氮化硼负载磷钨酸铁对U(VI)的吸附及其机理研究

王浩¹, 陈枫¹, 柯倩², 吴西林^{1*}, 林红军¹, 陈建荣^{1,2*}

1. 浙江师范大学地理与环境科学学院, 金华 321004

2. 浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华 321004

*通讯作者, E-mail: dbwxi@zjnu.cn; cjr@zjnu.cn

收稿日期: 2018-06-12; 接受日期: 2018-07-26; 网络版发表日期: 2018-12-04

国家自然科学基金(编号: 201607135, 201775138)资助项目

摘要 将超小(~2 nm)磷钨酸铁(FePW)纳米粒子与氮化硼(BN)结合, 制备了高效吸附U(VI)的FePW-BN纳米复合材料. 通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X射线光电子能谱、X射线衍射、X射线荧光光谱等手段对FePW-BN进行表征, 结合静态批式吸附法研究了pH、吸附剂浓度、离子强度、初始U(VI)浓度等因素对FePW-BN吸附U(VI)的影响. 结果表明, pH对FePW-BN吸附U(VI)的影响较大, 在pH 6时吸附达到最大值; U(VI)的吸附几乎不受离子强度的影响; U(VI)在FePW-BN上吸附的吸附动力学符合伪二级动力学模型, 吸附等温线符合Langmuir吸附模型. U(VI)在纯BN上吸附的最大吸附量为419.44 mg/g, 在FePW-BN上吸附的最大吸附量为864.10 mg/g, 证明复合材料对U(VI)的吸附性能有显著提高. 对U(VI)吸附性能的提高主要源自于FePW-BN材料表面电位的改变, 以及FePW与BN吸附的协同效应. FePW-BN材料将在U(VI)的富集和分离领域具有潜在的应用前景.

关键词 磷钨酸铁, 氮化硼, 铀酰, 吸附, 协同效应

1 引言

核能作为一种清洁能源已得到全球的广泛关注^[1]. 铀是目前大多数商业反应堆的主要燃料, 因此随着核能的迅速发展, 对铀的需求越来越大. 在铀矿中铀的开采和生产, 以及一些核泄漏事故导致放射性铀的环境污染, 对生态环境和人类健康造成潜在危害^[2]. 铀的化学毒性和放射性毒性^[3,4]的结合可导致不可逆的肾损伤、泌尿系统疾病^[5]、DNA损伤^[6]和生物组织的破坏^[7]. 因此, 无论是从海水中富集铀作为核能的原料, 还是从受污染的废水中去除放射性铀, 都成为核能安

全利用的重要的研究课题. 目前, 六价铀(U(VI))可通过溶剂萃取、膜过滤和吸附等物理方法富集或者去除^[8-21], 也可以通过化学沉淀、化学还原和生物处理的方法去除^[22-26]. 吸附法因其具有高效率且易操作的特性, 一直被认为是U(VI)富集和分离的最有效的方法之一^[27-31].

氮化硼(BN)纳米片与石墨具有相似的结构, 其颜色为白色, 因此称为“白色石墨”, 近年来引起了较多关注. 然而, BN与石墨在机械性能、热稳定性、化学稳定性、光学性质、电子和催化性能等方面有显著的差异^[32-36]. BN本身具有许多优异的物理化学性质, 如

引用格式: Wang H, Chen F, Ke Q, Wu X L, Lin H, Chen J. Adsorption of U(VI) by boron nitride-supported iron phosphotungstate: an experimental and mechanism study. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 123–132, doi: 10.1360/N032018-00138

大的比表面积、高的热稳定性、好的导热能力、抗氧化、化学稳定性好等^[37]。上述性质又赋予其优良的吸附性能, BN对水中有机污染物及重金属离子都显示出优异的吸附效果^[37-40], 使得其在环境修复领域具有巨大的应用前景。

本文研究了超小磷钨酸铁负载的氮化硼(FePW-BN)材料的制备以及其作为吸附剂对水中U(VI)离子的吸附情况。采用批处理技术探究了pH、吸附剂浓度、离子强度、接触时间、初始U(VI)浓度等因素对FePW-BN吸附U(VI)离子的影响。采用各种数学模型, 研究了吸附动力学和吸附等温线特征。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

实验中所涉及的化学药品均为购买的分析纯试剂并在使用之前未做任何纯化处理, 所有储备液均由去离子水配制。三聚氰酸(分析纯)购自阿法埃莎化学有限公司(中国); 硼酸(分析纯)购自科密欧化学试剂有限公司(中国); 六水三氯化铁(分析纯)、盐酸(分析纯)和氢氧化钠(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司(中国); 硝酸铀酰(分析纯)购自湖北楚盛威化工有限公司(中国)。

