

文章编号:0253-9950(2012)06-0337-04

纳米球状碳酸钙对水中铀酰离子的吸附

杨鑫¹, 任雪梅¹, 吴西林², 陈长伦¹, 胡君^{1,*}

1. 中国科学院等离子体物理研究所, 安徽合肥 230031; 2. 中国科学技术大学核科学与技术学院, 安徽合肥 230031

摘要:在添加剂聚苯乙烯磺酸钠(PSS)作用下合成了纳米球状CaCO₃, 并使用扫描电镜(SEM)对其形貌进行表征。通过静态批实验的方法研究了pH值、离子强度、温度等因素对铀酰离子在纳米球状CaCO₃上吸附的影响。结果表明:铀酰离子的吸附率随体系pH的增大而升高, 随体系离子强度的增大而降低; 温度增加时, 纳米球状CaCO₃对铀酰离子的平衡吸附量明显增加。热力学研究表明, UO₂²⁺在纳米球状CaCO₃上的吸附反应是吸热自发进行的。

关键词:纳米碳酸钙; UO₂²⁺; 吸附

中图分类号: TL942.1 **文献标志码:** A

Sorption of UO₂²⁺ Onto Calcium Carbonate Nanoparticles

YANG Xin¹, REN Xue-mei¹, WU Xi-lin², CHEN Chang-lun¹, HU Jun^{1,*}

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

2. College of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230031, China

Abstract: Calcium carbonate nanoparticles were prepared in the presence of poly(styrene sulfonate) (PSS). The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The sorption of UO₂²⁺ onto CaCO₃ nanoparticles was investigated as a function of pH, ionic strength and temperature under ambient conditions using batch technique. The results indicate that sorption of UO₂²⁺ onto CaCO₃ nanoparticles increases with increasing pH and decreasing ionic strength. With increasing temperature, maximum adsorption of UO₂²⁺ increases. The thermodynamic data indicate that the sorption of UO₂²⁺ onto CaCO₃ nanoparticles is an endothermic and spontaneous process.

Key words: calcium carbonate nanoparticles; UO₂²⁺; sorption

随着人类对能源需求的增加,核能的和平开发与利用受到各国政府的高度重视。铀是当代发展核能必不可少的自然资源,它是原子能工业的重要原料之一,但是由于其放射性,也成为核能产业的主要放射性污染物。目前国内外处理含铀废水的

方法主要有:离子交换法、电解法、萃取法及吸附法等,其中吸附法是利用吸附剂吸附废水中的放射性核素,设备简单,操作方便,净化效率高,因此是一种低成本、高效的并有着广阔应用前景的处理方法。所以铀的吸附研究具有重要的理论和实际意义^[1]。

收稿日期:2012-04-11;修订日期:2012-06-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 21107115;91126020;21071147)

作者简介:杨鑫(1986—),女,山西汾阳人,硕士研究生,核能科学与工程专业

* 通信联系人:胡君,女,博士,E-mail: jhu@ipp. ac. cn

纳米材料是指纳米尺度的超微颗粒及其致密的聚集体系以及由纳米微晶所构成的材料。与普通材料相比,纳米材料粒径小、表面原子多,使得纳米材料表面结合能和表面能也迅速增大;同时表面原子周围相邻的原子较少,具有不饱和性,表面原子很容易与其他金属离子结合而稳定下来,因此纳米材料可以与金属离子产生很强的吸附作用,并且在较短的时间内达到吸附平衡,具有很大的吸附活性。由于其比表面积很大,因而相对于一般的吸附材料具有更大的吸附容量^[2]。本工作拟采用合成的纳米球状 CaCO_3 对含铀废水进行吸附实验研究。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

实验所用试剂均为市售分析纯;实验中所用蒸馏水为二次蒸馏水。

pH-3B 型精密 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;AL204 型电光分析天平,感量 0.000 1 g,上海梅特勒-托利多仪器有限公司;722 型分光光度计,上海光谱仪器有限公司;HY-4 调速多用振荡器,江苏金坛市荣华仪器制造有限公司;LG10-2.4A 型高速离心机,北京雷勒尔离心机有限公司;微量连续可调移液器,北京青云卓立精密设备有限公司。

1.2 实验方法

纳米球状 CaCO_3 合成^[3]: 磁力搅拌下将 0.025 mol/L 碳酸钠溶液快速倾倒入 0.025 mol/L 溶解有聚苯乙烯磺酸钠(PSS)的氯化钙溶液中,使得体系 PSS 最终质量浓度为 2 g/L。所得到的掺杂 PSS 的 CaCO_3 沉淀用高速离心机分离,并用二次蒸馏水洗涤多次,放置真空干燥器中干燥。

