

文章编号:0253-9950(2012)05-0297-08

# U(VI)在Na-凹凸棒石黏土上的吸附

牛智伟,范桥辉,潘多强,许君政,吴王锁\*

兰州大学 放射化学与核环境研究所,甘肃 兰州 730000

**摘要:**采用批式法研究了U(VI)在Na-凹凸棒石黏土上的吸附行为,结果表明,U(VI)在Na-凹凸棒石黏土上的吸附动力学速度快,且符合假二级动力学方程。探讨了吸附接触时间、离子强度、pH值、富里酸(FA)及温度等因素对吸附的影响。结果发现:在pH<5.5时,随NaCl浓度的增大,U(VI)在Na-凹凸棒石黏土上的吸附率减小,pH>8.0时,随NaCl浓度的增大,U(VI)的吸附率反而增大;在pH<6.0时,吸附率随pH值增大而增大,pH>8.0时,吸附率随pH值的增大而减小;在高pH值下,U(VI)在Na-凹凸棒石黏土上的吸附机理可能主要是表面配合作用,而在低pH值下,其吸附机理可能主要是离子交换作用;高温有利于U(VI)在Na-凹凸棒石黏土上的吸附,且该吸附是吸热的、自发的过程;FA对吸附有明显的促进作用。

**关键词:**凹凸棒石黏土;U(VI);吸附;表面络合作用

**中图分类号:**O647.31   **文献标志码:**A

## Sorption of U(VI) Onto Na-Attapulgite

NIU Zhi-wei, FAN Qiao-hui, PAN Duo-qiang, XU Jun-zheng, WU Wang-suo\*

Radiochemistry Laboratory, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

**Abstract:** The sorption behavior of radionuclides onto geological media such as rocks, clays or minerals has been an important part in the evaluation of the physicochemical behavior of radionuclides in the environment. Herein, the attapulgite sample was characterized by X-ray diffraction and scanning electronic microscopy, and the sorption of U(VI) on the Na-attapulgite was investigated as functions of contact time, ionic strength, pH, fulvic acid (FA) and temperature by using a batch technique. The results indicate that the sorption of U(VI) on Na-attapulgite depends on pH, ionic strength, temperature and humic acid. The sorption of U(VI) on Na-attapulgite is a kinetically fast process, and the sorption equilibrium can be achieved in about 2-3 h. The sorption of U(VI) on Na-attapulgite decreases with the increasing concentration of NaCl solution at pH<5.5, whereas increases at pH>8.0. The sorption of U(VI) sharply increases with increasing pH at pH<6.0, but decreases at pH>8.0. Surface complexation may be the main sorption mechanism at high pH values, and ion exchange at low pH values. The sorption of U(VI) increases with increasing temperature, indicating the sorption process of U(VI) on Na-attapulgite is endothermic. Enthalpy

收稿日期:2012-03-29;修订日期:2012-06-14

基金项目:国家自然科学人才培养基金资助项目(J1030932)

作者简介:牛智伟(1972—),男,甘肃通渭人,硕士,工程师,放射化学专业

\*通信联系人:吴王锁,E-mail: wuws@lzu.edu.cn

$(\Delta H^\ominus)$ , entropy ( $\Delta S^\ominus$ ) and Gibbs free energy ( $\Delta G^\ominus$ ) were calculated from the temperature-dependent sorption data, the results indicate that the sorption of U(VI) on Na-attapulgite is a spontaneous process. The presence of fulvic acid enhances the sorption of U(VI) on Na-attapulgite.

**Key words:** attapulgite; U(VI); sorption; surface complexation

高放废物地质处置是放射化学领域的前沿研究课题,也是世界各国面临的涉及环境保护和核能可持续发展的重大问题。因此,研究放射性核素和重金属离子在黏土表面的吸附/解吸和迁移,对高放废物地质处置库的性能评价和模型计算具有重要的理论和实际意义。

凹凸棒石黏土是一种链层状的富镁铝纳米级硅酸盐粘土。其晶体结构属 2:1 型(图 1),分为 3 层,上下 2 层是 Si—O 四面体,中间 1 层是 (Al, Mg, Fe)—O—OH 八面体。凹凸棒石黏土含有大量的结构羟基,如 Si—OH、Mg—OH 和 Al—OH 等。由于其结构中存在着  $Al^{3+}$  对  $Si^{4+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  对  $Al^{3+}$  或  $Si^{4+}$  等产生同晶置换现象<sup>[1-3]</sup>,形成铝凹凸棒石和铁凹凸棒石等变种,故晶体中含有不定量的  $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  和  $Al^{3+}$  等,各种离子替代的综合结果使凹凸棒石常常带少量的永久性的负电荷,因此凹凸棒石黏土具有很强的物理和化学吸附能力<sup>[3]</sup>。