使用扫描电子显微镜(SEM; Hitachi S-4800, 日本)和透射电子显微镜(TEM; JEOL JEM-2100F, 日本)观察FePW-BN的形态。使用Cu K α ($\lambda=1.54178$ Å)辐射源的Philips X'Pert Pro Super X射线衍射仪(荷兰), 在 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$ 的扫描范围记录样品的X射线衍射(XRD)图谱。使用Al K α 辐射作为激发源(1486.8 eV, 500 mm)的光电子能谱仪(Thermo Scientific ESCALAB 250, 美国)测试得到样品的X射线光电子能谱(XPS)信息。使用纳米粒度和Zeta电位分析仪(Malvern Zetasizer Nano ZS90, 英国)对材料表面电位进行测定。用X射线荧光光谱仪(XRF, Shimadzu-1800, 日本)对Fe、W、P、O元素进行分析。

2.2 BN的制备

将硼酸和三聚氰胺按B:C=1:1的比例, 置于水中并加热至80℃使其溶解。溶液在80℃恒温搅拌30 min, 自然冷却后生成白色沉淀, 抽滤并在60℃下真空干燥。所得白色固体研磨均匀后放入管式炉, 在N₂气氛下, 以

5℃/min的速率升温至900℃并保持2 h, 然后在N₂条件下冷却至室温, 所得白色粉末即为BN。

2.3 FePW-BN的制备

将0.047 g FeCl₃·6H₂O溶解于100 mL水中, 用0.1 M盐酸调溶液pH为1。将0.22 g磷钨酸溶于上述铁溶液中再加入0.1 g BN粉末, 超声分散。上述混合液在室温下搅拌12 h。将上述悬浮液抽滤并将固体在60℃下真空干燥, 得到淡黄色固体, 即为磷钨酸铁负载的氮化硼(FePW-BN)。

2.4 吸附实验

所有的吸附实验均在室温下进行, 采用静态批式法, 具体步骤如下: 将一定体积的FePW-BN悬浮液、U(VI)溶液和去离子水加入聚乙烯离心管中, 使体系中各组分达到实验要求的浓度, 混合液最终体积为6 mL。体系的pH通过加入微小体积的0.1 M的HCl或0.1 M的NaOH来调节。将混合均匀的悬浮液置于振荡器上振荡24 h使其达到吸附平衡。然后, 用装有一次性过滤头(0.22 μ m)的注射器分离溶液, 所得溶液用微波等离子体原子发射光谱(Agilent 4200 MP-AES, 美国)检测其中的U(VI)离子浓度。吸附平衡时U(VI)的吸附量(Q_e , mg/g)和吸附率(Adsorption, %)用下列公式进行计算:

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

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

3 结果与讨论

3.1 材料表征

FePW-BN的扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)照片如图1所示。从SEM (图1(a))图像中可以看出, FePW-BN是由大小不一的长条形纳米片组成。TEM图片进一步证实了其形貌为长条形的纳米片。图1(b)还能看出, FePW-BN材料具有许多大孔分布其中, 这些孔洞的存在有利于分子、离子在其内部扩散, 使得吸附或表面化学反应更加快速地进行。图1(c, d)为FePW-BN的高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)图片。从图中可以看出, 有许多尺寸~2 nm的黑色颗粒均匀地负载在BN上, 这些黑色颗粒为FePW纳米粒子。

图1 FePW-BN样品的SEM图片(a)、TEM图片(b)以及HR-TEM图片(c, d).

Figure 1 SEM image (a), TEM image (b) and HR-TEM images (c, d) of the FePW-BN.

FePW的超小尺寸使得其能更稳定地与载体材料复合, 同时也有利于在非均相体系中与其他分子、离子接触, 大大提高了FePW的反应活性. 此外, 还可以看出BN出现许多微观的层状条纹, 证明了BN的层状结构, 层间距大约为0.34 nm. TEM图片中, FePW纳米颗粒未观察到明显的晶格条纹, 说明其具有较低的结晶度.

