

羟基磷灰石与天然磷灰石去除铀的效果和机理研究

张晓峰^{1,2}, 陈迪云^{1,2,*}, 涂国清², 黄小追²

(1. 广东省放射性核素污染控制与资源化重点实验室, 广东 广州 510006;

2. 广州大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510006)

摘要:通过静态实验分别研究了反应时间、温度、pH 值、铀初始质量浓度、磷灰石用量等条件对羟基磷灰石与天然磷灰石去除铀的影响, 并根据热力学和动力学原理进行了分析。结合红外光谱、扫描电镜、X 衍射等分析结果探讨了羟基磷灰石与天然磷灰石去除铀的机理。羟基磷灰石去除铀的结果表明: 铀的去除量随着铀初始浓度的增大而增大; 在 pH=4~5 的铀溶液中, 羟基磷灰石用量为 0.75 g 时, 去除效果最好, 铀的去除率达 85%。天然磷灰石去除铀的结果表明: 铀的去除率随铀初始浓度的增大而增大; 在 pH=3、天然磷灰石用量为 1.0 g 时去除效果最好, 铀的去除率高达 80%。二者的去除反应均在 120 min 时基本达到平衡, 反应过程均既符合二级动力学方程又符合 Langmuir 热力学方程。红外分析结果表明, 二者主要是通过磷酸根与 UO_2^{2+} 的络合作用去除铀。X 衍射分析结果表明, 羟基磷灰石基本符合纯物质的组成与构成, 而天然磷灰石主要成分为 $Ca_5H_2(PO_4)_3F$ 、 $Ca_5H_2(PO_4)_6H_2O$ 。扫描电镜对比分析显示, 羟基磷灰石外观呈球状且开有孔, 孔内有一含大量絮状物的空腔, 羟基磷灰石在去除铀后表面变得光滑且微孔也被封闭, 这是由于吸附了 UO_2^{2+} 使羟基磷灰石表面分子间发生了链接; 而天然磷灰石去除铀前后皆呈现棱角分明的矿物外形, 说明被吸附天然磷灰石上的 UO_2^{2+} , 形成了矿物晶体。

关键词:羟基磷灰石; 天然磷灰石; 铀; 热力学; 动力学

中图分类号: X703; TL12 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-6931(2014)S0-0056-08

doi: 10.7538/yzk.2014.48.S0.0056

Study on Removal Effect and Mechanism of Uranium by Hydroxyapatite and Natural Apatite

ZHANG Xiao-feng^{1,2}, CHEN Di-yun^{1,2,*}, TU Guo-qing², HUANG Xiao-zhui²

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Radionuclides Pollution Control and Resource, Guangzhou 510006, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: By the static experiments, the effects of reaction time, pH value, initial concentration of uranium, dosage of apatite on adsorption of hydroxyapatite and natural apatite for uranium were studied respectively. The adsorption process was analyzed by thermodynamics and kinetics, and the adsorption mechanism was analyzed by infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscope. The results of

收稿日期: 2014-05-14; 修回日期: 2014-08-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41372364); 羊城学者首席科学家项目资助(12A007S)

作者简介: 张晓峰(1987—), 男, 湖南益阳人, 硕士研究生, 主要从事放射性污染治理研究

hydroxyapatite show that the removal capacity of uranium increases with the initial concentration of uranium, and the adsorption rate of hydroxyapatite on UO_2^{2+} reaches 85%, when the pH value is 4 to 5 and dosage of hydroxyapatite is 0.75 g. The results of natural apatite show that the removal capacity of uranium increases with the initial concentration of uranium, and the adsorption rate of natural apatite on UO_2^{2+} is up to 80%, when the pH value is 3 and dosage of hydroxyapatite is 1.0 g. Similarly, at 120 minutes both of the removal reactions by hydroxyapatite and natural apatite substantially reach equilibrium. Moreover, both of the reactions by hydroxyapatite and natural apatite are in line with quasi secondary dynamics equation, and follow the Langmuir adsorption isotherm. Infrared spectra indicate that the removal of hydroxyapatite for uranium depends on the complexation of phosphate, which is almost the same as that of natural apatite. X-ray diffraction analysis shows that hydroxyapatite has the composition and structure of pure material, whereas the natural apatite is mainly composed of $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$ and $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6\text{H}_2\text{O}$. In addition, scanning electron microscope demonstrates that hydroxyapatite has the appearance of spherical with a hole and the hole has a cavity containing a large amount of floc, while the surface becomes smooth and pores are closed after removal of uranium, which is due to the adsorption of UO_2^{2+} leading a link between molecules on hydroxyapatite surface. But for natural apatite, it depicts the angular mineral shape before and after the removal of uranium, which means that UO_2^{2+} is adsorbed on the natural apatite and the mineral crystal is formed.

