

## 综合利用与环保

引用格式:辛燕,赵毅,樊小磊.一锅法一次性合成片状羟基磷灰石及其对废水中铀的去除性能及机理研究[J].中国有色冶金,2024,53(1):127-141.

XIN Yan, ZHAO Yi, FAN Xiaolei. One-pot synthesis of sheet-like hydroxyapatite and its removal performance and mechanism for uranium in wastewater[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(1): 127-141.

# 一锅法一次性合成片状羟基磷灰石及其对废水中铀的去除性能及机理研究

辛燕<sup>1,2</sup>, 赵毅<sup>1,2</sup>, 樊小磊<sup>1,2,3,4</sup>

- 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 江西 南昌 330013;
- 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013;
- 江西省地质局, 江西 南昌 330001;
- 核工业华东建设工程集团有限公司, 江西 南昌 330000)

[摘要] 水体中存在的铀会损害人体健康,因此铀的去除是一个需要研究的课题。以低成本的 $\text{CaCO}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 为原料,通过一锅法一次性合成羟基磷灰石(OP-HAP),并将其应用于去除溶液中的铀。通过单因素和正交试验探究了OP-HAP对铀的吸附性能,并利用SEM、EDS、XRD、FTIR及XPS对其进行表征。结果表明:最优条件下,OP-HAP对 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 铀的最大去除率为97%左右,拟合最大吸附量为 $1584.79\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;OP-HAP对铀的吸附过程符合Langmuir等温吸附模型和准二级动力学模型;热力学研究表明吸附过程是吸热且自发的;通过Zeta电位及对吸附铀前后的OP-HAP进行表征,发现吸附机理主要是静电吸附、离子交换、配合作用及溶解沉淀。OP-HAP对铀的吸附表现出较高的吸附量,是一种潜在的铀吸附材料。

[关键词] 吸附性能;羟基磷灰石;铀废水;吸附机理;循环;处理成本

[中图分类号] TF88; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)01-0127-15

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.01.016

## 0 引言

铀矿石的开采和乏燃料的后处理会产生大量含铀废水,而铀作为一种天然放射性金属元素,如不对含铀废水进行有效的处理,可能对人体及动植物健

康造成危害<sup>[1-5]</sup>。去除废水中铀的方法有很多,如生物修复法、膜过滤法、离子交换法及吸附法等<sup>[6-8]</sup>。其中,由于吸附法具有效率高、操作简单、成本低等优势,已成为处理含铀废水的常用方法<sup>[9-14]</sup>。

羟基磷灰石( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAP)具有特殊的结构,钙离子容易与金属阳离子发生离子交换而被取代<sup>[1]</sup>。另外,作为生物材料,HAP具有无毒、环保、羟基丰富、比表面积大及成本低等优点,已被广泛用于溶液中重金属的去除<sup>[11]</sup>。HAP对铀的去除在国内已有相关文献报道,陈朝猛等<sup>[12]</sup>研究两步合成HAP,先制备 $\text{CaHPO}_4$ ,后加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 并调节

[收稿日期] 2023-09-10

[第一作者] 辛燕(1999—),女,广西桂平人,硕士,主要研究方向为含铀废水处理技术。

[通信作者] 赵毅(1998—),男,河南许昌人,硕士,主要研究方向为水处理技术。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(41162007);东华理工大学研究生创新基金(YC2022-s614, YC2020-S503)。

溶液 pH 值,合成温度高达 120 ℃,连续加热 24 h,该方法存在制备工艺较复杂且成本高等问题;潘志平等<sup>[15]</sup>报道 HAP 处理 10 mg·L<sup>-1</sup> 铀时,其用量较大,需达到 1.0 g·L<sup>-1</sup>,造成 HAP 使用成本的增加;张益硕<sup>[1]</sup>等制备的 HAP,采用 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 为合成原料,而未完全反应的 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 具有燃爆性、刺激性及氧化性,对环境会产生负面影响。但上述文献均缺乏对 HAP 吸附铀机理的详细描述且未进行 HAP 的重复利用试验,因此,如何提高 HAP 对铀的吸附效率、降低其制备的难度、使用绿色环保的合成原料、控制材料制备成本及研究其对铀的吸附机理和循环性能,已成为亟需解决的问题。

试验选用成本低廉的绿色天然原料 CaCO<sub>3</sub> 作为合成原料以代替以往文献使用的 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,采用一锅法一次性合成羟基磷灰石(OP-HAP),通过 SEM、EDS、FTIR、XRD、XPS 对 OP-HAP 的表面形貌、元素组成、结构及官能团等进行了表征,并考察了各因素对 OP-HAP 吸附铀的影响,最后探讨了 OP-HAP 的循环性能和详细吸附机理,以期含铀废水处理提供一种制备简单、成本低、无二次污染且去除效果好的功能化吸附材料。

## 1 试验部分

### 1.1 低浓度含铀废水

低浓度含铀废水的配制<sup>[2]</sup>:采用精密移液管移取 10 mL 浓度为 1 000 μg/mL 铀标准溶液并转入 1 000 mL 容量瓶中,采用超纯水定容后即可获得 10 mg/L 的低浓度含铀废水。试验所用不同铀浓度模拟含铀废水均采用稀释法稀释后得到,并采用 ICP-OES 测定稀释后的铀浓度。

### 1.2 主要试验试剂与仪器

铀标准溶液,1 000 μg/mL,购自北京世纪奥科生物技术有限公司;CaCO<sub>3</sub>,购自天津市华盛化学试剂有限公司;(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>,购自西陇科学。

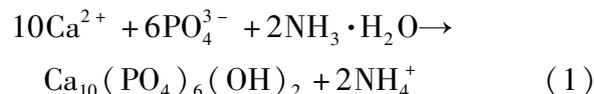
扫描电子显微镜 SEM(德国 ZEISS Sigma 300)、X 射线衍射仪 XRD(德国 Bruker D8 Advance)、傅立叶红外光谱 FTIR(美国 Thermo Scientific Nicolet 6700)、X 射线光电子能谱仪 XPS(美国 Thermo Scientific ESCALAB Xi +)、HNY-303 型水浴振荡器(南北科仪)、BPZ-6933LC 型真空干燥箱(上海一恒)、奥立龙 410C-01A 型 pH 计(美国 Thermo Scientific)、Agilent 5100 型电感耦合等离子体发射光谱

仪(美国 ICP-OES)、固体表面 Zeta 电位测试仪(奥地利 Anton Paar)。

### 1.3 OP-HAP 的制备及表征

具体合成方法为:取适量的 CaCO<sub>3</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 并置于合适体积的超纯水中,使得钙磷比约为 1.67,在 363.15 K 下振荡 240 min,在室温(298.15 K)下老化 12 h,得到白色沉淀物,离心过滤分离,超纯水洗净,最后在 353.15 K 下真空干燥 12 h,即可获得 OP-HAP。主要反应见式(1)。

采用 SEM、FTIR、XRD、XPS 对 OP-HAP 形貌、官能团、物相及吸附机理进行分析。



### 1.4 OP-HAP 对铀的吸附

将一定量的 OP-HAP 置于 50 mL 盛有不同铀浓度铀溶液的锥形瓶中,在合适温度下振荡吸附。振荡一定时间后离心取上清液,并用 0.22 μm 滤膜过滤去除溶液中悬浮的 OP-HAP。采用 ICP-OES 测定过滤后溶液中剩余的铀浓度。按照公式(2)~(3),计算 OP-HAP 对铀的吸附率( $R, \%$ )和单位质量吸附量( $q_e, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )。

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3)$$

式中: $C_0$ 为铀(VI)初始浓度,mg·L<sup>-1</sup>;  $C_e$ 为吸附平衡时铀(VI)浓度,mg·L<sup>-1</sup>;  $m$ 为 OP-HAP 的用量,g;  $V$ 为铀溶液体积,L。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 OP-HAP 的表征

#### 2.1.1 X 射线衍射分析(XRD)

如图 1 所示,OP-HAP 吸附铀前的衍射峰与 HAP 一致,OP-HAP 吸附铀后除包含羟基磷灰石的特征峰外,在 10.856°、16.103°、18.086°、24.458° 出现了新的特征峰,通过与标准卡片对比,新的特征峰为钙铀云母(Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O)<sup>[16-17]</sup>,其新特征峰的存在表明铀成功被 OP-HAP 所吸附,且吸附后原有特征峰衍射强度呈下降趋势,这表明 OP-HAP 吸附铀的过程中存在材料的消耗<sup>[18]</sup>。

#### 2.1.2 扫描电镜(SEM)与能谱分析(EDS)

采用 SEM 观察 OP-HAP 及 OP-HAP 吸附铀后

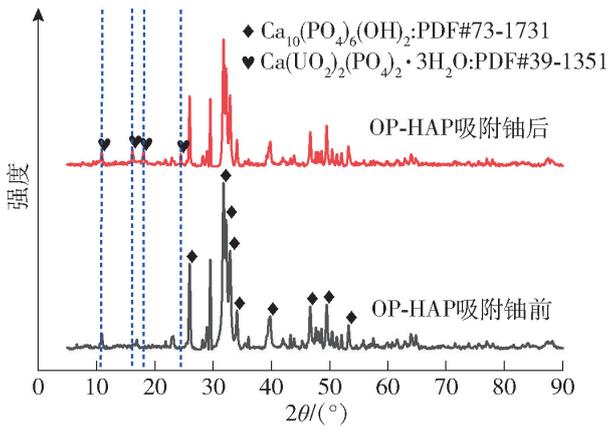


图1 OP-HAP 吸附铀前后的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of OP-HAP before and after uranium adsorption

的表面形貌,如图2所示。由图可看出,在相同放大倍数下,OP-HAP 表面为相对疏松的层状结构且有孔隙的存在(图2(a)),这不同于传统羟基磷灰石常见的杆状结构<sup>[1]</sup>,表面疏松的材料会对金属阳离子产生较强的吸附作用<sup>[19]</sup>,疏松的结构有利于羟基磷灰石析出大量的  $\text{PO}_4^{3-}$ <sup>[18]</sup>,这有利于 OP-HAP 与铀发生溶解沉淀反应。OP-HAP 吸附铀后表面发生明显改变,表明有新的物质生成并沉积在 OP-HAP 表面,基于本研究吸附的为纯的铀酰离子并结合上述 XRD 表征,推测该结晶化合物可能为钙铀云母( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )。

