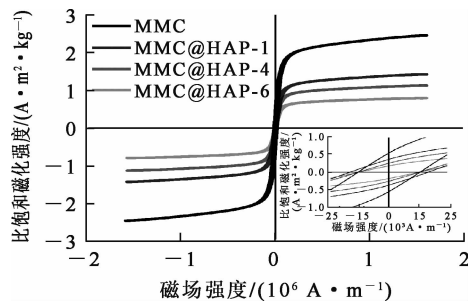


图 5 MMC@HAP-*x* 的磁滞回线 VSM 曲线

2.2 吸附材料对 U(VI) 的吸附性能

2.2.1 溶液初始 pH 对 U(VI) 吸附性能的影响

配制铀质量浓度为 50 mg/L 的溶液,用 0.1 mol/L HNO₃ 和 0.5 mol/L NaOH 溶液调节 pH,随后加入 10 mg 吸附剂(以下性能试验除相应变量外,均在该条件下进行),溶液初始 pH 对 MMC、HAP、MMC@HAP-*x* 吸附 U(VI) 的影响试验结果如图 6 所示。

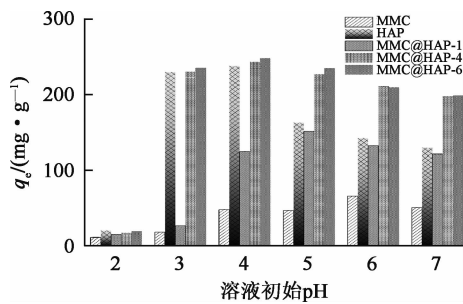


图 6 溶液初始 pH 的对 U(VI) 吸附性能影响

由图 6 看出, pH 在 2~7 范围内, MMC、HAP、MMC@HAP-1、MMC@HAP-4、MMC@HAP-6 对 U(VI) 的吸附量均随 pH 升高呈先升高后降低趋势: pH=2 时, MMC@HAP-*x*、HAP 吸附材料发生酸碱中和反应,其结构被破坏,因此 U(VI) 吸附量较低,溶液中 U(VI) 质量浓度无明显变化;随 pH 升高, MMC@HAP-*x* 对铀吸附性能增强,这是由羟基和磷酸官能团引起的^[13]; pH 大于 5 时, U(VI) 吸附量逐渐下降,这可能是由于在 pH 考察范围内溶液中铀离子存在形式发生变化所致^[14]; pH 继续升高时,表面带负电荷的 MMC@HAP-*x* 和溶液中 U(VI) 阴离子(如 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$) 之间的静电斥

力增强,铀吸附量明显下降。因此,确定 HAP、MMC@HAP-4、MMC@HAP-6 的最佳吸附 pH 为 4,而 MMC 和 MMC@HAP-1 的最佳吸附 pH 分别为 6 和 5。

2.2.2 吸附动力学

为了研究吸附动力学,采用准一级、准二级动力学和粒内扩散模型(式(2)~(4)^[15-17])对所得试验数据进行拟合。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}); \quad (2)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}; \quad (3)$$

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C. \quad (4)$$

式中: k_1 —准一级动力学吸附常数, min^{-1} ; k_2 —准二级动力学吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; q_t —吸附 t 时间时 MMC@HAP-*x* 对 U(VI) 的吸附量, mg/g ; q_e —吸附平衡时 MMC@HAP-*x* 对 U(VI) 的吸附量, mg/g ; k_{id} —颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$; C —颗粒内扩散模型中边界层厚度成正比的常数, mmol/g 。

准一级、准二级动力学拟合曲线如图 7 所示,拟合参数见表 2。可以看出: MMC@HAP-1 对 U(VI) 的吸附量在 0~8 min 内快速增加,之后在 8~30 min 内缓慢增加,直至达到吸附平衡(186.58 mg/g); MMC@HAP-4 和 MMC@HAP-6 对 U(VI) 的吸附量在 0~1 min 内快速增大,1~5 min 内缓慢增加,直至达到吸附平衡(242.08 mg/g 和 252.41 mg/g); MMC、HAP 和 MMC@HAP-*x* 吸附 U(VI) 的准一级动力学拟合线性相关度较准二级的更大,说明上述材料对 U(VI) 的吸附过程由化学作用支配,且对比 k_2 可知, MMC@HAP-6 对 U(VI) 的吸附速率最快。

