论文

叶腊石对水溶液中铀的吸附研究

张娜, 张陶娜, 蒋京呈, 王春丽, 刘春立*

北京分子科学国家实验室; 放射化学与辐射化学重点学科实验室; 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: liucl@pku.edu.cn

收稿日期: 2015-07-09; 接受日期: 2015-08-21; 网络出版日期: 2016-01-29

摘要 开展铀吸附研究, 特别是铀在黏土矿物上的吸附行为研究, 对处置库安全评价十分必要. 叶腊石是自然界常见的黏土矿物, 但是对叶腊石和铀相互作用的研究还较少. 本文采用批式实验的方法研究了 pH、离子强度等对铀在叶腊石上吸附行为的影响, 还探讨了该吸附反应的热力学和动力学特性. 结果表明, 铀在叶腊石上的吸附受 pH 影响较大, 受离子强度影响较小. 铀在叶腊石上的吸附过程符合准二级动力学方程, Freundlich 模型可以更好地拟合铀在叶腊石上的吸附行为. 叶腊石吸附铀是一个自发进行的吸热反应.

关键词 吸附, 铀, 叶腊石, 水溶液

1 引言

开展铀吸附行为的研究工作, 一方面有利于找到合适的铀吸附材料, 可以应用于含有中低浓度铀的放射性废水的处理技术, 并进一步应用于海水提铀; 另一方面, 放射性废物处置有可能造成土壤和地下水的污染, 这要求研究者对铀在水-矿物体系的迁移行为有详尽的了解. 所以, 开展铀吸附研究, 特别是铀在黏土矿物上的吸附行为研究, 对处置库安全评价十分必要.

有机聚合物、微生物类、有机质及复合材料等都可以用来吸附铀^[1-4], 而自然界土壤中, 黏土矿物是一种简单易得的吸附材料, 可以吸附放射性废液中的铀, 阻滞铀在地下水-土壤中的迁移. 目前, 我国对黏土矿物吸附铀的研究尚不全面, 已经开展的研究包括高岭土、蒙脱石、膨润土、凹凸棒、钠长石、伊

利石^[5-8]等. 这些研究表明, 水溶液中含铀浓度较低时, 铀主要发生水解反应. 黏土矿物对铀离子的吸附主要是通过表面配合和离子交换实现的, 吸附性能受到接触时间、pH、离子强度、温度等因素的影响.

叶腊石是自然界常见的黏土矿物, 资源丰富, 成本低廉, 具有广阔的应用前景. 天然绢云母叶腊石对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 二价有毒金属阳离子具有吸附作用^[9,10]; Erdemoglu 等^[11]利用 *N*-氨乙基-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷(APMDS)改性叶腊石对 Pb^{2+} 进行吸附; 叶腊石-蒙脱石的混合物可以吸附 Ni^{2+} ^[12]; 谱学方法也被用于叶腊石对 Ni^{2+} 的吸附研究, 进一步揭示了反应机理^[13]; 另外, 叶腊石还可以作为氟化物的吸附剂^[14].

叶腊石在对重金属离子的吸附中占有重要的地位, 而其对铀的吸附行为尚不明确. 又因为叶腊石在我国的储量丰富, 其在地质处置中具有一定的应用潜力. 因此, 为了研究放射性核素在地质介质中的行

引用格式: 张娜, 张陶娜, 蒋京呈, 王春丽, 刘春立. 叶腊石对水溶液中铀的吸附研究. 中国科学: 化学, 2016, 46: 409-416
Zhang N, Zhang TN, Jiang JC, Wang CL, Liu CL. Sorption of uranium from aqueous solution with pyrophyllite. *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 409-416, doi: 10.1360/N032015-00120

为, 本文采用批式实验方法模拟地下水中的吸附环境, 探究了叶腊石对溶液中铈的吸附过程, 考察了不同实验条件对其吸附效果的影响, 并探讨了叶腊石对铈的吸附动力学和热力学特性.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

叶腊石标准物质(GWB03127, 国家建筑材料工业局地质研究所, 中国); 六水合硝酸铈酰(分析纯, 中国医药公司北京化学试剂采购供应站, 中国). 其他化学试剂均为分析纯, 实验过程中所有溶液配制均采用去离子水.