吸附实验:依次向聚乙烯离心管中加入一定量的 CaCO_3 悬浮液,再加入 NaClO_4 来维持所需离子强度,振荡平衡 4 h。然后向体系中继续加入一定量的 UO_2^{2+} 溶液和一定体积的二次蒸馏水,维持体系总体积为 6 mL。用极少量的 0.1 或者 0.01 mol/L HClO_4 和 NaOH 调节体系 pH 至所需值。然后将混合均匀的悬浮液放置到振荡器上,在室温下振荡 24 h。研究温度对吸附的影响时,将混合均匀的悬浮液放置在恒温水浴振荡器中振荡,调到所需温度。当吸附达到平衡后,用高速离心机在 8 000 r/min 下离心 20 min,取一定体积的上清液,用偶氮胂 III 分光光度法测定上清液中 UO_2^{2+} 的浓度^[4],将得到的浓度与初始浓度相减得到吸附在吸附剂上 UO_2^{2+} 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 SEM 表征

制备得到的 CaCO_3 纳米颗粒的扫描电镜(SEM)照片示于图 1。PSS 在合成中起控制结晶和成核的作用。由图 1 可以看出,在 PSS 作用下合成的 CaCO_3 由纳米级的球状颗粒构成,粒径分布均匀,为吸附提供了一个理想的表面环境。

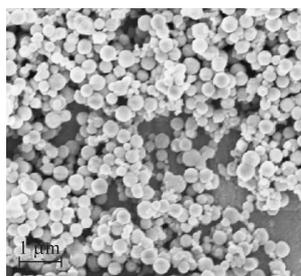


图 1 CaCO_3 粉体的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of CaCO_3 nanoparticles

2.2 pH 值与离子强度对吸附的影响

pH 值对 UO_2^{2+} 在纳米球状 CaCO_3 上吸附性能的影响示于图 2。观察实验结果可知,当 $\text{pH} > 4$ 时,纳米 CaCO_3 粉体稳定存在。从图 2 可知, UO_2^{2+} 的吸附受到体系 pH 值的强烈影响。在 $I = 0.01 \text{ mol/L NaClO}_4$ 、 $\text{pH} = 4 \sim 6.5$ 时, UO_2^{2+} 的吸附率(Y)随 pH 的增大迅速增大;在 $\text{pH} = 6.5 \sim 8$ 时, UO_2^{2+} 的吸附率随 pH 的增大基本保持不变;而在 $\text{pH} = 8 \sim 10$ 时, UO_2^{2+} 的吸附率随 pH 的增大稍微减小。溶液 pH 值对平衡吸附量的影响,主要与碳酸钙表面电性和铀酰离子的形态分布有关^[5-6]。 CaCO_3 颗粒表面的原子因具有不饱和的化学键而倾向于在水中与离子配位,发生表面羟基化,即表面 Ca 原子以 Ca-OH 形式存在,可以发生质子化和去质子化反应,所以表面电荷随着溶液 pH 值的变化而变化。在低 pH (4~6) 值时,铀酰离子主要以 UO_2^{2+} 、 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})^0$ 等形态存在;在高 pH ($\text{pH} > 8$) 时,铀酰离子则主要以 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ 形态存在。因此,一方面在低 pH 下溶液中的 H^+ 与同样带正电荷的铀酰离子竞争碳酸钙表面的负电型活性位点,进行离子交换反应或者表面络合反应;另一方面低 pH 下 Ca-OH 与水中的 H^+ 结合成为 Ca-OH^+ ,使粒子表面带正电;进而与铀酰离子产生静电斥力,也影响了铀酰离子与活性基团的配位,因此 pH

升高有利于吸附的进行。而 $\text{pH} > 8$ 以后, 铀酰离子以 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ 的形态存在, CaCO_3 表面基团 $\text{Ca}-\text{OH}$ 去质子化形成 $\text{Ca}-\text{O}^-$ 使表面带负电, 产生静电斥力, 而使吸附率降低。铀酰离子在 CaCO_3 上吸附受 pH 影响显著可以说明纳米球状 CaCO_3 对铀酰离子的吸附有可能是通过离子交换和表面络合进行^[7]。

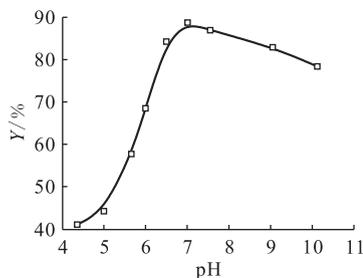


图 2 pH 对 UO_2^{2+} 在纳米球状 CaCO_3 上吸附的影响

Fig. 2 Effect of pH on the sorption of UO_2^{2+} onto CaCO_3 nanoparticles
 $m/V=0.5 \text{ g/L}$, $c_0(\text{NaClO}_4)=0.01 \text{ mol/L}$,
 $c_0(\text{UO}_2^{2+})=5.56 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $T=283 \text{ K}$