图2(a)为BN和FePW-BN的XRD图片. 图中在 26.9° 和 41.6° 处出现两组较尖的峰, 分别对应于BN的(002)晶面以及(100)晶面^[32]. FePW-BN XRD谱图中的上述特征峰出现了稍许的偏移, 这可能是由于FePW负载过程中部分离子插入到BN层间, 使得其层间距发生改变导致的, 同时也说明了FePW与BN之间强的相互作用. FePW-BN的XRD谱图中未出现新的衍射峰, 说明FePW的结晶度差, 主要为无定形态. 样品的表面元素形态通过XPS进行分析. 图2(b)为FePW-BN的XPS总谱图, 从图中可以看出FePW-BN样品中包含Fe、O、N、C、B和W这几种元素, 未出现P元素的峰是由于P元素的含量较低. 图2(c)为高分辨W 4f XPS谱图, 从图中可以看出在35.7和37.8 eV处有两个尖峰, 分别对应于六价钨的W 4f_{7/2}和W 4f_{5/2}轨道能级^[41,42]. 图2(d)为高分辨P 2p XPS谱图. 由图可见, P 2p峰出现在结合能为133.5 eV的位置, 证明了P元素的存在. 如图2(e)所

示, 高分辨O 1s XPS谱图可以分为结合能在530.5、532.1和532.9 eV的3个峰, 这3个峰分别对应于O=W键、W-O-O-W键和W-O-P键的电子能级^[42,43]. 从高分辨Fe 2p XPS谱图(图2(f))中可以看出, 在结合能为710.4和723.3 eV处各有一个尖峰, 分别对应于三价铁的Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}能级, 证明FePW-BN中的Fe为三价. 通过X射线荧光(XRF)光谱分析(表1), 进一步证实了FePW-BN中存在W、O、Fe、P元素. 上述表征证明, FePW成功负载到了BN上. 对FePW-BN吸附U(VI)后的样品进行XPS分析, 发现XPS谱图中出现较强的U元素信号(图2(g)), 且U的价态为六价(图2(h)), 证明U(VI)吸附过程中化合价未发生变化.

在pH 2~11范围内, 对样品的表面电位进行分析. 如图3所示, 纯BN的零电位点在~pH 4, 在pH<4时BN的表面带正电荷, 在pH>4时BN的表面带负电荷. 而FePW-BN在所有的测试pH范围内Zeta电位均为负值, 说明FePW-BN表面的电负性要远远大于纯BN. 由于FePW属于杂多酸盐, 具有较大的电负性, 负载到氮化硼之后使得复合材料的电负性降低. 在pH<8时, 纯BN的Zeta电位随着pH的增加而急剧下降, 而FePW-BN的Zeta电位随着pH的增加下降得较缓慢, 说明FePW-BN的表面性质受pH的影响比纯BN小. 在pH>8时纯BN和FePW-BN的Zeta电位均变化不大.

3.2 pH的影响

溶液的pH不仅会影响材料的表面性质, 而且会影响被吸附物的形态. 在pH 2~10范围内, 探究材料吸附U(VI)的吸附量随pH的变化. 实验条件选定温度 $T=303\text{ K}$ 、吸附剂浓度 $m/V=0.2\text{ g/L}$ 、U(VI)的初始浓度 $C_{\text{U(VI)}}=80\text{ mg/L}$ 、离子强度 $C_{\text{NaCl}}=0.01\text{ M}$ 、吸附时间 $t=24\text{ h}$. 如图4所示, 在pH<6时, 随着溶液pH增加, U(VI)的吸附量也随之增大; 在pH>6时, U(VI)的吸附量随着pH增大而减小. 在低pH时, 铀主要以游离 UO_2^{2+} 离子的形式存在于溶液中^[27], 此时高浓度的 H^+ 与 UO_2^{2+} 在材料表面发生竞争吸附, 导致U(VI)的吸附量较低. 当pH增加时, 吸附剂的表面Zeta电位变得更负, 使之表面带有更多的负电荷, 因此正电荷离子的吸附变得更加有利. 同时, 在pH 4~7时铀主要为 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})^{5+}$ 等带正电的多核羟基配合物^[44], 所以在pH 6时对U(VI)吸附量达到最大值(386.35 mg/g). 随着铀溶液pH的继续增加, 铀酰离子水解, 最终形成带负电的

图 2 FePW-BN的XRD谱图(a)、XPS谱图(b)、高分辨W 4f XPS谱图(c)、高分辨P 2p XPS谱图(d)、高分辨O 1s XPS谱图(e)和高分辨Fe 2p XPS谱图(f); 以及吸附U(VI)之后的FePW-BN的XPS谱图(g)和高分辨U 4f XPS谱图(h) (网络版彩图)

Figure 2 XRD patterns (a), XPS survey (b), high resolution W 4f XPS spectrum (c), high resolution P 2p XPS spectrum (d), high resolution O 1s XPS spectrum (e), high resolution Fe 2p XPS spectrum (f) of the FePW-BN. XPS survey (g) and high resolution U 4f XPS spectrum (h) of the U(VI) adsorbed FePW-BN (color online).

