

废水处理

十二烷基三甲基溴化铵膨润土处理低浓度 U(VI) 废水试验研究

王丝雨^{1,2}, 周仲魁^{1,2}, 张益硕^{1,2}, 杨顺景^{1,2}, 李龙祥³, 樊小磊^{1,2,4}

(1. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013;

2. 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 江西 南昌 330013;

3. 浙江万里学院 生物与环境学院, 浙江 宁波 315000; 4. 江西省地质局, 江西 南昌 330001)

[摘要] 膨润土常被用于放射性核素铀的吸附与固化,但天然膨润土的硅氧结构具有较强的亲水性,导致对污染物的吸附效果较差。本文以 DTAB 为有机改性剂,膨润土为原料,采用共沉淀方法制备 DTAB 有机改性膨润土,并进行表征对比分析,并考察 pH 值、改性膨润土用量、温度、吸附时间、铀废水初始浓度等因素对 DTAB 有机改性膨润土吸附模拟废水中 U(VI) 的影响。得出以下结论:改性后的膨润土孔道扩大,间距扩大,而且增加了大量的疏水官能团,吸附效果得到大幅改善;试验最佳吸附条件为 pH 值 4.0、改性膨润土用量 0.1 g(2 g/L)、温度 333.15 K、铀废水初始浓度 10 mg/L、吸附时间 240 min,此条件下铀去除率大于 99%;动力学拟合表明,该材料吸附动力学模型符合准二级动力学模型,表明该吸附以化学吸附为主;等温吸附模型拟合表明,该吸附模型更符合 Langmuir 等温吸附模型,拟合最大吸附量为 34.45 mg/g。

[关键词] DTAB; 膨润土; 有机改性膨润土; 低浓度含 U(VI) 废水; 物理吸附; 化学吸附; 除铀; 循环利用

[中图分类号] X758; X591 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2022)05-0128-09

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.05.018

近年来,以煤、石油、天然气为主的传统能源已经远不能满足社会对能源的需求,开发新能源成为了全球关注的重点。核电因低碳、经济、高效和清洁等优势而备受青睐。随着核能的大力开发与推广,

我国部分铀矿区、铀尾矿库周边地表水及地下水受到不同程度的含铀废水污染。铀作为放射性废水中主要污染物之一,其具有放射毒性和化学毒性并存的特点,对周围生态环境和人体健康产生极大的危害^[1-6]。因此,寻找绿色环保高效的含铀废水处理方法,成为亟待解决的问题。

国内外对于重金属废水的研究较多,并且水处理技术随着现代科技的进步日益发展,当前重金属废水的处理方法主要包括化学沉淀法、电化学处理法、离子交换法、膜技术、吸附法等^[7-8]。吸附法因其处理效率高、使用简单、成本低等优点,成为当今最常用、最有效的重金属废水处理技术。李小燕等^[8]以花生壳为原料,采用 KOH 为活化剂、微波为热源,成功制备出花生壳活性炭,并将其用于溶液中铀的吸附,在最佳条件下对 U(VI) 的最高去除率达

[收稿日期] 2022-07-11

[作者简介] 王丝雨(1996—),女,山东烟台人,汉族,硕士研究生,研究方向为铀矿山环境污染修复。

[通信作者] 周仲魁(1980—),男,博士,教授,硕士生导师,主要从事矿山污染评价及环境修复、微生物湿法冶金等工作。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(41662024);江西省重点研发计划重点项目(20212BGG71011);东华理工大学研究生创新基金(YC2020-S503)。

[引用格式] 王丝雨,周仲魁,张益硕,等. 十二烷基三甲基溴化铵膨润土处理低浓度 U(VI) 废水试验研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(5): 128-136.

到93.94%,但该吸附剂的制备需要微波加热,增加了吸附成本。李仕友等^[9]采用南方某铀尾矿库附近红黏土吸附废水中低浓度铀,其对铀的最大去除率仅为75.4%,未改性的黏土对废水中的铀去除效果不佳,因此需对黏土矿物进行改性处理以提高对铀的去除率。

在吸附法中黏土矿物具有使用安全、无二次污染、来源广泛、价格低廉、吸附性能好、阳离子交换性强等优点,在吸附材料中占有重要地位,进而被大量研究^[10-12]。张益硕等^[13]采用STAC对膨润土进行有机改性,成功制备出STAC有机改性膨润土,并研究了其吸附机理,发现STAC改性有机膨润土对U(VI)的吸附主要以化学吸附为主,STAC扩大了膨润土的层间距因此使得铀去除率提升,但STAC有机改性膨润土的吸附时间需480 min,本研究的吸附时间仅为240 min,优于STAC有机改性膨润土。陈勇等^[14]采用物理超声对膨润土进行改性,并用于对结晶紫染料的吸附,最高去除率为99.64%。邓红艳等^[15]采用不同比例的BS-14对膨润土进行改性,并用于吸附Cu²⁺的研究,结果表明去除效果随BS-14用量的增大而增大。何思琪等^[16]制备了锆镁改性膨润土,并用于吸附水中的磷酸盐,试验发现,膨润土用量是影响吸附的主要因素,较高的吸附剂用量有利于水中磷酸盐被锆镁改性膨润土吸附去除。在黏土矿物中,膨润土已成为发展较为成熟的吸附剂,继续研究膨润土对重金属离子和铀的吸附具有一定现实意义。