精密 pH 计(S20P, Mettler Toledo, 美国); pH 电极(InLab micro-semi, Mettler Toledo, 美国); 紫外可见分光光度计(UVmini-1240, Shimadzu, 日本); X 射线粉末衍射仪(XRD, D/max-rA12kw, Rigaku, 日本); 激光粒度分布仪(Zetasizer Nano-ZS90, Malvern, 英国); 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Magna-IR, Nicolet, 美国); X 射线光电子能谱仪(XPS, Axis Ultra, Kratos Analytical Ltd., 英国).

2.2 实验方法

称取 0.5248 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 在 100 mL 的容量瓶中用 0.1 mol/L HCl 溶液定容, 配制成 1.045×10^{-2} mol/L 的铈储备液. 准确称量一定量的叶腊石粉末, 放入 10 mL 聚乙烯离心试管中, 加入一定体积一定浓度的 NaCl 溶液, 配成一定固液比的悬浮液. 用微量 NaOH 溶液和 HCl 溶液, 调节溶液至某一 pH, 维持约 1 h 后, 向其中加入一定体积的铈储备液, 调节 pH 后放在恒温振荡器上振荡至溶液 pH 为定值, 吸附平衡实验为 24 h. 待吸附达到平衡后, 过滤悬浊液, 得到滤液. 在 25 mL 容量瓶中加入 5.00 mL 1 g/L 的偶氮胂(III)溶液、1.00 mL 0.50 mol/L 的 HCl 溶液, 再加入一定量待测滤液, 用去离子水定容后摇匀, 在波长 652 nm 下测吸光度(ABS). 本工作主要为了模拟地下水的吸附行为, 所有实验均在 25℃ 左右室温、空气气氛中进行.

在 pH 6.4 的情况下, 铈容易形成沉淀. 在实验过程中我们也探究了沉淀对吸附的影响. 在不加叶腊石的情况下, 调节溶液 pH 分别为 6.4 和 2.3, 24 h 后得到透明溶液. 用微孔过滤膜过滤 pH 6.4 的溶液, 测

两种溶液的吸光度, 发现二者吸光度几乎相同, 并无明显差别, 可能是此时铈浓度较低的缘故. 所以我们认为, 沉淀部分对吸光度的影响可以忽略.

铈的吸附量可通过吸附平衡前后体系中铈浓度的差值来计算. 吸附质在吸附剂上的吸附效果用吸附量和吸附百分数来表征, 计算公式如下:

$$q = (C_0 - C_{\text{eq}}) \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$R = \left(\frac{C_0 - C_{\text{eq}}}{C_0} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中 q 为叶腊石对铈的吸附量(mol/g), R 为叶腊石对铈的吸附量占铈总加入量的百分数(%), C_0 为吸附前铈的初始浓度(mol/L), C_{eq} 为吸附达到平衡后滤液中铈的浓度(mol/L), m 为吸附剂叶腊石的加入量(g), V 为悬浮液的总体积(mL).

3 结果与讨论

3.1 叶腊石的表征

3.1.1 X 射线粉末衍射分析(XRD)

图 1 为吸附剂叶腊石的 XRD 谱图. 谱图中峰位与单斜晶系叶腊石(PDF#46-1308)的特征衍射峰一致, 而在 $2\theta = 37.18^\circ$ 处代表叶腊石三斜晶系(PDF#25-0022)的 $(-2\ 0\ 2)$ 晶面特征衍射峰并不明显, 所以本文所采用的吸附剂为单斜晶系叶腊石. 由图 1 还可以看出, 叶腊石中存在石英和高岭石等杂质.

3.1.2 pH 和 Zeta 电势的关系

利用激光粒度分布仪测得叶腊石的零电荷点 pH

图1 叶腊石的 XRD 谱图. P 代表叶腊石的峰位, Q 代表石英的峰位, K 代表高岭石的峰位

(pH_{pzc}) 为 3.24 (图 2). 当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, 叶腊石表面主要物种为正电性表面基团 Si-OH^{2+} 和 Al-OH^{2+} ; 当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, 叶腊石表面主要物种为负电性表面基团 Si-O^- 和 Al-O^- [15].