为初步研究 OP-HAP 对铀的吸附机理,需对

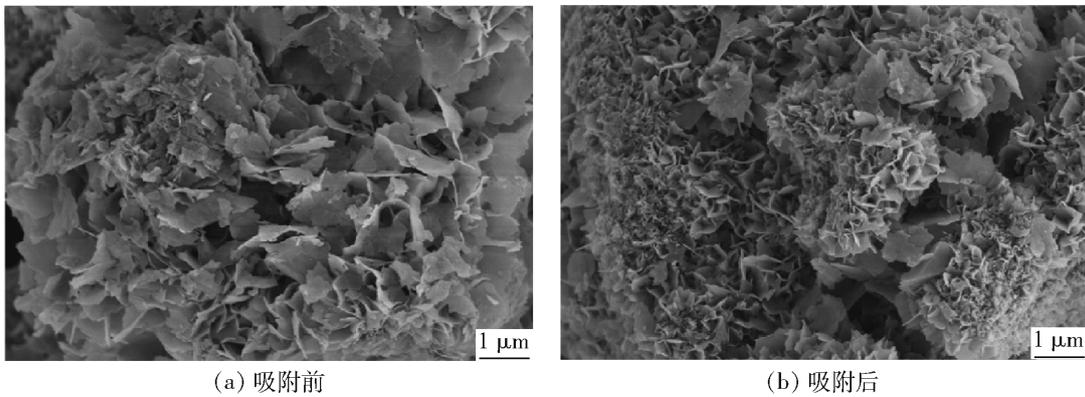


图2 OP-HAP 吸附铀前后的 SEM 图

Fig.2 SEM images of OP-HAP before and after uranium adsorption

OP-HAP 吸附前后分别进行 EDS 分析,见图3和表1。OP-HAP 中钙磷比约为 1.68,接近羟基磷灰石的钙磷比 1.67,除了 O、Ca、P 元素外,OP-HAP 中还出现了 C 元素,这可能是由于 OP-HAP 样品制备过程中吸附了大气中的  $\text{CO}_2$  所致或来自合成原料方

解石(碳酸钙)中碳酸根,以上得出通过一锅法一步合成的 OP-HAP 为钙磷系化合物,结合 XRD、SEM 及 EDS 的表征表明羟基磷灰石已成功制备。OP-HAP 吸附铀后可看到铀的存在,同时,OP-HAP 表面 Ca、P、O 元素的质量分数均发生了变化,表明

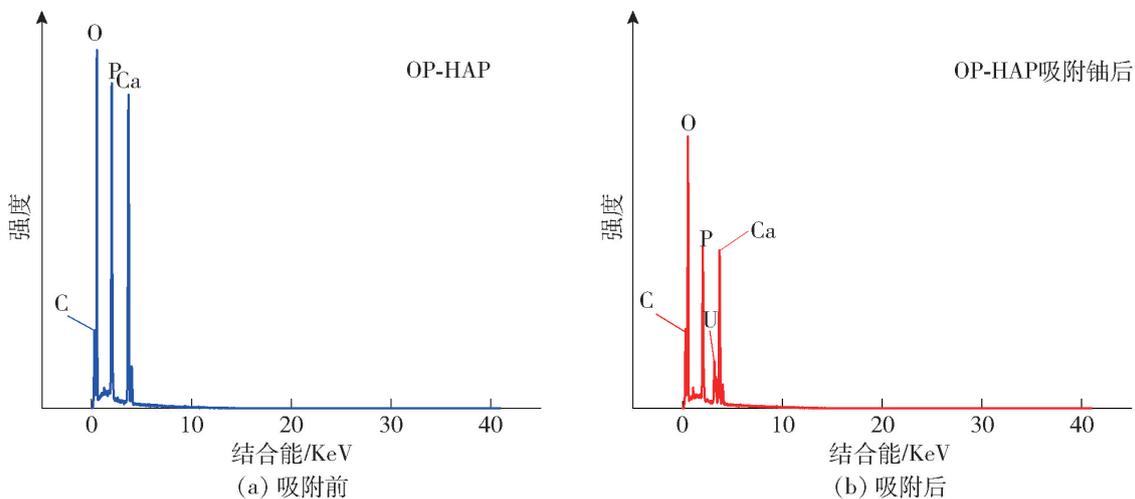


图3 OP-HAP 吸附铀前后的 EDS 分析

Fig.3 EDS analysis of OP-HAP before and after uranium adsorption

Ca、P 及 O 元素可能参与了 OP-HAP 吸附铀的过程。

表 1 OP-HAP 吸附铀前后元素质量分数

Table 1 Elemental mass fraction before and after uranium adsorption for OP-HAP %

元素	C	O	P	Ca	U
吸附铀前	2.74	41.83	20.69	34.74	0
吸附铀后	2.87	38.56	12.69	29.55	16.33

### 2.1.3 红外光谱分析(FTIR)

对 OP-HAP 吸附铀前后进行红外分析(FT-IR),以了解吸附铀前后 OP-HAP 表面官能团变化情况以揭示其部分吸附机理。图 4 为 OP-HAP 吸附铀前后的红外光谱表征分析。566 cm<sup>-1</sup> 和 603 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰为 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 中的 P—O 基团的弯曲振动<sup>[20]</sup>。一般伸缩振动的能量高于弯曲振动,因此,960 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应于 ν<sub>2</sub> O—P—O 基团弯曲振动而 1 031 cm<sup>-1</sup> 对应 ν<sub>3</sub> P—O 基团伸缩振动<sup>[21]</sup>。出现 1 542 cm<sup>-1</sup> 及 1 417 cm<sup>-1</sup> 处的峰,根据 EDS 分析及文献[22]的报道可知,此处的 2 个特征峰应为 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,结合 XRD 可知 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 并不影响 OP-HAP 的纯度。3 446 cm<sup>-1</sup> 和 1 645 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰属于羟基的伸缩振动。这些特征峰的出现表明 OP-HAP 中含有羟基和磷酸盐,再结合 XRD、SEM 及 EDS 的表征可进一步得出羟基磷灰石已合成成功。值得注意的是,OP-HAP 吸附铀后在 923 cm<sup>-1</sup> 处出现一个新的伸缩振动峰,该峰归属于 [O=U<sup>VI</sup>=O]<sup>2+</sup> 的振动<sup>[23]</sup>,且 566 cm<sup>-1</sup>,603 cm<sup>-1</sup>,960 cm<sup>-1</sup>,1 031 cm<sup>-1</sup> 处的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 基团的特征峰变小,这可能是由于铀可与 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 基团发生化学结合所导致<sup>[24]</sup>。

## 2.2 OP-HAP 吸附铀的性能测试

### 2.2.1 混匀速率与方式的影响

固定试验条件:铀初始浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>,OP-HAP 用量 0.005 g(0.1 g·L<sup>-1</sup>),室温(298.15 K),吸附时间 24 h,pH=5.0,考察振荡转速和振荡方式对 OP-HAP 吸附铀效果的影响,如图 5 所示。

从图 5 可以看出,不同混匀方式对 OP-HAP 去除铀的影响不明显,3 种混匀方式对铀的最大吸附率均为 94% 左右,铀的吸附率均为随着转速的提高(或增加)先升高后降低。这是因为在室温下,随着振荡转速的增加,水样中的铀更易与 OP-HAP 充分接触而被吸附去除,转速过高时,OP-HAP 的外部

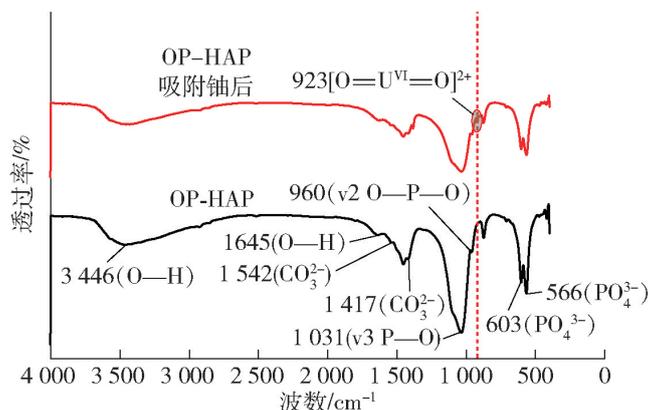


图 4 OP-HAP 吸附铀前后的红外光谱

Fig. 4 Infrared spectra of OP-HAP before and after uranium adsorption

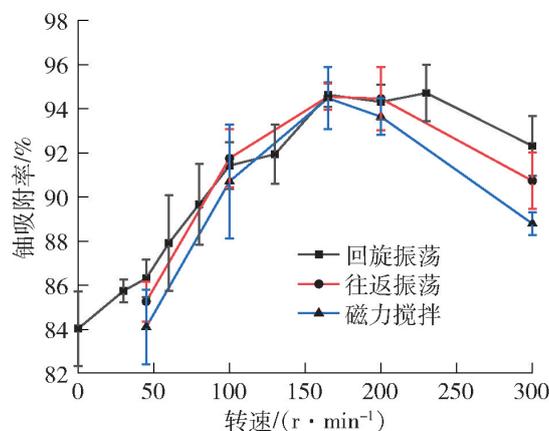


图 5 振荡速率对铀吸附率的影响

Fig. 5 The influence of oscillation rates and types on uranium adsorption rate

膜传质阻力随着振荡速率的扩大而减少,导致铀与 OP-HAP 接触时间不足以扩散到 OP-HAP 的内部孔隙中,继而铀脱离 OP-HAP 的表面<sup>[1]</sup>,OP-HAP 的有效利用率降低,且转速过大时,部分 OP-HAP 会被振荡到锥形瓶瓶口而未起作用。后续试验采取回旋振荡,振荡转速为 165 r/min。

