钠基膨润土负载零价锌去除水溶液中 U(Ⅵ)的效果及机理

熊小红,周佳玮,沈 柠,冯 寒,袁雅虹,朱业安,罗太安,陈泉水*

东华理工大学 化学生物与材料科学学院,江西 南昌 330013

摘要:制备了零价锌(ZVZ)、钠基膨润土(Na-bent)负载的零价锌(ZVZ/Na-bent)和 $AlCl_3$ 柱撑改性钠基膨润土负载的零价锌(ZVZ/Al/Na-bent),并研究了 ZVZ、ZVZ/Na-bent、ZVZ/Al/Na-bent 和 Na-bent 对水溶液中 U(Ⅵ)的吸附效果。采用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、X 射线能谱分析(EDS)、X 射线光电子能谱(XPS)对四种吸附剂吸附 U(Ⅵ)前后进行了表征,研究了四种吸附剂吸附 U(Ⅵ)的机理。结果表明:ZVZ 呈片状堆叠结构,掺杂膨润土后能明显消除 ZVZ 堆叠现象。ZVZ/Na-bent 和 ZVZ/Al/Na-bent 对铀的最大吸附量约为 250 mg/g,ZVZ 的最大吸附量能达到 505 mg/g。采用 Langmuir 和 Freundlich 模型分析发现,U(Ⅵ)在四种吸附剂上的吸附行为符合 Langmuir 模型,热力学研究发现吸附过程的 ΔS、ΔH 为正值,$\Delta G<0$。U(Ⅵ)的去除机理主要为化学还原、水解沉淀和离子交换。

关键词:膨润土;U(Ⅵ);零价锌;吸附

中图分类号:TL941 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2018)06-0373-09

doi:10.7538/hhx.2018.YX.2017072

Removal of U(Ⅵ) From Aqueous Solution by Supported Zerovalent Zinc on GMZ-Sodium Bentonite and Investigation of Mechanism

XIONG Xiao-hong, ZHOU Jia-wei, SHEN Ning, FENG Han, YUAN Ya-hong, ZHU Ye-an, LUO Tai-an, CHEN Quan-shui*

School of Biology, Chemistry and Material Science, East China University of Technology, Nanchang 330013, China

Abstract: It is the first time that zero-valent zinc(ZVZ), sodium bentonite(Na-bent) supported zero-valent zinc(ZVZ/Na-bent) and $AlCl_3$ solution pillars modified Na-bent supported zero-valent zinc(ZVZ/Al/Na-bent) were prepared in our experiment. The effects on removing U(Ⅵ) from aqueous solution of ZVZ, Na-bent, ZVZ/Na-bent and ZVZ/Al/Na-bent were studied. The U(Ⅵ) adsorption mechanism of above four adsorbents was investigated by X-ray powder diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), energy dispersive spectroscopy(EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). The results show that ZVZ

收稿日期:2017-11-19;**修订日期:**2018-01-12

基金项目:科技部国际合作项目(2015DFR61020);江西省重点研发计划项目(20161BBH80052)

作者简介:熊小红(1991—),男,甘肃灵台人,硕士研究生,从事高放废物地质处置库缓冲回填材料改性研究,E-mail:18079147135@163.com

* **通信联系人:**陈泉水(1968—),男,江西抚州人,教授,主要从事粘土材料对重金属的吸附及在高放废物地质处置中的应用研究,E-mail:cqs680316@163.com

网络出版时间:2018-09-17;**网络出版地址:**http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180914.1120.002.html

has a layered stack structure, which can be significantly eliminated by doping bentonite. The maximum adsorption capacity of uranium by ZVZ/Na-bent and ZVZ/Al/Na-bent are about 250 mg/g, while the adsorption capacity of ZVZ can be as high as 505 mg/g. All of the adsorption processes of the four adsorbents have positive ΔS, ΔH and negative ΔG, which are agreed well with the Langmuir model. The removal mechanism of U(Ⅵ) is mainly chemical reduction, hydrolytic precipitation and ion exchange.

Key words: sodium bentonite; U(Ⅵ); zero-valence zinc; adsorption

随着我国核电的快速发展,乏燃料的数量也在急增。由于铀资源相对短缺,我国对乏燃料进行后处理,提取 U-Pu 再利用[1]。在 U-Pu 的燃料循环过程中会产生大量低浓度含铀废水,由于U(Ⅵ)水溶性强,化学毒性高[2],如不妥善处理,会对周围植物、农田和土壤造成不可逆转的危害,不仅破坏生态环境,还会对公众健康造成潜在危害[3],探索高效去除水溶液中 U(Ⅵ)的方法,对我国核工业的可持续发展具有重要意义。

近年来有大量报道表明零价纳米铁(NZVI)具有价格低廉、还原能力强、比表面积大、活性位点多等优点[4-5],被广泛应用于水体中 U(Ⅵ)的还原去除[6-7]。由于纯的 NZVI 表面能大[8]、易团聚,近几年出现了将NZVI负载在钠基膨润土[9]、石墨烯[10]、伊利石[11]、纯蒙脱石[12]、碳[13]等基体材料上去除水溶液中 U(Ⅵ)的报道。由于这些报道中的研究时长太短,负载型 NZVI 的长期吸附稳定性尚待研究。此外,近几年有报道[8]表明,用 NZVI 处理后的含铀废水中的铀在一周左右会发生解吸,铀会被重新释放到水体。由于处理稳定期短和存在解吸风险,为了寻找替代材料,本研究制备了零价锌(ZVZ)。此外,膨润土因其特殊的层状结构,是一种较好的载体材料,但因吸附过程主要发生在膨润土的层间,而天然膨润土层间距较小,有报道[9]表明向膨润土中引入 Al^{3+} 做柱撑改性可以增大其层间距,故本工作拟制备 ZVZ/Na-bent 和 ZVZ/Al/Na-bent,并考察反应体系的 pH 值、铀溶液初始浓度、接触时间、吸附剂用量和温度五个因素对天然 Na-bent 和三个含 ZVZ 的吸附剂去除水溶液中 U(Ⅵ)的影响;实时监测反应体系 pH 值随反应时间的变化关系,结合多种表征手段分析三个含 ZVZ 的吸附剂去除 U(Ⅵ)的机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

