



磁性多孔活性炭/铁酸钙复合材料对 钍(IV)的吸附性能及机制

崔云霞¹, 韩剑宏¹, 王维大¹, 张连科¹, 李玉梅^{1,2}, 孙鹏^{1,2}

(1. 内蒙古科技大学 能源与环境学院, 包头 014010;

2. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 武汉 430074)

摘要: 本文采用 KHCO_3 活化制备多孔活性炭(Porous activated carbon, PAC), 然后用水热法制备磁性多孔活性炭/铁酸钙复合材料(PAC/CF), 考察其对水溶液中钍(IV)的吸附特性, 并通过扫描电镜、比表面积分析仪、X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱、振动样品磁强计和 Zeta 电位等手段对复合材料进行表征, 验证其合成的可靠性及磁分离性能, 揭示其吸附机制。结果表明: PAC 与磁性铁酸钙(Calcium ferrite, CF)成功复合并能有效吸附废水中的钍(IV)。在 $\text{pH}=4.0$ 、投加量为 0.4 g/L、吸附时间为 50 min 的最佳条件下, PAC/CF 对钍(IV)的吸附量可达 129.8 mg/g。PAC/CF 对钍(IV)的吸附动力学符合准二级模型, 吸附等温线符合 Langmuir 模型, 热力学参数表明吸附反应是自发吸热的。PAC/CF 对钍(IV)的吸附机理为静电吸附、离子交换和配位反应, pH 和离子强度对 PAC/CF 吸附钍(IV)的影响较为显著, PAC/CF 可再生得以循环利用。

关键词: 多孔活性炭; 铁酸钙; 磁性复合材料; 钍(IV); 吸附

文章编号: 1004-0609(2022)-01-0236-15

中图分类号: TB33

文献标志码: A

引文格式: 崔云霞, 韩剑宏, 王维大, 等. 磁性多孔活性炭/铁酸钙复合材料对钍(IV)的吸附性能及机制[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(1): 236–250. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40022

CUI Yun-xia, HAN Jian-hong, WANG Wei-da, et al. Adsorption performance and mechanism of magnetic porous activated carbon/calcium ferrite composite for thorium(IV)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(1): 236–250. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40022

钍(Th)属于锕系元素, 通常由电厂褐煤燃烧、核工业放射性废料排放和稀土开采等工业过程进入水体和土壤^[1]。含钍(IV)废水具放射性、致癌性和毒性, 对环境和生物会造成严重的、不可逆转的伤害。此外, Th(IV)是潜在的核能资源, 很可能替代日渐匮乏的铀资源成为未来核反应堆的主要燃料, 为人类提供能源。因此, 从高放射性液体或其他含 Th(IV)废水中分离 Th(IV), 不仅可以回收利用这种宝贵的核能金属, 而且还可以减少 Th(IV)对环境造成的污染。目前, 含 Th(IV)废水的主要处理方法有化学沉淀法、离子交换法、吸附法^[2]、液液萃取法等, 但这些方法处理费用高, 效果差且存在二

次污染。因此, 开发简单高效、价格低廉的吸附剂是吸附回收 Th(IV)的关键一步。

生物炭是以各种富碳生物质或废物为原料在厌氧条件下进行热解而获得的一种低成本的环境友好型吸附剂。近年来, 生物炭具有多孔碳质结构和高吸附容量^[3–4], 被越来越多的人认为是一种极具优势的支撑介质。此外, 其表面丰富的无机矿物含量(Ca、P、K 等)和含氧官能团(—OH、—COOH 等), 使其能诱导沉淀、静电相互作用和表面吸附/络合等多种表面相互作用, 去除废水中的重金属元素。最近一项研究报道, 磁性生物炭负载纳米零价铁对水溶液中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+}

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金资助项目(2016BS0511, 2020MS02015, 2019LH02006)

收稿日期: 2020-12-20; 修订日期: 2021-03-15

通信作者: 韩剑宏, 教授, 博士; 电话: 13171250789; E-mail: hjhlpmp@163.com

等重金属离子具有优良的吸附性能^[5]。但目前用生物炭复合材料吸附溶液中的放射性元素 Th(IV)还鲜见报道。一般来说, 由生物质直接炭化制备的原始生物炭具有的比表面积和孔隙率相对较低, 表面官能团相对较少, 使污染物去除率受到限制。因此, 需要对生物炭进行适当的改性和点缀。以往的研究表明, 在一定的活化温度下, KHCO₃ 可以对生物炭进行化学活化, 产生一种高比表面积、丰富的活性基团、具有分级多孔结构的生物炭衍生物^[6], 我们称其为多孔活性炭 (Porous activated carbon, PAC)。虽然 PAC 具有良好的吸附性能, 但从水溶液中分离粉末状 PAC 存在一定的困难, 这限制了其在废水处理中的广泛应用。

近年来, 在吸附剂中引入了磁选技术。利用各种磁性粒子实现了生物炭材料的磁性分离。尖晶石型铁氧体 MFe₂O₄(M 是一种二价金属阳离子, 如 Ca²⁺、Mn²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺)是一种磁性材料, 它们已广泛应用于水处理中。在铁氧体中, 铁酸钙(Calcium ferrite, CF)是一种具有较大饱和磁化强度、优异的化学稳定性和机械硬度的磁性材料, 它在吸附剂的高效回收中表现出优异的性能。因此, 为实现 PAC 与 CF 在复合材料中的协同作用, 以结合它们的优点, 我们尝试将 PAC 与 CF 颗粒相结合, 构建一种高吸附能力、易分离的新型磁性多孔活性炭/铁酸钙复合材料(PAC/CF)。PAC/CF 的新颖之处是可以进一步增加更多的官能团、更大的比表面积和孔隙体积, 且提高 CF 颗粒的分散性^[7]。

基于上述考虑, 本研究采用水热法合成了 PAC/CF, 用于废水中 Th(IV)的吸附。PAC/CF 不仅具有多孔材料的优点, 而且还具有对 Th(IV)配位作用强、吸附容量大等特点。PAC/CF 对溶液中 Th(IV)的吸附目前还未见文献报道。本文从初始 pH 值、离子强度、吸附剂投加量、吸附时间、Th(IV)初始浓度、温度及解吸试验等方面探究了 Th(IV)在 PAC/CF 上的吸附性能, 并分析了 PAC/CF 对 Th(IV)的吸附机制。

1 实验

1.1 主要试剂

钍标准溶液购自中国核工业集团公司北京化

工冶金研究院。将 Th(NO₃)₄·4H₂O (纯度≥97%) 溶于去离子水中, 并进一步稀释至试验所需浓度, 制备了 Th(IV)原液(1000 mg/L)。溶液的 pH 值维持在 2, 用 1 mol/L HNO₃ 进行调节; 玉米秸秆取自包头市周边农用废弃物; 偶氮胂III(AR 级, 天津市化学试剂一厂); DI 水为自制。

1.2 材料的表征方法

本研究采用场发射扫描电镜和 X 射线能谱分析仪(美国 FEI Inspect F50 型)观察 PAC/CF 的形态、粒度及元素分布; 采用比表面积分析仪(北京金埃谱科技有限公司 NOVA4000e 型)测定材料比表面积和孔隙结构; 用傅里叶红外光谱仪(德国 BRUKER Tensor II 型)探究材料表面官能团的种类和变化; 采用 X 射线衍射分析仪(德国 BRUKER D8 AA25 型)检测 PAC/CF 的结晶度; 采用室温振动样品磁强计(VSM 美国)对其磁性能进行了测量; 采用 Zeta 电位分析仪(马尔文 zs90)对 PAC/CF 在不同 pH 值下进行了 Zeta 电位分析; PAC/CF 吸附前后的化学成分采用 X 射线光电子能谱分析进行分析(英国 Thermo Scientific ESCALAB 250 XI 型)。

1.3 PAC/CF 复合材料的合成

将玉米秸秆取回、洗净、风干后破碎, 过 100 目筛(孔径小于 150 μm)后所得粉末装袋备用。

首先, 将玉米秸秆粉末和 KHCO₃(AR)按照质量比 1:1 的比例混合进行碱活化, 把混合物置于管式炉内在 800 °C 下热解 2 h, 由此得到 PAC。热解过程中加热速率为 10 °C/min, N₂ 吹扫速率为 200 mL/min。

然后, 按摩尔比 1:2 将 0.01 mol CaCl₂ (AR) 和 0.02 mol FeCl₃·6H₂O(AR) 分别溶解于 15.0 mL 超纯水中, 磁力搅拌 10 min 使其混合均匀。接着将 4 g 氨三乙酸(AR)和 3 g 淋洗前的 PAC 加入混合溶液中, 搅拌 20 min 使其混合均匀, 溶液总体积加至大约 60 mL, 用 pH 计调节混合溶液 pH 值至 11, 搅拌 30 min 后有红棕色沉淀产生。

最后, 将制备好的混合溶液转移至 50 mL 高压反应釜置于 180 °C 真空干燥箱反应 12 h, 洗涤干燥制得 PAC/CF。其中 KHCO₃ 不仅优化了生物炭结构, 而且利于材料合成过程中 pH 值的升高。