### 2.2.2 初始浓度对 OP-HAP 吸附铀的影响

固定试验条件:OP-HAP 用量 0.005 g(0.1 g·L<sup>-1</sup>),室温(298.15 K),吸附时间 24 h,振荡转速 165 r/min,pH=5.0,考察铀初始浓度对 OP-HAP 吸附铀效果的影响。

吸附材料去除重金属离子存在最大处理浓度极限又存在最小处理浓度的极限,因此有必要考察初始浓度对吸附材料的影响。图 6 为初始浓度对 OP-HAP 去除铀的影响。图 6 可知,在铀初始浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup> 时,OP-HAP 对铀的吸附率为 98.36%,表明其对低浓度含铀废水具有较强的吸附能力,后随

随着铀初始浓度的提升,OP-HAP对铀的吸附率下降,但吸附量几乎呈直线上升。这是因为铀的初始浓度是克服水中铀与OP-HAP之间传质阻力的重要驱动力,铀浓度越高,梯度越大,驱动力增强,促进了铀向OP-HAP表面及内部的扩散,从而增加了吸附材料的吸附量;但单位质量的OP-HAP由于吸附位点有限,因此其对铀的吸附率下降<sup>[1]</sup>,另外文献[15]认为高浓度的铀酰离子容易水解,同样导致材料对铀的去除率下降。

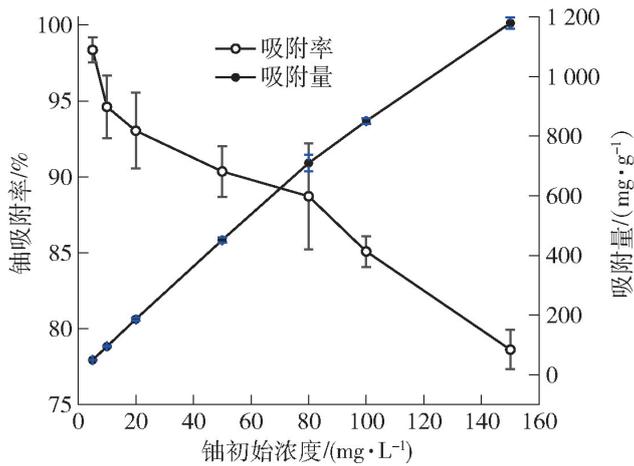


图6 铀初始浓度的影响

Fig. 6 The influence of initial uranium concentration

### 2.2.3 温度对OP-HAP吸附铀的影响

固定试验条件:铀初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,OP-HAP用量 $0.005 \text{ g} (0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$ ,吸附时间 $5 \text{ min}$ ,振荡转速 $165 \text{ r/min}$ ,考察铀溶液温度对OP-HAP吸附铀效果的影响。结果如图7所示。由图7可知,在吸附时间较短时,温度也会影响铀的吸附率,当温度为 $298.15 \sim 338.15 \text{ K}$ 时,OP-HAP对铀的吸附率随着温度的升高而增加,这可能是由于OP-HAP对铀的吸附是吸热反应,即温度升高会促进铀在OP-HAP表面的扩散<sup>[1]</sup>,初步推断OP-HAP对铀的去除主要以化学吸附为主<sup>[19]</sup>。考虑处理成本,后续试验温度选择室温( $298.15 \text{ K}$ )进行。

### 2.2.4 初始pH值对OP-HAP吸附铀的影响

固定试验条件:铀初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,OP-HAP用量 $0.005 \text{ g} (0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$ ,室温( $298.15 \text{ K}$ ),吸附时间 $90 \text{ min}$ ,振荡转速 $165 \text{ r/min}$ ,通过盐酸与氢氧化钠调节溶液pH值,考察铀溶液初始pH值对OP-HAP吸附铀效果的影响。

铀溶液体系的pH值是影响OP-HAP吸附性能

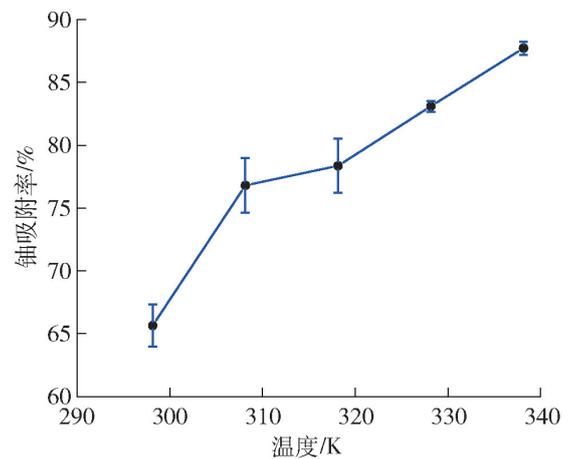


图7 温度对OP-HAP吸附铀效果的影响

Fig. 7 The influence of temperature on uranium adsorption rate

的主要因素之一,其不仅影响吸附材料表面电荷、离子化程度,还影响铀在水溶液中的化合价态,从而导致吸附材料在不同酸度条件下的吸附性能差异较大。在不同pH值条件下,OP-HAP对铀的吸附效果如图8所示。图8(a)得出,在合适的酸性条件下OP-HAP对铀的吸附效果较好。将溶液pH值从2.0增加到5.0会显著提高OP-HAP的吸附性能,吸附率从16.87%提升至94.16%,后随着溶液pH值从5.0升至11.0,铀的吸附率呈下降趋势,当 $\text{pH} = 11.0$ 时,铀的吸附率仅为24.71%。图8(b)可看出OP-HAP的零点电荷测量值为 $4.92 \text{ mV}$ ,当溶液pH值低于 $4.92$ 时,OP-HAP所带表面电荷为正,这是因为羟基磷灰石在含铀溶液中存在式(4)、式(5)的化学平衡<sup>[25]</sup>,当酸性较强时, $\equiv \text{Ca}-\text{OH}$ 与 $\equiv \text{P}-\text{O}^-$ 基团会消耗水溶液中的 $\text{H}^+$ ,两者化学平衡右移,OP-HAP表面的磷酸盐基团和羟基钙会发生质子化导致羟基磷灰石稳定性下降,其表面带负电荷的活性因子下降导致OP-HAP表面带正电,造成OP-HAP表面电荷发生转化。此时,铀在水溶液中的存在形式以 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2\text{OH}^+$ 为主<sup>[20]</sup>,带正电荷的羟基磷灰石会与带正电荷的铀( $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2\text{OH}^+$ )产生静电斥力,影响材料表面官能团的配合作用,且 $\text{H}^+$ 和带正电荷的铀之间存在竞争吸附作用,再者 $\text{H}^+$ 可与 $\text{PO}_4^{3-}$ 结合占据孤对电子,转化为对铀吸附能力较弱的 $\text{HPO}_4^{2-}$ <sup>[18]</sup>,以上原因共同导致材料对铀吸附性能的下降。后随着pH值增加至5.0, $\text{H}^+$ 的浓度下降,材料表面的活性基团去质子化其表面的负电荷活性因子恢复,OP-HAP表面呈负电且

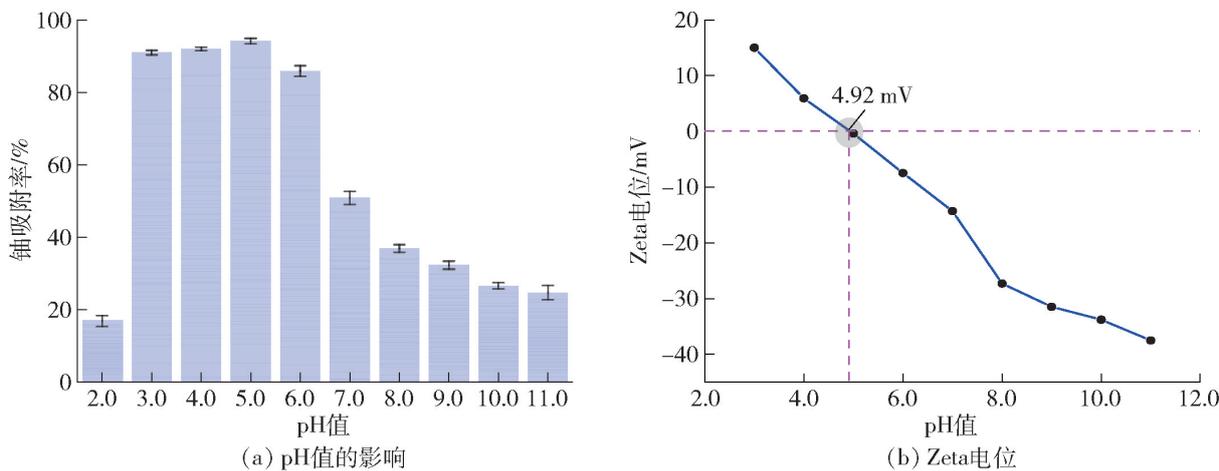
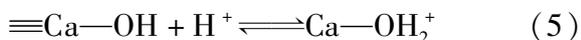
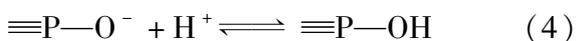


图8 (a)溶液初始 pH 对 OP-HAP 去除铀的影响, (b)OP-HAP 样品的 Zeta 电位  
 Fig.8 The influence of initial solution pH on uranium removal by OP-HAP (a), Zeta potential of OP-HAP samples (b)

$\text{HPO}_4^{2-}$  重新转换为  $\text{PO}_4^{3-}$  [18], 这有利于对带正电的  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  进行吸附去除 [15], 导致  $\text{pH} = 5.0$  时, 其对铀的吸附率较高。pH 值继续升高, OP-HAP 对铀的吸附率迅速下降, 这主要是因为铀的形态转变为稳定的铀配合物 ( $\text{UO}_2\text{CO}_3$ ), OP-HAP 对其的吸附亲和力较低 [20]。pH > 7.0 时,  $\text{UO}_2^{2+}$  发生水解生成  $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$  及  $\text{UO}_2(\text{OH})_7^-$  等多核氢氧化合物 [26], 与带负电荷的 OP-HAP 静电排斥增大, 而 pH 值过高会促进氢氧化物钝化层的形成, 且  $\text{H}^+$  减少会影响 OP-HAP 的溶解沉淀反应 [18], 导致吸附率下降。以上分析可以得出, 弱酸下有利于 OP-HAP 对铀的吸附。因此,  $\text{pH} = 5.0$  为 OP-HAP 吸附铀的最佳 pH 值。