图 3 为离子强度对 UO_2^{2+} 在纳米球状 CaCO_3 上吸附的影响。由图 3 可知, UO_2^{2+} 的吸附明显受到体系离子强度的影响, 随着离子强度的增大, 吸附率呈下降趋势。由于离子交换和外层络合受离子强度影响显著^[8], 故可推断铀酰离子在纳米球状 CaCO_3 上的吸附主要是由于外层络合作用。这与铀酰离子在钠基累托石上的吸附相似^[9]。

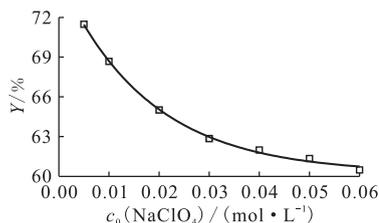


图 3 离子强度对 UO_2^{2+} 在纳米球状 CaCO_3 上吸附的影响

Fig. 3 Effect of ionic strength on the sorption of UO_2^{2+} onto CaCO_3 nanoparticles

$m/V=0.5 \text{ g/L}$, $\text{pH}=6.5 \pm 0.05$, $c_0(\text{NaClO}_4)=0.005 \sim 0.06 \text{ mol/L}$,
 $c_0(\text{UO}_2^{2+})=5.56 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $T=283 \text{ K}$

2.3 温度对吸附的影响

3 个不同反应温度 (283 K, 303 K 和 323 K) 下 UO_2^{2+} 在纳米球状 CaCO_3 上的吸附等温线示于图 4。由图 4 可知, UO_2^{2+} 在纳米球状 CaCO_3 上

的吸附随反应温度的升高而升高, 说明该吸附反应是一个吸热反应。分别采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附等温线数据进行拟合, 2 种模型表达式如下^[10]:

$$\text{Langmuir 模型: } \frac{c_e}{C_s} = \frac{1}{C_{\max}} c_e + \frac{1}{bC_{\max}} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 模型: } \lg C_s = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (2)$$

式中, c_e 表示平衡后液相 UO_2^{2+} 的浓度, mol/L ; C_s 表示 UO_2^{2+} 在固相上的平衡浓度, mol/g ; C_{\max} , 平衡最大吸附量, mol/g ; b , Langmuir 模型常数; K_F , 吸附容量, $\text{mol}^{1-n} \cdot \text{L}^n/\text{g}$; n , Freundlich 模型常数。

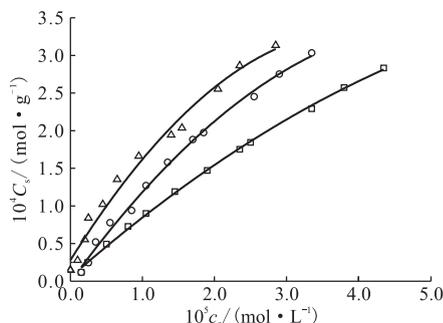


图 4 UO_2^{2+} 在纳米球状 CaCO_3 上的吸附等温线

Fig. 4 Sorption isotherms of UO_2^{2+} onto CaCO_3 nanoparticles at three different temperatures

$m/V=0.5 \text{ g/L}$, $\text{pH}=6.5 \pm 0.05$, $c_0(\text{NaClO}_4)=0.01 \text{ mol/L}$

□——283 K, ○——303 K, △——323 K

由这 2 种模型得到平衡吸附数据列于表 1。从线性相关系数 r^2 可以看出 Langmuir 模型比 Freundlich 模型拟合效果更好, 说明吸附以单层吸附为主。利用 Langmuir 模型计算得到最大吸附量随着温度的增加而增大, 表明整体是吸热过程。

2.4 热力学研究

根据不同温度下的吸附等温式可得到 UO_2^{2+} 在 CaCO_3 上吸附的相关热力学参数。

热力学常数由下式给出^[11]:

$$\ln K^\ominus = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{RT} \quad (3)$$

式中: ΔH^\ominus 、 ΔS^\ominus 和 T 分别为焓、熵和绝对温度, R 是标准大气压常量。吸附自由能 (ΔG^\ominus) 由下式得到:

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (4)$$

不同温度下的 $\ln K^\ominus$ 值是利用 $\ln K_d$ 对 c_e 作图, 将直线延长与坐标轴相交得到的值。由公式

表 1 Langmuir 和 Freundlich 模型相关参数
Table 1 Langmuir, Freundlich model parameters

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$C_{\max}/$ ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$b/$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)	r^2	$K_F/$ ($\text{mol}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$)	n	r^2
283	5.1×10^{-4}	1.4×10^4	0.99	2.48	0.897	0.97
303	6.9×10^{-4}	2.2×10^4	0.97	8.77	0.982	0.96
323	7.4×10^{-4}	5.0×10^4	0.96	0.35	0.664	0.94