1.4 PAC/CF 吸附试验

以制备得到的 PAC/CF 为吸附剂, 将配制的一定浓度的 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 溶液与吸附剂一同加入到锥形瓶中, 用 0.1 mol/L HNO_3 和 NaOH 调节混合溶液 pH 值, 再将其置于恒温振荡器(250 r/min)中进行吸附试验, 然后用磁铁将吸附剂回收。采用控制变量法探究了初始 pH 值(2.5~7.0)、离子强度(0~1.0 mol/L)、PAC/CF 投加量(0.08~0.8 g/L)、吸附时间(2~240 min)、初始浓度(2~100 mg/L)和温度(15~35 °C)对 PAC/CF 吸附性能的影响。所有试验均重复进行并计算结果取其平均值。

式(1)和(2)分别表示 PAC/CF 对 Th(IV) 的去除率 R 和吸附量 q_e 。

$$R = \frac{(\rho_0 - \rho_e)}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; ρ_0 和 ρ_e 分别为初始时刻和平衡时溶液中 Th(IV) 的质量浓度, mg/L; R 为 Th(IV) 的去除率, %; V 为溶液的体积, L; m 为吸附剂投加量, g。

1.5 PAC/CF 解吸试验

称取 0.01 g 吸附钝后的 PAC/CF 投入 25 mL 0.1 mol/L 的 HNO_3 溶液中, pH 值调为 4.0, 然后将混合物于 25 °C 下振荡解吸 120 min。最后, 通过磁铁分离溶液中的吸附剂, 测定去除吸附剂后的溶液中钍离子浓度 ρ_1 。将解吸后的吸附剂用去离子水洗涤 3 次, 置于 60 °C 干燥箱烘干至质量不变, 再进行吸附-解吸试验, 循环 5 次。

式(3)和(4)分别表示 PAC/CF 对 Th(IV) 的解吸量 d 和解吸率 D :

$$d = \frac{\rho_1 V}{m} \quad (3)$$

$$D = \frac{d}{q_e} \times 100\% \quad (4)$$

式中: d 为 Th(IV) 的解吸量, mg/g; ρ_1 为解吸平衡时溶液中 Th(IV) 的质量浓度, mg/L; V 为溶液的体积, L; m 为 PAC/CF 的投加量, g; q_e 为 PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附量, mg/g; D 为 Th(IV) 的解吸率, %。

2 结果与讨论

2.1 PAC/CF 的表征

2.1.1 扫描电镜及能谱(SEM-EDS)分析

图 1 中的 SEM 像清晰直观地反映了 PAC/CF 复合材料的形貌变化以及 CF 颗粒在 PAC 表面上的分布。图 1(a)所示为本课题组先前研究过的玉米秸秆粉末直接碳化得到的生物炭的典型形貌, 即具有许多规则和垂直通道的多孔结构。由图 1(b)可见, 本研究中经 KHCO_3 活化的多孔活性炭具有分级多孔结构(大孔-介孔-微孔), 类似于已有文献中提到的碳泡沫^[8], 这使其比表面积大幅增加, 有利于 PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附。图 1(c)所示为 CF 的 SEM 像, 可以看出, CF 粒子呈不规则球体且大部分粒子团聚在一起。此外, CF 粒子在彼此紧密相连, 相互融合的同时, 又保持了开放结构, 使其对 Th(IV) 具有更高的吸附能力^[9]。然而, 由图 1(d)可见, CF 粒子均匀分散嵌于 PAC 载体的多孔结构上, 而且, 覆盖了 CF 的分级多孔结构位置发生了不同程度的塌陷和损伤, 导致 PAC/CF 的比表面积和孔隙容量较 PAC 有所减小。由图 1(e)可见, CF 成功地负载在 PAC 上, 这种复合避免了 CF 粒子因具磁性而极易发生团聚的情况, 大大提高了 CF 的颗粒分散性。由图 1 还可以看出, PAC/CF 表面粗糙且有许多不规则的细小颗粒在 PAC 的表面与孔隙中均匀分布, 这确保了 PAC/CF 仍具有较大的比表面积。此外, 图 1(f)中 EDS 能谱分析表明, PAC/CF 表面主要由 C、O、Fe、Ca 等元素组成。其中 C 的峰证实了 PAC 的存在, 而 O 的峰则说明 PAC/CF 上存在铁酸钙和含氧官能团; Fe 和 Ca 的峰进一步表明 CF 颗粒已被成功复合于分级多孔活性炭载体上, 与前文描述相一致。

2.1.2 孔结构(BET)分析

本试验制备的炭材料的比表面积如表 1 所示。根据 BET 分析, PAC 的比表面积为 $1198 \text{ m}^2/\text{g}$, 是生物炭的 15.2 倍。PAC 的孔容和孔径较生物炭都明显减小。这是由于纯生物炭的孔隙结构主要以大孔和介孔为主, 而经 KHCO_3 改性后的 PAC 产生了梯度多孔结构(大孔-介孔-微孔), 增大了介孔和微孔的比例和数量, 也可能是 KHCO_3 与秸秆中有机物的反应进一步促进生物炭孔隙结构的发展, 同时

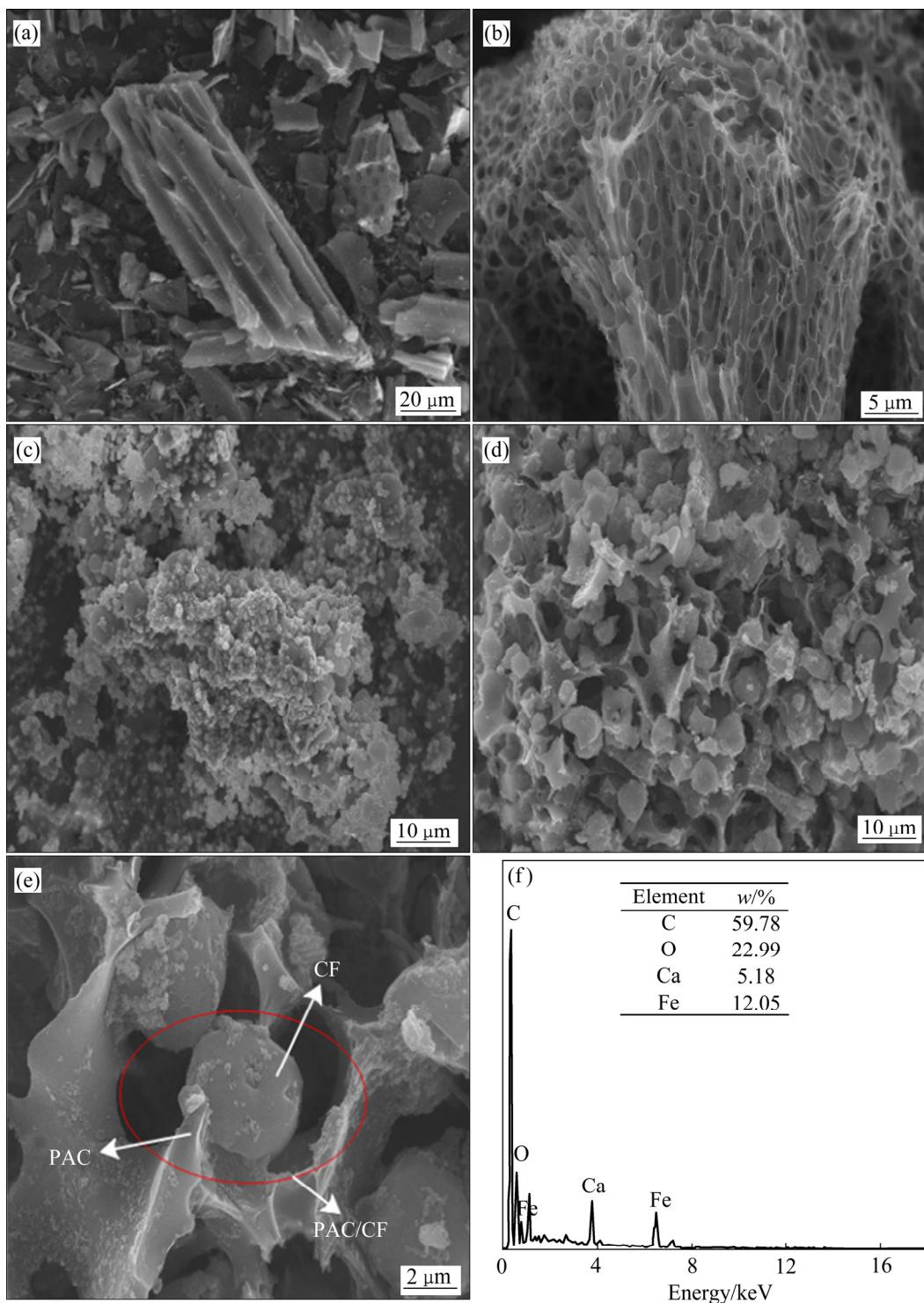


图1 生物炭、PAC、CF、PAC/CF、PAC/CF 的 SEM 像和 PAC/CF 的 EDS 谱

Fig. 1 SEM images of Biochar(a), PAC(b), CF(c), PAC/CF(d), PAC/CF(e) and EDS spectrum of PAC/CF(f)

