第 18 卷 第 2 期 2018 年 1 月
1671—1815(2018)002-0193-06

科 学 技 术 与 工 程
Science Technology and Engineering

Vol. 18 No. 2 Jan. 2018
© 2018 Sci. Tech. Engrg.

引用格式:唐振平, 童克展, 谢水波, 等. 介孔分子筛 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 吸附 U(Ⅵ)的试验研究[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(2): 193—198

Tang Zhenping, Tong Kezhan, Xie Shuibo, et al. Experimental study on adsorption of U (Ⅵ) by mesoporous molecular sieve Fe-MCM-41 and Cu-MCM-41[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(2): 193—198

介孔分子筛 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 吸附 U(Ⅵ)的试验研究

唐振平[1] 童克展[1] 谢水波[1,2] 凌 辉[1] 唐海琼[1] 毕玉玺[1]

(南华大学污染控制与资源化技术湖南省重点实验室[1],铀矿冶生物技术国防重点学科实验室[2],衡阳 421001)

摘 要 以介孔硅基材料(MCM-41)为基底,以 Cu、Fe 为改性材料,利用体积浸渍法和蒸氨法分别合成了 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 两种复合材料。通过静态序批实验,考查了 pH、吸附时间、投加量以及 U(Ⅵ)初始浓度等因素对 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 吸附 U(Ⅵ)的影响。试验结果表明,当溶液 pH 为 5,温度为 30 ℃,吸附时间为 180 min,Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的投加量各自为 0.2 g/L,U(Ⅵ)初始浓度为 10 mg/L 时,Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 对 U(Ⅵ)的最大吸附率分别为 93.0% 和 84.2%。Langmuir 吸附等温模型和准二级动力学能较好的拟合 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 对 U(Ⅵ)的吸附过程,理论饱和吸附量分别为 211.94 mg/g 和 185.94 mg/g。FTIR 和 BET 等分析手段表明,Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 对 U(Ⅵ)的吸附为单分子层吸附,以化学吸附为主。用 0.1 mol/L 的 HCl 作解析剂,循环 5 次后吸附率仍高达 90% 和 80% 以上,说明 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 具备较好的重复利用特性。

关键词 铀 介孔硅基材料 负载 吸附 解吸

中图法分类号 X771; **文献标志码** B

核能的开发利用产生了大量的含铀等放射性废水,如若处理不当并排放至环境中,会对人类健康和环境保护造成较不利影响[1]。近年来,含铀废水的治理引起了各界广泛的关注,处理方法主要包括化学沉淀法,吸附法,离子交换法,植物修复法等。其中吸附法因使用简单、经济高效等特点而被广泛采用。吸附法处理含铀等重金属废水的关键是获取高效稳定吸附剂。介孔分子筛(MCM-41)具有高度有序排列的孔道结构、孔径均匀、尺寸可调,且比表面积大、吸附容量高和热稳定性好,在去除 Cr、Cd 等重金属方面应用较广泛。Guo[2] 采用聚糖改性 MCM-41 制备出了 MCM-41-A,用于去除水的 Pb(Ⅱ),结果表明这种新型吸附剂是一种很有应用前景的吸附材料。包一翔等[3]将氨基化 MCM-41 介孔分子筛负载到聚偏氟乙烯超滤膜用于去除 Cr(Ⅵ)废水;Suwimol[4] 用十二烷基硫酸钠(SDS)改性 MCM-41 制备得到 SDS-MCM-41 用来吸附废水中的 Zn^{2+},其吸附效果很好。文献调研发现有关过渡金属 Fe、Cu 等负载 MCM-41 分子模板剂对废水中 U(Ⅵ)的吸附研究鲜有报道。因此,本研究以模拟含铀废水为对象,以 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 为吸附剂,试验分析并探讨两种复合材料对 U(Ⅵ)的吸附特性。

2017 年 5 月 24 日收到 湖南省自然科学基金(2016JJ6125)和湖南省教育厅项目(15C1192)资助

第一作者简介:唐振平,(1962—),男,博士,研究员。研究方向:环境勘探与污染控制、环境管理。E-mail: zptang01@yahoo.com。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:十六烷基三甲基溴化铵、正硅酸乙酯、氨水($NH_3 \cdot H_2O$)、硝酸铁[$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]、硝酸铜[$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$]、八氧化三铀(U_3O_8)等试剂均为市售分析纯,其中铀标准溶液按照 GBW 04201 方法用 U_3O_8 配制。

