

伊利石对 U(VI) 的吸附行为研究

卫纯纯,冷阳春*,李东瑞,王彦惠,赵玉婷

(西南科技大学国防科技学院,四川 绵阳 621000)

摘要:以伊利石为吸附剂,采用静态实验方法探究了接触时间、吸附剂质量、U(VI)初始浓度、pH、阴阳离子及腐植酸对 U(VI)在伊利石上吸附的影响。实验结果表明,伊利石与 U(VI)接触 10 h 后反应基本达到平衡,当 U(VI)初始浓度为 30 $\mu\text{g/mL}$ 、溶液 pH 为 5~6、吸附剂质量为 0.03 g 时,伊利石对 U(VI)的吸附效果最好。阴阳离子对伊利石吸附 U(VI)影响显著,阳离子中 Ca^{2+} 对吸附有超强的抑制作用,而 K^{+} 有一定的促进作用;阴离子中 CO_3^{2-} 、 HCO_3^{-} 对吸附的抑制作用较强。腐植酸的加入也促进了伊利石对 U(VI)的吸附,且吸附效果与腐植酸浓度成正相关。对吸附前后的伊利石进行表征,探讨 U(VI)在伊利石上的吸附动力学规律,结果表明,准二级动力学模型可以更好地描述 U(VI)在伊利石上的吸附过程,相关系数达 0.998,吸附机理主要为离子交换和表面络合作用。

关键词:U(VI);伊利石;吸附行为;动力学

中图分类号:TL941

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)S-0126-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.S.028

Study on sorption behavior of illite to U(VI)

WEI Chun-chun, LENG Yang-chun*, LI Dong-rui, WANG Yan-hui, ZHAO Yu-ting

(School of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China)

Abstract: Taking illite as adsorbent, the effects of contact time, adsorbent mass, initial concentration of U(VI), pH, anion, cation and humic acid on adsorption of U(VI) on illite are investigated by static test method. The experimental results show that the reaction can basically reach equilibrium after contacting between illite and U(VI) for 10 h. Illite shows the best adsorption effect on U(VI) when the initial concentration of U(VI) is 30 $\mu\text{g/mL}$, the pH of solution is in the range of 5-6, and the dosage of adsorbent is 0.03 g. Both anions and cations have a significant effect on the adsorption of U(VI) by illite. Ca^{2+} among cations has a strong inhibitory effect on the adsorption, while K^{+} has a certain promoting effect. Both CO_3^{2-} and HCO_3^{-} among anions have a strong inhibitory effect on the adsorption. The addition of humic acid can also promote the adsorption of U(VI) by illite, and the adsorption effect is positively correlated with the concentration of humic acid. The illite before and after adsorption is characterized by FT-IR, and the adsorption kinetics of U(VI) on illite is further explored. The results show that the pseudo-second-order kinetic model can better describe the adsorption process of U(VI) on illite with a correlation coefficient of 0.998. Ion exchange and surface complexation are thought as the main adsorption mechanism.

Key words: U(VI); illite; adsorption behavior; dynamics

目前,核工业产生的放射性废物日益增多,其中铀(U)元素占有很大的比重,它的半衰期长、放射性强、生物毒性大,很容易与碳酸盐、磷酸盐或硫酸盐离子形成配合物,这些配合物是可溶的,导致它具有很强的迁移性^[1-2]。若这些放射性废料进入自然环境中,会对人体及自然环境造成很大危害。目前国际上普遍采用“深地质处置”方法来处理这些放射性废物^[3]。在我国,现已将内蒙古阿拉善黏土岩作为处置库围岩预选场址。

伊利石作为黏土岩中的组分,结构为层间缺失

的 2:1 型二八面体结构,具有比表面积大、离子交换能力强,且对放射性核素有高亲和性等特点^[4-5],可以作为高放射性废物的深地质处置回填材料。然而,国内有关伊利石对 U(VI) 吸附行为的研究很少。李红玑等^[6]研究了焙烧、酸碱、水热、微波等手段改性的凹凸棒石孔道结构变化和改性后对 Cr^{6+} 的吸附效果;欧阳君等^[7]研究了改性腐植酸(HA)对 U(VI)的吸附影响,发现 pH 值对改性腐植酸吸附影响较大;赖捷等^[8]研究了不同环境因素[接触时间、U(VI)初始浓度、固液比、pH、离子强度等]对伊