天然钠基膨润土,产地内蒙古高庙子;$NaBH_4$,纯度≥99.8%,上海展云化工有限公司;无水乙醇,纯度≥99.7%,国药集团化学试剂有限公司;硝酸铀酰($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$),纯度≥99%,湖北楚盛威化工有限公司;偶氮胂Ⅲ($C_{22}H_{18}AsN_4O_{14}S_2$),纯度≥70%,上海灵锦精细化工有限公司;氯乙酸,纯度≥99%,山东西化化学股份有限公司;$ZnCl_2$、三水合乙酸钠,纯度≥99.0%,西陇科学股份有限公司;无水氯化铝,纯度≥99.0%,天津市大茂化学试剂厂。

Nova Nano SEM 450 扫描电镜和能谱(SEM 和 EDS),捷克 FEI 公司,配有牛津 X-Max 型能谱仪;D8 Advance X 射线粉末衍射仪(XRD),2θ 角扫描范围 4°~80°,德国布鲁克公司;Escalab 250XI X 射线光电子能谱仪(XPS),美国热电公司,Al Kα($h\nu$=1 486.6 eV),功率 150 W,500 μm 束斑,电荷校正采用污染碳 E_{C1s}=284.8 eV 进行校正;722 紫外分光光度计,测定波长 650 nm,天津冠华科技有限公司;FA2204 电子天平,精度 0.000 1 g,上海安亭电子仪器厂。

1.2 实验过程

1.2.1 吸附剂的制备 准确称取 2.08 g $ZnCl_2$ 于 500 mL 烧杯,加入 200 mL 去离子水,50 ℃下磁力搅拌溶解;准确称取 10.5 g $NaBH_4$ 于 100 mL 烧杯,加入 50 mL 去离子水,搅拌待其完全溶解,将该溶液缓慢滴加到磁力搅拌中的 $ZnCl_2$ 溶液,滴加结束后让其继续反应约 30 min,抽滤,滤渣用无水乙醇洗涤 6 次,转移至干燥箱干燥 6 h,装瓶备用。ZVZ/Na-bent 和 ZVZ/Al/Na-bent 的制备与 ZVZ 的制备方式类似,不同点是加入了 Na-bent 和 Al/Na-bent,这两种物质与 Zn 的质量比控制在 3∶1。

1.2.2 铀去除实验 最佳 pH 选择:分别称取 0.010 0 g 的吸附剂 5 份于 50 mL 离心管,加入 150 mg/L pH 分别为 2、3、4、5、6 的铀溶液各 20 mL,在25 ℃下恒温振荡 2 h,取 2 mL 溶液于 10 mL 离心管内离心,采用偶氮分光光度法在 650 nm

波长处测吸光度,计算吸附量。吸附剂用量选择:分别称取0.005 0、0.010 0、0.015 0、0.020 0、0.025 0、0.030 0、0.040 0 g吸附剂于50 mL离心管,加入最佳pH条件下的铀溶液20 mL,振荡2 h,测定吸光度。铀溶液初始浓度实验:称取0.010 0 g的吸附剂各8组于50 mL离心管,分别加入最佳pH条件不同浓度铀溶液20 mL,后续操作步骤同最佳pH选择实验,测定吸光度,计算吸附量。反应时间实验:称取0.010 0 g吸附剂,加最佳pH条件下适宜浓度的铀溶液30 mL,在不同时刻取离心的上清液1 mL(剩余溶液倒回离心管)测定铀浓度和反应体系的pH值,再向离心管补加1 mL与测定时刻浓度、pH值相同的铀溶液,持续反应700 h。温度影响实验:称取0.010 0 g吸附剂各5份于50 mL离心管,加入最佳pH条件下、适当浓度的铀溶液20 mL,在25、30、40、50、60 ℃下振荡2 h,测定吸光度,计算吸附量。

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m} \tag{1}$$

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中:q_e,吸附反应达平衡时吸附剂对U(Ⅵ)的吸附量,mg/g;ρ_0,U(Ⅵ)的初始质量浓度,mg/L;ρ_t,t时刻溶液中U(Ⅵ)的质量浓度,mg/L;V,溶液体积,L;η,去除率,%;m,吸附剂质量,g。

2　结果与讨论

2.1　XRD表征结果

为了确定制备吸附剂的物相组成,对吸附前后的四种吸附剂进行了X射线粉末衍射分析,结果示于图1。图1(a)中三种含ZVZ的吸附剂在衍射角30°～40°均出现了宽峰,由于ZVZ/Na-bent和ZVZ/Al/Na-bent中的Na-bent与锌质量比为3∶1,所以相比于ZVZ,二者的衍射峰强度较弱,物相分析表明,样品中的Zn以氧化锌和锌的水合物形式存在,ZVZ中间的主峰因没有找到相应的标准卡片,故未做确定归属,该峰极有可能为零价锌,后续XPS的表征结果表明:吸附剂中确实存在零价锌。图1(b)是四种吸附剂吸附铀之后的XRD衍射谱,对比可知,天然Na-bent在吸附前后的衍射谱基本没什么变化,而三种含ZVZ吸附剂在衍射角25°～35°位置均出现了非常明显的衍射峰,匹配后归属为$(UO_3)_4(HCl)_2 \cdot (H_2O)_{10}$,主要为U(Ⅵ)的衍射峰,另外还有少量锌的氢氧化物。