表 1 XRF分析数据

Table 1 Data for XRF analysis

Analyte	Mass fraction (wt%)	Line	Net Int.	BG Int.
W	80.1516%	W L α	139.685	0.676
O	12.6177%	O K α	0.103	0.020
Fe	6.3639%	Fe K α	23.247	0.263
P	0.7040%	P K α	1.636	0.347

图 3 BN和FePW-BN样品的Zeta电位(网络版彩图)

Figure 3 The Zeta potentials of the BN and FePW-BN (color online).

图 4 溶液pH对FePW-BN吸附U(VI)的影响. 实验条件: 温度 $T=303$ K, 吸附剂浓度 $m/V=0.2$ g/L, U(VI)的初始浓度 $C_{U(VI)}=80$ mg/L, 离子强度 $C_{NaCl}=0.01$ M, 吸附时间 $t=24$ hFigure 4 Effect of solution pH on U(VI) adsorption onto FePW-BN. Experimental condition: $T=303$ K, $m/V=0.2$ g/L, $C_{U(VI)}=80$ mg/L, $C_{NaCl}=0.01$ mol/L, $t=24$ h.

$UO_2(OH)^{3-}$ 、 $(UO_2)_3(OH)^{7-}$ 等阴离子, 而这些阴离子与带负电的材料之间存在静电排斥作用, 使得吸附量逐渐降低.

3.3 吸附剂浓度的影响

实验选取初始铀浓度为 $C_{U(VI)}=80$ mg/L、离子强度 $C_{NaCl}=0.01$ M、溶液pH为5.5、吸附温度 $T=303$ K、吸附时间 $t=24$ h、固体吸附剂浓度范围为 $m/V=0.1\sim0.6$ g/L. 吸附剂浓度对U(VI)吸附的影响如图5所示, 溶液中U(VI)的吸附率随着固体吸附剂浓度的增加而升高, 在吸附剂浓度为0.6 g/L时吸附率达到98%. 随着吸附剂浓度的增加, FePW-BN所提供的表面活性位点也随之增多, 因此使U(VI)的吸附率提高. 而随着吸附剂浓度的增加, 单位质量的FePW-BN吸附U(VI)的吸附量下降. 吸附剂用量的研究将对FePW-BN作为吸附材料的实际应用具有重要的参考价值.

图 5 吸附剂用量对FePW-BN吸附U(VI)的影响. 实验条件: 初始铀浓度为 $C_{U(VI)}=80$ mg/L, 离子强度 $C_{NaCl}=0.01$ M, 溶液pH 5.5, 吸附温度 $T=303$ K, 吸附时间 $t=24$ h (网络版彩图)Figure 5 Effect of FePW-BN dosage on the adsorption of U(VI) by FePW-BN. Experimental condition: $C_{U(VI)}=80$ mg/L, $C_{NaCl}=0.01$ M, pH 5.5, $T=303$ K, $t=24$ h (color online).

3.4 离子强度的影响

离子强度对金属离子在环境介质中的迁移转化行为有着重要的影响. 通过对离子强度影响的研究还可以宏观地推断金属离子的吸附机理. 对于U(VI)而言, 从海水中吸附富集U(VI), 由于受到海水高盐度的影响, 吸附需在高的离子强度条件下进行; 从放射性废水中吸附去除U(VI), 由于放射性废水成分复杂且存在大量的阴、阳离子, 同样处在高的离子强度的环境. 因此, 离子强度成为研究U(VI)吸附的重要因素. 本实验选取NaCl作为背景电解质溶液、初始铀浓度 $C_{U(VI)}=80\text{ mg/L}$ 、吸附剂浓度 $m/V=0.2\text{ g/L}$ 、离子强度浓度范围 $C_{NaCl}=0.001\sim0.1\text{ M}$ 、溶液pH 6、吸附温度 $T=303\text{ K}$ 、吸附时间 $t=24\text{ h}$. 离子强度对FePW-BN吸附去除U(VI)的影响结果如图6所示. 从图中可以看出, 在离子强度小于 0.01 M 时, U(VI)的吸附率为85%左右; 当离子强度大于 0.01 M 时, U(VI)的吸附率略有提高, 吸附率基本保持在87.5%左右. 因此可以认为, U(VI)在FePW-BN上的吸附几乎不受离子强度的影响. 上述结果表明, FePW-BN可以作为从海水中吸附富集U(VI)的理想材料.

