

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.02.022

# 绿泥石对 U(VI) 的吸附特征研究

黄俊文<sup>1</sup>, 冷阳春<sup>1</sup>, 宋怡婷<sup>1</sup>, 张虹<sup>1</sup>, 庾先国<sup>2</sup>

(1. 西南科技大学国防科技学院, 绵阳 621010; 2. 四川理工学院化学与环境工程学院, 自贡 643000)

**摘要:** 以绿泥石为研究对象, 利用静态吸附的方法, 探究了吸附时间、U(VI)初始浓度、固液比、pH 值、离子类型等对 U(VI)吸附效果的影响. 并讨论了 U(VI)在绿泥石上的吸附动力学行为. 结果表明: 准二级动力学模型可以用来描述 U(VI)在绿泥石上的吸附; 绿泥石对 U(VI)的吸附 20 h 即趋于稳定; 最佳吸附固液附比为 1 : 150; 最佳吸附初始浓度为  $20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ; 当 pH 为 7 时, 吸附效果最好. 过酸或过碱都会影响绿泥石对 U(VI)的吸附; 溶液中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  对 U(VI)的吸附有较强的抑制作用.

**关键词:** 绿泥石; U(VI); 吸附; 动力学

**中图分类号:** TL942.1      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2019)02-313-05

## Study on sorption of chlorite to uranium(VI)

HUANG Jun-Wen<sup>1</sup>, LENG Yang-Chun<sup>1</sup>, SONG Yi-Ting<sup>1</sup>, ZHANG Hong<sup>1</sup>, TUO Xian-Guo<sup>2</sup>

(1. College of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. College of Chemistry and Environmental Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** In this paper, employing the static adsorption methods, we explored the effects of adsorption time, U(VI) initial concentration, solid liquid ratio, pH value, ion type, temperature and other factors on the adsorption of U(VI) by chlorite. The adsorption kinetics of U(VI) in chlorite is discussed. The results show that the quasi-secondary dynamics model can be used to describe the adsorption of uranium on chlorite; The adsorption rate of chlorite on U(VI) is relatively fast, and the adsorption of 20 h is stable; The optimal solid-liquid adsorption ratio is 1 : 150; The optimal initial concentration is  $20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ; The best adsorption effect can be obtained when pH is 7. The acid or alkaloid will affect the adsorption of chlorite on U(VI);  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  in the solution have inhibitory effect on the adsorption of U(VI).

**Keywords:** Chlorite; Uranium(VI); Adsorption; Kinetics

## 1 引言

随着社会经济的蓬勃发展, 能源短缺问题逐渐显露出来, 人们对核能的利用和发展越来越重视. 到 2016 年 12 月, 全世界共建立起了 448 座总功率为 391116MW 的核电站<sup>[1]</sup>. 这些核电站在为

人们提供能源的同时, 也产生了大量的核废物. 到 2010 年为 1000 t, 到 2015 年为  $2.0 \times 10^3$  t, 估计核废物产生的速度在 2020 年将达到每年 1000 t<sup>[2,3]</sup>. 如果对核废物的处理不当发生泄漏, 会对生态环境及人类的生产生活造成巨大影响<sup>[4]</sup>. 如何安全永久的处理核废物成了科研工作者面临的重要

收稿日期: 2017-10-30

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); 四川省科技计划项目(2014JY0206)

作者简介: 黄俊文(1997-), 男, 四川绵阳市人, 主要从事放射性废物处理与处置研究.

通讯作者: 冷阳春. E-mail: leng\_yc@swust.edu.cn

课题. 目前国际上普遍认为最有效可行的方法是采取人工和天然多重屏障系统的深地质处置<sup>[5-8]</sup>对高放废物进行处置.

