doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2018.02.011



烟末对铀(图)的吸附性能

罗慰祖¹,戴漾泓²,杨金辉¹,康四军¹,周书葵¹,王贝贝¹,余怡¹ (1. 南华大学土木工程学院,湖南衡阳 421000;2. 中广核核电运营有限公司,广东深圳 518000)

摘 要:以卷烟生产过程中产生的烟末为原料,进行静态实验,观察烟末用量、溶液的 pH、吸附时间、初始浓度及温度等因素对烟末吸附 U(VI)的影响,采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线能谱分析(EDS)对烟末进行表征,并探讨其吸附 U(VI)的机理。结果表明: 当温度 30 °C、烟末用量为 4 g/L、溶液 pH=5、U(VI)浓度为 25 mg/L、吸附时间为 100 min 时,烟 末吸附 U(VI)成效最佳。吸附过程较好的拟合了准二级动力学模型($R^2 \approx 1$)和 Langmuir 等温模型 ($R^2 \approx 1$)。扫描电镜、X—射线衍射、红外光谱等结果表明,烟末对 U(VI)有很好的吸附性能,其吸 附 U(VI)前后使表面形态发生变化,而与 U(VI)互相作用的基团主要是羟基、羧基。 关键词:烟末;铀(VI);去除率;吸附

中图分类号:TU992.3 文献标志码:A 文章编号:1674-4764(2018)02-0070-07

Adsorption performence of Tobacco Scrap to U (VI)

Luo Weizhu¹, Dai Yanghong², Yang Jinhui¹, Kang Sijun¹, Zhou Shukui¹, Wang Beibei¹, Yu yi¹

(1. College of Civil Engineering University of South China, Hengyang 421000, Hunan, P. R. China;

2. CGNPC Nuclear Power Operation Co. LTD, Shenzhen 581000, Guangdong, P. R. China)

Abstract: A series of factors, such as dosage of tobacco scrap, the solution pH of solution, the time of adsorption, the original concentration and temperature, influencing adsorption of tobacco scrap to U are investigated by means of static experiment. It takes the tobacco scrap produced during the production of cigarette as ingredient. Besides, this thesis has also adopted the FTIR, SEM and EDS to represent the tobacco scrap and has discussed the mechanism of adsorbing U (VI). The result has shown that the tobacco scrap has the best adsorption of U (VI) on condition that the temperature is 30 °C, the dosage is 4g/L, the? pH of the solution is 5, the concentration of U (VI) is 25 mg/L and the adsorption time is 100 minutes. The process of adsorption fits the Level 2 Dynamic Model ($R^2 \approx 1$) and Langmuir Isotherm Model ($R^2 \approx 1$) better. The results of X-ray diffraction, FTIR, and SEM have shown that the tobacco scrap has a great capability of adsorption to U (VI), whose adsorption makes the form of its surface change. The groups that interact with U (VI) are mainly hydroxyl and carboxyl groups.

Keywords:tobacco scrap; uranium(VI); removal rate; absorb

杨金辉(通信作者),教授,E-mail:842893915@qq.com。

Received: 2017-05-26

Author brief: Luo Weizu(1990-), main research interests: construction and civil engineering, E-mail: 530043915@qq. com.

Yan Jinhui(correspondence author), professor, E-mail:842893915@qq. com.

收稿日期:2017-05-26

基金项目:国家自然科学基金(51174117)

作者简介:罗慰祖(1990-),男,主要从事建筑与土木工程研究,E-mail:530043915@qq.com。

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 51174117)

核技术的发展在带来巨大社会和经济效益的同 时,也产生了相应的放射性问题。若铀矿冶生产中 的低浓度含铀废水直接进入水体,将对人体健康和 生态环境构成严重危害。如何高效地处理含铀废水 成为我们亟待解决的问题[1-4]。目前,处理含铀废水 的方法主要有化学沉淀法、离子交换法、膜分离法和 吸附法等[4-5]。化学沉淀法成本低,效率高,但易产 生二次污染,生成的聚合物需进一步处理;离子交换 法容量有限且成本较高;膜分离法能耗低,但对原水 水质要求高,并要与另外的技术结合使用;而吸附法 因处理效率高,目能实现铀的回收而备受关注。铀 的吸附剂主要有藻类、真菌、无机吸附材料等,但处 理效果一般[6-8]。而农林废弃物大都由蛋白质、纤维 等成分组成,对重金属离子的吸附效果较好。且中 国农林植物资源丰富,如能把农林废弃物运用到含 铀废水处理中,前景将十分广阔^[9-13]。

