



引用格式:吴照洋,谷一鸣,何宇,等. 铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的吸附能力研究[J]. 轻工学报,2018,33(2):13-19.

中图分类号:TQ174.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2018.02.003

文章编号:2096-1553(2018)02-0013-07

铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的吸附能力研究

Study on adsorption capacity of

uranium tailings-based porous ceramisite for hydroquinone

吴照洋¹,谷一鸣²,何宇²,丁洲乐²,师梓宸²,李梦雨²,
高如琴²

WU Zhaoyang¹, GU Yiming², HE Yu², DING Zhoule², SHI Zichen², LI Mengyu²,
GAO Ruqin²

关键词:

铀尾矿基多孔陶粒;
对苯二酚;吸附动力学模型;吸附热力学模型;动边界模型

Key words:

uranium tailings-based
porous ceramisite;
hydroquinone;
adsorption kinetics
model; adsorption
thermodynamics model;
dynamic boundary
model

1. 中国地质科学院 郑州矿产综合利用研究所,河南 郑州 450006;

2. 华北水利水电大学 环境与市政工程学院,河南 郑州 450046

1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;

2. School of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, China

摘要:以无害处理的铀尾矿为主要原料,制备了一种新型环境功能材料——铀尾矿基多孔陶粒,并考察其对对苯二酚的吸附能力.结果表明,当 pH = 7 时,铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的吸附效果最好,去除率和吸附量分别为 91.2% 和 4.56 mg/g;铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的吸附过程中液膜扩散占据主导,用准一级动力学方程描述更为准确;Langmuir 方程和 Koble-Corrigan 方程对吸附等温线的数据拟合度较高,铀尾矿基多孔陶粒吸附特性符合单层分子层定点位吸附,且属于非均匀的复合吸附体系;液膜扩散模型对铀尾矿基多孔陶粒吸附对苯二酚过程有较高的拟合度,其相关系数 $R^2 = 0.8478$,速率常数 $k = 0.0417$.

收稿日期:2018-02-27

基金项目:中国地质调查局地质矿产评价专项项目(YMZB-2017014F);华北水利水电大学大学生科技创新项目(2017XB086)

作者简介:吴照洋(1982—),男,河南省唐河县人,中国地质科学院助理研究员,主要研究方向为矿物加工和综合利用.

通信作者:高如琴(1969—),女,河南省浚县人,华北水利水电大学副教授,博士,主要研究方向为陶瓷和环境功能材料.

Abstract: Taking uranium tailings treated to hazard-free as the main raw material, a new type of environment functional material-uranium tailings-based porous ceramsite was prepared. The adsorption capacity of uranium tailings porous ceramsite for hydroquinone were investigated. The results indicated that, the removal rate and adsorption capacity of uranium tailings-based porous ceramsite for hydroquinone uranium tailings were 91.2% and 4.56 mg/g respectively with a pH value of 7. During the adsorption of the uranium tailing-based porous ceramsite for hydroquinone, the liquid film diffusion dominated and was more accurately described by the pseudo-first-order kinetic equation. Data fitting degree of Langmuir equation and Koble-Corrigan equation of adsorption isotherm was higher. The adsorption properties of uranium tailings-based porous ceramsite were fixed at a fixed site by a single layer molecular layer, and it was a non-uniform composite adsorption system. The adsorption process of uranium tailings porous ceramsite for hydroquinone was a high fitting for the liquid film diffusion model. The R^2 and k value were 0.847 8 and 0.041 7 respectively.

0 引言

我国大气污染形势日趋严峻,以清洁能源替代化石燃料已成为必然趋势.我国核电装机容量仅占全国发电总量的2.39%,而世界主要发达国家,如美国、英国、德国、加拿大等国家的核能份额均超过15%,法国更高达76%^[1].随着我国核电的不断发展,对铀的需求量持续增加^[2].据统计,我国生产1 t铀产生1200~5000 t废石^[3].这些废石和尾矿中均含有大量的放射性物质和重金属.随着铀尾矿基处理技术的发展,化学沉淀法^[4]、萃取法^[5-7]、膜法^[8-9]、离子交换法^[10]和吸附法^[11-12]等先进方法普遍被投入应用,有望实现对铀选矿富集的完全无害化处理.

