

# 偕胺肟水热碳对 U(VI)-CO<sub>3</sub>/Ca-U(VI)-CO<sub>3</sub> 的吸附性能研究

张志宾, 周润泽, 董志敏, 曹小红, 刘云海

(东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013)

**摘要:** 水热碳吸附材料具有制备工艺简单、合成条件温和、表面易改性等优点。本研究以可溶性淀粉为碳源, 在硝酸铈铵催化作用下, 将丙烯腈开环接枝到淀粉分子上, 通过水热反应和盐酸羟胺还原制备偕胺肟化水热碳(AO-HTC)。结合静态和动态吸附实验, 重点研究了溶液 pH、碳酸根和钙离子浓度对 AO-HTC 吸附铀性能的影响, 通过 Thomas 和 Yoon-Nelson 模型探究 AO-HTC 吸附铀的动态过程。结果表明: 随着 pH、碳酸根浓度和钙浓度的增加, AO-HTC 吸附铀的容量逐渐降低; 掺杂 5wt%AO-HTC 土壤柱的穿透点和饱和点体积也随之减小。与纯土壤柱相比, 掺杂 5wt%AO-HTC 土壤柱的最大吸附容量( $q_0$ )和吸附质穿透 50%所需的时间( $\tau$ )增大了数倍。由此可见, AO-HTC 是一种性能优异的可渗透性反应墙(PRB)介质, 有望用于修复铀污染土壤和地下水。

**关键词:** 偕胺肟基; 水热碳; U(VI)-CO<sub>3</sub>/Ca-U(VI)-CO<sub>3</sub>; 吸附

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Adsorption of U(VI)-CO<sub>3</sub>/Ca-U(VI)-CO<sub>3</sub> by Amidoxime-functionalized Hydrothermal Carbon

ZHANG Zhibin, ZHOU Runze, DONG Zhimin, CAO Xiaohong, LIU Yunhai

(State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** Hydrothermal carbon adsorption materials possess the advantages of simple preparation process, mild synthesis conditions and easy surface modification. In this UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> speciation as a function of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> concentration, soluble starch used as carbon source, acrylonitrile was grafted onto starch molecule through ring opening under the catalysis of cerium ammonium nitrate. Subsequently, amidoxime hydrothermal carbon spheres (AO-HTC) were successfully synthesized by hydrothermal reaction and hydroxylamine hydrochloride reduction. Meanwhile, static and dynamic adsorption experiments were performed to investigate the effects of solution pH, carbonate and calcium ion concentration on the adsorption performance of AO-HTC for uranium. And the dynamic adsorption process of AO-HTC for uranium was also studied by Yoon-Nelson and Thomas models. The results show that the adsorption capacity of AO-HTC, the volume of penetration point as well as saturation point in the penetration curve also decreases gradually with the increase of pH, carbonate concentration and calcium concentration. The maximum adsorption capacity ( $q_0$ ) and the required time ( $\tau$ ) of adsorbate through 50% of 5% AO-HTC column are several times higher than that of pure soil column. Therefore, the research highlights that AO-HTC would act as an excellent permeable-reactive barriers (PRB) medium and expected to remediate uranium-contaminated soil and groundwater.

**Key words:** aminoxime; hydrothermal carbon; U(VI)-CO<sub>3</sub>/Ca-U(VI)-CO<sub>3</sub>; adsorption

收稿日期: 2019-08-03; 收到修改稿日期: 2019-09-22

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21561002, 21866004, 21866003)

National Natural Science Foundation of China (21561002, 21866004, 21866003)

作者简介: 张志宾(1981-), 男, 副教授. E-mail: zhbzhang@ecut.edu.cn

ZHANG Zhibin(1981-), male, associate professor. E-mail: zhbzhang@ecut.edu.cn

通讯作者: 刘云海, 教授. E-mail: yhliu@ecit.edu.cn

LIU Yunhai, professor. E-mail: yhliu@ecit.edu.cn

铀矿采冶过程中产生的大量含铀废水不仅会污染地表水, 而且会通过渗透污染地下水。铀及 <sup>226</sup>Ra、<sup>222</sup>Rn 和 <sup>210</sup>Po 等衰变子体具有化学毒性和放射性毒性, 如果在环境中大量累积, 将会对人类的生存和发展构成潜在的威胁<sup>[1-3]</sup>。因此, 铀污染土壤和地下水的治理是有核国家所面临的最具挑战性的问题之一<sup>[4-6]</sup>。

目前, 土壤和地下水修复技术主要有植物修复<sup>[7]</sup>、物理修复<sup>[8]</sup>、化学修复<sup>[9]</sup>、微生物修复<sup>[10]</sup>和可渗透性反应墙(PRB)技术<sup>[11]</sup>。其中, PRB 技术具有高效、运行简单和管理费用低等优点, 弥补了传统修复手段的不足, 且适用于大范围污染场区土壤及地下水的修复<sup>[12-13]</sup>。PRB 是由充满介质的可渗透隔膜组成, 可以垂直拦截受污染的地下水流。当水通过自然流动过程流经 PRB 时, 污染物会被介质捕获或降解, 通过物理、化学、生物或混合过程对含水层进行修复<sup>[14-15]</sup>。常用的介质有水热碳、活性炭和零价铁等<sup>[15-17]</sup>。其中, 水热碳材料具有制备方法简单、原料易得、合成条件温和及耗时短等优点。但水热碳材料表面官能团含量低且单一, 对铀的吸附容量小<sup>[18]</sup>, 不能直接用作 PRB 的介质。