在卷烟生产过程中,会产生大量 60 目以下的烟 末,目前对卷烟生产过程中产生的 60 目以下的烟末 一般都是做垃圾处理,填埋或焚烧,导致资源浪费, 同时也造成一定环境污染^[14-15]。将烟末运用于 U (\I)的吸附处理,通过静态试验探究烟末用量、 pH、吸附时间、初始浓度及温度等因素对烟末吸附 U(\I)的影响,为治理放射性废水提供新的思路。 结果显示,用烟末做铀的吸附剂、处理成本低、去除 效果好。

1 实验

1.1 仪器

傅里叶变换红外光谱仪(NICOLET6700型,美 国 Thermo Fisher 公司)、X 射线能谱仪(X-Max型, 英国 OXFORD 公司)、扫描电子显微镜(JSM-7500F 型,日本 JEOL 公司)、X 射线衍射(ULTIMAIV型, 日本 Rigku 公司)、T6 分光光度计(北京普析通用 仪器有限责任公司)。

1.2 试剂

含铀废水采用 U₃O₈(基准纯 GBW04201)配制 而成;氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)均为分析纯; 试验用水为双重蒸馏水。

1.3 烟末的预处理

对烟末进行的预处理是为了去除样品中的游离 和水溶性成分,减小吸附和测定等过程的误差。称 取 20 g 烟末,室温下浸泡于去离子水中,一定时间 后使用纱布过滤,使用去离子水淋洗多次,再浸泡, 再淋洗,至淋洗液的颜色澄清为止。在烘箱中恒温 50 ℃烘4h,然后安放在干燥器备用。

1.4 烟末吸附试验

取 20 mL 一定浓度的铀标准液置于 100 mL 锥 形瓶中,使用 10% HCl 和 NaOH 调节 pH,投加一 定量的烟末,放在空气恒温振荡器中以 200 r/min 振荡吸附一段时间后,过滤,取过滤溶液用 5Br-PADAP 分光光度法测 U(VI)含量,反复操作两次, 取平均值算出残余 U(VI)浓度,按式(1)、式(2)算出 U(VI)的吸附量及去除率。

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \tag{1}$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$
 (2)

式中:Q为烟末对 U(VI)的吸附量,mg/g;R为 U(VI)的去除率,%; C_{\circ} 为吸附前溶液中 U(VI)浓度,mg/L; C_{\circ} 为吸附后溶液中 U(VI)浓度,mg/L;V为溶液体积,L;m为烟末质量,g。

2 结果与讨论

2.1 烟末吸附 U(\[)影响因素研究

1)pH U(Ⅵ)初始浓度为 20 mg/L,烟末的投 加量为4g/L,温度为 30 ℃,由于U(Ⅵ)在碱性条件 下易直接产生沉淀,所以,设置 pH=2.0~8.0,振荡 吸附 100 min 后,过滤,测定滤液中残余的 U(Ⅵ)浓 度,探究 pH 对 U(Ⅵ)去除率的作用,如图 1 所示。





由图 1 可见, pH 对烟末去除 U(Ⅵ)的作用较 大, pH 由 2.0 增至 5.0 的同时, U(Ⅵ)的去除率和 吸附量也增加, pH=5.0 时, U(Ⅵ)的去除率和吸附 量均到达最高值,随着 pH 值继续增长,U(\mathbb{N})的去 除率和吸附量反而降低。当 pH=2.0时,U(\mathbb{N})的 去除率为43.5%,这可能是由于其中 H⁺的增大,使 烟末的某些活性基团如一NH₂、一OH 等质子化,使 烟末表面趋正电性,使水合 UO²⁺ 的去除难度增大 了。pH 由 2.0 增大至 5.0 过程中,溶液中的 H⁺减 少,会使烟末表面越来越多的功能基团显露,有助于 U₂O²⁺吸附到烟末的表面。pH=5.0,铀主要为 [UO₂(OH)]⁺形式,此时去除的效果最好。pH> 5.0 时,U(\mathbb{N})的去除率随着 pH 增大而减小,这是 由于烟末被负离子包围,不利于与 U(\mathbb{N})进行反 应。因此,溶液 pH 过高或过低都不利于 U(\mathbb{N})的 吸附。