主要仪器:JB—2 型恒温磁力搅拌器,上海雷磁新泾仪器有限公司;SX—8—10 型箱式电阻炉,天津市泰斯特仪器有限公司;Micro ASAP2460 型比表面积分析仪(BET),美国麦克仪器公司;Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪(FTIR),美国赛默飞世尔科技公司;ZEISS SUPRA40 型扫描电镜(SEM),德国蔡司公司;X-Max 型 X 射线能谱仪(EDS),牛津仪器有限公司。

1.2 材料的制备

1.2.1 MCM-41 的制备

准确称取 2 g 十六烷基三甲基溴化铵溶解于

270 mL 蒸馏水中，加入氨水调节溶液 pH 为 11 左右，再加入 10 mL 正硅酸乙酯，溶液由透明变成乳白色后转移至磁力搅拌器上，55 ℃持续搅拌 2 h 后抽滤，然后分别用去离子水和甲醇洗涤至中性，100 ℃烘干，最后在电阻箱中设定 550 ℃恒温煅烧 6 h 去除模板剂，即得到 MCM-41。

1.2.2 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的制备

体积浸渍法[5]制备 Fe-MCM-41：将制备的 MCM-41 浸渍于一定浓度的硝酸铁溶液中，磁力搅拌 8 h，洗涤、过滤、干燥、煅烧后得到 Fe-MCM-41。

蒸氨法[6]制备 Cu-MCM-41：将 5 g Cu(NO3)2·3H2O 溶于 47 mL 水中，加入氨水调节溶液 pH 为 11，然后加入 5 g MCM-41 后搅拌 18 h。升温至 80 ℃以 蒸除溶液中的氨。洗涤、过滤、干燥、煅烧后得到 Cu-MCM-41。

1.2.3 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的比表面积分析

MCM-41、Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的比表面积与总孔容数参数见表 1。从表 1 中可以看出，改性前的 MCM-41 比表面积为 299.99 m^2/g，总孔容数为 0.20 cm^3/g，表面负载 Fe、Cu 得到的 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的比表面积分别为 176.07 m^2/g、372.32 m^2/g，总孔容数分别为 0.85 cm^3/g、0.43 cm^3/g。Fe-MCM-41 比表面积有所减小；但其总孔容数明显增大。Cu-MCM-41 比表面积和总孔容数均有一定的增大，有研究表明比表面积和总孔容数增大有利于吸附剂的吸附性能[7]。

表 1 吸附剂的结构参数

Table 1 Texture properties of adsorbent

样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	总孔容数/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
MCM-41	299.99	0.20
Fe-MCM-41	176.07	0.85
Cu-MCM-41	372.32	0.43

1.3 吸附试验

取适量铀标准溶液于 100 mL 锥形瓶中，用 0.1 mol/L的 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH，加入一定量的吸附剂(过 80 目筛)，在 180 r/min 的转速下恒温震荡一定时间后，离心取上清液，计算 U(Ⅵ)吸附量 q(mg/g)和 U(Ⅵ)去除率(%)，计算公式如下：

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \tag{1}$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中，q 为吸附容量，mg/g；η 为 U(Ⅵ)的吸附率，%；C_0 为铀离子初始浓度，mg/L；C 为吸附后的 U(Ⅵ)浓度，mg/L；V 为溶液体积，L；m 为吸附剂质量，g。

1.4 GO/Ben 解吸试验

将一定量吸附 U(Ⅵ)后的吸附剂投入 0.1 mol/L的 NaOH 溶液中，30 ℃恒温震荡 2 h，取 10 mL 上清液，离心，测定上清液中 U(Ⅵ)浓度。将解吸后的吸附剂用蒸馏水洗涤 3 次，烘干后再进行下一次吸附-解吸实验，循环 4 次，记录 U(Ⅵ)的去除率 η。

$$\eta = \frac{q_1}{q_2} \times 100\% \tag{3}$$

式(3)中，η 为 U(Ⅵ)的解吸率，%；q_1 为 U(Ⅵ)解吸量，mg/g；q_2 为 U(Ⅵ)吸附量，mg/g。

2 结果与讨论

2.1 pH 对吸附剂吸附 U(Ⅵ)的影响

量取 50 mL 浓度为 10 mg/L 的含 U(Ⅵ)溶液于 100 mL 锥形瓶中，分别调节 pH 为 2 ~ 8，MCM-41、Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的投加量均为 0.2 g/L，在 30 ℃下震荡 4 h 后过滤，计算溶液中 U(Ⅵ)去除率，试验结果如图 1。