铀在污染土壤和地下水中以 U(VI)-CO<sub>3</sub>/Ca-U(VI)-CO<sub>3</sub> 的形态存在, 与海水中铀的赋存形态相似<sup>[19-20]</sup>。偕胺肟基团能够提高吸附材料表面的活性位点, 降低吸附材料与海水中铀酰络合阴离子之间的静电斥力, 通过偕胺肟基团中 N 原子和 O 原子与铀酰离子络合, 增强偕胺肟基团与铀酰离子的亲和性, 从而提高吸附材料的吸附容量<sup>[21]</sup>。基于此, 偕胺肟改性材料有望作为 PRB 介质治理铀污染土壤或地下水。本课题组以可溶性淀粉为原料, 在硝酸铈铵催化作用下, 将丙烯腈开环接枝到淀粉分子上, 通过水热反应和盐酸羟胺还原成功制备偕胺肟化水

热碳球(AO-HTC), 在 pH=5 时, AO-HTC 吸附铀的饱和容量 724.6 mg·g<sup>-1</sup>, pH=1~5 的范围内, 吸附铀的选择性高于 60%<sup>[22]</sup>。

本工作采用静态吸附和动态吸附实验相结合, 重点研究溶液 pH、碳酸根和钙离子浓度对 AO-HTC 吸附铀性能的影响, 利用 Yoon-Nelson 和 Thomas 模型研究 AO-HTC 对铀的动态吸附过程, 进一步探讨 AO-HTC 吸附土壤和地下水环境中铀的可行性。

## 1 实验方法

### 1.1 AO-HTC 的制备

AO-HTC 材料的制备过程如图 1 所示<sup>[22]</sup>。在氮气氛围下, 将 10 g 可溶性淀粉和 3 g 硝酸铈铵加到装有 100 mL 蒸馏水的三口烧瓶中, 加热至 35 °C 反应 30 min 后, 加入 4 mL 丙烯腈, 温度升至 80 °C 反应 2 h, 冷却至室温后离心, 依次用无水乙醇和蒸馏水洗涤各三次、烘干, 得到中间产物 A。取 6.67 g 样品 A 置于高压反应釜内, 加入 50 mL 蒸馏水, 在 180 °C 下反应 16 h, 用无水乙醇及去离子水洗涤产物数次, 烘干, 得到碳微球 B。再取 3 g 碳微球 B 加到 100 mL 40g·L<sup>-1</sup> 盐酸羟胺溶液中, 加入一定量的碳酸钠固体, 并在 78 °C 下搅拌反应 3 h, 产物冷却到室温后过滤洗涤至中性, 烘干, 得到偕胺肟功能化水热碳微球(AO-HTC)。

根据本课题组前期研究, AO-HTC 呈表面光滑的球状, 粒径为 200~400 nm; 比表面积和孔体积分别为 2.75 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 0.02 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>; FT-IR 和 XPS 表征结果表明 AO-HTC 表面含有丰富的 C=N、C-N、N-O 等基团; 元素分析结果显示 AO-HTC 的 N 元素含量为 9.45%, 即偕胺肟基团含量约为 6.56 mmol·g<sup>-1</sup>, 大量的偕胺肟基团为吸附铀提供大量的位点<sup>[22]</sup>。

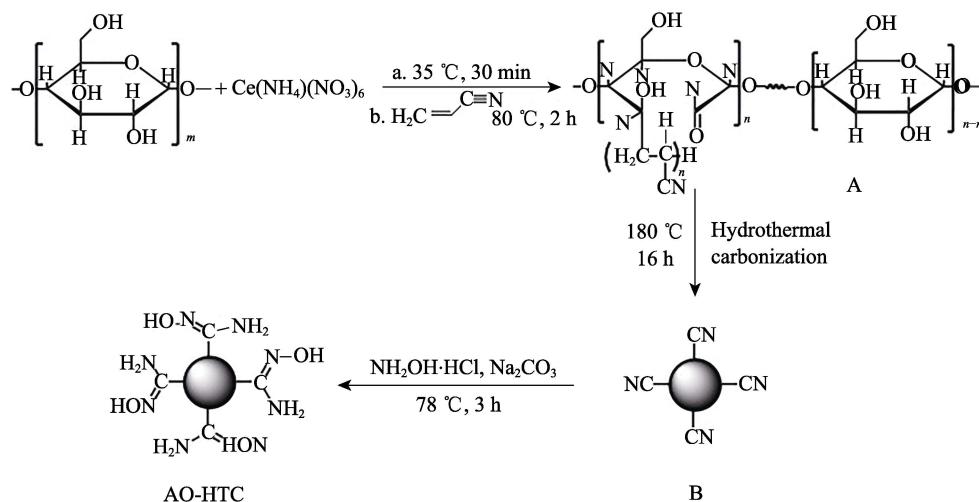


图 1 AO-HTC 的制备路线图  
Fig. 1 Synthetic route for AO-HTC

## 1.2 吸附实验

### 1.2.1 静态吸附实验

铀溶液的配制方法如下: 移取 10 mL 铀标准溶液( $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ )至 2 L 烧杯中, 加入 1.0 L 蒸馏水, 搅拌均匀, 加入碳酸氢钠溶液( $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 静置 20 min, 再加入硝酸钙溶液( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 搅拌均匀, 用蒸馏水定容至 2 L, 即得  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  铀溶液<sup>[23]</sup>, 使用硝酸溶液调节铀溶液至既定 pH。

准确称取 0.005 g AO-HTC, 加入到 50 mL 铀溶液中, 恒温震荡一定时间后, 取上层溶液离心, 用偶氮胂 III 法<sup>[24]</sup>测定上层清液的铀浓度。铀吸附容量  $q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$  的计算如式(1)所示。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