2)吸附剂用量 烟末投加量直接影响着烟末与 U(W)的结合位点数目,进而直接影响 U(W)的结合位点数目,进而直接影响 U(W)的去 除率。在 U(W)初始浓度为 20 mg/L、温度为 30 C、pH=5.0、吸附时间为 100 min 的条件下,考 察不同烟末投加量(1、2、3、4、5、6、7 g/L)对烟末吸 附 U(W)的影响,结果如图 2 所示。







由图 2 可见,烟末投加量为 1 g/L 时,烟末对 U (VI)的吸附量最大,而 U(VI)的去除率较低。随着 烟末投加量的增长,烟末对 U(VI)的去除率上升,但 吸附量却减少。这是由于随着烟末用量的增加,烟 末与 U(VI)结合位点数目增多,从而使 U(VI)的去 除率上升。而烟末投加量增大使烟末的片层之间彼 此团聚概率增加,比表面积减少,降低了有用结合位 点数量,单位质量烟末吸附 U(VI)的结合位点数量 减少,使吸附量随之降低。当烟末用量为 4 g/L,U (VI)的去除率到达 93.2%,再增加烟末的用量,去 除率不再明显增加。因此,本试验条件下烟末吸附 U(VI)的最佳用量为4g/L。

3)U(Ⅵ)初始质量浓度 在溶液 pH =5,烟末 投加量为4g/L,30℃时,U(Ⅵ)浓度对去除效果的 影响如图 3 所示。由图 3 可知, U(VI)浓度提高,烟 末对 U(VI)去除率显降落趋势,但吸附量却在增大。 这是由于低浓度下 U(II)与烟末接触充分,全部铀 离子都能与烟末完全作用;随着 U(II)浓度增大,烟 末对 U(Ⅵ)去除率明显下降,吸附量却显著增大。 因为 U(II)浓度较高时,其中的 U(II)是过多的,烟 末吸附 U(Ⅵ)的量达到饱和,而过多 U(Ⅵ)以游离 的水合离子形式存在,又造成去除率的下降;但随着 U(Ⅵ)浓度的增加,溶液中的U(Ⅵ)数目持续增长, 不停地聚集在烟末的表面上与空隙内,使 U(VI)与 烟末中的结合位点结合的几率增加,从而吸附量增 加。综合去除率和吸附量,当U(VI)浓度为25 mg/ L时,效果最好。所以,对现实含铀废水处理,为了 到达良好的效果,废水中 U(VI)的浓度以 20~ 30 mg/L为宜。



图 5 0(YI)物如水及对吸附的影响

Fig. 3 Effect of initial concentration on U($\ensuremath{\mathbb{N}}$) adsorption

4)吸附时间 在 30 ℃、溶液 pH = 5、烟末用 量等于 4 g/L、废水中 U(Π)的浓度等于 20 mg/L 时,吸附时间对烟末去除 U(Π)的影响如图 4 所示。

由图 4 可知,0~20 min 内,U(\[])的去除率与 吸附量快速增加,随着反应时间的增加,去除率与吸 附量依然增大而增速减小,100 min 后基本到达均 衡,去除率趋于平衡,继续增加反应时间,去除率和 吸附量变化都不大,因此,最佳的反应时间应为 100 min。