膨润土主要成分为蒙脱石,独特的层状晶体结构使其具有较强的离子交换性、较大的比表面积、良好的膨胀性能及高效的吸附性^[17-18],常被用于放射性核素铀的吸附与固化。天然膨润土的硅氧结构具有较强的亲水性,导致对污染物的吸附效果较差,因此需要对其进行改性以提高膨润土的吸附性能。采用十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)对膨润土进行有机改性可以为膨润土引入大量疏水官能团,还可以扩大膨润土的层间距,从而提升膨润土吸附效果^[19]。

1 试验介绍

1.1 试剂与仪器

试验用试剂有天然膨润土、氢氧化钠、盐酸、铀标准溶液、DTAB、乙二醇、5%硝酸(清洗ICP-OES

仪器)等,均采用市售分析纯。试验所用含铀废水为铀标准溶液稀释而成,主要成分为铀酰离子。

试验用仪器有电热鼓风干燥箱(DHG-9070A)、pH计(ST3100)、恒温空气摇床(ZWYR-240)、集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S)、高速离心机(GI-21m)、红外光谱分析仪(BRUKER VERTEX70)、扫描电镜(TESCAN MIRA4)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent 5100)、多晶X射线衍射仪(D8ADVANCEA25)。

1.2 吸附剂制备

称取5.0 g过100目^①筛的膨润土样品于锥形瓶中,加入一定浓度Na₂CO₃溶液,置于水浴锅内搅拌180 min,陈化48 h后制备钠改性膨润土,以下称为钠基膨润土。试验发现有机改性剂在超纯水中较难溶解与扩散,因此先加入适量的乙二醇溶液溶解DTAB。取5.0 g钠基膨润土再次研磨并过100目筛,加入锥形瓶,置于温度为333.15 K的水浴锅内,边搅拌边加入已溶解的DTAB溶液,搅拌120 min后,室温下静置48 h,为防止水分蒸发,锥形瓶采用保鲜膜覆盖;然后离心、过滤、洗涤,洗涤剂采用1% AgNO₃溶液,洗涤合格后的固体在烘箱中于328.15 K下烘干,烘干后的样品研磨过100目筛,制得DTAB有机改性膨润土。

1.3 试验步骤

精确量取2份50 mL一定浓度的含U(VI)溶液分别于2个锥形瓶中,采用HCl和NaOH调节pH值,分别加入一定量的天然膨润土和DTAB有机改性膨润土,在振荡频次165 r/min及一定温度下进行吸附,下文条件试验中振荡频次不变,考察其他条件变量的影响。试验结束后,用0.22 μm滤膜过滤,然后采用ICP-OES测定吸附后的U(VI)浓度,并且按照式(1)、式(2)计算去除率R和吸附量Q_t。

$$R = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_t = \frac{(C_1 - C_2)V}{m} \quad (2)$$

式中:R为U(VI)去除率,%;C₁为U(VI)溶液初始浓度,mg/L;C₂为吸附后U(VI)溶液浓度,mg/L;Q_t为吸附容量,mg/g;V为溶液体积,L;m为所投DTAB有机改性膨润土吸附剂质量,g。

① 100目相当于粒径0.165 mm。

2 天然膨润土与 DTAB 有机改性膨润土形貌与结构分析

2.1 SEM 分析

对天然膨润土与 DTAB 有机改性膨润土的表面形貌进行 SEM 分析。从图 1 可知,天然膨润土表面光滑平整,能看出细微的层状结构;DTAB 有机改性膨润土可以明显看到凸起、褶皱,空隙也相应增大。DTAB 有机改性膨润土具有微米尺寸的孔隙,并且轮廓也要优于天然膨润土,DTAB 改性膨润土疏松的孔道扩大,相对于天然膨润土有较大的比表面积,以上特征有利于提高吸附容量和 U(VI) 去除率。

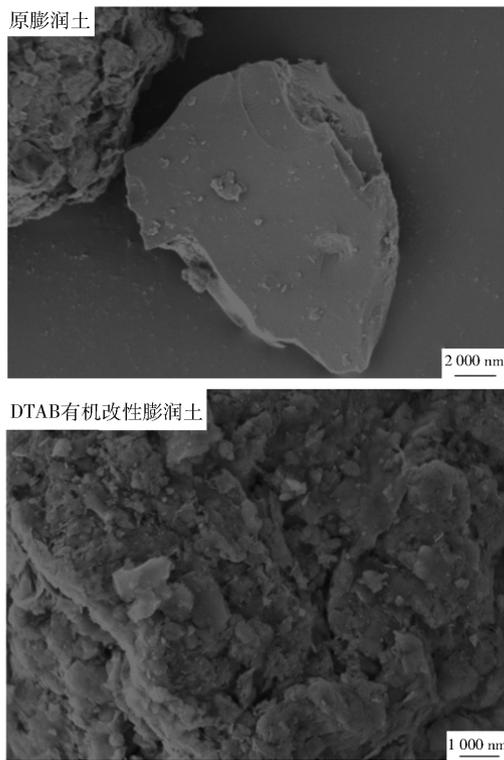


图 1 天然膨润土和 DTAB 有机改性膨润土的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of natural bentonite and DTAB organic modified bentonite