收稿日期:2019-04-17;修回日期:2019-09-23

基金项目:国家自然科学基金重点项目(41630646);国家自然科学基金青年基金(41603124)

作者简介:卫纯纯(1998-),男,本科,研究方向为核素迁移,1226847494@qq.com;冷阳春(1985-),男,博士,讲师,研究方向为核素迁移,通讯联系人,lyc_sina@163.com。

利石吸附水溶液中U(VI)的影响。

本实验采用静态实验方法探究了接触时间、U(VI)初始浓度、吸附剂质量、pH、阴阳离子及腐植酸对U(VI)在伊利石上吸附效果的影响,用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)表征吸附前后伊利石的结构变化,探讨了伊利石吸附U(VI)的动力学过程,分析其反应机理,为伊利石作为高放废物地质处置库的回填材料提供理论支持。

1 实验部分

1.1 实验材料

伊利石,经200目过筛,高温干燥后备用;八氧化三铀,湖北楚盛化工有限公司;U标准溶液,100 μg/mL,核工业北京化工冶金研究院;腐植酸,天津市光复精细化工研究所;氯化钠、氢氧化钠、氯化钾、碳酸氢钠、硝酸钠、偶氮胂(Ⅲ)等均为分析纯试剂。

用X射线荧光(XRF)分析伊利石化学组分,结果如表1所示。

表1 伊利石化学成分

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO
质量分数/%	63.74	18.40	7.92	1.87
成分	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	
质量分数/%	7.36	1.11	0.05	

1.2 实验仪器

UV-1100型紫外可见分光光度计,上海美析仪器有限公司;CHA-SA气浴恒温振荡器,金坛科技仪器有限公司;TDZ5-WS型离心机,湘仪离心机仪器有限公司。

1.3 实验方法

U溶液的配制:将八氧化三铀配置成质量浓度为1 g/L的U(VI)溶液,取此溶液300 mL于1 000 mL容量瓶中,用超纯水定容,得到浓度为300 μg/mL的U(VI)溶液,遮光保存作为储备液。

取0.8 mL储备液于10 mL离心管中,加入7.2 mL去离子水及0.04 g伊利石,置于水浴恒温振荡器中振荡24 h,待吸附平衡后取出,经离心机4 000 r/min离心20 min,用偶氮胂(Ⅲ)紫外分光光度法^[9]测定其U(VI)浓度。采用单一变量法按上述步骤分别在不同接触时间、吸附剂质量、U(VI)初始浓度、pH、阴阳离子及腐植酸条件下探究伊利石对U(VI)的吸附效果,记录数据,并绘制相应的变化曲线。

1.4 数据处理

伊利石对U(VI)吸附能力可用分配系数进行衡量,计算公式如式(1)^[10]:

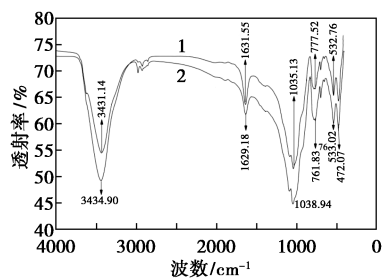
$$K_d = [(C_0 - C_1)/C_1] \times (V/m) \quad (1)$$

式中, K_d 为吸附分配系数,mL/g; C_0 为U(VI)的初始浓度,μg/mL; C_1 为平衡浓度,μg/mL; V 为液体总体积,mL; m 为伊利石质量,g。

2 结果与讨论

2.1 吸附前后伊利石表征

吸附前后伊利石的FT-IR分析如图1所示。对比吸附前后的曲线可知,吸附后3 431.14、1 629.18 cm⁻¹处峰强明显减弱,但没有太大位移。3 431.14 cm⁻¹处为—OH伸缩振动峰,1 629.18 cm⁻¹处为C=O伸缩振动峰,说明伊利石表面的Si—OH、—COOH等基团参与了吸附过程;761.83 cm⁻¹处为Al/Mg/Fe—OH键面外振动产生的吸收峰,强度增大,偏移16 cm⁻¹,可能为发生离子交换所致;1 038.94、533.02和472.07 cm⁻¹处吸收峰分别为Si—O键面内伸缩振动、Si—O—Si键面内弯曲振动和Si—O—Al键面内弯曲振动,均无明显变化^[11]。整体上峰形没有太大变化,没有出现新的谱带,说明伊利石在吸附U(VI)之后,其自身结构并未发生改变,比较稳定。FT-IR光谱分析可知,伊利石表面存在大量—OH、C=O、—COOH、Si—O、Al—O等官能团,这与X射线荧光(XRF)分析所得结果一致。