Key words: hydroxyapatite; natural apatite; uranium; thermodynamics; kinetics

矿山开采、冶炼和核废物处置都会产生含铀废水,如不妥善处理将导致土壤和水体的污染。因此国内外对于放射性废水尤其是含铀废水的治理非常重视^[1-4]。磷酸盐材料具有来源广泛、成本低,且处理速度快、容量大、适应的 pH 值和温度范围宽等优点,是一种很有潜力的污水处理材料。特别是在环境原地污染修复中,研究建立羟基磷灰石渗透反应垒或注入多磷酸盐,形成难溶的磷酸盐吸附或沉淀已成为当今的研究热点^[5]。目前,国内外用于研究含重金属废水处理的磷酸盐材料如磷酸类钙盐、锆盐、钽盐、人工合成羟基磷灰石等^[6-9],因其含有的磷酸根对金属离子有非常强的络合作用,可高效、快速去除废水中的铀和其他重金属离子,然而这些磷酸盐材料或价格昂贵或难以通过大规模生产制得,限制了磷酸盐在放射性重金属治理中的应用。目前有关磷灰石去除铀的机理研究主要集中在合成羟基磷灰石,而针对天然磷灰石去除铀的行为与机理研究的报道有限。基于经济方面的考虑,要将该方法应用到实际工程中,矿物磷灰石为必然选择。因此本文选用合成的羟基磷灰石与天然

矿物磷灰石进行对比研究,观察它们在不同条件下各自对溶液中 UO_2^{2+} 去除的行为,结合扫描电镜、X 衍射及反应过程中磷酸根的析出行为,以探讨二者去除铀的机理,为磷灰石的实际应用提供科学依据。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Nexus-870 傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet 公司; TESCAN VEGAS3SBU 型扫描电镜, 捷克 TESCAN 公司; XRD-6100 X 射线衍射仪, 日本岛津。合成羟基磷灰石, 上海金穗生物科技有限公司, 其成分为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; 天然矿物磷灰石, 河北省矾山磷矿; U_3O_8 , 优级纯, 核工业 272 厂。

1.2 试验与计算方法

在一系列 500 mL 的具塞锥形瓶中, 加入 300 mL 用纯净水配制的铀溶液, 用盐酸与 NaOH 溶液调节溶液 pH 值, 然后再加入适量的羟基磷灰石或天然磷灰石。在恒温水浴振荡器中, 室温下以 135 r/min 振荡反应, 待振荡至

要求的时间后停止。然后将悬浮液过滤,取过滤液分析其中铀和磷酸根的含量。溶液中U(VI)含量的测定方法(Br-PADAP分光光度法)和磷酸根含量的测定方法(钼酸铵分光光度法)参考文献[10]。

铀去除率的计算公式为:

$$\psi_t = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中: ψ_t 为铀去除率; ρ_0 为初始铀浓度; ρ_t 为时间 t 时的铀浓度。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对羟基磷灰石与天然磷灰石去除铀的影响

取300 mL浓度为10 mg/L的铀溶液,将其pH值调为4,加入0.75 g羟基磷灰石(或天然磷灰石),在室温下以135 r/min振荡反应,观察羟基磷灰石(或天然磷灰石)对溶液中铀的去除及磷酸根含量随时间的变化情况,结果示于图1、2。

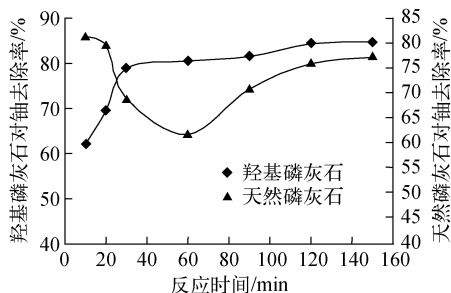


图1 反应时间对磷灰石去除铀的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on removal of uranium

取300 mL纯水,将其pH值调至4,加入0.75 g羟基磷灰石(或天然磷灰石),在相同条件下振荡反应,观察水中磷酸根含量随时间的变化,结果也示于图2。

由图1可知,对于合成的羟基磷灰石,在实验的前30 min内,溶液中铀的去除率迅速增加,30~120 min内,铀去除率增长缓慢。至120 min时,溶液中铀的去除率达85%,此时反应基本达到平衡。而对于天然矿物磷灰石,反应的初始阶段,溶液中铀的去除率迅速增加,10 min时达到最大值83%,随后随着反应的进行,铀的去除率开始迅速下降,到60 min时铀的去除率降至最低,然后又开始增加,至120 min时基本达到平