### 2.2.5 吸附时间的影响

固定试验条件: 铀初始浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5.0$ , 室温 (298.15 K), OP-HAP 用量  $0.005 \text{ g}$  ( $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 振荡转速  $165 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 考察吸附时间对 OP-HAP 吸附铀效果的影响, 结果见图 9。

由图 9 可知, 吸附时间对 OP-HAP 吸附铀的影响很大, 在吸附开始至 60 min 前, OP-HAP 对铀的吸附率随着时间的增长呈上升趋势, 60 min 后吸附率基本不变, 表明 OP-HAP 对铀的吸附达到动态平衡。在吸附开始阶段, OP-HAP 表面有大量的活性位点及存在足够的可交换离子, 吸附率迅速增加, 随着吸附的进行, 水中的铀浓度逐渐减小, 活性位点逐渐被消耗其吸附位点逐渐减少, 可交换离子浓度下

降, 吸附率增长缓慢直至基本稳定。为保证对铀较高的吸附率, OP-HAP 对  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  铀的吸附最佳时间定为 90 min。

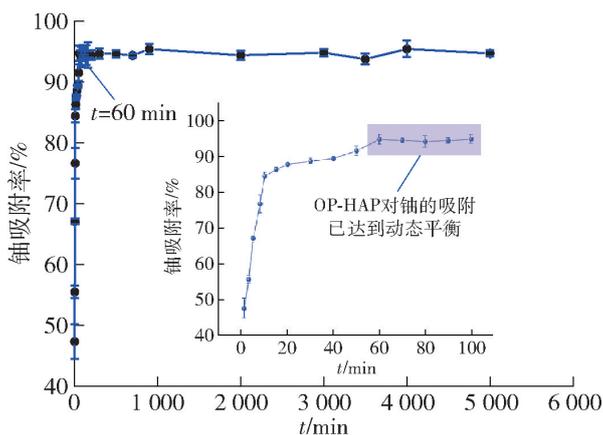


图9 吸附时间对 OP-HAP 吸附铀的影响  
 Fig.9 The influence of adsorption time on uranium adsorption by OP-HAP

### 2.2.6 OP-HAP 用量的影响

固定试验条件: 铀初始浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5.0$ , 室温 (298.15 K), 吸附时间 90 min, 振荡转速  $165 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 考察吸附材料用量对 OP-HAP 吸附铀效果的影响, 结果见图 10。

吸附材料的用量决定了吸附铀过程中有效结合位点的数量, 需保证在达到吸附率要求的同时使 OP-HAP 的用量最优化。从图 10 可以看出, 随着 OP-HAP 用量逐渐增加, 铀的吸附率不断增加, 在用量为  $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时达到最高值, 吸附率高于 97%, 而文献 [12] 报道的 HAP 对铀的最大吸附率仅为 95% 左右。当用量超过  $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  后, 吸附率曲线趋于平

衡状态,这是因为随着 OP-HAP 用量的增加,OP-HAP 有效活性位点数目增多,对铀的吸附率就会增大,当 OP-HAP 用量超过  $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,由于铀浓度的下降使得多余吸附位点处于空置状态,铀去除率增加缓慢直至不再增加。而吸附材料用量的增加引起单位质量 OP-HAP 的吸附量降低,即用量的增加使铀溶液中的铀酰离子不能完全覆盖 OP-HAP 上所有可交换位点,并且用量过高还会存在颗粒间黏结力和结合位点的干扰<sup>[27]</sup>。综合考虑单位吸附量、成本及吸附效果,选择  $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  为 OP-HAP 最佳用量,该结果远低于潘志平等<sup>[15]</sup> 研究的最佳用量  $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

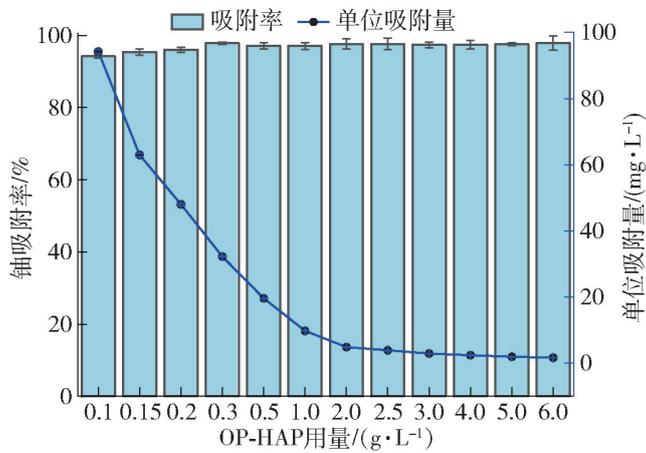


图 10 吸附材料用量对 OP-HAP 吸附铀的影响

Fig. 10 The influence of adsorbent dosage on uranium removal by OP-HAP

### 2.3 正交试验

保持转速为  $165 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 进行 OP-HAP 吸附铀的正交试验。正交试验设计见表 2, 正交试验结果见表 3。

表 2 正交试验设计

Table 2 Orthogonal experimental design

水平	因素			
	pH	用量/g	吸附时间/min	温度/K
1	2.0	0.005	10	298.15
2	5.0	0.015	60	308.15
3	11.0	0.025	90	318.15

由表 3 中的极差可以看出, 各因素作用主次顺序依次为 pH 值、温度、用量、吸附时间, 表明在转速固定时, pH 对 OP-HAP 吸附  $10 \text{ mg/L}$  铀的影响最大, 其次是温度、用量、时间。由此得出工程实际应

用中需特别注意 pH 对 OP-HAP 吸附铀的影响。

表 3 正交试验结果

Table 3 Orthogonal experimental results

序号	A(pH)	B(温度)/ ℃	C(吸附 时间)/min	D(用量)/ g	铀吸附 率/%
1	2.0	298.15	10	0.005	13.622
2	2.0	308.15	90	0.015	20.522
3	2.0	318.15	60	0.025	22.678
4	5.0	298.15	90	0.025	97.222
5	5.0	308.15	60	0.005	97.321
6	5.0	318.15	10	0.015	95.922
7	11.0	298.15	60	0.015	23.822
8	11.0	308.15	10	0.025	27.622
9	11.0	318.15	90	0.005	26.822
$K_1$	56.822	134.666	137.166	137.765	
$K_2$	290.465	145.465	143.821	140.266	
$K_3$	78.266	145.422	144.566	147.522	
$k_1$	18.940 67	44.888 67	45.722	45.921 67	
$k_2$	96.821 67	48.488 33	47.940 33	46.755 33	
$k_3$	26.088 67	48.474	48.188 67	49.174	
极差	77.881	3.599 667	2.466 667	3.2523 33	
因素主次	$A > B > D > C$				
优化方案	$A_2 B_2 C_3 D_3$				

注:  $K_i$  为因素 A, B, C, D 的第  $i$  ( $i=1, 2, 3$ ) 水平所在试验考察指标; 吸附率之和;  $k_i$  为  $K_i$  的平均值; 极差为因素 A, B, C, D 的最大值与最小值之差。

### 2.4 验证性试验

在控制溶液 pH = 5.0、转速为  $165 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、铀初始浓度  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、OP-HAP 用量  $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间 90 min、室温 (298.15 K) 的优化条件下进行综合试验, 考察 OP-HAP 吸附的稳定性, 结果见表 4。可以得出, 3 组试验对铀的平均吸附率为 97.2%, 表明 OP-HAP 对低浓度含铀废水在最佳条件下的吸附具有较好的稳定性。

表 4 综合试验结果

Table 4 Comprehensive experimental results

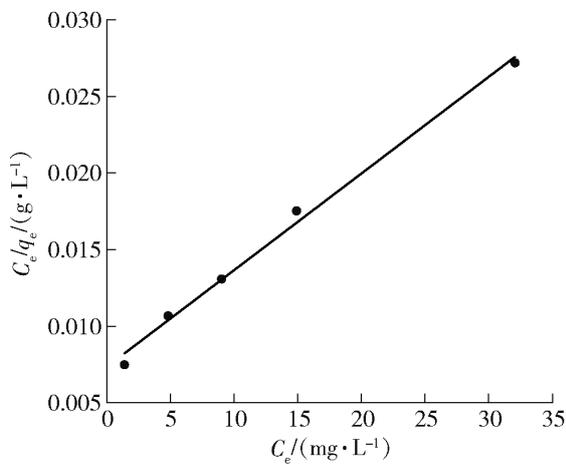
试验序号	OP-HAP 吸附后铀浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	铀吸附率/%
1	0.36	96.4
2	0.21	97.9
3	0.27	97.3
平均值	0.28	97.2

### 3 吸附模型研究

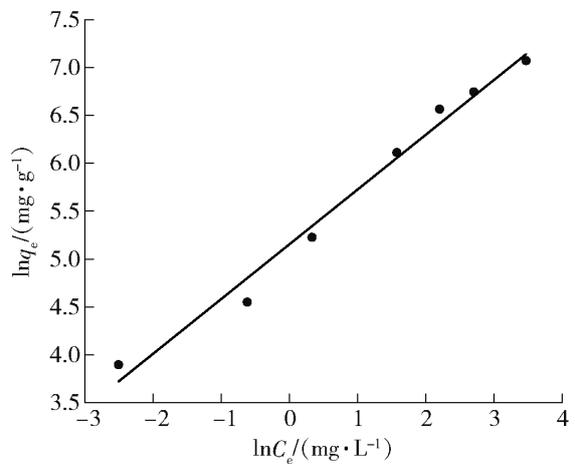
#### 3.1 吸附等温线分析

吸附等温线可反映在一定温度下吸附达到平衡时铀在液相与吸附材料之间的浓度分布关系,其是了解铀与 OP-HAP 之间相互作用的重要因素。本节分别绘制 Langmuir (6)、Freundlich (7) 及 Temkin (8) 等温线,拟合结果如图 11 和表 5 所示。上述吸附模型及无量纲平衡参数  $R_L$  的表达式见 (6) ~ (9)。