(3) 拟合直线的斜率和截距可以推导出焓 (ΔH^\ominus) 和熵 (ΔS^\ominus) 的值, 将结果代入公式 (4), 计算吉布斯自由能 (ΔG^\ominus)。所得结果列于表 2。由表 2 可知: UO_2^{2+} 在 CaCO_3 上吸附反应的焓变 (ΔH^\ominus) 均为正值, 这说明 UO_2^{2+} 在 CaCO_3 上的吸附是吸热反应。 UO_2^{2+} 的吸附过程可分为两步进行, 首先是水合铀酰离子脱水形成单一铀酰离子, 这是吸热反应; 然后铀酰离子与 CaCO_3 表面发生络合反应, 为放热反应。脱水的热效应大于络合反应的热效应, 所以对外表现为吸热反应。相应的反应吉布斯自由能 (ΔG^\ominus) 均为负值, 这说明在室温条件下 UO_2^{2+} 在 CaCO_3 上的吸附为自发反应过程, 在较高反应温度条件下的 ΔG^\ominus 值相对更负, 说明在较高反应温度条件下吸附更易进行; 相应的反应熵变 (ΔS^\ominus) 为正值, 这也说明 UO_2^{2+} 在 CaCO_3 上的吸附反应为自发反应。

表 2 UO_2^{2+} 在纳米球状 CaCO_3 上的吸附热力学常数
Table 2 Thermodynamic data of UO_2^{2+} sorption on CaCO_3 nanoparticles at different temperatures

T/K	$\Delta H^\ominus/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^\ominus/$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$\Delta G^\ominus/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
283			-5.0
303	18.0	81.2	-5.4
323			-5.7

3 结 论

在聚苯乙烯磺酸钠存在下合成了纳米球状 CaCO_3 , 并将其运用于溶液中铀酰离子的吸附去除。通过静态批实验考查了 pH 值、离子强度和温度等因素对吸附的影响。结果表明, 随 pH 增加和离子强度减小, 吸附率增加, 说明 UO_2^{2+} 在纳米球状 CaCO_3 上的吸附机理是离子交换和外层络合。随着反应温度的增加, 吸附量也增加, 热力学研究表明, UO_2^{2+} 在纳米球状 CaCO_3 上的吸附反应是吸热自发进行的。

参考文献:

- [1] 柏云, 朱晓红, 仲敬荣, 等. 铀离子的微生物吸附回收技术[J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(4): 236-239.
- [2] 程慧琳, 谢黎. 纳米碳酸钙去除水中磷的实验研究[J]. 工业安全与环保, 2008, 34(4): 17-19.
- [3] Tong W, Dong W, Gao C, et al. Charge-Controlled Permeability of Polyelectrolyte Microcapsules[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(27): 13 159-13 165.
- [4] 钱丽娟, 胡佩卓, 牟婉君, 等. 铀酰离子在磷酸铝上的吸附性能[J]. 核化学与放射化学, 2010, 32(4): 216-220.
- [5] Sun Y, Yang S, Sheng G, et al. Comparison of U(VI) Removal From Contaminated Groundwater by Nanoporous Alumina and Non-Nanoporous Alumina[J]. Sep Purif Technol, 2011, 83: 196-203.
- [6] Zhu W, Liu Z, Chen L, et al. Sorption of Uranium(VI) on Na-Attapulgite as a Function of Contact Time, Solid Content, pH, Ionic Strength, Temperature and Humic Acid[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2011, 289(3): 781-788.
- [7] Yang X, Yang S, Yang S, et al. Effect of pH, Ionic Strength and Temperature on Sorption of Pb(II) on NKF-6 Zeolite Studied by Batch Technique[J]. Chem Eng J, 2011, 168(1): 86-93.
- [8] Yang S T, Chen S, Chang Y, et al. Removal of Methylene Blue From Aqueous Solution by Graphene Oxide[J]. J Colloid Interface Sci, 2011, 359(1): 24-29.
- [9] Zhao D, Yang S, Chen S, et al. Effect of pH, Ionic Strength and Humic Substances on the Adsorption of Uranium(VI) Onto Na-Rectorite[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2010, 287(2): 557-565.
- [10] Zhao G, Zhang H, Fan Q, et al. Sorption of Copper(II) Onto Super-Adsorbent of Bentonite-Polyacrylamide Composites[J]. J Hazard Mater, 2010, 173(1-3): 661-668.
- [11] Zhao D, Yang X, Zhang H, et al. Effect of Environmental Conditions on Pb(II) Adsorption on β - MnO_2 [J]. Chem Eng J, 2010, 164(1): 49-55.