引入许多新的不饱和键和含氧官能团。此外, 结果表明, PAC/CF 的比表面积为 $645 \text{ m}^2/\text{g}$, 远远大于纯生物炭($79 \text{ m}^2/\text{g}$)但小于 PAC, 其孔容和孔径均稍小于 PAC。这是由于 CF 颗粒成功复合在 PAC 上,

使其多孔结构产生了塌陷和损伤。SEM-EDS 的描述与此结果相一致。PAC/CF 的高比表面积为其吸附 Th(IV)提供了更多的吸附位点和反应中心, 将更加有利于 PAC/CF 对 Th(IV)的吸附。

表1 材料的孔结构分析

Table 1 Pore structure analysis of materials

Material	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Aperture/nm
Biochar	79	0.58	4.39
PAC	1198	0.42	3.73
CF/PAC	645	0.36	3.19

2.1.3 X射线衍射(XRD)分析

用XRD分析了样品的晶体结构和物相组成。如图2所示,PAC的XRD谱中存在许多杂峰,而以23°为中心的一个强而宽的峰是由典型的无序玻璃状碳聚合物引起的^[8]。CF的XRD谱与立方尖晶石结构铁酸钙(JCPDS 72-1199)完全吻合,CF显示六个主要特征峰在2θ为29.26°、32.76°、35.20°、40.20°和49.06°处,分别对应于尖晶石结构的(111)、(320)、(121)、(131)和(401)晶面^[10]。在后一节红外光谱分析中也证实了这一点,CF的立方尖晶石结构对应的两个主要吸收峰分别位于528和428 cm⁻¹处。在PAC/CF的XRD谱中发现预期的尖晶石铁氧体结构,表明了PAC和CF在PAC/CF中共存。由于PAC的衍射强度较小,C在23°的峰值密度随着CF颗粒负载到PAC上而减弱。此外,从图2中可看出,CF和PAC/CF样品的XRD谱相似,且未发现其他杂质相,说明CF已成功负载于PAC的分级多孔结构上。

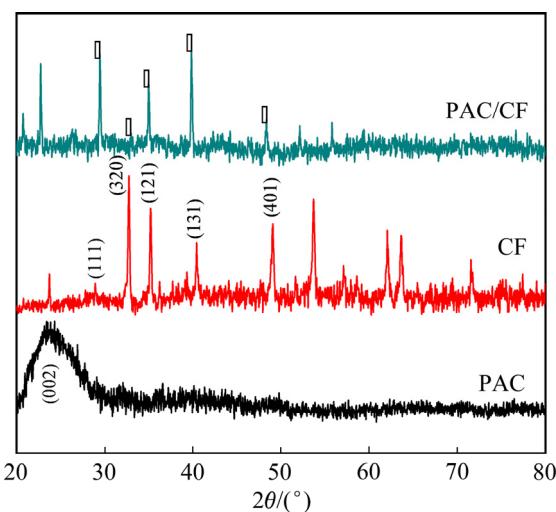


图2 PAC、CF、PAC/CF的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of PAC, CF and PAC/CF

2.1.4 红外光谱(FT-IR)分析

图3所示为PAC、CF、PAC/CF的FT-IR图谱。由图3可见,PAC/CF的谱图与CF粒子的相似。纯CF中,3122和1591 cm⁻¹分别对应于O—H和C=O的振动吸收峰。1004、897、523和448 cm⁻¹分别与Fe—Ca、Fe—O和Ca—O的伸缩振动峰相对应^[11]。PAC的红外谱图显示在3250~3400、1410~1620和1000~1100 cm⁻¹处的特征吸收峰分别对应于O—H、C=C和C—O的伸缩振动峰^[12~13],这可能是由于在PAC活化过程中,KHCO₃与秸秆有机组分反应使纤维素键断裂生成的多种可以与Th(VI)发生络合等反应的活性基团。从PAC/CF谱图中可以清晰地观察到,其具有CF和PAC的主要特征峰^[11],而且纯CF中Fe—Ca、Fe—O和Ca—O等主要特征峰在PAC/CF中发生了轻微的移动(由1004、523和448 cm⁻¹移至998、528和428 cm⁻¹处)。PAC在复合了CF后,谱中3218 cm⁻¹峰发生偏移至3354 cm⁻¹,且峰宽和峰强发生了相应的变化,其原因可能是由于O—H键的引入。这些位移及峰强度和宽度的变化都证实了CF与PAC之间形成了一种紧密联系且发生了一定的相互作用。1588 cm⁻¹处的宽吸附峰表示羧基或羧基中的C=O弯曲振动吸收峰,这与复合材料合成过程中加入NTA生成大量羧基(—COOH)密切相关。以上结果都表明,PAC和CF在PAC/CF中共存,即CF粒子已成功负载于PAC的分级多孔结构上。这与SEM-EDS、BET和XRD等表征结果保持一致。

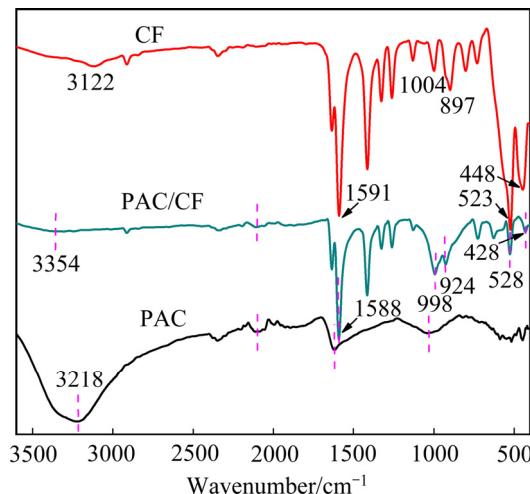


图3 PAC、CF、PAC/CF的FT-IR谱

Fig. 3 FT-IR spectra of PAC, CF and PAC/CF

2.1.5 磁滞回线(VSM)分析

磁化曲线的特性决定了铁磁材料的实用性。本研究于室温下, 在 3 T 的外加磁场下, 用振动样品磁强计研究了样品的磁性能。如图 4 所示, PAC/CF 的磁滞回线是正常磁滞回线(S 形), 剩磁和矫顽力(H_c)都几乎为零, 这是尖晶石铁氧体材料的典型特征^[14]。说明它们具有超顺磁性特征, 这使材料容易从水溶液中快速磁分离。此外, PAC/CF 的饱和磁化强度(M_s)为 18.85×10^{-4} T。据已有文献可知, PAC/CF 的 M_s 值显著小于纯 CF 颗粒, 这是由于 PAC/CF 中存在非磁性 PAC。图 4 还显示, 这种磁性特征有助于 PAC/CF 的有效分散以从水溶液中吸附 Th(IV), 也促进了利用外部磁场将 PAC/CF 从处理溶液中的磁分离。结果表明, PAC/CF 具有优异的磁性能, 利于其在试验中吸附分离和脱附再生, 大大降低了污染物吸附和提取过程的能耗。

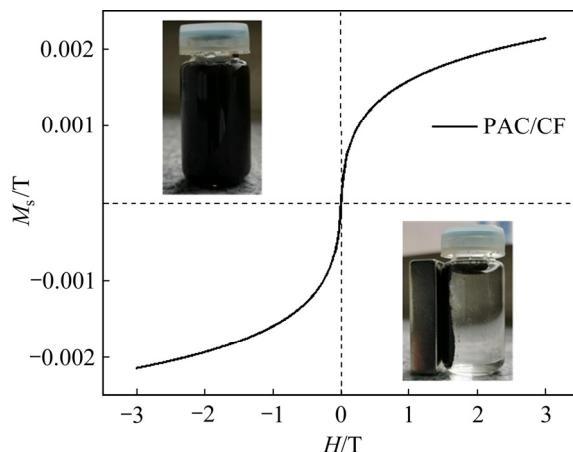
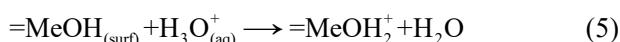


图 4 PAC/CF 的磁滞回线谱图

Fig. 4 Hysteresis loop spectrum of PAC/CF

2.1.6 Zeta 电位分析

通过对 PAC、CF 和 PAC/CF 在不同 pH 值的溶液中的 Zeta 电位的测定, 确定了 PAC/CF 的等电点(pH_{zpc})。如图 5 所示, 由于 PAC 的负 Zeta 电位值特性, CF 相较于 PAC/CF 具有更正的 Zeta 电位值。由图 5 可知, PAC/CF 的 $pH_{zpc}=3.12$, 说明当 $pH < 3.12$ 时, PAC/CF 表面被质子化, 且由于以下反应而带正电荷^[15], 可作为阳离子交换剂。