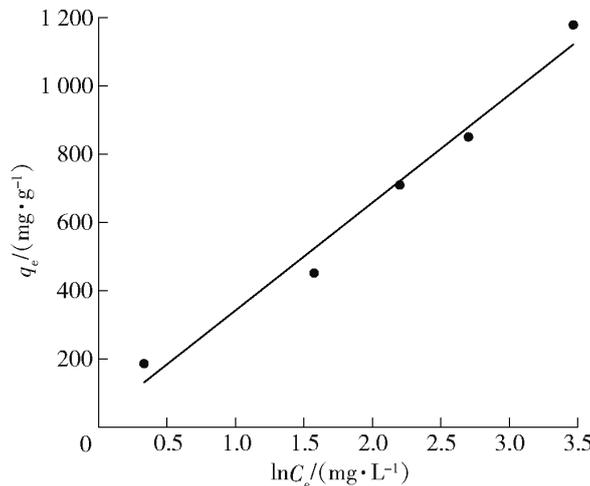
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$



(a) Langmuir等温吸附模型



(b) Freundlich等温吸附模型



(c) Temkin等温吸附模型

图 11 吸附模型拟合结果

Fig. 11 Adsorption model fitting results

图 11 和表 5 得出 Langmuir 模型得到的相关系数最高,因此可以认为单分子层吸附为 OP-HAP 吸附铀的主要过程,即 OP-HAP 对铀的吸附可能是发生在均质表面,并以单分子层吸附的形式进行<sup>[28]</sup>。另外,从 Temkin 等温线拟合曲线得到的  $R^2$  也相对

$$\ln q_e = \ln K_F + n^{-1} \ln C_e \quad (7)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (8)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (9)$$

式中: $q_e$ 为质量吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $C_e$ 为吸附平衡时溶液中吸附质的质量浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $K_L$ 为 Langmuir 常数,  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ;  $K_F$ 为 Freundlich 常数,  $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $n$ 为吸附指数;  $b$ 为与吸附能量变化的 Temkin 常数;  $R$ 为气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $A_T$ 为 Temkin 模型等温线常数,  $\text{J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $q_m$ 为最大吸附容量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

较好,表明吸附过程中结合能分布较均匀。当无量纲平衡参数  $R_L$  在 0 ~ 1 时,可认为吸附过程较易进行<sup>[1]</sup>,通过式(9)计算 OP-HAP 的分离系数( $R_L$ )如表 6 所示,其  $R_L$  全部位于 0 ~ 1 之间,表明 OP-HAP 对铀的吸附较易进行<sup>[29]</sup>。

表5 OP-HAP 吸附铀的等温线模型参数

Table 5 Isotherm model parameters for uranium adsorption by OP-HAP

等温线模型	拟合参数
Langmuir	$K_L = 0.086 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$
	$q_m = 1584.79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
	$R^2 = 0.99409$
Freundlich	$K_F = 173.048171 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$
	$n^{-1} = 0.57236$
	$R^2 = 0.97011$
Temkin	$b = 7.846 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
	$A_T = 1.086977 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$
	$R^2 = 0.97833$

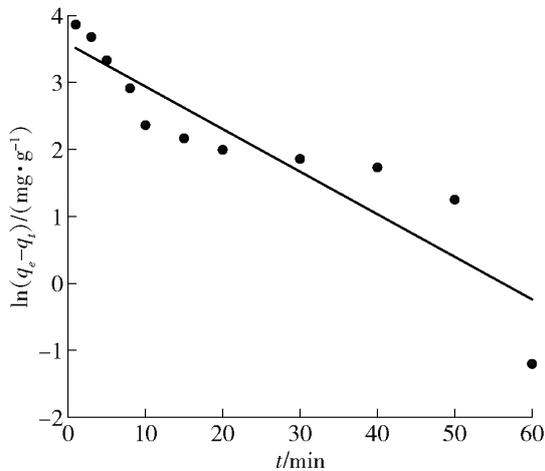
表6 不同铀浓度下 Langmuir 等温吸附模型  $R_L$

Table 6 Langmuir isotherm adsorption model  $R_L$  values at different uranium concentrations

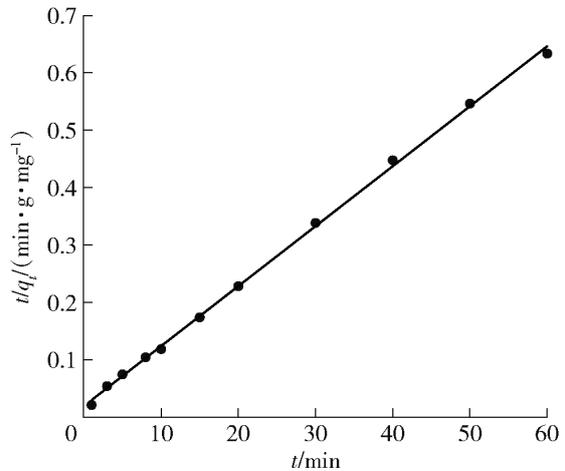
$C_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	5	10	20	50	80	100	150
$R_L$	0.699	0.537	0.368	0.189	0.127	0.104	0.0719

### 3.2 吸附动力学分析

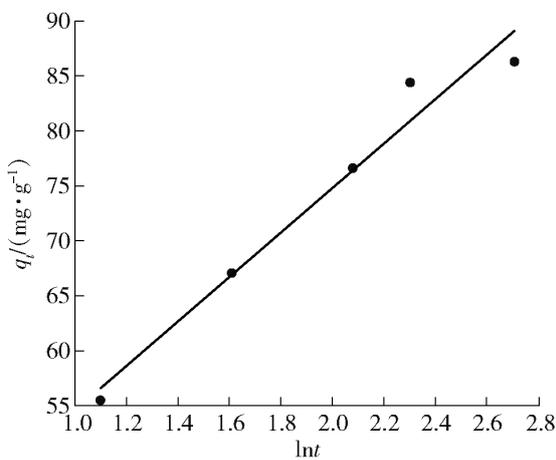
为了进一步研究 OP-HAP 吸附铀的行为,对其



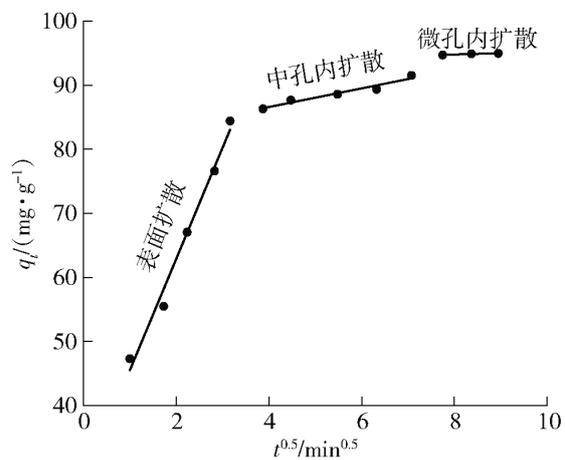
(a) 准一级动力学模型



(b) 准二级动力学模型



(c) Elovich动力学模型



(d) 内部颗粒扩散模型

进行吸附动力学分析。分别采用 Lagergren 准一级动力学、Lagergren 准二级动力学、Elovich 动力学和颗粒内扩散动力学模型拟合 OP-HAP 吸附  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  铀的动力学过程,各动力学方程表达式分别见(10)~(13)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

$$q_t = \frac{1}{B} \ln(aB) + \frac{1}{B} \ln t \quad (12)$$

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (13)$$

式中: $q_e$ 和 $q_t$ 分别为平衡时和 $t$ 时刻 OP-HAP 对铀(VI)的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $t$ 为吸附时间, $\text{min}$ ;  $k_1$ 为准一级动力学模型参数, $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$ 为准二级动力学模型参数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $a$ 为初始吸附速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ ;  $B$ 为脱附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ ;  $C$ 为截距;  $k_i$ 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$ 。

图12和表7得出以下结论。①Lagergren 准二级动力学模型相较于 Lagergren 准一级动力学、

图12 动力学模型

Fig. 12 Kinetic model

Elovich 动力学及颗粒内扩散模型具有较高的相关系数 ( $R^2 = 0.999\ 49$ ), 且准二级动力学模型计算的吸附容量  $q_{e,cal} = 95.694\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  与试验所得吸附容量 ( $94\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 较接近, 因此, 可以认为准二级动力学模型可更好描述 OP-HAP 吸附铀的过程, 可得出 OP-HAP 对铀的吸附是一种化学反应, 其中可能涉及 OP-HAP 与铀之间的强螯合与离子交换作用<sup>[30]</sup>。②Elovich 动力学模型  $R^2 = 0.983\ 67$ , 相关系数也较高, 这表明 OP-HAP 对铀的吸附是以化学吸附为主导的非均相扩散过程。③采用颗粒内扩散模型来拟合试验数据,  $q_t$  与  $t^{0.5}$  具有三元线性关系, 表明铀在 OP-HAP 上的吸附可能存在 3 个过程: 首个吸附过程发生在  $1 < t^{0.5} < 3.16$  的过程, 吸附较快, 这归因于 OP-HAP 外表面上具有丰富的吸附点位; 当 OP-HAP 外表面被消耗后, 开始第二个吸附阶段 ( $3.87 < t^{0.5} < 7.07$ ), 此时吸附过程主要为内部扩散; 最后出现平台阶段, 即 OP-HAP 对铀的吸附达