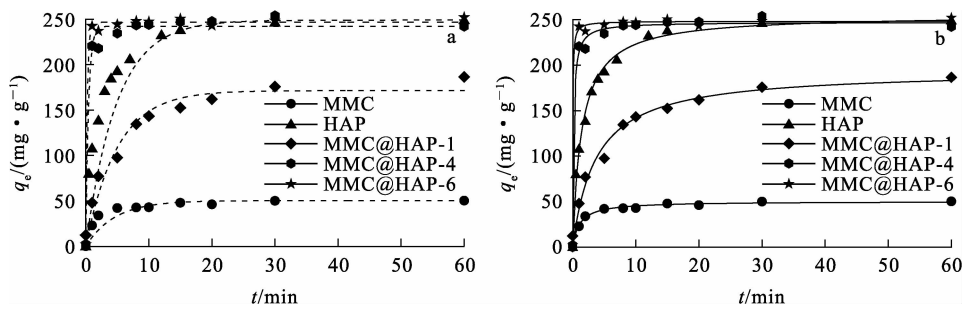


图 7 MMC@HAP-*x* 吸附 U(VI) 的准一级(a)、准二级(b)动力学拟合曲线

表 2 MMC@HAP-x 吸附 U(VI)的准一级和准二级动力学拟合参数

吸附材料	$q_e, \text{试验} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$q_e, \text{理论} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1 / min^{-1}	R^2	$q_e, \text{理论} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
MMC	51.85	49.79	0.33	0.97	50.34	17.90×10^{-3}	0.99
HAP	250.76	244.43	0.25	0.98	255.46	1.03×10^{-3}	0.99
MMC@HAP-1	186.58	171.39	0.20	0.95	194.35	1.39×10^{-3}	0.98
MMC@HAP-4	242.08	242.21	2.23	0.98	247.24	2.58×10^{-2}	0.99
MMC@HAP-6	252.41	246.62	4.08	0.98	248.26	10.83×10^{-2}	0.99

颗粒内扩散模拟曲线如图 8 所示,拟合参数见表 3。可以看出:MMC@HAP-1 对 U(VI)的吸附过程可分为迅速吸附、缓慢吸附和动态平衡 3 个阶段;而对于 MMC@HAP-4 与 MMC@HAP-6,根据已测得试验数据,将吸附过程分为迅速吸附阶段和缓慢吸附阶段,主要是由于材料的初始吸附效率过快,根据已有手段未能测得快速吸附阶段的数据;但最终 MMC@HAP-x 表面的活性位点均达到饱和状态,吸附达到动态平衡。

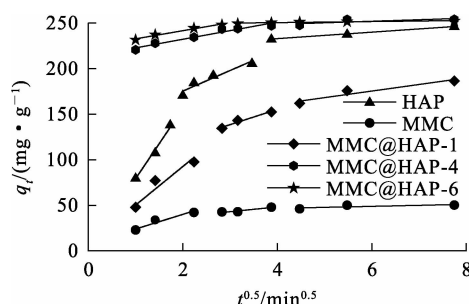


图 8 MMC@HAP-x 吸附 U(VI)的颗粒内扩散拟合曲线

表 3 MMC@HAP-x 吸附 U(VI)的颗粒内扩散拟合参数

吸附材料	迅速吸附阶段		缓慢吸附阶段		动态平衡阶段	
	$k_{id} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	C	$k_{id} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	C	$k_{id} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	C
MMC	16.09	7.92	5.16	27.58	1.01	42.24
HAP	103.94	-54.57	18.95	159.97	1.01	243.79
MMC@HAP-1	42.38	7.88	16.74	88.35	3.77	223.07
MMC@HAP-4	9.45	213.33	1.67	241.98	—	—
MMC@HAP-6	8.90	223.83	0.57	248.25	—	—

2.2.3 吸附等温线

试验探讨了不同铀浓度条件下,MMC、HAP、MMC@HAP-x 对 U(VI)的吸附行为,并绘制吸附等温线,同时采用 Langmuir 等温吸附模型对试验数据进行拟合,明确其对 U(VI)的吸附机制。利用控制变量法,固定其他试验条件,利用相同的 U(VI)母液稀释所得不同浓度 U(VI)溶液,探究溶液 U(VI)浓度对 MMC、HAP 和 MMC@HAP-x 吸附 U(VI)的影响。MMC、HAP 和 MMC@HAP-x 对 U(VI)的吸附量均呈先快速增加后缓慢增加并逐渐趋于饱和趋势。由试验数据可知,MMC、HAP 和 MMC@HAP-4、MMC@HAP-6 对 U(VI)的饱和吸附量分别为 76.35、607.52、

342.62、620.88 和 852.39 mg/g,可以看出,MMC@HAP-x 对 U(VI)的吸附性能优于单纯的 HAP 与 MMC 材料,其中以 MMC@HAP-6 最优。