式中,  $C_0$  为溶液初始铀浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $C_e$  为溶液平衡铀浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $V$  为溶液体积(L),  $m$  为吸附剂质量(g)。

### 1.2.2 动态吸附实验

动态吸附实验如图 2 所示。柱 A 中装填 1 g 土壤(简称: 纯土壤柱)作为参照; 柱 B 中装填 AO-HTC 和土壤(简称: AO-HTC 柱)模拟 PRB, 其中 AO-HTC 和土壤的质量比为 1:19(即 0.050 g AO-HTC 与 0.950 g 土壤)。通过蠕动泵将含铀溶液输送至柱 A 和 B 上端, 控制泵的流速为  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 收集流出液, 用偶氮胂 III 法<sup>[24]</sup>测定铀浓度, 直至流出液的铀浓度与上柱液相同。

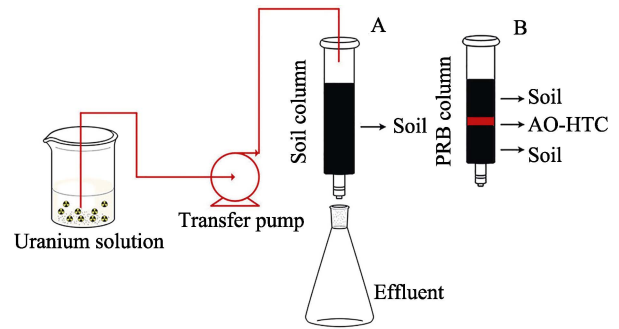


图 2 动态吸附装置图

Fig. 2 Design of experimental apparatus

## 2 结果与讨论

### 2.1 静态吸附

#### 2.1.1 溶液 pH 的影响

溶液 pH 对 AO-HTC 吸附铀性能的影响如图 3(a) 所示。pH 为 6.0 时, AO-HTC 材料对铀的吸附效果最好, 吸附容量达到  $216 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。pH 对吸附剂表面电荷以及溶液中铀形态有很大影响。随着溶液 pH 的增大, 偕胺肟基团中氨基的质子化效应减弱<sup>[25]</sup>, 羟基易失去质子留下带负电的氧, 氧原子存在的孤对电子极易占据铀的最外层空的电子轨道, 增加材料表面吸附位点对铀的配位能力<sup>[26-27]</sup>, 进而提高吸附容量。

#### 2.1.2 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度的影响

$\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度对 AO-HTC 吸附铀性能的影响如图 3(b, c) 所示。随着  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的

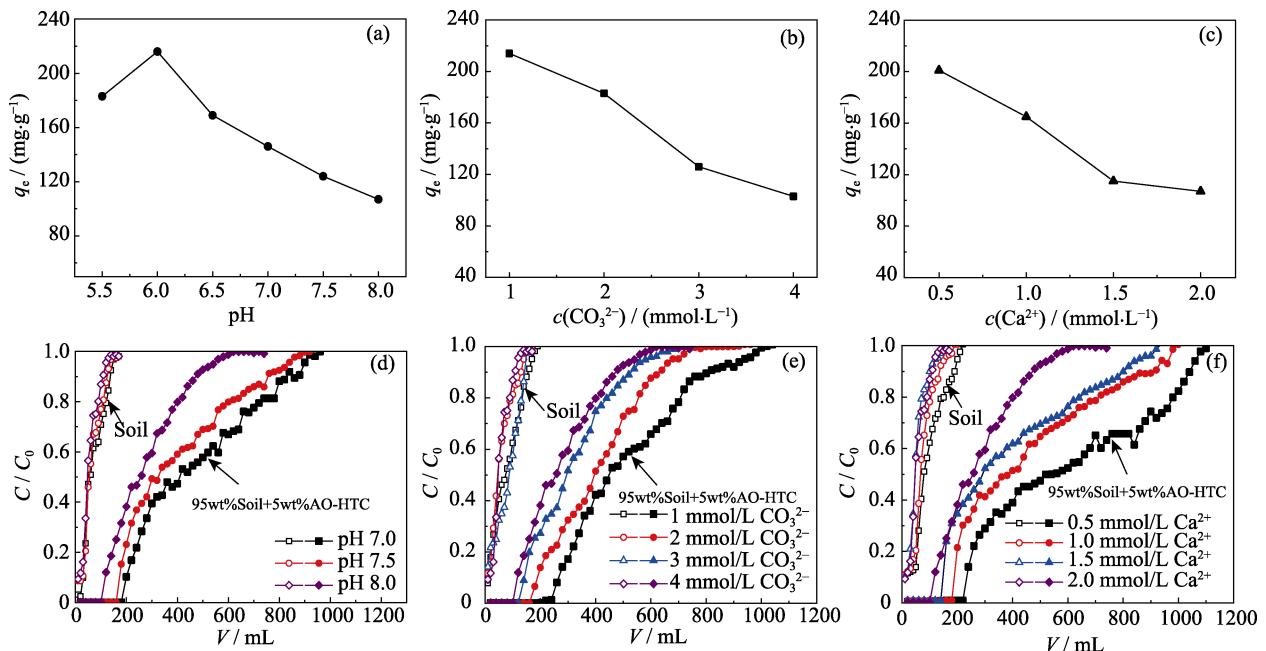


图 3 pH(a)、 $\text{CO}_3^{2-}$  浓度(b)、 $\text{Ca}^{2+}$  浓度(c)对 AO-HTC 吸附铀容量的影响, pH(d)、 $\text{CO}_3^{2-}$  浓度(e)、 $\text{Ca}^{2+}$  浓度(f)对土壤柱和 AO-HTC 柱穿透曲线的影响

