

文章编号: 0253-9950(2010)02-0106-05

Th(IV) 在高庙子膨润土上的吸附行为

王所伟^{1,2}, 李家星², 陈磊¹, 王祥科², 董云会^{1,*}

1. 山东理工大学 化学工程学院, 山东 淄博 255049;

2. 中国科学院 等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031

摘要: 采用静态批式法研究了 Th(IV) 在高庙子膨润土上的吸附行为。探讨了接触时间、pH、离子强度、固液比以及腐殖酸对吸附的影响。测定了 293.15 K 下的吸附等温线。实验结果表明, pH 和离子强度对 Th(IV) 吸附的影响很大, 腐殖酸在低 pH 下促进 Th(IV) 在高庙子膨润土上的吸附, 而在高 pH 下几乎没有影响; Th(IV) 在高庙子膨润土上的吸附主要通过表面络合和离子交换进行; Langmuir 方程可以很好的拟合吸附等温线。

关键词: 高庙子膨润土; 吸附; Th(IV)

中图分类号: TL941.21 文献标志码: A

Sorption of Th(IV) on GMZ Bentonite

WANG Suo-wei^{1,2}, LI Jia-xing², CHEN Lei¹, WANG Xiang-ke², DONG Yun-hui^{1,*}

1. School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China;

2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract: Sorption of Th(IV) on GMZ bentonite as a function of pH, ionic strength and Th(IV) concentrations was studied under ambient condition using batch technique. The results indicate that the sorption of Th(IV) on GMZ bentonite is strongly affected by pH values (1.5-7.5) and ionic strength. The presence of humic acid increases the sorption of Th(IV) on GMZ bentonite at low pH, whereas no obvious effect is found at high pH. The sorption of Th(IV) is dominated by surface complexation and ion exchange. The sorption isotherm of Th(IV) on GMZ bentonite can be described well by Langmuir model.

Key words: GMZ bentonite; sorption; Th(IV)

高放废物处置库的最后一道工程屏障是缓冲/回填材料, 它被置于高放废物处置库围岩与高放废物包装体之间。缓冲/回填材料的作用是多方面的, 它的主要作用是: 充填废物容器与围岩间的空隙和近场岩石中的裂隙或空隙, 将容器固定

在一定的位罝, 缓冲围岩压力对废物罐的影响, 阻止地下水进入废物包装容器, 改变地下水的化学成分, 调节地下水的 pH 值, 阻滞核素迁移, 同时也对辐射热有重要的传导作用。因此, 高放废物处置库中所用的缓冲/回填材料需满足的要求是:

收稿日期: 2008-09-27; 修订日期: 2009-02-13

基金项目: 山东理工大学重点科技项目资助(4040-306024)

作者简介: 王所伟(1984-), 男, 山东淄博人, 硕士研究生, 应用化学专业

* 通讯联系人

长期的物理化学稳定性,良好的力学性能,高膨胀性,低透水性,核素迁移的迟滞性,耐辐照性和经济性。能充分满足这些功能的材料中,粘土类矿物,特别是以蒙脱石为主要成分的膨润土,因其具有低透水性、高膨胀性、且来源于天然等性质,最引人注目^[1]。我国内蒙古高庙子膨润土具有良好的性质而被选为我国高放废物处置的理想填充材料,为此,在本工作中,我们以内蒙高庙子膨润土为吸附材料,首先对其进行详细的表征,然后研究其对 Th(IV) 的吸附行为,为我国高放废物地质处置缓冲/回填材料的选择提供评价参数。

1 实验部分

1.1 实验材料

高庙子膨润土:取自内蒙古高庙子地区。在室温下用 1 mol/L NaCl 溶液对膨润土进行处理,制备成钠基膨润土。然后用二次蒸馏水洗涤至用 0.1 mol/L AgNO₃ 检测不到 Cl⁻,最后过滤烘干并研磨过 200 目筛。比表面积孔隙分析仪测得处理后钠基膨润土的比表面积为 29.5 m²/g。

