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(N)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(N) 吸附的影响很大,腐殖酸在低 pH 下促进 Th(N)在高庙子膨润土上的吸附,而在高 pH 下几乎没有影响; Th(N)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 (**N**) on GMZ Bentonite

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

School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China;
 Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract: Sorption of $Th(\mathbb{N})$ on GMZ bentonite as a function of pH, ionic strength and $Th(\mathbb{N})$ concentrations was studied under ambient condition using batch technique. The results indicate that the sorption of $Th(\mathbb{N})$ 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 $Th(\mathbb{N})$ on GMZ bentonite at low pH, whereas no obvious effect is found at high pH. The sorption of $Th(\mathbb{N})$ is dominated by surface complexation and ion exchange. The sorption isotherm of $Th(\mathbb{N})$ on GMZ bentonite can be described well by Langmuir model.

Key words: GMZ bentonite; sorption; $Th(\mathbb{N})$

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 在一定的位置,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1mol/LNaCl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 0.1mol/LAgNO3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29.5m²/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-γB 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*_a计算公式分别为^[2]:

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

$$K_{\rm d} = \frac{c_0 - c'}{c'} \times \frac{V}{m} \tag{2}$$

式中, c_0 为吸附体系 Th(\mathbb{N}) 初始浓度, mol/L; c'是吸附平衡后上清液中 Th(\mathbb{N})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;2851和2917 cm⁻¹附近的峰是C-H 的弯曲振动吸收峰;在1004 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 20 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 Cal-Fe(Ca)CO₃杂质。



Fig. 2 XRD pattern of Na-bentonite sample M,蒙脱石(Montmorillonite);C,Cal-Fe(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:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \tag{3}$$

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(N)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=0.996 59。准二级动力 学模型可以很好的拟合膨润土对 Th(N)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(N)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(\mathbb{N})在膨润土 上的吸附。由图 4 可以看出,Th(\mathbb{N})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=SOH+H⁺ == SOH²;2) 在碱



图 3 接触时间对 Th(N)吸附的影响和 高庙子膨润土吸附 Th(N)的准二级动力学模型 Fig. 3 Effect of shaking time on the sorption of Th(N) to Na-bentonite and the pseudo-second-order kinetic model for the sorption of Th(N) 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(N))=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 SOH \implies \equiv SO⁻+H⁺。因此表面形态的浓度(中性表面位 \equiv SOH,正电荷表面位 \equiv SOH⁺₂,负电荷表面位 \equiv 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]:

Th⁴⁺ + H₂O ⇒ Th(OH)³⁺ + H⁺ (4) 3(\equiv SO⁻) + Th(OH)³⁺ ⇒ (\equiv SO)₃ ThOH (5) 4(\equiv SOH) + Th⁴⁺ ⇔ (\equiv SO)₄ Th + 4H⁺ (6) 4(\equiv SO⁻) + Th⁴⁺ ⇔ (\equiv SO)₄ Th (7) 随着 pH 值的升高,负电荷官能团 = SO⁻ 增加, Th(N)的水解程度也在增加,Th(N)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(W)在膨润土 上的吸附影响。Th(W)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(W)的活度系数,由此限 制了 Th(W)向膨润土表面的转移^[7-8]。另外,随 着体系 Na⁺浓度的增大,Th(W)与 Na⁺的竞争吸 附增大,也造成 Th(W)的吸附率降低。Th(W) 在膨润土上的吸附受离子强度的影响表明,离子 交换是 Th(W)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。



2.5 固液比对 Th(Ⅳ)吸附的影响

图 6 是 Th(N)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(N)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(N)的吸附。在实 验条件下,分配系数 K_a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_a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(N)吸附和 Th(N)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



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
■一一不含 HA(No HA),●一一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]:

$$\frac{c'}{C_{\rm s}} = \frac{1}{C_{\rm smax}} + c' + \frac{1}{bC_{\rm smax}}$$
 (8)

式中, C_s 为平衡时吸附量,mol/g; C_{smax} 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 $C_{smax} = 1.14 \times 10^{-4} mol/g$, $b=2.43 \times 10^5$ L/mol。相关系数 r=0.995 05,表 明 Th(N)在膨润土上的吸附符合 Langmuir 吸 附模型。



Fig. 8 Sorption isotherm of Th(\mathbb{N}) on Na-bentonite and Langmuir model pH=3.9±0.1, T=293.15 K, $c(\text{NaClO}_4)=0.1 \text{ mol/L}, m/V=0.33 \text{ g/L}$

3 结 论

(1) Th(Ⅳ)在膨润土上的吸附很快就能达 到平衡,8h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(N) on Na-Rectorite: Effect of HA, Ionic Strength, Foreign Ions and Temperature[J]. Appl Geochem, 2007, 22: 2 892-2 906.
- [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(N) on the Raw Diatomite-Effects of Contact Time, pH, Ionic Strength and Temperature[J]. Appl Radiat Isot, 2008, 66: 1 313-1 320.
- [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: 2 067-2 073.
- [8] Wang S W, Dong Y H, He M L, et al. Characterization of GMZ Bentonite and Its Application in the Adsorption of Pb([]) 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: 4 027-4 034.
- [11] Murphy R J, Lenhart J J, Honeyman B D. The Sorption of Thorium(N) and Uranium(N) to Hematite in the Presence of Natural Organic Matter[J]. Colloid Surface A, 1999, 157: 47-62.