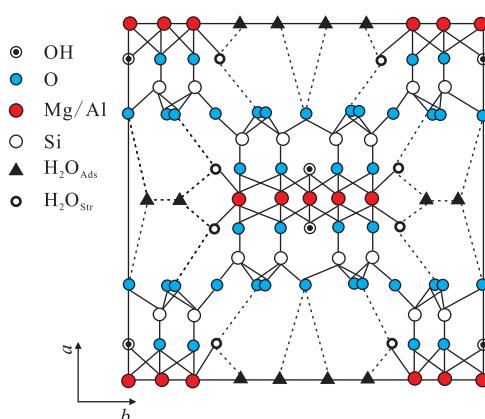


图 1 凹凸棒石粘土在 001 晶面结构示意图

Fig. 1 Structure of attapulgite projected on the 001 plan

我国凹凸棒石黏土储量丰富、价格低廉,其原土和活化改性产物在废物、废水处理及其它领域具有非常广阔的应用前景。Álvarez-Ayuso 等<sup>[4]</sup>研究并发现凹凸棒石黏土对  $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  均有较强的吸附能力,其顺序为  $Cu > Pb > Zn > Cd$ ,

认为凹凸棒石黏土能有效富集污染水体中的重金属离子。Fan 等<sup>[5]</sup>研究了磁改性凹凸棒石黏土对  $UO_2^{2+}$  的吸附,发现凹凸棒石黏土经磁改性后吸附能力明显增强,且易于固液分离。殷竟洲等<sup>[6]</sup>发现经壳聚糖改性的凹凸棒石黏土对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附性能优于凹凸棒石黏土,且经 5 次再生后凹凸棒石黏土仍具有很高的吸附容量。

虽然国内学者对凹凸棒石黏土的吸附性能做了一些研究,但仍有很多问题亟待解决,如对显著影响吸附的重要因素的考察不够细致,凹凸棒石黏土与重金属离子的吸附机理还很模糊。本工作拟采用 X 射线衍射、扫描电镜对天然和 Na-凹凸棒石黏土的结构进行表征;重点研究离子强度、pH 值、富里酸及温度对 U(VI) 在 Na-凹凸棒石黏土上吸附的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验试剂

凹凸棒石黏土由兰州凯西科技公司提供;富里酸(FA)由甘肃兴隆山土壤中提取,组成分析见文献[7];实验中所用其它试剂均为分析纯。

标准铀溶液的配制:准确称取 1.179 2 g 经 850 ℃ 灼烧过的八氧化三铀,用 10 mL 盐酸和 3 mL 过氧化氢加热溶解,蒸至近干。再加入 20 mL 水,使其完全溶解后转入 1 000 mL 容量瓶中,加 0.1 mol/L 盐酸溶液至刻度,摇匀,此溶液中铀的浓度为 1.00 g/L(即 4.20 mmol/L)。

Na-凹凸棒石的制备:将原凹凸棒石黏土研磨、过 140 目筛,用 0.500 mol/L NaCl 配制成含凹凸棒石 40.0 g/L 的悬浮液,调节其 pH 值稳定在 4.0 左右,振荡 24 h, 10 000 r/min 下分离,重复 2 次;再用 0.100 mol/L NaCl 配成含凹凸棒石 40.0 g/L 的悬浮液,振荡、10 000 r/min 下分离,重复 3 次,第 4 次在 1 500 r/min 下分离,倾出上层凹凸棒石悬浮液,弃去残渣,在 10 000 r/min 下分离,干燥、研磨过筛后置于干燥器中备用。

### 1.2 实验仪器

V-1800 型分光光度计,上海美谱达仪器有限

公司;BS110S 型电光分析天平,北京塞多利斯天平有限公司,感量 0.1 mg;PHSJ-4A 型精密 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;H2050R-1 型高速离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;微量可调移液枪(200 μL、1 mL、5 mL);聚乙烯试管(10 mL)。

### 1.3 实验方法

#### (1) 吸附实验

依次向聚乙烯管中加入 2.00 mL 12.0 g/L 的 Na-凹凸棒石悬浮液,1.00 mL 1.00 mol/L NaCl 溶液,振荡平衡 24 h 后继续向体系中加入一定体积的铀溶液和去离子水,使总体积为 8.00 mL,用微量的 HCl 或 NaOH 调节 pH 至所需值。在 25 ℃ 下振荡 48 h 后 12 000 r/min 下离心分离,取上清液 4.00 mL 于 25 mL 容量瓶中,加入 1.00 mL 0.500 mol/L HCl、5.00 mL 0.1% 的偶氮胂Ⅲ,用去离子水定容,在波长 650 nm 处测吸光度。

