

## 氟磷灰石对酸性水溶液中铀(VI)的去除研究

马磊<sup>1,2</sup>, 黄毅<sup>1</sup>, 邓浩<sup>2</sup>, 银航<sup>1,2</sup>, 田强<sup>1</sup>, 晏敏皓<sup>1</sup>

(西南科技大学 1. 环境友好能源材料国家重点实验室; 2. 材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

**摘要:** 随着全球核能的开发利用, 铀已成为土壤、地表水和地下水的常见污染物, 从含铀废水中去除铀(VI)已成为迫切需要。本工作以氟化钙、焦磷酸钙、氢氧化钙为反应原料合成氟磷灰石, 系统研究了其对铀(VI)的去除性能并采用不同测试手段对吸附铀(VI)前后的氟磷灰石进行表征, 揭示了其相关去除机理。结果表明: 在温度为 308 K, pH=3, 固液比为 0.12 g/L, 平衡时间为 120 min, 初始铀浓度为 100 mg/L 的条件下, 氟磷灰石对铀(VI)的吸附容量可达 655.17 mg/g, 其吸附过程符合准二级动力学和 Langmuir 等温吸附模型, 且为自发和吸热过程。氟磷灰石对铀(VI)的去除机理为表面矿化, 吸附铀(VI)的氟磷灰石表面产生了新相准钙铀云母[Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O], 准钙铀云母在 pH≥3 水溶液中能保持较高稳定性。因此, 氟磷灰石可以作为一种有前景的矿化剂, 用于含铀废水的净化和固体化处理。

**关键词:** 氟磷灰石; 铀(VI); 去除; 酸性水溶液; 表面矿化机制

中图分类号: X591 文献标志码: A

## Removal of Uranium (VI) from Acidic Aqueous Solution by Fluorapatite

MA Lei<sup>1,2</sup>, HUANG Yi<sup>1</sup>, DENG Hao<sup>2</sup>, YIN Hang<sup>1,2</sup>, TIAN Qiang<sup>1</sup>, YAN Minghao<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** Removal of uranium (VI) from uranium (VI) containing waste water is urgently needed with the global nuclear energy exploitation. The present work completed synthesis of fluorapatite and removal of uranium (VI). Fluorapatite was synthesized using calcium fluoride, calcium pyrophosphate and calcium hydroxide as the raw materials. The fluorapatite before and after adsorption of uranium (VI) was characterized. The experimental results show that, at condition of 308 K, pH=3, solid-liquid ratio of 0.12 g/L, equilibrium time of 120 min and initial uranyl ion concentration of 100 mg/L, the adsorption capacity of uranium (VI) by fluorapatite reaches 655.17 mg/g. Adsorption process of uranium (VI) by fluorapatite is in accordance with the pseudo-second-order kinetics and Langmuir isotherm adsorption model. Adsorption of uranium (VI) by fluorapatite is a spontaneous and endothermic reaction. The removal of uranium (VI) by fluorapatite is ascribed to surface mineralization. After uranium (VI) is absorbed, a new phase of meta-autunite [Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] is generated on the surface of fluorapatite. The meta-autunite can maintain high stability in the pH≥3 aqueous solution. Above results indicate that fluorapatite can be used as a promising mineralizer for purification and solidification of uranium (VI) containing waste water.

收稿日期: 2021-04-15; 收到修改稿日期: 2021-05-27; 网络出版日期: 2021-06-30

基金项目: 国家自然科学基金(11405139) National Natural Science Foundation (11405139)

作者简介: 马磊(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: 2219835537@qq.com

MA Lei(1996-), male, Master candidate. E-mail: 2219835537@qq.com

通信作者: 黄毅, 讲师. E-mail: huangyi516@163.com

HUANG Yi, lecturer. E-mail: huangyi516@163.com

**Key words:** fluorapatite; uranium (VI); removal; acidic aqueous solution; surface mineralization mechanism

铀作为核工业的重要元素,贯穿整个核燃料循环过程。随着铀矿的开采,核燃料制造,乏燃料后处理以及其他相关活动,越来越多高迁移率铀释放到环境中,使铀成为土壤、地表水和地下水的常见污染物<sup>[1-3]</sup>。铀元素具有较强放射毒性和极长半衰期( $^{235}\text{U}_{t_{1/2}}: 7.04 \times 10^8 \text{ a}$ ,  $^{238}\text{U}_{t_{1/2}}: 4.47 \times 10^9 \text{ a}$ )<sup>[4]</sup>。人体从食物或饮用水中摄入铀会导致内部辐射,长期暴露于铀中可能导致肾脏和肝脏损伤,甚至产生癌变。如果铀元素在食物链乃至整个生态系统中长期循环,那么铀的放射毒性必将对整个人类社会造成严重危害<sup>[5]</sup>。铀主要有两种价态:六价铀[U(VI)]和四价铀[U(IV)],其中危害较大是六价铀,六价铀具有更高的溶解性、流动性和毒性<sup>[6-7]</sup>。因此,去除 U(VI)污染成为当前亟待解决的问题。

吸附法因具有环境友好、操作简单、材料来源广泛、适用性强等优点,已成为国内外处理含铀(VI)废水的主要技术。目前铀的吸附材料主要有合成吸附材料(如活性炭<sup>[8]</sup>、纳米零价铁<sup>[9]</sup>、壳聚糖<sup>[10]</sup>、树脂<sup>[11]</sup>、水凝胶<sup>[12]</sup>、羟基磷灰石<sup>[13-14]</sup>)和天然矿物吸附材料(如沸石<sup>[15-16]</sup>、膨润土<sup>[17-18]</sup>、海砂<sup>[19]</sup>、菱铁矿<sup>[20]</sup>)。一般而言,人工合成与天然矿物吸附材料主要在  $\text{pH} \geq 5$  的溶液中对铀(VI)具有最大吸附容量和最大去除率,但上述吸附材料在酸性较强的溶液( $\text{pH} < 5$ )中稳定性较差,难以保持原有结构使其吸附性能变差,需对材料表面进行改性才能增强上述吸附材料在酸性较强的溶液( $\text{pH} < 5$ )中对铀(VI)的去除效率。

国内外关于羟基磷灰石去除铀(VI)的报道较多,其中 Wu<sup>[13]</sup>和 Shi<sup>[14]</sup>等分别采用空心微球状和束状羟基磷灰石去除铀(VI)。羟基磷灰石和氟磷灰石同属磷灰石类的磷酸盐矿物,与羟基磷灰石相比,氟磷灰石在酸性溶液中具有更高的稳定性<sup>[21]</sup>,且目前针对氟磷灰石去除铀(VI)的系统研究,国内外鲜有报道。

氟磷灰石(Fluorapatite)的化学式为  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ,氟磷灰石属于六方晶系,空间群为  $\text{P6}_3/\text{m}$ ,是自然界中含量最丰富、稳定性最高的一种磷灰石矿物<sup>[22-23]</sup>。氟磷灰石具有极强的地质稳定性,能够在世界上唯一天然核反应堆奥克洛(非洲加蓬)中稳定存在 20 亿年<sup>[24]</sup>。它还具有较强的抗辐照稳定性<sup>[25]</sup>。此外,氟磷灰石的溶度积常数  $K_{\text{sp}}$  低至  $3.19 \times 10^{-61}$ <sup>[26-27]</sup>,表明它是一种溶解度较低、化学稳定性优良的矿物材料。然而氟磷灰石在酸性较强的溶液中仍具有一定溶解