对苯二酚是一种重要的化工原料和化工合成中间体,广泛应用于显影剂、橡胶中的抗氧化剂和合成氨助溶剂.但是,对苯二酚是一种剧毒难降解的、对人体有毒害作用的重要有机污染物,且易氧化成具有更大毒性的苯醌而损害人体中枢神经系统和肝脏,是工业废水中的主要污染物之一,对生物体和环境也会造成极大的危害^[13-14].

陶粒是一种外观呈球形或圆柱体的人造轻集料,内部含有很多细小气孔和高强度的晶体和玻璃体.陶粒因具有密度小、孔隙率较高、比

表面积大、吸附能力强等优异性能,被广泛应用于建筑材料、污水处理、石油化工、园艺园林等领域.鉴于此,本文拟制备一种新型环境功能材料——铀尾矿基多孔陶粒,并考察其对对苯二酚的吸附效果,以期为实现铀尾矿的二次利用、资源的优化配置和可持续发展提供参考.

1 材料与方法

1.1 主要材料与设备

主要材料:铀尾矿石(主要化学组成的质量分数 SiO_2 为70.38%, Al_2O_3 为2.37%, K_2O 为1.42%, CaO 为10.58%),选自陕西华阳川铀矿多金属矿区选矿试验尾矿(已经无害化处理);碳粉(工业纯),南京格瑞发碳材料有限公司提供;铝矾土(325目, Al_2O_3 质量分数 $\geq 65\%$,工业纯),阳泉浩添威耐火材料有限公司产;石英(200目, SiO_2 质量分数 $\geq 99\%$,工业纯),灵寿县新辉矿业加工厂产;长石(工业纯),烟台宜陶矿业有限公司产;硅酸钠(分析纯),北京市通广精细化工公司产;对苯二酚(分析纯),青岛优索化学科技有限公司产.

主要设备:KM-1型高效快速研磨机, FN101-0A型电热鼓风恒温干燥箱, SX2-10-17高温箱式电阻炉,湘潭华丰仪器制造有限公司产;ST-07B多功能粉碎机,上海树立仪器仪表有限公司产;SYC-15超级恒温水浴,南

京桑力电子设备厂产;Lambda 型紫外-可见分光光度计,美国 PerkinElmer 公司产。

1.2 样品的制备

称取一定质量的铀尾矿石、碳粉、铝矾土和硅酸钠,按照质量比 84 : 6 : 18 : 2 混合均匀,加入装有研磨介质($\varphi \approx 8$ mm 的 ZrO_2 瓷球)的球磨机内研磨 20 min,然后放入烘箱内于 105 °C 烘干,经粉碎机打散,滚球机成型,并置箱式电阻炉内于 1060 °C 下煅烧 2 h^[15],得铀尾矿基多孔陶粒。

1.3 吸附实验

称取 1 g 铀尾矿基多孔陶粒置于 150 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 浓度为 50 mg/L 的对苯二酚溶液后,密封锥形瓶并放入恒温振荡摇床中震荡 24 h,温度和振荡频率分别设定为 25 °C 和 120 r/min,用 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值为 2~9。吸附平衡后,上清液用 0.45 μ m 膜过滤后,用紫外-分光光度计测其在 288 nm 处的吸光度。根据 Lambert-Beer 定律,最大波长处的吸光度与浓度有很好的线性关系,即可用吸光度计算对苯二酚的去除率 r 和吸附量 q_e :

$$r = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V \times (C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

式中, C_0 为吸附前对苯二酚的质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_e 为吸附平衡时对苯二酚的质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液体积/L; m 为吸附剂的质量/g。

1.4 吸附动力学模型、吸附热力学模型和动边界模型的建立

1.4.1 吸附动力学模型 准一级动力学模型:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

准二级动力学模型:

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

Elovich 模型:

$$q_t = a + k \ln t$$

双常数模型:

$$q_t = e^{(a + k \ln t)}$$

式中, q_t 为 t 时刻的吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_e 为吸附平衡时的吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k, k_1, k_2 为吸附速率常数; a 为常数。

1.4.2 吸附热力学模型 Langmuir 等温线:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$$