#### (2) 解吸实验

将吸附实验所得的悬浮液经离心后,移去 4.00 mL 上清液,向剩余悬浮液中加入 4.00 mL 相同浓度的 NaCl 溶液,调节 pH 值与吸附实验时的相同,在 25 ℃ 下振荡 48 h,12 000 r/min 下离心分离,其它实验方法与吸附实验方法相同。所有实验数据都是 2 次测量值的平均值,相对误差小于 5%。

吸附结果用吸附百分数(Y)和分配系数( $K_d$ )表示:

$$Y = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$K_d = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (2)$$

式中: $c_0$ 、 $c_e$  分别为 U(VI) 的初始浓度(mol/L) 和平衡浓度(mol/L), $V$  为凹凸棒石悬浮液的体积; $m$  为凹凸棒石的质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 2 是天然凹凸棒石与 Na-凹凸棒石的 XRD 谱。由图 2 可看出,凹凸棒石的主要峰( $2\theta = 8.36^\circ$ 、 $19.74^\circ$ 、 $27.98^\circ$ 、 $34.58^\circ$  和  $42.36^\circ$ )没有发生明显的变化,说明二者的基本结构没有发生显著变化。根据布拉格公式:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

式中: $\theta$  为 X 光的入射角度( $^\circ$ ), $n$  为衍射级数, $d$

为晶面间距(nm), $\lambda$  为波长(nm)。可计算出天然凹凸棒石在(001)晶面方向上的晶面间距  $d = 1.062$  nm,Na-凹凸棒石的  $d = 1.052$  nm,与文献报道基本吻合<sup>[8]</sup>。

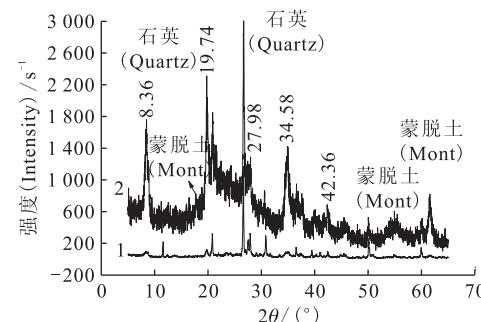


图 2 天然凹凸棒石与 Na-凹凸棒石的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of raw attapulgite and Na-attapulgite

1——天然凹凸棒石(Raw attapulgite);  
2——Na-凹凸棒石(Na-attapulgite)

### 2.2 扫描电镜(SEM)分析

图 3 为凹凸棒石的 SEM 表征照片。由图 3 可知,天然凹凸棒石和 Na-凹凸棒石的基本形态相似,呈现一种长条状粘结聚集起来的针棒状和纤维状致密有序的晶束,并互相交织形成“柴垛”状结构。Na-凹凸棒石由于除去了碳酸盐及其它杂质,呈现出更多孔隙,具有更强的吸附能力<sup>[9]</sup>。

### 2.3 接触时间对吸附的影响

为了研究 U(VI) 在 Na-凹凸棒石上的吸附动力学,引入假二级动力学方程<sup>[10]</sup>:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中: $q_e$  和  $q_t$  分别为平衡时刻和  $t$  时刻 U(VI) 在 Na-凹凸棒石上的吸附量,mg/g; $k$  为假二级动力学方程吸附速率常数,g/(mg · h)。

由图 4 可知,U(VI) 在 Na-凹凸棒石上的吸附 2~3 h 达到平衡;3 h 以后吸附百分数基本不变。图 5 为 U(VI) 在 Na-凹凸棒石上吸附的假二级动力学的线性拟合。利用其直线的斜率和截距求得吸附速率常数  $k = 1.54$  g/(mg · h),吸附达平衡后的吸附量  $q_e = 2.63$  mg/g。线性相关系数( $r = 0.9997$ )非常接近 1,说明 U(VI) 在 Na-凹凸棒石上的吸附符合假二级动力学模型。

### 2.4 Na-凹凸棒石用量( $m/V$ )对吸附的影响

Na-凹凸棒石用量对吸附的影响示于图 6。

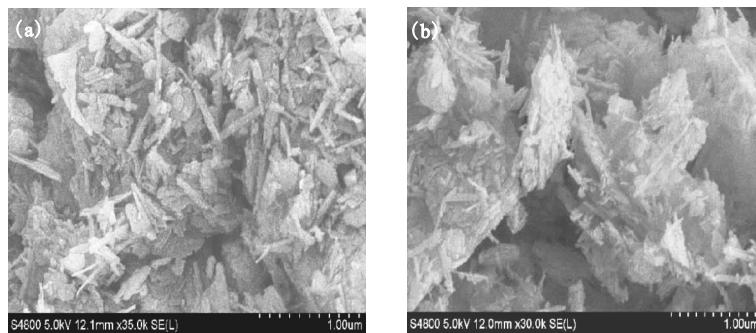


图 3 凹凸棒石的 SEM 表征

Fig. 3 SEM images of attapulgite

(a)——天然凹凸棒石(Raw attapulgite);(b)——Na-凹凸棒石(Na-attapulgite)