2.2 FTIR 分析

由图 2 可知,3 621 cm^{-1} 与 3 403 cm^{-1} 附近的吸收峰来源于膨润土层内的—OH 伸缩振动,可以看出天然膨润土中有较多的羟基,989 cm^{-1} 出现的狭长吸收峰来源于膨润土晶格中 Si—O—Si 的收缩振动。经 DTAB 有机改性后的膨润土,FTIR 的峰形与天然膨润土基本一致,表明 DTAB 并没有破坏膨润

土原有的基团,但 DTAB 有机改性膨润土部分衍射峰的强度和波数有比较显著的改变,在 2 923 cm^{-1} 和 2 851 cm^{-1} 附近出现的新吸收峰来自于 DTAB 中 C—H 伸缩振动,证明 DTAB 已成功与膨润土结合。

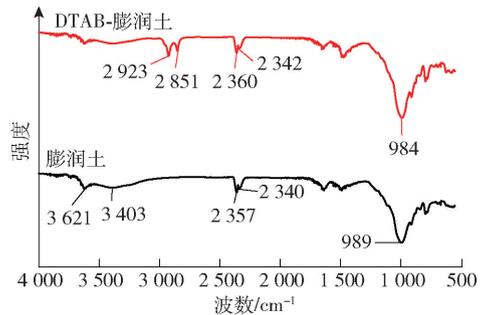


图 2 天然膨润土和 DTAB 有机改性膨润土的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of natural bentonite and DTAB organic modified bentonite

2.3 XRD 分析

通过 X 射线衍射对天然膨润土与 DTAB 有机改性膨润土的晶体结构进行分析,结果如图 3 所示。天然膨润土的特征峰一般在 $2\theta = 6.0^\circ$ 处,经过 DTAB 改性后 $2\theta = 6.0^\circ$ 处特征峰几乎消失,这可能是 DTAB 与膨润土层间离子进行离子交换所导致。DTAB 进入膨润土层间,使膨润土层间距扩大,提升了膨润土对 U(VI) 的吸附性能。

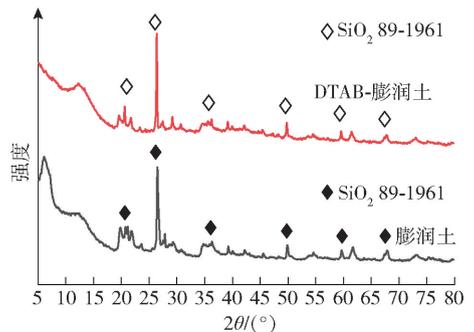


图 3 天然膨润土和 DTAB 有机改性膨润土的 XRD 分析

Fig. 3 XRD analysis of natural bentonite and DTAB organic modified bentonite

3 试验结果与讨论

3.1 膨润土有机改性前后吸附性能比较

在废水中铀初始浓度 10 mg/L 、 $\text{pH} = 4.0$ 、温度

室温、吸附剂用量 2 g/L、吸附时间 90 min 的条件下,分析膨润土改性前、后对低浓度含铀废水的处理效果,结果如表 1 所示。由表可知,DTAB 有机改性膨润土对模拟含铀废水中铀的去除率与吸附量分别为 95.73% 和 4.787 mg·g⁻¹,天然膨润土对铀的去除率与吸附量分别为 21.15% 和 1.170 mg·g⁻¹。改性膨润土对铀的去除率提高了 74.58%,吸附量提

升了 3.617 mg·g⁻¹,因此 DTAB 有机改性膨润土的吸附效果优于天然膨润土。这可能是因为天然膨润土只是单纯的物理吸附而导致吸附率与吸附量不理想,经 DTAB 有机改性后吸附由化学吸附和物理吸附共同实现,因此对模拟含铀废水中铀的去除率和吸附量得到提高。后续试验均采用 DTAB 有机改性膨润土作为吸附剂进行。

表 1 膨润土有机改性前、后吸附性能比较

Table 1 Comparison of adsorption properties of bentonite before and after organic modification

膨润土种类	吸附剂用量/(g·L ⁻¹)	铀初始浓度/(mg·L ⁻¹)	吸附后铀浓度/(mg·L ⁻¹)	铀去除率/%	铀吸附量/(mg·g ⁻¹)
天然膨润土	2	10	7.885	21.15	1.17
DTAB 改性膨润土	2	10	0.427	95.73	4.7865

3.2 初始 pH 值对 DTAB 有机改性膨润土吸附 U(VI) 的影响

固定试验条件:废水中铀初始浓度 10 mg/L、DTAB 有机改性膨润土用量为 2 g/L、室温、吸附时间 50 min。在 pH 值 3.0~10.0 区间内,考察初始 pH 值对 DTAB 有机改性膨润土的吸附效果,结果见图 4。由图 4 看出,在 pH=3.0 时,DTAB 有机改性膨润土对溶液的 U(VI) 去除率和吸附量分别为 51.89% 和 2.87 mg/g,随着 pH 值的升高,去除率与吸附量呈现先增加后降低的趋势,当 pH=4.0 时去除率与吸附量最高,分别为 83.45% 和 4.62 mg/g。溶液中的 U(VI) 存在形态受 pH 值的影响较大,当溶液 pH 值过高,U(VI) 会形成负电性配合物,过量的 OH⁻ 会与膨润土发生交换使膨润土带负电,由于铀在较高 pH 值情况下也带负电,静电作用影响 DTAB 有机改性膨润土对 U(VI) 的吸附效果。而当 pH 值过低时溶液中会产生大量游离的 H⁺ 与溶液中的铀产生竞争作用,占用大量的吸附位点,降低吸附效果。因此,DTAB 有机改性膨润土对 U(VI) 吸附的最佳 pH 值为 4.0 左右。