性,释放出的钙离子( $\text{Ca}^{2+}$ )和磷酸根离子( $\text{PO}_4^{3-}$ )可与废水中铀酰离子( $\text{UO}_2^{2+}$ )结合生成钙铀云母<sup>[28]</sup>或准钙铀云母。因此,氟磷灰石在酸性较强的溶液中有可能成为一种有前景的去除铀(VI)的矿化剂。

本工作采用常压煅烧法和机械球磨制备氟磷灰石粉体。借助电感耦合等离子体发射光谱仪和紫外可见分光光度计等测试手段,在多因素( $\text{pH}$ 、固液比、吸附时间、初始铀(VI)浓度、吸附温度)条件下,研究氟磷灰石对铀(VI)的吸附性能及作用规律;借助热力学模型、动力学模型(Pseudo-first-order、Pseudo-second-order)及等温吸附模型(Langmuir、Freundlich)对吸附数据进行拟合,并结合不同表征手段对吸附铀(VI)前后氟磷灰石进行表征并揭示其去除机理。

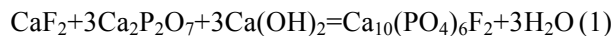
## 1 实验方法

### 1.1 实验试剂

$\text{CaF}_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  购自国药集团化学试剂有限公司;  $\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  购自成都市科隆化学品有限公司;偶氮胂III购自东京化成工业株式会社;  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  购自湖北楚盛威化工有限公司。

### 1.2 氟磷灰石粉体的制备方法

实验以  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  为反应原料,根据化学反应方程式(1),采用常压煅烧法合成氟磷灰石。由于  $\text{CaF}_2$  在煅烧过程中会产生一定量挥发,因此本研究在原化学计量摩尔比 [ $\text{CaF}_2 : \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Ca}(\text{OH})_2 = 1 : 3 : 3$ ]基础上额外添加质量分数 5%  $\text{CaF}_2$ ,并引入“二次煅烧”工艺,在  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  下保温 4 h 合成氟磷灰石,再对合成的氟磷灰石机械球磨 4 h,最终获得氟磷灰石粉体,具体制备过程详见补充材料。



### 1.3 氟磷灰石对铀(VI)的吸附实验

采用 UV-1800 型紫外-可见分光光度计测定铀(VI)标准曲线,具体实验过程详见补充材料。

采用氟磷灰石粉体作为铀(VI)吸附实验的吸附剂,研究多因素( $\text{pH}$ 、固液比、吸附时间、初始  $\text{UO}_2^{2+}$  浓度、吸附温度)条件下,氟磷灰石对  $\text{UO}_2^{2+}$  的吸附性能及其作用规律,具体吸附实验过程详见补充材料。

根据吸附前后溶液中铀(VI)浓度的变化来计算

氟磷灰石对铀(VI)的吸附容量和去除率, 吸附容量和去除率计算公式详见补充材料。

将氟磷灰石和吸附铀(VI)后的氟磷灰石分别放入不同 pH 水溶液中, 研究吸附铀(VI)前后的氟磷灰石在不同 pH 水溶液中的稳定性, 具体实验过程详见补充材料。

## 1.4 测试仪器

X 射线衍射仪(XRD):  $\chi'$ Pert PRO, 荷兰帕纳科公司,  $\lambda=0.15418$  nm, 扫描范围为  $2\theta=3^\circ\sim 80^\circ$ ; 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR): SPECTRUM ONE, 美国 PE 公司, 测量范围为  $4000\sim 400$   $\text{cm}^{-1}$ ; 配备 Oxford IE450X-Max80 能谱仪(EDX)的场发射扫描电子显微镜(SEM): Ultra55, 德国蔡司仪器公司; X 射线光电子能谱仪(XPS): XSAM800, 英国 KRATOS 公司; 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES): Icap6500, 英国 Thermo Fisher Scientific 公司; 紫外可见分光光度计(UV-Vis): UV-1800, 日本 SHIMADZU 公司。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氟磷灰石的表征

图 1(a)为合成氟磷灰石粉体的 XRD 图谱, 主要含氟磷灰石相( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , ICDD PDF 15-0876)。图 1(b)为氟磷灰石粉体的 FT-IR 谱图, 图中除了吸附水<sup>[29]</sup>( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $3438$  和  $1631$   $\text{cm}^{-1}$ )之外, 还可以观察

到四种  $\text{PO}_4^{3-}$  基团特征振动峰( $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、 $\nu_3$ 、 $\nu_4$ )<sup>[29-30]</sup>: 对称伸缩振动峰  $\nu_1$ ( $966$   $\text{cm}^{-1}$ ), 对称弯曲振动峰  $\nu_2$ ( $474$   $\text{cm}^{-1}$ ), 不对称伸缩振动峰  $\nu_3$ ( $1049$  和  $1099$   $\text{cm}^{-1}$ ) 以及不对称弯曲振动峰  $\nu_4$ ( $574$  和  $603$   $\text{cm}^{-1}$ ), 结果表明氟磷灰石粉体仅含有吸附水( $\text{H}_2\text{O}$ )和  $\text{PO}_4^{3-}$  基团。

图 1(c)为氟磷灰石粉体的粒径分布图, 可知氟磷灰石粉体的颗粒尺寸分布主要集中在  $0.1$  和  $2$   $\mu\text{m}$  附近, 其平均粒径为  $1.38$   $\mu\text{m}$ 。图 1(d)为氟磷灰石粉体的 SEM 照片, 如图所示, 氟磷灰石粉体呈颗粒尺寸不均匀的不规则块体。

### 2.2 氟磷灰石对铀(VI)的去除性能

#### 2.2.1 铀(VI)吸附影响因素实验结果分析

图 2(a)是软件 Visual MINTEQ 3.1 计算所得铀(VI) ( $C_0=100$  mg/L,  $T=308$  K)在不同 pH 水溶液中的种态分布图。由图 2(a)可知, 当  $\text{pH}>3$  时, 铀(VI)主要以  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^{5+}$  等形式存在; 而在  $\text{pH}>6$  时, 水溶液中基本不存在  $\text{UO}_2^{2+}$ 。因此, 实验选取氟磷灰石吸附铀(VI)的水溶液 pH 范围为  $2\sim 6$ 。

图 2(b)是氟磷灰石在  $\text{pH}=2\sim 6$  水溶液中对铀(VI)的吸附容量和去除率(吸附实验参数: 固液比  $0.2$  g/L, 吸附时间  $120$  min, 初始铀(VI)浓度  $100$  mg/L, 吸附温度  $308$  K)。由图 2(b)所示, 当水溶液  $\text{pH}=3$  时, 氟磷灰石对铀(VI)具有最大的吸附容