1—吸附前;2—吸附后

图1 吸附前后伊利石的FT-IR图谱

2.2 接触时间对U(VI)在伊利石上吸附行为的影响

在吸附剂质量为0.04 g、U(VI)初始浓度为30 μg/mL、pH=5的条件下,探究接触时间对U(VI)在伊利石上吸附行为的影响,结果如图2所示。分配系数值在开始阶段随着时间的增大呈快速上升趋势,在10 h达到最大值,此后分配系数趋于稳定,反应基本处于平衡状态。

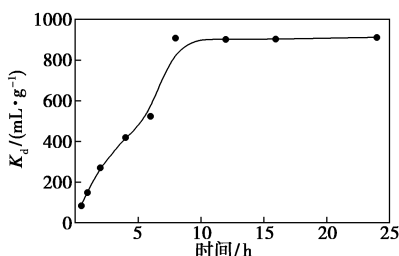


图 2 接触时间对 U(VI) 吸附的影响

用准一级动力学和准二级动力学方程来描述 U(VI) 在伊利石上的吸附过程,以动力学理论为基础来探讨 U(VI) 的吸附反应过程,计算公式^[12]如式(2)、式(3):

准一级动力学线性模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

准二级动力学线性模型:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e) t \quad (3)$$

式中, q_t 为在相应时间 t 时 U(VI) 在伊利石上的吸附量, mg/g; q_e 为吸附反应后的平衡吸附量, mg/g; k_1 为准一级动力学的吸附速率常数, h⁻¹; k_2 为准二级动力学的吸附速率常数, g/(mg·h)。

以 $\ln(q_e - q_t)$ 为纵坐标, t 为横坐标作图, 伊利石对 U(VI) 吸附的准一级动力学拟合结果如图 3 所示, 经计算得 k_1 为 0.614, 相关系数 R_2 为 0.911; 以 t/q_t 对 t 作图, 伊利石对 U(VI) 吸附的准二级动力学拟合结果如图 4 所示, 计算得 k_2 为 0.002 11 g/(mg·h), 相关系数 R_2 为 0.998。说明准二级动力学方程更符合 U(VI) 在伊利石上的吸附过程, 吸附过程主要为化学吸附, 较为复杂。结合 FT-IR 谱图

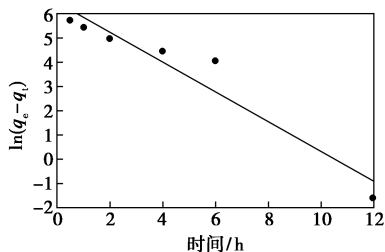


图 3 U(VI) 在伊利石上吸附的准一级动力学

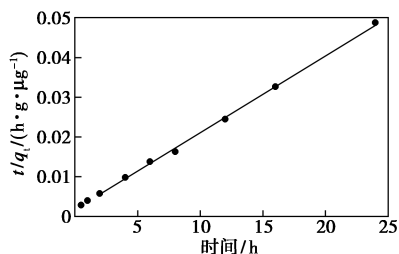


图 4 U(VI) 在伊利石上吸附的准二级动力学

分析可以得出, U(VI) 在伊利石上的吸附机理为离子交换和表面络合作用。

2.3 吸附剂质量对 U(VI) 在伊利石上吸附行为的影响

在接触时间为 24 h、U(VI) 初始浓度为 30 μg/mL、pH=5 的条件下, 探究吸附剂质量对 U(VI) 在伊利石上吸附行为的影响, 结果如图 5 所示。分配系数在伊利石质量 0.02~0.03 g 时迅速增大, 在 0.35 g 达到最大值, 之后随着伊利石质量的增大, 分配系数降低。原因是随着伊利石质量增加, 吸附体系中伊利石提供的表面吸附位点数目增加, 从而能与更多的 U(VI) 形成表面络合物; 伊利石质量继续增加时, 单位质量吸附剂的平衡吸附量下降, 则分配系数减小。此外, 伊利石质量过大时, 由于空间位阻效应, 也不利于对 U(VI) 的吸附^[13]。