3.3 DTAB 有机改性膨润土用量对 U(VI) 吸附效果的影响

固定试验条件:废水中铀初始浓度 10 mg/L、pH 值 4、室温、吸附时间 70 min,考察 DTAB 有机改性膨润土用量对铀的吸附效果,结果见图 5。由图 5 看出,随着 DTAB 有机改性膨润土用量的增加,去除率呈现逐渐升高趋势,当用量为 0.1 g(2 g/L) 时去除率为 91.72%,用量为 0.8 g(16 g/L) 时去除率最高,为 99.21%。这是因为,当用量持续增加时,DTAB 有机改性膨润土吸附面积增大,去除率逐渐提高。然而单

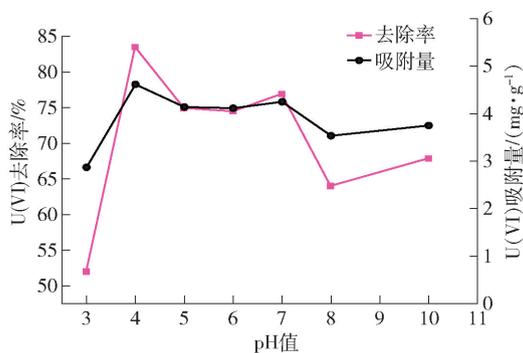


图 4 初始 pH 值对 DTAB 有机改性膨润土吸附 U(VI) 的影响

Fig. 4 Effect of initial pH on adsorption of U(VI) by DTAB modified bentonite

位质量 DTAB 有机改性膨润土吸附量趋势完全相反,其伴随用量的增加逐渐降低。单位质量 DTAB 有机改性膨润土吸附量由用量为 0.1 g(2 g/L) 时的 4.586 mg/g,降低到用量为 0.8 g(16 g/L) 时的 0.62 mg/g,这是因为随着 DTAB 有机改性膨润土质量的增加,材料的吸附位点总数增多,但是单位吸附位点与水中 U(VI) 的接触概率却降低,用量过大时甚至会产生团聚现象,影响 DTAB 有机改性膨润土的吸附性能,导致单位质量 DTAB 有机改性膨润土吸附量降低。考虑到环境功能材料的成本,本试验采用 pH 值 4.0 左右,吸附剂用量 0.1 g,相当于 2 g/L。

3.4 温度对 DTAB 有机改性膨润土吸附 U(VI) 的影响

固定试验条件:废水中铀初始浓度 10 mg/L、pH 值 4.0,DTAB 有机改性膨润土用量为 0.1 g(2 g/L)、

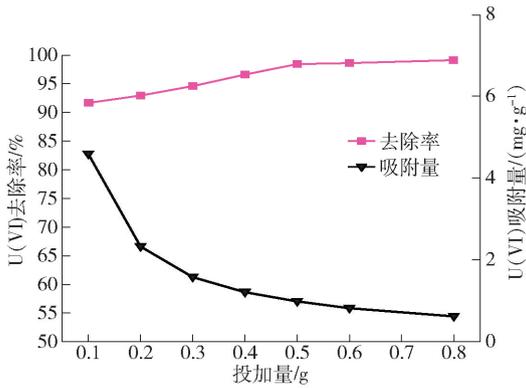


图5 DTAB 有机改性膨润土用量对吸附 U(VI) 的影响

Fig.5 Effect of DTAB organic modified bentonite dosage on adsorption of U(VI)

吸附时间 60 min, 考察温度对 DTAB 有机改性膨润土除铀的影响, 结果见图 6。由图 6 看出, 当温度由 298.15 K 升高至 333.15 K 时, 去除率与吸附量均呈现上升的趋势。298.15 K 时铀的去除率为 89.42%、吸附量为 4.471 mg/g, 333.15 K 时铀去除率与吸附量分别为 95.53%、4.776 mg/g。DTAB 有机改性膨润土随温度升高去除率和吸附量上升, 表明该吸附剂对铀的吸附可能为吸热反应。考虑到实际铀矿山废水处理量较大, 加热会导致成本过高, 因此后续试验继续在常温条件下进行。