硝酸钍溶液的配制:将 ThO₂ 溶解于 HNO₃ 中。

1.2 主要仪器和设备

VECTOR-22 傅立叶变换红外光谱仪,美国 PE 公司; D/max- γ B X 射线衍射仪,日本理学电机公司; SA3100 比表面积孔隙分析仪,美国 Beckman Coulter 公司; pH-3B 型精密 pH 计,上海雷磁公司; ZD-2 型调速多用振荡器,江苏金坛市金城国胜实验仪器厂; 722 型可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司; LG10-2.4A 型高速离心机,北京医用离心机厂。

1.3 实验方法

1.3.1 吸附实验 实验采用静态批式法,在聚乙烯离心管中加入一定量的钠基膨润土悬浮液和 Th(IV) 溶液,用 NaClO₄ 调节离子强度,用极少量的 HClO₄ 或 NaOH 调节体系的 pH 至所需值。然后将混合均匀的悬浮液在振荡器上振荡,当吸附达到平衡后,在 9 000 r/min 下离心 30 min,取一定体积的上清液,用分光光度法测定上清液中 Th(IV) 的浓度。

1.3.2 数据处理 吸附率 R 和吸附分配系数 K_d 计算公式分别为^[2]:

$$R = \frac{c_0 - c'}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$K_d = \frac{c_0 - c'}{c'} \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

式中, c_0 为吸附体系 Th(IV) 初始浓度, mol/L; c' 为吸附平衡后上清液中 Th(IV) 浓度, mol/L; V 为水相体积, L; m 为膨润土质量, g。

2 结果和讨论

2.1 红外和 XRD 表征

图 1 是钠基高庙子膨润土的红外谱图。从图 1 可以看出,蒙脱石是膨润土的主要矿物成分。图 1 中在 3 627 cm⁻¹附近的吸收峰对应为结构羟基伸缩振动峰;在 3 437 cm⁻¹附近的宽峰是膨润土中吸附水所对应的伸缩振动吸收峰;在 3 250 cm⁻¹处的小峰归因于水在 1 634 cm⁻¹处的弯曲振动吸收峰;在 798 cm⁻¹附近的吸收峰,靠近 779 cm⁻¹处有一个弯曲,证明该膨润土样品中含有石英混合物;在 696 cm⁻¹附近的峰是 Si-O 伸缩振动;在 525 和 468 cm⁻¹附近的吸收峰对应的分别为 Al-O-Si 和 Si-O-Si 的弯曲振动吸收峰;622 cm⁻¹附近的峰可能是成对的 Al-O 和 Si-O 所对应的外层吸收峰;在 918 cm⁻¹附近存在的吸收峰分别对应的为 Al-Al-OH 弯曲振动吸收峰;2 851 和 2 917 cm⁻¹附近的峰是 C-H 的弯曲振动吸收峰;在 1 004 cm⁻¹附近出现的强峰是 Si-O 振动吸收峰^[2-4]。表面羟基和 Al-Al-OH 官能团使得膨润土具有较强的对金属离子的吸附能力。

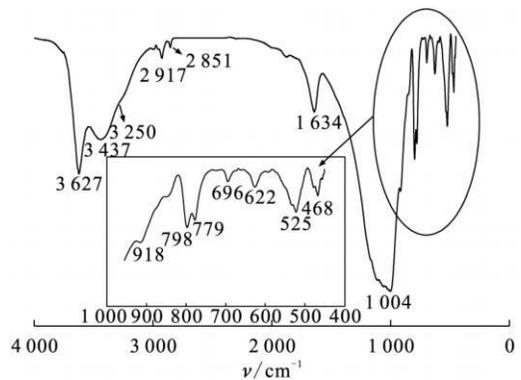


图 1 钠基高庙子膨润土的 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectrum of Na-bentonite sample

图 2 是钠基高庙子膨润土的 XRD 衍射图。从图 2 可以看出,蒙脱石的特征峰对应的衍射角 2θ 的值分别为 6.44°, 19.92°, 35.00°。从图 2 还可以看出,该膨润土中存在少量石英、长石、方解石和 Ca-Fe(Ca)CO₃ 杂质。