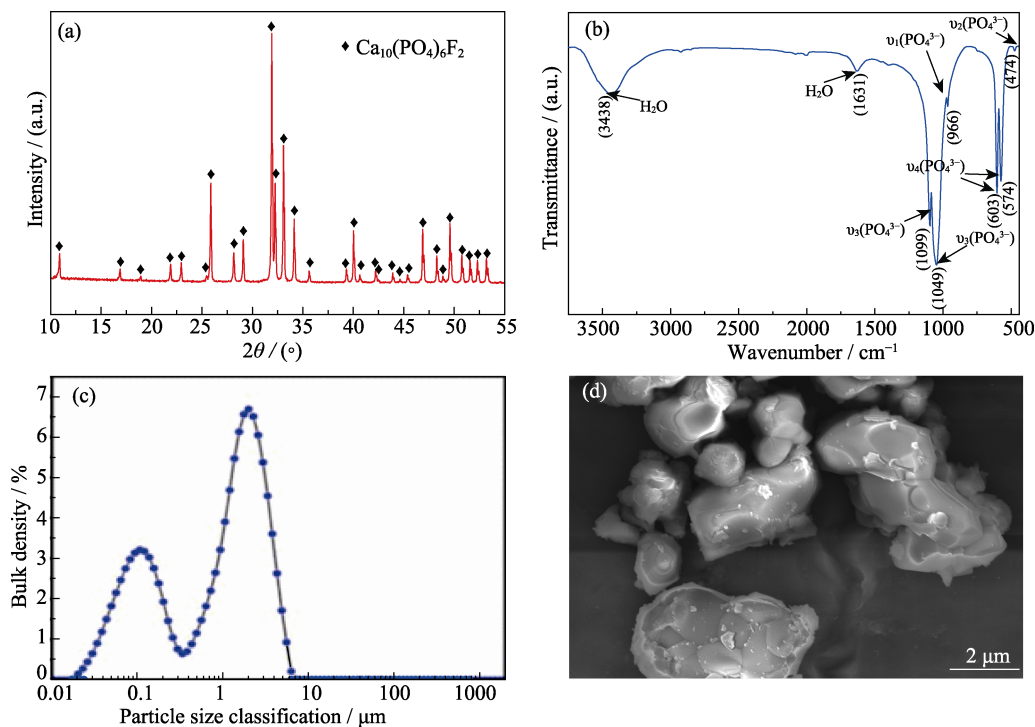


图 1 合成氟磷灰石粉体 XRD 图谱(a), FT-IR 谱图 (b), 粒径分布图(c)和 SEM 照片(d)

Fig. 1 XRD pattern(a), FT-IR spectrum(b), particle size distribution (c) and SEM image (d) of synthetic fluorapatite powder

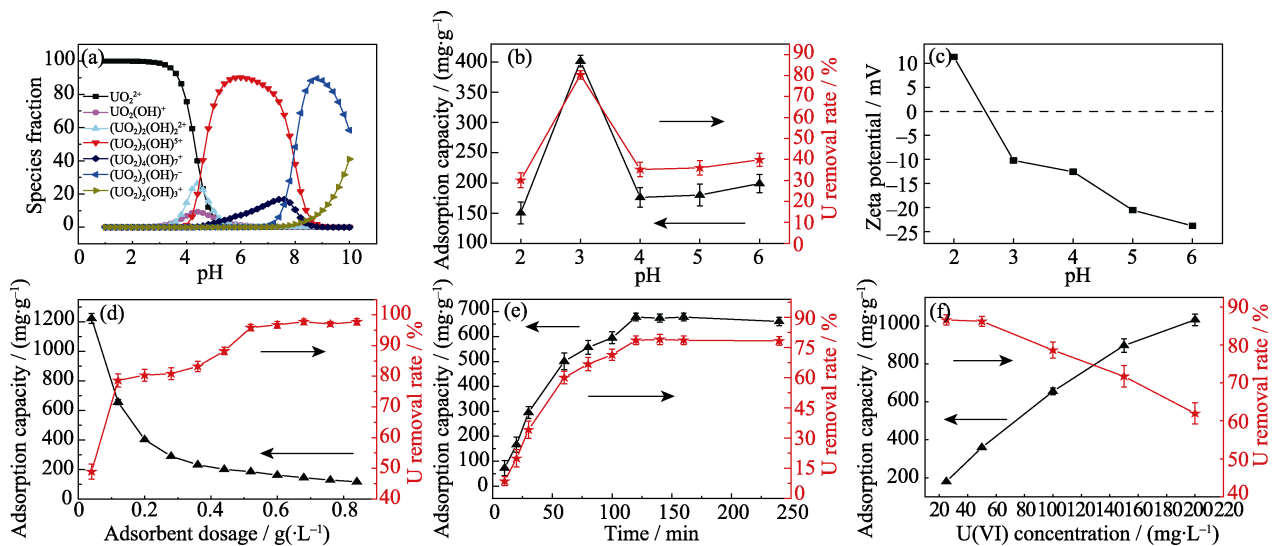


图 2 (a)铀(VI)在不同 pH 水溶液中的种态分布图( $C_0=100 \text{ mg/L}$ ,  $T=308 \text{ K}$ ); (b)不同 pH 水溶液中氟磷灰石对铀(VI)的吸附容量和去除率; (c)不同 pH 水溶液中氟磷灰石的 Zeta 电位; (d)固液比对氟磷灰石吸附铀(VI)的影响( $\text{pH}=3$ ); (e)氟磷灰石吸附铀(VI)随吸附时间的变化( $\text{pH}=3$ , 固液比  $0.12 \text{ g/L}$ ); (f)初始铀(VI)浓度对氟磷灰石吸附铀(VI)的影响 ( $\text{pH}=3$ , 固液比  $0.12 \text{ g/L}$ , 吸附时间  $120 \text{ min}$ )

Fig. 2 (a) Distribution of uranium (VI) species in the solution with different pH ( $C_0=100 \text{ mg/L}$ ,  $T=308 \text{ K}$ ); (b) Adsorption capacity and removal rate of uranium (VI) by fluorapatite in the solution with different pH; (c) Zeta potential of fluorapatite in the solution with different pH; (d) Effect of solid-liquid ratio on adsorption of uranium (VI) by fluorapatite ( $\text{pH}=3$ ); (e) Change of the adsorption of uranium (VI) by fluorapatite with adsorption time ( $\text{pH}=3$ , solid-liquid ratio at  $0.12 \text{ g/L}$ ); (f) Effect of initial uranium (VI) concentration on adsorption of uranium (VI) by fluorapatite ( $\text{pH}=3$ , solid-liquid ratio at  $0.12 \text{ g/L}$ , adsorption time= $120 \text{ min}$ )

量和去除率( $401.65 \text{ mg/g}$ ,  $80.33\%$ ); 当  $\text{pH}<3$  时, 水溶液中存在的大量  $\text{H}^+$  会与  $\text{UO}_2^{2+}$  竞争氟磷灰石表面的活性吸附位点, 使其在较小 pH( $\text{pH}=2$ )下吸附容量较低; 当  $\text{pH}>3$  时, 水溶液中的铀(VI)开始逐渐水解成离子半径更大的各种水合离子, 使得这些水合离子难以与  $\text{Ca}^{2+}$  结合, 导致其吸附容量下降<sup>[31]</sup>。

图 2(c)是氟磷灰石在  $\text{pH}=2\sim6$  水溶液中的 Zeta 电位。由图 2(c)可知, 当水溶液  $\text{pH}=2$  时, 氟磷灰石的表面带正电荷; 当  $\text{pH}\geq 3$  时, 氟磷灰石的表面带负电荷, 这有利于其吸附带正电荷的  $\text{UO}_2^{2+}$ <sup>[31]</sup>。图 2(a~c)的结果表明, 当水溶液  $\text{pH}=3$  时, 氟磷灰石对铀(VI)保持最大吸附容量和去除率。因此, 后续考查固液比、吸附时间、初始铀(VI)浓度、吸附温度等因素的吸附实验均在  $\text{pH}=3$  的水溶液中进行。