表 7 OP-HAP 吸附铀的动力学模型拟合参数

Table 7 Fitting parameters of kinetic models for uranium adsorption by OP-HAP

动力学模型	拟合参数
Lagergren 准一级动力学	$q_{e,cal} = 35.661\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
	$K_1 = 0.063\ 56\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
	$R^2 = 0.843\ 93$
Lagergren 准二级动力学	$q_{e,cal} = 95.694\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
	$K_2 = 0.005\ 7\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
	$R^2 = 0.999\ 49$
Elovich 动力学	$a = 110.474\ \text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$
	$B = 0.049\ 5\ \text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$
	$R^2 = 0.983\ 67$
内部颗粒扩散模型	$K_{i1} = 17.363\ 01\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$
	$C_1 = 28.121\ 41$
	$R^2 = 0.985\ 71$
	$K_{i2} = 1.451\ 15\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$
	$C_2 = 80.786\ 34$
	$R^2 = 0.947\ 38$
	$K_{i3} = 0.214\ 74\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$
	$C_3 = 93.054\ 59$
	$R^2 = 0.883\ 37$

到平衡阶段, 比较吸附速率发现  $K_{i1}$  ( $17.363\ 01$ ) 远高于  $K_{i2}$  ( $1.451\ 15$ ) 和  $K_{i3}$  ( $0.214\ 74$ ), 表明速率限速步骤为内扩散<sup>[20]</sup>。内部颗粒扩散模型未过原点 ( $C \neq 0$ ), 又表明内扩散不是控制 OP-HAP 吸附铀的唯一过程, 表明吸附速率还受其他因素的影响, 还可能受沉淀、膜扩散及离子交换的影响<sup>[1]</sup>。

3.3 吸附热力学分析

为了更好地验证 OP-HAP 对铀吸附的可行性, 对 OP-HAP 吸附铀进行热力学分析。

根据式 (14) ~ (16) 计算 3 个热力学参数的具体数值: 自由能变化 ( $\Delta G^0$ ), 焓变化 ( $\Delta H^0$ ) 和熵变化 ( $\Delta S^0$ )。

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \tag{14}$$

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{15}$$

$$K^0 = \frac{q_e}{C_e} \tag{16}$$

式中:  $K^0$  为分配系数;  $C_e$  为吸附平衡时溶液中吸附质的质量浓度。

图 13 和表 8 可得出, 随着温度的增加,  $\Delta G^0$  逐渐降低且小于 0, 表明 OP-HAP 吸附铀是自发的过程。  $\Delta S^0 > 0$ , 证明 OP-HAP 吸附铀的过程中, 其固液界面上的随机性增加。  $\Delta H^0$  为正值, 表明该吸附过程为吸热反应。此外,  $\Delta H^0 = 25.458$ , 位于  $20.09 \sim 418.40\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 表明铀在 OP-HAP 上的吸附主要是化学吸附<sup>[31]</sup>, 也验证了 Lagergren 准二级动力学的拟合结果。得出, OP-HAP 对铀的吸附是自发吸热且以化学吸附为主的过程。

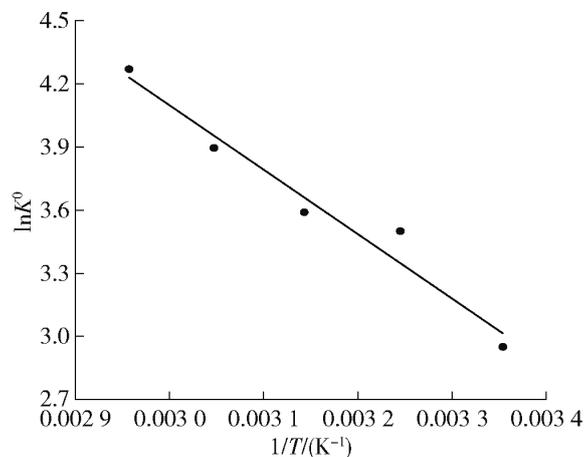


图 13 热力学拟合分析

Fig. 13 Thermodynamic fitting analysis

表 8 铀在 OP-HAP 上吸附的热力学参数

Table 8 Thermodynamic parameters of uranium adsorption on OP-HAP

温度/K	$\Delta G^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0 / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
298.15	-7.313 554		
308.15	-8.967 297		
318.15	-9.496 431	25.458	110.449
328.15	-10.628 1		
338.15	-12.004 66		

## 4 OP-HAP 性能及吸附机理分析

### 4.1 离子强度的影响

在控制溶液 pH = 5.0、转速为  $165 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、铀初始浓度  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、OP-HAP 用量  $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附时间 24 h、室温 (298.15 K) 的条件下进行离子强度试验,结果如图 14 所示。

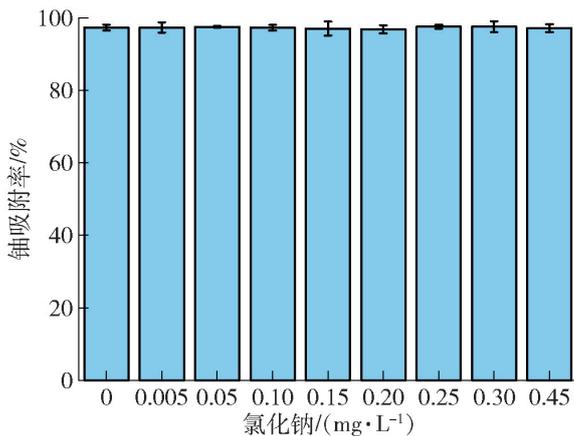


图 14 离子强度对 OP-HAP 去除铀的影响

Fig. 14 The influence of ionic strength on uranium removal by OP-HAP

图 14 可得出,在氯化钠浓度为  $0 \sim 0.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的条件下,离子强度对 OP-HAP 吸附铀的影响较小,表明内层配合可能是 OP-HAP 吸附铀的机制之一<sup>[32-33]</sup>。

### 4.2 OP-HAP 重复利用试验

从经济学角度来考虑,吸附材料不但需要较大的吸附量,还需要较好的重复使用性。保持综合试验的最佳吸附条件下,采用  $0.1 \text{ mol/L}$  的氢氧化钠对 OP-HAP 进行解吸,解吸完全的 OP-HAP 用超纯水不断冲洗,烘干后进行下一次循环试验。从图 15 可以看出,经过 6 次循环后,OP-HAP 对铀的吸附率仍高于 90%,表明 OP-HAP 具有较好的可重复使用性。

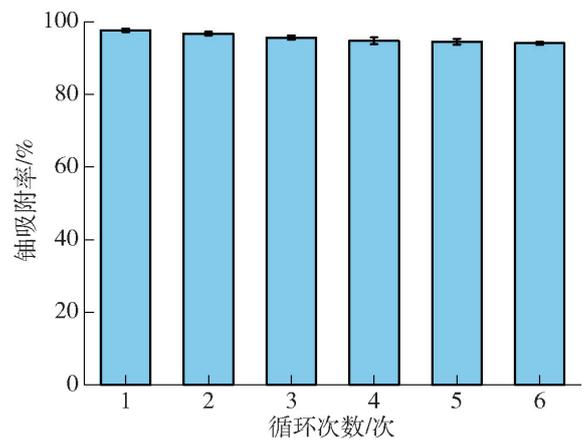


图 15 OP-HAP 循环试验

Fig. 15 Cycling experiments of OP-HAP

### 4.3 OP-HAP 保存时长的影响

在控制溶液 pH = 5.0、转速为  $165 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、铀初始浓度  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、OP-HAP 用量  $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附时间 90 min 和室温 (298.15 K) 的条件下,考察 OP-HAP 保存时间(抽真空保存)对其吸附铀的影响,以进一步研究 OP-HAP 的稳定性,结果如图 16 所示。在保存 40 d 的情况下,OP-HAP 对铀的吸附率基本保持一致,这进一步表明 OP-HAP 具有较好的稳定性。

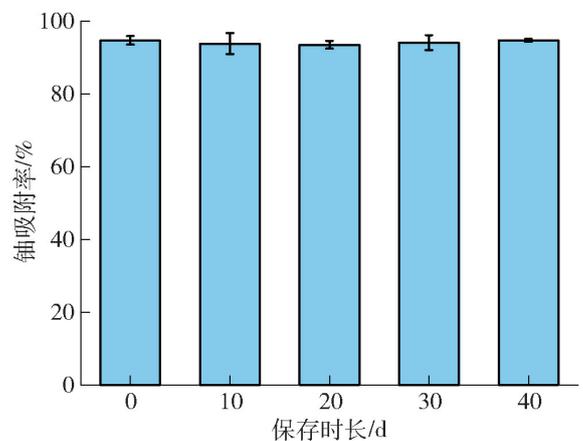


图 16 保存时长对 OP-HAP 吸附铀的影响

Fig. 16 The influence of material storage duration on uranium adsorption by OP-HAP

### 4.4 OP-HAP 吸附铀的机理

为了阐明 OP-HAP 吸附铀的机制,对 OP-HAP 进行 XPS 分析,以表征 OP-HAP 吸附铀的机理,结果如图 17 所示。

图 17(a)为 XPS 总谱。图 17(a)可看出吸附铀前 OP-HAP 表面元素主要为羟基磷灰石所含的 O、Ca、P,且含有少量 C,吸附铀后 O、Ca、P 的强度下降并出现了 U 元素,这与 EDS 表征结果一致。图 17(a)