3.1.3 叶腊石的傅里叶变换红外光谱(FTIR)

傅里叶变换红外光谱分析方法具有样品用量少、样品处理简单、测量手段快和操作方便等优点, 可以用来识别化合物和结构中的官能团. 图 3 为吸附剂叶腊石的傅里叶变换红外光谱图. 图中 3675.00 和 3622.17 cm^{-1} 为 Al-OH 伸缩振动吸收峰; 1121.01 、 1070.68 和 1050.69 cm^{-1} 为 Si-O 伸缩振动吸收峰; 947.36 cm^{-1} 为 Al-OH 面内弯曲振动吸收峰; 797.15 cm^{-1} 为 Si-O-Al 伸缩振动吸收峰; 600 cm^{-1} 以下为 Si-O-Al 振动吸收峰、八面体阳离子振动吸收峰和 Si-O 弯曲振动吸收峰.

图 2 叶腊石 pH 和 Zeta 电势关系图

图 3 叶腊石的 FTIR 谱图

3.1.4 叶腊石的 X 射线光电子能谱图(XPS)

XPS 用 X 射线照射样品, 使原子或分子的内层电子或价电子受激发发射出来. 被光子激发出来的电子称为光电子. 通过测量光电子的能量, 以光电子的动能/束缚能(binding energy)为横坐标, 相对强度(脉冲/s)为纵坐标作图得到的光电子能谱图.

图 4 为吸附剂叶腊石的 XPS 谱图. XPS 可以得出叶腊石的基本元素组成, 即 Si、Al 和 O. 152 、 101 eV 分别为硅 Si 2s、Si 2p 的吸收峰; 118 、 73 eV 分别为铝 Al 2s、Al 2p 的吸收峰; 978 、 531 、 23 eV 分别为氧的 O KLL、O 1s、O 2s 吸收峰; 283 eV 是 C 1s 的吸收峰, 这个峰的出现可能是由于校正 X 射线光电子能谱仪时使用碳源而产生的干扰.

3.1.5 叶腊石的阳离子交换容量(CEC)

分散于水溶液中的黏土带有电荷, 可以吸收溶液中的反电荷离子. 阳离子交换容量(CEC)是指 100 g 干黏土在中性溶液中吸收阳离子的总量. CEC 的大小可以判断黏土带负电情况、分散能力、膨胀能力等. 本文采用 $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ 法测得了叶腊石的 CEC 值. 实验步骤如下: 在 60°C 下烘干叶腊石, 并精确称量 0.5 g 黏土试样于离心管中, 加入 5 mL 饱和 BaCl_2 溶液, 使其与叶腊石充分作用, 离心并除去上清液, 重复 3 次, 最后用去离子水洗涤矿物; 用 5 mL 已知浓度约为 0.025 mol/L 的稀硫酸洗涤矿物 5 次并收集硫酸溶液; 移取 10 mL 收集后的稀硫酸, 用 NaOH 标准溶液标定, 记录数据. 通过实验我们测得叶腊石的阳离子交换容量为 $1.28 \text{ mmol}/100 \text{ g}$, 标准偏差为 0.30 , 说明叶腊石发生阳离子交换十分困难.

图 4 叶腊石 XPS 谱图

3.2 吸附动力学

接触时间对铀在叶腊石上吸附行为的影响如图 5 所示. 实验条件如下: 固液比 $m/V=5$ g/L, 背景电解质 NaCl 浓度 $C_{\text{NaCl}}=0.1$ mol/L, 铀初始浓度 $C_0=3.37\times 10^{-4}$ mol/L, pH 6.40 ± 0.05 , 温度 $T=25\pm 1^\circ\text{C}$. 从图 5 可以看出, 在最开始的 1 h 内, 铀在叶腊石上的吸附量随时间的推移而快速增加; 在 2~10 h 内, 随接触时间的增加, 吸附量继续增加, 但增加速度放缓; 10 h 以后, 接触时间增加, 而吸附量不再增加, 表面铀在叶腊石上的吸附达到平衡.

放射性核素和金属离子的吸附动力学过程可通过准二级动力学方程来描述, 该方程表示如下:

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

式中 t 为平衡时间(h), q_t 为某一时间的吸附量(mol/L), q_e 为吸附平衡时的吸附量(mol/L), k_2 为准二级反应速率常数(g/(mol h)).