Fig. 3 Effects of pH (a) and  $\text{CO}_3^{2-}$  (b) and  $\text{Ca}^{2+}$  concentration (c) on uranium adsorbed onto AO-HTC, breakthrough curves of soil column and AO-HTC column at different pH (d),  $\text{CO}_3^{2-}$  (e) and  $\text{Ca}^{2+}$  concentration (f)  
(a)  $1.0 \text{ mmol/L CO}_3^{2-}$ ,  $0.5 \text{ mmol/L Ca}^{2+}$ ; (b)  $\text{pH}=6.0$ ,  $0.5 \text{ mmol/L Ca}^{2+}$ ; (c)  $\text{pH}=6.0$ ,  $1.0 \text{ mmol/L CO}_3^{2-}$ ; (d)  $4.0 \text{ mmol/L CO}_3^{2-}$ ,  $2.0 \text{ mmol/L Ca}^{2+}$ ; (e)  $\text{pH}=8.0$ ,  $2.0 \text{ mmol/L Ca}^{2+}$ ; (f)  $\text{pH}=8.0$ ,  $4.0 \text{ mmol/L CO}_3^{2-}$

逐渐增大, AO-HTC 对铀的吸附容量逐渐降低。固定 Ca<sup>2+</sup> 的浓度 (0.5 mmol·L<sup>-1</sup>), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度从 1.0 mmol·L<sup>-1</sup> 增大至 4.0 mmol·L<sup>-1</sup>, 吸附容量从原来的 213 mg·g<sup>-1</sup> 降至 103 mg·g<sup>-1</sup>。固定 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的浓度 (1.0 mmol·L<sup>-1</sup>), Ca<sup>2+</sup> 浓度由 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> 增加至 2.0 mmol·L<sup>-1</sup>, 吸附容量从 213 mg·g<sup>-1</sup> 降至 107 mg·g<sup>-1</sup>。

从铀的形态分布图 4 可知, 当溶液 pH 为 6.0 时, 铀主要赋存形态包括 (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>、UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>、UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>、(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>、CaUO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>2-</sup>、CaUO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq) 等, 即在土壤和地下水中铀主要以钙-铀(VI)-碳酸络合形态存在, 会造成可被吸附的铀形态含量减少, 不利于吸附的进行<sup>[28]</sup>。当 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度 > 1 mmol·L<sup>-1</sup>、Ca<sup>2+</sup> 浓度 > 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> 时, CaUO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq) 形态占主导, 可被吸附的铀含量降低, 使得 AO-HTC 对铀的吸附容量降低。此外, 溶液中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度的增加, 会导致 AO-HTC 材料表面的电位值降低, 与钙-铀(VI)-碳酸络阴离子之间形成静电斥力, 抑制了 AO-HTC 吸附铀, 导致吸附容量降低<sup>[29]</sup>。实验结果表明, 土壤和地下水环境中的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 是影响 AO-HTC 吸附铀的重要影响因素。

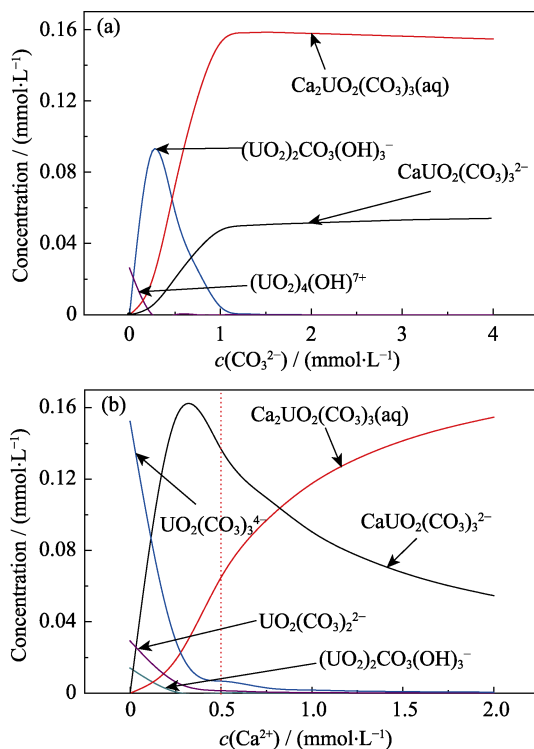


图 4 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(a)和 Ca<sup>2+</sup>浓度(b)对溶液中铀形态分布的影响  
Fig. 4 U(VI) speciation as a function of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> concentration (a) and Ca<sup>2+</sup> concentration (b) in water

## 2.2 动态吸附

### 2.2.1 溶液 pH 对动态吸附性能的影响

为了进一步研究 AO-HTC 用作 PRB 介质修复铀污染土壤和地下水的可行性, 采用动态柱实验研究溶液 pH、碳酸根和钙离子浓度对土壤或地下水铀吸附性能的影响。动态柱实验的条件: 铀溶液的初始浓度为 20 mg·L<sup>-1</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 的浓度分别为 4 和 2 mmol·L<sup>-1</sup>, 流速为 1 mL·min<sup>-1</sup>。

采用中和沉淀法处理的铀矿废水 pH 一般为中性或碱性<sup>[30]</sup>, 导致铀尾矿附近的土壤孔隙水 pH 接近于中性。因此, 本研究选择溶液 pH 为 7.0~8.0, 其对土壤柱和 AO-HTC 柱穿透曲线的影响如图 3(d) 所示。随着溶液 pH 增大, AO-HTC 柱的穿透点和饱和点体积逐渐减小。这是因为溶液中 Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq) 和 CaUO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>2-</sup> 等含量随着 pH 的增大而增加, 这些赋存形态不易被 AO-HTC 吸附<sup>[16]</sup>。与土壤柱相比, AO-HTC 土壤柱的穿透点和饱和点体积显著增加, 穿透点体积增加了 10 倍以上, 饱和点体积增加了 5 倍以上。