应用 Langmuir、Freundlich 和 Sips 等温吸附模型(式(5)~(7)^[18-19])对试验数据进行拟合,拟合曲线如图 9 所示,拟合参数见表 4。

$$q_e = \frac{q_m k_L \rho_e}{1 + k_L \rho_e}; \quad (5)$$

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

$$q_e = \frac{q_m k_S \rho_e^\beta}{1 + k_S \rho_e^\beta}. \quad (7)$$

式中: ρ_e —吸附平衡时尾液中 U(VI)质量浓度,mg/L; q_e —吸附平衡时 MMC@HAP-x 对 U(VI)的吸

附量, mg/g; q_m —MMC@HAP- x 对 U(VI) 的最大吸附量, mg/g; k_L —Langmuir 平衡常数, L/mg; k_F —Freundlich 平衡常数, $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$; n —吸附强度; k_S —Sips 平衡常数, L/mg, β —Sips 吸附参数, 表示吸附材料的不均匀性, 越接近 1 表示材料表面越均匀。

由图 9、表 4 看出: MMC、HAP 和 MMC@HAP- x

吸附 U(VI) 的 Sips 等温吸附模型线性相关度 R^2 (0.84、0.98、0.97、0.99、0.90) 均大于 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型线性相关度, 说明 Sips 模型对 U(VI) 在 MMC@HAP- x 上的吸附过程拟合效果最好, 即 MMC@HAP- x 材料表面的活性位点属于非均匀分布, U(VI) 在 MMC@HAP- x 材料表面的吸附过程为非均相吸附。

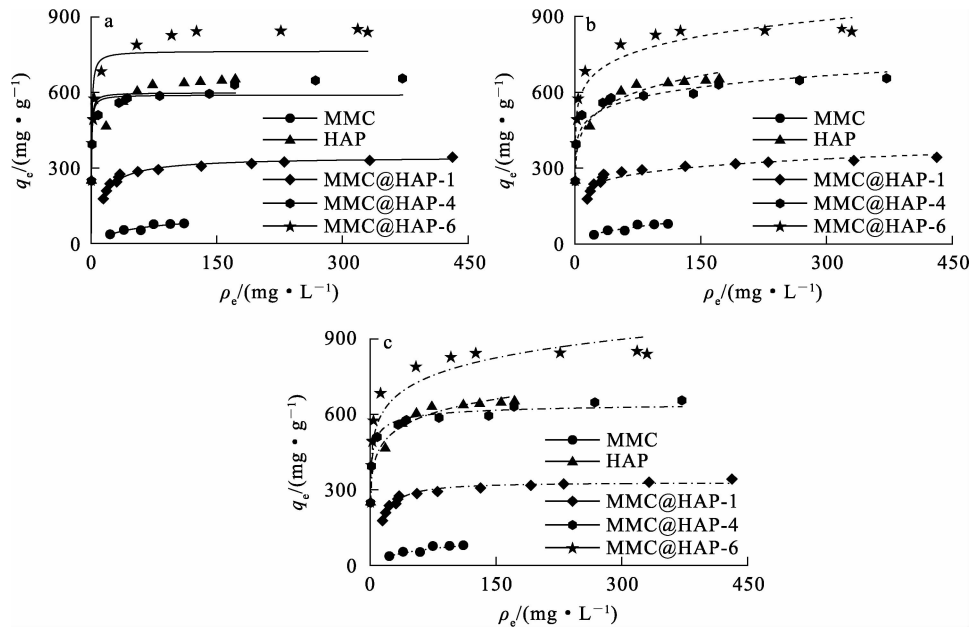


图 9 Langmuir(a)、Freundlich(b)及 Sips(c)等温吸附拟合曲线

表 4 Langmuir、Freundlich 和 Sips 等温吸附拟合参数

吸附材料	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型			Sips 等温吸附模型		
	$k_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_F/\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$	n	R^2	$k_S/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
MMC	0.02	113.81	0.88	8.61	0.48	0.89	0.03	165.04	0.84
HAP	2.51	613.23	0.82	325.06	6.99	0.97	0.36	850.36	0.98
MMC@HAP-1	0.09	344.09	0.97	152.64	7.21	0.86	0.03	329.67	0.97
MMC@HAP-4	2.47	590.15	0.95	371.90	9.80	0.92	1.22	657.75	0.99
MMC@HAP-6	1.78	764.16	0.48	477.44	10.00	0.83	0.45	1 164.62	0.90