2.2　SEM和EDS表征结果

为了确认制备吸附剂的表面形貌和U(Ⅵ)是否被吸附,对吸附前后的吸附剂进行了扫描电镜分析,结果示于图2和图3。图2(a)是天然钠基膨润土,其典型的层状结构非常清晰,图2(b)、(c)分别是ZVZ/Na-bent、ZVZ/Al/Na-bent,二者形貌没有明显差异,呈薄片状的ZVZ分布在天然Na-bent和Al/Na-bent表面,图2(d)为ZVZ吸附前的SEM照片,由于没有膨润土的存在,ZVZ的片层大小与ZVZ/Na-bent和ZVZ/Al/Na-bent相比较小,且堆积现象严重,这可能是ZVZ在吸附实验中反应速率慢、处理稳定期长的根本原因。四种吸附剂吸附U(Ⅵ)后的电镜照片表明:吸附U(Ⅵ)后片状的ZVZ完全消失。为了确定吸附剂残渣中的元素组成,对吸附残渣进行了EDS表征,结果示于图3 。图3(a)—(d)分别是图2(e)—(h)中选定区域的能谱表征结果。对比发现,除

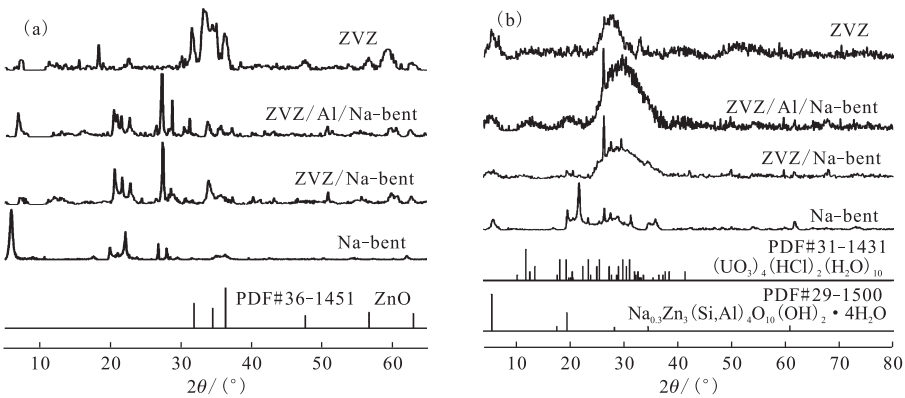
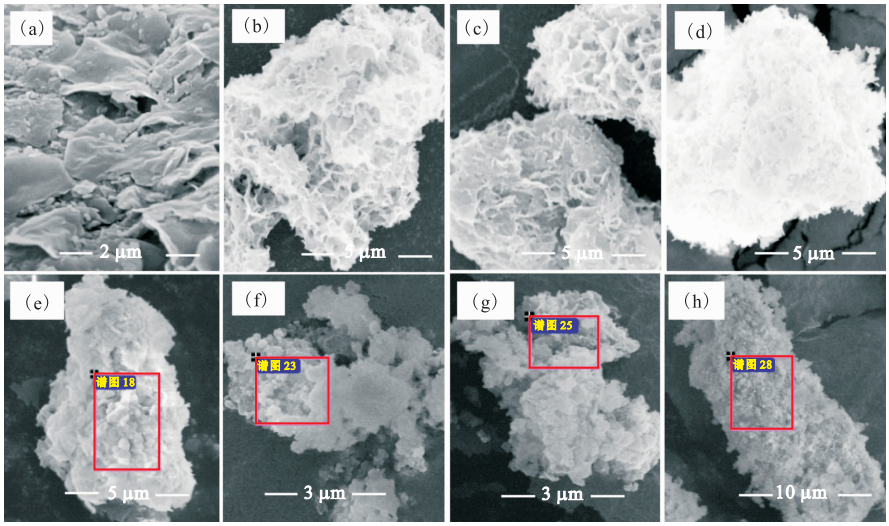


图1　四种吸附剂吸附U(Ⅵ)前(a)和吸附后(b)的XRD表征结果

Fig.1　XRD patterns of freshly prepared adsorbents(a) and after adsorption U(Ⅵ)(b)



(a)、(e):Na-bent;(b)、(f):ZVZ/Na-bent;(c)、(g):ZVZ/Al/Na-bent;(d)、(h):ZVZ

图 2 Na-bent、ZVZ/Na-bent、ZVZ/Al/Na-bent 和 ZVZ 吸附 U(Ⅵ)前(a—d)、后(e—h)的 SEM 表征结果

Fig. 2 SEM photographs of Na-bent, ZVZ/Na-bent, ZVZ/Al/Na-bent and ZVZ before(a-d) and after(e-h) adsorption U(Ⅵ)