图 2(d)是固液比为  $0.04\sim0.84 \text{ g/L}$  氟磷灰石对铀(VI)的吸附容量和去除率。从图 2(d)可知, 当固液比从  $0.04 \text{ g/L}$  增大到  $0.84 \text{ g/L}$  时, 氟磷灰石对铀(VI)的去除率随之增至最大值  $97.7\%$ , 而其吸附容量降至最小值  $116.38 \text{ mg/g}$ 。综合考虑氟磷灰石吸附铀(VI)的经济性, 选取兼顾较大吸附容量( $655.17 \text{ mg/g}$ )和较高去除率( $78.62\%$ )的固液比  $0.12 \text{ g/L}$  作为后续考查吸附时间、初始铀(VI)浓度、吸附温度等因素的吸附实验固液比。

图 2(e)为氟磷灰石对铀(VI)的吸附容量随吸附

时间的变化( $10\sim240 \text{ min}$ ), 从图可知, 氟磷灰石对铀(VI)的吸附在  $120 \text{ min}$  达到平衡。因此, 后续考查初始铀(VI)浓度、吸附温度等因素的吸附实验平衡时间选择为  $120 \text{ min}$ 。

图 2(f)为氟磷灰石对不同初始铀(VI)浓度的吸附容量和去除率, 由图可知, 初始铀(VI)浓度增至  $200 \text{ mg/L}$  时, 氟磷灰石对铀(VI)的吸附容量达到最大值  $1032.58 \text{ mg/g}$ , 其去除率降至最小值  $61.96\%$ 。而初始  $\text{UO}_2^{2+}$  浓度为  $100 \text{ mg/L}$  时, 氟磷灰石对铀(VI)的吸附同时保持较大吸附容量  $655.17 \text{ mg/g}$  和较高去除率  $78.62\%$ 。因此, 后续考查吸附温度因素的吸附实验初始  $\text{UO}_2^{2+}$  浓度选取为  $100 \text{ mg/L}$ 。

### 2.2.2 氟磷灰石吸附铀(VI)前后的稳定性

图 3(a)是氟磷灰石在  $\text{pH}=2\sim6$  水溶液中的溶解性, 由图可知, 当  $\text{pH}=2$  时, 氟磷灰石溶解出较高浓度的钙离子( $C_{\text{Ca}}=211.28 \text{ mg/L}$ ); 当  $\text{pH}=3$  时, 溶解出的钙离子浓度降低至  $27.45 \text{ mg/L}$ ; 当  $\text{pH}>3$  时, 溶解出的钙离子浓度趋近于零。图 3(b)为吸附铀(VI)后的氟磷灰石在  $\text{pH}=2\sim6$  水溶液中的溶解性, 由图可知, 当  $\text{pH}=2$  时, 吸附铀(VI)后的氟磷灰石有较大的溶解度( $C_{\text{Ca}}=238.87 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{U}}=68.64 \text{ mg/L}$ ), 其中 U 元素的释放量较大; 然而, 当  $\text{pH}=3$  时, 吸附铀(VI)后的氟磷灰石的溶解度较小( $C_{\text{Ca}}=32.23 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{U}}=0.52 \text{ mg/L}$ ), 其中 U 元素的释放量较小, 该结果

表明吸附铀(VI)后的氟磷灰石在 pH=3 水溶液中具有较好稳定性。当 pH>3 时, 钙和铀元素的释放量逐渐趋近于零, 该结果表明吸附铀(VI)后的氟磷灰石在 pH>3 水溶液中也具有较好稳定性。

### 2.2.3 吸附模型

图 4(a)是 303~323 K 吸附温度范围, 氟磷灰石对铀(VI)的吸附容量和去除率。由图 4(a)可知, 随着吸附温度升高, 氟磷灰石对铀(VI)的吸附容量增大

和去除率提高。图 4(b)为吸附过程热力学模型的线性拟合, 热力学模型公式详见补充材料。

表 1 是吸附过程热力学模型的拟合参数。由表 1 可知,  $\Delta H>0$ 、 $\Delta S>0$ 、 $\Delta G<0$ , 说明氟磷灰石对铀(VI)的吸附在 303~323 K 范围是一个自发进行的吸热反应; 吸附温度越高,  $\Delta G$  绝对值越大, 表明氟磷灰石对铀(VI)的吸附倾向随着温度升高而增大。

吸附动力学常用于评估吸附过程的性质。借助

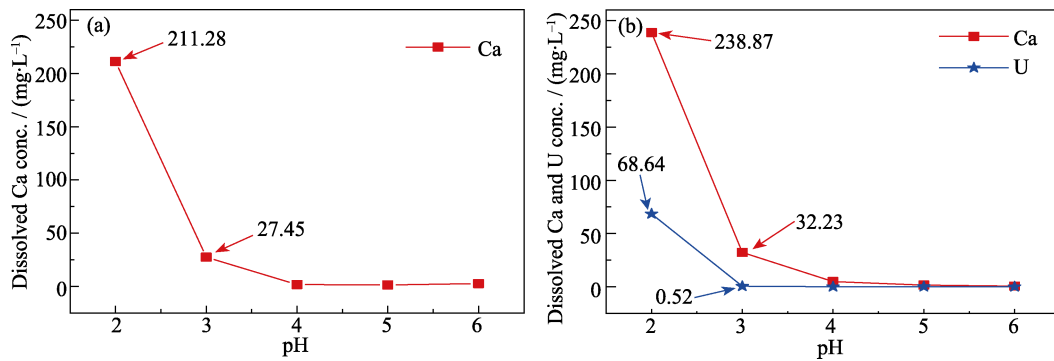


图 3 氟磷灰石(a)和吸附铀(VI)后的氟磷灰石(b)在不同 pH 水溶液中的溶解性

Fig. 3 Solubility of fluorapatite (a) and fluorapatite adsorbed with uranium (VI) (b) in the solutions with different pH

表 1 吸附过程热力学模型的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of thermodynamic model for adsorption

Materials	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$				
			303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
Fluorapatite	8.41	88.65	-8.47	-8.91	-9.31	-9.8	-10.24