2.2.4 吸附热力学

在温度 288.15~313.15 K 范围内, 考察温度对 MMC@HAP- x 吸附性能的影响及吸附过程中的热力学变化, 试验结果如图 10 所示。采用公式(8)~(10)^[20] 计算吸附热力学参数, 结果见表 5。可以看出: MMC@HAP- x 吸附 U(VI) 的吸附量随温度升高而缓慢增加, 说明升温对 MMC@HAP- x 吸附 U(VI) 有利; MMC、HAP 和 MMC@HAP- x 的 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$ 、 $\Delta G < 0$, 表明其对

U(VI) 的吸附为自发的吸热过程。

$$k_d = \frac{q_e}{\rho_e} \times 1\,000; \quad (8)$$

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}; \quad (9)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (10)$$

式中: k_d —吸附分配系数, L/mg; R —理想气体常数, 8.314J/(mol·K); T —热力学温度, K; ΔG —吉布斯自由能变, kJ/mol; ΔH —焓变, kJ/mol; ΔS —熵变, J/(mol·K)。

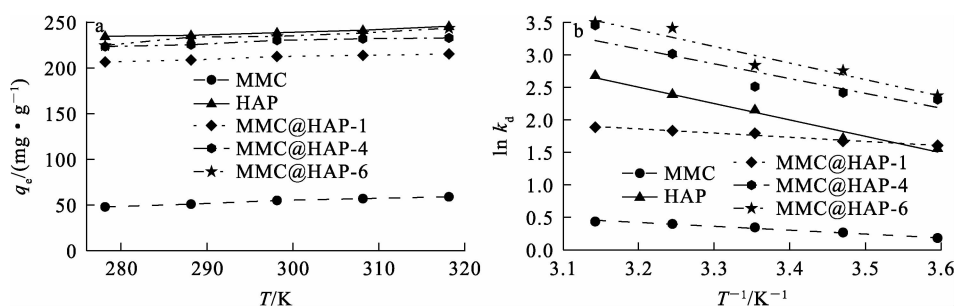


图 10 温度对 MMC@HAP-x 吸附 U(VI) 的影响(a)及吸附热力学关系曲线(b)

表 5 MMC@HAP-x 吸附 U(VI) 的热力学参数

吸附材料	$\Delta H/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\Delta G/(kJ·mol^{-1})$				
			278.15 K	288.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
MMC	4.95	19.36	-5.38	-5.57	-5.77	-5.96	-6.15
HAP	21.00	88.04	-3.49	-4.37	-5.25	-6.13	-7.01
MMC@HAP-1	5.36	32.66	-3.72	-4.05	-4.38	-4.70	-5.03
MMC@HAP-4	18.96	86.37	-5.06	-5.93	-6.79	-7.66	-8.52
MMC@HAP-6	21.20	96.00	-5.50	-6.46	-7.42	-8.38	-9.34

2.2.5 吸附的选择性

配制含 Cu²⁺、Sr²⁺、Al³⁺、Ce³⁺、Ti⁴⁺ 的 UO₂²⁺ 溶液(外加金属离子质量浓度为 25 mg/L),考察杂质金属阳离子对 MMC@HAP-x 吸附 U(VI)的影响,试验结果如图 11 所示。根据式(11)~(12)计算 HAP、MMC@HAP-x 的选择性系数 S 和相对选择性系数 S_r,结果见表 6。可以看出:MMC@HAP-x 对 U(VI) 具有较好的选择性能,且随 HAP 掺杂比例逐渐增大,材料对 U(VI)的选择性能提升。

$$S\left(\frac{U(VI)}{MMC@HAP-x}\right) = \frac{K_d^{U(VI)}}{K_d^{MMC@HAP-x}}; \quad (11)$$