### 2.2.2 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 浓度对动态吸附性能的影响

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 浓度对土壤柱和 AO-HTC 柱穿透曲线的影响如图 3(e, f) 所示。当 Ca<sup>2+</sup> 浓度为 4 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 随着 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度的增加, AO-HTC 柱的穿透点和饱和点体积逐渐降低。当 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度从 1 mmol·L<sup>-1</sup> 增加到 4 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 穿透点体积和饱和点体积分别降低了 39% 和 48%。这是因为随 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度的增加, 溶液中 Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq) 和 CaUO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>2-</sup> 等形态的含量逐渐增大。当 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度为 4 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 随 Ca<sup>2+</sup> 浓度增加, AO-HTC 柱的穿透点和饱和点体积逐渐降低。这是因为随着 Ca<sup>2+</sup> 浓度的增加, 溶液中铀的赋存形态以 Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq) 为主, 难以被 AO-HTC 吸附<sup>[31-32]</sup>。因此, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 易与铀酰离子形成 Ca-U(VI)-CO<sub>3</sub> 络合物, 对 AO-HTC 的吸附有抑制作用, 且 pH、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 浓度越大, 该抑制作用越明显<sup>[33]</sup>。

### 2.2.3 Thomas 吸附动力学

1944 年, Thomas 提出用于分析柱状床吸附的动力学模型—Thomas 模型。可通过该模型计算出理论的最大吸附容量, 用于预测吸附材料的平衡吸附容量, Thomas 模型的数学表达式如式(2, 3)所示<sup>[34]</sup>。

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{Th}}{Q}(q_0 m - C_0 V)\right]} \quad (2)$$

线性表达式如下:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \left(\frac{K_{Th}q_0m}{Q}\right) - \left(\frac{K_{Th}C_0}{Q}\right)V \quad (3)$$

其中:  $C_t$  为  $t$  时刻柱出口的铀浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $C_0$  为铀初始浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $Q$  为溶液流速( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $K_{Th}$  为 Thomas 动力学常数( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ ),  $q_0$  为最大吸附容量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $V$  为溶液体积( $\text{mL}$ ),  $m$  为吸附质的质量( $\text{g}$ ).

以  $\ln(C_0/C_t - 1)$ - $V$  作图, 采用 Thomas 线性方程对实验数据进行拟合, 结果如图 5 所示. Thomas 模型能很好地拟合吸附数据, 表明吸附剂的外扩散和内扩散是反应速率的限制步骤<sup>[35]</sup>. 根据拟合直线的截距和斜率计算得到的 Thomas 拟合参数列于表 1 中.

随着 pH、 $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的增加, 土壤柱和 AO-HTC 柱的  $q_0$  逐渐降低; 与土壤柱相比, AO-HTC 柱的  $q_0$  增大了数倍.

#### 2.2.4 Yoon-nelson 吸附动力学

Yoon-nelson 模型的数学表达式是一个半经验公式, 其线性形式如下<sup>[36]</sup>:

$$\ln\frac{C_t}{C_0 - C_t} = K_{YN}\tau - K_{YN}t \quad (4)$$

其中,  $C_t$  为流出液的铀浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $C_0$  为初始溶液中铀浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $K_{YN}$  为速率常数( $\text{min}^{-1}$ );  $\tau$  为吸附质穿透 50% 所需的时间( $\text{min}$ ).

以  $\ln(C_t/(C_0 - C_t))$ - $t$  作图, 线性拟合结果如图 6 所示

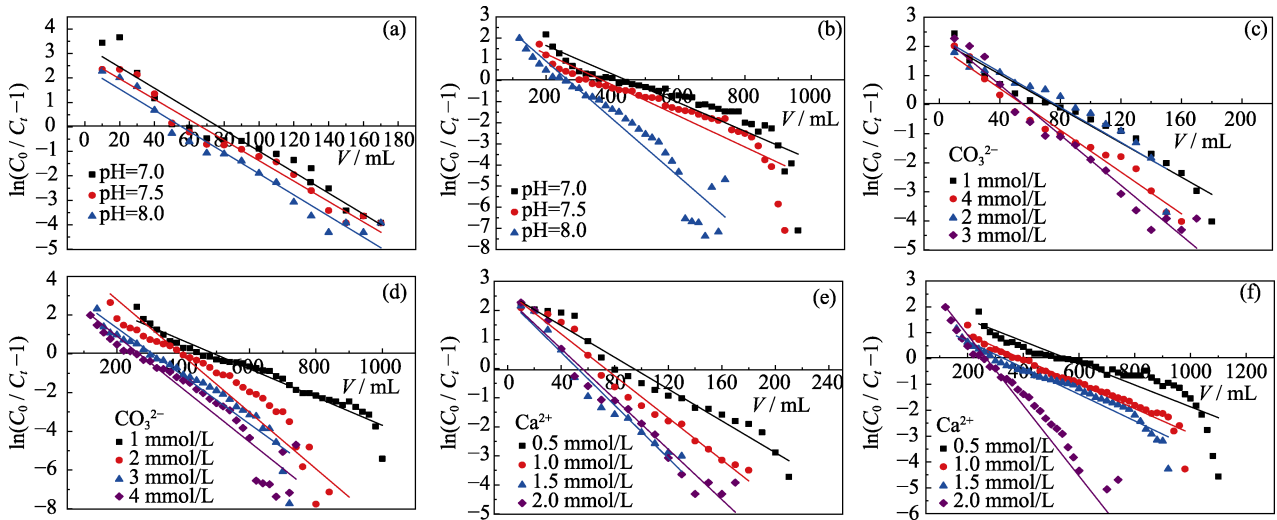


图 5 纯土柱(a, c, e)和 AO-HTC 柱(b, d, f)在不同条件下的 Thomas 拟合直线

Fig. 5 Thomas kinetic plots for the adsorption of U(VI) on red soils (a, c, e) and AO-HTC columns (b, d, f)