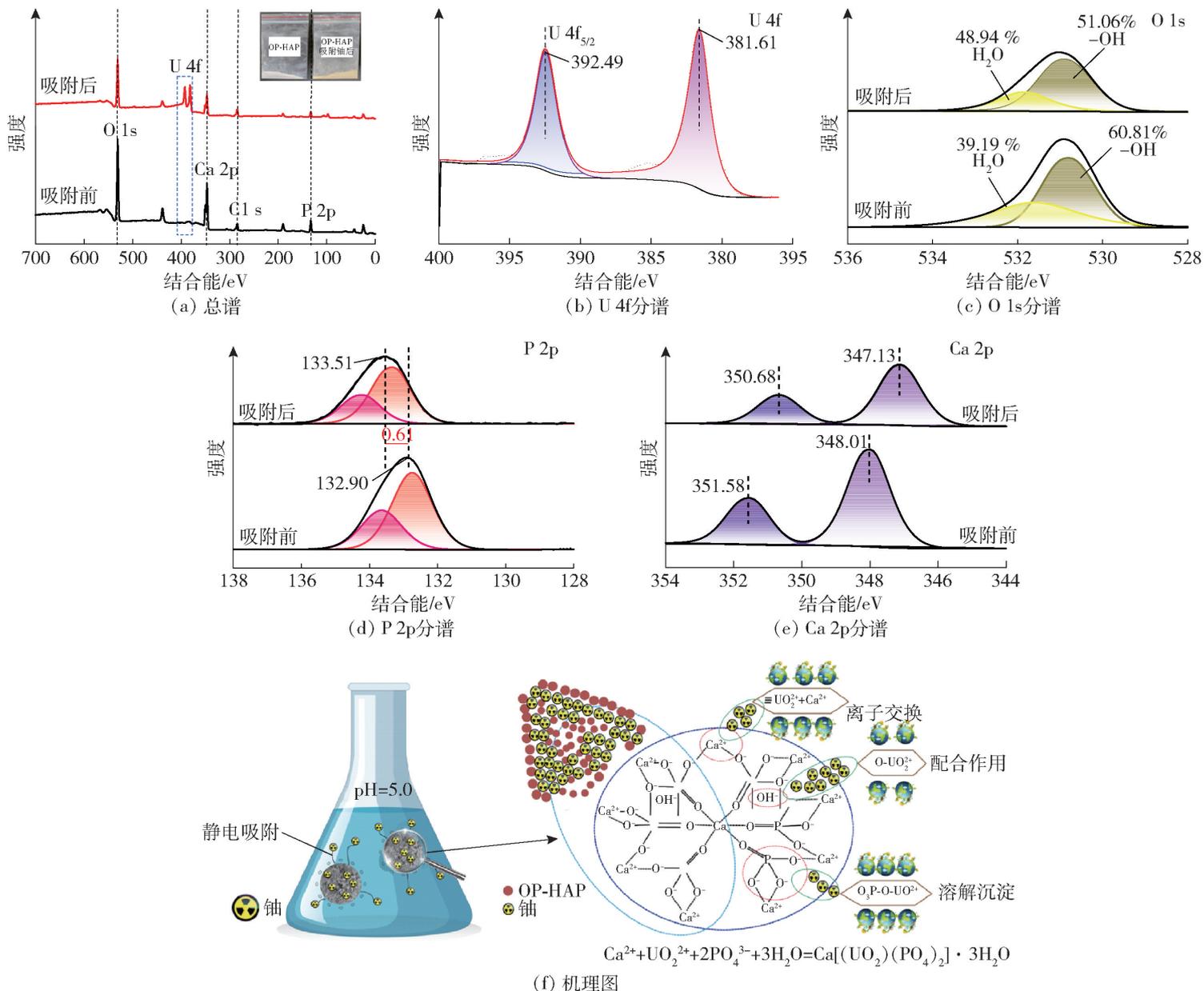


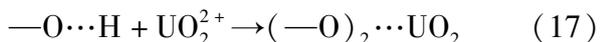
图 17 (a) XPS 总谱、(b) 吸附铀后 U 4f 的 XPS 分谱、(c) 吸附铀前后 O 1s 的 XPS 分谱、(d) 吸附铀前后 P 2p 的 XPS 分谱、(e) 吸附铀前后 Ca 2p 的 XPS 分谱、(f) OP-HAP 吸附铀的机理图

**Fig. 17** XPS total spectrum (a), XPS sub-spectrum of U 4f after uranium adsorption (b), XPS sub-spectrum of O 1s before and after uranium adsorption (c), XPS sub-spectrum of P 2p before and after uranium adsorption (d), XPS sub-spectrum of Ca 2p before and after uranium adsorption (e), Mechanism diagram of uranium adsorption on OP-HAP (f)

嵌入图还可看出, OP-HAP 吸附铀前、后存在明显的颜色变化。图 17(b) 为 OP-HAP 吸附铀后 U 的分谱, 在 381.61 eV 与 392.49 eV 出现特征峰, 表明 OP-HAP 吸附铀的过程中, 铀的价态没有发生变化, 因此其吸附过程不包含还原或氧化过程<sup>[2]</sup>。图 17(c) 为吸附铀前后 O 的分谱, 吸附铀后 -OH 的面积由 60.81% 减少到 51.06%, 这是由于 OP-HAP 表面的羟基与水中铀离子产生配合作用所致<sup>[17]</sup>。图 17(d) 为吸附铀前后 P 的分谱, 吸附铀后 P 2p 发生了偏移(幅度为 0.61 eV), 结合 FTIR 的表征结

果, 这可能是由于  $PO_4^{3-}$  与铀反应生成了新的复合物。图 17(e) 为吸附铀前后 Ca 的光谱, OP-HAP 吸附铀前后 Ca 的分谱也发生了偏移, 这可能是铀与钙之间存在相互作用所导致<sup>[1]</sup>。通过 Zeta 电位及表征分析得出, OP-HAP 对铀的吸附机理主要为静电吸附、羟基(-OH)的配合作用、铀与钙之间的离子交换及磷酸根的溶解沉淀, 反应方程见式(17)~(20)。

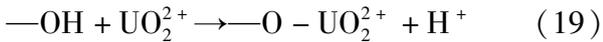
静电吸附:



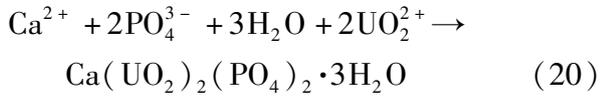
离子交换:



配合作用:



溶解沉淀:



#### 4.5 与其他羟基磷灰石基吸附材料的比较

OP-HAP 与其他羟基磷灰石基吸附材料的比较如表 9 所示。可以看出:OP-HAP 对铀的吸附量达到  $1\,584.79\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  左右,高于以往文献报道的 HAP 及其改性材料和 HAP 复合材料,进一步表明 OP-HAP 是一种潜在的铀吸附材料。

表 9 OP-HAP 与其他羟基磷灰石系吸附材料的比较

Table 9 Comparison of OP-HAP with other hydroxyapatite-based adsorbents

吸附材料	铀吸附量/( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	参考文献
羟基磷灰石改性膨润土	186.45	[1]
猪骨基羟基磷灰石	483.10	[11]
Al-HAP-5	222.22	[20]
氟磷灰石	1\,300.35	[34]
生物 HAP <sub>600</sub>	384.56	[35]
HAP	28.86	[36]
多孔 HAP	111.40	[37]
HAP 微球	199.00	[38]
HAP-AC-海藻酸盐	18.86	[39]
C@HAP	72.10	[40]
OP-HAP	1\,584.79	本试验

## 5 结论

以低成本的  $\text{CaCO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  为原料,通过一锅法一次性合成羟基磷灰石(OP-HAP),并将其应用于去除溶液中的铀。

1) 通过简单的水浴搅拌制备 OP-HAP。OP-HAP 能有效去除水溶液中的铀。试验得出其吸附铀的最佳工艺条件为:pH 值 5.0、OP-HAP 用量  $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间 90 min、室温(298.15 K)、转速  $165\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,该条件下吸附率可达 97% 左右,Langmuir 拟合最大吸附量为  $1\,584.79\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2) OP-HAP 对铀的吸附过程遵循 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型;热力学分析表明,

吸附过程是吸热且自发的。

3) 经 Zeta 电位及 SEM、EDS、XRD、FTIR 及 XPS 表征得出,OP-HAP 对铀的吸附机理包括静电吸附、离子交换、配合作用及溶解沉淀。

本试验以绿色环保价格低廉的材料为制备原料、简单的合成方式,为溶液中铀的去除提供了思路。

[参考文献]

- [1] 张益硕,周仲魁,李龙祥,等. 羟基磷灰石改性膨润土对铀的吸附效果及其机制[J]. 复合材料学报, 2023, 40(12): 6740-6755. ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, LI Longxiang, et al. Study on adsorption effect and mechanism of uranium by hydroxyapatite modified bentonite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(12): 6740-6755.
- [2] 张泽雨,周仲魁,张益硕,等. CTAB 改性铁柱撑膨润土的制备及其对废水中低浓度铀(VI)的吸附性能研究[J]. 湿法冶金: 1-15. ZHANG Zeyu, ZHOU Zhongkui, ZHANG Yishuo, et al. Preparation of CTAB modified iron-pillared bentonite and its adsorption performance on low concentration uranium(VI) in wastewater[J]. Hydrometallurgy of China: 1-15.
- [3] 张益硕,周仲魁,杨顺景,等. 用 CTAB 改性膨润土从低浓度废水中吸附去除 U(VI)[J]. 湿法冶金, 2022, 41(2): 145-149. ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, YANG Shunjing, et al. Removal of U(VI) from low concentration wastewater by CTAB modified bentonite[J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(2): 145-149.
- [4] 张益硕,周仲魁,杨顺景,等. 重金属污染土壤修复原理与技术[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(10): 124-134. ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, YANG Shunjing, et al. Principles and technologies for remediation of heavy metal-contaminated soils[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(10): 124-134.
- [5] 高君丽,韩雪涛,张剑勇,等. 湖山铀矿离子交换工艺的改进优化研究[J]. 有色设备, 2023, 37(2): 65-69. GAO Junli, HAN Xuetao, ZHANG Jianyong, et al. Improvement and optimization of ion exchange process in Husab Uranium Mine[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2023, 37(2): 65-69.
- [6] 李龙祥,周仲魁,张益硕,等. 微生物法修复铀污染环境研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(8): 129-138. LI Longxiang, ZHOU Zhongkui, ZHANG Yishuo, et al. Research progress on microbial remediation of uranium-contaminated environments[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(8): 129-138.
- [7] 张益硕,周仲魁,杨顺景,等. KH550 改性膨润土对低浓度 U(VI)的吸附[J]. 有色金属工程, 2022, 12(9): 154-164. ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, YANG Shunjing, et al. Adsorption of low concentration U(VI) by KH550 modified