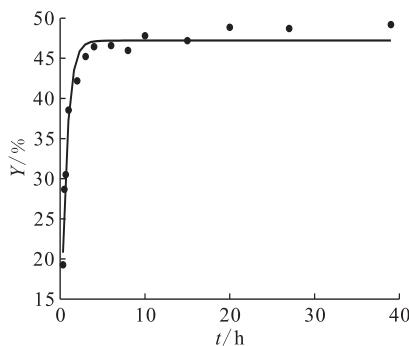


图 4 接触时间对 U(VI) 在 Na-凹凸棒石上吸附的影响

Fig. 4 Effect of contact time on the sorption of U(VI) to Na-attapulgite

$c_0(\text{UO}_2^{2+}) = 7.16 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{NaCl}) = 0.10 \text{ mol/L}$ ,  
 $\text{pH} = 4.00 \pm 0.15$ ,  $m/V = 3.00 \text{ g/L}$ ,  $t = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$

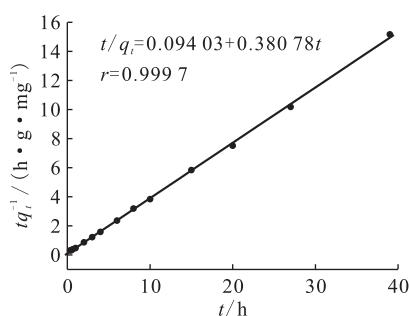
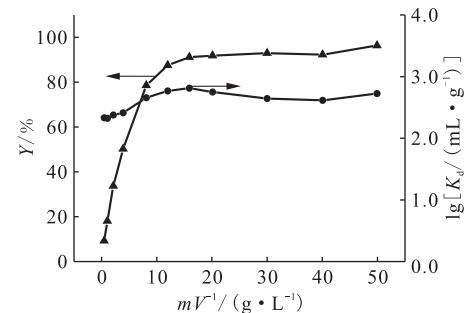


图 5 假二级反应动力学线性拟合

Fig. 5 Linear plot of pseudo-second-order kinetics of U(VI) sorption on Na-attapulgite

$c_0(\text{UO}_2^{2+}) = 7.16 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{NaCl}) = 0.10 \text{ mol/L}$ ,  
 $\text{pH} = 4.00 \pm 0.15$ ,  $m/V = 3.00 \text{ g/L}$ ,  $t = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$

由图 6 可以看出, 当  $m/V < 15.0 \text{ g/L}$  时, U(VI) 在 Na-凹凸棒石上的吸附百分数随着 Na-凹凸棒石用量的增大而迅速增大; 当  $m/V > 15.0 \text{ g/L}$  时, 吸附百分数达 90% 以上, 且吸附百分数的增

图 6 Na-凹凸棒石用量( $m/V$ )对吸附的影响Fig. 6 Effect of the attapulgite content ( $m/V$ )

on U(VI) sorption to Na-attapulgite

$c_0(\text{UO}_2^{2+}) = 7.16 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{NaCl}) = 0.10 \text{ mol/L}$ ,  
 $\text{pH} = 4.00 \pm 0.20$ ,  $t = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$

加非常缓慢。随着 Na-凹凸棒石用量增大, 体系中 Na-凹凸棒石提供吸附位的总量随之增加, 更多的表面位与 U(VI) 形成表面络合物而促进 U(VI) 的吸附<sup>[11-12]</sup>。图 6 还表明, 当  $m/V < 15.0 \text{ g/L}$  时, U(VI) 在 Na-凹凸棒石黏土上的分配系数  $K_d$  随用量的增大而增大; 当  $m/V > 15.0 \text{ g/L}$  时,  $K_d$  值却随吸附剂用量的增大而略有减小。鉴于表观分配系数  $K_d$  的物理化学意义,  $K_d$  通常不随吸附剂用量的改变而发生变化。以上结果可能是因为在较低的  $m/V$  下, 吸附在凹凸棒石黏土表面上的 U(VI) 继续通过孔道和晶格扩散至凹凸棒石黏土颗粒的内部, 空缺的表面可继续吸附溶液中的 U(VI), 从而使得  $K_d$  增大; 当  $m/V$  较高时, 吸附剂颗粒之间相互作用增大而导致  $K_d$  略有减小。