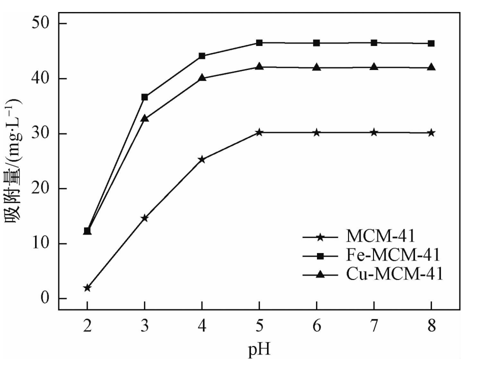

图 1 pH 对铀吸附的影响

Fig. 1 Effect of pH on adsorption of uranium

由图 1 可见，pH 对 MCM-41、Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 三种复合材料的吸附效果影响均很大，且 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的吸附量明显高于 MCM-41，说明负载 Fe 和 Cu 后改变了 MCM-41 的结构，使吸附剂朝着有利于吸附 U(Ⅵ)的方向变化。当 pH 为 2 时，三种复合材料的吸附量都很低；随着 pH 的升高，吸附量也快速增大。因为溶液 pH 较低时，溶液中大量的 H^+ 会与 UO_2^{2+} 存在竞争吸附，同时溶液中的 H^+ 还会使 Fe、Cu、MCM-41 表面活基团质子化，增强了复合材料对 UO_2^{2+} 的静电斥力，导致吸附量较低[8]。随着 pH 的上升，Fe、Cu、MCM-41 表面活基团(如—OH、Fe、Cu)的大量暴露出来，导致基团上的氢键容易被丢失，表现出电负性，大大增强了这些基团与 UO_2^{2+} 的络合能力。当 pH≥5 时，MCM-41、Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 对 U(Ⅵ)的吸

附量均达到极大值,且趋于稳定。这是由于 H^+ 的吸附作用减弱,同时 U(Ⅵ)的水解作用增强,促进了吸附剂表面的离子交换。当 pH = 5 时,溶液中的 U(Ⅵ)去除量已经达到极大值,因此下面的试验均在 pH = 5 的条件下进行。

2.2　吸附剂投加量对吸附 U(Ⅵ)的影响

量取 50 mL 浓度为 10 mg/L 的含 U(Ⅵ)水溶液于 100 mL 锥形瓶中,调节 pH = 5,Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的投加量均设为 0.05 ~ 0.35 g/L、0.40 g/L,30 ℃下震荡 4 h 后过滤,计算溶液中 U(Ⅵ)去除率,试验结果如图 2。

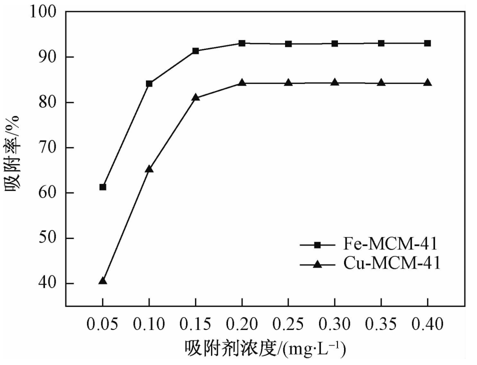

图 2　投加量对铀的吸附效果

Fig. 2　Effect of dosage on adsorption of uranium

从图 2 中可以看出,Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的投加量为 0.05 ~ 0.2 g/L 时,其对 U(Ⅵ)的吸附率呈上升趋势,并分别在 0.20 g/L 时去除率达到最高值,原因是随着吸附剂投加量的增加,吸附剂表面的活性位点数目也对应增多,增大了 U(Ⅵ)与活性位点的结合几率[9]。继续增加投加量,吸附率有所下降,总体趋势平稳,这可能由于吸附剂量太多引起吸附剂量的沉积,导致单位质量的活性位点数目减少,影响了 UO_2^{2+} 与吸附剂的反应。下述试验 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的最佳投加量均为 0.2 g/L,最大吸附率分别为 93.0% 和 84.2%。