5)温度 U(VI)浓度为 20 mg/L、烟末用量为 4 g/L,pH = 5.0、温度对烟末吸附 U(VI)效果的影响如图 5 所示。









Fig. 5 Effect of temperature on U(\mathbb{N}) adsorption

由图 5 可得,烟末对 U(Ⅵ)的去除率与吸附量 随温度的增加而增大,低于 30 ℃,其去除率与吸附 量上升较快。当温度为 30~50 ℃时,烟末对 U(Ⅵ) 的吸附量和去除率增速放缓,且其变化都不大,这表 明了温度升高对 U(Ⅵ)的去除更有利,但高温对烟 末吸附 U(Ⅵ)的过程并不敏感。

2.2 烟末吸附 U(VI)的等温吸附研究

将烟末对 U(VI)的吸附用 Langmuir 和 Freundlich 模型来描述。

Langmuir 等温线方程

$$\frac{1}{q_{\rm e}} = \frac{1}{Q_{\rm m}} + \frac{1}{bQ_{\rm m}C_{\rm e}} \tag{3}$$

Freundlich 等温线方程

$$\ln q_{\rm e} = \ln K_{\rm f} + \frac{1}{n} \ln C_{\rm e} \tag{4}$$

式中: q_e 为平衡状态时的吸附量; Q_m 为最大吸附量; C_e 为平衡时离子的质量浓度;b为吸附平衡常数; K_f 为 Freundlich 吸附系数;n为 Freundlich 常数。依据烟末对各个浓度 U(W)的试验,按照吸附

均衡时溶液中残存的 U(N)浓度与吸附量的关系, 作吸附等温线,如图 6 所示。从图 6 中可以看出,实 验条件下烟末和 U(N)的反应更契合 Langmuir 等 温吸附方程,通过方程拟合,烟末对 U(N)的最大吸 附量为(5.70 mg/g)与实际最大吸附量为(5.52 mg/g)较吻合,由此可知,烟末吸附铀的过程中存在 物理吸附。



图 6 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合的等温吸附线 Fig.6 Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption

2.3 烟末吸附 U(VI)的动力学研究

吸附动力学能够推测反应机理,估算反应速率, 推导速率表达式,并建立吸附动力学模型。动力学 吸附有多种模型拟合,目前常用的为准一级吸附动 力学模型方程和准二级吸附动力学模型方程。

准一级动力学模型方程

$$\ln(q_{\rm e} - q_{\rm t}) = \ln q_{\rm e} - k_1 t \tag{5}$$

准二级动力学模型方程

$$\frac{t}{q_{t}} = \frac{1}{k_{2}q_{e}^{2}} + \frac{t}{q_{e}}$$
(6)

式中: q_e 为吸附平衡时烟末对 U(VI)的吸附量; q_i 为时刻吸附量; k_1 为准一级吸附速率常数; k_2 为准二级吸附速率常数。

从图 7 可以看出,与准一级动力学方程相比,准 二级动力学方程拟合度更高,且其实际平衡吸附量 (4.75 mg/g)与理论平衡吸附量(4.96 mg/g)很接



图 7 准一级动力学模型和准二级动力学模型

Fig. 7 Pseudo First-order and Pseudo Second-order models

近,所以,准二级动力学方程能更准确地表达烟末对 U(VI)的吸附动力学过程,说明化学吸附起关键 作用。

2.4 烟末吸附 U(VI)前后的红外光谱分析

图 8 为烟末吸附 U(VI)前后的红外光谱图。图 8(a)中,3 385.21 cm⁻¹处是羟基—OH 对应的伸缩 振动吸收峰,2 919.94 cm⁻¹处是亚甲基—CH₂—不 对称伸缩振动对应的吸收峰,1 616.83 cm⁻¹处是碳 碳双键—C=C—的振动吸收峰,1 428.16 cm⁻¹, 1 317.00 cm⁻¹处为—C—H 的变形振动吸收峰, 1 050.87 cm⁻¹处是 C—O—C 的振动吸收峰。

由图 8(b)可见,在 3 385.21 cm⁻¹左右,吸附之 前和之后都有一个较宽的一OH 吸收谱带,而吸附 后峰型的增宽和移动,表示 U(\1)可能与烟末中的 羟基发生了离子交换。吸附后,一CH₂一、一C= C—的吸附峰分别向左移动约 4 cm⁻¹,一C—H、 一OH的吸收峰分别向右移动约 2 cm⁻¹,但吸附前 后的红外光谱变化不大,表明烟末吸附 U(\1)之后 并未发生自身结构改变。由此推断,羟基、羧基是 主要的吸附基团,而烟末对 U(\1)的吸附可能是羟 基、羧基的离子交换。