3.5 动力学模型

动力学实验条件选取初始铀浓度 $C_{U(VI)}=$

图6 离子强度对FePW-BN吸附U(VI)的影响. 实验条件: 初始铀浓度 $C_{U(VI)}=80\text{ mg/L}$, 吸附剂浓度 $m/V=0.2\text{ g/L}$, pH 6, 吸附温度 $T=303\text{ K}$, 吸附时间 $t=24\text{ h}$

Figure 6 Effect of ionic strength on the adsorption of U(VI) by FePW-BN. Experimental condition: $C_{U(VI)}=80\text{ mg/L}$, $m/V=0.2\text{ g/L}$, pH 6, $T=303\text{ K}$, $t=24\text{ h}$.

80 mg/L 、吸附剂浓度 $m/V=0.2\text{ g/L}$ 、离子强度 $C_{NaCl}=0.01\text{ M}$ 、溶液pH 6、吸附温度 $T=303\text{ K}$. 在不同的吸附时间间隔下, 分离吸附剂和溶液, 测定溶液中剩余U(VI)的浓度. 吸附时间的影响结果如图7(a)所示, 吸附过程可分为“快”和“慢”两个阶段. 在吸附初始阶段, FePW-BN表面充足的结合位点使得U(VI)离子能快速地被吸附. 在起初的1 h内吸附量随时间呈指数上升; 随着接触时间变长, FePW-BN表面的活性位点逐渐被占据, 吸附量增加速率逐渐放缓直至吸附达到平衡. 在吸附时间为3、4、5 h时, 吸附量 Q_t 值分别为179.1、179.15、178.9 mg/g, 基本保持稳定, 可认为FePW-BN吸附U(VI)在3 h达到吸附平衡. 吸附动力学数据采用伪一级动力学模型和伪二级动力学模型进行拟合. 伪一级动力学模型公式如下^[11]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

式中, Q_e (mg/g)和 Q_t (mg/g)分别是在平衡时间和时间 t 时U(VI)在FePW-BN上的吸附量; k_1 是吸附速率常数(min^{-1}). 图7(b)显示了伪一级动力学模型拟合的动力学数据. Q_e 和 k_1 的数值通过拟合曲线的斜率和截距分别计算得到. 伪二级动力学模型公式如下^[45,46]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中, k_2 (g/(mg min))是伪二级速率常数. t/Q_t 与 t 的关系曲线如图7(c)所示. 上述动力学模型拟合所得到的动力学参数和相关系数总结在表2中. 通过伪一级动力学模型和伪二级动力学模型计算得到的平衡时最大吸附量 $Q_{e,cal}$ 分别为42.20和179.21 mg/g, 而平衡时最大吸附量的实验值 $Q_{e,exp}$ 为179.10 mg/g, 说明伪二级动力学模型拟合数据与实验值更加接近. 此外, 伪二级动力学模型的相关系数(R^2)为0.999, 比伪一级动力学模型的相关系数(0.408)高很多, 说明U(VI)在FePW-BN上的吸附动力学符合伪二级动力学模型.

3.6 吸附等温线

吸附等温线实验条件选取铀初始浓度 $C_{U(VI)}=10\sim200\text{ mg/L}$ 、吸附剂浓度 $m/V=0.2\text{ g/L}$ 、离子强度 $C_{NaCl}=0.01\text{ M}$ 、溶液pH 6、吸附温度 $T=303\text{ K}$ 、吸附时间 $t=24\text{ h}$. 用Langmuir模型和Freundlich模型对吸附等温线数据分别进行拟合. Langmuir模型假设吸附过

图 7 FePW-BN 吸附 U(VI) 的动力学曲线(a)、伪一级动力学模型拟合(b)和伪二级动力学模型拟合(c). 实验条件: 初始铀浓度 $C_{U(VI)}=80$ mg/L, 吸附剂浓度 $m/V=0.2$ g/L, 离子强度 $C_{NaCl}=0.01$ mol/L, 溶液 pH 6, 吸附温度 $T=303$ K (网络版彩图)

Figure 7 Kinetics for the U(VI) adsorption onto FePW-BN (a), pseudo-first-order kinetic model fitted experimental data (b) and pseudo-second-order model fitted experimental data (c). Experimental condition: $C_{U(VI)}=80$ mg/L, $m/V=0.2$ g/L, $C_{NaCl}=0.01$ M, pH 6, $T=303$ K (color online).