衡,最终的去除率大于75%。这是因为天然磷灰石中磷含量很高(大于20%),而化学吸附的速度一般非常快,使得天然磷灰石对铀的去除率在10 min内即达到83%,但天然磷灰石中还含有较多的 $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 杂质,在pH值为4的溶液中,磷灰石中的 F^- 缓慢析出,而 F^- 的析出将生成可溶性的 UO_2F_2 造成 UO_2^{2+} 的析出,使铀的去除率下降。但由于 F^- 的含量有限,而剩余的 UO_2^{2+} 能与磷灰石继续反应,使得去除率继续上升。

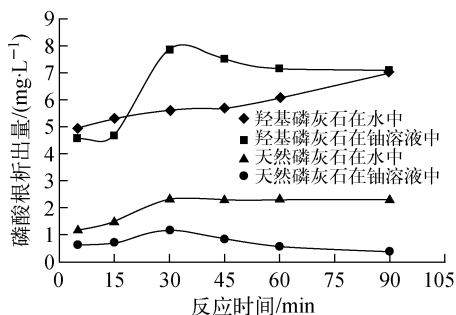
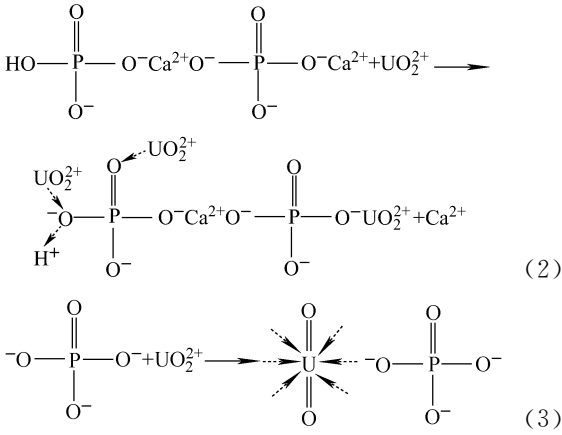


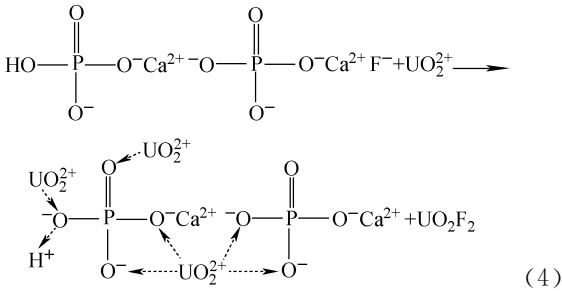
图2 反应时间对磷酸根析出的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on phosphate precipitation

由图2可知,羟基磷灰石较天然磷灰石析出的磷酸根离子的量大。在含铀溶液中,羟基磷灰石较天然磷灰石的浓度高近1个数量级。说明羟基磷灰石的溶解性较天然磷灰石的高。在纯水中,随着反应时间的延长,磷酸根的析出量增大,但在与铀的反应过程中,磷酸根的析出量却呈现先上升后下降的趋势,且在30 min时,磷酸根在铀溶液中的析出量明显大于在纯水中的析出量。这是由于 UO_2^{2+} 与羟基磷灰石上 Ca^{2+} 的位点竞争,发生了离子交换,且羟基磷灰石结构较松散,故在离子交换过程中导致固相结构的破坏使磷酸根大量析出,因此反应至30 min时磷酸根在铀溶液中的析出量明显大于在纯水中的(式(2))。而反应至30 min后,铀溶液中的磷酸根析出量减小,说明析出的磷酸根与 UO_2^{2+} 发生了络合沉淀反应(式(3))。以上过程说明,羟基磷灰石对铀的去除是以离子交换为主,络合沉淀次之,而由于其表面积很大,而磷酸根络合能力很强,使得化学吸附和物理吸附均不可避免。



由图 2 可知,天然磷灰石中的磷析出较少。这是由于天然磷灰石由于地球化学的作用使其结构紧密而稳定,在实验室短暂的时间内,其晶格中的 Ca^{2+} 很难与 UO_2^{2+} 发生离子交换破坏其结构而使磷酸根大量析出。在前 30 min 内,铀溶液与水中的磷酸根含量相差不大,且天然磷灰石中磷的析出量远小于羟基磷灰石的,而要达到 85% 以上的去除率,则主要不是通过络合沉淀而是通过化学吸附与物理吸附,而 30 min 后铀溶液中磷酸根消耗量较大,说明析出的磷酸根与 UO_2^{2+} 发生了络合沉淀反应。因此,天然磷灰石对铀的去除以吸附为主,络合沉淀次之,可能还有少量离子交换,如式(3)、(4)。