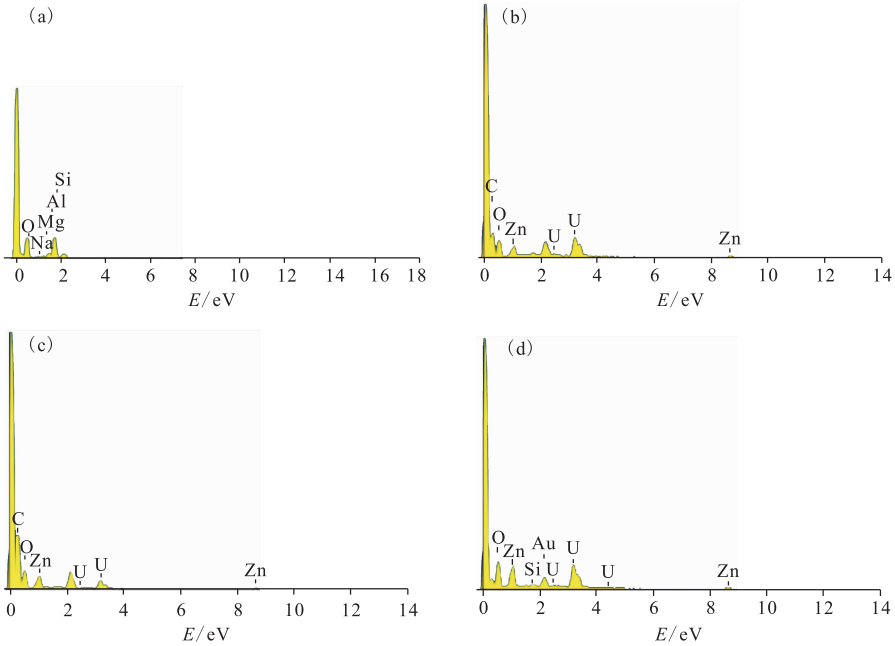


图 3 Na-bent(a)、ZVZ/Na-bent(b)、ZVZ/Al/Na-bent(c)和 ZVZ(d)吸附 U(Ⅵ)后吸附剂残渣的 EDS 表征结果

Fig. 3 EDS characterization results of Na-bent(a), ZVZ/Na-bent(b), ZVZ/Al/Na-bent(c) and ZVZ(d) after adsorption U(Ⅵ)

Na-bent 外其他三种吸附剂的吸附剂残渣中均含有锌和铀元素,Na-bent 中没有检测到铀可能是因为 Na-bent 本身对 U(Ⅵ)的吸附量太低,吸附剂残渣中的铀含量低于 EDS 的检出限。

2.3 XPS 表征结果

为了确定制备吸附剂中 Zn 的价态,对 ZVZ 和吸附 U(Ⅵ)后的吸附剂残渣进行了 XPS 表征,表征结果示于图 4。由图 4(a)可知:结合 X 射线光电子标准谱图分析后表明[14],吸附前 ZVZ 中的锌主要以 Zn^0 形式存在,由于吸附剂的制备过程未采用氮气保护,也未采用真空干燥,所以在吸附剂中也存在少量的 ZnO,吸附 U(Ⅵ)后的吸附剂残渣中的 Zn 以 ZnO 和少量 $Zn(OH)_2$ 的形式存在。由图4(b)可知:反应2 h后吸附剂残渣中的

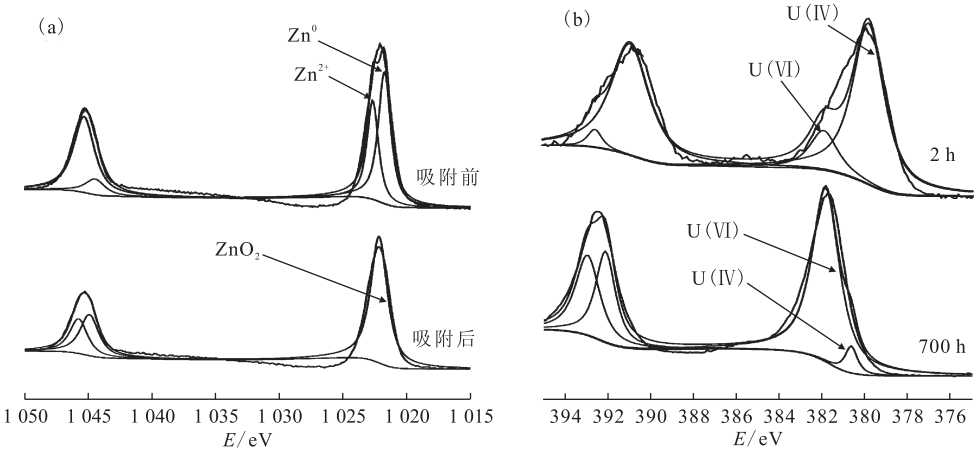


图 4　ZVZ 去除 U(Ⅵ)前后的 Zn2p(a)和 ZVZ 去除 U(Ⅵ)反应时 ZVZ 残渣中 U4f(b)的 XPS 扫描结果

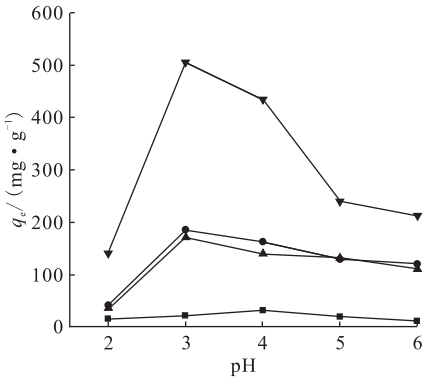
Fig. 4　XPS scan results of Zn2p(a) before and after U(Ⅵ) adsorption and XPS scan results of U4f(b) after adsorption reaction

铀一部分以U(Ⅳ)形式存在;ZVZ 反应 700 h 后吸附剂残渣中 U(Ⅳ)的衍射峰已经变的非常小,铀大部分以 U(Ⅵ)存在,分析认为四价铀被重新氧化成U(Ⅵ),这证明通过还原反应生成的U(Ⅳ)不是很稳定。

2.4　U(Ⅵ)吸附实验

2.4.1　pH 对 U(Ⅵ)吸附效果的影响　为了得到吸附 U(Ⅵ)的最佳 pH,研究了不同 pH 值的铀溶液对四种吸附剂吸附 U(Ⅵ)的影响,结果示于图 5。从图 5 看出:反应体系的 pH 值对 U(Ⅵ)的吸附效果影响很大,Na-bent 吸附 U(Ⅵ)的最佳 pH 值为 4,三种载锌吸附剂的最佳 pH 值为 3,该值略低于其他材料的报道值[8-9]。分析认为可能与材料的物相组成有关,XRD 和 XPS 的表征结果证明制备的 ZVZ 中存在 ZnO,可能来自于 ZVZ 的表面氧化。若 ZVZ 和 U(Ⅵ)发生还原反应,则必须先让溶液中的 H^+ 腐蚀掉 ZVZ 片层表面的氧化层,否则二者无法接触,还原反应无法发生,这可能是三种载锌吸附剂最佳 pH 值向低 pH 移动的原因。