U(VI)作为高放废物地质处置重点关注对象之一, 具有比活度高、半衰期长和毒性大等特点, 一旦进入人体将造成内辐射. 吸收的核辐射会作用于细胞内物质, 导致体内高分子物质分子键断裂, 造成基因突变, 诱发多种疾病<sup>[9]</sup>. 因此, 在放射性废物地质处置中对 U(VI)进行吸附特征的探究很有必要. 国内外对粘土岩做了大量研究. Descostes 等<sup>[10]</sup>在粘土岩中, 对 EDTA 进行了吸附和扩散实验, 探究了不同 EDTA 浓度下, Eu<sup>III</sup>的行为特点; Dagnelie 等<sup>[11]</sup>在粘土岩上对醋酸、邻苯二甲酸和柠檬酸进行了吸附试验, 探究了粘土岩不同阶段可能导致和保留机制的特点; Chen 等<sup>[12]</sup>采用基于广义复合建模的方法, 探究了粘土岩边缘点的两个 Ni(II)种之间的相互作用, 对粘土岩样品的 Ni(II)吸附取得了较好的数据.

粘土岩的成分复杂, 其作用规律具有很强的不稳定性. 为了深入探究粘土岩的吸附行为, 对其单一成分的分析是必不可少的. 而绿泥石作为粘土岩的重要组分, 相关的研究却很少. 本实验以绿泥石为研究对象, 采用静态吸附方法, 探究了不同条件下 U(VI)在绿泥石中的吸附特性, 为探究绿泥石的吸附特性及相关实验提供了依据.

## 2 实验

### 2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪器 UV-3150 紫外可见-近红外分光光度计, 日本岛津公司; UX-230 X 荧光光谱仪 (XRF), 深圳华唯公司; WG-9070A 型电热恒温干燥箱, 北京中兴伟业仪器公司; CHA-SA 气浴恒温振荡器, 金坛科技仪器公司; 800-2 型离心机, 美国索福公司; PHS-3C 型 pH 计, 上海精密科仪公司; CP214 型电子天平, 美国奥豪斯公司; Milli-Q Element 纯水制备系统, 日本 Millipore 公司.

2.1.2 试剂 铀标液 ( $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )、氯化钾、氯化钠、氯化钙、氯化镁、硝酸钠、碳酸钠、硫酸钠、碳酸氢钠、硝酸、氢氧化钠、无水乙醇、偶氮胂等, 均为分析纯.

### 2.2 试验样品

实验以绿泥石作为研究对象, 过 200 目筛, 高温干燥后密封保存. 其化学成分用 XRF 分析结果如表 1 所示.

表 1 绿泥石的化学成分

Tab. 1 The chemical composition of chlorite

Element	Wt(%)	Element	Wt(%)
SiO <sub>2</sub>	44.07	CaO	1.89
MgO	33.64	TiO <sub>2</sub>	0.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.04	K <sub>2</sub> O	0.16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.52	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11

### 2.3 实验方法

室温下, 称取一定量的绿泥石样品放入经过超声清洗的 10 mL 聚丙烯离心管, 加去离子水, 静置 24 h 后加入 U(VI)标液, 放在振荡器上继续震荡, 达到吸附平衡所需时间后取出, 于离心机以  $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心 1 h 分离固液相, 取一定量上清液用 U(VI)-偶氮胂(III)分光光度法<sup>[13]</sup>进行测定, 记录实验数据, 计算每组绿泥石样品的吸附分配系数  $K_d$ , 分别改变溶液 pH 不同固液比、U(VI)的初始浓度、不同离子类型在不同条件下按照以上步骤分别进行实验, 根据实验数据计算吸附分配系数.

### 2.4 数据处理

绿泥石对 U(VI)吸附能力用分配系数进行衡量, 计算公式<sup>[14]</sup>如下:

$$K_d = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中  $K_d$  为吸附分配系数 ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $C_0$  为 U(VI)初始浓度 ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ );  $C_t$  为平衡浓度 ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ );  $V$  为总体积 (mL);  $m$  为绿泥石质量 (g).