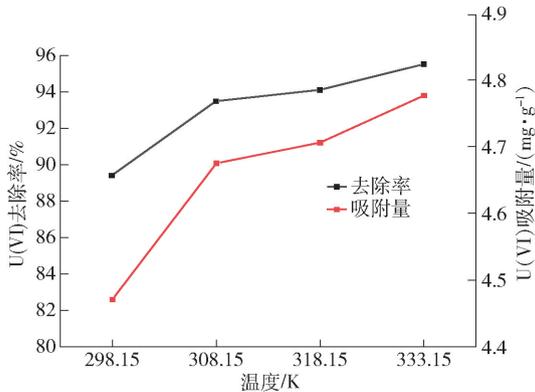


图6 温度对 DTAB 有机改性膨润土吸附 U(VI) 的影响

Fig.6 Effect of temperature on adsorption of U(VI) by DTAB modified bentonite

3.5 吸附时间对 DTAB 有机改性膨润土吸附 U(VI) 的影响

固定试验条件: 废水中铀初始浓度 10 mg/L、室

温、pH 值 4.0、DTAB 有机改性膨润土用量为 0.1 g (2 g/L), 考察吸附时间对 DTAB 有机改性膨润土去除铀的影响, 结果见图 7。由图 7 看出, DTAB 有机改性膨润土对 U(VI) 吸附率随吸附时间增长而快速升高, 吸附时间为 15 min 时, 去除率仅为 7.22%, 30 min 时去除率为 58.84%, 60 min 时去除率上升至 90.24%, 去除率变化明显。这是因为吸附前期吸附剂表面有较多的吸附点位, 因此吸附较快。240 min 时去除率达到最大, 为 99.57%, 之后保持动态平衡。吸附量与去除率的整体趋势大致相同, 吸附量随着时间增长逐渐升高, 由最初 15 min 时的 0.345 mg/g 提升高 360 min 时的 4.705 mg/g, 在 240 min 时吸附量达到最高点 4.75 mg/g, 之后保持动态平衡。因此后续试验吸附时间定为 240 min。

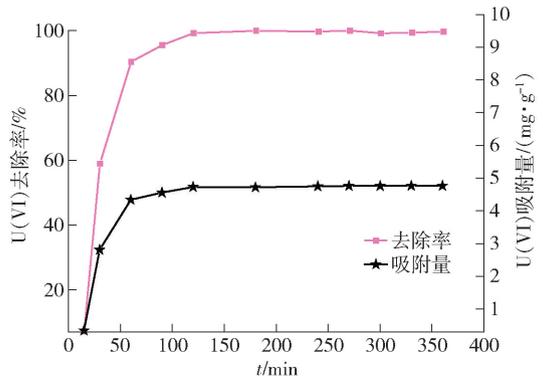


图7 吸附时间对 DTAB 有机改性膨润土吸附 U(VI) 的影响

Fig.7 Effect of adsorption time on U(VI) adsorption by DTAB modified bentonite

3.6 U(VI) 初始浓度对 DTAB 有机改性膨润土的影响

固定试验条件: 室温、pH 值 4.0、DTAB 有机改性膨润土用量 0.1 g (2 g/L)、吸附时间 240 min, 考察废水中铀初始浓度对 DTAB 有机改性膨润土去除铀的影响。由图 8 看出, 随着废水中铀初始浓度的升高, DTAB 有机改性膨润土对铀的去除率呈下降趋势, 而吸附量呈上升趋势。铀初始浓度为 10 mg/L 时去除率为 99.70%, 初始浓度为 100 mg/L 时去除率为 65.6%, 铀初始浓度为 10 mg/L、20 mg/L、40 mg/L 时铀的去除率均高于 75%。由上可知 DTAB 有机改性膨润土对于低浓度的含 U(VI) 溶液具有较好的去除效果, 而铀浓度过高应采取联合工艺对铀资源进行回收, 而不

是单级吸附处理,比如采用逆流或错流的多级吸附对铀资源进行回收。

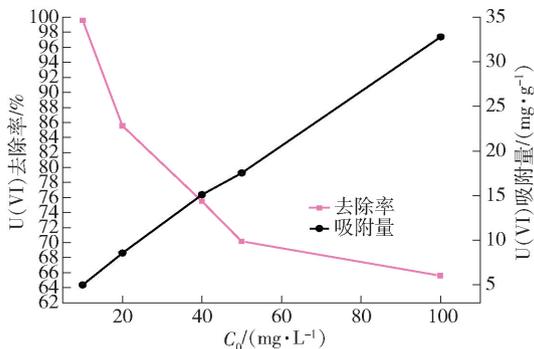


图 8 U(VI) 初始浓度对 DTAB 有机改性膨润土的影响

Fig. 8 Effect of initial concentration of U(VI) on DTAB organic modified bentonite

3.7 重复利用性能

固定试验条件:pH 值 4.0、DTAB 有机改性膨润土用量为 0.1 g(2 g/L)、室温、吸附时间 240 min、铀初始浓度 10 mg/L,采用 HCl 对 DTAB 改性膨润土进行解析,考察其循环利用次数,由图 9 可以看出经过 5 次循环去除率下降 30%,后续研究还需加强对 DTAB 循环稳定性的研究,以使其在低浓度含铀废