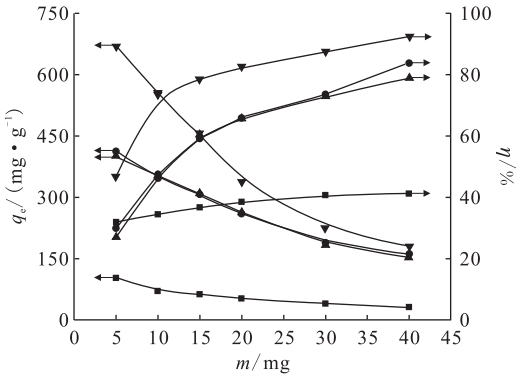
2.4.2　吸附剂用量对 U(Ⅵ)吸附效果的影响　吸附剂用量对被吸附物的吸附量和去除率有很大影响,吸附剂用量的结果示于图 6。由图 6 可知:



T=298.15 K,V=20 mL,t=2 h,m=0.010 0 g;
Na-bent:ρ_0=100 mg/L;ZVZ,ZVZ/Na-bent 和 ZVZ/Al/Na-bent:ρ_0=150 mg/L
■——Na-bent,●——ZVZ/Na-bent,
▲——ZVZ/Al/Na-bent,▼——ZVZ

图 5　不同 pH 对吸附 U(Ⅵ)的影响

Fig. 5　Effect of different pH value on U(Ⅵ) adsorption



T=298.15 K,V=20 mL,t=2 h;
Na-bent:ρ_0=100 mg/L,pH=4;ZVZ:
ρ_0=350 mg/L,pH=3;ZVZ/Na-bent 和 ZVZ/Al/Na-bent:
ρ_0=300 mg/L,pH=3
■——Na-bent,●——ZVZ/Na-bent,
▲——ZVZ/Al/Na-bent,▼——ZVZ

图 6　吸附剂用量对 U(Ⅵ)的去除率和吸附量的影响

Fig. 6　Effect of adsorbent dosage on remove rate and adsorption capacity of U(Ⅵ)

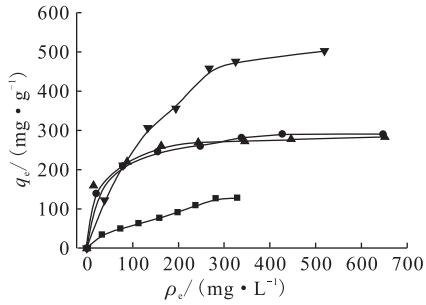
吸附剂用量越大，被吸附的U(Ⅵ)越多，去除率也增大；但单位吸附剂质量的U(Ⅵ)吸附量可能降低。吸附剂质量从5 mg增加到10 mg的过程中，平衡吸附量平均增加了20%左右，吸附剂质量大于10 mg后，去除率的增长量均低于20%，考虑到5 mg吸附剂质量带来的称量误差，本工作其他影响因素的研究均采用10 mg吸附剂。

2.4.3 U(Ⅵ)初始浓度对U(Ⅵ)吸附效果的影响 铀溶液初始浓度对吸附效果的影响示于图7。由图7可知：Na-bent的最大吸附量约为110 mg/g，ZVZ/Na-bent和ZVZ/Al/Na-bent的最大吸附量约为250 mg/g，是Na-bent的2倍多。ZVZ的最大吸附量为505 mg/g，约为Na-bent的4.5倍。ZVZ/Na-bent和ZVZ/Al/Na-bent的最大吸附量很接近，制备的吸附剂中锌和钠基膨润土的质量比为1∶3，二者的最大吸附量均大于ZVZ的最大吸附量的1/3，说明将ZVZ负载在膨润土表面确实能够增加ZVZ对U(Ⅵ)的吸附量。为了获取4种吸附剂的吸附容量，解释吸附机理，根据公式(3)、(4)对实验数据进行了Langmuir和Freundlich模型拟合，结果示于图8和表1。

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{\rho_e}{q_{max}} \tag{3}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n}\ln \rho_e \tag{4}$$

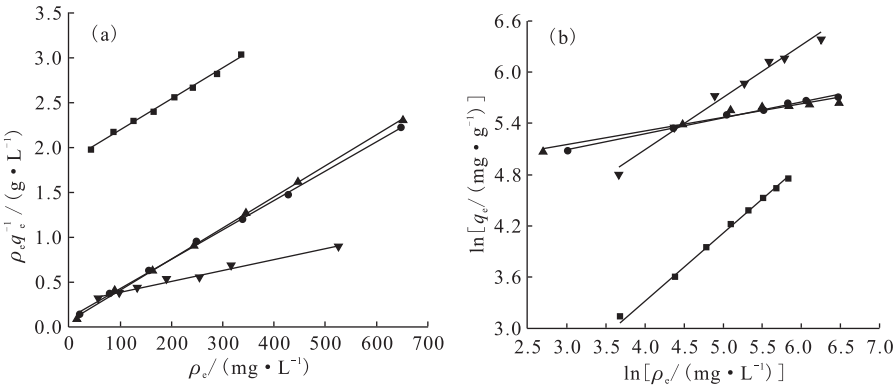
式中：ρ_e为平衡时反应体系中U(Ⅵ)的质量浓度，mg/L；q_e为平衡吸附量，mg/g；q_{max}为单层饱和吸附容量，mg/g；K_L为与吸附剂表面位点亲和力有关的参数，L/mg，其值越大表明吸附的亲和力越大；K_F是与吸附亲和力相关的参数，$mg^{1-n}/(mg \cdot L^n)$；n是与吸附支持力相关的参数。拟合结果表明，两个模型的r^2均大于0.93，但4种吸附剂Langmuir模型的r^2均大于Freundlich模型的值，表明吸附过程更符合Langmuir模型，吸附过程属于单层吸附，每个吸附位点上只能容纳一个吸附质分子，K_L值比较小，表明吸附过程的亲和力不大。Freundlich拟合结果表明，四种吸附剂的$1/n$值均小于1，其中ZVZ/Na-bent和ZVZ/Al/Na-bent的$1/n$值介于0.1～0.5，ZVZ的$1/n$=0.611 6，Na-bent的$1/n$=0.799 4，n值指的是吸附过程的支持力，$1/n$值越小吸附性能越