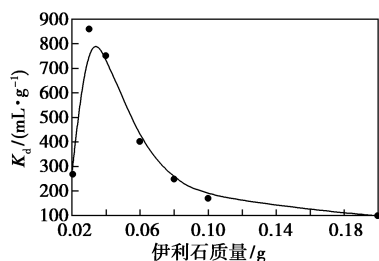


图 5 吸附剂质量对 U(VI) 吸附的影响

2.4 U(VI) 初始浓度对 U(VI) 在伊利石上吸附行为的影响

在接触时间为 24 h、吸附剂质量为 0.04 g、pH=5 的条件下, 探究 U(VI) 初始浓度与分配系数的关系, 结果如图 6 所示。U(VI) 在伊利石上的分配系数随着初始浓度的增大先升高后降低, 最佳 U(VI) 吸附浓度为 30 μg/mL。当初始浓度在一定范围内时, 伊利石能够提供足够多的吸附位点, 可以将溶液中的 U(VI) 充分吸收, 随着吸附位点对 U(VI) 吸附逐渐饱和, U(VI) 初始浓度的增加便会导致吸附效率降低, 分配系数减小。

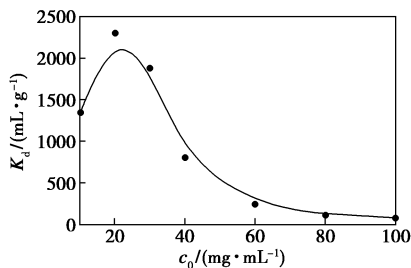


图 6 U(VI) 初始浓度对 U(VI) 吸附的影响

2.5 溶液 pH 对 U(VI) 在伊利石上吸附行为的影响

在接触时间为 24 h、吸附剂质量为 0.04 g、U(VI) 初始浓度为 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的条件下,探究溶液 pH 对 U(VI) 在伊利石上吸附行为的影响,结果如图 7 所示。可以看出,U(VI) 在伊利石上的吸附效果受溶液 pH 影响很大,当 pH 为 2~4 时,分配系数处于一个较低的值,在 pH=4 之后,分配系数迅速增大,并在 pH 为 5~6 时达到最大值,之后随着 pH 的增加分配系数逐渐降低。pH 的变化对 U(VI) 的化学形态以及伊利石表面吸附官能团的性质都会产生影响;pH<4.0,溶液中的 U(VI) 以 UO_2^{2+} 形式存在;pH 在 5.0~7.0,主要以 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})^{5+}$ 形式存在;pH 在 7.0~10.0,主要以 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})^{7-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})^{3-}$ 形式存在^[14]。在 pH 较低时,伊利石表面基团因质子化作用,负电荷密度减小,且随着 pH 的减小负电荷密度持续减小,对 UO_2^{2+} 的吸附作用也随之减弱;pH 在 5.0~7.0 时,伊利石表面的一OH、C=O、-COOH 等基团与 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})^{5+}$ 等形成络合物,分配系数增大;pH 在 7.0~10.0,伊利石表面基团因去质子化作用,负电荷密度增强,与 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})^{7-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})^{3-}$ 产生静电斥力^[15],且随着 pH 的增加静电斥力增大,分配系数减小。

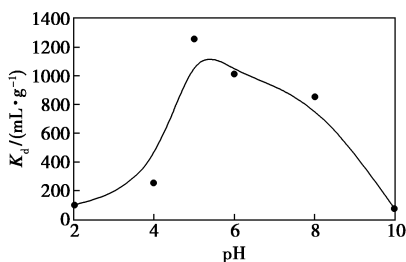
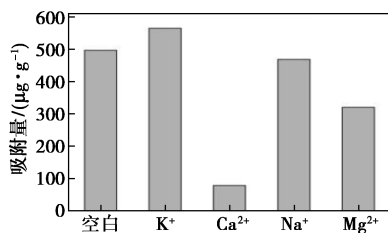