以反应时间 t 为横坐标, t/q_t 为纵坐标作图得到图 6. 由图 6 可知, 在此反应条件下, 准二级动力学方程为 $\frac{t}{q_t} = 8.82\times 10^2 + 1.63\times 10^4 t$, 其线性系数 $R^2=0.9999$.

对斜率和截距进行计算得到, 准二级反应的速率常数 $k_2=3.02\times 10^5$ g/(mol h), 吸附达到平衡时的吸附量 $q_e=6.13\times 10^{-5}$ mol/g.

3.3 pH 的影响

在固液比 $m/V=5$ g/L, 背景电解质 NaCl 浓度 $C_{\text{NaCl}}=0.1$ mol/L, 铀初始浓度 $C_0=3.37\times 10^{-4}$ mol/L, 温

图 5 接触时间对铀在叶腊石上吸附的影响. 固液比为 5 g/L, 离子强度 $C_{\text{NaCl}}=0.1$ mol/L, 铀初始浓度 $C_0=3.37\times 10^{-4}$ mol/L, pH 6.40 ± 0.05 , 温度 $T=25\pm 1^\circ\text{C}$

图 6 t/q_t 曲线. t 为平衡时间, q_t 为某一时间的吸附量

度 $T=25\pm 1^\circ\text{C}$ 实验条件下, pH 对铀在叶腊石上吸附的影响如图 7 所示. 由图可知, 在 pH 1~4 之间, 随着 pH 的升高, 叶腊石对铀的吸附百分数基本为零, 几乎不发生吸附反应; 在 pH 4~7 之间, 随着 pH 升高, 铀在叶腊石上的吸附百分数迅速增长至 90% 左右; 在 pH 7~9 之间, 吸附百分数基本不变; pH>9 之后, 随着 pH 升高, 吸附百分数呈现下降的趋势.

溶液的 pH 是影响放射性核素在黏土矿物上吸附行为的重要因素, 它能够改变核素的种态分布等情况, 进而影响吸附剂对核素的吸附效果^[16]. 图 8 为不加入吸附剂叶腊石, 在铀浓度 $C_0=3.37\times 10^{-4}$ mol/L, 背景电解质 NaCl 浓度 $C_{\text{NaCl}}=0.1$ mol/L 的条件下, 由 CHEMSPEC 软件^[17]计算得到的无 CO_2 存在条件下, 铀种态随 pH 的变化图. 由图可知, 在 pH<4 时, UO_2^{2+} 为铀的主要种态^[18]; pH 处在 4~7 之间时, 随着 pH 增加, 铀酰离子容易发生水解反应, 水解产物又进一步

图 7 pH 对铀在叶腊石上吸附的影响. 固液比为 5 g/L, 离子强度 $C_{\text{NaCl}}=0.1$ mol/L, 铀初始浓度 $C_0=3.37\times 10^{-4}$ mol/L, 温度 $T=25\pm 1^\circ\text{C}$

图 8 由 CHEMSPEC 软件^[17]计算得到不同 pH 下铀的种态分布(网络版彩图)

聚合, 所以铀的主要种态为 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 等带正电的多核羟基配合物; 在 pH 7~9 之间, 铀主要为固态的沥青铀矿沉淀 UO_2 ; 随着溶液碱性的增强, pH>9 后, 铀酰易与 OH^- 配位, 得到的是可溶性的物质, 此时铀主要以 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ 这些带负电的种态存在. Wazne 等^[19]研究了 U(VI) 在铁氧化物上的吸附, 发现在无 CO_2 体系中, U(VI) 在中性 pH 范围主要存在形式为 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$, 而当 CO_2 存在时, 主要种态为碳酸铀酰.