Me 表示铁酸钙的表面。

当 $pH > 3.12$ 时, PAC/CF 表面由于去质子化而

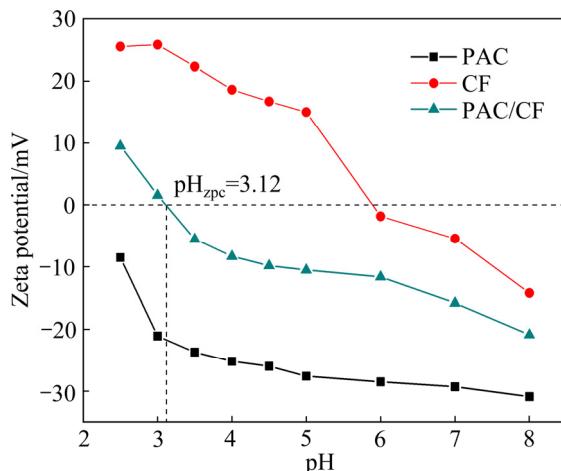
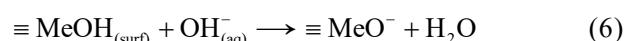


图 5 PAC、CF、PAC/CF 的 Zeta 电位图

Fig. 5 Zeta potential diagram of PAC, CF and PAC/CF

带负电荷(如反应式(5)), 负电荷表面通过库仑相互作用吸引带正电荷的 Th(IV)。



2.2 PAC/CF 对 Th(IV)的吸附

2.2.1 溶液 pH 和离子强度对 PAC/CF 吸附 Th(IV)的影响

在温度为 25 °C、Th(IV)初始浓度为 50 mg/L 且 PAC/CF 投加量为 0.4 g/L 的条件下, 用 NaClO₄调节溶液离子强度为 0.0~1.0 mol/L, 反应前 pH 值范围调至 2.0~7.0, 吸附 50 min。pH 值和离子强度对 PAC/CF 吸附 Th(IV)的影响如图 7 所示。溶液初始 pH 值对 PAC/CF 吸附 Th(IV)的影响较为显著, 因为 pH 值的变化直接影响了 PAC/CF 的表面电荷、吸附位点的形成、PAC/CF 与金属离子之间的化学作用及吸附质的化学形态。pH≤6.0 时, PAC/CF 的吸附量随着 pH 值的增加而增大, 这是因为 PAC/CF 在溶液中由于表面羟基化作用生成了具有较大活性的表面, PAC/CF 表面的羟基基团在溶液中会随 pH 值的变化而不同。如图 6 所示, pH≤2.0 时, Th(IV)的水解受到抑制, 其主要形态为 Th⁴⁺, 而 Th(OH)³⁺不到 10%。这时溶液中 H⁺浓度很高, PAC/CF 对 Th(IV)的吸附主要是 Th(IV)与羟基发生离子交换吸附, 此时 pH<pH_{zpc}, Th(IV)因静电斥力难以吸附于 PAC/CF 的正电荷表面^[16~17]。此外, 溶液中 H⁺与 Th⁴⁺形成了竞争吸附, 占据了吸附剂表面

的有效活性位点，致使 PAC/CF 对 Th(IV)的吸附效果较低。pH=2.5 时，Th(IV)的主要形态是 Th⁴⁺和 Th(OH)³⁺；然而随着 pH 值的上升，Th(IV)的水解加剧，当 pH_{zpc}<pH≤4.5 时，Th(IV)在溶液中主要以带正电荷的 Th(OH)₂²⁺、Th(OH)₃⁺、[Th(CH₃COO)]³⁻ 和 [Th(CH₃COO)₂]²⁻ 形态存在。PAC/CF 表面的负电荷官能团增加，两种异性电荷之间的静电引力提高了 PAC/CF 对溶液中 Th(IV) 的吸附效率^[18]。与此同时，PAC/CF 上羧基、羟基等活性基团与 Th(IV) 水解产物的配位作用也上升；4.5<pH≤6.0 时，Th(IV) 在溶液中形成 Th(OH)₄ 沉淀 ($K_{sp}=2\times10^{-45}$)，失去 1 个或 2 个水分子后可形成 ThO(OH)₂ ($K_{sp}=5\times10^{-24}$) 和 ThO₂ 沉淀，造成假吸附现象，使得 PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附量仍在增加。从图 6 可看出，pH>6.0 后，Th(IV) 几乎全部形成 Th(OH)₄ 沉淀。而 CROMERS 等^[19] 计算了 Th(IV) 在 0.1 mol/L NaClO₄ 介质中的存在形态；计算表明，pH≥10.0 时，溶液中 Th(IV) 已有 99% 形成 Th(OH)₄ 沉淀。本研究采用的试验体系中，Th(IV) 初始浓度为 50 mg/L 且 pH 值为 4.0，所以 Th⁴⁺ 不会形成沉淀。

由图 7 可见，Th(IV) 在 PAC/CF 上的吸附量随离子强度的增大而减少，这可能是因为溶液离子强度影响 Th(IV) 的活度系数，从而限制了 Th(IV) 向 PAC/CF 表面的转移。另外，溶液中的 Na⁺ 会与 Th(IV) 发生竞争吸附，致使 Th(IV) 的吸附量随 Na⁺ 浓度的增大而减少。此外，因溶液中的高浓度 Na⁺ 与 Th(IV) 都带有正电荷，会降低 Th(IV) 的活度进而

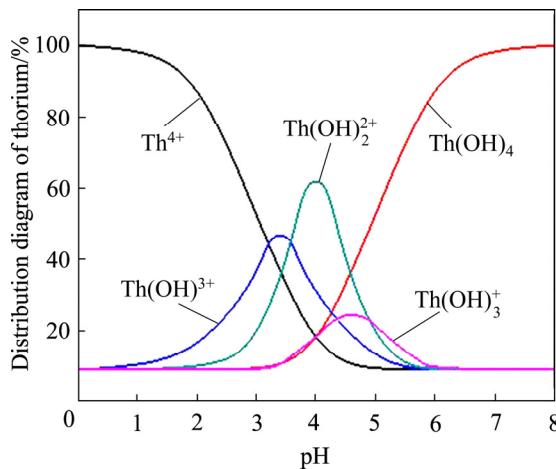


图 6 不同 pH 值下钍在溶液中的形态分布图

Fig. 6 Distribution diagram of thorium in solution under different pH values

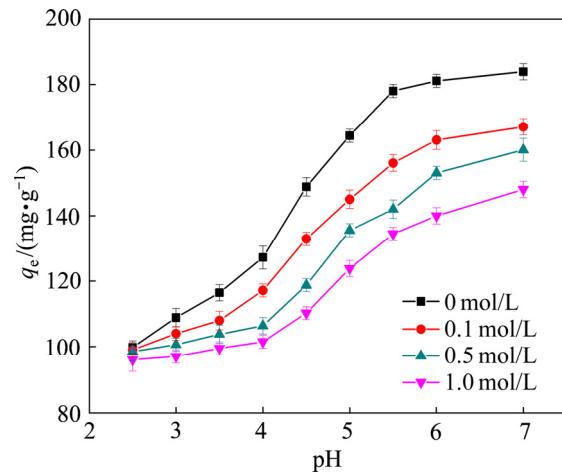


图 7 pH 对 PAC/CF 吸附 Th(IV) 的影响

Fig. 7 Effect of pH on Th(IV) adsorption by PAC/CF

降低吸附量。且有文献指出，表面配位作用主要受 pH 值变化的影响，而离子交换则主要被溶液中离子强度影响。故 pH 值和离子强度对 PAC/CF 吸附 Th(IV) 的影响也较为显著。

2.2.2 投加量对 PAC/CF 吸附 Th(IV) 的影响

在 Th(IV) 溶液的初始浓度为 50 mg/L、pH 值为 4.0、反应温度为 25 °C、吸附时间为 50 min 的条件下，PAC/CF 投加量对 Th(IV) 的吸附量和去除率影响结果如图 8 所示。显然，在吸附初期，PAC/CF 对 Th(IV) 的去除率随着吸附剂用量的增加而急剧增加。当投加量超过 0.6 g/L 后，它对 Th(IV) 的去除率几乎达到一个恒定值，这是由于高吸附剂用量使有效溶质不足以完全覆盖 PAC/CF 的吸附位点。然而，PAC/CF 的吸附量随投加量的增加而逐渐降低，

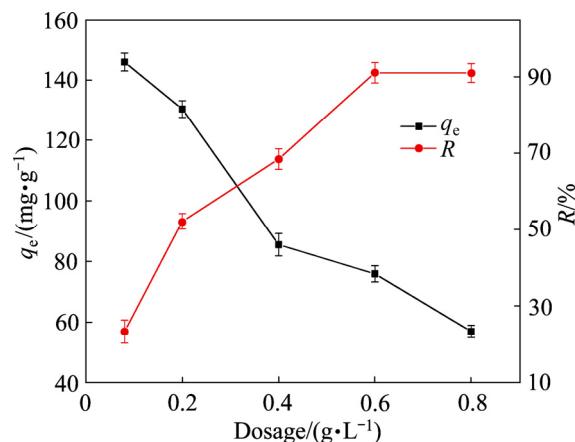


图 8 投加量对 PAC/CF 吸附 Th(IV) 的影响

Fig. 8 Effect of dosage on Th(IV) adsorption by PAC/CF

这主要是由于在一定浓度的 Th(IV) 溶液中, 吸附剂尚未使用的空余活性位点随 PAC/CF 投加量的增加而增多。与此同时, 活性中心的聚集和重叠也减小了 PAC/CF 的可吸附比表面积, 从而降低了水溶液中 Th(IV) 在 PAC/CF 上的吸附量。因此, 试验 PAC/CF 投加量范围控制在 0.2~0.6 g/L, 最佳投加量为 0.4 g/L。