水吸附处理具有较高的循环稳定性。

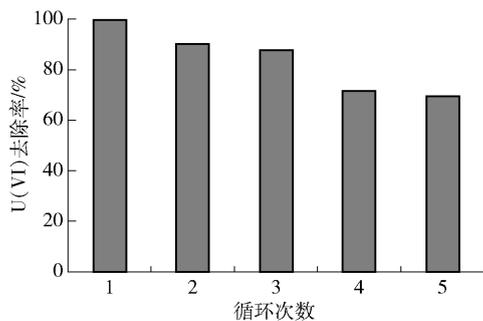


图 9 循环试验结果

Fig. 9 Cycle tests results

4 吸附模型拟合

4.1 动力学拟合研究

固定试验条件:pH 值 4.0、DTAB 有机改性膨润土用量为 0.1 g(2 g/L)、室温、废水中铀初始浓度 10 mg/L,在不同吸附时间下研究 DTAB 有机改性膨润土对 U(VI) 的吸附动力学。根据方程(3)与(4)计算所得相关参数见表 2,动力学拟合模型曲线见图 10。从表 2 和图 10 可以看出,DTAB 有机改性膨润土在常温下对 U(VI) 的吸附,以 R^2 判定更加符合准二级动力学方程,表明化学吸附在整个吸附过程

表 2 DTAB 有机改性膨润土在室温下吸附 U(VI) 的动力学模型拟合参数

Table 2 Kinetic model fitting parameters of U(VI) adsorption by DTAB modified bentonite at room temperature

温度	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$K_1/(L \cdot min^{-1})$	R^2	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$K_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
常温	4.746	0.019	0.969	5.465	0.004	0.998

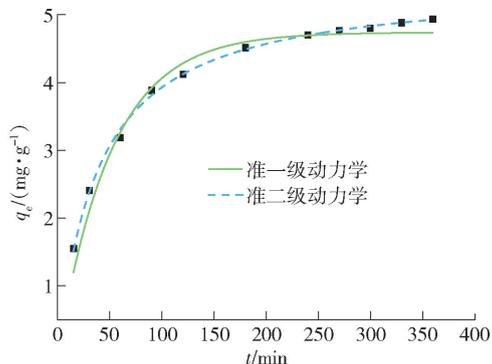


图 10 DTAB 有机改性膨润土吸附 U(VI) 的准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合

Fig. 10 Fitting of quasi-first-order kinetic model and quasi-second-order kinetic model for adsorption of U(VI) by DTAB organic modified bentonite

占主导因素,这也解释了相同条件下 DTAB 有机改性膨润土的去除率和吸附量均高于天然膨润土的原因。

准一级动力学:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (3)$$

准二级动力学:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

式中: q_e 为平衡吸附量,mg/g; q_t 为在时间 t (h) 的吸附量,g/kg; K_1 与 K_2 为吸附速率常数。

4.2 室温下吸附模型拟合研究

固定试验条件:pH 值 4.0、DTAB 有机改性膨润土用量为 0.1 g(2 g/L)、室温、吸附时间 240 min,在不同铀废水初始浓度条件下研究 DTAB 有机改性膨

润土去除 U(VI) 的吸附等温线。为了进一步明确该吸附剂的吸附机理,对试验数据进行 Freundlich 和 Langmuir 吸附模型拟合研究,拟合方程式分别见式(5)与式(6)。拟合结果如表 3 和图 11 所示。在室温条件下 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型的拟合线性相关系数均在 0.90 以上,但 Langmuir 等温吸附模型的 $R^2 = 0.997$, Freundlich 等温吸附模型的 $R^2 = 0.920$, Langmuir 等温吸附模型更符合该吸附模型。这表明 U(VI) 在 DTAB 有机改

性膨润土中以单分子层吸附为主,但也存在多层吸附。

Freundlich 等温吸附模型的 $1/n = 0.490$, 在 0 ~ 1 之间,表明吸附作用较易进行。

$$\text{Langmuir 模型: } Q_e = bQ_{\max}C_e/(1 + C_e) \quad (5)$$

$$\text{Freundlich 模型: } Q_e = K_f C_e^{(-n)} \quad (6)$$

式中: Q_e 为平衡时吸附量, mg/g; Q_{\max} 为单层最大吸附量, mg/g; C_e 为吸附平衡时的质量浓度, mg/L; b 与 n 为吸附能有关常数; K_f 为吸附能力常数。

表 3 室温下 DTAB 有机改性膨润土吸附 U(VI) 的等温吸附模型参数

Table 3 Isothermal adsorption model parameters of U(VI) on DTAB modified bentonite at room temperature

温度	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	$Q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$1/n$	K_f	R^2
室温	34.449	0.023	0.997	0.490	5.997	0.920

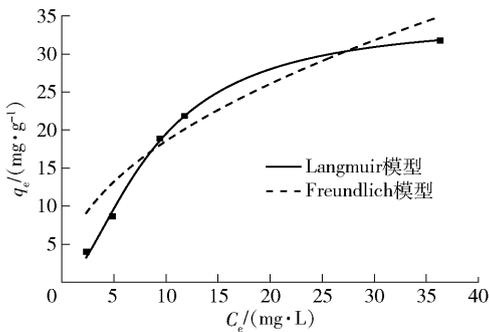


图 11 室温下 DTAB 有机改性膨润土等温吸附模型

Fig. 11 Isothermal adsorption model of DTAB modified bentonite at room temperature

3 结论

本文采用十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)对膨润土进行有机改性,并进行了表征对比分析,然后进行条件试验考察 pH 值、DTAB 有机改性膨润土用量、温度、吸附时间等参数对改性后的膨润土去除含铀废水中铀的效果,得到以下结论。

