

试验研究

铀矿冶排水环境中吸附铀的一种 新材料—硅胶

张 卓

(东华理工大学,江西 南昌 330013)

摘要:随着铀的大量工业应用,铀矿冶领域每年将产生数以万吨的含铀废水。本文拟用对排水环境中铀的一种新的吸附材料—硅胶来吸附模拟废水中铀的性能,这为进一步的理论研究提供了一定的基础。主要考察了 pH 值、温度、振荡吸附时间、铀初始浓度等对铀的去除率及吸附量的影响。硅胶处理剂具有良好的除铀效果,在所选择的条件下,去除率高。实验结果表明:吸附率随其粒径的减小而增大,而随其用量的增加而增大;正交实验结果表明:在 pH 为 6、硅胶用量为 0.5 g、铀初始浓度为 25 mg/L、吸附时间为 120 min、硅胶粒径为 160 目的条件下,铀的去除率最高。且 pH 值控制在 6~9 之间,达到国家环保要求。用硅胶除铀,方法简单,除铀率高,特别适合于酸溶浸铀后,地下低放射性含铀废水的处理。

关键词:硅胶;模拟废水;铀;吸附

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2014)06-0026-05

A NEW MATERIAL ABOUT ADSORPTION OF URANIUM IN THE ENVIRONMENT OF URANIUM MINING AND METALLURGY DRAINAGE—SILICAGEL

ZHANG Zhuo

(East China Institute of Technology, Nanchang 330013)

Abstract:Thousands tons of industrial wastewater contained uranium ever year with the development of industry and uranium application broadly. In this study, silica gel as an adsorption material was used to adsorb uranium of simulate water, and the adsorption technique was carried out to provide theoretic direction for further application. This paper introduces present situation of uranium sorption experiments. Silicagel was chosen to treat uranium-containing wastewater in the study, attentions were focused mainly on the effects of pH, temperature, sorption time, and the concentration of uranium on uranium sorption speed and sorption quantity. The method has good effect on removing uranium under the appropriate condition. The results showed that the adsorption rate of uranium ions increases with the decreasing particle size, but increases with the amount of silica gel. Orthogonal experimental design has showed that when the uranium ion concentration is 25 mg/L, pH is 6, the amount is 0.5 g, sorption time is 120 min, the particle size of silica gel is 160 mu, the adsorption is the best. pH was controlled in the range of 6 to 9, which meet the demands of the state environmental protection. The procedure is very simple and the removal ratio of uranium is high.

Key words: Silicagel; Simulate water; Uranium; Adsorption

1 含铀废水的来源

由于天然放射性分布的不均匀,更因为核能的开发和放射性同位素的利用,使得我们赖以生存的某些水源遭受到令人担忧的污染^[1]。含铀废水的来源很多,主要来源是铀矿采冶过程中产生的废水,还有核电站、实验室、工厂等含铀废液部分的正常排放,各种核武器试验及核战争、异常事故等。

在铀矿冶过程中废水的来源主要是两部分:在矿石开采过程中产生的矿山废水和铀矿加工厂加工过程中产生的废水。其中后者又是铀矿加工工业外排废水的主要来源。铀矿加工废水来源有:(1)生产中的工艺废液;(2)排放的沉淀母液和吸附尾液;(3)工艺过程用水,如冲洗水、洗涤水等。矿山废水是造成外排含铀废水的重要来源,其主要来源有:(1) 矿井或露天采场的外排水;(2) 地表堆积的废矿石或表外矿石和尾矿的浸渍水;(3) 污染车辆的冲洗水。

在核电站运行和停运过程中,都会形成放射性活度不同的废水。这些废水的特点是组分复杂、浓度和水量的变化幅度较大,这种变化与核电站反应堆类型、电站的管理水平以及水化学工况等有关。