298.15 K，t=2 h，m=0.010 0 g；
ZVZ，ZVZ/Na-bent，ZVZ/Al/Na-bent：pH=3；
Na-bent：pH=4
■——Na-bent，●——ZVZ/Na-bent，
▲——ZVZ/Al/Na-bent，▼——ZVZ

图7 铀溶液初始浓度对U(Ⅵ)吸附效果的影响

Fig. 7 Effect of initial U(Ⅵ) concentrations on U(Ⅵ) adsorption onto Na-bent, ZVZ/Na-bent, ZVZ and ZVZ/Al/Na-bent



■——Na-bent，●——ZVZ/Na-bent，▲——ZVZ/Al/Na-bent，▼——ZVZ

图8 Na-bent、ZVZ/Na-bent、ZVZ/Al/Na-bent和ZVZ在298.15 K时吸附U(Ⅵ)的Langmuir(a)和Friundlich(b)等温吸附拟合曲线

Fig. 8 Langmuir(a) and Freundlich(b) isotherms of U(Ⅵ) adsorbed on Na-bent, ZVZ/Na-bent, ZVZ/Al/Na-bent and ZVZ at 298.15 K

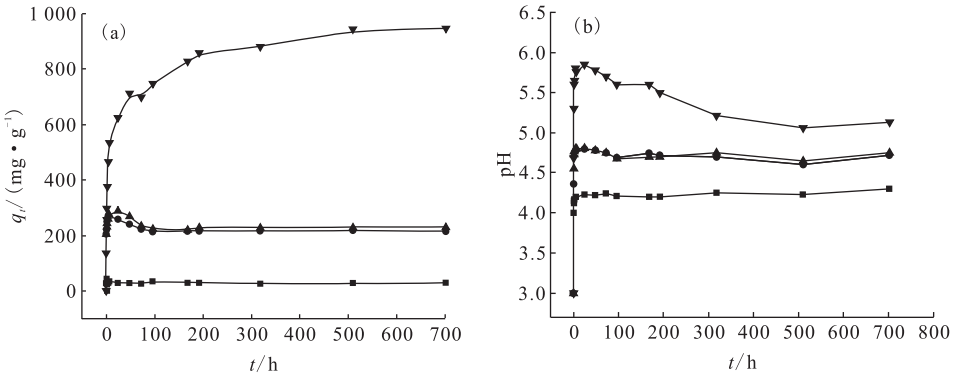
表 1　Langmuir 和 Freundlich 模型的拟合数据

Table 1　Isotherm parameters of Langmuir and Freundlich models

吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	r^2	$K_F/(mg^{1-n} \cdot mg^{-1} \cdot L^{-n})$	$1/n$	r^2
Na-bent	0.006 847	159.0	0.998 4	1.122	0.799 4	0.997 6
ZVZ/Na-bent	0.030 15	305.8	0.998 2	92.78	0.187 3	0.991 5
ZVZ/Al/Na-bent	0.049 72	289.9	0.999 3	107.9	0.157 9	0.939 2
ZVZ	0.004 624	819.8	0.983 4	14.08	0.611 6	0.982 7

好,一般认为$1/n$介于 0.1～0.5 时,吸附较易进行,大于 2 时,吸附难以进行。比较四种吸附剂的 $1/n$ 值可知,ZVZ/Na-bent 和 ZVZ/Al/Na-bent 的 $1/n$ 值小于 ZVZ 和 Na-bent 的,表明U(Ⅵ)在这两种吸附剂上的吸附比在 Na-bent 和 ZVZ 上更易进行,实验结果中 Na-bent 的吸附量最小,与计算结果一致;ZVZ 的吸附量最大,但 $1/n$ 值却偏大,这表明 U(Ⅵ)在 ZVZ 上的吸附反应比在 ZVZ/Na-bent 和 ZVZ/Al/Na-bent 上更难发生。ZVZ/Na-bent 和 ZVZ/Al/Na-bent 中零价锌的理论含量仅为 ZVZ 体系的 1/4,ZVZ 对 U(Ⅵ)的吸附量大于 ZVZ/Na-bent 和 ZVZ/Al/Na-bent 是 ZVZ 中零价锌含量偏大造成的结果。此外,ZVZ/Na-bent 和 ZVZ/Al/Na-bent 的 K_F 值也大于 Na-bent 和 ZVZ 的,表明其对 U(Ⅵ)的吸附亲和力也大于 Na-bent 和 ZVZ。

2.4.4　反应时间对 U(Ⅵ)吸附效果的影响　动力学研究结果示于图 9。图 9 表明,ZVZ/Na-bent 和 ZVZ/Al/Na-bent 在反应开始 2 h 后吸附量达到了最大值,大约在 2 h 后开始发生缓慢解吸,100 h 后反应达到平衡,吸附量稳定在 230 mg/g左右。Na-bent 在反应开始 1 h 后达到平衡,之后没发生明显变化。ZVZ 在反应 600 h 后趋于平衡,在一个月的研究时长内没有观察到解吸现象发生。为解释 ZVZ/Na-bent 和 ZVZ/Al/Na-bent 发生解吸的原因,监测了不同时刻四个反应体系的 pH 变化情况,结果如图 9(b)所示,Na-bent 初始 pH 为 4,反应 2 h 后增长到 4.2 左右,并一直保持在该值附近,表现出明显的 pH 缓冲能力[8]。ZVZ/Na-bent 和 ZVZ/Al/Na-bent 的动态 pH 变化情况与吸附量变化趋势基本一致。ZVZ 在前 50 h 内吸附量快速增长,对应的反应体系的 pH 值也快速升高,pH 达最大值后,吸附量逐渐趋于平衡,结合以上现象,认为吸附反应的机理可通过以下 6 个反应方程式来描述。H^+ 先通过反应(5)腐蚀 ZVZ 表面的氧化层,接着