图 7 溶液 pH 对 U(VI) 吸附的影响

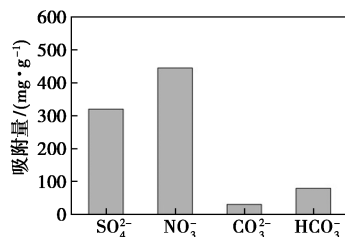
2.6 阴阳离子对 U(VI) 在伊利石上吸附行为的影响

在接触时间为 24 h、吸附剂质量为 0.04 g、U(VI) 初始浓度为 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、pH=5 的条件下,溶液中不同离子对吸附的影响如图 8 所示。阳离子中,抑制作用由强到弱为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$, K^+ 对 U(VI) 在伊利石上的吸附有促进作用。可能的机理是形成了三元络合物,增强了伊利石表面吸附能力。离子价态越高,产生的库仑力越强,造成 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的抑制能力强于 Na^+ ,同时库仑力能够将 Ca^{2+} 吸附

于土样表层,导致吸附位点数量大幅度降低,从而阻碍了伊利石对 U(VI) 的吸附;在相同价态中,由于 Ca^{2+} 的水合半径小于 Mg^{2+} ,使得 Ca^{2+} 对 U(VI) 的吸附影响较为显著^[16]。阴离子中, CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 抑制较为明显, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 产生的抑制作用较小。原因是, CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 水解生成的 OH^- 会与 UO_2^{2+} 结合生成 $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$ 、 $[\text{UO}_2(\text{OH})_2]^0$ 等产物,难以被吸附,同时, CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 本身也会与 UO_2^{2+} 反应生成 UO_2CO_3 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 等难以被伊利石吸附的物质^[17-18]。阴阳离子和溶液 pH 对 U(VI) 吸附的影响进一步表明,U(VI) 在伊利石上的吸附机理主要为离子交换和表面络合作用^[19]。



(a) 阳离子



(b) 阴离子

图 8 不同离子对 U(VI) 吸附的影响

2.7 腐植酸对 U(VI) 在伊利石上吸附行为的影响

在接触时间为 24 h、吸附剂质量为 0.04 g、U(VI) 初始浓度为 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、pH=5 的条件下,向吸附体系中加入不同浓度的腐植酸进行实验,结果如图 9 所示。在不同浓度腐植酸存在情况下,分配系数比无腐植酸时有一定增大,且随着腐植酸浓度的增加增幅变大。这是由于,HA 中存在大量的

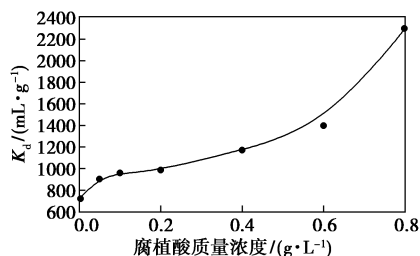


图 9 腐植酸对 U(VI) 吸附的影响

—OH、—COOH 等官能团,使腐植酸很容易与吸附剂表面的—OH 结合,为 U(VI) 的结合提供了更多的络合位点,促进了伊利石对溶液中 U(VI) 的吸附^[20-21]。

3 结论

(1) 伊利石对 U(VI) 的吸附在 10 h 达平衡状态,最佳吸附剂质量和 U(VI) 初始浓度分别为 0.03 g 和 30 μg/mL。U(VI) 在伊利石上的吸附过程更符合准二级动力学方程,相关系数为 0.998,吸附过程以化学吸附为主。

(2) 溶液 pH 和阴阳离子对伊利石吸附 U(VI) 影响显著。pH 5~6 吸附效果最好,过酸或过碱均会影响吸附效果;溶液中 Ca²⁺、HCO₃⁻、CO₃²⁻ 的抑制作用最为明显,Na⁺、Mg²⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻ 影响较小,K⁺ 对吸附有促进作用。

(3) FT-IR 对伊利石的表征和动力学研究表明,U(VI) 在伊利石上的吸附机理主要为离子交换和表面络合作用,UO₂²⁺ 与 Al³⁺、Fe³⁺ 等阳离子发生离子交换以及与伊利石表面的—OH、C=O、—COOH 等基团形成络合物。

(4) 在一定条件下,腐植酸对 U(VI) 在伊利石上的吸附有促进作用,且吸附效果与腐植酸浓度成正比。

参考文献

- [1] Zhao D, Feng S, Xuan H, *et al.* Immobilization of uranium(VI) onto Mg₂Al layered double hydroxide: Role of key geochemical parameters[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, 300(3): 1027-1037.
- [2] Leigh M B, Wu W M, Cardenas E, *et al.* Microbial communities bio-stimulated by ethanol during uranium(VI) bioremediation in contaminated sediment as shown by stable isotope probing[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2015, 9(3): 453-464.