2 硅胶吸附铀的机理及研究意义

由于铀的化学性质很活泼,所以自然界不存在游离的金属铀,它总是以化合状态存在于酸性废水中,一般以六价形式(UO_2^{2+})存在,硫酸铀酰在 pH 值大于 3 时就开始强烈水解, pH 值为 5~6 时可以沉淀完全,所以在 pH 值较低条件下,铀比较容易弥散、迁移。铀是具有天然放射性的元素,它进入动植物体内后,仍然能发生蜕变放出射线刺激影响动植物的生长,铀进入人体则危害身体健康,导致感染其他各种疾病^[2]。由于排放源的不同,水体中铀的浓度也不尽相同,四价铀容易与无机碳形成稳定的络合物,最终形成沉淀,而六价铀可溶性较好,不容易去除,水体除铀主要指的是去除六价铀及其化合物。研究发现,硅胶对放射性元素铀的吸附率不仅与硅胶的粒径,还与吸附时间、温度和溶液的放射性活度等有关。这对选择吸附放射性铀的载体提供一定的理论基础和依据^[3]。

硅胶具有一定的化学惰性、生物相容性、较高的比表面积和热稳定性^[4,5],况且硅胶具有多孔性

吸附骨架,是一种多孔性吸附载体,具有吸附多价金属离子的能力,吸附力强,有不易脱附的性质^[6]。硅胶结构中的羟基是它的吸附中心,一个羟基吸附一个分子的水,所以硅胶的吸附特性取决于其结构上的羟基与吸附质分子相互作用力的大小。极性的含氮化合物如酚、胺、吡啶,极性的含氧化合物如水、醇等均能与羟基生成氢键,吸附力很大,并随极性的增加而增加。但是,能够极化的分子如不饱和烃、含 π 键的芳香烃和只含有 σ 键分子的饱和烃、环烷烃与硅胶只靠色散力的作用,吸附力很小,并随烷基的加长而减弱^[7]。它在水处理特别是工业废水处理领域应用较广,但其在地下水污染防治尤其是放射性物质污染物的去除,在国内少有报道。本文在此实验基础上,利用硅胶对模拟废水中的铀进行了实验室的吸附实验研究。实验可为铀矿冶地域地下水污染修复提供理论依据。

3 实验部分

3.1 实验仪器与试剂

(1) 仪器:铀分析仪器、微量取样器、目筛、JA1003 电子天平(北京时利和电子有限公司)、PHS-3C 精密酸度计(厦门仪器分析厂)、恒温真空干燥箱(上海跃进医疗器械厂)、恒温振荡器、磨口锥形瓶、单标线容量瓶、比色管、烧杯、试管、单标线移液管、研钵、量筒。

(2) 化学试剂:硅胶、氢氧化钠(分析纯)、盐酸(分析纯)、硝酸(分析纯)、磷酸氢二钠(分析纯)、八氧化三铀(基准试剂)。

a. 铀标准储备溶液:1.00 mg/L

b. 铀标准溶液:100 $\mu\text{g}/\text{mL}$

c. pH=9.18 缓冲溶液:将硼砂粉末倒入 250 mL 的容量瓶中,以少量无 CO_2 蒸馏水冲洗塑料袋内壁,并稀释到刻度摇匀备用。

d. pH=6.86 缓冲溶液:将混合磷酸盐粉末倒入 250 mL 的容量瓶中,以少量无 CO_2 蒸馏水冲洗塑料袋内壁,并稀释到刻度摇匀备用。

3.2 实验方法

(1) 铀标准液的配制:准确称量 0.1179 g U_3O_8 粉末,加入 5 mL 浓硝酸,在电炉上加热至蒸干,然后用 pH 为 2 的硝酸溶解定容至 1 L,摇匀,配得浓度为 100 mg/L 的铀标准溶液。

(2) 硅胶的预处理:将市售硅胶用去离子水漂洗数次,以除去粉末,然后用 6 mol/L 的 HCL 浸泡

两昼夜,倾去酸液,重复两次,用去离子水洗至近中性。用 3 mol/L 的 HNO_3 浸泡一昼夜,倾去酸溶液,重复两次,用去离子水洗至中性,80 °C 下烘干,研磨过筛,制成粒度为 100 的硅胶。