pH 的变化也会影响固相吸附剂表面的电荷性质. 当溶液 pH 较低时, H^+ 的浓度较高, 可以吸附在叶腊石表面, 占据一定的吸附位点, 与 UO_2^{2+} 发生吸附竞争, 减少叶腊石对铀的吸附; 同时, 在此 pH 下, 叶腊石表面会带有更多的正电荷, 存在的静电斥力作用会导致叶腊石对铀的吸附减弱. pH 为 4~7, 大于叶腊石的 pH_{pzc} , H^+ 的竞争吸附减少, 同时叶腊石表面带负电性表面基团 Si-O^- 和 Al-O^- , 铀主要以带正电的多核羟基配合物存在, 所以叶腊石对铀的吸附性能增加. pH 为 7~9 之间, 在叶腊石负电性增加以及铀在叶腊石表面易形成沉淀两方面的作用下, 叶腊石对铀的吸附百分数达到最大值, 保持在 90% 左右. pH>9 时, 铀主要以带负电荷的种态存在, 叶腊石表面主要物种为负电性表面基团 Si-O^- 和 Al-O^- , 存在静电斥力, 导致吸附百分数下降.

3.4 不同固液比下的吸附行为

在背景电解质 NaCl 浓度 $C_{\text{NaCl}}=0.1 \text{ mol/L}$, 铀初始浓度 $C_0=3.37 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, pH 6.40 ± 0.05 , 温度 $T=25 \pm 1^\circ\text{C}$ 实验条件下, 固液比 m/V 对铀在叶腊石上吸附的影响如图 9 所示. 由图可知, 在固液比为 1~50 g/L 范围内, 铀在叶腊石上的吸附量随固液比的增加而快速增加, 这是由于随着叶腊石浓度增大, 可以提供的吸附位点也在增加, 导致铀在叶腊石上的吸附百分数增加. 固液比大于 50 g/L 时, 随着叶腊石的量继续增加, 吸附百分数并不会有明显增加, 保持在 96% 左右.

3.5 离子强度的影响

对于离子强度这一影响因素的研究, 我们选定固液比 $m/V=50 \text{ g/L}$, 铀初始浓度 $C_0=3.37 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, pH 6.40 ± 0.05 , 温度 $T=25 \pm 1^\circ\text{C}$. 离子强度(在本实验中, 表示为背景电解质 NaCl 的浓度 C_{NaCl})对铀在叶腊石上吸附的影响如图 10 所示. 由图可知, 在 $C_{\text{NaCl}} < 0.1 \text{ mol/L}$ 范围内, 随着 NaCl 浓度的增加, 铀在叶腊石上的吸附百分数也增加; $C_{\text{NaCl}} > 0.1 \text{ mol/L}$ 时, 随着 NaCl 浓度的增加, 吸附百分数的变化很小, 为 95% 左右.

对于铀的吸附作用, 主要受到离子交换和表面配位作用的影响. 在 pH 6.40 左右时, 表面配位作用的影响较为显著, 离子交换的作用相对减弱. 为了更准确地描述离子强度对叶腊石吸附铀行为的影响, 我们在 pH 3.70 ± 0.05 的情况下, 通过平行实验探究了

图9 固液比对铀在叶腊石上吸附百分数的影响. 离子强度 $C_{\text{NaCl}}=0.1 \text{ mol/L}$, 铀初始浓度 $C_0=3.37 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, pH 6.40 ± 0.05 , 温度 $T=25 \pm 1^\circ\text{C}$

图10 NaCl 浓度对铀在叶腊石上吸附的影响. 固液比为 50 g/L , 铀初始浓度 $C_0=3.37 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, pH 6.40 ± 0.05 , 温度 $T=25 \pm 1^\circ\text{C}$

离子强度的影响, 如图 11 所示. 从图中可以看出, 在此 pH 下, 吸附百分数均较低, 与之前探究 pH 影响的结果一致. 离子强度为 0.01 mol/L 时, 吸附百分数仅有 3.1% , 当增加到 0.1 mol/L 时, 吸附百分数增加到了 4.9% , 之后随着离子强度的进一步增加, 吸附百分数几乎不再发生变化. 由此可见, 叶腊石由于其自身结构特性的原因, 很难发生离子交换, 离子强度对其吸附效果的影响较小, 从 CEC 数值较小也可以说明这一点.

3.6 吸附等温线

在固液比 $m/V=5 \text{ g/L}$, 背景电解质 NaCl 浓度 $C_{\text{NaCl}}=0.1 \text{ mol/L}$, 铀初始浓度 $C_0=3.37 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, pH

6.40 ± 0.05 实验条件下, 温度分别为 298 、 313 和 333 K 时铀在叶腊石上的吸附等温线如图 12 所示. 由图可知, 温度增加对铀在叶腊石上的吸附有促进作用, 说明铀在叶腊石上的吸附是一个吸热过程.