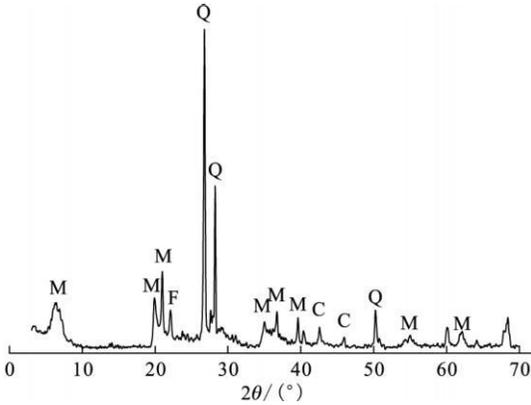


图 2 钠基高庙子膨润土的 XRD 衍射图
Fig.2 XRD pattern of Na bentonite sample
M, 蒙脱石 (Montmorillonite); C, CaFe(Ca)CO₃;
Q, 石英 (Quartz); F, 长石 (Feldspars)

2.2 接触时间的影响

接触时间对膨润土吸附 Th(IV) 的影响示于图 3。由图 3 可以看出, 吸附率随接触时间的延长而增加。8 h 以后, Th(IV) 的吸附率基本上保持不变, 所以本工作取 2 d 作为后续实验的平衡时间, 确保吸附达到平衡。根据准二级吸附动力学方程:

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

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻及平衡时的吸附量, mg/g; k 为准二级速率常数, g/(mg·h)。对膨润土吸附 Th(IV) 离子的动力学模型进行了拟合, 结果示于图 3。从图 3 可以求得 $q_e = 16.02$ mg/g, $k = 0.063$ g/(mg·h), $r = 0.99659$ 。准二级动力学模型可以很好的拟合膨润土对 Th(IV) 吸附的实验数据。吸附在很短的时间内就能达到平衡, 这表明 Th(IV) 的吸附主要是化学吸附而不是物理吸附, 并且在低 pH 下离子交换可能是吸附的机理之一^[5]。

2.3 pH 值对 Th(IV) 吸附的影响

图 4 给出了不同 pH 值下 Th(IV) 在膨润土上的吸附。由图 4 可以看出, Th(IV) 在膨润土上的吸附受到 pH 的强烈影响, 在 pH < 4.5 时吸附率随 pH 增大而显著增加, 由 10% 提高到 90% 以上; 在 pH > 4.5 时吸附达到饱和。膨润土的主要成分蒙脱石的表面官能团对吸附起了重要作用, 在液相体系中蒙脱石表面的官能团可以通过 2 种途径发生质子变化: 1) 在酸性条件下, 表面位质子化得质子 $\equiv\text{SOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SOH}_2^+$; 2) 在碱

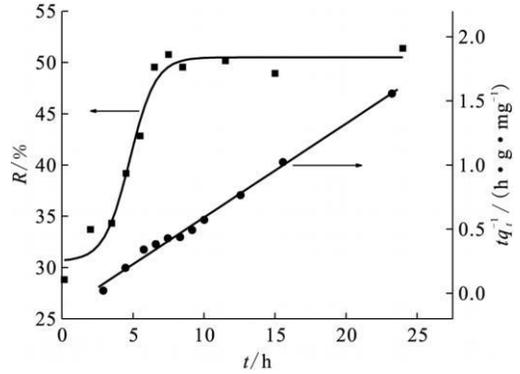


图 3 接触时间对 Th(IV) 吸附的影响和
高庙子膨润土吸附 Th(IV) 的准二级动力学模型

Fig.3 Effect of shaking time on the sorption of Th(IV) to Na bentonite and the pseudosecond order kinetic model for the sorption of Th(IV) to Na bentonite
pH = 3.5 ± 0.1, T = 293.15 K, c(NaClO₄) = 0.1 mol/L, m/V = 0.33 g/L, c₀(Th(IV)) = 4.31 × 10⁻⁵ mol/L