2.2.3 时间对 PAC/CF 吸附 Th(IV) 的影响

在 Th(IV) 溶液的初始浓度为 50 mg/L, pH 值为 4.0、反应温度为 25 °C、吸附剂投加量为 0.4 g/L 的条件下, 时间对 PAC/CF 吸附 Th(IV) 的影响结果如图 9 所示。由图 9 可知, PAC/CF 在 0~20 min 对 Th(IV) 的单位吸附量增长快速, 之后吸附速率随着时间的推移而减慢, 最终达到平衡。在快速吸附阶段, 小尺寸的 CF 有利于 Th(IV) 由水溶液向吸附剂的活性位点扩散^[20]。此外, 吸附刚开始时, PAC/CF 能够提供较多的吸附位点且溶液中 Th(IV) 浓度较高, 传质推动力也较大, 也导致前期吸附量增长速率较快。20 min 后, 吸附进入缓慢扩散阶段, 这是由于 PAC/CF 上的活性位点随着反应时间的增加而逐渐减少, 直至 50 min 后达到吸附平衡, 最大吸附量可达 129.8 mg/g。显然, PAC 在快速吸附平衡中的高效率以及其高吸附容量, 使得 PAC/CF 的吸附容量大于 CF。

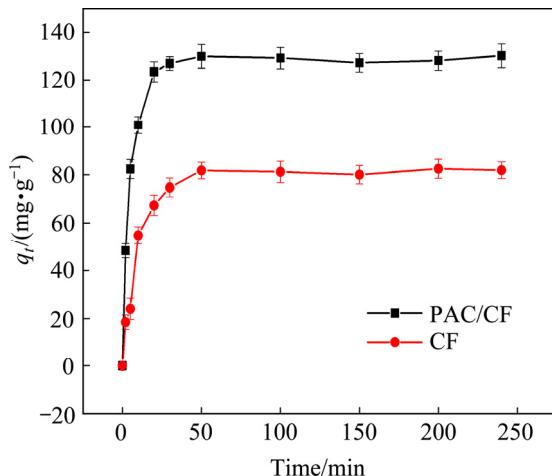


图 9 时间对 PAC/CF 吸附 Th(IV) 的影响

Fig. 9 Effect of time on Th(IV) adsorption by PAC/CF

2.2.4 初始浓度和温度对 PAC/CF 吸附 Th(IV) 的影响

在 Th(IV) 溶液的 pH 值为 4.0、吸附剂投加量为

0.4 g/L、吸附时间为 50 min 的条件下, Th(IV) 的初始浓度和温度对吸附的影响结果如图 10 所示。由图 10 可知, PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附量随 Th(IV) 的初始浓度的增加而增加, 最后趋于饱和。这是由于溶液中 Th(IV) 数量随着 Th(IV) 初始浓度升高而增多, PAC/CF 表面的活性位点逐渐吸附至饱和, 所以吸附量升高。同时, PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附量随着温度的升高而明显提高, 这表明升高温度能促进 PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附, 因为 PAC/CF 表面可与 Th(IV) 相互作用的活性吸附点位会随温度的升高而增多, 从而提升了吸附效果。

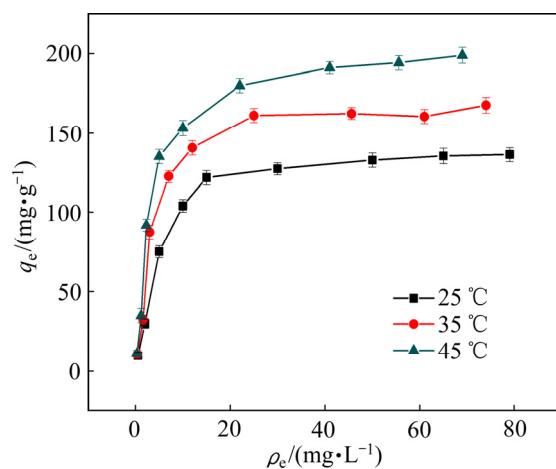


图 10 初始浓度和温度对 PAC/CF 吸附 Th(IV) 的影响

Fig. 10 Effects of initial concentration and temperature on Th(IV) adsorption by PAC/CF

2.2.5 PAC/CF 对 Th(IV) 的解吸

在实际应用中, 吸附剂的选择不仅取决于其吸附重金属的能力, 还取决于其再生和再利用的经济效益。在解吸过程中, 大量粒子的损失可能会导致关键的环境问题, 因此有效的解吸性能研究是吸附研究的必要环节。吸附剂用 0.1 mol/L HNO₃ 洗涤脱附后被重复使用。如图 11 所示, PAC/CF 的初次去除率和解吸率分别为 92.83% 和 91.16%, 经过 5 次吸附-解吸-吸附循环后, 其去除率仍达 83.86%, 解吸率同样高达 81%, 说明 PAC/CF 具有良好的循环利用性能, 是一种高效吸附回收废水中放射性核素 Th(IV) 的新型吸附剂。

2.3 PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附动力学研究

为进一步研究 PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附过程的速率并解释这种反应速率规律的可能机理, 用准一

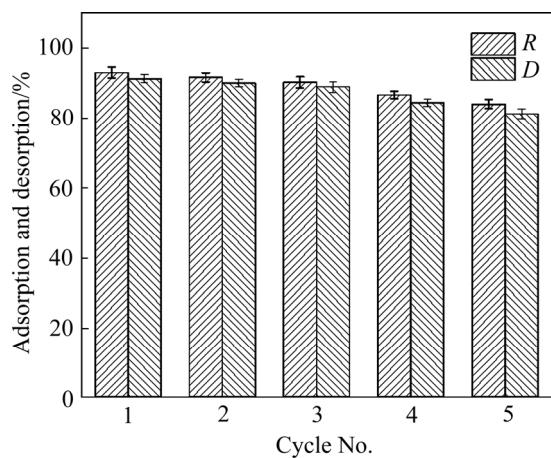


图 11 Th(IV) 的吸附与解吸

Fig. 11 Adsorption and desorption of Th(IV)

级、准二级动力学模型^[21]对所得试验数据进行拟合, 拟合方程见式(7)和(8)。

准一级动力学方程:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-\frac{k_1}{2.303}t)] \quad (7)$$

准二级动力学方程:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

式中: q_t 为 t 时刻 PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附量, mg/g; q_e 为平衡时 PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附量, mg/g; t 为反应时间, min; k_1 为一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ 。

分别对 PAC/CF 和 CF 的动力学数据拟合, 非线性拟合结果如图 12 所示, 准一级和准二级动力学模型参数见表 2。由表 2 可知, 准二级动力学模型的相关系数 R^2 均高于准一级模型的相关系数, 且该模型计算得到的理论平衡吸附容量与试验值大致相同, 表明 PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附更符合准二级动力学模型。因此, PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附速率主要由化学反应或通过电子共享、电子得失作用

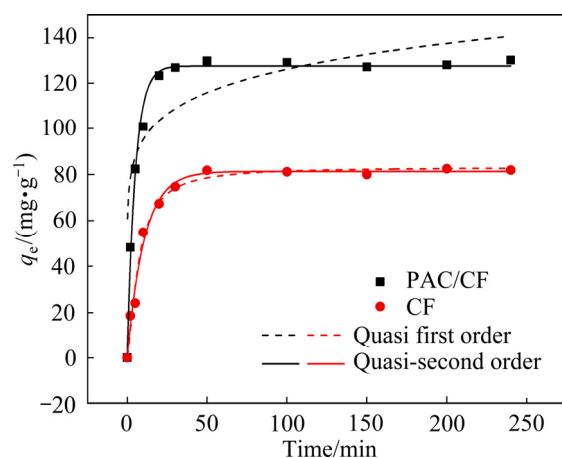


图 12 PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附动力学特征

Fig. 12 Adsorption kinetics of Th(IV) on PAC/CF

等形成化学键的化学吸附控制^[22]。

2.4 PAC/CF 对 Th(IV) 的等温吸附研究

为了更准确地描述 Th(IV) 在 PAC/CF 上的吸附机理, 本研究利用 Langmuir 吸附等温模型和 Freundlich 吸附等温模型^[22]对在 15、25 和 35 ℃三个温度下所得到的试验数据进行拟合分析。拟合方程见式(9)和(10)。

Langmuir:

$$q_e = \frac{K_L q_m}{1 + K_L \rho_e} \rho_e \quad (9)$$

Freundlich:

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (10)$$

式中: ρ_e 为吸附平衡时溶液中 Th(IV) 的浓度, mg/L; q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_m 饱和吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 常数, L/mg; K_F 为表征吸附能力的常数, L/g; n 是表示吸附趋势大小的常数。

分别以 ρ_e 对 q_e 作图, 拟合曲线的具体参数和拟合结果如表 3 和图 13 所示。比较图 13 两个等温线方程拟合曲线并结合表 3 可知, 不同温度条件下,

表 2 PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附动力学数据

Table 2 Adsorption kinetics data of PAC/CF on Th(IV)

Adsorbent	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Quasi first order dynamic model			Quasi-second order dynamics model		
		$q_0/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_0/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
PAC/CF	129.834	80.854	0.512	0.602	127.557	0.197	0.991
CF	81.827	83.240	0.058	0.969	81.320	0.094	0.987

表3 PAC/CF对Th(IV)的吸附等温线数据

Table 3 Adsorption isotherm data of PAC/CF to Th(IV)

Temperature/ °C	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$1/n$	$K_F/(\text{mg}^{1-n}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-n})$	R^2
25	149.019	0.197	0.980	0.206	60.072	0.895
35	178.622	0.262	0.971	0.183	81.527	0.879
45	208.528	0.292	0.983	0.181	97.649	0.875

Langmuir 吸附曲线较 Freundlich 吸附曲线拟合得更好, 同时得到的理论吸附容量 Q_{\max} 与试验得到的数据基本一致。因此, 采用 Langmuir 方程描述 PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附动态优于采用 Freundlich 方程, 表明 PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附过程更符合单层吸附模式, 且表面活性位点分布均匀, 以均匀吸附为主。

在 Langmuir 模型中, 参数 K_L 值随着温度升高而增加, 表明 Th(IV) 在 PAC/CF 上的吸附是吸热过程, 温度升高更利于吸附反应的发生, 可能是温度升高使分子热运动加剧, 增加了 Th(IV) 与 PAC/CF 之间的碰撞与接触机会^[22]。此外, 分离因素常数 R_L 也经常用于检验合成的复合材料是否适合用于吸附某些金属离子, R_L 的值可根据式(11)计算得出。如果 $R_L > 1.0$, 表示 PAC/CF 不适合用于吸附该金属离子; $0 < R_L < 1.0$, 表示 PAC/CF 适合用于吸附该金属离子; $R_L = 0$ 则表示吸附反应不可逆。

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \rho_0} \quad (11)$$

式中: K_L 为 Langmuir 平衡吸附常数, L/mg ; ρ_0 为初始浓度, mg/L 。

经计算, 不同温度、不同浓度情况下, 得到的

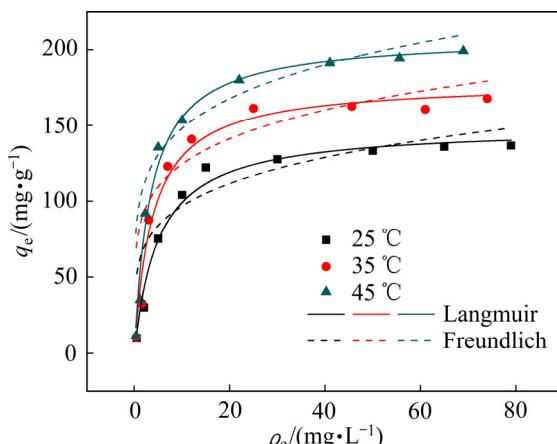


图 13 PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附等温线

Fig. 13 Adsorption isotherms of PAC/CF on Th(IV)

R_L 值均在 0.048~0.092 之间, 说明了 PAC/CF 适合作为废水中 Th(IV) 的吸附材料。

2.5 PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附热力学研究

根据不同温度条件下吸附等温线的数据, 采用 Van't Hoff 方程对反应的吸附热力学进行分析, 相关计算结果见表 4。

由表 4 可知, $\Delta G < 0$, 表明了 PAC/CF 对 Th(IV) 吸附过程的可自发性^[12]。此外, ΔG 的负值随着温度的升高而变得更小, 说明温度升高有利于吸附的进行。 $\Delta H > 0$, 说明反应过程为吸热反应。这与吸附等温线分析结果保持一致。 $\Delta S > 0$ 且其值偏小, 则说明整个吸附过程体系的自由度适度增加^[13]。结果表明, PAC/CF 具有良好的吸附效果, 可以作为 Th(IV) 的高性能吸附剂。

表 4 PAC/CF 对 Th(IV) 的吸附热力学参数

Table 4 Adsorption thermodynamic parameters of PAC/CF to Th(IV)

$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
298 K	308 K	318 K
-8.30	-8.91	-9.64
		2.82
		0.043

2.6 PAC/CF 吸附 Th(VI) 的表征

为进一步研究 PAC/CF 对 Th(VI) 的吸附机理, 采用 FT-IR 光谱和 X 射线光电子能谱(XPS)分析了 PAC/CF 复合材料在吸附 Th(VI) 前后表面官能团发生的变化以及它的化学键和化学成分。

2.6.1 吸附剂吸附 Th(VI) 前后的 FT-IR 光谱分析

吸附剂吸附 Th(VI) 前后的 FT-IR 光谱如图 14 所示。PAC/CF 在吸附 Th(VI) 前后的主要特征峰相似。从图 14 可看出, 在吸附 Th(VI) 之后的 PAC/CF 谱图中位于 421 cm^{-1} 处出现了一个相较于 428 cm^{-1} 处的 Ca—O 键峰强和振幅明显变大的峰, 这是由于

Th—O 的拉伸振动带与 Ca—O 基团的振动带发生了重叠。Fe—O 的峰由 528 cm^{-1} 偏移至 561 cm^{-1} , 且峰的强度和振幅发生变化, 说明在吸附过程中, Fe—O 与 Th(VI) 在 PAC/CF 表面形成 Fe—O—Th 化学键^[23], 使得 Th(VI) 与这些含氧基团反应生成配合物结合到 PAC/CF 上。此外, PAC/CF 上的活性基团 C—O 与 C=C 所对应的吸收峰由 1416 和 2334 cm^{-1} 分别移动到 1403 和 2353 cm^{-1} 处, 说明 C—O 与 Th(VI) 发生了反应, 生成 C—O—Th 键。而活性基团 C=C 位置发生偏移且峰强发生变化, 说明这些含有 π 键的烯烃和芳香烃分子作为配位体^[24], 通过 π 键电子与 Th(VI) 发生配位反应。同时, 1588 cm^{-1} 的振动峰偏移至 1583 cm^{-1} 且峰强减弱, 表明 C=O 也参与了吸附反应。而 3354 cm^{-1} 处的 O—H 键与 Th(VI) 发生配位反应, 从而减弱了 O—H 的振动强度, 并使其位置发生偏移至 3274 cm^{-1} , 峰宽增大。

由图 14 可知, PAC/CF 表面含有 CH_3COO^- 、—OH 等基团。根据软硬酸碱理论^[25]可知, 这些含氧基团是典型的 Lewis 碱性基团, 且难变形, 结合电子紧密, 可极化性小, 因此 PAC/CF 属于硬碱类物质。而 Th(VI) 的电荷密度与离子半径比值较大, 可极化性低, 属于硬酸类物质。在其他因素都相同时, 由于 PAC/CF 的 CH_3COO^- 、—OH 等活性基团上存在孤对中心, 其通过配位反应易与溶液中 Th(VI) 的空轨道形成稳定的络合物。因此, “硬碱

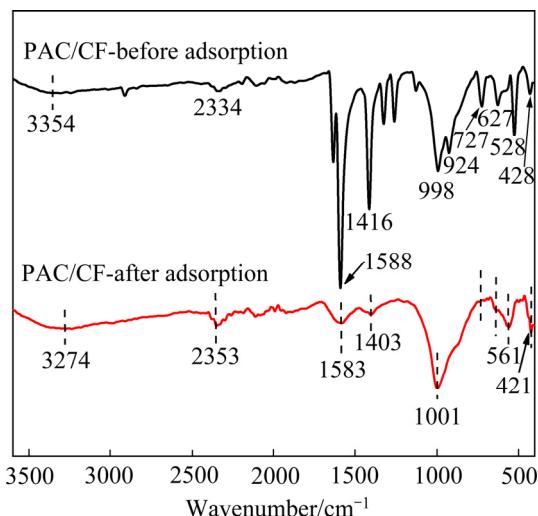


图 14 PAC/CF 吸附 Th(IV) 前后的 FT-IR 图

Fig. 14 FT-IR diagram of PAC/CF before and after Th(IV) adsorption

类”物质与“硬酸类”物质可快速反应, 形成较强键结, 进而生成较稳定的络合物。

2.6.2 吸附剂吸附 Th(VI) 前后的 X 射线光电子能谱(XPS)分析

为确定 PAC/CF 在放射性 Th(VI) 吸附过程中的化学组成和结构变化, 对吸附 Th(VI) 前后的 PAC/CF 进行了 XPS 分析, 结果见图 15。