## 2.5 pH 值、离子强度对吸附的影响

图 7 为不同浓度的背景电解质(NaCl)下 pH 对吸附的影响。由图 7 可知, 在酸性范围内, U(VI) 在 Na-凹凸棒石上的吸附百分数随 pH 的

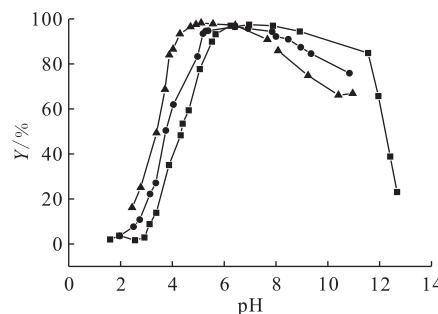


图 7 不同浓度背景电解质下 pH 对吸附的影响

Fig. 7 Effect of different pH

on U(VI) sorption to Na-attapulgite

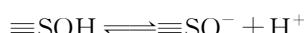
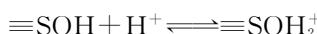
$$c_0(\text{UO}_2^{2+}) = 7.16 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$m/V = 3.00 \text{ g/L}, t = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$$

$$c(\text{NaCl}), \text{mol/L}: \blacktriangle = 0.001, \bullet = 0.01, \blacksquare = 0.1$$

增大而增大, 随背景电解质浓度的增大而减小; 而在碱性范围内, 吸附百分数随 pH 的增大而减小, 随背景电解质浓度的增大而增大。

在液相中, 凹凸棒石黏土表面的羟基官能团在不同 pH 值下会发生质子化或去质子化可逆反应:



低 pH 时, 凹凸棒石表面的位点主要是  $\equiv\text{SOH}_2^+$ , 高 pH 时, 凹凸棒石表面位点以  $\equiv\text{SO}^-$  为主。因此在较高 pH 值时, 大多数粘土和氧化物表面都会带负电荷。当溶液中的  $\text{UO}_2^{2+}$  浓度为  $7.16 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、 $\text{NaCl}$  的浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$ 、当  $\text{pH} < 3.0$  时, 溶液中的铀主要以  $\text{UO}_2^{2+}$  存在,  $\text{UO}_2^{2+}$  与  $\equiv\text{SOH}_2^+$  上的  $\text{H}^+$  离子发生交换吸附; 当  $\text{pH} > 3.0$  时,  $\text{UO}_2^{2+}$  开始水解, 随着 pH 的变化, 可得到不同的水解产物。当 pH 接近中性时, 溶液中的铀主要是  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ 、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  等络合离子<sup>[13]</sup>, 这些带正电荷的阳离子与带负电荷的凹凸棒石( $\equiv\text{SO}^-$ )产生强烈的络合吸附, 同时, 由于水解会生成微量的铀沉淀物, 此时吸附百分数达到 96% 以上; 在强碱性时, U(VI) 的水解产物主要有  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$  ( $\text{pH} > 8$ )、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_5^-$  ( $\text{pH} > 10$ ) 等络阴离子, 另外溶液中的  $\text{CO}_3^{2-}$  易与  $\text{UO}_2^{2+}$  生成不易被吸附的带负电荷的络合离子(如  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  等), 这些带负电荷的络合离子与  $\equiv\text{SO}^-$  产生静电斥力<sup>[14]</sup>, 使得 U(VI) 在凹凸棒石上的吸附下降。

$\text{pH} < 7.0$  时, 随着  $\text{NaCl}$  浓度的增大,  $\text{Na}^+$  对

凹凸棒石表面位的吸附竞争效应增强, 使得 U(VI) 的吸附下降; 另外, 离子强度增大, 溶液的活度系数减小, 导致 U(VI) 在溶液中的有效浓度减小<sup>[15]</sup>。所以, U(VI) 在凹凸棒石上的吸附百分数随  $\text{NaCl}$  浓度的增大而减小。而当  $\text{pH} > 7.0$  时, U(VI) 在凹凸棒石上的吸附百分数随  $\text{NaCl}$  浓度的增大而增大, 其原因有待进一步研究说明。

## 2.6 富里酸(FA)对吸附的影响

图 8 为富里酸(FA)对 U(VI) 在 Na-凹凸棒石上吸附的影响。由图 8 可知, 富里酸对吸附有明显的促进作用, 这是由于富里酸(FA)含大量可与金属离子配位的羧基、醇羟基、酚羟基和酮羰基<sup>[16]</sup>。许多研究表明, 在酸性条件下, 吸附在黏土表面的 FA 可增加其表面的负电性, 且提供大量的配位位点, 因此 FA 可促进金属离子在黏土表面的吸附; 但是在碱性条件下, 带负电的黏土表面与 FA 产生静电排斥, 使 FA 游离在液相中, 而液相中的 FA 与金属离子可形成络合物, 从而降低黏土表面对金属离子的吸附<sup>[17]</sup>。