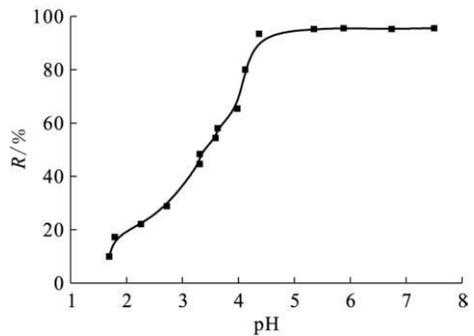
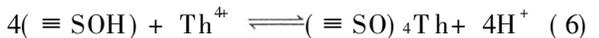
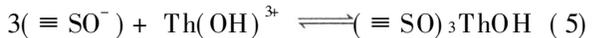
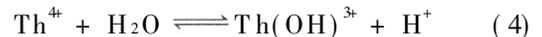


图 4 pH 对膨润土吸附 Th(IV) 的影响
Fig.4 Sorption of Th(IV) on Na bentonite as a function of pH values

T = 293.15 K, c(NaClO₄) = 0.1 mol/L, m/V = 0.33 g/L, c₀(Th(IV)) = 4.31 × 10⁻⁵ mol/L

性条件下, 表面位去质子化失质子 $\equiv\text{SOH} \rightleftharpoons \equiv\text{SO}^- + \text{H}^+$ 。因此表面形态的浓度(中性表面位 $\equiv\text{SOH}$, 正电荷表面位 $\equiv\text{SOH}_2^+$, 负电荷表面位 $\equiv\text{SO}^-$) 会随 pH 的变化而不同。Th⁴⁺ 在溶液中生成 Th(OH)³⁺, 吸附过程为^[6]:



随着 pH 值的升高, 负电荷官能团 $\equiv\text{SO}^-$ 增加, Th(IV) 的水解程度也在增加, Th(IV) 的吸附也随之增加。吸附强烈的依赖 pH 值, 表明吸附主

要是表面络合引起的。

2.4 离子强度对 Th(IV) 吸附的影响

图 5 所示的是离子强度对 Th(IV) 在膨润土上的吸附影响。Th(IV) 在膨润土上的吸附随体系 NaClO₄ 浓度的增加而降低。这可能是由于溶液的离子强度影响了 Th(IV) 的活度系数, 由此限制了 Th(IV) 向膨润土表面的转移^[7-8]。另外, 随着体系 Na⁺ 浓度的增大, Th(IV) 与 Na⁺ 的竞争吸附增大, 也造成 Th(IV) 的吸附率降低。Th(IV) 在膨润土上的吸附受离子强度的影响表明, 离子交换是 Th(IV) 在膨润土上吸附的机理之一。一般而言, 离子交换易受离子强度影响, 而表面络合受 pH 影响较大。

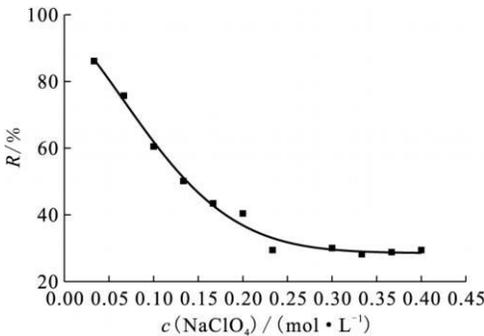


图 5 离子强度对膨润土吸附 Th(IV) 的影响
Fig. 5 Sorption of Th(IV) on Na-bentonite as a function of ionic strength
pH = 3.6 ± 0.1, T = 293.15 K,
m/V = 0.33 g/L, c₀(Th(IV)) = 4.31 × 10⁻⁵ mol/L

2.5 固液比对 Th(IV) 吸附的影响

图 6 是 Th(IV) 在膨润土上的吸附率和分配系数随膨润土浓度的增加而变化的情况。随着体系固液比的增加, 溶液中 Th(IV) 的吸附率随之增加。膨润土含量增加, 表面的吸附位点和表面积也随之增大, 从而增强了对 Th(IV) 的吸附。在实验条件下, 分配系数 K_d 随着吸附剂浓度的增加而增大, 当吸附剂质量浓度大于 0.5 g/L 时, K_d 基本上维持水平状态, 这主要是因为分配系数一般不依赖于固液比改变而发生改变。