对图 2 中数据进行拟合得到图 3。由图 3 可知,羟基磷灰石与天然磷灰石对铀的去除均基本符合准二级动力学方程,而准二级动力学方程为:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{K_f Q_e^2} \quad (5)$$

其中: Q_e 为平衡吸附量; Q_t 为时间 t 时的吸附量; K_f 为准二级吸附速率常数。由图 3 中拟合方程 $y=0.3046x+1.8863$ 和 $y=0.2872x+1.2625$ 及 Q_e 值即可求出 K_f ,并确定不同时间点的吸附规律。

2.2 磷灰石用量对铀去除率的影响

根据图 1 选择反应时间为 30 min,2.1 节

中其他条件不变,改变羟基磷灰石与天然磷灰石用量,观察其对铀去除率的影响,结果示于图 4、5。

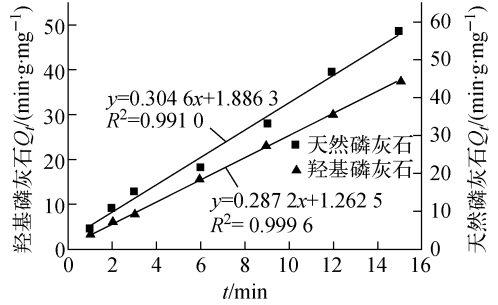


图 3 羟基磷灰石与天然磷灰石去除铀的准二级动力学拟合曲线

Fig. 3 Quasi secondary dynamics equation of hydroxyapatite and natural apatite on removal of uranium

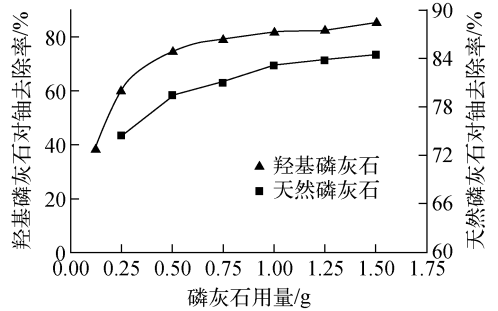


图 4 磷灰石用量对铀去除率的影响

Fig. 4 Effects of dosage of hydroxyapatite on removal of uranium

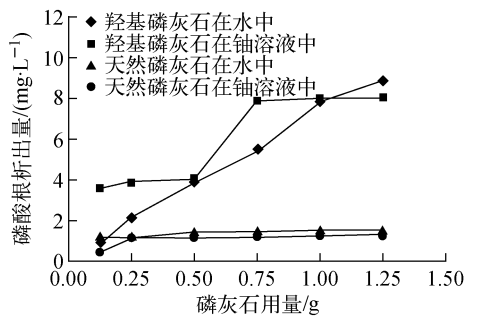


图 5 磷灰石用量对磷酸根析出的影响

Fig. 5 Effect of dosage of apatite on phosphate precipitation

由图 4 可知,随着羟基磷灰石和天然磷灰石用量的增加,铀的去除率增加且增加的幅度

逐渐趋于平缓。这是由于羟基磷灰石与天然磷灰石对铀的去除存在极限浓度值,这符合吸附剂去除重金属离子的一般规律。

由图 5 可知,随着羟基磷灰石用量的增加,在纯水中磷酸根的析出量增加,这符合单位时间内固体溶解的一般规律;而铀溶液中的磷析出量高于纯水中的,这是由于 Ca^{2+} 与 UO_2^{2+} 发生了离子交换,破坏了固体结构。而随着天然磷灰石用量的增加,在纯水中与铀溶液中磷酸根析出量皆有所增加,这符合化合物在一定时间内溶解的一般规律;而纯水中的磷酸根析出量略高于铀溶液中的,这是因为磷酸根与 UO_2^{2+} 发生了络合。