(3)分析方法:在室温下,在装有 50 mL 铀质量浓度为 10 mg/L 的 250 mL 锥形瓶中加入一定量的硅胶,用 0.1 mol/L NaOH 或 HCl 调节溶液 pH,置于恒温振荡器中于 150 r/min 下振荡吸附 2 h 后,取出样品,用滤纸过滤,测量铀的残留浓度,按以下公式计算铀吸附量和去除率。

$$\text{吸附量}(qe) = (C_0 - C_e) V/W$$

$$\text{去除率} = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\%$$

式中: qe 为吸附量, mg/g;

C_0 为铀初始浓度, mg/L;

C_e 为吸附平衡时铀浓度, mg/L;

V 为溶液体积, L;

W 为硅胶重量, g

4 结果讨论

4.1 pH 值对去除率的影响

在 25 °C 温度下,固定 50 ml 废水中铀的初始浓度均为 25 mg/L,溶液体积为 50 mL 的条件下,硅胶的投加量为 0.2 g,溶液的 pH 值 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0,以 150 r/min 的转速在摇床上振荡吸附 2 h 后,静置 30 min,用移液管吸取上层清液测定吸附后铀溶液浓度,计算去除率。考察 pH 值对去除率的影响,结果如图 1 所示。

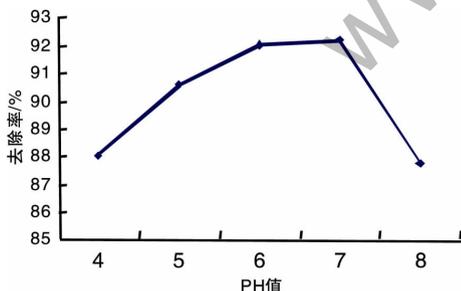


图 1 pH 值与铀去除率的关系

从图 1 可以看出,硅胶在不同酸度的溶液中吸附 U 时,其去除率随料液酸度的升高而下降。实验选择的吸附时间为 2 h。当初始 pH 为 4~8 时,硅胶对铀的去除率在 pH 为 7 时达到最大值,在 pH 小于 7 和 pH 大于 7 的条件下,铀的去除率都比 pH 为 7 时低,其中 pH 为 8 时,去除率最小; pH 为 7、吸附 2 h 时的去除率为 92.2%, pH 为 4、吸附 2 h 时的去除率为 88.0%, pH 为 8。吸附 2 h

时的去除率为 87.7%。这是因为在低浓度的含铀溶液中,铀发生了水解反应:铀以 UO_2^{2+} 、 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 等形式存在于溶液中。在低酸度时,溶液中 H^+ 浓度较大, H^+ 与 UO_2^{2+} 竞争吸附剂上有限的负电性活性位点,有更多的 H^+ 占据了吸附剂上的活性位点,同时吸附剂上的活性位点被 H^+ 占据后,由于斥力作用而阻碍铀酰离子对活性位点的靠近, pH 越低阻力越大,因而去除率降低;另一方面, pH 较低时,上述铀酰离子的水解反应向左移动, UO_2^{2+} 的生成又有利于吸附反应的进行,这是一个竞争吸附反应。但当 $\text{pH} > 7$ 时,也不利于铀的去除,因为 pH 较大时,溶液中的 CO_2 、 HCO_3^- 容易与铀酰离子生成不易被吸附的碳酸铀酰络合物。同时,溶液中 H^+ 浓度的降低而使水解反应向右移动, UO_2^{2+} 浓度减小,吸附率降低。因此初始 pH 值过高或过低都不利于铀的吸附。

4.2 硅胶用量对去除率的影响

在 25 °C 温度下,在 50 mL 废水(铀的初始浓度均为 25 mg/L)中,分别投加硅胶的量为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g,调 pH 为 7,以 150 r/min 的转速在摇床上振荡吸附 2 h 后,静置 30 min,用移液管吸取上层清液测定吸附后铀浓度,计算吸附量。考察硅胶用量对去除率的影响,结果如图 2 所示。