1) SEM 结果显示,膨润土经 DTAB 改性后孔道扩大,增大了比表面积,有利于吸附材料对 U(VI) 去除率和吸附容量的提高。FTIR 结果显示,DTAB 改性膨润土增加了大量的疏水官能团,提高了吸附效果。XRD 分析结果表明,DTAB 进入膨润土层间,使膨润土层间距扩大,提升了膨润土对 U(VI) 的吸

附性能。

2) 有机改性膨润土在 pH 值 4.0、用量 0.1 g (2 g/L)、温度 333.15 K、铀初始浓度 10 mg/L、吸附时间 240 min 条件下去除效果最佳,去除率可大于 99%。

3) 解析试验表明,DTAB 有机改性膨润土的稳定性还需进一步加强。

4) 通过模型拟合分析发现,DTAB 有机改性膨润土符合准二级动力学方程,以化学吸附为主。等温吸附模型更加符合 Langmuir 模型,拟合最大吸附量为 34.45 mg/g。Freundlich 等温吸附模型的拟合也较好地说明 DTAB 有机改性膨润土对 U(VI) 的吸附不是单一的单层吸附而是一个复杂的过程。

[参考文献]

- [1] LIU Hongjuan, FU Tianyu, MAO Yuanbing. Metal-organic framework-based materials for adsorption and detection of uranium (VI) from aqueous solution[J]. ACS Omega, 2022, 7(17): 14430 - 14456.
- [2] NIU Chengpeng, ZHANG Chengrong, CUI Weirong, et al. A conveniently synthesized redox-active fluorescent covalent organic framework for selective detection and adsorption of uranium[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 425: 127951.
- [3] LIAO Jun, DING Ling, ZHANG Yong, et al. Efficient removal of uranium from wastewater using pig manure biochar: understanding adsorption and binding mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 423: 127190.
- [4] CHENG Jianfeng, GU Runqiu, HE Panqing, et al. Study on the uranium (U(VI)) adsorption stability of high-dose γ -ray-irradia-

- ted clay[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2022; 110102.
- [5] 张益硕,周仲魁,杨顺景,等. 用CTAB改性膨润土从低浓度废水中吸附去除U(VI)[J]. 湿法冶金, 2022, 41(2): 145-149.
- ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, YANG Shunjing, et al. Adsorption of low concentration U(VI) in wastewater with CTAB modified bentonite [J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(2): 145-149.
- [6] 燕翔,王都留,张少飞,等. 改性核桃壳生物炭的制备及其对Pb(II)的吸附研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(2): 125-131.
- YAN Xiang, WANG Duli, ZHANG Shaofei, et al. Preparation of modified walnut shell biochar and its adsorption of Pb(II) [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(2): 125-131.
- [7] XU Meiyun, ZHOU Lei, ZHANG Linjuan, et al. Two-dimensional imprinting strategy to create specific nanotrap for selective uranium adsorption with ultrahigh capacity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(7): 9408-9417.
- [8] 李小燕,张明,刘义保,等. 花生壳活性炭吸附溶液中的铀[J]. 化工环保, 2013, 33(3): 202-205.
- LI Xiaoyan, ZHANG Ming, LIU Yibao, et al. Uranium in peanut shell activated carbon adsorption solution [J]. Chemical Environmental Protection, 2013, 33(3): 202-205.
- [9] 李仕友,谢水波,王清良,等. 黏土对废水中铀的吸附性能[J]. 化工环保, 2006(6): 459-462.
- LI Shiyou, XIE Shuibao, WANG Qingliang, et al. Adsorption of uranium in wastewater on clay [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2006(6): 459-462.
- [10] JANA A, UNNI A, RAVURU S S, et al. In-situ polymerization into the basal spacing of LDH for selective and enhanced uranium adsorption: a case study with real life uranium alkaline leach liquor[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131180.
- [11] YE H, LIU C, WU M B, et al. Amyloid-like assembly converting commercial proteins to water-insoluble adsorbents with ultrahigh adsorption capacity and excellent antifouling property for uranium extraction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(6): 2987-2994.
- [12] JUN B M, LEE H K, PARK S, et al. Purification of uranium-contaminated radioactive water by adsorption: a review on adsorbent materials [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 278: 119675.
- [13] 张益硕,周仲魁,王丝雨,等. STAC改性有机膨润土去除水体中U(VI)试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(1): 127-132.
- ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, WANG Siyu, et al. study on removal of U(VI) from water bodies by STAC modified bentonite [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(1): 127-132.
- [14] 陈勇,程宁,杨育兵,等. 物理超声改性膨润土吸附结晶紫染料的性能研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(9): 98-103.
- CHEN Yong, CHENG Ning, YANG Yubing, et al. Adsorption of crystal violet dye by physical ultrasonic modified bentonite [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(9): 98-103.
- [15] 邓红艳,李文斌,郑莹,等. 两性膨润土增强不同层次紫色土吸附Cu²⁺的研究[J]. 地球与环境, 2018, 46(4): 403-409.
- DENG Hongyan, LI Wenbin, ZHENG Ying, et al. Study on the enhanced adsorption of Cu²⁺ in different purple soil layers by amphoteric bentonite [J]. Earth and Environment, 2018, 46(4): 403-409.
- [16] 何思琪,张宏华,林建伟,等. 锆负载量对锆镁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响[J]. 环境化学, 2019, 38(4): 922-934.
- HE Siqi, ZHANG Honghua, LIN Jianwei, et al. Effect of zirconium loading on phosphate adsorption onto zirconium/magnesium-modified bentonite [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(4): 922-934.
- [17] 马永明,郭婷婷,尹云军,等. 改性钛白粉复合材料的制备及除污效能[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(2): 106-112, 124.
- MA Yongming, GUO Tingting, YIN Yunjun, et al. Preparation and decontamination performance of modified titanium dioxide composites material [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(2): 106-112, 124.
- [18] 王泽龙,李顺义,吴朕君. 膨润土改性和复配及在废水处理中的应用进展[J]. 工业水处理, 2022, 42(2): 11-18.
- WANG Zelong, LI Shunyi, WU Zhenjun. Application development of modification and compounding of bentonite in wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(2): 11-18.