2.6 腐殖酸对吸附的影响

本工作所用腐殖酸(humic acid, HA) 提取自甘肃省的土壤。腐殖酸对粘土矿物吸附金属离子有重要影响, 所以被广泛地研究^[2,9]。腐殖酸对 Th(IV) 吸附的影响示于图 7。由图 7 可以看出, 在 pH < 4 的范围内, HA 的存在明显的增加了

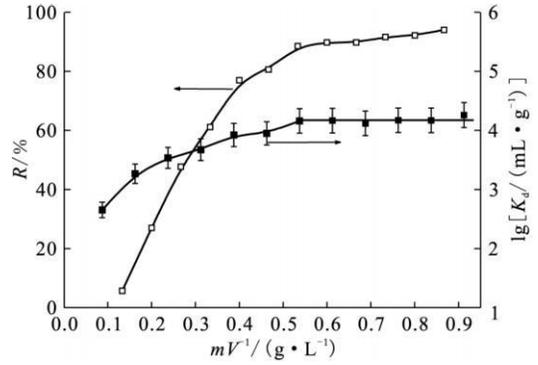


图 6 膨润土的浓度对 Th(IV) 吸附和 Th(IV) 在膨润土上吸附分配系数的影响
Fig. 6 Sorption of Th(IV) on Na-bentonite and distribution coefficient (K_d) of Th(IV) sorption as a function of Na-bentonite content
pH = 3.7 ± 0.1, T = 293.15 K, c(NaClO₄) = 0.1 mol/L,
c₀(Th(IV)) = 4.31 × 10⁻⁵ mol/L

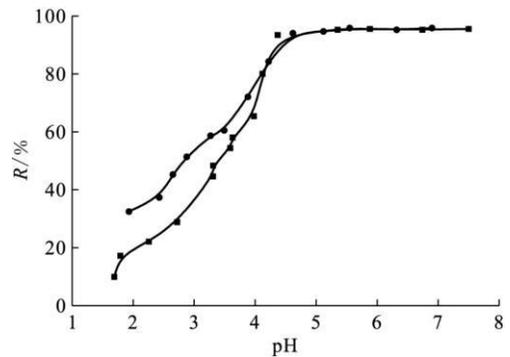


图 7 不同 pH 值下 HA 对膨润土吸附 Th(IV) 的影响

Fig. 7 Sorption of Th(IV) on Na-bentonite as a function of pH in the presence of HA
T = 293.15 K, c(NaClO₄) = 0.1 mol/L,
m/V = 0.33 g/L, c₀(Th(IV)) = 4.31 × 10⁻⁵ mol/L
■ —— 不含 HA (No HA), ● —— ρ(HA) = 8.3 mg/L

Th(IV) 在膨润土上的吸附; 当 pH > 4 时, HA 的影响就可以忽略不计。在较低的 pH 下, 带负电荷的 HA 与带正电荷的膨润土表面发生较强的吸附作用, 使得膨润土的表面正电荷减少, 从而促进了 Th(IV) 在其表面上的吸附^[9-11]。

2.7 吸附等温线

Th(IV) 在膨润土上的吸附等温线示于图 8。由图 8 可以看出, 随液相中 Th(IV) 平衡浓度的增大, Th(IV) 在膨润土上的吸附量逐渐增大并且在实验浓度范围内吸附达到饱和。根据 Langmuir 吸附等温线^[8]:

$$\frac{c'}{C_s} = \frac{1}{C_{s\max}} + c' + \frac{1}{bC_{s\max}} \quad (8)$$

式中, C_s 为平衡时吸附量, mol/g; $C_{s\max}$ 为平衡时最大吸附量, mol/g; b 为常数, 与吸附能有关, L/mol。对吸附数据进行拟合, 结果示于图 8。从图 8 可求得拟合参数 $C_{s\max} = 1.14 \times 10^{-4}$ mol/g, $b = 2.43 \times 10^5$ L/mol。相关系数 $r = 0.99505$, 表明 Th(IV) 在膨润土上的吸附符合 Langmuir 吸附模型。