如图 15(a)所示, 在结合能为 284.6、531.6、711.6、344.6 和 334.6 eV 处的峰分别对应于 C 1s、O 1s、Fe 2p、Ca 2p、Th 4f。Fe 和 Ca 元素的出现再次证明了 PAC/CF 复合材料的成功合成。在吸附 Th(VI) 后的 PAC/CF 宽谱(PAC/CF-Th)中出现了 Th 4f 的峰, 但由图 15(b)可知, Th(VI) 不是以 ThO_2 ($\text{Th 4f}_{7/2}$, 334.2 eV ; $\text{Th 4f}_{5/2}$, 343.5 eV) 形式存在的^[26], 说明吸附后的 PAC/CF 表面存在 Th(VI)。在 Th 4f 窄谱中出现了两个峰, 这是原子核中未配对自旋的电子的多重分裂所致^[27]。电子结合能位于 344.7 和 335.4 eV 处分别为 Th 4f_{7/2} 和 Th 4f_{5/2} 的峰。

如图 15(c)所示, 将 PAC/CF 的 C 1s 拟合为 4 个峰, 位于 284.6、285.5、286.2、288.6 eV 处, 分别对应于 C=C、C—C、C—O、C=O^[28] 键等。这些化学键可能是 KHCO_3 活化 PAC 过程中引起纤维素键断裂而形成。C=C 在吸附 Th(VI) 后面积比减小, 说明 C=C 与 Th(VI) 发生了配位反应; C—O 的结合能在吸附后由 286.2 减小至 285.8, 表明共价键 C—O—Th 的形成, 这与 FT-IR 分析结果保持一致。与此相反, PAC/CF-Th(VI) 的 C=O 含量在吸附 Th(VI) 时减少且结合能增大, 这可以通过吸附过程中 C=O 与放射性核素 Th(VI) 之间的配位来解释。进而使得放射性核素 Th(VI) 通过这些含氧基团结合到 PAC/CF 上。

PAC/CF 的 O 1s 光谱(见图 15(d))显示为 530.5 和 531.9 eV 两个峰, 530.5 eV 为 M—O (M: Ca 或 Fe) 键对应的峰, 而另一个位于 531.9 eV 处的峰则与表面吸附氧基团(—OH、 H_2O 或—COOH)对应^[29]。这些含氧基团是由于 PAC 中的 C 原子与 CF 结合界面处、空气中或 NTA 等有机物中的 O 原子接触反应而形成。PAC/CF 的 M—O 键的结合能在吸附 Th(VI) 后从 530.5 eV 增加到 530.9 eV, 说明 M—O 键与 Th(VI) 在 PAC/CF 表面形成配合物。由图 15(d) 可见, 吸附 Th(VI) 后 M—O 对应的结合能增加, 说明 Th(VI) 与 M—O 之间形成了化学键。这是因为 O

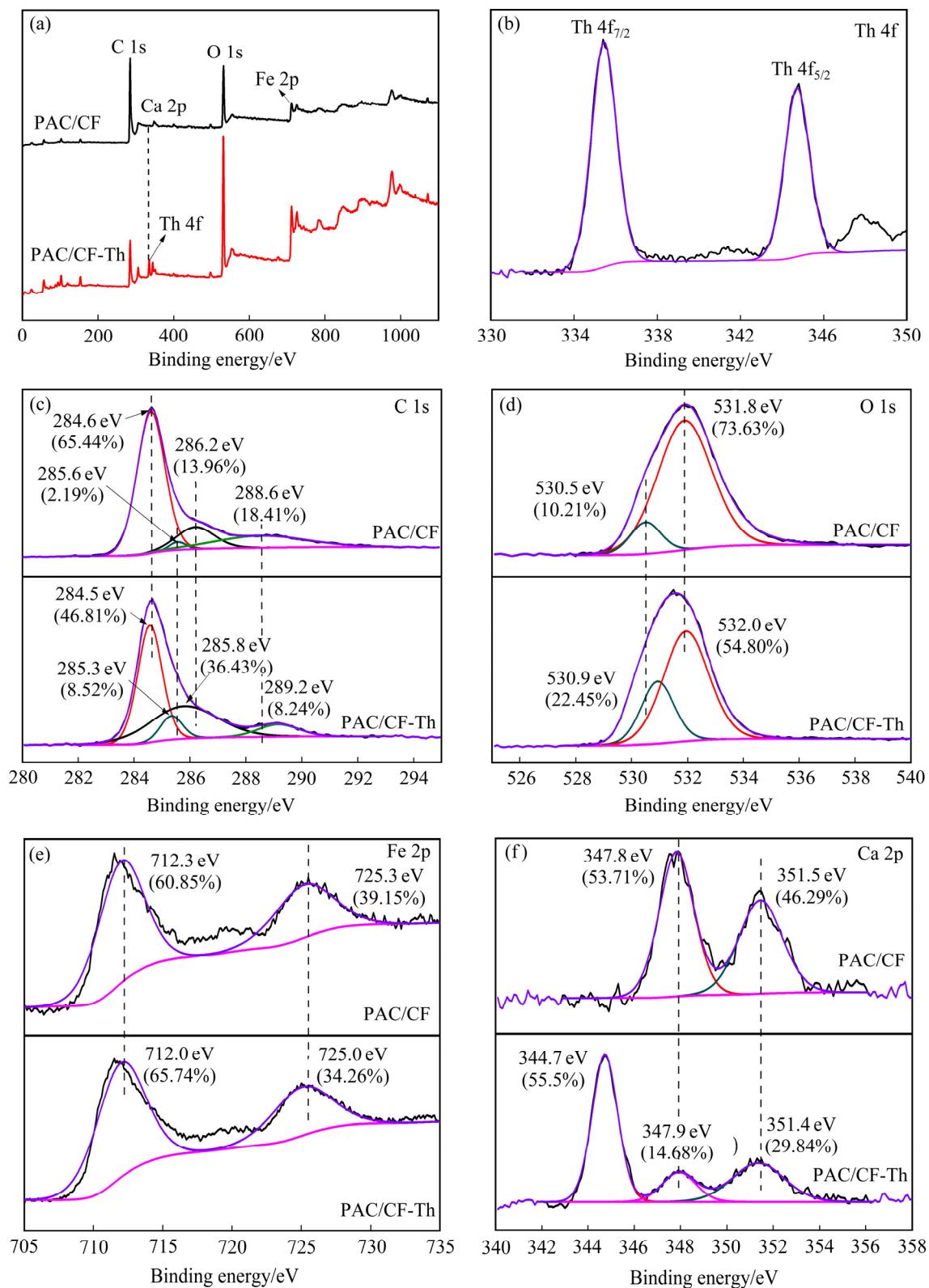


图 15 PAC/CF 吸附 Th(IV)前后的 XPS 全谱以及 Th 4f、C 1s、O 1s、Fe 2p 和 Ca 2p 图

Fig. 15 XPS spectra before and after PAC/CF adsorption of Th(IV): (a) Full spectra; (b) Th 4f; (c) C 1s; (d) O 1s; (e) Fe 2p; (f) Ca 2p

的核外电子转移到 Th(VI)的未占据轨道, 导致核外电子云密度降低^[16]。随后, O 核的减弱屏蔽效应增

强了 O 1s 电子与靶离子之间的吸引力。吸附 Th(VI)后的 M—O 含量的增加表明, 除了 Fe—O、Ca—O

键外, PAC/CF 在吸附放射性核素 Th(IV)后, 还产生了 Th—O 键。前述 FT-IR 分析也证实了 Th—O 键的形成。此外, O 的电子云分布的变化会引起 M—O 共享电子的移动, 导致 Ca 2p 和 Fe 2p 结合能的移动。图 15(e)和(f)所示分别为 PAC/CF 和 PAC/CF-Th 的 Fe 2p 和 Ca 2p 的窄谱, Fe 2p 拟合为 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 两个主峰, 分别位于 712.3 和 725.3 eV 处, 而 Ca 2p 拟合为 Ca 2p_{3/2} 和 Ca 2p_{1/2} 两个峰, 分别位于 347.8 和 351.5 eV 结合能处。显然, PAC/CF-Th 中较 PAC/CF 各峰结合能都发生变化, 而且 Ca 2p 在吸附 Th(IV)后有新峰产生, 再次证实 M—O 在 PAC/CF 吸附 Th(IV)的过程中具有不可替代的作用。

综上所述, 可以推断 PAC/CF 对 Th(IV)的吸附机理为四种类型的分子相互作用, 包括静电吸附、离子交换、配位反应、阳离子-π 相互作用和软硬酸碱相互作用。因此, PAC/CF 在去除水中放射性核素和钍资源回收领域中具有十分可观的应用前景。

3 结论

1) 通过 SEM、BET、XRD、VSM、Zeta 电位、FT-IR 和 XPS 表征结果证明了 PAC/CF 复合材料的成功合成。在最佳条件下, PAC/CF 对 Th(IV)的吸附量可达 129.8 mg/g。PAC/CF 可通过 0.1 mol/L HNO₃ 再生, 经过 5 次吸附-解吸循环后, Th(IV)的去除率仍达 83.86%, 解吸率同样高达 81%, 说明其具有良好的再生和循环利用性能。

2) pH 和离子强度对 PAC/CF 吸附 Th(IV)的影响较为显著。Th(IV)在溶液中的吸附量随离子强度的增加而下降。

3) PAC/CF 对 Th(IV)的吸附过程符合 Langumir 模型和准二级动力学模型, 该过程是一个自发、吸热和单层吸附的过程且主要受化学作用控制。吸附作用主要为静电相互作用、离子交换、配位作用、阳离子-π 相互作用和软硬酸碱相互作用, 羟基、羧基和 M—O 为主要官能团。

REFERENCES

- [1] LI Bao-chuan, WANG Nan-ping, WAN Jian-hua, et al.