为了进一步研究其吸附过程, 采用 Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 等温吸附方程拟合叶腊石对铀的吸附过程^[20], 方程如下:

Langmuir 等温吸附方程

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4)$$

Freundlich 等温吸附方程

$$\log q_e = \log k_F + n \log C_e \quad (5)$$

图11 NaCl 浓度对铀在叶腊石上吸附的影响. 固液比为 50 g/L , 铀初始浓度 $C_0=3.37 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, pH 3.70 ± 0.05 , 温度 $T=25 \pm 1^\circ\text{C}$

图12 不同温度下铀在叶腊石上的吸附等温线. 固液比为 5 g/L , 离子强度 $C_{\text{NaCl}}=0.1 \text{ mol/L}$, 铀初始浓度 $C_0=3.37 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, pH 6.40 ± 0.05

式中 q_e 为核素的吸附量 (mol/g), C_e 为核素的平衡浓度 (mol/L); $q_{\max}$ 为最大吸附量 (mol/g), k_L 为 Langmuir 吸附平衡常数, k_F 、 n 为 Freundlich 吸附平衡常数.

线性拟合结果如图 13 所示, 相关拟合参数见表 1. 由图 13 和表 1 可知, 相对于 Langmuir 模型, Freundlich 等温吸附方程拟合效果较好, 可以更好地描述叶腊石对铀的吸附行为, 这说明叶腊石对水溶液中铀的吸附并不是简单的单分子层吸附. 叶腊石的表面结构同凹凸棒石、花岗岩等类似, 都存在 Al-O 键、Si-O 键等的振动. 其对铀的吸附得益于表面羟基的质子化、去质子化等产生的表面电荷, 晶格缺陷导致表面具有的负电性以及配位作用等. 当叶腊石表面与铀通过相互作用形成内层配合物或外层配合物之后, 并不一定显电中性, 进而导致了扩散层的存在.

根据 298、313 和 333 K 的吸附等温线, 利用 Vant Hoff 方程, 计算出热力学参数. 方程如下:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (6)$$

$$\Delta H^0 = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_d(T_2)}{K_d(T_1)} \quad (7)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (8)$$

图 13 不同温度下的 Langmuir 吸附等温线(a)和 Freundlich 吸附等温线(b)

表 1 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合相关系数

T (K)	Langmuir			Freundlich		
	k_L (L/mol)	$q_{\max}$ (mol/g)	R^2	k_F	n	R^2
298	1.64×10^4	1.66×10^{-5}	0.8428	8.45×10^{-3}	0.72	0.9907
313	1.89×10^4	2.64×10^{-5}	0.9279	3.30×10^{-2}	0.79	0.9908
333	3.18×10^4	4.02×10^{-5}	0.9729	8.57×10^{-2}	0.81	0.9902

式中 ΔG^0 为吉布斯自由能 (kJ/mol), ΔH^0 为焓变 (kJ/mol), ΔS^0 为熵变 (J/(mol K)), $K_d(T_1)$ 为温度为 T_1 时的 Langmuir 常数, $K_d(T_2)$ 为温度为 T_2 时的 Langmuir 常数.

温度分别为 298、313 和 333 K 时, 铀在叶腊石上的吸附反应 ΔG^0 分别为 -24.04、-25.62 和 -28.70 kJ/mol. $\Delta G^0 < 0$, 表明铀在叶腊石上的吸附过程为自发进行的; $\Delta H^0 = 15.16$ kJ/mol, 表明铀在叶腊石上的吸附反应为吸热反应; $\Delta S^0 = 131.18$ J/(mol K), 有可能在吸附发生后, 一方面铀酰离子发生水解反应形成水合离子, 另一方面叶腊石表面结构发生了一定变化, 从而引起吸附过程中熵变 ΔS^0 大于零.