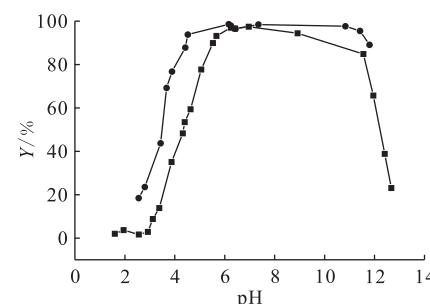


图 8 FA 对吸附的影响

Fig. 8 Effect of FA  
on U(VI) sorption to Na-attapulgite  
 $c_0(\text{UO}_2^{2+}) = 7.16 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{NaCl}) = 0.10 \text{ mol/L}$ ,  
 $m/V = 3.00 \text{ g/L}$ ,  $t = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,  
 $\rho(\text{FA})$ , mg/L: ● = 20.0, ■ = 0

## 2.7 温度对吸附的影响

### (1) 吸附等温线

采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型对吸附等温线进行拟合, 表达式如下:

Langmuir 模型:

$$q_e = \frac{K_L q_{\max} c_e}{1 + K_L c_e} \quad (5)$$

式中,  $q_e$  为 U(VI) 在 Na-凹凸棒石上吸附达平衡后的吸附量,  $c_e$  为 U(VI) 在液相中的平衡浓度,  $q_{\max}$  为最大吸附量,  $K_L$  为 Langmuir 吸附平衡常数。

Freundlich模型:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (6)$$

式中  $K_F$ 、 $n$  为 Freundlich 吸附平衡常数。

由图 9 及表 1 可知, Langmuir 和 Freundlich 的线性相关系数  $r$  均大于 0.96, 相对而言, Langmuir 模型能更好地拟合吸附结果, 表明 Na-凹凸棒石表面位点对 U(VI) 具有均一的吸附活性, 且 U(VI) 在 Na-凹凸棒石表面的吸附是单层吸附, 已吸附的 U(VI) 不再与其他铀物种相作用。另外, 富里酸的加入使得  $q_{\max}$  增大(无 FA 时,  $q_{\max} = 1.47 \times 10^{-5}$  mol/g;  $\rho(FA) = 20$  mg/L 时,  $q_{\max} = 2.44 \times 10^{-5}$  mol/g), 说明富里酸能够促进 Na-凹凸棒石对 U(VI) 的吸附。

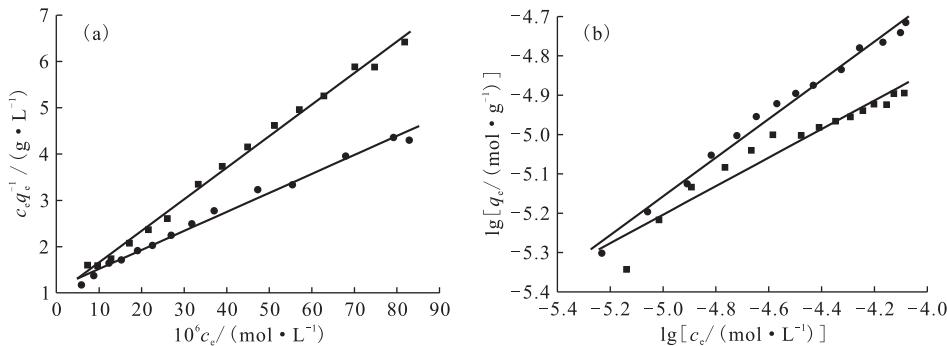


图 9 Langmuir(a) 和 Freundlich(b) 吸附等温线

Fig. 9 Langmuir(a) and Freundlich(b) sorption isotherms of U(VI) sorption on Na-attapulgite

$c(\text{NaCl}) = 0.10 \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 4.00 \pm 0.15$ ,  $m/V = 3.00 \text{ g/L}$ ,  $t = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$

$\rho(\text{FA})$ , mg/L: ■—0, ●—20.0

表 1 Langmuir 和 Freundlich 模型相关参数

Table 1 Langmuir and Freundlich parameters

$\rho(\text{FA})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$r$	$K_F/(\text{mol}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1})$	$n$	$r$
0	$1.47 \times 10^{-5}$	$6.94 \times 10^4$	0.998	$4.08 \times 10^{-4}$	0.36	0.963
20	$2.44 \times 10^{-5}$	$3.70 \times 10^4$	0.995	$2.00 \times 10^{-3}$	0.49	0.994

## (2) 吸附-解吸等温线

U(VI) 在 Na-凹凸棒石上的吸附-解吸等温线示于图 10。由图 10 可知, 解吸等温线高于吸附等温线, 说明 U(VI) 在凹凸棒石上的吸附-解吸过程中发生明显的滞后现象, 这种滞后现象可能是由于  $\text{UO}_2^{2+}$  与 Na-凹凸棒石表面结构边缘的吸附位形成部分内层络合物引起的。Businelli 等<sup>[18]</sup> 报道了 Pb(II) 在蒙脱土表面吸附-解吸过程中的滞后现象是由 Pb(II) 与蒙脱土形成内层络合而产生的。