## 3 结果与讨论

### 3.1 接触时间对 U(VI)在绿泥石上吸附特征的影响

U(VI)在绿泥石上的吸附动力学过程可以采用准一级动力学和准二级动力学方程来描述, 以动力学理论为基础来探讨铀的吸附反应过程. 计算公式<sup>[15]</sup>如下:

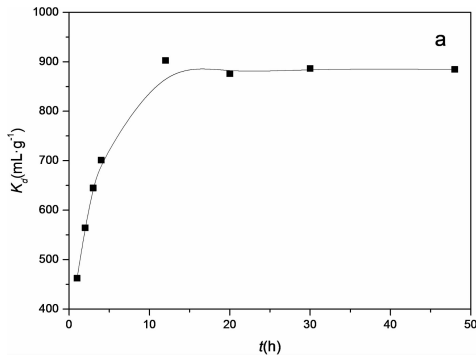
准一级动力学线性模型:

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

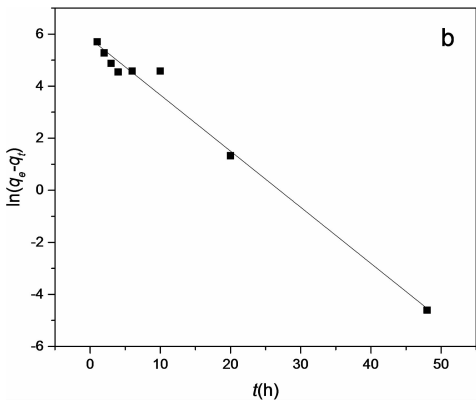
准二级动力学线性模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

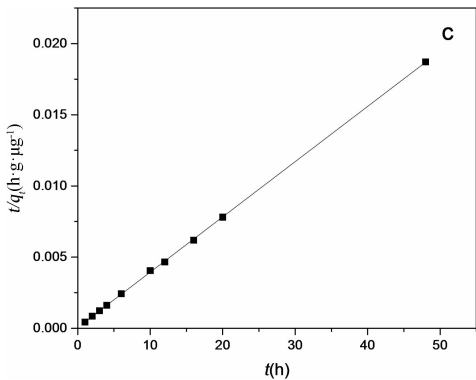
其中,  $q_t$  ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )是在相应时间  $t$  时, U(VI)在绿泥石上的吸附量;  $q_e$  ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )是吸附反应后的平衡吸附量;  $k_1$  ( $\text{h}^{-1}$ )是准一级动力学的吸附速率常数;  $k_2$  ( $\text{g}/(\mu\text{g} \cdot \text{h})$ )是准二级动力学的吸附速率常数.



a. 吸附时间对 U(VI) 吸附的影响



b. 吸附的准一级动力学



c. 吸附的准二级动力学

图 1 U(VI) 在绿泥石上吸附的准一级动力学与准二级动力学

Fig. 1 Effects of the quasi-first-order kinetics and quasi-second-order kinetics of U(VI) on chlorite

接触时间对 U(VI) 在绿泥石中吸附特征的影响如图 a 所示. 由图可知, 接触时间的化对粘土岩吸附 U(VI) 的影响较大, 分配系数值在开始阶段随着时间的增大呈快速上升趋势, 这是由于绿泥石中存在大量的吸附位点和可用于交换的离子<sup>[16]</sup>, 后来经过填补与交换慢慢趋于平缓. 经过 15 h 后, 分配系数趋于稳定, 20 h 后基本处于平衡状态. 为了达到吸附完全, 后续实验吸附平衡时间均定为 24 h.

以  $\ln(q_e - q_t)$  为纵坐标,  $t$  为横坐标作图, 绿泥石对 U(VI) 吸附的准一级动力学拟合结果如图 1b 所示.  $k_1$  计算结果为 0.215, 相关系数  $R^2$  为 0.986; 以  $t/q_t$  对  $t$  作图, 绿泥石对 U(VI) 吸附的准二级动力学拟合结果如图 1c 所示, 算得  $k_2$  的值为 2.273 g/(mg·h), 相关系数  $R^2$  为 0.999.

将图 1b 与图 1c 对比, 发现准二级动力学方程比准一级动力学方程能够更好地描述铀在绿泥石上的吸附过程. 这是因为吸附反应是一个复杂、综合的过程, 准二级动力学模型能够综合的考虑外部扩散、表面吸附以及内部扩散.