$$S_r = \frac{S(MMC@HAP-x)}{S(HAP)}. \quad (12)$$

式中:K_d—U(VI)的分配系数,mg/L。

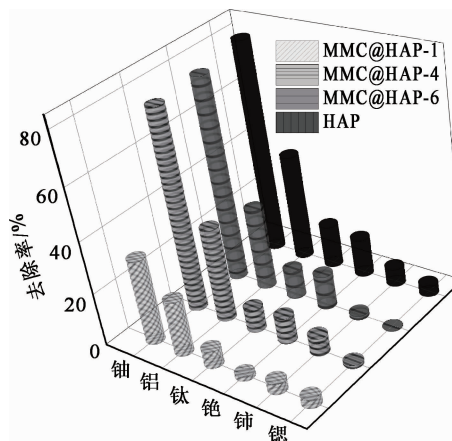


图 11 HAP、MMC@HAP-x 在多离子系统中对 U(VI) 的选择性吸附性能

表 6 HAP、MMC@HAP-x 在多离子系统中的选择性系数和相对选择性系数

项目	离子	U	Cu	Sr	Al	Ce	Ti
S	HAP	1.00	11.27	19.08	1.90	5.30	4.97
	MMC@HAP-1	1.00	6.64	3.69	1.37	2.24	2.46
	MMC@HAP-4	1.00	9.52	11.53	1.91	6.93	6.48
	MMC@HAP-6	1.00	15.56	16.41	2.20	13.64	7.83
S _r	MMC@HAP-1	1.00	5.18	1.39	2.36	2.02	1.70
	MMC@HAP-4	1.00	1.65	1.00	0.76	0.77	1.18
	MMC@HAP-6	1.00	1.16	0.86	0.39	0.63	0.72

2.3 吸附机制

采用 SEM-EDS 对负载 MMC@HAP-6 样品进行表征,结果如图 12~13、表 7 所示。可以看出: MMC@HAP-6 无固定的形貌结构,呈大颗粒状,且表面粗糙,说明 HAP 散乱分布在 MMC 表层上(图 12(a)、(c));而 MMC@HAP-6 吸附 U(VI)后的表面微观形貌呈无序的细小絮状与片状(图 12(b)、(d)),表明 MMC@HAP-6 吸附 U(VI)后的结构更为无序;而由所测得的 EDS 数据(图 13、表 7)可知,吸附后的 MMC@HAP-6 中含有 U 元素,结合 SEM-EDS 的数据结果判断,MMC@HAP-6 已成功从溶液中吸附 U(VI)。

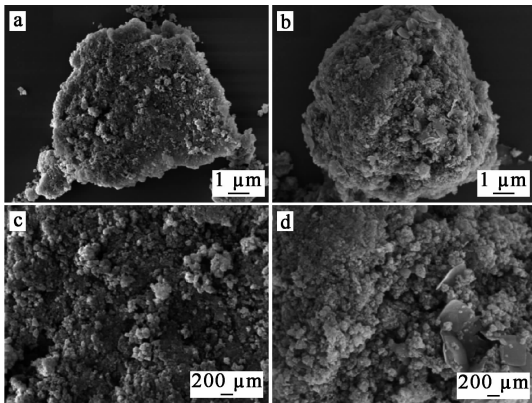


图 12 MMC@HAP-6 吸附 U(VI)前(a、c)、后(b、d)的 SEM 分析结果

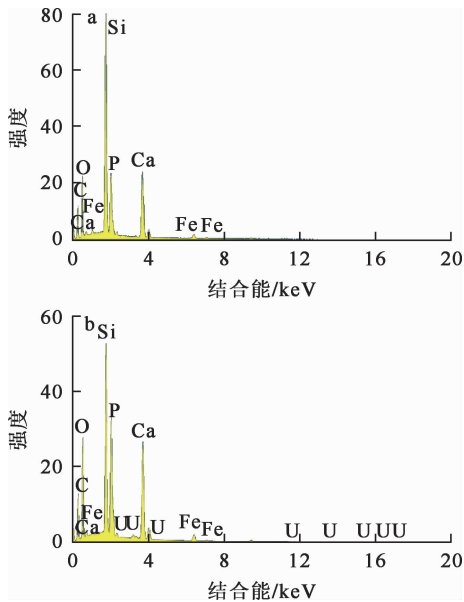


图 13 MMC@HAP-6 吸附 U(VI)前(a)、后(b)的 EDS 分析结果

表 7 MMC@HAP-C 吸附 U(VI)前、后的元素组成 %

吸附材料	O	P	Ca	Fe	U
MMC-HAP-C	70.93	10.26	16.16	2.65	0.00
MMC-HAP-C-U	69.22	11.66	14.91	2.61	1.61

采用 FT-IR 分析吸附 U(VI)后的 MMC@HAP-6 的表面官能团,结果如图 14 所示。可以看出: MMC@HAP-6 吸附 U(VI)前后的 FT-IR 图谱没有明显变化;吸附后在 920.15 cm^{-1} 处出现新峰,对应的是 UO_2^{2+} 的伸缩振动峰^[21];除此峰外没有出现其他新峰,表明吸附后未引入其他新的基团。