- [3] 张虹,冷阳春,宋怡婷,等.水相环境中高岭土对 U(VI) 的吸附行为[J]. *化学工程*, 2018, 46(9): 28-31, 52.
- [4] 崔瑞萍,李义连,景晨.伊利石对水溶液中低浓度铀的吸附[J]. *环境化学*, 2015, 34(2): 314-320.
- [5] 陈涛.伊利石的微结构特征研究[M].北京:科学出版社,2012.
- [6] 李红玑,周孝德,高宏波,等.改性方法对 ATP 孔道结构及 Cr⁶⁺ 吸附性能研究[J]. *化学工程*, 2017, 45(11): 37-41, 71.
- [7] 欧阳君,周书葵,蒋海燕.改性腐植酸对铀的吸附的试验研究[J]. *湖南生态科学学报*, 2014, 1(2): 23-28.
- [8] 赖捷,刘畅,冷阳春,等.粘土岩对铀(VI)的吸附特征研究[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2017, 54(4): 147-153.
- [9] 杜浪,李玉香,马雪,等.偶氮胂Ⅲ分光光度法测定微量铀[J]. *冶金分析*, 2015, 35(1): 68-71.
- [10] 岳萍,庾先国,宿吉龙,等.²³⁹Pu 在膨润土中的吸附和迁移实验研究[J]. *科学技术与工程*, 2014, 14(8): 168-171.
- [11] 刘文新,汤鸿霄.不同地域天然伊利石的多光谱表征与比较[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2001, 9(z1): 164-172.
- [12] 梁诗敏,于涛.铀在高岭土上的吸附动力学及热力学研究[J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2016, 36(6): 596-603.
- [13] 杜瑶芳. U(VI) 在伊利石及磁性伊利石上的吸附研究[D].兰州:兰州大学,2015.
- [14] Campos B, Aguilar-Carrillo J, Algarra M, *et al.* Adsorption of uranyl ions on kaolinite, montmorillonite, humic acid and composite clay material[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 85(1): 53-63.
- [15] 杜作勇,王彦惠,李东瑞,等.膨润土对 U(VI) 的吸附机理研究[J]. *核技术*, 2019, 42(2): 22-29.
- [16] 张理元,陈奇,刘义武,等.果胶对稀土金属 Ce⁴⁺ 的吸附研究(英文)[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2017, 54(4): 139-146.
- [17] Jiang S B, Wang H Y, Zhong Z J, *et al.* Simulation of U(VI) speciation in human interstitial fluid[J]. *Journal of Isotopes*, 2011, 24(1): 52-57.
- [18] Vercouter T, Vitorge P, Amekraz B, *et al.* Stoichiometries and thermodynamic stabilities for aqueous sulfate complexes of U(VI)[J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(6): 2180-2189.
- [19] Li S, Wang X, Huang Z, *et al.* Sorption and desorption of uranium(VI) on GMZ bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and humic substances[J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2016, 308(3): 877-886.
- [20] Strathmann T J, Myneni S C B. Effect of soil fulvic acid on nickel(II) sorption and bonding at the aqueous-boehmite (γ-AlOOH) interface[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(11): 4027-4034.
- [21] Geckeis H, Rabung T, Ngo M T, *et al.* Humic colloid-borne natural polyvalent metal ions: Dissociation experiment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(13): 2946-2952. ■

(上接第 125 页)

两种方法的测试结果基本一致。其中,加热消解法的测试结果略高于微波消解法的测试结果,这与标准中精密度实验结果一致。此外,加热消解法测试结果的平行性一般,相对偏差达到了 4% 以上;而微波消解法的相对偏差在 1% 左右。

3 结论

根据操作效率及测试结果可以看出,两种消解

方法都能准确得出测试结果。加热消解法的取样质量较低时测试结果较稳定;微波消解法具有较好的测试效率,测试结果相对稳定,是更便捷的测试方法。

参考文献

- [1] 中国环境监测总站.HJ491—2009 土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法[S].北京:中国环境科学出版社,2009.
- [2] 刘锬,周晓雪.土壤中不同酸体系微波消解与电热板消解测试结果对比[J]. *化学工程师*, 2015, 29(8): 27-30. ■