### 3.2 绿泥石固液比对 U(VI) 在绿泥石上吸附特征的影响

设计固液比为 1:5, 1:10, 1:20, 1:40, 1:60, 1:80, 1:100, 1:150, 1:200, 1:300, 1:400 探究固液比对 U(VI) 吸附的影响. 结果如图 2 所示, 分配系数在 1:5 与 1:150 之间有着明显的增长趋势, 当固液比达到 1:150 时, 对 U(VI) 的吸附能力达到最大值. 当固液比超过 1:150 后, 吸附能力降低, 呈下降趋势.

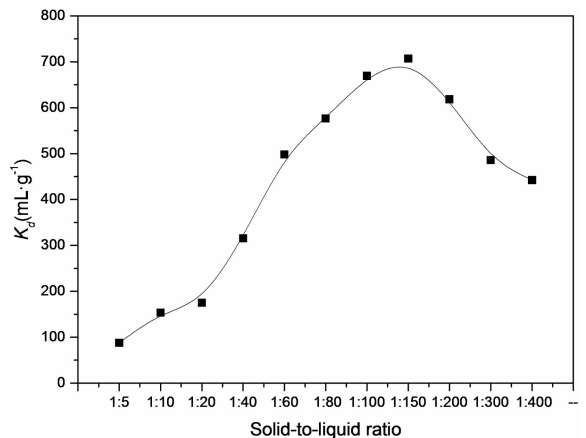


图 2 不同固液比对 U(VI) 吸附的影响

Fig. 2 Effects of different solid-liquid ratios on U(VI)

### 3.3 初始浓度对 U(VI) 在绿泥石中的吸附特征的影响

选取固液比为 1:150, 配置初始浓度分别为 5、10、20、30、40、60、80、100、120 和 140  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  进行实验. 初始浓度与分配系数的变化关系结果如图 3 所示, U(VI) 在粘土岩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 20  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . 当初始浓度在一定范围内时, 绿泥石能够提供足够多的吸附表面积或吸附位点, 能够对提供的 U(VI) 进行充分的吸收; 当绿泥石

对 U(VI) 的吸附趋于饱和以后, 随着吸附表面积或吸附位点对 U(VI) 吸附的饱和, 绿泥石对 U(VI) 的吸附效率降低。

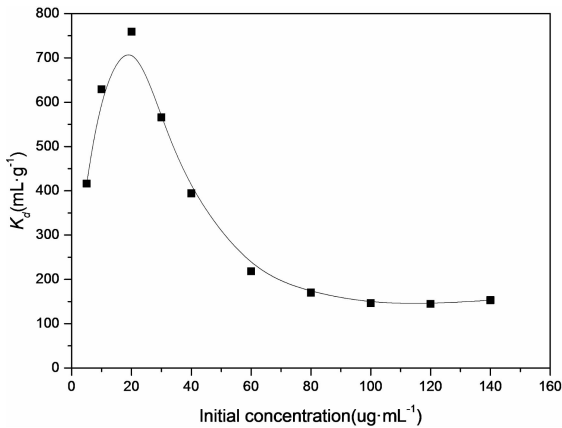


图 3 不同初始浓度对 U(VI) 吸附的影响

Fig. 3 Effects of different initial concentrations on U(VI) adsorption

### 3.4 水相 pH 对 U(VI) 在绿泥石上吸附特征的影响

设置固液比为 1 : 150, U(VI) 初始浓度为  $20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 溶液体积为 6 mL, 让绿泥石分别处于 pH 为 2.0、4.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 的水相中进行 pH 对吸附的影响实验, 结果如图 4 所示。当 pH 在 2~6 之间时,  $\text{H}^+$  与  $\text{UO}_2^{2+}$  竞争绿泥石上的活性位点, 而 pH 值在较低范围时,  $\text{H}^+$  浓度很高, 占据很多的吸附位点; 随着 pH 值提高,  $\text{H}^+$  数量减少, 越来越多的 U(VI) 得以被绿泥石吸附, 分配系数不断升高, 在 pH 为 7 时达到最大。当 pH > 7 时, 过量的  $\text{OH}^-$  与  $\text{UO}_2^{2+}$  结合, 这时 U(VI) 主要以  $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$ 、 $[\text{UO}_2(\text{OH})_2]^0$  等方式存在, 导致  $\text{UO}_2^{2+}$  浓度降低, 吸附效果下降。