程发生在同一平面上且为单层吸附. Langmuir 模型的公式如下^[45,46]:

$$Q_e = \frac{bQ_{\max}C_e}{1+bC_e} \quad (5)$$

Freundlich 模型是一种经验模型, 它最初是用来描述气体在不同的表面发生多层吸附. 该模型的公式如下^[45,46]:

$$Q_e = kC_e^{1/n} \quad (6)$$

在式(5, 6)中, Q_e (mg/g) 为平衡条件下单位质量 FePW-BN 对 U(VI) 的吸附量, C_e (mg/L) 是吸附平衡时溶液中 U(VI) 的浓度, $Q_{\max}$ (mg/g) 是计算得到的 U(VI) 在 FePW-BN 上的最大吸附量, 而 b (L/g) 为 Langmuir 吸附常数. Freundlich 常数 k 和 n 分别代表吸附能力和吸附强度. 如图 8 所示, FePW-BN 对 U(VI) 的吸附效果明显优于纯 BN. Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合的各项参数列于表 3 中. 其中, Langmuir 模型拟合得到的相关系数 (R^2) 要大于 Freundlich 模型拟合得到的相关系数, 说明 U(VI) 在 FePW-BN 上的吸附更符合 Langmuir 模型. 由 Langmuir 方程计算得出的 U(VI) 在纯 BN 和 FePW-BN 上的最大吸附量 $Q_{\max}$ 分别为 419.44 和 864.10 mg/g, 说明

图 8 U(VI) 在纯 BN 和 FePW-BN 上吸附的吸附等温线(其中点代表实验数据、实线为 Langmuir 模型拟合线、虚线为 Freundlich 模型拟合线). 实验条件: 铀初始浓度 $C_{U(VI)}=10\sim200$ mg/L, 吸附剂浓度 $m/V=0.2$ g/L, 离子强度 $C_{NaCl}=0.01$ M, 溶液 pH 6, 吸附温度 $T=303$ K, 吸附时间 $t=24$ h (网络版彩图)

Figure 8 Adsorption isotherms for the U(VI) adsorption onto pure BN and FePW-BN (dots represent experimental data, solid lines are the Langmuir model fitted lines, and dashed lines are the Freundlich model fitted lines). Experimental condition: $C_{U(VI)}=10\sim200$ mg/L, $m/V=0.2$ g/L, $C_{NaCl}=0.01$ M, pH 6, $T=303$ K, $t=24$ h (color online).

表 2 U(VI)在FePW-BN上的吸附动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for U(VI) adsorption onto the FePW-BN

伪一级			伪二级			
K_1 (min^{-1})	$Q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	R^2	$Q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	k_2 (g/(mg min))	$Q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	R^2
0.0024	42.20	0.408	179.21	0.0005	179.10	0.999

表 3 Langmuir模型和Freundlich模型拟合的相关参数

Table 3 Parameters for Langmuir and Freundlich models fitted experimental data

	Langmuir			Freundlich		
	Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k	n	R^2
BN	419.44	0.028	0.886	39.31	2.33	0.812
FePW-BN	864.10	0.044	0.970	86.85	2.10	0.934

FePW负载能显著提高复合材料对U(VI)的吸附量. FePW-BN对U(VI)的吸附量远远大于其他纳米复合材料如 Fe_3O_4 -GO复合材料(69.49 mg/g)^[31]、 Fe_3O_4 @ SiO_2 (105.0 mg/g)^[29]、GO-LDH (159.7 mg/g)^[29]等, 证明了其优良的吸附性能和潜在的应用价值. 复合后材料吸附性能的提高主要源于复合材料更负的表面Zeta电位, 使之带有更多的负电荷, 从而有利于其对正离子的吸附. 超小的FePW纳米粒子和BN能同时吸附带正电荷的U(VI)离子. 一方面, BN的多孔性质有利于水溶液中离子的扩散和输运; 另一方面, 表面的FePW纳米粒子具有较大的接触面积, 易于与分子、离子结合, 体现了FePW和BN吸附U(VI)的协同效应.

4 结论

本文研究了以磷钨酸铁负载氮化硼(FePW-BN)作为吸附剂对铀的吸附能力. 研究表明, FePW-BN表面呈负电性且在pH 6时对U(VI)的吸附效果最好; U(VI)在FePW-BN上的吸附几乎不受离子强度的影响; 吸附等温线符合Langmuir吸附模型; 吸附动力学研究发现, 吸附能较快地达到平衡, 动力学符合伪二级动力学模型; 通过Langmuir模型计算得到的U(VI)最大吸附量为864.10 mg/g. 上述研究结果表明, FePW-BN可以作为潜在的吸附材料应用于高离子强度环境中对U(VI)的吸附, 在海水中U(VI)的富集和放射性废水中U(VI)的吸附去除领域有极高的应用价值.