## (3) 吸附热力学

为了说明温度对 U(VI) 在 Na-凹凸棒石上吸附的影响, 必须考虑  $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta S^\ominus$ 、 $\Delta G^\ominus$  等热力学函数。

3 个热力学函数基本公式<sup>[19]</sup>如下:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (7)$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (8)$$

$$\ln K^\ominus = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{RT} \quad (9)$$

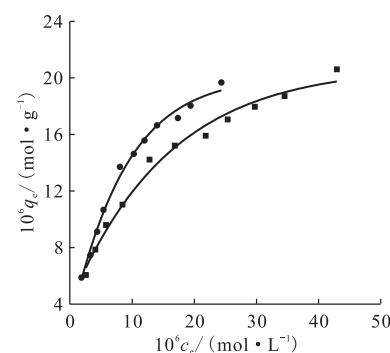


图 10 吸附-解吸等温线

Fig. 10 Sorption-desorption isotherms

$c(\text{NaCl}) = 0.10 \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 4.00 \pm 0.15$ ,

$m/V = 3.00 \text{ g/L}$ ,  $t = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$

●—解吸(Desorption); ■—吸附(Sorption)

式中:  $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta S^\ominus$ 、 $\Delta G^\ominus$  分别代表焓变、熵变、吉布斯自由能变化;  $K^\ominus$  为吸附平衡常数;  $R$  是理想气体常数, 8.314 J/(mol·K);  $T$  为绝对温度, K。

吸附平衡常数  $K^\ominus$  可近似看做分配系数  $K_d^{[20-21]}$ :

$$K^\ominus = K_d = q_e / c_e \quad (10)$$

式中:  $q_e$  为金属离子在吸附剂上吸附达平衡后的吸附量, mol/g;  $c_e$  为金属离子在液相中的平衡浓度, mol/L。

对于给定的  $c_0$ , 用(7)式计算 298、323、343 K 的  $\Delta G^\ominus$ 。通过以  $\Delta G^\ominus$  对  $T$  作图, 可得  $\Delta H^\ominus$  和

$\Delta S^\ominus$ , 结果列于表 2。由表 2 可知,  $\Delta H^\ominus > 0$ , 说明 U(VI) 在 Na-凹凸棒石上的吸附是一个吸热过程,  $\Delta G^\ominus < 0$ , 说明 U(VI) 在 Na-凹凸棒石上的吸附是一个自发过程。且温度越高,  $\Delta G^\ominus$  越负, 即升高温度有利于 U(VI) 在 Na-凹凸棒石上的吸附。 $\Delta S^\ominus > 0$  可能是由于溶解于水溶液中的 U(VI) 形成了球壳式的水合离子, 而 U(VI) 被 Na-凹凸棒石吸附后, U(VI) 的水合离子结构与 Na-凹凸棒石表面结构都发生了一定变化, 使得吸附过程中的熵变大于零<sup>[22-23]</sup>。

表 2 U(VI) 在 Na-凹凸棒石粘土上的吸附热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameter of U(VI) sorption on Na-attapulgite

$10^5 c_0 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\Delta H^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
			298 K	323 K	343 K
4.29	1.68	59.4	-16.0	-17.5	-18.7
5.72	4.66	66.2	-15.1	-16.7	-18.1
7.16	5.53	67.9	-14.7	-16.4	-17.8
8.56	2.31	56.0	-14.3	-15.7	-16.8
9.30	3.28	57.7	-13.9	-15.4	-16.5

### 3 结 论

(1) U(VI) 在 Na-凹凸棒石粘土上的吸附速率较快, 其吸附动力学符合假二级动力学方程。

(2) 在酸性条件下, 背景电解质(NaCl)对 U(VI) 在 Na-凹凸棒石上的吸附有抑制作用; 而在强碱性条件下, 背景电解质(NaCl)促进 U(VI) 在 Na-凹凸棒石上的吸附。

(3) pH 对吸附的影响强烈。在较低 pH 范围内, 随着 pH 增大, U(VI) 在凹凸棒石上的吸附量增大, 吸附主要为离子交换或外层络合吸附; 而在强碱性条件下, U(VI) 在 Na-凹凸棒石上的吸附随着 pH 增大而减小, 吸附以内层络合及静电作用为主。富里酸的存在能促进 U(VI) 的吸附。

(4) 温度的升高有利于 Na-凹凸棒石对 U(VI) 的吸附, 且该吸附过程是吸热的、自发的不可逆过程。

### 参考文献:

- [1] Chisholm J E. An X-Ray Powder-Diffraction Study of Palygorskite[J]. Can Mineral, 1990, 28: 329-339.
- [2] Chiari G, Giustetto R, Ricchiardi G. Crystal Struc-

ture Refinements of Palygorskite and Maya Blue From Molecular Modelling and Powder Synchrotron Diffraction[J]. Eur J Miner, 2003, 15: 21-33.