Toth 等温线:

$$q_e = \frac{q_m C_e}{(k_{Th} + C_e)^{1/n}}$$

Redlich-Peterson 等温线:

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e}$$

Koble-Corrigan 等温线:

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^n}$$

式中, q_m 为最大吸附容量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e 为吸附平衡时溶液中吸附质的质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_e^t, C_e^g, C_e^n 为各模型中的常数; k_L 为 Langmuir isotherm 常数(与吸附作用的能量相关); k_{Th} 为 Toth isotherm 常数; A, B 为等温常数。

1.4.3 动边界模型 液膜扩散模型:

$$\ln(1 - F) = -kt$$

颗粒内部扩散模型:

$$1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F) = kt$$

化学吸附反应模型:

$$1 - (1 - F)^{1/3} = kt$$

式中, F 为 t 时刻的吸附分数, $F = q_t/q_e$; k 为速率常数。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值对铀尾矿基多孔陶粒吸附对苯二酚的影响

图 1 为溶液 pH 值对铀尾矿基多孔陶粒吸

附对苯二酚的影响示意图. 由图 1 可以看出, 当 pH 值在 2~7 的范围内, 随着 pH 值的升高, 铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的吸附量和去除率均不断上升, 当 pH = 7 时, 去除效果最好, 吸附量和去除率分别为 4.56 mg/g 和 91.2%. pH > 7 后, 铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的吸附能力明显下降. 原因是对苯二酚在酸性条件下离解度较低, 随着 pH 值的升高, 对苯二酚的离解程度增大, 有利于吸附的进行; 对苯二酚在碱性环境下, 其羟基进一步离解, 与溶剂水分子形成氢键占据了过多的吸附位点, 导致铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的去除率下降. 因此, 后续实验将溶液 pH 值调节为 7 进行.

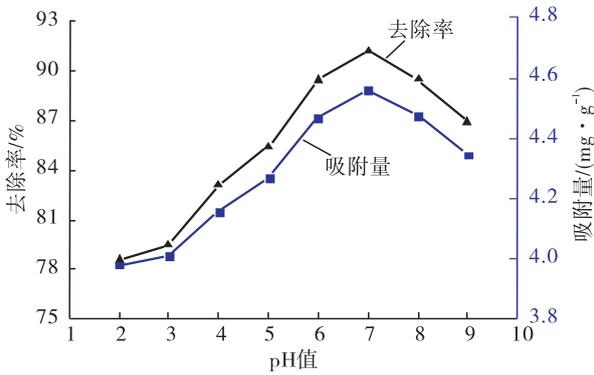


图 1 溶液 pH 值对铀尾矿基多孔陶粒吸附对苯二酚的影响示意图

Fig. 1 Effect of pH value on adsorption of hydroquinone by uranium tailings-based porous ceramsite

2.2 吸附动力学实验结果分析

依据表 1 中的公式, 分别进行准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 模型和双常数模型的非线性动力学吸附模型的拟合, 铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的吸附动力学非线性拟合情况见图 2, 拟合参数如下.

准一级动力学模型: $R^2 = 0.9790, q = 4.3326, k = 0.1062$;

准二级动力学模型: $R^2 = 0.9530, q = 4.5057, k = 0.0382$;

Elovich 模型: $R^2 = 0.6690, a = 2.1089, k = 0.3842$;

双常数模型: $R^2 = 0.6030, a = 0.9177, k = 0.0923$.

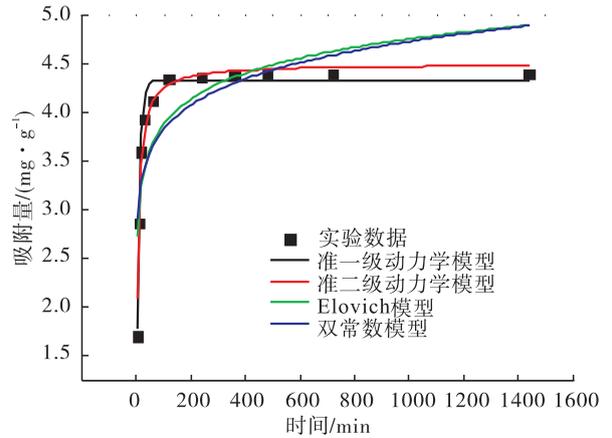


图 2 铀尾矿基多孔陶粒

对对苯二酚的吸附动力学非线性拟合图

Fig. 2 Nonlinear dynamic fitting curves of adsorption of hydroquinone by uranium tailings-based porous ceramsite