2.3　反应时间对吸附剂吸附 U(Ⅵ)的影响及吸附动力学分析

量取 50 mL 浓度为 10 mg/L 的 U(Ⅵ)溶液于 100 mL 锥形瓶中,调节 pH = 5,Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的投加量均为 0.2 g/L,30 ℃条件下震荡 10 ~ 240 min 后,过滤取上清液,计算溶液中 U(Ⅵ)吸附量,试验结果如图 3。

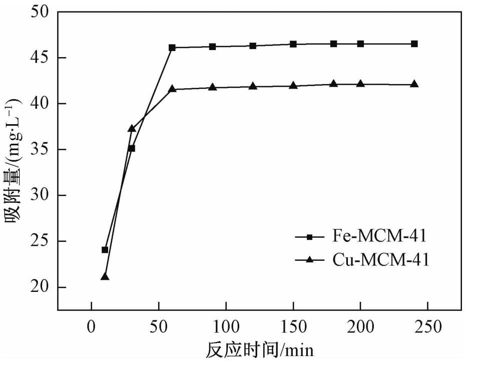

图 3　吸附时间对 U(Ⅵ)吸附的影响

Fig. 3　Effect of adsorption time on adsorption of uranium

从图 3 中可以看出,反应前 60 min 内,Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 对 U(Ⅵ)的去除率增加较快;而 60 min 后,随着 UO_2^{2+} 的浓度逐渐下降,去除率逐渐达到稳定。这是由于材料的介孔结构以及材料较大的比表面积,同时反应开始 UO_2^{2+} 的浓度较高,使 UO_2^{2+} 的传质阻力降低,与吸附剂表面大量吸附位点结合;随着反应的进行,活性位点不断被占据,吸附动力减弱,最终达到饱和[10]。因此,将吸附时间定为 60 min。

为进一步研究吸附 U(Ⅵ)的动力学特性。采用准一级动力学和准二级动力学方程来对吸附动力学过程进行模拟。

准一级动力和准二级动力学方程拟合见表 2。从表 2 中可以看出,准二级动力学方程 R^2 均大于 0.999,且理论平衡吸附量 $q_{e,cal}$ 接近实际值 $q_{e,exp}$,说明准二级动力学模型能更好地描述 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 对铀的吸附动力学过程,而单一的膜扩散代表的准一级动力学模型不能完全应用于吸附过程。

2.4　吸附热力学分析

量取 50 mL 浓度分别为 5.0 ~ 120.0 mg/L 的含 U(Ⅵ)水溶液于 100 mL 锥形瓶中,调节 pH = 5,Fe-MCM-41和 Cu-MCM-41 的投加量均为 0.2 g/L,30 ℃下震荡 4 h 后过滤,测定后计算溶液中 U(Ⅵ)吸附量,试验结果如图 4,表面 T = 303 K 时,理论上

表 2　吸附动力学参数

Table 2　Adsorption kinetic parameters

材料	$q_{e,exp}$/(mg·g⁻¹)	一级动力学模型 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$			准二级动力学模型 $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$		
		k_1	$q_{e,cal}$	R^2	k_2	$q_{e,cal}$	R^2
Fe-MCM-41	46.511	0.043 0	21.585 9	0.904 7	0.003 23	48.077	0.999 0
Cu-MCM-41	42.107	0.033 7	12.769	0.854 7	0.004 07	43.478	0.999 1

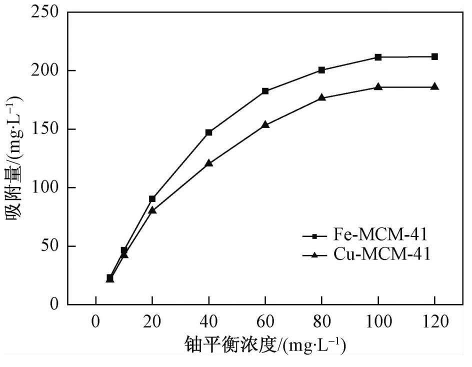

图4 Fe-MCM-41 对铀的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of U(Ⅵ) by Fe-MCM-41