参考文献

- 1 Jiang XH, Xing QJ, Luo XB, Li F, Zou JP, Liu SS, Li X, Wang XK. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 228: 29–38
- 2 Liu H, Li M, Chen T, Chen C, Alharbi NS, Hayat T, Chen D, Zhang Q, Sun Y. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 9227–9234
- 3 Bryant PA. *J Radiol Prot*, 2014, 34: N1–N6
- 4 Manos MJ, Kanatzidis MG. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16441–16446
- 5 Sather AC, Berryman OB, Rebek Jr J. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 13572–13574
- 6 Cooper KL, Dashner EJ, Tsosie R, Cho YM, Lewis J, Hudson LG. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2016, 291: 13–20
- 7 Mathews G, Nagaiah N, Karthik Kumar MB, Ambika MR. *J Radiol Prot*, 2015, 35: 447–455
- 8 Sheng G, Hu J, Alsaedi A, Shammakh W, Monaquel S, Ye F, Li H, Huang Y, Alshomrani AS, Hayat T, Ahmad B. *J Mol Liquids*, 2015, 212: 563–568
- 9 Li D, Egodawatte S, Kaplan DI, Larsen SC, Serkiz SM, Seaman JC, Scheckel KG, Lin J, Pan Y. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 14330–14341
- 10 Abdi S, Nasiri M, Mesbahi A, Khani MH. *J Hazard Mater*, 2017, 332: 132–139
- 11 Gu Z, Wang Y, Tang J, Yang J, Liao J, Yang Y, Liu N. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 303: 1835–1845
- 12 Hu B, Ye F, Ren X, Zhao D, Sheng G, Li H, Ma J, Wang X, Huang Y. *Environ Sci-Nano*, 2016, 3: 1460–1472

- 13 Li ZJ, Wang L, Yuan LY, Xiao CL, Mei L, Zheng LR, Zhang J, Yang JH, Zhao YL, Zhu ZT, Chai ZF, Shi WQ. *J Hazard Mater*, 2015, 290: 26–33
- 14 Solgy M, Taghizadeh M, Ghoddocynejad D. *Ann Nucl Energy*, 2015, 75: 132–138
- 15 Linghu W, Yang H, Sun Y, Sheng G, Huang Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 5608–5616
- 16 Sun Y, Wang X, Ai Y, Yu Z, Huang W, Chen C, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Chem Eng J*, 2017, 310: 292–299
- 17 Zhao D, Gao X, Chen S, Xie F, Feng S, Alsaedi A, Hayat T, Chen C. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 524: 129–138
- 18 Zhu K, Chen C, Xu M, Chen K, Tan X, Wakeel M, Alharbi NS. *Chem Eng J*, 2018, 331: 395–405
- 19 Gu P, Zhang S, Li X, Wang X, Wen T, Jehan R, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Environ Pollut*, 2018, 240: 493–505
- 20 Li J, Wang X, Zhao G, Chen C, Chai Z, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2322–2356
- 21 Zhao G, Huang X, Tang Z, Huang Q, Niu F, Wang X. *Polym Chem*, 2018, 9: 3562–3582
- 22 Li P, Zhun B, Wang X, Liao PP, Wang G, Wang L, Guo Y, Zhang W. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 14368–14378
- 23 Li ZJ, Huang ZW, Guo WL, Wang L, Zheng LR, Chai ZF, Shi WQ. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 5666–5674
- 24 Liu X, Du P, Pan W, Dang C, Qian T, Liu H, Liu W, Zhao D. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 231: 11–22
- 25 Lu C, Zhang P, Jiang S, Wu X, Song S, Zhu M, Lou Z, Li Z, Liu F, Liu Y, Wang Y, Le Z. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 200: 378–385
- 26 Salomone VN, Meichtry JM, Litter MI. *Chem Eng J*, 2015, 270: 28–35
- 27 Fan F, Ding H, Bai J, Wu X, Lei F, Tian W, Wang Y, Qin Z. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 289: 367–374
- 28 Chen H, Huang S, Zhang Z, Liu Y, Wang X. *Acta Chim Sin*, 2017, 75: 560 (in Chinese) [陈海军, 黄舒怡, 张志宾, 刘云海, 王祥科. 化学学报, 2017, 75: 560]
- 29 Pang H, Wang X, Yao W, Yu S, Wang X. *Sci Sin Chim*, 2017, 48: 58–73 (in Chinese) [庞宏伟, 王祥学, 姚文, 于淑君, 王祥科. 中国科学: 化学, 2018, 48: 58–73]
- 30 Liang Y, Gu P, Yao W, Yu S, Wang J, Wang X. *Prog Chem*, 2017, 29: 1062–1071 (in Chinese) [梁宇, 顾鹏程, 姚文, 于淑君, 王建, 王祥科. 化学进展, 2017, 29: 1062–1071]
- 31 Yang S, Wang X, Chen Z, Li Q, Wei B, Wang X. *Prog Chem*, 2018, 30: 225–242 (in Chinese) [杨姗也, 王祥学, 陈中山, 李倩, 韦犇犇, 王祥科. 化学进展, 2018, 30: 225–242]
- 32 Kostoglou N, Polychronopoulou K, Rebholz C. *Vacuum*, 2015, 112: 42–45
- 33 Wang J, Shen J, Fan D, Cui Z, Lü X, Xie J, Chen M. *Mater Lett*, 2015, 147: 8–11
- 34 Cassaboïs G, Valvin P, Gil B. *Nat Photon*, 2016, 10: 262–266
- 35 Li Q, Zhang G, Liu F, Han K, Gadinski MR, Xiong C, Wang Q. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 922–931
- 36 Weng Q, Wang X, Wang X, Bando Y, Golberg D. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 3989–4012
- 37 Yu S, Wang X, Pang H, Zhang R, Song W, Fu D, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 333: 343–360
- 38 Liu F, Yu J, Ji X, Qian M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 1824–1832
- 39 Zhang X, Lian G, Zhang S, Cui D, Wang Q. *CrystEngComm*, 2012, 14: 4670
- 40 Li J, Jin P, Dai W, Wang C, Li R, Wu T, Tang C. *Mater Chem Phys*, 2017, 196: 186–193
- 41 Xiong J, Zhu W, Ding W, Yang L, Chao Y, Li H, Zhu F, Li H. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 19895–19904
- 42 Liu J, Xie S, Geng Z, Huang K, Fan L, Zhou W, Qiu L, Gao D, Ji L, Duan L, Lu L, Li W, Bai S, Liu Z, Chen W, Feng S, Zhang Y. *Nano Lett*, 2016, 16: 6568–6575
- 43 Betiha MA, Hassan HMA, El-Sharkawy EA, Al-Sabagh AM, Menoufy MF, Abdelmoniem HEM. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 182: 15–25
- 44 Zhang N, Zhang TN, Jiang JC, Wang CL, Liu LC. *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 409–420 (in Chinese) [张娜, 张陶娜, 蒋京呈, 王春丽, 刘春立. 叶腊石对水溶液中铈的吸附研究. 中国科学: 化学, 2016, 46: 409–420]
- 45 Wang P, Xiao P, Zhong S, Chen J, Lin H, Wu XL. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 15450–15456
- 46 Xiao P, Wang P, Li H, Li Q, Shi Y, Wu XL, Lin H, Chen J, Wang X. *J Hazard Mater*, 2018, 345: 123–130