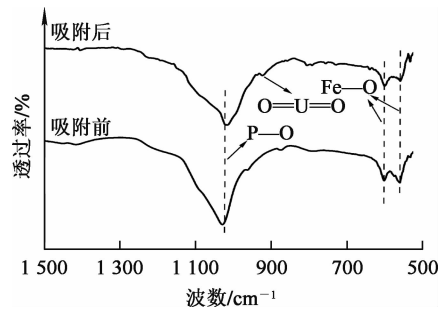


图 14 MMC@HAP-6 吸附 U(VI)前、后的 FT-IR 图谱

采用 XRD 表征吸附前后材料的结构,结果如图 15 所示。可以看出: MMC@HAP-6 吸附 U(VI)后结构并未发生明显改变;在 16.43° 、 17.94° 和 24.57° 处出现的峰分别与 $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (PDF # 39-1351) 的 (001), (101), (110) 相对应^[22],表明 U(VI)通过与 MMC@HAP-6 相互作用形成的沉淀物已成功固定在材料上。

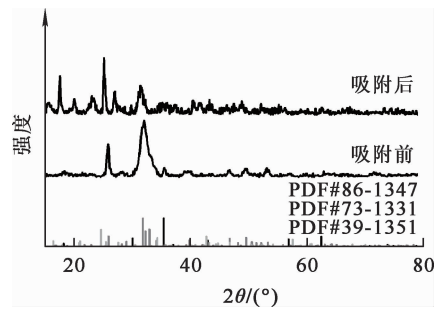
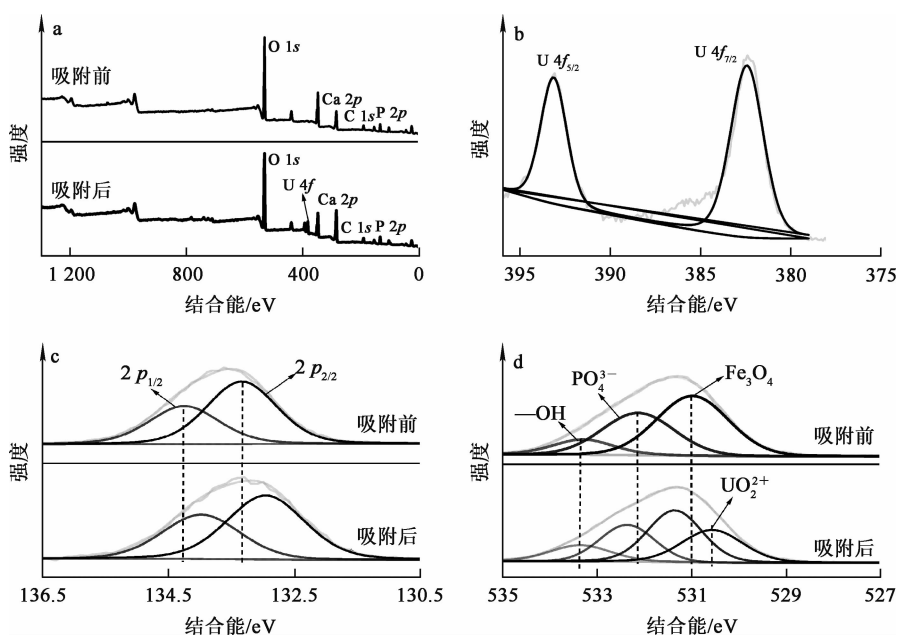


图 15 MMC@HAP-6 吸附 U(VI)前、后的 XRD 图谱

采用 XPS 探究材料的表面结构特征和元素化学状态,结果如图 16 所示。可以看出:负载铀的 MMC@HAP-6 包含与 O 1s、Ca 2p 和 P 2p 相对应的峰,这与 MMC@HAP-6 一致;此外,负载铀的 MMC@HAP-6 出现 2 个属于 U 4f (382.37、393.16 eV)的振动峰^[23](图 16(b)),表明 MMC@HAP-6 成功地从溶液中吸附了 U(VI);在 P 2p 的精细谱中(图 16(c)),132.87、133.94 eV 处出现的峰分别归属于 MMC@HAP-6 中磷酸基团 P 2p_{3/2} 和 P 2p_{1/2} 的轨道自旋分裂峰,由于 PO₄³⁻ 和 U(VI) 离子之间的强烈反应,使得负