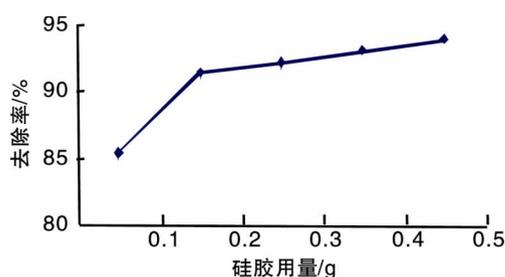


图 2 硅胶用量与铀去除率的关系

从图 2 中可以看出,随着硅胶用量的增加,铀的去除率增大。当硅胶用量从 0.1 增加到 0.5 g 时,振荡吸附 2 h 后,硅胶对铀的去除率从 85.3% 增加到 93.9%。同时也可以看出,随着硅胶用量的增加,铀的去除率开始增加很快,而后较缓慢。当硅胶用量为 0.2 g 时,铀的去除率可达 90% 以上,且吸附后铀的残留浓度为 2.139 mg/L,但是继续增加硅胶的用量对铀的去除率影响不明显。

4.3 铀初始浓度对吸附量的影响

在 25 °C 温度下,控制 pH 值为 7,分别准确称取 0.5 g 硅胶于 10、15、20、25、30 mg/L 铀溶液中,以 150 r/min 的转速在摇床上振荡吸附约 2 h 后,

静置 30 min, 用移液管吸取上层清液测定吸附后硅胶溶液浓度, 计算吸附量, 结果如图 3 所示。

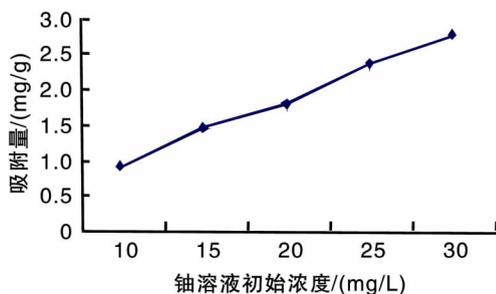


图 3 铀初始浓度与吸附量的关系

由图 3 可以看出, 硅胶铀的吸附量随着铀初始浓度的升高而增大, 铀初始浓度从 10 mg/L 增加到 30 mg/L, 振荡吸附 2 h 时, 静置 30 min 中硅胶对铀的吸附量从 0.8815 mg/g 增加到 2.7559 mg/g。硅胶对铀的吸附量随着铀初始浓度的升高而增大, 这是因为随着铀浓度的增加, 溶液提供的铀数目不断增长, 不断聚集在硅胶表面和孔道内, 有利于硅胶对铀的有效吸附, 所以吸附到硅胶表面或空隙中的铀也就越来越多。

4.4 吸附剂粒径对去除率的影响

浓度均为 25 mg/L 的 50 mL 溶液中, 分别加入 0.5 g 分别过 100、120、140、160、180 目筛的硅胶粉末, 调节溶液 pH 为 7, 以 150 r/min 的速度振荡吸附 2 h, 静置沉淀 30 min, 取上清液测定清液中残存的铀浓度, 计算不同粒径对铀的去除率, 考查吸附剂粒径对吸附效果的影响, 结果如图 4 所示。

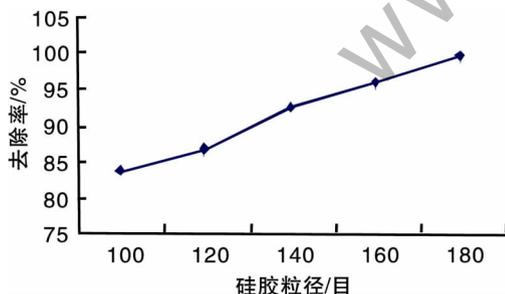


图 4 硅胶粒径与铀去除率的关系

实验表明: 硅胶粒径对铀的去除率有较大影响, 硅胶的粒径越小, 吸附能力越强。硅胶粒径为 180 目时, 去除率最高为 99.5%。硅胶微粒越小, 硅胶与废水的接触面积越大, 即参与反应的硅胶越多, 置换出的铀量也越多; 硅胶粒径大于 140 目时, 铀的去除率提高较少, 这是因为硅胶面积增大到一定程度, 硅胶与铀的配比达到近乎最大, 宏观上体现为铀的去除率提高较少, 为了减少预处理