(a, b) Effect of pH; (c, d) Effect of carbonate; (e, f) Effect of calcium

(a, b) 4.0 mmol/L  $\text{CO}_3^{2-}$ , 2.0 mmol/L  $\text{Ca}^{2+}$ ; (c, d) pH=8.0, 2.0 mmol/L  $\text{Ca}^{2+}$ ; (e, f) pH=8.0, 4.0 mmol/L  $\text{CO}_3^{2-}$

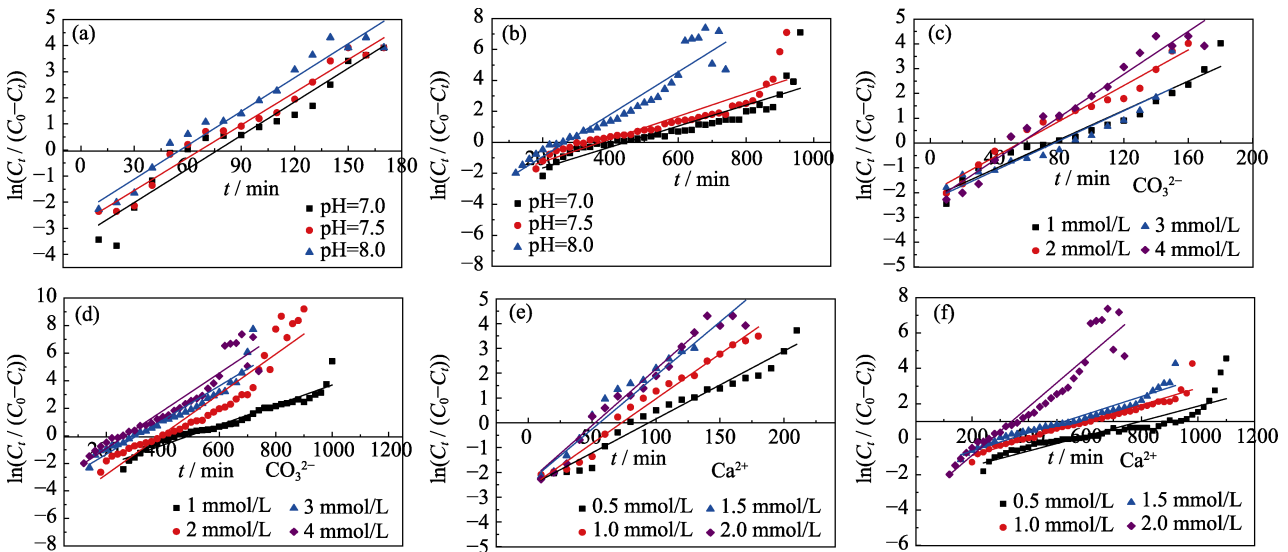


图 6 纯土柱(a, c, e)和 AO-HTC 柱(b, d, f)在不同条件下的 Yoon-Nelson 拟合直线

Fig. 6 Yoon-Nelson kinetic plots for the adsorption of U(VI) on red soils (a, c, e) and AO-HTC columns (b, d, f)

(a, b) Effect of pH; (c, d) Effect of calcium; (e, f) Effect of carbonate

(a, b) 4.0 mmol/L  $\text{CO}_3^{2-}$ , 2.0 mmol/L  $\text{Ca}^{2+}$ ; (c, d) pH=8.0, 2.0 mmol/L  $\text{Ca}^{2+}$ ; (e, f) pH=8.0, 4.0 mmol/L  $\text{CO}_3^{2-}$

表1 Thomas 和 Yoon-Nelson 模型的拟合参数  
Table 1 Parameters of Thomas and Yoon-Nelson models

	pH	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /(mmol·L <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> /(mmol·L <sup>-1</sup> )	Thomas model			Yoon-Nelson model			
				$K_{Th}$ /(×10 <sup>-3</sup> , mL·min <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$q_0$ /(×10 <sup>-2</sup> , mg·g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_{YN}/\text{min}^{-1}$	$\tau/\text{min}$	$R^2$	
Soil column	7.0			2.089	1.5	0.93	0.043	76	0.93	
	7.5	4	2	2.143	1.3	0.97	0.042	67	0.97	
	8.0			2.161	1.1	0.96	0.043	55	0.96	
AO-HTC column	7.0			0.338	8.8	0.91	0.014	444	0.91	
	7.5	4	2	0.367	7.4	0.83	0.007	371	0.83	
	8.0			0.683	5.3	0.91	0.014	266	0.81	
Soil column	8.0		2	1	1.475	1.5	0.95	0.029	75	0.95
				2	1.797	1.1	0.96	0.036	55	0.96
				3	1.509	1.5	0.87	0.031	76	0.87
				4	2.161	1.1	0.96	0.043	55	0.96
AO-HTC column	8.0		2	1	0.364	9.8	0.95	0.007	492	0.95
				2	0.727	7.8	0.90	0.015	392	0.90
				3	0.619	6.1	0.92	0.012	307	0.92
				4	0.683	5.3	0.91	0.014	266	0.91
Soil column	8.0	4	0.5	1.367	1.8	0.96	0.027	94	0.96	
			1.0	1.805	1.4	0.98	0.036	73	0.98	
			1.5	2.275	1.0	0.95	0.046	52	0.95	
			2.0	2.161	1.1	0.96	0.043	55	0.96	
AO-HTC column	8.0	4	0.5	0.211	11.1	0.80	0.004	558	0.80	
			1.0	0.239	7.8	0.94	0.005	393	0.94	
			1.5	0.257	6.6	0.94	0.005	330	0.94	
			2.0	0.683	5.3	0.91	0.014	266	0.91	