由图 2 可以看出, 铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的吸附过程主要有两个阶段, 在 0~120 min 时, 吸附量迅速增大, 当 $t = 120$ min 时, 吸附量达到 4.35 mg/g; 在 120 min 之后, 吸附量的增长缓慢, 并逐渐趋于平稳, 最终在 1440 min 时, 吸附量达到 4.4 mg/g. 其原因为: 在第一阶段, 陶粒表面有大量吸附点位, 吸附量的上升较为迅速; 在第二阶段, 溶液中的对苯二酚占据了陶粒表面大量的吸附点位, 使得吸附进行得较为缓慢. 准一级动力学方程的相关系数 ($R^2 = 0.9790$) 大于准二级动力学方程 ($R^2 = 0.9530$)、Elovich 和双常数方程. 准一级动力学方程和准二级动力学方程可以较好地描述铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的吸附过程, 准一级动力学模型基于假定吸附过程受扩散步骤控制, 准二级动力学模型基于假定吸附速率受化学吸附机理控制. 准二级动力学模型包含了所

有的吸附,如液膜扩散、颗粒内扩散和化学吸附等^[16],而铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的吸附是液膜扩散占据主导,而准一级动力学模型是对整个吸附过程进行描述,所以用准一级动力学模型描述铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的吸附过程更准确。

2.3 吸附热力学实验结果分析

用 Langmuir, Koble-Corrigan, Toth 和 Redlich-Peterson 吸附等温方程将铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的吸附实验数据进行拟合,结果见图 3,拟合参数如下。

Langmuir 模型: $R^2 = 0.9503, q = 4.7608, k = 0.6313$;

Toth 模型: $R^2 = 0.9440, q = 5.0735, k = 0.7750; t = 0.6494$;

Koble-Corrigan 模型: $R^2 = 0.9535, a = 3.5976, b = 0.7152, n = 0.7181$;

Redlich-Peterson 模型: $R^2 = 0.9406, A = 2.8528, B = 0.5756; g = 1.0100$ 。

由图 3 可以看出, Langmuir 方程和 Koble-Corrigan 方程对吸附等温线的数据拟合度较高。Langmuir 方程是单分子层吸附等温模型,即吸附只发生在吸附剂的外表面, Koble-Corrigan 方程可用于描述均匀吸附与不均匀吸附的复合吸附体系,这表明该吸附过程较为复杂,与陶粒

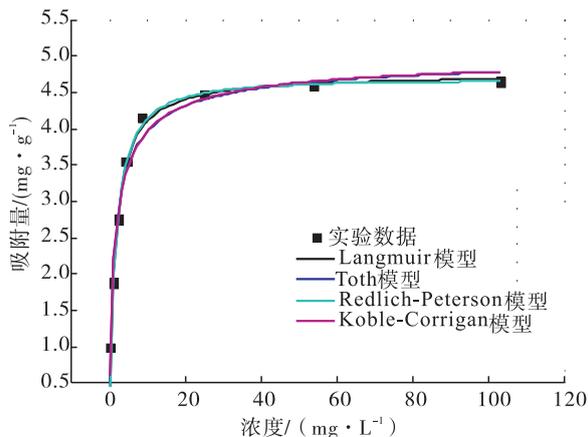


图 3 吸附热力学非线性拟合图

Fig. 3 Thermodynamic nonlinear fitting diagram

本身的多孔结构有关。铀尾矿基多孔陶粒吸附特性符合单层分子层定点位吸附,即陶粒上 1 个活性吸附点位只吸附 1 个分子,单个吸附在点位上的分子之间不发生转移,也不存在相互作用,最大吸附量是定值。同时,陶粒表面吸附是非均匀的,属于非均匀的复合吸附体系。