T=298.15 K,V=30 mL;

Na-bent:ρ_0=100 mg/L,pH=4;ZVZ:ρ_0=350 mg/L,pH=3;ZVZ/Na-bent 和 ZVZ/Al/Na-bent:ρ_0=300 mg/L,pH=3

■——Na-bent,●——ZVZ/Na-bent,▲——ZVZ/Al/Na-bent,▼——ZVZ

(a)——反应时间对 U(Ⅵ)吸附的影响,(b)—— pH 值随反应时间的变化关系

图 9　动力学研究结果

Fig. 9　Results of dynamic study

U(Ⅵ)通过反应(6)[10]吸附到 ZVZ 表面,通过反应(7)[10]被还原成 U(Ⅳ),该过程极快且会产生大量的 OH^-,导致反应体系 pH 值快速上升(图 9(b)),体系内游离的 UO_2^{2+} 通过发生反应(8)[10]水解生成沉淀。还原反应也产生了大量 Zn^{2+},其与 OH^- 通过反应(9)[10]生成 $Zn(OH)_2$,有报道[15]表明$Zn(OH)_2$羟基上的 H 具有离子交换功能,会和溶液中的 UO_2^{2+} 等阳离子通过反应(10)[15]进行离子交换,也会中和一部分还原反应产生的 OH^-,使反应体系 pH 值降低;结合吸附反应开始 2 h 和 700 h 时吸附剂残渣中铀的 XPS 表征结果,认为还原产生的U(Ⅳ)不稳定,会被再次氧化成U(Ⅵ)回到溶液,这两个原因可能是 ZVZ/Na-bent 和 ZVZ/Al/Na-bent 在 2 h 后发生少量解吸的原因,反应达平衡时,二者的吸附量组成主要为水解沉淀、离子交换和负载 ZVZ 的膨润土吸附作用的总和;结合 XPS 表征结果中 700 h 后吸附剂残渣中还存在四价铀的峰和图 9(b)中吸附过程中 pH 值变化情况,认为 ZVZ 的吸附机理主要为化学还原、水解沉淀和离子交换。分析图 9(b)认为 ZVZ 被消耗完后,反应体系的 pH 值将不再升高,吸附反应达平衡后,体系 pH 也会随即稳定在某一个值附近,所以对于该类型的反应,体系 pH 值变化情况可以作为吸附反应是否达到平衡的一个判断标准。

$$ZnO + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2O \quad (5)$$

$$2 > ZnOH + UO_2^{2+} \longrightarrow [(> Zn-O)_2UO_2]_{ads} + 2H^+ \quad (6)$$

$$UO_2^{2+} + Zn^0 + 2H_2O \longrightarrow U(Ⅳ)(s) + Zn^{2+} + 4OH^- \quad (7)$$

$$UO_2^{2+} + 2OH^- \longrightarrow UO_2(OH)_2(s) \quad (8)$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2 \quad (9)$$

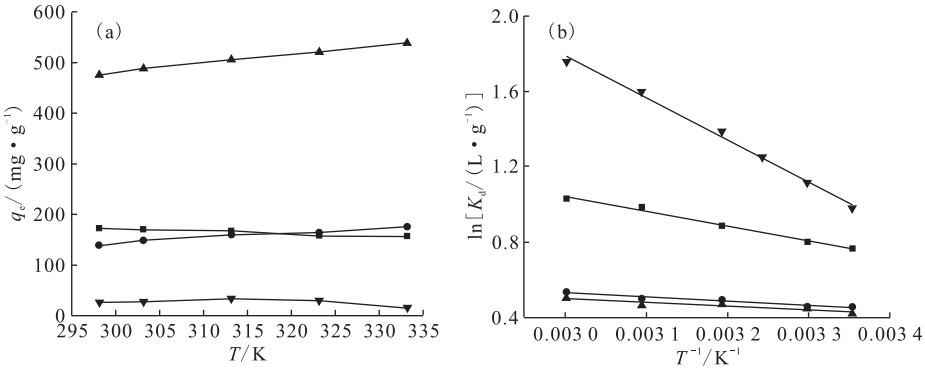
$$> OH + M^{n+} \longrightarrow > OM^{n-1} + H^+ \quad (10)$$

2.4.5 温度对 U(Ⅵ)吸附效果的影响 为了获取四种吸附剂吸附过程的吸附热力学数据,研究了不同温度对四种吸附剂吸附效果的影响,结果示于图 10(a)。结果表明吸附量会随着温度升高而增加,在 25~60 ℃,除 ZVZ 的吸附量增加值超过 100 mg/g 外,其他三种吸附剂的吸附量变化量均不超过 50 mg/g。根据公式(11)、(12)结合实验数据计算了反应过程的熵(ΔS)、焓(ΔH)和吉布斯自由能(ΔG),结果示于图 10(b),并列入表 2,结果表明反应过程具有正的 ΔH 和 ΔS,负的 ΔG,说明吸附反应属于熵增、吸热的自发过程。对比相同温度下四种吸附剂的 ΔG,发现在低温时,Na-bent 的 ΔG 值最小,表明低温时 Na-bent 吸附 U(Ⅵ)的反应更易发生,Na-bent 吸附过程最先达到平衡也可以证实这一点;温度上升到 323.15 K 时,ΔG(ZVZ)<ΔG(Na-bent),说明升高温度有利于 ZVZ 吸附 U(Ⅵ)反应的发生。

