

文章编号:1673-0062(2016)04-0011-05

二氧化硅胶体聚合物吸附铀的研究

王清良,韦克钢,张琪,黄龙,胡鄂明,许娜

(南华大学核资源工程学院,湖南衡阳 421001)

摘要:采用自制的二氧化硅胶体聚合物,进行了 pH 值、接触时间和铀初始浓度对二氧化硅胶体聚合物吸附铀效果影响试验,结果表明,溶液的 pH 对二氧化硅胶体聚合物吸附铀的效果影响较大,并且在 pH 为 4 时吸附铀的效果达到最佳;二氧化硅胶体聚合物吸附铀的速度快,30 min 即可达到吸附平衡;该材料去除铀的效率高,当溶液中铀初始浓度低于 10 mg/L 时,该材料对铀的去除率大于 98%;随着初始铀浓度增加,吸附容量增加,铀的去除率降低;扫描电镜分析结果表明,二氧化硅胶体聚合物表面形貌吸附铀前后变化不大;能谱分析结果表明,1 g 吸附剂所吸附铀的质量分数为 4.32%,与二氧化硅胶体聚合物从溶液中吸附铀 43.0 mg 相吻合。

关键词:二氧化硅胶体聚合物;吸附;铀

中图分类号:X771 **文献标志码:**B

Study of SiO₂ Colloids Polymer for Uranium(VI) Absorption in Water Solution

WANG Qin-liang, WEI Ke-gang, ZHANG Qi, HUANG Long, HU E-ming, XU Na

(School of Nuclear Resources Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: The aim of this study was to explore the adsorption behavior of uranium(VI) on self-made SiO₂ colloids polymer. The influences of pH value, contact time and the initial uranium(VI) concentration on the adsorption course was analyzed. The result shown that pH value had important influences on the adsorption course, pH=4 is the optimal condition for uranium(VI) adsorption, in that condition, the absorb speed of uranium(VI) onto SiO₂ colloids polymer is fast, adsorption equilibrium time is less than 30 minutes. For a 10 mg/L uranium(VI) concentration water solution, uranium(VI) removed percentage is more than 98%, uranium(VI) removed percentage decrease along with uranium(VI) concentration

收稿日期:2016-03-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11675072)

作者简介:王清良(1969-),男,湖南益阳人,南华大学核资源工程学院教授,博士.主要研究方向:矿物加工工程,化工材料合成.

ascend. The characteristics of the SiO_2 colloids were identified by SEM and EDS. The SEM result demonstrates that surface characteristics of SiO_2 colloids polymer after adsorbed almost the same as that of SiO_2 colloids polymer before adsorbed. EDS result confirmed that 1 g adsorbent contain 4.32% uranium(VI), the data matches that 43.0 mg quality loss of uranium(VI) in water solution after adsorbed.

key words: SiO_2 colloids polymer; absorption; uranium

0 引言

铀作为一种放射性元素,在军事上主要应用在制造核武器,民用上主要是作为核电站的燃料.与化石燃料相比,核能成本低,相对环保^[1-2].随着核能的快速发展,对核燃料的需求也急剧增加^[3].但核电站和铀矿堆浸现场等均会产生,含铀废水对环境造成污染,危害人类健康.所以去除废水溶液中的铀目前深受人们关注.

目前,有许多去除水溶液中铀的方法,例如离子交换^[4]、萃取^[5]、超滤^[6]、化学沉淀和吸附^[7]等.方玉堂等^[8]利用浸渍法制得的陶瓷基硅胶吸附材料,并对此材料进行了表征分析,表明硅胶表面有较多空隙,具有较好的吸附性能;陈晓彤等^[9]运用硅胶处理含高浓度硝酸根的含铀工艺废液,其对铀的吸附容量可达 22.3 mg/g,用 1 mol/L 硝酸溶液淋洗,解析率可达到 100%;任荫等^[10]利用粗孔硅胶处理含铀废水中的铀,并进行了动态吸附试验,收到很好的效果;试验均表明硅胶是一种很好的去除废水中铀的材料.

本试验采用自行制备的二氧化硅胶体聚合物,试验了溶液 pH 值、接触时间和初始铀浓度等对二氧化硅胶体聚合物吸附铀的影响.

1 试验部分

1.1 试验材料与分析方法

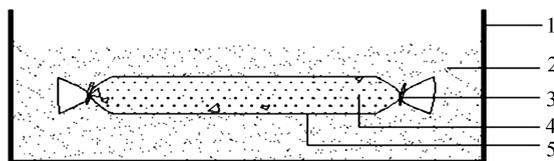
1.1.1 试剂

所有用于试验和分析的化学药品和试剂均为分析纯,包括: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaCl , H_2SO_4 , HCl , NaOH , H_3PO_4 , TiCl_3 , NaNO_2 , H_2NCONH_2 等.