2.3 pH 值对磷灰石去除铀的影响

根据 2.2 节结果选择磷灰石用量为 0.75 g, 2.2 节中其他条件不变,改变铀溶液的 pH 值,观察其对铀去除率的影响,结果示于图 6、7。

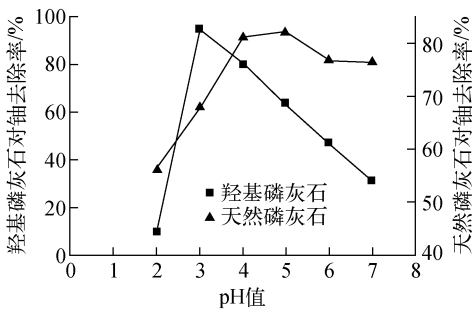


图 6 pH 值对磷灰石去除铀的影响

Fig. 6 Effect of pH on removal of uranium

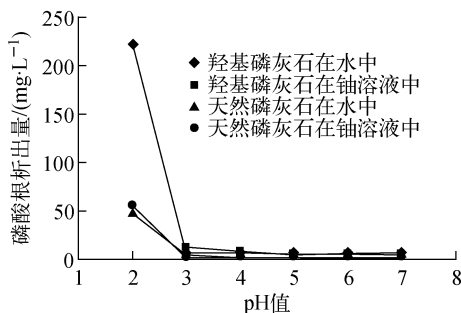


图 7 pH 值对磷酸根析出的影响

Fig. 7 Effect of pH on phosphate precipitation

由图 6 可知,随着铀溶液初始 pH 值的升高,羟基磷灰石对铀的去除率呈现先增大后减小的趋势,这是因为在初始 pH 值较低时,溶液中 H^+ 大量存在, H^+ 能与羟基磷灰石上的磷酸

根结合占据其孤对电子,与 UO_2^{2+} 形成竞争关系,故 pH 值的升高会降低 H^+ 的竞争,有利于提高去除率。同时,溶液初始 pH 值的升高,有利于 HPO_4^{2-} 转化为 PO_4^{3-} ,而 UO_2^{2+} 对 PO_4^{3-} 的结合能力远大于 HPO_4^{2-} ,也有利于提高去除率。但当 pH 值大于 5 后,将造成溶液中的 UO_2^{2+} 明显水解,且生成 $\text{UO}_2(\text{OH})_n$,该化合物结合状态紧密很难再被吸附,也难以再与磷酸根络合,且 $\text{UO}_2(\text{OH})_n$ 还具有一定的溶解性,会造成去除率的下降。随着溶液初始 pH 值的增大,天然磷灰石对铀的去除率也呈现先增大后减小的趋势,但天然磷灰石的控制机理却与羟基磷灰石有明显区别,天然矿石结构紧密而稳定、质硬而表面光滑,且析出的磷酸根很少,因此主要通过天然磷灰石上的磷酸根化学吸附 UO_2^{2+} ,这与羟基磷灰石相似。因此,随 pH 值的升高对铀去除率也呈现先升高后下降的趋势。

从图 7 可知,随着 pH 值的升高,羟基磷灰石与天然磷灰石中磷酸根的析出量减少,这符合磷酸盐溶解的一般规律。但当 pH 值为 2 时,天然磷灰石中也有大量磷酸根析出,说明在较低的 pH 值下,天然磷灰石的稳定性也会被破坏。

2.4 初始铀浓度对磷灰石去除铀的影响

2.1 节中其他条件不变,改变初始铀浓度,观察其对铀去除率的影响,结果示于图 8、9。

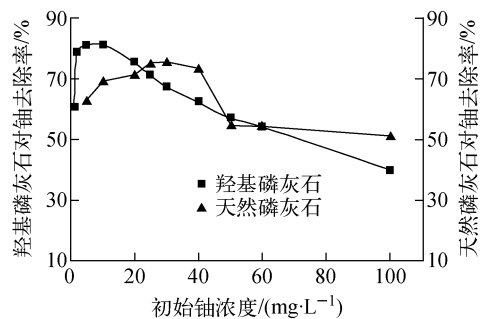


图 8 初始铀浓度对磷灰石去除铀的影响

Fig. 8 Effect of initial concentration of uranium on removal of uranium

由图 8 可知,随着铀浓度的升高,羟基磷灰石与天然磷灰石对铀的去除率均呈现先增大后降低的趋势,这是由于羟基磷灰石与天然磷灰石对铀的去除既存在最小处理浓度的极限又存在最大处理容量极限;而随着铀浓

度的增大,羟基磷灰石对铀去除的规律性明显强于天然磷灰石,这是由于羟基磷灰石物质组成均匀,而天然磷灰石中混入了杂质,其结构和组成不均匀。

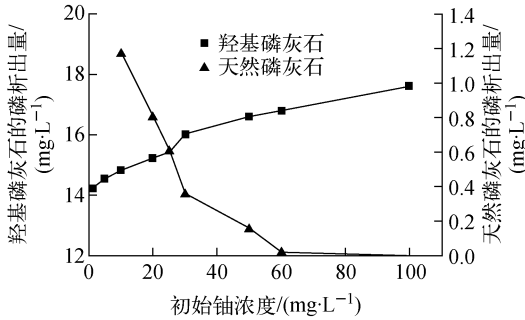


图9 初始铀浓度对磷酸根析出的影响
Fig. 9 Effect of initial concentration of uranium on phosphate precipitation