硅胶的工作量, 硅胶粒径选用 180 目为宜。

4.5 吸附时间对去除率的影响

在 25 °C 温度和控制 pH 值为 7 的条件下, 废水中铀初始浓度均为 25 mg/L, 按以上实验方法改变振荡时间, 考察硅胶对铀的吸附效果, 结果如图 5 所示。

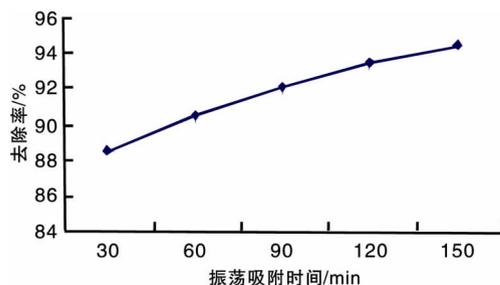


图 5 吸附时间与铀去除率的关系

结果是随着振荡时间的延长, 铀去除率逐渐提高。可是当吸附达到平衡时, 即使再延长振荡时间也很难再提高去除率, 这就要求我们选择一个最佳的时间范围, 从图可以看出当振荡时间在 150 min 左右时效果最好。

4.6 吸附等温线

准确配制铀初始浓度为 10、15、20、25、30 mg/L 的溶液各 50 mL, pH 均调至 7, 分别投加 0.5 g 硅胶, 于 25 °C 下振荡 150 min 后静置沉淀, 测得各试点在达到平衡时, 溶液中的平衡铀浓度及硅胶对铀的吸附量, 绘制吸附等温线。

(1) Langmuir 方程是吸附等温线中最常见的一种吸附模式, 采用 Langmuir 等温方程对实验数据进行回归处理。

Langmuir 等温方程:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

式中, q_e 表示吸附量, mg/g; q_m 表示最大吸附量, mg/g; C_e 表示溶液平衡时离子的浓度, mg/L; b 表示吸附平衡常数, L/mg。

上式也可写成以下线性表达式:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e b q_m} + \frac{1}{q_m}$$

从式中可看出, $\frac{1}{q_e}$ 与 $\frac{1}{C_e}$ 呈线性关系, 根据吸附实验数据, 按上式作图可求出 b 和 q_m 。

(2) Freundlich 吸附方程是较理想的经验等温吸附方程, 作为不均匀表面的一个经验吸附等温式是非常合适的, 对低浓度的吸附结果比较令人满意, 它往往能够在相当广的浓度范围内很好

地吻合实验结果。Freundlich 吸附方程的缺点是没有一个最大吸附量，不能在得出参数的浓度范围以外用来估计吸附作用。

用 Freundlich 方程式模式拟合硅胶对铀的吸附等温线:

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

对上式两边取对数得:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

式中: K_f 是 Freundlich 吸附系数, 与吸附剂的性质和用量、吸附剂的性质、温度等有关; n 是 Freundlich 常数, 与吸附体系的性质有关, 通常大于 1。 n 决定了等温线的形状, 一般认为 $0.1 < \frac{1}{n} < 0.5$ 时易于吸附, $\frac{1}{n} > 2$ 时则难以吸附。利用 K_f 和 n 这两个常数, 可以比较不同吸附剂的特性。