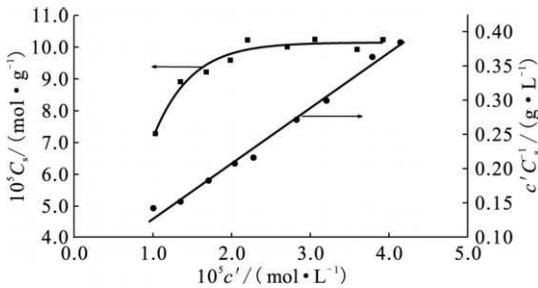


图 8 Th(IV) 在膨润土上的吸附等温线和 Langmuir 吸附等温线模型

Fig. 8 Sorption isotherm of Th(IV) on Na bentonite and Langmuir model
pH = 3.9 ± 0.1, T = 293.15 K,
c(NaClO₄) = 0.1 mol/L, m/V = 0.33 g/L

3 结 论

(1) Th(IV) 在膨润土上的吸附很快就能达到平衡, 8 h 足够达到吸附平衡, 并且吸附速率服从准二级吸附动力学方程。

(2) 膨润土吸附 Th(IV) 受 pH 值影响强烈, 吸附率随 pH 值增大而增大, 达到约 90% 以上时基本保持不变。

(3) 离子强度对膨润土吸附 Th(IV) 影响很大, Th(IV) 在膨润土上的吸附率随着离子强度的增大而减小。

(4) 膨润土吸附 Th(IV) 受到吸附剂浓度的影响, 随着吸附剂浓度的增大, Th(IV) 在膨润土上的吸附率增大。K_d 值随膨润土浓度的增大而有所增大, 高浓度的时候基本保持不变。

(5) 腐殖酸对 Th(IV) 在膨润土上的吸附影响比较显著, 在 pH < 4 时, 提高了其吸附率。

(6) 随着液相中 Th(IV) 平衡浓度的增大,

Th(IV) 在膨润土上的吸附量逐渐增大并且在实验浓度范围内吸附达到饱和, 吸附符合 Langmuir 吸附模型。

参考文献:

- [1] 章英杰, 苏锡光, 曾继述, 等. Pu 在 Ca 膨润土上的吸附[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(3): 146-151.
- [2] 周祥. 蒙脱土表征和对重金属离子镍 Ni(II) 的吸附研究[D]. 合肥: 中国科学院等离子体物理研究所, 2007.
- [3] Xu D, Chen C, Tan X, et al. Sorption of Th(IV) on Na Hectorite: Effect of HA, Ionic Strength, Foreign Ions and Temperature[J]. Appl Geochem, 2007, 22: 2892-2906.
- [4] Shao D, Xu D, Wang S, et al. Modeling of Radionickel Sorption on MX-80 Bentonite as a Function of pH and Ionic Strength[J]. Science In China Press, 2009, 52: 362-371.
- [5] Sheng G D, Hu J, Wang X K. Sorption Properties of Th(IV) on the Raw Diatomite Effects of Contact Time, pH, Ionic Strength and Temperature[J]. Appl Radiat Isot, 2008, 66: 1313-1320.
- [6] Zhao D L, Feng S J, Chen C L, et al. Adsorption of Thorium(IV) on MX-80 Bentonite: Effect of pH, Ionic Strength and Temperature[J]. Appl Clay Sci, 2008, 41: 17-23.
- [7] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, et al. Adsorption of Several Metal Ions Onto a Low Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 2067-2073.
- [8] Wang S W, Dong Y H, He M L, et al. Characterization of GMZ Bentonite and Its Application in the Adsorption of Pb(II) From Aqueous Solutions[J]. Appl Clay Sci, 2009, 43: 164-171.
- [9] 张茂林, 杨子谦, 吴王锁. Eu(III) 和 Am(III) 在凹凸棒上的吸附行为[J]. 核化学与放射化学, 2008, 30(2): 120-124.
- [10] Strathmann T J, Myneni S C B. Effect of Soil Fulvic Acid on Nickel(II) Sorption and Bonding at the Aqueous Boehmite Interface[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 4027-4034.
- [11] Murphy R J, Lenhart J J, Honeyman B D. The Sorption of Thorium(IV) and Uranium(VI) to Hematite in the Presence of Natural Organic Matter[J]. Colloid Surface A, 1999, 157: 47-62.