由图9可知,羟基磷灰石中磷酸根的析出量随着铀浓度的升高而增加,这是由于 UO_2^{2+} 与 Ca^{2+} 发生了离子交换。而离子交换过程又会破坏羟基磷灰石的固相结构,导致磷酸根析出,故铀浓度越高,对羟基磷灰石破坏程度越强,则磷酸根析出也越多。而天然磷灰石中磷酸根的析出量随着铀浓度的升高而减小,最后低于检出限,这是析出的磷酸根被 UO_2^{2+} 所络合沉淀的结果。

2.5 羟基磷灰石与天然磷灰石去除铀机理的对比研究

为深入研究羟基磷灰石与天然磷灰石去除铀的机理,探讨二者在去除机理上的区别,分别拟合二者去除铀的 Langmuir 吸附等温线,并用 XRD、IR 和 SEM 对其物质组成及内在结构进行分析,结果示于图 10~17。

由图 10、11 可知,通过拟合得到的羟基磷灰石和天然磷灰石 Langmuir 拟合曲线的相关系数分别为 0.995 6 和 0.981 1,说明羟基磷灰石和天然磷灰石对铀的去除反应符合 Langmuir 吸附等温线,是单层分子吸附的典型特征,同时进一步说明羟基磷灰石主要是通过吸附反应去除 UO_2^{2+} ,而络合沉淀仅占其中很小的部分。Langmuir 吸附等温线方程为:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m \rho_e} \quad (7)$$

其中: Q_e 为平衡吸附量; Q_m 为最大吸附量; K_L 为平衡常数; ρ_e 为吸附平衡浓度。通过此方程与相关方程对照即可求出最大吸附量为截距的倒数。而从图 9 来看,天然磷灰石的磷酸根析出量明显小于羟基磷灰石的,说明络合沉淀对天然磷灰石去除铀的影响更小些,但天然磷灰石去除铀的 Langmuir 吸附等温线的相关性较差。

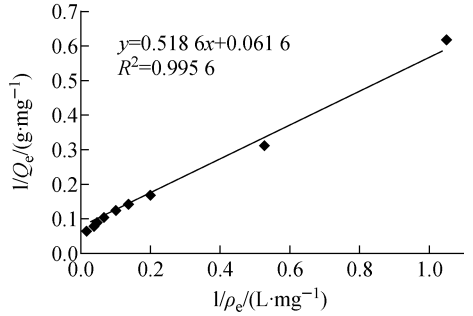


图10 羟基磷灰石吸附铀的 Langmuir 拟合曲线
Fig. 10 Langmuir adsorption isotherm of hydroxyapatite

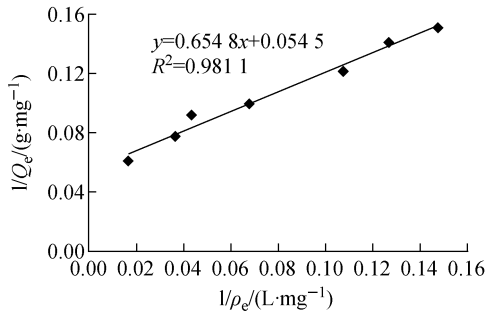


图11 天然磷灰石吸附铀的 Langmuir 拟合曲线
Fig. 11 Langmuir adsorption isotherm of natural apatite