2.5 烟末吸附 U(VI)前后扫描电镜及能谱分析

图 9 为烟末吸附铀前后的扫描电镜图(SEM)。 由图 9(a)可见,吸附前,烟末表面凹凸不平,无规律 地分布着大小不同的凹坑,表面较粗糙,为多孔结 构,其比表面积大,有效吸附位点更易显露。对比图 9(a)、(b),吸附 U(YI)后,烟末表面较吸附前平整, 说明烟末表面已被吸附的 U(YI)填充,这是由于烟 末表面的功能基团参与 U(YI)的吸附导致的,所以, 烟末对 U(YI)具有很好的吸附效果。



图 9 烟末吸附 U(N)前、后的扫描电镜图 Fig. 9 SEM images of Tobacco scrap before and after adsorption of U(N)

图 10 为吸附 U(VI)之前与之后的 EDS 分析 图。从图 10(a)可以看出,吸附之前烟末主要由 C、 O、Ca 元素构成,其次是 K、Mg、Cl 等,理论上还应 含有 N 元素,可能是由于含量少且扫描区域小,未 能在扫描结果中体现出来,没有 U(VI)元素的存在; 图 10(b)可见,吸附后 K⁺峰下降,这也许是由于吸 附时离子交换使 K⁺溶解在溶液中导致的。吸附后 烟末中 U(VI)的质量含量达 4.6%,说明烟末对 UO²⁺发生了吸附作用,更加证实了烟末对 UO²⁺ 的 吸附作用。



2.6 吸附机理分析

由 FTIR、SEM 分析可知,烟末在溶液中吸附 U (\II)的过程,UO²⁺ 与烟末表面接触,表面的羟基、 羧基与 UO²⁺ 反应,同时表面的 H⁺ 也与 UO²⁺ 发 生离子交换,从而将 UO²⁺ 富集在烟末表面。烟末 吸附 U(\II)的吸附机理可由图 11 表示。





3 结论

1)烟末对 U(VI)的去除率与 pH、吸附时间、初 始浓度、烟末用量及温度等有关。pH 对烟末吸附 U(VI)有较大的影响,其最佳 pH 为 5;烟末吸附 U (VI)的最佳投加量为 4 g/L;U(VI)初始浓度为 25 mg/L 时,去除效果最好;实验结果显示烟末吸附 U (VI)的平衡时间 100 min;当温度为 30 ℃时,吸附效 果最好。

2)采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型 对烟末吸附 U(II)进行拟合,其吸附过程更好地符 合了 Langmuir 吸附等温方程。

3)FTIR、SEM、EDS 分析结果表明 U(\])能够 很好地吸附在烟末上,且烟末吸附 U(\])主要是与 羟基、羧基的离子交换。

4)烟末的成本低、来源丰富,用烟末吸附 U(叭),其去除率高、效果较好,不但能将烟末变废为 宝,并且能对治理含铀废水起到一定作用。

参考文献:

[1] 刘艳,易发成,王哲,等. 膨润土对铀的吸附研究[J]. 非 金属矿,2010,33(1):52-57.

LIU Y, YI F C, WANG Z, et al. Study on adsorption of uranium by bentonite [J]. Non-Metallic Mines, 2010,33(1):52-57. (in Chinese)

- [2] 王哲,易发成,冯媛,等. 铀在木纤维上的吸附行为及机 理分析[J]. 原子能科学技术,2015,49(2):263-272.
 WANG Z, YI F C, FENG Y, et al. Adsorption behavior and mechanism of uranium on wood fiber [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2015, 49(2): 263-272. (in Chinese)
- [3] 王亮,谢水波,杨金辉,等.氧化石墨烯/二氧化硅复合 材料对铀(IV)的吸附性能[J].中国有色金属学报, 2016,26(6):1264-1271.