[3] Fan Q H, Shao D D, Hu J, et al. Comparison of  $\text{Ni}^{2+}$  Sorption to Bare and ACT-Graft Attapulgite: Effect of pH, Temperatures and Foreign Ions[J]. Surf Sci, 2008, 602: 778-785.

[4] Alvarez-Ayuso E, García-Sánchez A. Palygorskite as a Feasible Amendment to Stabilize Heavy Metal Polluted Soils[J]. Environ Pollut, 2003, 125: 337-344.

[5] Fan Q H, Li P, Chen Y F, et al. Preparation and Application of Attapulgite/Iron Oxide Magnetic Composites for the Removal of U(VI) From Aqueous Solution[J]. J Hazard Mater, 2011, 192(3): 1 851-1 859.

[6] 殷竟洲, 杨文澜, 夏士朋. 壳聚糖改性凹凸棒土对重金属离子的吸附[J]. 化工环保, 2007, 27(3): 276-279.

[7] Xu D, Wang X K, Chen C L, et al. Influence of Soil Humic Acid and Fulvic Acid on Sorption of Thorium(IV) on MX-80 Bentonite[J]. Radiochim Acta, 2006, 94: 429-434.

[8] Wu W S, Fan Q H, Xu J Z, et al. Sorption-Desorption of Th(IV) on Attapulgite: Effects of pH,

- Ionic Strength and Temperature[J]. Appl Radiat Isot, 2007, 65: 1 108-1 114.
- [9] Pan B L, Yue Q F, Ren J F, et al. A Study on Atapulgite Reinforced PA6 Composites[J]. Polym Test, 2006, 25: 384-391.
- [10] Ho Y S, McKay G. The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions Onto Sphagnum Moss Peat[J]. Water Res, 2000, 34: 735-742.
- [11] Anirudhan T S, Divya L, Suchithra P S. Kinetic and Equilibrium Characterization of Uranium(VI) Adsorption Onto Carboxylate-Functionalized Poly-Grafted Lignocellulosics[J]. J Environ Manage, 2009, 90: 549-560.
- [12] Chang P P, Wang X K, Yu S M, et al. Sorption of Ni(II) on Na-Rectorite From Aqueous Solution: Effect of pH, Ionic Strength and Temperature[J]. Colloid Surf A, 2007, 302: 75-81.
- [13] Psareva T S, Zakutevrskiy O I, Chubar N I, et al. Uranium Sorption on Cork Biomass[J]. Colloid Surf A, 2005, 252: 231-236.
- [14] Waite T D, Davis J A, Payne T E, et al. Uranium(VI) Adsorption to Ferrihydrite: Application of a Surface Complexation Model[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58: 5 465-5 478.
- [15] Han R P, Zou W H, Wang Y, et al. Removal of Uranium(VI) From Aqueous Solutions by Manganese Oxide Coated Zeolite: Discussion of Adsorption Isotherms and pH Effect[J]. J Environ Radioact, 2007, 93: 127-143.
- [16] 吴景贵,席时权,姜岩.土壤腐殖质的分析化学研究进展[J].分析化学,1997,25:1221-1 227.
- [17] 许君政,范桥辉,白洪彬,等.离子强度、温度、pH和腐殖酸浓度对Th(IV)在凹凸棒石上吸附的影响[J].核化学与放射化学,2009,31(3):179-185.
- [18] Businelli M, Casciari F, Businelli D, et al. Mechanisms of Pb(II) Sorption and Desorption at Some Clays and Goethite-Water Interfaces[J]. Agron J, 2003, 23: 219-225.
- [19] Shahawi M S, Othman M A, Abdel-Fadeel M A. Kinetics, Thermodynamic and Chromatographic Behaviour of the Uranyl Ions Sorption From Aqueous Thiocyanate Media Onto Polyurethane Foams[J]. Anal Chim Acta, 2005, 546: 221-228.
- [20] Aksu Z. Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Batch Biosorption of Nickel(II) Ions Onto Chlorella Vulgaris[J]. Process Biochem, 2002, 38: 89-99.
- [21] Namasivayam C, Ranganathan K. Waste Fe(III)/Cr(III) Hydroxide as Adsorbent for the Removal of Cr(VI) Fromaqueous Solution and Chromium Plating Industry Wastewater[J]. Environ Pollut, 1993, 82: 255-261.
- [22] Chen C L, Wang X L. Adsorption of Ni(II) From Aqueous Solution Using Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 9 144-9 149.
- [23] Genc-Fuhrman H, Tjell J C, Mcconchie D. Adsorption of Arsenic From Water Using Activated Neutralized Red Mud [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 2 428-2 434.