- bentonite [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2022, 12(9): 154 – 164.
- [8] 杜士帽,董四禄. 重金属废水处理方法的探讨[J]. *有色设备*, 2019(3):8 – 10,14.  
DU Shimao, DONG Silu. Discussion on treatment of heavy metal wastewater[J]. *Nonferrous Metallurgical Equipment*, 2019(3): 8 – 10,14.
- [9] 张益硕,周仲魁,王丝雨,等. STAC 改性有机膨润土去除水体中 U(VI) 试验[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2022(1): 127 – 132.  
ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, WANG Siyu, et al. Experimental study on removal of U(VI) from water using STAC modified organic bentonite [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2022(1): 127 – 132.
- [10] 王丝雨,周仲魁,张益硕,等. 十二烷基三甲基溴化铵膨润土处理低浓度 U(VI) 废水试验研究[J]. *中国有色冶金*, 2022, 51(5): 128 – 136.  
WANG Siyu, ZHOU Zhongkui, ZHANG Yishuo, et al. Experimental study on treatment of low concentration U(VI) wastewater by dodecyltrimethylammonium bromide modified bentonite [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022, 51(5): 128 – 136.
- [11] 骆毅,杨金辉,黎传书,等. 猪骨基羟基磷灰石的制备及其对铀的吸附[J]. *工业水处理*, 2020, 40(8): 69 – 74.  
LUO Yi, YANG Jinhui, LI Chuanshu, et al. Preparation of pig bone-based hydroxyapatite and its adsorption of uranium [J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(8): 69 – 74.
- [12] 陈朝猛,曾光明,汤池. 羟基磷灰石吸附处理含铀废水的研究[J]. *金属矿山*, 2009(5): 135 – 137.  
CHEN Chaomeng, ZENG Guangming, TANG Chi. Study on the adsorption treatment of uranium-containing wastewater using hydroxyapatite [J]. *Metal Mine*, 2009(5): 135 – 137.
- [13] 唐林飞,唐东山,牛洁,等. 载铁花生壳炭的碳热还原法制备及其对铀的吸附性能[J]. *湿法冶金*, 2023, 42(2): 155 – 162.  
TANG Linfei, TANG Dongshan, NIU Jie, et al. Preparation of ferro-loaded peanut shell carbon by carbothermal reduction and its adsorption properties of uranium[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2023, 42(2): 155 – 162.
- [14] 张雨,花榕,李阳,等. 碳包覆磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的制备及其对废水中铀的吸附行为研究[J]. *湿法冶金*, 2019, 38(5): 398 – 403.  
ZHANG Yu, HUA Rong, LI Yang, et al. Synthesis of carbon coated magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and its adsorption behavior for uranium in waste water[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2019, 38(5): 398 – 403.
- [15] 潘志平,张卫民,高芳,等. 羟基磷灰石去除水溶液中铀(VI) 的研究[J]. *陶瓷学报*, 2016, 37(3): 279 – 282.  
PAN Zhiping, ZHANG Weimin, GAO Fang, et al. Study on the removal of uranium(VI) from aqueous solution by hydroxyapatite [J]. *Journal of Ceramics*, 2016, 37(3): 279 – 282.
- [16] SHI Q, SU M, YUVARAJA G, et al. Development of highly efficient bundle-like hydroxyapatite towards abatement of aqueous U(VI) ions: mechanism and economic assessment[J]. *Journal of hazardous materials*, 2020, 394: 122550.
- [17] XIONG T, LI Q, LIAO J, et al. Design of hydroxyapatite aerogel with excellent adsorption performance to uranium[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106364.
- [18] 曾华,卢龙,郭亚丹,等. 羟基磷灰石-铁基复合材料去除铀的效果和机理研究[J]. *有色金属工程*, 2018, 8(6): 21 – 26.  
ZENG Hua, LU Long, GUO Yadang, et al. Study on the removal efficiency and mechanism of uranium by hydroxyapatite-iron composite materials [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2018, 8(6): 21 – 26.
- [19] 王传岭,于敏,苏桂漫. 羟基磷灰石改性柚子皮吸附剂的制备及其对 Cu<sup>2+</sup> 吸附性能的研究[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(10): 191 – 196.  
WANG Chuanling, YU Min, SU Guiman. Preparation of hydroxyapatite modified pomelo peel adsorbent and its adsorption performance for Cu<sup>2+</sup> [J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(10): 191 – 196.
- [20] ZHOU H, XIE Y, WANG X, 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: 102103.
- [21] GUO Y, GONG Z, LI C, et al. Efficient removal of uranium (VI) by 3D hierarchical Mg/Fe – LDH supported nanoscale hydroxyapatite: a synthetic experimental and mechanism studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123682.
- [22] MA J, XIA M, ZHU S, et al. A new alendronate doped HAP nanomaterial for Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> effect absorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123143.
- [23] WANG X, CAI Y, HAN T, et al. Phosphate functionalized layered double hydroxides (phos-LDH) for ultrafast and efficient U(VI) uptake from polluted solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123081.
- [24] ZHENG N, YIN L, SU M, et al. Synthesis of shape and structure-dependent hydroxyapatite nanostructures as a superior adsorbent for removal of U(VI) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123262.
- [25] ZHU R, YU R, YAO J, et al. Removal of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solutions by hydroxyapatite [J]. *Catalysis Today*, 2008, 139(1 – 2): 94 – 99.
- [26] LIU W, ZHAO X, WANG T, et al. Adsorption of U(VI) by multilayer titanate nanotubes: effects of inorganic cations, carbonate and natural organic matter [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286: 427 – 435.
- [27] SEMERJIAN L. Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated *Pinus halepensis* sawdust [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1 – 3): 236 – 242.
- [28] CHENG M, ZENG G, HUANG D, et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review [J].

- Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 582 – 598.
- [29] KAPNISTI M, NOLI F, PAPASTERGIADIS E, et al. Exploration of the parameters affecting the europium removal from aqueous solutions by novel synthesized titanium phosphates [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(2): 3408 – 3417.
- [30] LONAPPAN L, ROUISSI T, BRAR S K, et al. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics [J]. Bioresource Technology, 2018, 249: 386 – 394.
- [31] HUANG Z, ZHAO M, WANG C, et al. Selective removal mechanism of the novel Zr-based metal organic framework adsorbents for gold ions from aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123343.
- [32] WANG D, XU Y, XIAO D, et al. Ultra-thin iron phosphate nanosheets for high efficient U (VI) adsorption [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 371: 83 – 93.
- [33] HU B, HU Q, LI X, et al. Rapid and highly efficient removal of Eu (III) from aqueous solutions using graphene oxide [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 229: 6 – 14.
- [34] 马磊, 黄毅, 邓浩, 等. 氟磷灰石对酸性水溶液中铀(VI)的去除研究 [J]. 无机材料学报, 2022, 37(4): 395 – 405.  
MA Lei, HUANG Yi, DENG Hao, et al. Study on the removal of uranium(VI) from acidic aqueous solution by fluorapatite [J]. Journal of Inorganic Materials, 2022, 37(4): 395 – 405.
- [35] HAN M, KONG L, HU X, et al. Phase migration and transformation of uranium in mineralized immobilization by wasted bio-hydroxyapatite [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 197: 886 – 894.
- [36] CHEN Z, ZENG G, TANG C. Adsorption of uranium from wastewater by hydroxyapatite [J]. Met Min, 2009, 5: 135 – 137.
- [37] SU M, TSANG D C, REN X, et al. Removal of U (VI) from nuclear mining effluent by porous hydroxyapatite: evaluation on characteristics, mechanisms and performance [J]. Environmental Pollution, 2019, 254: 112891.
- [38] WU Y, CHEN D, KONG L, et al. Rapid and effective removal of uranium (VI) from aqueous solution by facile synthesized hierarchical hollow hydroxyapatite microspheres [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 371: 397 – 405.
- [39] SAHA S, BASU H, ROUT S, et al. Nano-hydroxyapatite coated activated carbon impregnated alginate: a new hybrid sorbent for uranium removal from potable water [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(4): 103999.
- [40] YANG D, WANG X, SONG G, et al. One-pot synthesis of arginine modified hydroxyapatite carbon microsphere composites for efficient removal of U (VI) from aqueous solutions [J]. Science Bulletin, 2017, 62(23): 1609 – 1618.

## One-pot synthesis of sheet-like hydroxyapatite and its removal performance and mechanism for uranium in wastewater

XIN Yan<sup>1,2</sup>, ZHAO Yi<sup>1,2</sup>, FAN Xiaolei<sup>1,2,3,4</sup>

(1. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

2. State Key laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

3. Jiangxi Bureau of Geology, Nanchang 330000, China;

4. Nuclear Industry Eastern China Construction Engineering Group Co. Ltd., Nanchang 330000, China)

**Abstract:** The removal of uranium from water is a topic that requires research due to its harmful effects on human health. Using low-cost  $\text{CaCO}_3$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  as raw materials, hydroxyapatite (OP-HAP) was synthesized in a one-pot method and applied for the removal of uranium from solutions. The adsorption performance of OP-HAP on uranium was explored through single-factor and orthogonal experiments, and its characteristics were characterized using SEM, EDS, XRD, FTIR, and XPS. The results showed that under optimal conditions, OP-HAP achieved a maximum removal rate of around 97% for  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  uranium, with a fitted maximum adsorption capacity of  $1584.79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . The adsorption process of uranium by OP-HAP followed the Langmuir isotherm adsorption model and the pseudo-second-order kinetic model. Thermodynamic studies indicated that the adsorption process was endothermic and spontaneous. Characterization of the Zeta potential and OP-HAP before and after uranium adsorption revealed that the main mechanisms of adsorption were electrostatic adsorption, ion exchange, complexation, and dissolution precipitation. OP-HAP exhibited a high adsorption capacity for uranium and is a potential uranium adsorbent.

**Key words:** adsorption performance; hydroxyapatite; uranium wastewater; adsorption mechanism; regeneration; treatment cost