Removal of low concentration U(VI) in wastewater by dodecyl trimethyl ammonium bromide-modified bentonite

WANG Si-yu^{1,2}, ZHOU Zhong-kui^{1,2}, ZHANG Yi-shuo^{1,2}, YANG Shun-jing^{1,2},

LI Long-xiang³, FAN Xiao-lei^{1,2,4}

(1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

2. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

3. College of Biological and Environmental Sciences, Zhejiang Wanli University, Ningbo 315100, China;

4. Jiangxi Bureau of Geology, Nanchang 330001, China)

Abstract: Bentonite is often used for adsorption and solidification of radionuclide uranium, but the silica structure

of natural bentonite has a strong hydrophilicity, leading to a poor adsorption effect on pollutants. In this paper, DTAB organic modified bentonite was prepared by co-precipitation method with DTAB as a modifier and bentonite as raw material. And the effects of pH value, dosage of modified bentonite, temperature, adsorption time and initial concentration of U(VI) solution on the adsorption of U(VI) contained in wastewater by DTAB organic modified bentonite were investigated. It is concluded that the adsorption effect of modified bentonite is greatly improved with a wider pore and spacing as well as a large number of hydrophobic functional groups. The experimental results show that the best adsorption effect is achieved at pH 4.0, the modified bentonite dosage of 0.1 g (2 g/L), the temperature of 333.15 K, the initial concentration of U(VI)-containing wastewater as 10 mg/L and the adsorption time of 240 min, and the U(VI) removal rate could reach 99.57% under such condition. The kinetics-equation fitting shows that the adsorption model of the material is in accordance with the quasi-secondary kinetic model, indicating that the adsorption is dominated by chemisorption. The isothermal adsorption model fitting shows that the adsorption model is more consistent with the Langmuir isothermal adsorption model, and the fitted maximum adsorption amount is 34.45 mg/g.

Key words: DTAB; bentonite; organic modified bentonite; low-concentration U(VI)-bearing wastewater; physical adsorption; chemical adsorption; U(VI) removal; cyclic utilization

中国五矿与北理工深化合作共同探索天然石墨基负极材料储能电池应用

9月28日,由五矿石墨技术研究院与北京理工大学吴锋院士团队共建的天然石墨基负极材料联合实验室(以下简称联合实验室)在北京揭牌。双方将围绕天然石墨基负极材料在储能电池体系的应用,共同探索和研发性能突出的天然石墨基锂离子电池负极材料、新型钠离子电池负极材料等方面的前沿技术。

中国工程院院士、北京理工大学材料学院教授吴锋与五矿石墨技术研究院院长、研究员王炯辉共同为联合实验室揭牌。

吴锋在仪式上表示,天然石墨具备低成本、低能耗等特点,符合国家能源发展战略,双方要充分发挥各自优势,在人才、机制等方面做好产、学、研结合,打造互利、共赢、开放的科研合作平台。

国家重点研发计划石墨专项负责人、首席科学家王炯辉表示,一直以来,中国五矿聚焦石墨全产业链重大科技难题开展攻关,积极推动我国战略性矿产资源高质量利用,为稳固我国石墨产业的战略优势地位发挥了重要作用。希望双方在技术研发和产业转化等方面加强合作,共同建立一个开放包容的平台,为新能源材料产业发展作出新的贡献。

当前,石墨以比容量较高、充放电平台低、循环稳定及成本低等优点,成为锂离子电池最主流负极材料。在落实“双碳”目标及能耗双控背景下,人造石墨由于源自化石能源,使高能耗等问题凸显,而天然石墨则无需石墨化且产业链供应链安全稳定,受到了广泛关注。王炯辉表示,天然石墨复合材料在动力电池、消费电池、储能电池等各种应用领域的渗透率将逐步提升,尤其是在储能电池领域,将可能成为最佳选择。

抓住这一历史机遇的根本驱动力是科技创新,由于天然石墨基负极材料在实际应用中存在一定的不足,如何优化其性能,成为负极材料产业面临的重要问题之一,也是制约我国石墨产业发展的关键“卡脖子”难题之一。

中国五矿与北京理工大学都高度重视天然石墨基负极材料的技术创新。自2020年以来,多次开展相关合作,并取得了一定成果。此次双方共建联合实验室,将对进一步探索我国校企融合新模式、打造“理论研究—技术研发—中试放大—产业转化”的闭合链条研发平台具有重要意义,为推动我国未来储能电池体系应用和可再生能源发展贡献重要力量。

(资料来源:中国有色金属报)