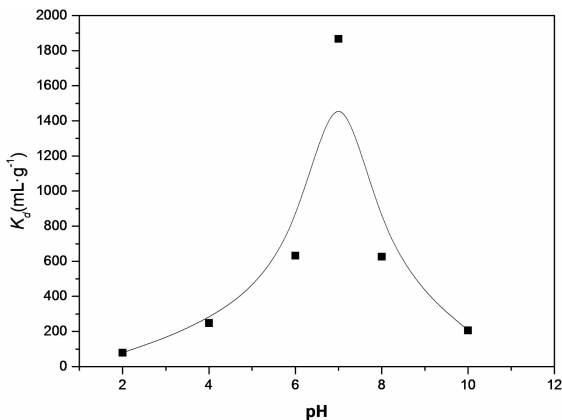
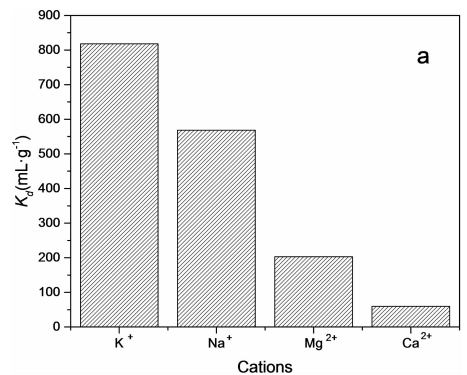


图 4 不同水相 pH 对 U(VI) 吸附的影响

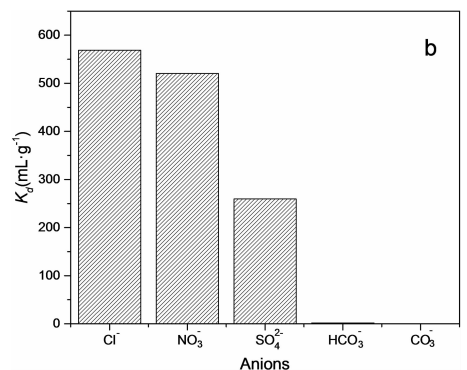
Fig. 4 Effects of different aqueous pH on U(VI) adsorption

### 3.5 离子种类对 U(VI) 在绿泥石上吸附特征的影响

地下水及绿泥石中存在着的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等离子会影响绿泥石对 U(VI) 的吸附。在绿泥石中分别加入浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的各种离子, 进行离子种类影响的实验。结果如图 5 所示, 高价离子较低价离子与绿泥石表面位点具有更强的库伦作用力, 所以高价离子对 U(VI) 吸附的抑制作用普遍比低价离子强, 更易阻碍 U(VI) 的吸附; 阳离子中,  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  对 U(VI) 的吸附均有抑制作用, 但  $\text{Ca}^{2+}$  对 U(VI) 吸附的抑制作用大于  $\text{Mg}^{2+}$ , 这是因为同价中  $\text{Ca}^{2+}$  的水合半径小于  $\text{Mg}^{2+}$ , 因此  $\text{Ca}^{2+}$  对 U(VI) 的吸附影响会更大; 阴离子中,  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  对 U(VI) 的吸附均有着一定的抑制作用。 $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{HCO}_3^-$  水解生成的  $\text{OH}^-$  会与  $\text{UO}_2^{2+}$  结合生  $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$ 、 $[\text{UO}_2(\text{OH})_2]^0$  等产物, 留在溶液中不被绿泥石吸附;  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{HCO}_3^-$  本身也会与  $\text{UO}_2^{2+}$  反应生成  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  等难以被绿泥石吸附的物质。



a. 阳离子对 U(VI) 吸附的影响



b. 阴离子对 U(VI) 吸附的影响

图 5 不同离子种类对 U(VI) 吸附的影响  
Fig. 5 Effects of different ion species on the adsorption of U(VI)

## 4 结 论

1)绿泥石对U(VI)的吸附在20h即可达到吸附平衡,之后基本趋于稳定.准二级动力学方程比准一级动力学方程更好的描述U(VI)在绿泥石上的吸附过程.