载铀的 MMC@HAP-6 中 P 2p_{3/2} 和 P 2p_{1/2} 的峰位分别偏移至 133.38、135.37 eV;在 O 1s 的精细谱中(图 16(d)),位于 533.35、532.16 eV 的分裂峰分别属于—OH 基团和 PO₄³⁻ 基团,在 530.87 eV 的峰归属于 Fe—O 键^[24]。在 O 1s 光谱图中,它们的结合能和峰值强度在吸附铀前后发生了较明显变化,在 530.61 eV 处出现了 1 个新峰,属于 UO₂²⁺ 离子。基于上述结果推断,MMC@HAP-6 对 U(VI) 的吸附主要归因于羟基(—OH)配合,以及 U(VI) 与 PO₄³⁻ 和 Ca²⁺ 在 MMC@HAP-6 中的强相互作用。



a—XPS 全谱;b—U 4f 精细谱;c—P 2p 精细谱;d—O 1s 精细谱。

图 16 MMC@HAP-6 吸附 U(VI) 前、后的 XPS 图谱

3 结论

采用共沉淀法成功制备了不同质量比的磁性介孔碳(MMC)与羟基磷灰石(HAP)复合材料 MMC@HAP-x(x=1、4 和 6)。MMC@HAP-x 对 U(VI) 的最佳吸附 pH 均为 4.0,达到吸附平衡所需时间分别为 8、5 和 5 min,其理论饱和吸附量分别为 329.67、657.75 和 1 164.62 mg/g。MMC@HAP-6 对 U(VI) 的吸附是由于其携带的羟基等功能基团与铀酰离子相互作用形成了 Ca(UO₂)₂(PO₄)₂·3H₂O,且吸附过程是自发的化学吸附,属于非均匀吸附过程。MMC@HAP-6 初

步解决了 HAP 比表面积小、难以回收的问题,避免了繁琐的过滤和离心过程,提高了吸附效率,是一种从放射性溶液中去除 U(VI) 的潜在高效吸附剂。

参考文献:

[1] 喻海兰,周利民,唐晓欢,等. 离子印迹壳聚糖/碳纳米管复合膜对 U(VI) 的选择性吸附研究[J]. 原子能科学技术, 2023,57(1):23-33.
 [2] 李琨,龚逸,李明哲,等. 用改性纳米零价铁去除废水中 U(VI) 的性能及机制[J]. 湿法冶金,2023,42(5):513-521.
 [3] CHEN L, WANG Y Q, CAO X H, et al. Effect of doping cation on the adsorption properties of hydroxyapatite to uranium[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2023, 317.

- DOI:10.1016/j.jssc.2022.123687.
- [4] WANG Y, CHEN B W, XIONG T, et al. Highly efficient uranium capture from wastewater by hydroxyapatite aerogels prepared with konjac gum as template[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 48. DOI: 10.1016/j.jpwe.2022.102919.
- [5] 肖哲, 张志宾, 潘素素, 等. 磁性二氧化锰对 U(VI) 的吸附性能[J]. *湿法冶金*, 2019, 38(3):195-201.
- [6] ZENG D, DAI Y, ZHANG Z, et al. Magnetic solid-phase extraction of U(VI) in aqueous solution by Fe₃O₄@hydroxyapatite[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, 324(3):1329-1337.
- [7] XIE Y, CHEN C, REN X, et al. Emerging natural and tailored materials for uranium-contaminated water treatment and environmental remediation[J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 103:180-234.
- [8] SOBIERAJSKA P, NOWAK N, REWAK-SOROCZYNSKA J, et al. Investigation of topography effect on antibacterial properties and biocompatibility of nanohydroxyapatites activated with zinc and copper ions: In vitro study of colloids, hydrogel scaffolds and pellets[J]. *Biomaterials Advances*, 2022, 134. DOI:10.1016/j.msec.2021.112547.
- [9] SILBERNAGEL R, SHEHEE T C, MARTIN C H, et al. Zr/Sn(IV) phosphonates as radiolytically stable ion-exchange materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(7):2254-2259.
- [10] 刘思佳. 过渡金属复合氧化物催化 N₂O 分解反应研究[D]. 北京:北京化工大学, 2020.
- [11] ZHANG X J, ZHANG J L, MA W T, et al. From nonluminescence to bright blue emission: boron-induced highly efficient Ce³⁺-doped hydroxyapatite phosphor[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(19):13481-13491.
- [12] LIANG P LIANG, YUAN L YONG, DENG H, et al. Photocatalytic reduction of uranium(VI) by magnetic ZnFe₂O₄ under visible light[J]. *Applied Catalysis: B*, 2020, 267. DOI:10.1016/j.apcatb.2020.118688.
- [13] FENG Y, MA B, GUO X, et al. Preparation of amino-modified hydroxyapatite and its uranium adsorption properties[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, 319(1):437-446.
- [14] 王晓明, 刘方毅. 磷酸化氧化石墨烯的制备及其对 U(VI) 的吸附性能研究[J]. *湿法冶金*, 2017, 36(4):320-327.
- [15] 李子明, 陈树森, 宿延涛, 等. 丝瓜络的改性及其从海水中吸附铀试验研究[J]. *湿法冶金*, 2022, 41(3):213-220.
- [16] ZHOU Y, LI Y, WANG X, et al. Preparation of amidoxime functionalized titanate nanosheets for efficient extraction of uranium from aqueous solution[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 290. DOI: 10.1016/j.jssc.2020.121562.
- [17] JING L, ZHANG Y, LI X, et al. Zirconium phosphonate doped PVA/Chitosan hybrid gel beads for enhanced selective extraction of Pb²⁺ from water[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 56:103-112.
- [18] LI J H, YANG L X, LI J Q, et al. Anchoring nZVI on metal-organic framework for removal of uranium(VI) from aqueous solution[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 269:16-23.
- [19] XIE X Q, WANG Y F, ZHOU W N, et al. Investigation of U(VI) adsorption properties of poly(trimesoyl chloride-co-polyethyleneimine)[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 296. DOI:10.1016/j.jssc.2021.121966.
- [20] GUNATHILAKE C, GÓRKA J, DAI S, et al. Amidoxime-modified mesoporous silica for uranium adsorption under seawater conditions[J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2015, 3(21):11650-11659.
- [21] HUYNH J, PALACIO R, SAFIZADEH F, et al. Adsorption of uranium over NH₂-functionalized ordered silica in aqueous solutions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(18):15672-15684.
- [22] ZHOU H, XIE Y, WANG X Q, et al. Efficient removal of uranium in aqueous solution by Al-doped hydroxyapatite: static/dynamic adsorption behaviors and mechanism study[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, 25. DOI:10.1016/j.eti.2021.102103.
- [23] XUAN K, WANG J, GONG Z H, et al. Hydroxyapatite modified ZIF-67 composite with abundant binding groups for the highly efficient and selective elimination of uranium(VI) from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 426. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127834.
- [24] ATUCHIN V V, KESLER V G, PERVUKHINA N V. Electronic and structural parameters of phosphorus-oxygen bonds in inorganic phosphate crystals[J]. *Surface Review and Letters*, 2008, 15(4):391-399.