2.4 动边界实验结果分析

动边界模型可用来描述多孔吸附剂的吸附行为,铀尾矿基多孔陶粒表面的吸附过程可分为 3 步:液膜扩散—颗粒内部扩散—颗粒内部活性基团上发生的化学吸附。依据 1.4.3,动边界模型线性拟合见图 4—图 6,拟合参数见表 1。

由表 1 的拟合参数可知,液膜扩散模型对铀尾矿基多孔陶粒吸附对苯二酚有较高的拟合度,其相关系数 $R^2 = 0.8478$,而与颗粒内部扩

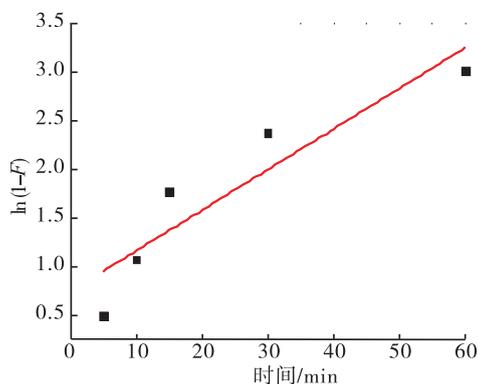


图 4 液膜扩散拟合图

Fig. 4 The fitting line of liquid film diffusion

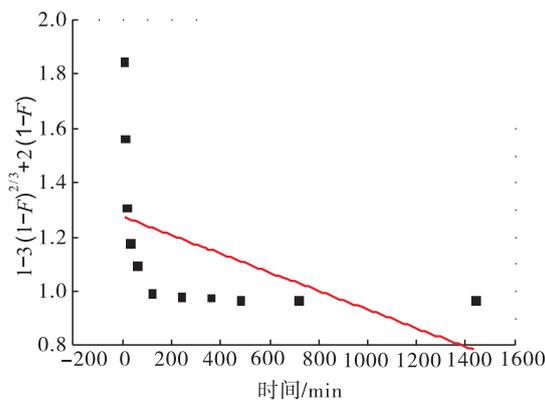


图 5 颗粒内部扩散拟合图

Fig. 5 The fitting line of particles diffusion

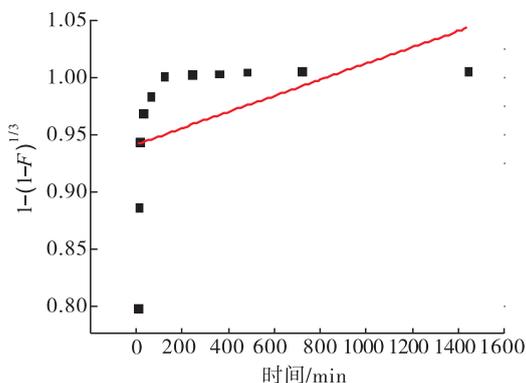


图6 化学吸附反应拟合图

Fig.6 The fitting line of chemical adsorption reactions

表1 动边界模型拟合结果

Table 1 The fitting result of dynamic boundary model

动边界模型 拟合参数	液膜扩散	颗粒内部 扩散	化学吸附 反应
k	0.041 7	0.001 9	0.001 6
R^2	0.847 8	0.178 8	0.133 3

散模型拟合度次之,化学吸附反应模型拟合度最低,这说明对苯二酚在陶粒表面的吸附速度主要由液膜扩散控制.同时,也说明铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的吸附作用主要是由发生在陶粒表面的微孔与材料表面的电荷吸附所导致.通过 k 值可以判断吸附行为进行的快慢程度,液膜扩散模型的 k 值为0.041 7,远大于颗粒内扩散和化学吸附反应模型拟合出的 k 值,这说明液膜扩散在吸附过程中进行得相对迅速,而颗粒内部扩散和化学反应在吸附过程中进行得则缓慢些.

3 结论

本文以无害处理的铀尾矿为主要原料,采用干式研磨、滚球成型和高温锻烧工艺,制备了一种新型环境功能材料——铀尾矿基多孔陶粒,通过构建不同的吸附模型,探究铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的吸附效果,得到如下结论.