Fe-MCM-41 对 U(Ⅵ)的最大吸附量为 211.94 mg/g,Cu-MCM-41 对 U(Ⅵ)的最大吸附量为 185.94 mg/g。

采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对吸附数据拟合。研究 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 对 U(Ⅵ)吸附热力学机理,同时吸附等温线能很好的解释吸附热力学过程。Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温拟合见表 3。从表 3 中可以看出两种材料的 Langmuir 吸附等温方程分别为 0.997 2 和 0.997 4,Freundlich 吸附等温方程分别为 0.962 3 和 0.968 6,Langmuir 吸附等温方程能更好的拟合两种材料吸附铀的过程,可得知两种材料对 U(Ⅵ)的吸附均是一种均匀的单分子层吸附;Freundlich 方程中的参数 n 均大于 2,表明吸附过程容易进行[11];在 Langmuir 方程中两种材料的分离因子 $R_L\left(R_L = \dfrac{1}{1 + bC_o}\right)$ 分别为 0.108 9、0.118 5,均在 0 ~ 1 范围内,表明两种复合材料对 U(Ⅵ)的吸附为有利吸附[12]。

2.5 Fe、Cu 负载 MCM-41 的吸附解吸试验

由前面试验可知,Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 在强酸条件下对 U(Ⅵ)去除率极低,因此以 0.1 mol/L 的 HCl 溶液作为解吸剂。即将吸附 U(Ⅵ)后的 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 用 0.1 mol/L 的 HCl 进行解吸,常温震荡 60 min 后,用蒸馏水洗涤若干次后,放置真空干燥箱烘干,再用解吸后的 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 进行吸附实验,相同条件下重复步骤 5 次之后,见图 5。Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的对 U(Ⅵ)的吸附率维持在 90% 和 80% 以上,说明 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 具有很好的再生与循环使用性能[13]。

2.6 Fe、Cu 负载 MCM-41 吸附 U(Ⅵ)前后的 FT-IR 分析

Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 吸附 U(Ⅵ)前后的 FTIR 图谱见图 6。

图 6 中曲线 a 和曲线 b 说明 Fe-MCM-41 材料吸附U(Ⅵ)前后共同之处在于 3 421 cm^{-1}处有较宽的吸收峰,与 Si—OH 的伸缩振动有关;1 632 cm^{-1}附近的吸收峰为物理吸附 H—OH 的弯曲振 1 096 cm^{-1}附近宽而大的吸收峰为硅氧四面体(SiO_4)的对称伸缩振动;804 cm^{-1}处的吸收峰附近的吸收峰归属于 Si—O 四面体弯曲振动和Si—O 伸缩振动。其不同之处在于 1 632 cm^{-1}附近的吸收峰有所减弱;1 096 cm^{-1}附近的吸收峰为骨架中 Si—O—Si 键反对称伸缩的特征振动峰和 804 cm^{-1}处的吸收峰为表面羟基的面外弯曲振动基本没有,说明 Fe-MCM-41 吸附 U(Ⅵ)前后 1 632 cm^{-1} 和 1 096 cm^{-1}附近的吸收峰有所增强,吸附前后骨架基本保持不变[14]。图 6 中曲线 c 和曲线 d 说明 Cu-MCM-41材料吸附 U(Ⅵ)前后共同之处在于 3 450 cm^{-1}处有较宽的吸收峰,与 Si—OH 的伸缩振动有关;1 632 cm^{-1} 附近的吸收峰为物理吸附 Si—OH的弯曲振动;1 034 cm^{-1}附近宽而大的吸收峰为硅氧四面体(SiO_4)的对称伸缩振动;802 cm^{-1}处的吸收峰附近的吸收峰归属于 Si—O 四面体弯曲振动和 Si—O 伸缩振动。Cu-MCM-41 分子筛在 1 034 cm^{-1}附近出现了一个峰,这通常是因为分子筛中的骨架 Si 被其他元素同晶取代。Cu-MCM-41 吸附 U(Ⅵ)前后 1 632 cm^{-1}和 1 034 cm^{-1}附近的吸收峰有所增强,吸附前后骨架基本保持不变。