- In-situ gamma-ray survey of rare-earth tailings dams—A case study in Baotou and Bayan Obo Districts, China[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2016, 151: 304–310.
- [2] XIONG Xiao-hong, YU Zhi-wu, GONG Le-le, et al. Ammoniating covalent organic framework (COF) for high-performance and selective extraction of toxic and radioactive uranium ions[J]. Advanced Science, 2019, 6(16): 1900547.
- [3] ZHANG Ying, CAO Bo, ZHAO Lu-lu, et al. Biochar-supported reduced graphene oxide composite for adsorption and coadsorption of atrazine and lead ions[J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 147–155.
- [4] ABDELHADI S O, DOSORETZ C G, RYTWO G, et al. Production of biochar from olive mill solid waste for heavy metal removal[J]. Bioresource Technology, 2017, 244: 759–767.
- [5] ZHU S S, HO S H, HUANG X C, et al. Magnetic nanoscale zerovalent iron assisted biochar: Interfacial chemical behaviors and heavy metals remediation performance[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(11): 9673–9682.
- [6] YANG Fan, SUN Li-li, ZHANG Wei, et al. One-pot synthesis of porous carbon foam derived from corn straw: atrazine adsorption equilibrium and kinetics[J]. Environmental Science: Nano, 2017, 4(3): 625–635.
- [7] LYU H H, TANG J C, HUANG Y, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 322: 516–524.
- [8] YANG Fan, ZHANG Shuai-shuai, LI Hui-peng, et al. Corn straw-derived biochar impregnated with α-FeOOH nanorods for highly effective copper removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 191–201.
- [9] BHOWMIK M, KANMANI M, DEBNATH A, et al. Sono-assisted rapid adsorption of anionic dye onto magnetic CaFe₂O₄/MnFe₂O₄ nanocomposite from aqua matrix[J]. Powder Technology, 2019, 354: 496–504.
- [10] VADIVEL S, MARUTHAMANI D, HABIBI-YANGJEH A, et al. Facile synthesis of novel CaFe₂O₄/g-C₃N₄ nanocomposites for degradation of methylene blue under visible-light irradiation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 480: 126–136.

- [11] REZAEI E, REZANEZHAD A, HAJALILOU A, et al. Electrochemical behavior of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite nanoparticles synthesized via one-pot hydrothermal method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789: 40–47.
- [12] CAO Rou, GUO Jian-ming, HUA Xia, et al. Investigation on decolorization kinetics and thermodynamics of lignocellulosic xylooligosaccharides by highly selective adsorption with Amberlite XAD-16N[J]. *Food Chemistry*, 2020, 310: 125934.
- [13] ZHANG Chen-lu, LI Xing, CHEN Zhong-shan, et al. Synthesis of ordered mesoporous carbonaceous materials and their highly efficient capture of uranium from solutions[J]. *Science China Chemistry*, 2018, 61(3): 281–293.
- [14] JUNG K W, LEE S, LEE Y J. Synthesis of novel magnesium ferrite (MgFe_2O_4)/biochar magnetic composites and its adsorption behavior for phosphate in aqueous solutions[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 751–759.
- [15] YAMAGUCHI N U, BERGAMASCO R, HAMOUDI S. Magnetic MnFe_2O_4 -graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 295: 391–402.
- [16] HU Y Z, CHAO F, YIN L, et al. Combining batch technique with theoretical calculation studies to analyze the highly efficient enrichment of U(VI) and Eu(III) on magnetic MnFe_2O_4 nanocubes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 347–357.
- [17] HU Ye-zi, WANG Xiang-xue, ZOU Yi-dong, et al. Superior sorption capacities of Ca-Ti and Ca-Al bimetallic oxides for U(VI) from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 419–428.
- [18] YUAN Li-yong, LIU Ya-lan, SHI Wei-qun, et al. High performance of phosphonate-functionalized mesoporous silica for U(VI) sorption from aqueous solution[J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(28): 7446–7453.
- [19] CROMIÈRES L, MOULIN V, FOUREST B, et al. Sorption of thorium onto hematite colloids[J]. *Radiochimica Acta*, 1998, 82(s1): 249–256.
- [20] GE Hua-cai, HUA Ting-ting, CHEN Xiao-dong. Selective adsorption of lead on grafted and crosslinked chitosan nanoparticles prepared by using Pb^{2+} as template[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308: 225–232.
- [21] LIANG Jie, LI Xue-mei, YU Zhi-gang, et al. Amorphous MnO_2 modified biochar derived from aerobically composted swine manure for adsorption of Pb(II) and Cd(II)[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 5049–5058.
- [22] ÖTER Ç, SELÇUK ZORER Ö. Kinetic, isothermal and thermodynamic studies on Th(IV) adsorption by different modified activated carbons[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, 323(1): 341–351.
- [23] DI IORIO E, CHO H G, LIU Y, et al. Arsenate retention mechanisms on hematite with different morphologies evaluated using AFM, TEM measurements and vibrational spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 237: 155–170.
- [24] WANG Z H, SHEN D K, SHEN F, et al. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies on biosorption of Rhodamine B from aqueous solution by earthworm manure derived biochar[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 120: 104–114.
- [25] KOKALJ A. On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates and metal surfaces[J]. *Chemical Physics*, 2012, 393(1): 1–12.
- [26] FIEDOR J N, BOSTICK W D, JARABEK R J, et al. Understanding the mechanism of uranium removal from groundwater by zero-valent iron using X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(10): 1466–1473.
- [27] PAN Ning, LI Long, DING Jie, et al. Preparation of graphene oxide-manganese dioxide for highly efficient adsorption and separation of Th(IV)/U(VI)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 309: 107–115.
- [28] HUANG Zhi-wei, LI Zi-jie, ZHENG Li-rong, et al. Adsorption of Eu(III) and Th(IV) on three-dimensional graphene-based macrostructure studied by spectroscopic investigation[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248: 82–89.
- [29] LI Xiao-wan, LIU Xi-tao, LIN Chun-ye, et al. Cobalt ferrite nanoparticles supported on drinking water treatment residuals: An efficient magnetic heterogeneous catalyst to activate peroxyomonosulfate for the degradation of atrazine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 367: 208–218.

Adsorption performance and mechanism of magnetic porous activated carbon/calcium ferrite composite for thorium(IV)

CUI Yun-xia¹, HAN Jian-hong¹, WANG Wei-da¹, ZHANG Lian-ke¹, LI Yu-mei^{1,2}, SUN Peng^{1,2}

(1. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology,
Baotou 014010, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology,
Wuhan 430074, China)

Abstract: In this study, KHCO₃ was used as the activator to prepare porous activated carbon (PAC), then the magnetic porous activated carbon/calcium ferrite composite (PAC/CF) was prepared by hydrothermal method. The adsorption characteristics of PAC/CF on thorium(IV) in aqueous solution were investigated by scanning electron microscopy, specific surface area analyzer, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, vibrating sample magnetometer and Zeta potential. And that verified the reliability and magnetic separation performance of the synthesized PAC/CF and revealed its adsorption mechanism. The results show that PAC and calcium ferrite (CF) are successfully combined and can effectively adsorb thorium(IV) in wastewater. The adsorption capacity of PAC/CF for thorium(IV) can reach 129.8 mg/g under the optimal conditions of pH=4.0, dosage of 0.4 g/L and adsorption time of 50 min. The adsorption kinetics of thorium(IV) by PAC/CF conforms to the quasi-second-order model, the adsorption isotherm conforms to the Langmuir model and the thermodynamic parameters indicate that the adsorption reaction is spontaneous endothermic. The adsorption mechanism of PAC/CF to thorium(IV) is electrostatic adsorption, ion exchange and coordination reaction. The effects of pH and ionic strength on the adsorption of thorium(IV) by PAC/CF are more significant, and PAC/CF can be regenerated and recycled.

Key words: porous activated carbon; CaFe₂O₄; magnetic composite material; Th(IV); adsorption

Foundation item: Projects(2016BS0511, 2020MS02015, 2019LH02006) supported by the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region of China

Received date: 2020-12-20; **Accepted date:** 2021-03-15

Corresponding author: HAN Jian-hong; Tel: +86-13171250789; E-mail: hjhlp@163.com

(编辑 何学锋)