1)对苯二酚在不同pH溶液条件下的离解程度不同:在酸性条件下离解度较低,在碱性条

件下,对苯二酚上的羟基离解程度增大,与溶剂水分子产生氢键占据了过多的吸附位点;pH = 7最有利于吸附的进行,这时的去除率和吸附量可分别达到91.2%和4.56 mg/g.

2)准一级动力学方程和准二级动力学方程对铀尾矿基多孔陶粒吸附数据拟合度都较高,而液膜扩散在陶粒对对苯二酚的吸附过程中占据主导,故用准一级动力学方程更为准确.

3)Langmuir方程和Koble-Corrigan方程对吸附等温线的数据拟合度较高,铀尾矿基多孔陶粒吸附特性符合单层分子层定点位吸附,同时陶粒表面吸附是非均匀的,属于非均匀的复合吸附体系.

4)用动边界模型对实验数据进行拟合,结果表明液膜扩散模型对铀尾矿基多孔陶粒吸附对苯二酚过程有较高的拟合度,即吸附过程与速度的主要控制步骤为液膜扩散.同时也说明,铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的吸附作用主要是由发生在陶粒表面的微孔与材料表面的电荷吸附所导致.

该研究结果得到了最小能源消耗量下对苯二酚吸附较好时的条件,确定了铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚吸附的方式和理论依据,为其进一步开发利用奠定了理论根据.

参考文献:

- [1] 徐超.冠醚接枝和胺脲化聚丙烯腈接枝壳聚糖对水中铀(VI)吸附性能的研究[D].杭州:浙江大学,2015.
- [2] 温鸿钧.“华龙一号”:核电发展新起点[J].中国电业(发电版),2014(10):43.
- [3] 张彪,张晓文,李密,等.铀尾矿污染特征及综合治理技术研究进展[J].中国矿业,2015,24(4):58.
- [4] SANTOS E A, LADEIRA A C Q. Recovery of uranium from mine waste by leaching with carbonate-based reagents [J]. Environmental

- Science & Technology,2011,45(8):3591.
- [5] PEREVALOV S, TOROPCHENOVA E. Microwave-assisted dissolution of ceramic uranium dioxide in TBP-HNO₃ complex [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 298(3):1613.
- [6] BELTRAMI D, COTE G, MOKHTARI H, et al. Recovery of uranium from wet phosphoric acid by solvent extraction processes [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(24):12002.
- [7] KAUSAR A, BHATTI H N. Adsorptive removal of uranium from wastewater: a review [J]. Journal of the Chemical Society of Pakistan, 2013, 35(3):1041.
- [8] SEMIAO A J C, ROSSITER H M A, SCHAFFER A I. Impact of organic matter and speciation on the behaviour of uranium in submerged ultrafiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 348(1/2):174.
- [9] KULKARNI P S, MUKHOPADHYAY S, GHOSH S K. Liquid membrane process for the selective recovery of uranium from industrial leach solutions [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 48(6):3118.
- [10] 谢浩然, 李庚, 雷泽勇. DN400 X 1600 新型铀离子交换试验装置树脂转移效率研究 [J]. 铀矿冶, 2013, 32(2):90.
- [11] 李松南. 以蛋壳为原料制备多种吸附材料及其铀吸附性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2013.
- [12] SAITO T, BROWN S, CHATTEJEE S, et al. Uranium recovery from seawater: Development of fiber adsorbents prepared via atom-transfer radical polymerization [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(35):14674.
- [13] 朱岩琪, 姜东娇, 刘楠, 等. 纳米金修饰电极对对苯二酚的电催化性能研究 [J]. 山东化工, 2017, 46(5):1.
- [14] 宋丹, 陆曦, 刘志英, 等. O₃/H₂O₂ 催化氧化对苯二酚的影响因素及急性毒性变化 [J]. 环境工程, 2017, 35(10):50.
- [15] 朱灵峰, 黄豆豆, 高如琴, 等. 硅藻土基多孔陶粒的制备及对 Cu²⁺ 吸附性能研究 [J]. 江苏农业科学, 2014, 42(3):303.
- [16] LI G T, FENG Y M, CHAI X Q, et al. Equilibrium and thermodynamic studies for adsorption of 1,4-Benzoquinone by fly ash [J]. Nature Environment and Pollution Technology, 2015, 14(4):865.