2.7 Fe、Cu 负载 MCM-41 吸附 U(Ⅵ)前后的氮气吸附-脱附分析

MCM-41、Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的氮气吸附-脱附结果见图 7。

表 3 等温线吸附方程的拟合参数

Table 3 Fitting parameters of isotherm adsorption equation

材料	Langmuir 方程 $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}C_e} + \frac{1}{q_{max}}$			Freundlich 方程 $\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n}\ln c_e$		
	Q_{max}/(mg·g^{-1})	b	R^2	K_F	n	R^2
Fe -MCM-41	211.94	0.200 6	0.997 2	45.893	2.145	0.962 3
Cu-MCM-41	185.94	0.211 9	0.997 4	42.171	2.153	0.968 6

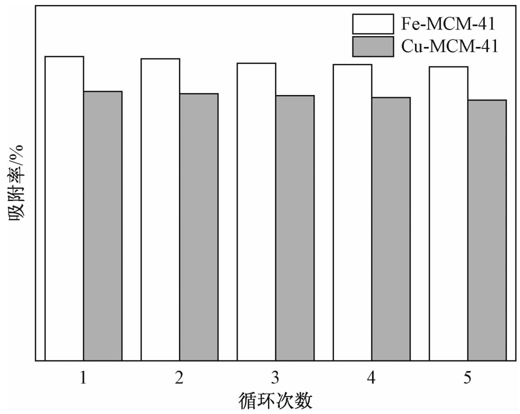

图 5　U(Ⅵ)的吸附与解吸

Fig. 5　The Adsorption and desorption of U(Ⅵ)