示, 其线性相关系数  $R^2 > 0.80$ , 即符合 Yoon-nelson 吸附动力学模型。根据拟合曲线的斜率和截距计算得到的 Yoon-nelson 拟合参数列于表 1 中。理论计算的  $\tau$  值与实验值相符合, 因此可通过该模型预测柱吸附质穿透 50% 所需要的时间, 对确定 PRB 的使用寿命以及填充材料更换周期具有重要意义<sup>[37]</sup>。随着 pH、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 浓度的增加, AO-HTC 柱的  $\tau$  值逐渐降低; 在相同实验条件下, AO-HTC 柱的  $\tau$  值一直大于土壤柱, 表明 AO-HTC 柱具有长期且高效的铀污染土壤修复效果。纯土壤柱和 AO-HTC 柱动态实验数据 Yoon-Nelson 模型线性相关度  $R^2$  均较高, 说明每个吸附质分子被吸附的概率与吸附质吸附的概率和吸附质在吸附剂上穿透的概率成正比<sup>[38]</sup>。

### 3 结论

研究以可溶性淀粉为碳源, 在硝酸铈铵催化作用下, 将丙烯腈开环接枝到淀粉分子上, 通过水热反应和盐酸羟胺还原制备偕胺胍水热碳(AO-HTC),

并研究 AO-HTC 对 U(VI)-CO<sub>3</sub>/Ca-U(VI)-CO<sub>3</sub> 的吸附性能。静态吸附实验结果表明: 随着 pH、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 浓度的增加, AO-HTC 的吸附量逐渐降低。动态吸附实验表明: 随着 pH、碳酸根浓度和钙浓度的增加, AO-HTC 柱的穿透点和饱和点体积均逐渐减小; Yoon-Nelson 和 Thomas 模型能很好地拟合吸附过程, 随着 pH、碳酸根浓度和钙浓度的增加, 最大吸附容量  $q_0$  和吸附质穿透 50% 所需的时间  $\tau$  逐渐减小。溶液中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 浓度对 AO-HTC 吸附铀有抑制作用, 且浓度越大, 抑制作用越明显。与纯土壤柱相比, AO-HTC 柱的  $q_0$  和  $\tau$  值增大了数倍。由此可见, AO-HTC 是一种性能优异的 PRB 介质, 有望用于修复铀污染土壤和地下水。

### 参考文献:

- [1] ZHANG Z B, DONG Z M, WANG X X, *et al.* Ordered mesoporous polymer-carbon composites containing amidoxime groups for uranium removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **341**: 208-217.
- [2] ZENG J Y, ZHANG H, SUI Y, *et al.* New amidoxime-based material TMP-g-AO for uranium adsorption under seawater conditions.

- Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, **56**(17): 5021–5032.
- [3] LIU Y, CAO X, HUA R, *et al.* Selective adsorption of uranyl ion on ion-imprinted chitosan/PVA cross-linked hydrogel. *Hydrometallurgy*, 2010, **104**(2): 150–155.
- [4] ZHANG Z, ZHANG H, QIU Y, *et al.* Study on adsorption of uranium by phosphorylated graphene oxide. *Sci. Sin. Chim.*, 2018, **48**: 1–12.
- [5] MAYES R T, GORKA J, DAI S. Impact of pore size on the sorption of uranyl under seawater conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**(15): 4339–4343.
- [6] LI J, WANG X, ZHAO G, *et al.* Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**(7): 2322–2356.
- [7] EBBS. Role of uranium speciation in the uptake and translocation of uranium by plants. *Journal of Experimental Botany*, 1998, **49**(324): 1183–1190.
- [8] YAO Z. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, **16**(4): 722–731.
- [9] LANDSBERGER S, TAMALIS D. Leaching dynamics of uranium in a contaminated soil site. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2013, **296**(1): 319–341.
- [10] DING D X, LI S M, HU N, *et al.* Bioreduction of U(VI) in groundwater under anoxic conditions from a decommissioned *in situ* leaching uranium mine. *Bioprocess & Biosystems Engineering*, 2015, **38**(4): 661–670.
- [11] OBIRI-NYARKO F, GRAJALES-MESA S J, MALINA G. An overview of permeable reactive barriers for *in situ* sustainable groundwater remediation. *Chemosphere*, 2014, **111**: 243–259.
- [12] RICHARDSON J P, NICKLOW J W. *In situ* permeable reactive barriers for groundwater contamination. *Soil & Sediment Contamination*, 2002, **11**(2): 241–268.
- [13] KORNILOVYCH B, WIREMAN M, UBALDINI S, *et al.* Uranium removal from groundwater by permeable reactive barrier with zero-valent iron and organic carbon mixtures: laboratory and field studies. *Metals*, 2018, **8**(6): 408–419.
- [14] ZHANG W, GUO Y, PAN Z, *et al.* Remediation of uranium-contaminated groundwater using the permeable reactive barrier technique coupled with hydroxyapatite-coated quartz sands. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2018, **27**(5): 2703–2716.
- [15] LI Z J, WANG L, YUAN L Y, *et al.* Efficient removal of uranium from aqueous solution by zero-valent iron nanoparticle and its graphene composite. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **290**: 26–33.
- [16] ZHANG Z, LIU J, CAO X, *et al.* Comparison of U(VI) adsorption onto nanoscale zero-valent iron and red soil in the presence of U(VI)-CO<sub>3</sub>/Ca-U(VI)-CO<sub>3</sub> complexes. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **300**: 633–642.
- [17] WILTAFSKY M K, SCHMIDTLEIN B, ROTH F X. Estimates of the optimum dietary ratio of standardized ileal digestible valine to lysine for eight to twenty-five kilograms of body weight pigs. *Journal of Animal Science*, 2009, **87**(8): 2544–2553.
- [18] LIU X, WU J, ZHANG S, *et al.* Amidoxime-functionalized hollow carbon spheres for efficient removal of uranium from wastewater. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(12): 10800–10807.
- [19] LADSHAW A P, DAS S, LIAO W P, *et al.* Experiments and modeling of uranium uptake by amidoxime-based adsorbent in the presence of other ions in simulated seawater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**(15): 4241–4248.
- [20] PANG H B, KUO L J, WAI C M, *et al.* Elution of uranium and transition metals from amidoxime-based polymer adsorbents for sequestering uranium from seawater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**(15): 4313–4320.
- [21] HAN B, ZHANG E, CHENG G, *et al.* Hydrothermal carbon superstructures enriched with carboxyl groups for highly efficient uranium removal. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **338**: 734–744.
- [22] ZHANG Z B, DONG Z M, DAI Y, *et al.* Amidoxime-functionalized hydrothermal carbon materials for uranium removal from aqueous solution. *RSC Advances*, 2016, **6**(104): 102462–102471.
- [23] YABUSAKI S B, FANG Y, LONG P E, *et al.* Uranium removal from groundwater *via in situ* biostimulation: field-scale modeling of transport and biological processes. *J. Contam. Hydrol.*, 2007, **93**(1–4): 216–235.
- [24] OMIDI M H, AZAD F N, GHAEDI M, *et al.* Synthesis and characterization of Au-NPs supported on carbon nanotubes: application for the ultrasound assisted removal of radioactive UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ions following complexation with Arsenazo III: spectrophotometric detection, optimization, isotherm and kinetic study. *J. Colloid. Interface Sci.*, 2017, **504**: 68–77.
- [25] ZHANG Z B, LIU Y H, CAO X H, *et al.* Sorption study of uranium on carbon spheres hydrothermal synthesized with glucose from aqueous solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, **295**(3): 1775–1782.
- [26] HUANG F, XU Y, LIAO S, *et al.* Preparation of amidoxime polyacrylonitrile chelating nanofibers and their application for adsorption of metal ions. *Materials*, 2013, **6**(3): 969–980.
- [27] ZHAO Y, LI J, ZHAO L, *et al.* Synthesis of amidoxime-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic microspheres for highly efficient sorption of U(VI). *Chemical Engineering Journal*, 2014, **235**: 275–283.
- [28] ZHANG Z B, LIU J, CAO X H, *et al.* Comparison of U(VI) adsorption onto nanoscale zero-valent iron and red soil in the presence of U(VI)-CO<sub>3</sub>/Ca-U(VI)-CO<sub>3</sub> complexes. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **300**: 633–642.
- [29] LIU J, ZHAO C, YUAN G, *et al.* Adsorption of U(VI) on a chitosan/polyaniline composite in the presence of Ca/Mg-U(VI)-CO<sub>3</sub> complexes. *Hydrometallurgy*, 2018, **175**: 300–311.
- [30] LI X, ZHANG M, LIU Y, *et al.* Removal of U(VI) in aqueous solution by nanoscale zero-valent iron(nZVI). *Water Quality Exposure & Health*, 2013, **5**(1): 31–40.
- [31] CERRATO J M, BARROWS C J, BLUE L Y, *et al.* Effect of Ca<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> on UO<sub>2</sub> dissolution rates. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**(5): 2731–2737.
- [32] KENNEDY D W, FREDRICKSON J K, BROOKS S C, *et al.* Inhibition of bacterial U(VI) reduction by calcium. *Abstracts of the General Meeting of the American Society for Microbiology*, 2003, **37**(9): 1850–1858.
- [33] EL HAYEK E, TORRES C, RODRIGUEZ-FREIRE L, *et al.* Effect of calcium on the bioavailability of dissolved uranium(VI) in plant roots under circumneutral pH. *Environ. Sci. Technol.*, 2018, **52**(22): 13089–13098.
- [34] CHEN L F, YIN X B, YU Q, *et al.* Rapid and selective capture of perchlorate anion from simulated groundwater by a mesoporous silica-supported anion exchanger. *Microporous Mesoporous Mat.*, 2019, **274**: 155–162.
- [35] WANG X X, CHEN L, WANG L, *et al.* Synthesis of novel nanomaterials and their application in efficient removal of radionuclides. *Sci. China-Chem.*, 2019, **62**(8): 933–967.
- [36] MAHMOUD M A. Adsorption of U(VI) ions from aqueous solution using silicon dioxide nanopowder. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2018, **22**(2): 229–238.
- [37] YAKOUT S M, METWALLY S S, EL-ZAKLA T. Uranium sorption onto activated carbon prepared from rice straw: competition with humic acids. *Applied Surface Science*, 2013, **280**(8): 745–750.
- [38] ZHANG Z B, DONG Z M, WANG X X, *et al.* Synthesis of ultralight phosphorylated carbon aerogel for efficient removal of U(VI): batch and fixed-bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **370**: 1376–1387.