1.1.2 二氧化硅胶体聚合物

在室温条件下,把 8% Na_2SiO_3 缓慢加入 15% NaCl 溶液中,用磁力搅拌器连续快速搅拌,用 10% 硫酸将溶液 pH 调节到 8.5,并对溶液进行加热,在 70 °C 条件下加热 2 h,形成稳定的二氧化硅胶体;用半透膜对硅胶进行纯化,纯化装置如图 1 所示,用去离子水作为透析溶液,去离子水每

0.5 h 更换一次,一共更换 12 次;把透析后的样品进行抽滤,然后放在 80 °C 的真空干燥箱中烘干,磨碎,最后得到二氧化硅胶体聚合物.



1-玻璃水槽;2-去离子水;3-半透膜;4-二氧化硅胶体聚合物;5-半透膜

图 1 二氧化硅胶体纯化装置

Fig.1 SiO_2 colloids polymer purification system

1.1.3 铀溶液

铀溶液的制备:用浓硫酸溶解 U_3O_8 制得,制备的铀溶液浓度为:2,5,10,25,50,75 和 100 mg/L.

1.1.4 溶液中铀浓度的测定

低浓度铀的测定采用可见分光光度法测定,较高浓度铀的测定采用钒酸铵滴定法.

1.2 试验方法

1.2.1 吸附试验

250 mL 三角烧瓶加入 100 mL 不同浓度的铀液,分别加入 0.1 g 二氧化硅胶体聚合物,把烧瓶放在水浴振荡器中,在 25 °C 水浴下振荡一定时间,过滤,取滤液分析铀浓度,计算吸附容量 q_e 和去除率 r 如下:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}, r = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100\%$$

式中:

q_e —二氧化硅胶体聚合物的吸附容量(mg/g);

m —吸附剂的质量(mg);

V —铀溶液的体积(L);

C_o —铀溶液的初始浓度(mg/L);

C_e —吸附平衡后铀的浓度(mg/L);

r —去除率.

1.2.2 pH 对吸附的影响

试验了 pH 对铀初始浓度为 25 mg/L, 50 mg/L

和 75 mg/L 时的吸附效果影响.用 250 mL 三角烧瓶,加入 100 mL 不同铀浓度的溶液,用 10% HCl 和 10% NaOH 溶液调节溶液的 pH 为 2.0 至 8.0,并分别加入 0.1 g 二氧化硅胶体聚合体,使用水浴振荡器在 25 ℃ 水浴中振荡 12 h 过滤,取滤液分析铀浓度,计算铀的吸附容量.

1.2.3 接触时间对吸附的影响

250 mL 三角烧瓶加入 100 mL 不同铀浓度的溶液,用 10% HCl 和 10% NaOH 溶液调节溶液 pH 为 4.0,加入 0.1 g 二氧化硅胶体聚合体,在 25 ℃ 水浴振荡器中分别振荡 2, 5, 10, 20, 30, 60, 120 和 240 min,然后过滤,取滤液分析铀浓度.

1.2.4 初始铀浓度对吸附的影响

250 mL 三角烧瓶分别加入 100 mL 铀初始浓度为 2, 5, 10, 25, 50, 75 和 100 mg/L 的铀溶液,用 10% HCl 和 10% NaOH 溶液调节溶液 pH 为 4.0,分别加入 0.1 g 二氧化硅胶体聚合体,在 25 ℃ 水浴振荡器中分别振荡 1 h,然后过滤,取滤液分析铀浓度.

2 结果与讨论

2.1 pH 对吸附的影响

试验结果见图 2.

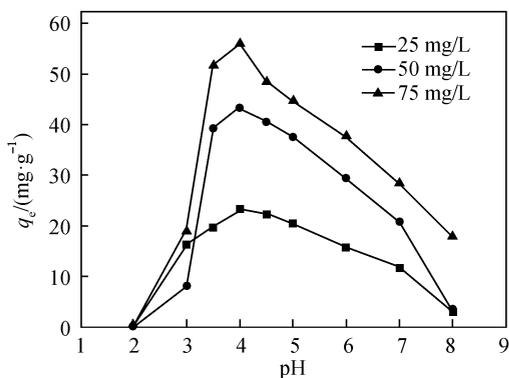


图 2 pH 对二氧化硅胶体聚合体吸附铀的影响

Fig.2 pH effects on SiO₂ colloids polymer adsorb uranium (VI)

图 2 表明,二氧化硅胶体聚合体对铀的吸附容量随着 pH 的变化而发生改变;在 pH 为 4.0 时,二氧化硅胶体聚合体对铀的吸附容量达到最大值;当溶液 pH 从 2.0 增加到 4.0 时,吸附容量随着增加;当 pH 从 4.0 增加到 8.0 时,吸附容量开始下降.在 pH 值大于 3.0 时,铀酰离子会发生水解,水解产物包括: $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^{3+}$,

$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})^{13}$.由于水解产物具正电势,可以与二氧化硅胶体聚合体表面的负电势基团—OH⁻ 形成电性物理吸附.当 pH 进一步增加到 5.5 以上时,铀酰离子水解加剧并开始聚沉;导致二氧化硅的吸附容量降低.因此,pH=4.0 被认为是二氧化硅胶体聚合体对铀吸附的最佳 pH 值.