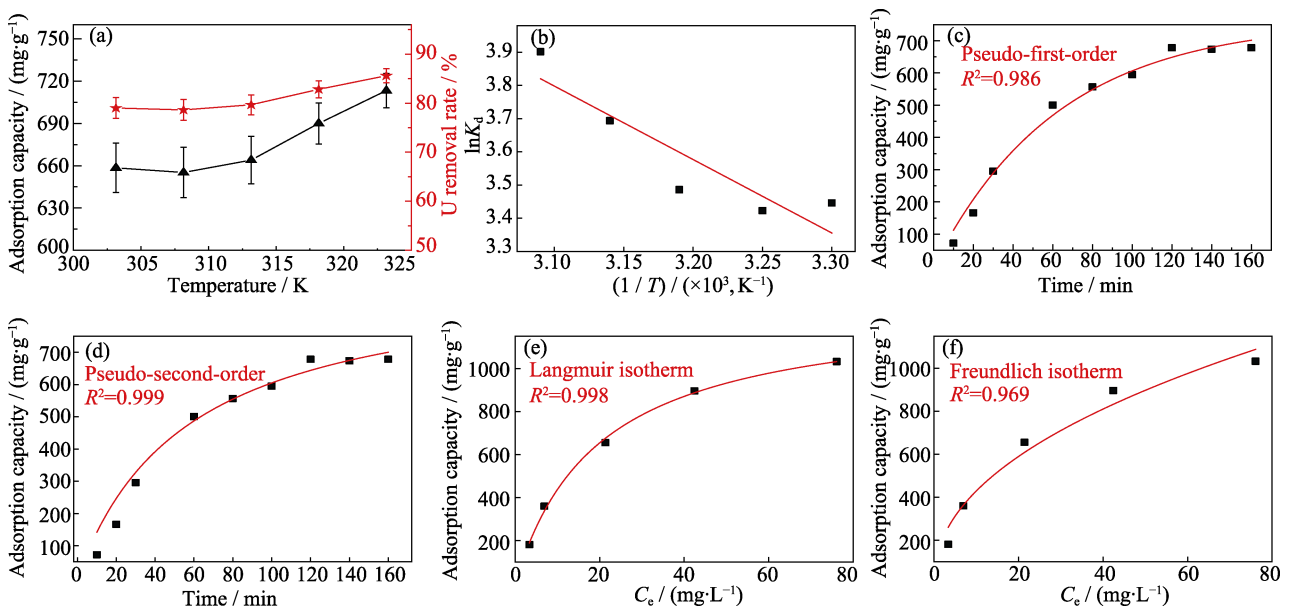


图 4 (a)303~323 K 吸附温度范围, 氟磷灰石对铀(VI)的吸附容量和去除率; (b)吸附过程的热力学模型的线性拟合; (c)准一级动力学模型的非线性拟合; (d)准二级动力学模型的非线性拟合; (e)Langmuir 等温吸附模型的非线性拟合; (f) Freundlich 等温吸附模型的非线性拟合

Fig. 4 (a) Adsorption capacity and removal rate of uranium (VI) by fluorapatite in the temperature range of 303~323 K; (b) Linear fitting of thermodynamic model for adsorption process; (c) Nonlinear fitting of pseudo-first-order kinetic model; (d) Nonlinear fitting of pseudo-second-order kinetic model; (e) Nonlinear fitting of Langmuir isotherm adsorption model; (f) Nonlinear fitting of Freundlich isotherm adsorption model

表 2 准一级和准二级动力学模型的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models

Materials	Pseudo-first-order		Pseudo-second-order	
	$K_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$K_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$R^2$
Fluorapatite	0.016	0.986	$1.85\times 10^{-5}$	0.999

准一级、准二级吸附动力学模型<sup>[32]</sup>对吸附数据进行拟合,判断氟磷灰石对铀(VI)的吸附是物理吸附还是化学吸附,准一级和准二级动力学模型计算公式详见补充材料。图 4(c, d)分别是准一级和准二级动力学模型的非线性拟合,其拟合参数如表 2 所示。由表 2 中判定系数  $R^2(0.999 > 0.986)$  可知,氟磷灰石对铀(VI)的吸附更符合准二级动力学模型,表明氟磷灰石对铀(VI)的吸附主要以化学吸附为主。

Langmuir<sup>[33]</sup>和 Freundlich<sup>[34]</sup>等温吸附模型可分析铀(VI)在氟磷灰石上的吸附过程,判断氟磷灰石对铀(VI)的吸附是单层吸附还是多层吸附,Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型计算公式详见补充材料。

图 4(e, f)分别是 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的非线性拟合,其拟合参数如表 3 所示。由表 3 中判定系数  $R^2(0.998 > 0.969)$  可知,氟磷灰石对铀(VI)的吸附更符合 Langmuir 等温吸附模型,表明氟磷灰石对铀(VI)的吸附主要以单层吸附为主。

## 2.3 氟磷灰石对铀(VI)的去除机理

### 2.3.1 SEM 及表面元素分布

图 5(a, b)分别是吸附铀(VI)前后的氟磷灰石 SEM 照片。由图 5(a, b)对比可知,吸附铀(VI)前后的氟磷灰石表面形貌发生较为明显的变化。图 5(c~g)是吸附铀(VI)的氟磷灰石表面的元素分布图,由图可知, Ca、P、F、O、U 等化学元素均匀地分布在吸附铀(VI)的氟磷灰石表面。

### 2.3.2 XPS 分析

X 射线光电子能谱(XPS)可研究铀(VI)吸附前后氟磷灰石表面元素组成及其化学状态的变化。图 6(a)是氟磷灰石吸附铀(VI)前后的 XPS 谱图,由图可知,吸附铀(VI)前后的氟磷灰石均存在 Ca、O、P、F 化学元素;与吸附铀(VI)前的氟磷灰石相比,吸附铀(VI)的氟磷灰石 XPS 谱图(图 6(a))还出现了三种

表 3 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的拟合参数

Table 3 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich isothermal adsorption models

Materials	Langmuir		Freundlich	
	$q_{\text{max}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	$n$	$R^2$
Fluorapatite	1300.35	0.998	2.18	0.969

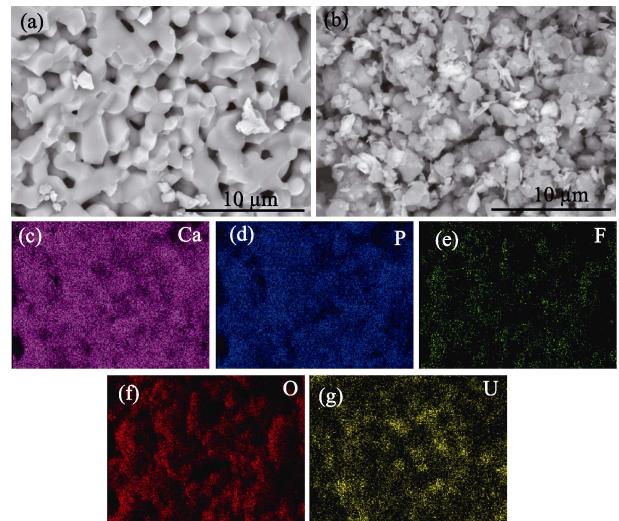


图 5 吸附铀(VI)前(a)后(b)的氟磷灰石 SEM 照片和吸附铀(VI)的氟磷灰石表面元素分布图(c~g)

Fig. 5 SEM images of fluorapatite before (a) and after (b) adsorption of uranium (VI), and element mappings (c~g) of the surface of fluorapatite after adsorption of uranium (VI)

U 的特征峰(U4f、U4d 和 U5d),表明 U 元素存在于氟磷灰石表面。

图 6(b)是氟磷灰石吸附铀(VI)后 U4f 的 XPS 谱图,由图可知, 382.18 和 392.95 eV 分别对应(VI)铀特征的 U4f<sub>7/2</sub>和 U4f<sub>5/2</sub>反对称伸缩振动双峰<sup>[35-36]</sup>,说明氟磷灰石对铀(VI)吸附过程中铀(VI)的价态影响很小。图 6(c~f)分别是氟磷灰石吸附铀(VI)前后 Ca2p、O1s、P2p、F1s 的 XPS 谱图。由图可知,氟磷灰石吸附铀(VI)后 Ca、O、P、F 化学元素的特征峰强度均有所减弱,这可能是由于氟磷灰石在较强酸性条件下释放了表面部分 Ca、O、P、F 化学元素<sup>[14]</sup>。释放的 Ca、O、P 元素为形成准钙铀云母提供了可能,在吸附铀(VI)的氟磷灰石 [Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>: Ca(39.74%), O(38.07%), P(18.42%), F(3.77%)]表面可能覆盖了一层准钙铀云母 [Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O: Ca(4.56%), O(32.8%), P(7.05%), U(54.21%)] (质量分数);由于准钙铀云母的 Ca、O、P、F 化学元素相对含量均分别低于氟磷灰石,从而导致氟磷灰石吸附铀(VI)后 Ca、O、P、F 化学元素的特征峰强度均有所减弱。