rate of 8 BV/h, the washing rate of 30 min, the continuous operation of 30 cycles, the adsorption performance is stable, the adsorption capacity is about 6.67 mg/g, the adsorption rate is about 80%, and the Li-rich analytical liquid Li^+ mass concentration is about 1.2 g/L, $\rho(\text{Li}^+)/\rho(\text{Na}^+)$ is about 1. The method has a certain value of industrial popularization and application.

Key words: H_2TiO_3 ; lithium ion sieves; adsorption method; lithium extraction from salt lake

~~~~~  
(上接第 274 页)

### Preparation of Magnetic Mesoporous Carbon Loaded Hydroxyapatite and Its Adsorption Performance of U(VI)

ZENG Dongling<sup>1</sup>, CHEN Lei<sup>1</sup>, ZHENG Zhiyang<sup>2</sup>, ZHANG Zhibin<sup>1</sup>, CAO Xiaohong<sup>1</sup>,

WANG Youqun<sup>1</sup>, LIU Yunhai<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Materials Science, East China Institute of Technology,

Nanchang 330000, China;

2. Institute of Nuclear Industry 290, Shaoguan 512029, China)

**Abstract:** Magnetic mesoporous carbon (MMC) and hydroxyapatite (HAP) composite materials with different mass ratios were prepared by co-precipitation method (MMC@HAP- $x$   $x=1, 4$ , and 6), and used for the removal of radioactive U(VI) in aqueous solution. The structure, functional groups and surface potential of the MMC, HAP and MMC@HAP- $x$  were characterized by XRD, FT-IR, Zeta. The kinetics, thermodynamics, and the mechanism of MMC@HAP- $x$  adsorption of U(VI) by the aforementioned materials were systematically studied. The results show that the optimal pH of MMC@HAP- $x$  for U(VI) is 4.0, and the time required to reach adsorption equilibrium is less than 10 min. The theoretical saturated adsorption capacity of MMC@HAP-6 is 1164.62 mg/g, and the adsorption process is a spontaneous chemisorption process. The fixation of U(VI) in MMC@HAP- $x$  is due to the interaction between HAP and  $\text{UO}_2^{2+}$  to form  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . MMC@HAP-6 is a fast uranium adsorbent with the potential to be used for the removal of uranium from radioactive wastewater.

**Key words:** magnetic mesoporous carbon; hydroxyapatite; U(VI); adsorption