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{RT} \quad (11)$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (12)$$

式中:K_d 表示反应达平衡时铀在液相和吸附剂上的分配系数,L/g;R 为气体摩尔常数,R=8.314 J/(K·mol);T,温度,K。



ZVZ:ρ_0=400 mg/L,pH=3;ZVZ/Na-bent 和 ZVZ/Al/Na-bent:ρ_0=300 mg/L,pH=3;Na-bent:ρ_0=100 mg/L,pH=4;V=30 mL,t=2 h

图 10 温度对 U(Ⅵ)吸附的影响(a)和 Na-bent、ZVZ/Na-bent、ZVZ/Al/Na-bent、ZVZ 吸附 U(Ⅵ)的 ln K_d 对 1/T 的关系曲线(b)

Fig. 10 Effect of temperature on U(Ⅵ) adsorption(a), variation of ln K_d vs. 1/T for adsorption of U(Ⅵ) on Na-bent, ZVZ/Na-bent, ZVZ/Al/Na-bent and ZVZ(b)

表 2　U(Ⅵ) 在 Na-bent、ZVZ/Na-bent、ZVZ/Al/Na-bent 和 ZVZ 上吸附的热力学参数

Table 2　Thermodynamic parameters of U(Ⅵ) uptake on Na-bent, ZVZ/Na-bent, ZVZ/Al/Na-bent and ZVZ

吸附剂	$\Delta H^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})	$\Delta S^{\ominus}$/(J·mol^{-1}·K^{-1})	$\Delta G^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})				
			298.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K
ZVZ/Na-bent	10.23	1.925	−1.131	−1.181	−1.281	−1.392	−1.493
ZVZ/Al/Na-bent	9.315	1.657	−1.124	−1.172	−1.264	−1.362	−1.408
ZVZ	70.58	1.861	−2.453	−2.804	−3.508	−4.213	−4.924
Na-bent	32.34	6.641	−3.152	−3.245	−3.571	−3.902	−4.227

3　结　论

制备了零价锌,并将其负载于天然 Na-bent 用于水溶液中 U(Ⅵ)的吸附,采用 XRD、SEM、EDS、XPS 等仪器对反应前后的吸附剂进行了表征,研究了 U(Ⅵ)的吸附机理。结果表明:将 ZVZ 负载在钠基膨润土上可以消除零价锌的团聚堆叠现象。吸附等温线和热力学研究结果表明:四种吸附剂的吸附过程均符合 Langmuir 模型;吸附反应的 ΔS、ΔH 均为正值,而 $\Delta G<0$,证明吸附反应属于吸热、熵增的自发过程。U(Ⅵ)的吸附量与反应体系 pH 值变化密切相关,体系 pH 值变化情况可作为反应是否达到平衡的一个判断标准。由于 ZVZ 对 U(Ⅵ)的处理稳定期较长,所以该材料在我国高放废物地质处置库缓冲回填材料的改性研究中具有很好的应用前景。

参考文献:

[1] 栾洪卫,徐俊峰,景继强.核电站乏燃料后处理现状和发展趋势浅析[J].科技信息(学术研究),2008,34:313-314.

[2] Rodrigues Silva J I, de Melo Ferreira A C, da Costa A C A. Uranium biosorption under dynamic conditions: preliminary tests with sargassum filipendula in real radioactive waste water containing Ba, Cr, Fe, Mn, Pb, Ca and Mg[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2009, 279(3): 909-914.

[3] 张珩,李积胜.铀对人体影响的机制及防治[J].国外医学卫生分册,2004,31(2):80-84.

[4] 陈海军,黄舒怡,张志宾,等.功能性纳米零价铁的构筑及其对环境放射性核素铀的富集应用研究进展[J].化学学报,2017,75(6):560-574.

[5] Jing C, Li Y L, Landsberger S. Review of soluble uranium removal by nanoscale zero valent iron[J]. J Environ Radioact, 2016, 164: 65-72.

[6] Gottinger A M, McMartin D W, Wild D J, et al. Integration of zero valent iron sand beds into biological treatment systems for uranium removal from drinking water wells in rural Canada[J]. Can J Civil Eng, 2013, 40(10): 945-950.

[7] 邵小宇,王冬杰,盛国栋,等.零价铁去除 U(Ⅵ)的作用机理及其影响因素[J].核化学与放射化学,2013,35(1):1-7.

[8] Crane R A, Dickinson M, Popescu I C, et al. Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water[J]. Water Research, 2011, 45(9): 2931-2942.

[9] Sheng G, Shao X, Li Y, et al. Enhanced removal of uranium(Ⅵ) by nanoscale zerovalent iron supported on Na-bentonite and an investigation of mechanism[J]. J Phys Chem A, 2014, 118(16): 2952-2958.

[10] Li Z J, Wang L, Yuan Y L, et al. Efficient removal of uranium from aqueous solution by zero-valent iron nanoparticle and its graphene composite[J]. J Hazard Mater, 2015, 290: 26-33.

[11] Jing C, Li Y L, Cui R P, et al. Illite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of ^{238}U from aqueous solution: characterization, reactivity and mechanism[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2015, 304(2): 859-865.

[12] Xu J, Li Y, Jing C, et al. Removal of uranium from aqueous solution using montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 299(1): 329-336.

[13] 梁宇,顾鹏程,姚文,等.碳基纳米材料对水环境中放射性元素铀的吸附[J].化学进展,2017(9):1062-1071.

[14] Lee A Y, Blakeslee D M, Powell C J, et al. Development of the web-based nist X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) database[EB/OL]. [2012-09-15]. https://srdata.nist.gov/xps/selEnergyType.aspx.

[15] Dickinson M, Scott T B. The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent[J]. J Hazard Mater, 2010, 178 (1-3): 171-179.