由图 6(c)可知,在氟磷灰石吸附铀(VI)前的 Ca2p 谱图中, 347.22 和 350.83 eV 分别对应 Ca2p<sub>3/2</sub>和 Ca2p<sub>1/2</sub>的自旋轨道。在氟磷灰石吸附铀(VI)后的 Ca2p 谱图中,其结合能分别增至 347.62 和 351.22 eV,这可能是由于形成了 Ca-UO<sub>2</sub> 共价键,使得 Ca 周围电子云密度降低,从而导致 Ca2p 结合能增大<sup>[13]</sup>。

### 2.3.3 XRD 和 FT-IR 分析

图 7(a)是氟磷灰石吸附铀(VI)前后的 XRD 图谱,

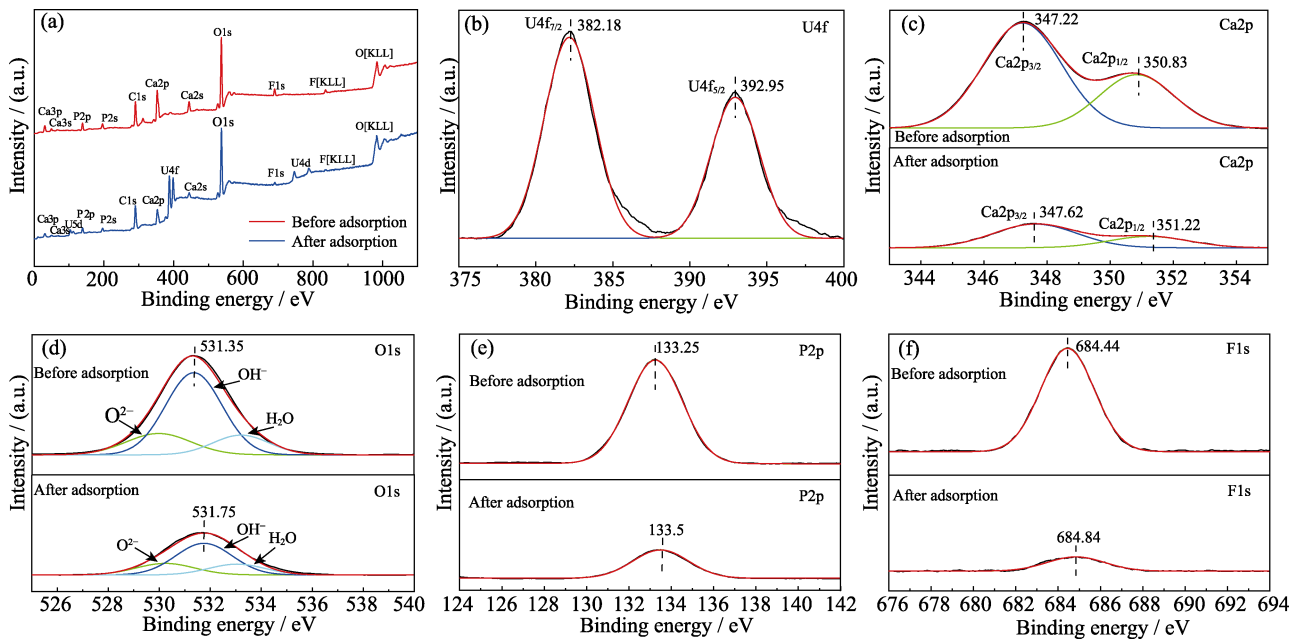


图 6 氟磷灰石吸附铀(VI)前后(a)和氟磷灰石吸附铀(VI)后 U4f(b)的 XPS 谱图; 氟磷灰石吸附铀(VI)前后 Ca2p(c)、O1s(d)、P2p(e)和 F1s(f)的 XPS 谱图

Fig. 6 (a) XPS spectra of fluorapatite before and after adsorption of uranium (VI) and (b) U4f on the fluorapatite after adsorption of uranium (VI) (b), and XPS spectra of Ca2p(c), O1s(d), P2p(e) and F1s(f) on the fluorapatite before and after adsorption of uranium (VI)

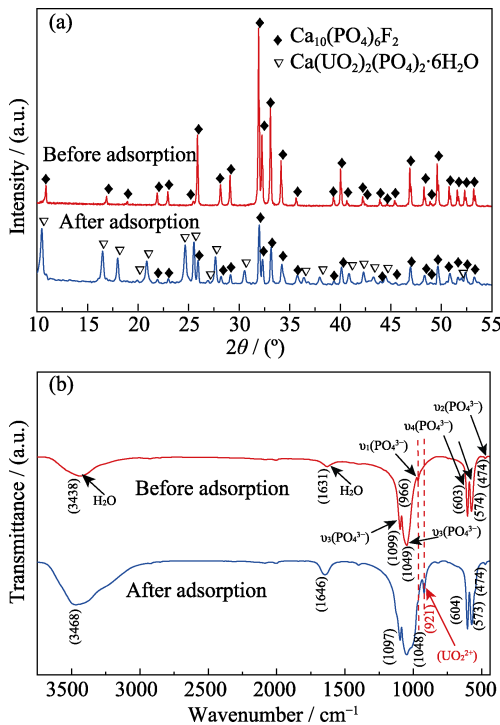
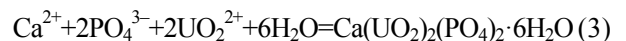
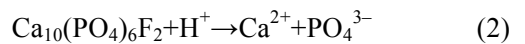


图 7 氟磷灰石吸附铀(VI)前后的 XRD 图谱(a)和 FT-IR 图谱(b)  
Fig. 7 (a) XRD pattern and (b) FT-IR spectra of fluorapatite before and after adsorption of uranium (VI)

由图可知, 与吸附铀(VI)前的氟磷灰石相比, 吸附铀(VI)后的氟磷灰石特征衍射峰强度均有所减弱。除了含有氟磷灰石特征衍射峰之外, 吸附铀(VI)后氟磷灰石 XRD 图谱还出现了新相准钙铀云母 [Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, ICDD PDF 08-0359] 的特征

衍射峰, 表明铀(VI)以准钙铀云母的形式存在于氟磷灰石表面。图 7(b)为氟磷灰石吸附铀(VI)前后的 FT-IR 图谱, 由图可知, 与吸附铀(VI)前的氟磷灰石相比, 吸附铀(VI)后的氟磷灰石的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>基团的 ν<sub>1</sub> 对称伸缩振动峰(966 cm<sup>-1</sup>)消失了, 并且出现了 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>基团的特征吸收峰(921 cm<sup>-1</sup>), 有力地证明了图 7(a)分析结果的正确性。PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>基团 ν<sub>1</sub> 对称伸缩振动峰(966 cm<sup>-1</sup>)的消失可能是由于该处的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>基团与铀(VI)产生化学结合而造成的<sup>[37]</sup>。

图 7(a, b)表明, 吸附铀(VI)后氟磷灰石表面存在氟磷灰石和准钙铀云母 [Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] 两种晶相。其中, 准钙铀云母的产生是由于表面矿化<sup>[13,28]</sup>, 其具体过程如下: 在较强酸性水溶液中, 氟磷灰石溶解产生的 Ca<sup>2+</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>会与 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>结合, 在氟磷灰石表面生成准钙铀云母 [Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O], 其产生的化学反应方程式如式(2)和式(3)所示。