WANG L, XIE S B, YAN J H, et al. The adsorption of uranium (IV) by graphene oxide / silica composite
[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26 (6):1264-1271. (in Chinese)

[4] 孟晋,王洪明,陈儒庆,等.用离子交换法从某铀钼矿浸 出液中回收与分离铀钼的研究[J]. 铀矿冶,2008,27 (4):173-177.

MENG J, WANG H M, CHEN R Q, et al. Study on recovery and separation of uranium and molybdenum from leaching solution of uranium molybdenum ore by ion exchange [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2008, 27 (4): 173-177. (in Chinese)

- [5] NAM S W, JUNG C, LI H, et al. Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution[J]. Chemosphere, 2015, 136: 20-26.
- [6] 熊骁,王清良,李乾,等. Fe(OH)。胶体对铀的吸附行为
 [J]. 原子能科学技术,2016,50(1):39-45.
 XIONG X, WANG Q L,LI Q, et al. The adsorption behavior of. Fe (OH)。colloid on uranium [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2016, 50 (1):39-45. (in Chinese)

[7] 彭国文,丁德馨,胡南,等.纳米 Fe₃O₄ 负载啤酒酵母 菌对铀的吸附性能与机理[J].中国有色金属学报, 2012,22(2):604-610.

PENG G W, DING D X, HU N, et al. Adsorption properties and mechanism of Saccharomyces cerevisiae loaded by nano-Fe₃O₄ on uranium [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2):604-610. (in Chinese)

- [8]李小燕,刘义保,花明,等.花生壳吸附溶液中铀的研究 [J]. 水处理技术,2012,38(3):38-44. LIXY, LIUYB,HUAM, et al. Study on adsorption of uranium in solution of peanut shell [J]. Technology of Water Treatment, 2012, 38 (3):38-44. (in Chinese)
- [9] SAEED B, AMIR L, MOHAMMAD F. Uranium removal from aqueous solutions by wood powder and wheat straw [J]. Journal of Radioanal Nucl Chem., 2010(283):289-296.
- [10] 郑伟娜,夏良树,王晓,等. 谷壳对铀(IV)的吸附性能及 机理研究[J]. 原子能科学技术,2011,45(5):534-540.
 ZHENG W N, XIA L S, WANG X, et al. Chaff the adsorption performance and mechanism of uranium (IV) research [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2011, 45 (5):534-540. (in Chinese)
- [11] 冯媛,易发成.稻壳对铀吸附性能的研究[J].原子能科 学技术,2011,45(2):161-167.

FENG Y, YI F C. Study on adsorption properties of rice husk to uranium [J]. Atomic Energy Science and

Technology, 2011, 45 (2):161-167. (in Chinese)

[12] 王长福,刘峙嵘,薛桂荣,等. 葵花籽壳对溶液中铀酰离 子的吸附[J]. 核化学与放射化学,2016,38(2): 107-115.

WANG C F, LIU Z R, XUE G R, et al. Adsorption of uranyl ions in solution by sunflower seed shell [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2016, 38 (2): 107-115. (in Chinese)

[13] 夏良树,谭凯旋,王晓,等. 铀在榕树叶上的吸附行为及 其机理分析[J]. 原子能科学技术, 2010, 44 (3): 278-284.

XIA L S, TAN K X, WANG X, et al. Adsorption behavior and mechanism of uranium on banyan leaves [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2010, 44 (3):278-284. (in Chinese)

- [14] KORICHI S, BENSMAILI A. Sorption of uranium (VI) on homoionic sodium smectite experimental study and surface complexation modeling [J]. Journal of Hazardous Materials,2009,169(1/2/3):780-793.
- [15] 赵德清,戴亚,冯广林,等.烟梗、烟叶碎片和烟末的化 学成分与纤维形态[J].烟草科技,2016,49(3):91-98.
 ZHAO D Q, DAI Y, FENG G L, et al. Chemical composition and fiber morphology of tobacco stems, tobacco leaves and tobacco [J]. Tobacco Science & Technology, 2016, 49 (3):91-98. (in Chinese)

(编辑 胡玲)