4 结论

铀在叶腊石上的吸附过程可以用准二级反应方程描述. pH 对铀在叶腊石上的吸附过程影响较大, 它一方面可以影响叶腊石表面的电荷性质, 另一方面影响铀的种态分布, 从而影响了叶腊石对铀的吸附效果. 固液比对吸附量的影响较明显, 随着固液比增加, 吸附百分数先增加后不变. 离子强度(背景电解

质 NaCl 的浓度)对吸附百分数影响较小. 通过实验, 我们得到了叶腊石的阳离子交换容量, 其值约为 1.28 mmol/100 g, 由此可见叶腊石发生离子交换的能力较

低. 叶腊石对铀酰的吸附反应是一个自发进行的吸热反应. 相对于 Langmuir 模型, Freundlich 等温吸附方程可以更好地拟合叶腊石对铀的吸附行为.

参考文献

- 1 Zhou SM, Chen BH, Li Y, Guo JW, Cai XJ, Qin Z, Bai J, Na P. *Sci China Chem*, 2013, 56: 1516–1524
- 2 Gopalan A, Philips MF, Jeong J. *J Nanosci Nanotechnol*, 2014, 14: 2451–2458
- 3 Chi FT, Hu S, Xiong J, Wang XL. *Sci China Chem*, 2013, 56: 1495–1503
- 4 Wang G, Wang X, Chai X, Liu J, Deng N. *Appl Clay Sci*, 2010, 47: 448–451
- 5 Zhu W, Liu G, Chen L, Dong Y. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 289: 781–788
- 6 Wang YQ, Zhang ZB, Li Q. *J Radioanal Nucl Chem*, 2012, 293: 231–239
- 7 Li L, Ding D, Hu N, Fu P, Xin X, Wang Y. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 299: 681–690
- 8 Cui R, Li Y, Jing C. *Environ Chem*, 2015, 34: 314–320
- 9 Prasad M, Saxena S, Amritphale SS, Chandra N. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39: 3034–3037
- 10 Prasad M, Saxena S. *J Environ Manage*, 2008, 88: 1273–1279
- 11 Erdemoglu M, Erdemoglu S, Sayilkanc F, Akarsud M, Senerb S, Sayilkan F. *Appl Clay Sci*, 2004, 27: 41–52
- 12 Elzinga EJ, Sparks DL. *J Colloid Interf Sci*, 1999, 213: 506–512
- 13 Scheidegger A, Lamble GM, Sparks DL. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 548–554
- 14 Goswami A, Purkait MK. *Sep Sci Technol*, 2011, 46: 1797–1807
- 15 Erdemoglu M. *J Disper Sci Technol*, 2007, 28: 689–695
- 16 Sharma P, Tomar R. *Micropor Mesopor Mat*, 2008, 116: 641–652
- 17 Zhu JB, Wang XY, Chen T, Liu CL. *Sci China Chem*, 2012, 42: 856–864
- 18 康明亮, 蒋美玲, 杨颀维, 陈繁荣, 刘春立. 核化学与放射化学, 2013, 35: 160–166
- 19 Wazne M, Korfiatis GP, Meng X. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 3619–3624
- 20 Memon JR, Hallam KR, Bhanger MI, El-Turki A, Allen GC. *Anal Chim Acta*, 2009, 631: 69–73

Sorption of uranium from aqueous solution with pyrophyllite

Na Zhang, Taona Zhang, Jingcheng Jiang, Chunli Wang, Chunli Liu*

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences; Fundamental Science Laboratory on Radiochemistry & Radiation Chemistry; College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

*Corresponding author (email: liucl@pku.edu.cn)

Abstract: The research about uranium sorption, especially sorption on clays, is necessary for the safety assessment of repository. Pyrophyllite is a kind of common clay, but the study about interaction between uranium and pyrophyllite is still rare. In this paper, we investigated how pH, solid-liquid ratio and ion concentration influenced the sorption efficiency of uranium on pyrophyllite with batch experiments and studied the thermodynamic and dynamic laws of the sorption. The results showed that the sorption was strongly pH-dependent and ion concentration had little impact on sorption. The sorption process can be described by a pseudo-second-order rate model. Freundlich model fitted the sorption data better than Langmuir model. The sorption of pyrophyllite to uranium was a spontaneous and endothermic reaction.

Keywords: sorption, uranium, pyrophyllite, aqueous solution

doi: 10.1360/N032015-00120