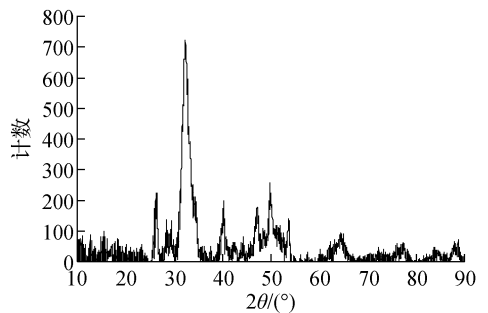


图12 羟基磷灰石的 XRD 谱
Fig. 12 XRD spectrum of hydroxyapatite

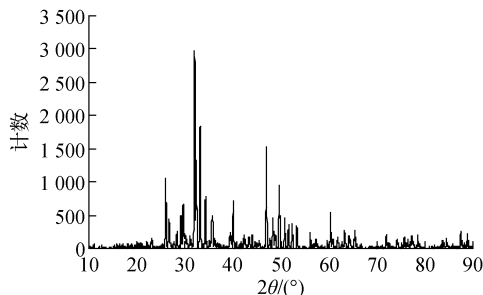


图 13 天然磷灰石的 XRD 谱

Fig. 13 XRD spectrum of natural apatite

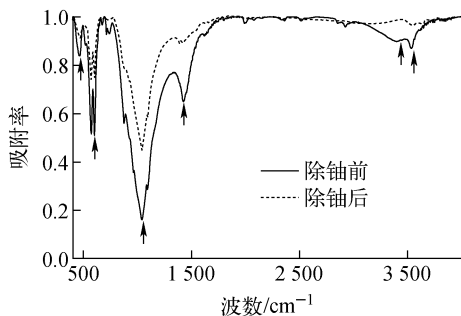


图 15 天然磷灰石吸附铀前后的 IR 谱

Fig. 15 IR spectra of natural apatite

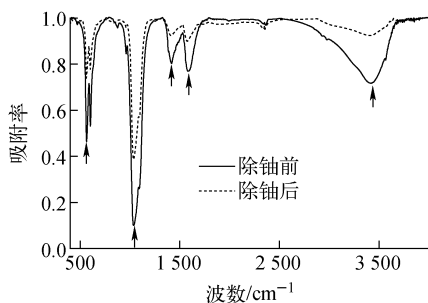


图 14 羟基磷灰石吸附铀前后的 IR 谱

Fig. 14 IR spectra of hydroxyapatite

由图 12 可知,羟基磷灰石的 XRD 谱符合 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 的标准谱。由图 13 可知,天然磷灰石的主要成分是 $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 、 $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以及由 Ca、P、O、H、F 等元素组成的复杂混合晶体。由于天然磷灰石组成成分复杂,晶体构成不唯一,导致与羟基磷灰石不同的反应规律、铀去除率先下降后上升的趋势及 Langmuir 吸附等温线相关性较差。

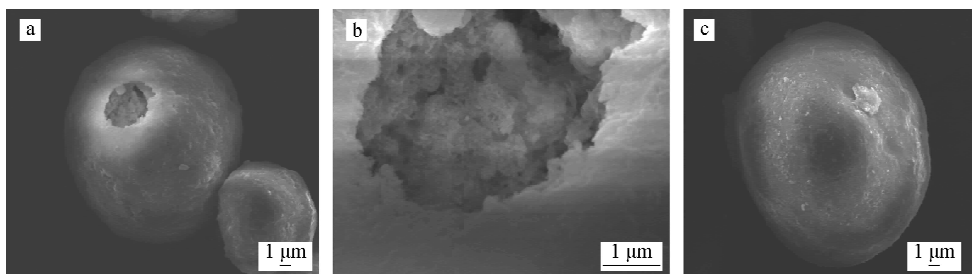


图 16 羟基磷灰石去除铀前(a)、(b)和后(c)的 SEM 图

Fig. 16 SEM image of hydroxyapatite before (a), (b) and after (c) removal of uranium

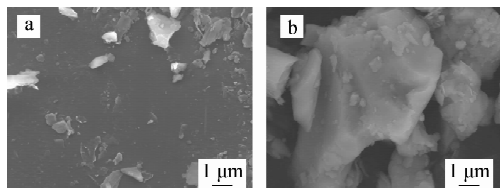


图 17 天然磷灰石去除铀前(a)、后(b)的 SEM 图

Fig. 17 SEM image of natural apatite before (a) and after (b) removal of uranium

由图 14 可知,羟基磷灰石在 1100 cm^{-1} 附近有一个非常强的吸收峰,这是 PO_4^{3-} 的对称伸缩吸收峰;在 1300 cm^{-1} 附近有一个强吸收峰,是 H_2PO_4^- 中 PO_2 的反对称伸缩吸收峰。由图

15 可知,天然磷灰石在 1100 cm^{-1} 附近有一个非常强的吸收峰,这是 PO_4^{3-} 的对称伸缩吸收峰;在 1300 cm^{-1} 附近有一个强吸收峰,这是 H_2PO_4^- 中 PO_2 的反对称伸缩吸收峰; $3000 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 内的吸收峰可能是天然磷灰石中游离 $-\text{OH}$ 的吸收峰。这些吸收峰在去除铀后均有所减弱,说明虽然羟基磷灰石与天然磷灰石的元素组成有所不同,晶体构成也有明显区别,但从化学功能团上分析,二者均主要是通过磷酸根与 UO_2^{2+} 的络合作用去除铀的,而天然磷灰石中还有少量游离的羟基还可络合去除铀。