2.2 接触时间对吸附效果的影响

接触时间对吸附效果的影响试验结果见图 3.

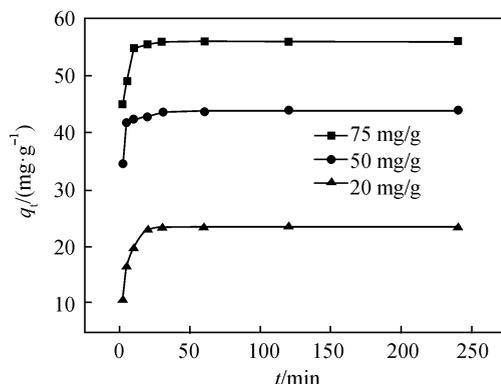


图 3 吸附时间对吸附的影响

Fig.3 Influence of adsorption time for adsorption

图 3 结果表明,接触时间在 2~10 min 时,吸附剂对铀的吸附速率快速增加,在 10~30 min 时,吸附速率变化不大.在 30 min 后,吸附剂对铀的吸附基本达到平衡.在 2~10 min 阶段,吸附铀的速率很快,因为吸附剂表层覆盖了大量的—SiOH 和—OH,随着接触时间的增加,吸附容量随着降低.因为吸附过程中粒子的扩散速度由吸附速率决定,直到吸附达到平衡^[14].达到吸附平衡后,吸附剂的吸附容量没有大的变化是因为吸附剂的活性点决定了所能吸附铀酰离子的数量^[15].因此,30 min 被认为是二氧化硅对铀的吸附平衡时间.

2.3 初始铀浓度对吸附的影响

试验结果见图 4.

图 4 结果表明,随着铀初始浓度增加,吸附容量也随着增加;当吸附剂的吸附容量达到 56.04 mg/g 时,吸附量随后基本保持稳定.当最初的铀浓度为 2, 5, 10 和 25 mg/L 时,相应的吸附去除率分别为 99.0%、99.0%、98.2% 和 93.92%.铀的去除率随着溶液初始铀浓度的增加而降低,因为吸附剂与铀酰离子之间的相互作用随着铀初始浓度的增加而增强;直到吸附剂表面的吸附点几乎都被铀酰离子占据.因此随着溶液初始铀浓度的

增加,吸附剂的吸附容量会一直增加,直到吸附剂达到饱和。

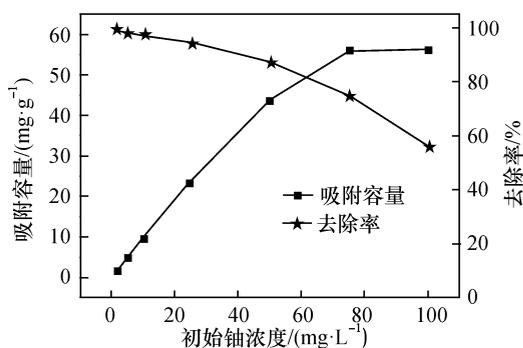
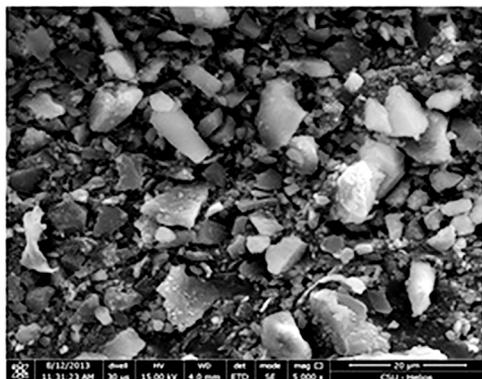


图4 初始铀浓度对吸附的影响

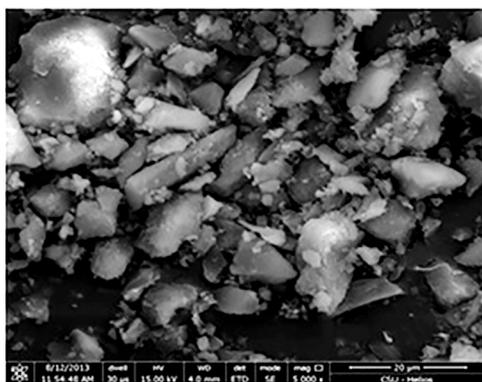
Fig.4 Influence of initial uranium concentration for adsorption