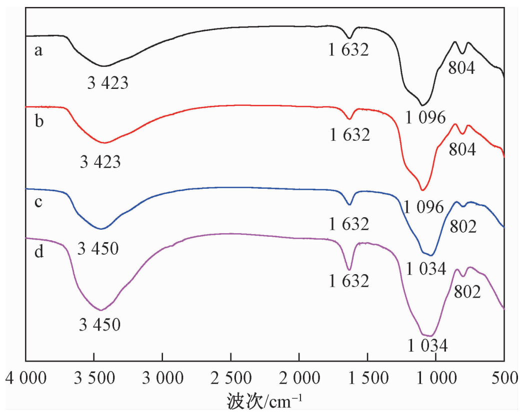

图 6　Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的 FTIR 图谱

Fig. 6　FTIR spectra of Fe-MCM-41 and Cu-MCM-41

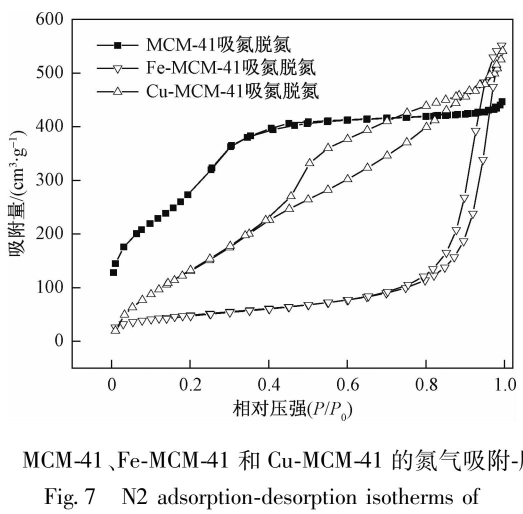

图 7　MCM-41、Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的氮气吸附-脱附

Fig. 7　N2 adsorption-desorption isotherms of Fe-MCM-41and Cu-MCM-41

从图中的等温线可以看出三种复合材料均属于标准的 Langmuir Ⅳ型等温线,说明改性前后的材料均具有介孔的二维六方结构,且都有 H1 型滞后环[15]。MCM-41 在相对压强为 0～0.3 附近的吸附曲线较陡峭,可能原因是介孔材料所特有的毛细聚合吸附步骤;当相对压强为 0.3～1.0 附近时 N_2 的吸附量逐渐减小,并趋于平稳,这是由于吸附过程中孔容数逐渐减小,进而使得材料的比表面积也相应减小。Fe-MCM-41 在相对压强为 0～0.8 附近的吸附曲线较平缓,因为是 N_2 分子以单层吸附在材料孔道内;在相对压强为 0.8～1.0 附近的 N_2 吸附-脱附量变化很陡峭,明显具有均一孔道分布的毛细吸附现象,表明孔道非常规整。Cu-MCM-41 在相对压强为 0～0.5 附近的吸附曲线较陡峭,因为 N_2 分子以单层吸附在样品的孔道内,且开始孔道较大;在相对压强为 0.5～0.9 附近的 N_2 吸附-脱附量变化也较陡峭,这是典型的具有均一孔道分布的毛细吸附现象,表明孔道规整有序;在相对压强为 0.80～1.0 附近的吸附量随相对压强的增加变化不大,是因为吸附量逐渐达到饱和。另外,Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 相对于 MCM-41,其拐点和滞后环的位置都向相对压强较低的方向移动,说明改性后的复合材料在相对压强较小的区域发生了介孔内的平均凝聚现象。

3　结论

(1)采用等体积法和蒸氨法分别制备得到 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41,并通过序批试验研究了这两种复合材料对 U(Ⅵ)的吸附性能。试验表明当 pH 为 5,温度为 30 ℃,吸附时间为 180 min,Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 的投加量均为 0.2 g/L,U(Ⅵ)浓度为 10 mg/L 时,最大吸附率分别为 93.0% 和 84.2%。

(2)Langmuir 吸附等温模型和准二级动力学能较好的拟合 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 对 U(Ⅵ)的吸附过程($R^2>0.999$),且吸附为单分子层吸附,以化学吸附为主。

(3)FTIR、BET 分析,表明 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41的尺寸形状均匀、比表面积大,孔容数多,反应主要以羟基、羧基的离子交换及 e-MCM-41 和 Cu-MCM-41 与 Si—OH 之间的配位络合作用为主。

(4)用 0.1 mol/L 的 HCl 作解析剂,循环 5 次后吸附率仍高达 90% 和 80% 以上,说明 Fe-MCM-41 和 Cu-MCM-41 具备很好的重复利用特性。

参　考　文　献

1　Hu Eming,Shao Eryan, Zhao Jing. A study on the research progress in treatment of uranium-bearing wastewater . Journal of Hunan Ecological Science,2016;(1):42—48

2　Guo Yige, Liu Dongfang, Zhao Ying, *et al.* Synthesis of chitosan-functionalized MCM-41-A and its performance in Pb(Ⅱ) removal from synthetic water. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017;71:537—545

3 包一翔, 谢小妮, 周佳璐, 等. 氨基化 MCM-41 介孔分子筛改性超滤膜去除水中 Cr(Ⅵ)的研究. 华南师范大学学报(自然科学版), 2015;47(6):58—62

Bao Yixiang, Xie Xiaoni, Zhou Jialu, *et al*. Amino functionalized MCM-41 mesoporous molecular sieve modified ultrafiltration membrane for removal of Cr (Ⅵ). Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2015;47 (6): 58—62

4 Hasatch S W, Kiatkittipong W, Saiswat J, *et al*. The adsorption aspect of Cu^{2+} and Zn^{2+} on MCM-41 and SDS-modified MCM-41. Inorganic Chemistry Communications, 2014;46:301—304

5 王帅军, 董 培, 崔爱玲, 等. MCM-41 分子筛负载铁铈催化降解甲基橙. 化工环保, 2015;35(6):651—655

Wang Shuaijun, Dong Pei, Cui Ailing, *et al*. MCM-41 molecular sieve supported iron cerium catalytic degradation of methyl orange. Environmental Protection of Chemical Industry, 2015;35(6): 651—655

6 迟涵文, 赵玉军, 王胜平, 等. Cu-MCM-41 催化剂的制备及在草酸酯加氢制乙二醇催化性能. 化学工业与工程, 2013;30(3): 1—6

Chi Hanwen, Zhao Yujun, Wang Shengping, *et al*. Preparation of Cu-MCM-41 catalyst and its catalytic performance in hydrogenation of oxalic acid to ethylene gycol. Chemical Industry and Engineering, 2013;30(3): 1—6