结合图 3(b)结果分析, 吸附铀(VI)后氟磷灰石表面新生成的准钙铀云母 [Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] 在 pH ≥ 3 水溶液中能够保持较高的稳定性。

### 3 结论

实验以 CaF<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 为反应原料, 在化学计量摩尔比基础上额外添加质量分数 5% CaF<sub>2</sub>,

采用常压煅烧法在 900 °C 下保温 4 h 并进行“二次煅烧”合成了氟磷灰石[Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>]。对合成的氟磷灰石进行 4 h 机械球磨, 制备了平均粒径为 1.38 μm 的氟磷灰石粉体。

1) 氟磷灰石在较强酸性环境下(pH=3)能够保持较高的铀(VI)吸附容量(655.17 mg/g)。

2) 氟磷灰石对铀(VI)的吸附符合准二级动力学(化学吸附)和 Langmuir 等温吸附模型(单层吸附)。

3) 氟磷灰石通过表面矿化去除铀(VI), 其具体过程如下: 在较强酸性条件下, 氟磷灰石溶解产生的 Ca<sup>2+</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>会与含铀废水中的 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>结合, 在氟磷灰石表面生成新相准钙铀云母[Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]; 准钙铀云母在 pH ≥ 3 的水溶液中能够保持较高的稳定性。

## 补充材料:

与本文有关的补充材料请登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20210255> 查阅。

## 参考文献:

- GIANNAKOUKAKIS D A, ANASTOPOULOS I, BARCZAK M, *et al.* Enhanced uranium removal from acidic wastewater by phosphonate-functionalized ordered mesoporous silica: surface chemistry matters the most. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **413**: 125279.
- WANG J Q, PANG H W, TANG H, *et al.* Study on the removal of U(VI) in water by carbon supported zero valent iron prepared by carbothermal reduction method. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(3)**: 373–380.
- ZHANG Z B, ZHOU R Z, DONG Z M, *et al.* Effect of amidoxime hydrothermal carbon on U(VI)-CO<sub>3</sub>/Ca-U(VI)-CO<sub>3</sub>. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(03)**: 352–358.
- SALAMA E, EL-KAMEESY S U, ELRAWI R. Depleted uranium assessment and natural radioactivity monitoring in north west of Iraq over a decade since the last gulf war. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2019, **201**: 25–31.
- venu-BABU P, SUSAN E. High efficiency phytoextraction of uranium using vetiveria zizanioides L. Nash. *International Journal of Phytoremediation*, 2020, **22(11)**: 1137–1146.
- YANG S Y, LI Q, CHEN L, *et al.* Synergistic removal and reduction of U(VI) and Cr(VI) by Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> micro-crystal. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **385**: 123909.
- WANG X L, THOMAS M J, CRAIG C L. Low temperature equilibrium isotope fractionation and isotope exchange kinetics between U(IV) and U(VI). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, **158**: 262–275.
- SUDESHNA S, HIRAKENDU B, ROUT S. *et al.* Nanohydroxyapatite coated activated carbon impregnated alginate: a new hybrid sorbent for uranium removal from potable water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8(4)**: 103999.
- YU S J, WANG X X, LIU Y F, *et al.* Efficient removal of uranium(VI) by layered double hydroxides supported nanoscale zero-valent iron: a combined experimental and spectroscopic studies. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **365**: 51–59.
- DAI Y M, ZHOU L M, TANG X H, *et al.* Macroporous ion-imprinted chitosan foams for the selective biosorption of U(VI) from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, **164**: 4155–4164.
- MA D H, WEI J J, ZHAO Y S, *et al.* The removal of uranium using novel temperature sensitive urea-formaldehyde resin: adsorption and fast regeneration. *Science of the Total Environment*, 2020, **735**: 139399.
- LU W, DAI Z R, LI L, *et al.* Preparation of composite hydrogel (PCG) and its adsorption performance for uranium(VI). *Journal of Molecular Liquids*, 2020, **303**: 112604.
- WU Y H, CHEN D Y, KONG L J, *et al.* Rapid and effective removal of uranium(VI) from aqueous solution by facile synthesized hierarchical hollow hydroxyapatite microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **371**: 397–405.
- SHI Q P, SU M H, YUVARAJA G, *et al.* Development of highly efficient bundle-like hydroxyapatite towards abatement of aqueous U(VI) ions: mechanism and economic assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **394**: 122550.
- HAN R P, ZOU W H, WANG Y, *et al.* Removal of uranium (VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2007, **93(3)**: 127–143.
- CAMACHO L M, DENG S G, PARRA R R. Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: effects of pH and initial feed concentration. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **175(1/2/3)**: 393–398.
- ZONG P F, WU X Y, GOU J Y, *et al.* Immobilization and recovery of uranium (VI) using Na-bentonite from aqueous medium: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, **209**: 358–366.
- HOUHOUNE F, NIBOU D, CHEGROUCHE S, *et al.* Behaviour of modified hexadecyltrimethylammonium bromide bentonite toward uranium species. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, **4(3)**: 3459–3467.
- MARIA E, IOANNIS P. A comparative study of the adsorption of uranium on commercial and natural (Cypriot) sea sand samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, **298(2)**: 1111–1116.
- HU W, ZHANG Z X, LI M X, *et al.* Enhanced uptake capacity for uranium (VI) in aqueous solutions by activated natural siderite: performance and mechanism. *Applied Geochemistry*, 2019, **100**: 96–103.
- BENGTSSON A, SHCHUKAREV A, PERSSON P, *et al.* Phase transformations, ion-exchange, adsorption, and dissolution processes in aquatic fluorapatite systems. *Langmuir*, 2009, **25(4)**: 2355–2362.
- VALYASHKO V M, KOGARKO L N, KHODAKOVSKIY I L. Stability of fluorapatite, chlorapatite and hydroxylapatite in aqueous solutions at different temperatures. *Geochemistry International*, 1968, **5(1)**: 21–30.
- HUANG Y, ZHANG H B, ZHOU X S, *et al.* Synthesis and microstructure of fluorapatite-type Ca<sub>10-2x</sub>Sm<sub>x</sub>Na<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> solid solutions for immobilization of trivalent minor actinide. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, **485**: 105–112.
- BROS R, CARPENA J, SERE V, *et al.* Occurrence of Pu and fissionogenic REE in hydrothermal apatites from the fossil nuclear reactor 16 at Oklo (Gabon). *Radiochimica Acta*, 2013, **74(s1)**: 277–282.
- CHAUMONT J, SOULET S, KRUPA J C, *et al.* Competition between disorder creation and annealing in fluorapatite nuclear waste