2.4 吸附铀前后表征分析

用扫描电镜和能谱分析研究二氧化硅胶体聚合物吸附铀的前后变化,结果见图5和图6。



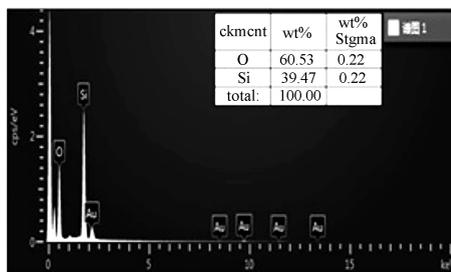
(a) 二氧化硅胶体聚合物



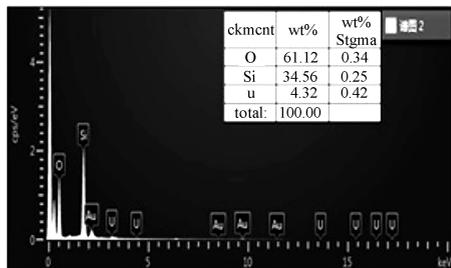
(b) 吸附铀后的二氧化硅胶体聚合物

图5 扫描电镜分析结果

Fig.5 SEM analysis of SiO₂ colloids polymer



(a) 二氧化硅胶体聚合物



(b) 吸附铀后的二氧化硅胶体聚合物

图6 能谱分析结果

Fig.6 Spectrum analysis results

扫描电镜结果表明,二氧化硅胶体聚合物表面形貌吸附铀前后变化不大;能谱分析结果表明,铀的质量分数为4.32%。所用的1g吸附剂所吸附铀的质量分数为4.32%,与二氧化硅胶体聚合物从溶液中吸附铀43.0mg相吻合。

3 结论

1) 溶液的pH对二氧化硅胶体聚合物吸附铀的容量影响很大,并且在pH=4.0时达到最大值;
2) 二氧化硅胶体聚合物吸附铀的速度快,30min即可达到吸附平衡;

3) 二氧化硅胶体聚合物吸附去除铀的效率高,当铀浓度低于10mg/L时,铀的去除率大于98%;初始铀浓度增加,吸附容量增加,铀的去除率降低;

4) 扫描电镜结果表明,二氧化硅胶体聚合物表面形貌吸附铀前后变化不大;能谱分析结果表明,1g聚合物吸附后铀的质量分数为4.32%,与二氧化硅胶体聚合物从溶液中吸附的铀43.0mg相吻合。

参考文献:

- [1] RASHAD S M, HAMMAD F H. Nuclear power and the environment: comparative assessment of environmental and health impacts of electricity-generating systems[J]. Applied Energy, 2000, 65(1-4): 211-229.
- [2] DRESSELHAUS M S, THOMAS I L. Alternative energy

- technologies[J]. *Nature*, 2011, 414(6861): 332-337.
- [3] BAEZA A, SALAS A, LEGARDA F. Determining factors in the elimination of uranium and radium from groundwaters during a standard potabilization process [J]. *Science of The Total Environment*, 2008, 406(1/2): 24-34.
- [4] AKYIL S, ASLANI M A A, ERAL M. Adsorption characteristic of uranium onto composite ion exchangers [J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, 2003, 256(1): 45-51.
- [5] SODAYEA H, NISANB S, POLETIKOC C, et al. Extraction of uranium from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination plants [J]. *Desalination*, 2009, 235(1-3): 9-12.
- [6] KORNILOVICH B Y, KOVALCHUK I A, PSHINKO G N, et al. Water purification of uranium by the method of ultrafiltration [J]. *J. Water Chem. Technol*, 2000, 22: 43-47.
- [7] GANESH R, ROBINSON K G, CHU L L, et al. Reductive precipitation of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*: evaluation of contaminant effects and selective removal [J]. *Water Res*, 1999, 33(16): 3447-3458.
- [8] 方玉堂, 丁静, 范娟, 等. 陶瓷基硅胶吸附材料的试验研究 [J]. *化学工程*, 2005, 33(2): 35-38.
- [9] 陈晓彤, 权英, 王阳, 等. 硅胶吸附处理含高浓度硝酸根的含铀工艺废液 [J]. *原子能科学技术*, 2014, 48(11): 1928-1932.
- [10] 任荫, 闫红丽, 杨竹, 等. 粗孔活性硅胶从含铀废水中吸附铀的研究 [J]. *核科学与技术*, 2015, 35(3): 574-580.
- [11] WANG G H, LIU J S, WANG X G, et al. Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution onto cross-linked chitosan [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3): 1053-1058.
- [12] 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]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2007, 93(3): 127-143.
- [13] SPRYNSKY M, KOVALCHUK I, BUSZEWSK B. The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1-3): 700-707.