7 Hanaor D A H, Chrzanowski W, Gan Y. An approach for the in-situ apecific aurface area assessment of aqueous oxide particles. Journal of the Australian Ceramic Society, 2015;51(2):88—93

8 Anirudhan T S, Bringle C D, Rijith S. Removal of uranium(Ⅵ) from aqueous solutions and nuclear industry effluents using humic acid-immobilized zirconium-pillared clay. Journal of Environmental Radioactivity, 2012;101(3):16—27

9 Stoliker D L, Kent D B, Zachara J M. Quantifying differences in the impact of variable chemistry on equilibrium uranium(Ⅵ) adsorption properties of aquifer sediments. Environmental Science & Technology, 2016, 45 (20):8733—8740

10 Santos D O, de Lourdes M N S, Costa J A S. Investigating the potential of functionalized MCM-41 on adsorption of Remazol Red dye. Environmental Science and Pollution Research, 2013; 20 (7): 5028—5035

11 覃 琴, 陈熠嘉, 韦武浪, 等. ZrO_2-颗粒活性炭对 4-氯酚废水吸附的热力学和动力学研究. 科学技术与工程, 2016; 36(13): 1671—1815

Qin Qin, Chen Yijia, Wei Wulang, *et al*. Study on thermodynamics and kinetics of 4-chlorophenol wastewater adsorption by ZrO_2-Granular activated carbon. Science Technology and Engineering, 2016; 36(13):1671—1815

12 Raji F, Pakizeh M. Kinetic and thermodynamic studies of Hg(II) adsorption onto MCM-41 modified by ZnCl2. Applied Surface Science, 2014;301(19):568—575

13 Saifuddin N, Dinara S. Immobilization of saccharomyces cerevisiae onto cross-linked FA coated with magnetic nanoparticles for adsorption of uranium (Ⅵ) Ions. Advances in Natural & Applied Sciences, 2012;6(2):249—267

14 Ma Tianlin, Ding Jianfei, Shao Rong, *et al*. Dehydration of glycerol to acrolein over Wells-Dawson and Keggin type phosphotungstic acids supported on MCM-41 catalysts. Chemical Engineering Journal, 2017;316:797—806

15 Parida K, Mishra K G, Dash S K.. Adsorption of toxic metal ion Cr (Ⅵ) from aqueous state by TiO_2-MCM-41: equilibrium and kinetic studies. Journal of Hazardous Materials, 2012;395(4): 241—242.

Experimental Study on Adsorption of U (VI) by Mesoporous Molecular Sieve Fe-MCM-41 and Cu-MCM-41

TANG Zhen-ping[1], TONG Ke-zhan[1], XIE Shui-bo[1,2], LING Hui[1], TANG Hai-qiong[1], BI Yu-xi[1]

(Hunan Provincial Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse Technology[1]; Key Discipline Laboratory for National Defense for biotechnology in uranium mining and Hydrometallurgy[2], University of South China, Hengyang 421001, China)

[**Abstract**] It is composited two materials called Fe-MCM-41 and Cu-MCM-41 by the means of impregnation method and ammonia method, which are based on the mesoporous materials (MCM-41) and used the Cu and Fe as modified materials. By static sequence batch experiment, the effects of pH value, adsorption time, dosage and initial concentration of U (Ⅵ) for two kinds of materials above on the adsorption of U (Ⅵ) were investigated. The results showed that when pH value was 5, the temperature was 30 ℃, the adsorption time set up about 180 min, the dosage of Fe-MCM-41 and Cu-MCM-41 were 0.2 g/L all, initial concentration of U (Ⅵ) was 10 mg/L, the maximum adsorption rate were 93% and 84.2% respectively. The Langmuir adsorption isotherm model and pseudo two order kinetics could fit the U (Ⅵ) adsorption process well. The Theoretical saturated adsorption capacity was 211.94 mg/g and 185.94 mg/g respectively. Through analysis methods of both EDS and FTIR, it was obvious that the adsorption layer was monolayer adsorption, especially chemical absorption. When 0.1 mol/L HCl was acted as the analytical reagent, the adsorption rate was still up to 90% and more than 80% after cycling for 5 times, *i. e.*, these materials both Fe-MCM-41 and Cu-MCM-41 could be reused.

[**Key words**] uranium mesoporous materials load adsorption desorption