由图 16a 及其放大后的图 16b 可看出,羟

基磷灰石在未去除铀之前,外观呈球状,且球状物开有孔,从球状物开孔处放大可发现羟基磷灰石的球状物内部是一个空腔,且空腔内部存在大量面积很大的絮状物,说明羟基磷灰石的颗粒分散程度高,微孔发育好,表面积大,这为吸附和离子交换提供了十分优越的结构条件。由图 16c 可看出,羟基磷灰石去除铀后,由于离子交换和络合等作用使分子间产生了链接,表面变得光滑且微孔也被封闭。从图 17 可知,天然磷灰石去除铀的前后皆呈现棱角分明的矿物外形,且表面较羟基磷灰石要平整很多,表面积也相对较小,这是由矿物的形成过程决定的。此结果同时说明,被吸附于天然磷灰石上的 UO_2^{2+} 形成了矿物晶体。

3 结论

1) 在 10 mg/L 的铀溶液中,羟基磷灰石对铀的去除率高达 85%,而天然磷灰石虽然价廉易得,但对铀的去除率也能达 75% 以上,说明天然磷灰石是一种优良的放射性去污材料;二者去除铀的反应均既符合准二级动力学方程,也符合 Langmuir 热力学方程。

2) 红外分析结果表明二者主要通过磷酸根与 UO_2^{2+} 的络合作用去除铀;XRD 对比分析表明,羟基磷灰石基本符合纯物质的组成与构成,而天然磷灰石主要成分是 $Ca_5H_2(PO_4)_3F$ 、 $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot H_2O$;扫描电镜对比分析表明,羟基磷灰石外观呈球状且开有孔,孔内有一个存在大量面积很大的絮状物的空腔,在吸附了铀后表面变得光滑且微孔也被封闭,而天然磷灰石处理铀的前后皆呈现棱角分明的矿物外形。

3) 羟基磷灰石去除铀是通过离子交换、化学吸附、物理吸附和络合沉淀等四种反应的共同作用,而天然磷灰石去除铀主要是通过化学吸附和物理吸附。

参考文献:

[1] 夏良树,张晓峰,黄欣. 凹凸棒石与硫酸亚铁协同吸附铀[J]. 原子能科学技术,2013,47(11): 1 944-1 950.
XIA Liangshu, ZHANG Xiaofeng, HUANG Xin. Synergistic treatment of uranium-containing wastewater by attapulgite and $FeSO_4$ [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2013, 47(11):

1 944-1 950(in Chinese).

- [2] 邓冰,蒋树彬,王和义,等. UO_2^{2+} 在羟基磷灰石上的吸附[J]. 核化学与放射化学,2013,35(1):46-53.
DENG Bing, JANG Shubin, WANG Heyi, et al. Adsorption of UO_2^{2+} on hydroxyapatite [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2013, 35 (1): 46-53(in Chinese).
- [3] KOGBARA R B, ALTABBAA A, TYENGAR S R. Utilisation of magnesium phosphate cements to facilitate biodegradation within a stabilised/solidified contaminated soil[J]. Water Air Soil Pollut, 2011, 216(1/4): 411-427.
- [4] VISWANATH B, SHSTRY V V, RAMAMURTY C, et al. Effect of calcium deficiency on the mechanical properties of hydroxyapatite crystals [J]. Acta Mater, 2010, 58: 4 841-4 848.
- [5] NEWCOMER D R. 300 area voc program slug test characterization results for selected test/depth intervals for wells 399-2-5, 399-3-22, and 399-4-14 [R]. Washington: Pacific Northwest National Laboratory Richland, 2008.
- [6] 钱丽娟,胡佩卓,牟婉君,等. 铀酰离子在磷酸锆上的吸附性能[J]. 核化学与放射化学,2010,32(4):216-220.
QIANG Lijuan, HU Peizhuo, MOU Wanjun, et al. Sorption of uranium(VI) onto zirconium phosphate surface[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2010, 32(4): 216-220(in Chinese).
- [7] 杨敏. 磷酸盐络合-絮凝法处理放射性稀土废水的研究[D]. 南昌:南昌大学,2012.
- [8] ALMAZAN-TORRES M G, DROT R, MERCIER-BION F, et al. Surface complexation modeling of uranium(VI) sorbed onto zirconium oxophosphate versus temperature: Thermodynamic and structural approaches[J]. J Colloid Interface Sci, 2008, 323: 42-52.
- [9] 甄树聪,杨建明,董晓慧,等. 磷酸钾镁胶结材料固化/稳定化重金属污染土壤的研究[J]. 安徽农业科学,2011,39(35):21 722-21 725.
ZHEN Shucong, YANG Jianming, DONG Xiaohui, et al. Solidification/stabilization of heavy metal contaminated soil with magnesium potassium phosphate cements[J]. Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39 (35): 21 722-21 725(in Chinese).
- [10] 张燮. 工业分析化学[M]. 北京:化学工业出版社,2002.