上述两个模型在溶液初始 pH 值一定条件下, 可对吸附量与平衡浓度之间的关系进行拟合。采用最小二乘法对单一重金属离子等温吸附平衡实验数据进行线性拟合, 计算求得该种离子的最大吸附量、吸附平衡常数、反应级数及残差或者平方和 (以下统称残差) 的大小。

拟合结果以图 6、图 7 形式所示。

a. Langmuir 模式拟合图及结果

计算结果与分析如下:

最大吸附量(q_m)	0.8484 mg/g
吸附平衡常数(b)	6.505 L/mg

由上表可以看出, q_m 最大吸附量为 18.348 mg/g, 结果令人满意。

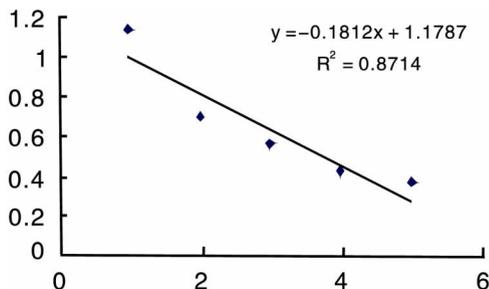


图 6 Langmuir 模式拟合图

b. Freundlich 模式拟合图及结果

计算结果与分析如下:

$1/n$	0.4712
$\ln K_f$	0.3781

K_f 是 Freundlich 吸附系数, 与吸附剂的性质和用量、吸附质的性质、温度等有关; 通常大于 1。 n 决定了等温线的形状, 一般认为 $0.1 < \frac{1}{n} < 0.5$ 时易于吸附, $\frac{1}{n} > 2$ 时则难以吸附。利用 K_f 和 n 这两个常数, 可以比较不同吸附剂的特性. 此处, $\frac{1}{n} = 0.4712$, 可以断定硅胶易于吸附铀。

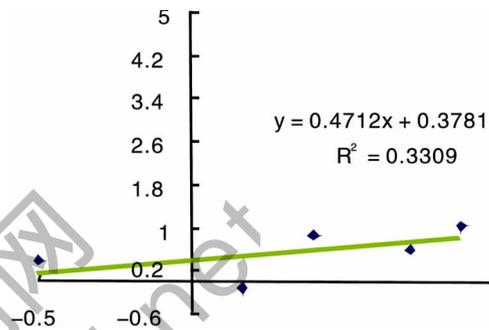


图 7 Freundlich 模式拟合图

5 结论

通过本实验研究了硅胶对废水中铀的吸附性能, 探讨了吸附剂用量、初始 pH、铀初始浓度、吸附时间等对吸附效果的影响, 得出以下结论:

- (1) 硅胶含铀废水的效果与废水的特征有关。废水中铀初始浓度越高, 硅胶越容易吸附。
- (2) 硅胶颗粒粒径越小, 其比表面积越大, 越有利于对废水的吸附。
- (3) 处理含铀废水的硅胶数量越多, 废水的处理也就越彻底。振荡时间越长, 硅胶的吸附可能增加, 但会有个吸附饱和界限。

参考文献

[1] 李永青, 陈勤, 薛明, 等. 放射性废水处理方法及国内外处理状况 [J]. 中国环境科学学会 2009 年学术年会论文集 (第二卷).

[2-3] 林莹, 高柏, 李元锋. 核工业低浓度含铀废水处理技术进展 [J]. 山东化工, 2009, 38(3): 35~38.

[4] 李琳, 张书胜, 历留柱, 等. 以硅烷化硅胶为基质交联壳聚糖对重金属吸附的研究 [J]. 分析科学学报, 2005, 21(5).

[5] 樊平, 武文良, 陈强, 等. 硅胶负载磷钨酸催化剂上金刚烷的制备 [J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(4).

[6] 邓刚, 途永周, 孟闯, 等. 硅胶吸附放射性同位素 ^{131}Ba 的研究 [J]. 河南科学 2003, 21(1).

[7] 崔玉国. 硝酸溶液中铀在硅胶上的吸附行为研究 [D]. 硕士研究论文. 中国原子能科学研究院. 2002.6.