Adsorption of U(VI) by boron nitride-supported iron phosphotungstate: an experimental and mechanism study

Hao Wang¹, Feng Chen¹, Qian Ke², Xi-Lin Wu^{1*}, Hongjun Lin², Jianrong Chen^{1,2*}

¹ College of Geography and Environmental Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

² College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

*Corresponding authors (email: dbwxl@zjnu.cn; cjr@zjnu.cn)

Abstract: Ultra small (~2 nm) iron phosphotungstate (FePW) nanoparticles were incorporated with boron nitride (BN) to prepare the FePW-BN composites for efficient adsorption of U(VI). The FePW-BNs were characterized by techniques such as scanning electron microscope, transmittance electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction and X-ray fluorescence spectroscopy. Impact of solution pH, adsorbent concentration, ionic strength and initial U(VI) concentration on the U(VI) adsorption by FePW-BN were investigated by static batch techniques. The results demonstrated the pH had great influence on the U(VI) adsorption by FePW-BN and the maximum adsorption was achieved at pH 6. Ionic strength can barely affect the U(VI) adsorption. The adsorption kinetics follow the pseudo-second-order kinetics model and the adsorption isotherms conformed to the Langmuir model. The maximum adsorption capacities of U(VI) adsorbed by pure BN and FePW-BN are 419.44 and 864.10 mg/g, respectively, demonstrating the dramatically enhanced adsorption capacities of the composite materials. The enhanced adsorption properties of the composites may arise from the change of surface potential after FePW incorporation as well as the synergistic adsorption effect between the FePW nanoparticles and BN. The results imply the FePW-BN composites have great application potential in the concentration and separation of U(VI).

Keywords: iron phosphotungstate, boron nitride, uranium, adsorption, synergistic effect

doi: [10.1360/N032018-00138](https://doi.org/10.1360/N032018-00138)