- forms. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, **301(2)**: 122–128.
- [26] MORENO E C, KRESAK M, ZAHRADNIK R T. Fluoridated hydroxyapatite solubility and caries formation. *Nature*, 1974, **247(5435)**: 64–65.
- [27] GAO X N, HUANG Y, TENG Y C, *et al.* Fabrication and chemical durability of hot-pressed Na-bearing fluorapatite-type  $\text{Ca}_8\text{Sm}_1\text{Na}_1(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  ceramic for immobilization of trivalent minor actinide. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **507**: 297–305.
- [28] OHNUKI T, KOZAI N, SAMADFAM M, *et al.* The formation of autunite ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) within the leached layer of dissolving apatite: incorporation mechanism of uranium by apatite. *Chemical Geology*, 2004, **211(1)**: 1–14.
- [29] FATHI M H, MOHAMMADI Z E. Mechanical alloying synthesis and bioactivity evaluation of nanocrystalline fluoridated hydroxyapatite. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **311(5)**: 1392–1403.
- [30] TROMMER R M, SANTOS L A, BERGMANN C P. Alternative technique for hydroxyapatite coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2007, **201(24)**: 9587–9593.
- [31] HAN M N, KONG L J, HU X L, *et al.* Phase migration and transformation of uranium in mineralized immobilization by wasted bio-hydroxyapatite. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **197**: 886–894.
- [32] WOJCIECH P, WLADYSLAW R, ANITA P. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, **152(1)**: 2–13.
- [33] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, **40(9)**: 1361–1403.
- [34] FREUNDLICH H. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1906, **57**: 385–471.
- [35] ZHANG Z X, LIU H B, SONG W C, *et al.* Accumulation of U(VI) on the Pantoea sp. TW18 isolated from radionuclide-contaminated soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2018, **192**: 219–226.
- [36] LI M X, LIU H B, CHEN T H, *et al.* Synthesis of magnetic biochar composites for enhanced uranium (VI) adsorption. *Science of the Total Environment*, 2018, **651(P1)**: 1020–1028.
- [37] ZHENG N C, YIN L Y, SU M H, *et al.* Synthesis of shape and structure-dependent hydroxyapatite nanostructures as a superior adsorbent for removal of U(VI). *Chemical Engineering Journal*, 2020, **384**: 123262.

补充材料:

## 氟磷灰石对酸性水溶液中铀(VI)的去除研究

马磊<sup>1,2</sup>, 黄毅<sup>1</sup>, 邓浩<sup>2</sup>, 银航<sup>1,2</sup>, 田强<sup>1</sup>, 晏敏皓<sup>1</sup>

(西南科技大学 1. 环境友好能源材料国家重点实验室; 2. 材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

### 1 氟磷灰石粉体的具体制备方法

将无水乙醇、氧化锆磨球、反应原料按质量比 3:3:1 放入行星式球磨机(转速 350 r/min)中球磨 3 h; 研磨后的浆料放入 60 °C 恒温干燥箱中干燥 8 h 制得干燥粉体; 称取 6 g 干燥粉末装入钢制模具中, 在压片机上采用 6 MPa 压力与 3 min 保压时间进行压制成型制得圆柱形坯体; 随后将圆柱形坯体放入箱式电阻炉进行“一次煅烧”, 其主要参数如下: 升温速率为 5 °C/min, 煅烧温度为 900 °C, 保温时间为 4 h。经过“一次煅烧”之后, 再进行“二次煅烧”。“二次煅烧”是采用玛瑙研钵将“一次煅烧”后的样品手工研磨成粉体, 再重复一遍上述“一次煅烧”的球磨、干燥、压制成型和煅烧等步骤; 最后, 将无水乙醇、氧化锆磨球、“二次煅烧”后的氟磷灰石按质量比为 3:3:1 放入行星式球磨机(转速 350 r/min)中球磨 4 h, 最终制得氟磷灰石粉体。

### 2 氟磷灰石对铀(VI)的吸附实验具体过程

在多因素条件下[pH(pH=2、3、4、5、6)、固液比(S/L=0.04、0.12、0.2、0.28、0.36、0.44、0.52、0.6、0.68、0.76、0.84 g/L)、吸附时间(Time=10、20、30、60、80、100、120、140、160、240 min)、初始  $\text{UO}_2^{2+}$  浓度( $C_0=25、50、100、150、200$  mg/L)、吸附温度( $T=303、308、313、318、323$  K)], 研究氟磷灰石对  $\text{UO}_2^{2+}$  的吸附性能及其作用规律; 所有铀(VI)吸附实验均在恒温振荡箱中进行。铀(VI)吸附反应结束后, 将吸附后液体放入离心机中以 8000 r/min 转速进行 10 min 离心; 取 1 mL 上清液和 1 mL 质量百分比浓度为 0.1% 偶氮胂 III 溶液置于 25 mL 容量瓶中, 调节其 pH 至 2.3, 用 UV-1800 型紫外可见分光光度计测定溶液在波长为 652 nm 处的吸光度, 根据铀(VI)标准曲线计算溶液中铀(VI)浓度。

### 3 铀(VI)标准曲线的绘制

分别取 25、30、35、40、45、50、55、60  $\mu\text{L}$  浓度为 1000 mg/L 的  $\text{UO}_2^{2+}$  溶液置于 25 mL 容量瓶中, 加入 1 mL 质量百分比浓度为 0.1% 偶氮胂 III 溶液, 并调节其 pH 至 2.3。采用 UV-1800 型紫外-可见分光光度计测定不同铀(VI)浓度溶液在波长为 652 nm 处的吸光度, 根据不同铀(VI)浓度对应的吸光度绘制铀(VI)标准曲线。

### 4 吸附容量和去除率计算公式

根据吸附前和吸附后溶液的铀(VI)浓度计算氟磷灰石对铀(VI)的吸附容量和去除率, 其计算公式如式(1)、式(2)所示:

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

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

$Q_e$ : 反应平衡时氟磷灰石对铀(VI)的吸附容量, mg/g;  $C_0$ : 铀(VI)的初始质量浓度, mg/L;  $C_e$ : 平衡时体系中铀(VI)的质量浓度, mg/L;  $V$ : 溶液体积, L;  $m$ : 氟磷灰石的质量, g;  $R(\%)$ : 氟磷灰石对铀(VI)的去除率。

### 5 氟磷灰石吸附铀(VI)前后的稳定性研究

将 20 mg 氟磷灰石和 20 mg 吸附铀(VI)后的氟磷灰石分别放入 25 mL 不同 pH(pH=2、3、4、5、6)水溶液中, 以 170 r/min 的振荡速度在 308 K 恒温振荡箱中振荡 3 h; 振荡结束后, 将溶液放入离心机中以 8000 r/min 转速进行 10 min 离心, 取上清液待测; 采用 Icap6500 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测试上清液中 Ca 元素和 U 元素浓度, 研究吸附铀(VI)前后的氟磷灰石在不同 pH(pH=2、3、

4、5、6)水溶液中的稳定性。

## 6 吸附模型计算公式

热力学模型拟合公式如式(3)、式(4)所示:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

$K_d$ : 热力学平衡常数, L/mol;  $\Delta G$ : 吉布斯自由能变, J/mol;  $\Delta S$ : 熵变, J/mol·K;  $\Delta H$ : 焓变, J/mol;  $T$ : 温度, K;  $R$ : 理想气体常数, 8.314 J/mol·K。

准一级、准二级模型计算公式如式(5)、式(6)所示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

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

$q_t$ :  $t$ 时刻氟磷灰石对铀(VI)的吸附容量, mg/g;  $q_e$ : 吸附平衡时氟磷灰石对铀(VI)的吸附容量, mg/g;  $t$ : 吸附时间, min;  $k_1$ : 准一级动力学模型的速率常数;  $k_2$ : 准二级动力学模型的速率常数。

Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型计算公式如式(7)、式(8)所示:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_b C_e q_{\max}} \quad (7)$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (8)$$

$q_e$ : 吸附平衡时的吸附容量, mg/g;  $q_{\max}$ : 拟合最大单层吸附容量, mg/g;  $K_b$ : Langmuir 吸附平衡常数;  $C_e$ : 吸附平衡时溶液中的铀(VI)浓度, mg/L;  $K_F$ 、 $n$ : Freundlich 吸附常数。