2)绿泥石对U(VI)的吸附中的最佳固液比为1:150;最佳初浓度为 $20\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

3)溶液pH对U(VI)在绿泥石上的吸附有着较大影响.当pH位于2~7时,分配系数迅速上升,在pH=7时达到最大.当pH>7以后,分配系数逐渐降低.

4)高价离子的抑制能力普遍大于低价离子,不利于水中绿泥石对U(VI)的吸附;溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 对U(VI)吸附均有着抑制作用,其中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 的抑制作用最为明显.

### 参考文献:

[1] Agency I A E. Nuclear power reactors in the world [J]. Fuel Energy Abstr, 2017, 36: 340.

[2] Sanders M C, Sanders C E. A world's dilemma 'upon which the sun never sets' - the nuclear waste management strategy (part I): Western European Nation States and the United States of America [J]. Prog Nucl Energy, 2016, 90: 69.

[3] 崔玉军,陈宝.高放核废物地质处置中工程屏障研究新进展[J].岩石力学与工程学报,2006(04):842.

[4] 李虎.核废物处理途径的探讨[J].黑龙江科技信息,2012(17):73.

[5] Pang B, Becker F. Reference level of the occupational radiation exposure in a deep geological disposal facility for high-level nuclear waste: a Monte Carlo study [J]. Ann Nucl Energy, 2017, 110: 258.

[6] Pang B, Becker F, Suárez H S. Monte Carlo based

investigation of a universal two-component albedo neutron dosimeter in a deep geological disposal system for high-level nuclear waste [J]. Ann Nucl Energy, 2016, 98: 81.

[7] Mcevoy F M, Schofield D I, Shaw R P, *et al.* Tectonic and climatic considerations for deep geological disposal of radioactive waste: a UK perspective [J]. Sci Total Environ, 2016, 571: 507.

[8] Lopez-Fernandez M, Cherkouk A, Vilchez-Vargas R, *et al.* Bacterial diversity in bentonites, engineered barrier for deep geological disposal of radioactive wastes [J]. Microb Ecol, 2015, 70: 922.

[9] 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,2017,54:815.

[10] Descostes M, Pointeau I, Radwan J, *et al.* Adsorption and retarded diffusion of EuIII-EDTA<sup>-</sup> through hard clay rock [J]. J Hydrol, 2017, 544: 125.

[11] Dagnelie R V H, Rasamimanana S, Thory E, *et al.* Competitive adsorption of organic molecules on clay rock [C]. Proced Earth Planet Sci, 2017, 17: 144.

[12] Chen Z, Montavon G, Guo Z, *et al.* Approaches to surface complexation modeling of Ni(II) on Callovo-Oxfordian clayrock [J]. Appl Clay Sci, 2014, 101: 369.

[13] 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,2015,35:68.

[14] 岳萍,庾先国,宿吉龙,等.<sup>239</sup>Pu在膨润土中的吸附和迁移实验研究[J].科学技术与工程,2014,14:168.

[15] 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,2016,36:596.

[16] Feng Q M, Feng B, Lu Y P. Influence of copper ions and calcium ions on adsorption of CMC on chlorite [J]. T Nonferr Metal Soc, 2013, 23: 237.

[17] 刘艳,易发成,王哲.膨润土对铀的吸附研究[J].非金属矿,2010,33:52.

### 引用本文格式:

中文:黄俊文,冷阳春,宋怡婷,等.绿泥石对U(VI)的吸附特征研究[J].四川大学学报:自然科学版,2019,56:313.

英文:Huang J W, Leng Y C, Song Y T, *et al.* Study on sorption of chlorite to uranium(VI) [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2019, 56: 313.