

十六烷基三甲基溴化铵/壳聚糖复合改性膨润土对含铀废水的去除与机理研究

樊小磊^{1,2,3,4}

(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. 江西省地质局, 江西 南昌 330001; 4. 核工业华东建设工程集团有限公司, 江西 南昌 330000)

[摘要] 天然膨润土直接处理低浓度含铀废水铀去除效果有限, 对其进行改性处理后吸附能力会大幅增加, 但目前的改性技术较为复杂。本文以十六烷基三甲基溴化铵和壳聚糖为改性材料, 成功制备出 CTAB/CTS-B 吸附材料, 并利用 SEM、EDS、XRD、XPS、FTIR 对其进行表征, 重点研究了 CTAB/CTS-B 对铀的吸附性能及机理。结果表明: CTAB/CTS-B 在 pH 值 7.0、用量 3 g/L、吸附时间 2 h、振动速率 180 r/min、室温的条件下对低浓度含铀废水中铀的最大去除率大于 99%; 吸附过程符合准二级热力学和 Elovich 动力学方程, 吸附行为符合 Langmuir 方程; 热力学分析表明, 吸附焓变为负, 低温下 ΔG^0 小于 0, 高温下 ΔG^0 大于 0, 吸附熵变 ΔS^0 大于 0; 分析吸附机理表明, 离子交换、静电吸附、C—C、C—O、氨基、羟基和羧基在 CTAB/CTS-B 吸附铀中发挥了重要的作用, 经过 5 次循环对铀的去除仍较好, 表明 CTAB/CTS-B 具有较好的重复使用性。CTAB/CTS-B 对低浓度铀废水中铀具有良好吸附能力, 而且合成技术相对简单, 更适于应用推广。

[关键词] 膨润土; 低铀废水; 改性技术; 十六烷基三甲基溴化铵/壳聚糖复合改性膨润土 (CTAB/CTS-B); 吸附材料; 吸附机理; 吸附性能; 吸附成本

[中图分类号] TF88; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)02-0126-12
DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.02.016

核工业的快速发展产生了大量的含铀废水, 具有成分复杂、浓度低、毒性强并有放射性等特点。目前, 常用的含铀废水处理有化学沉淀法、混凝法、光催化法、化学还原法、离子交换法、生物法及吸附法等, 其中, 吸附法是处理含铀废水经济高效的方法之一^[1-2]。

膨润土的主要组成为蒙脱石, 是天然存在的黏土矿物, 具有比表面积大, 资源丰富、价格低廉及亲水性好等优点, 但天然膨润土直接用于低浓

度含铀废水的处理, 去除效果受限, 因此, 为提高膨润土对废水中铀的去除能力, 需对其进行改性。目前, 常用的改性剂有十二烷基二甲基甜菜碱、双咪唑、聚二甲基二烯基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、有机酸、阳离子聚丙烯酰胺、壳聚糖及十六烷基三甲基溴化铵^[3-8]等, 但以上改性剂对材料的合成较复杂。本研究采用的 CTAB/CTS-B 合成步骤较少, 容易生产及未来工业化推广与应用。壳聚糖的改性已有很多报道, 但单纯的壳聚糖很难进入膨润土层间, 为达到将壳聚糖负载膨润土表面的同时并有部分进入膨润土层间, 本研究采用复合改性的方法, 采用十六烷基三甲基溴化铵进行插层改性, 使得壳聚糖进入膨润土层间, 制得十六烷基三甲基溴化铵/壳聚糖复合改性膨润土 (CTAB/CTS-B)。本文重点研究 CTAB/CTS-B 对低浓度含铀废水的吸附性能及吸附机理。

[收稿日期] 2022-12-21

[第一作者] 樊小磊 (1990—), 河南新野人, 硕士研究生, 水工环工程师, 从事环境修复相关工作。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (41162007, 41362011)

[引用格式] 樊小磊. 十六烷基三甲基溴化铵/壳聚糖复合改性膨润土对含铀废水的去除与机理研究 [J]. 中国有色金属, 2023, 52(2): [J]. 中国有色金属, 2023, 52(2): 126-137.

1 试验介绍

1.1 试验试剂与仪器

试验中用到的试剂有:膨润土、壳聚糖、十六烷基三甲基溴化铵、盐酸、氢氧化钠、5%硝酸(ICP-OES 洗仪器使用)、氮气(保护气)、铀标准溶液均为分析纯。

试验中用到的仪器有:真空干燥箱(上海一恒 BPZ-6933LC)、水浴振荡器(南北科仪 HNY-303)、磁力搅拌器(德国 IKA RET control-visc white)、冷冻离心机(美国热电 Thermo ST16/ST16R)、循环水真空泵(SHZ-D(Ⅲ)四氟型)、pH计(美国 Thermo 奥立龙 410C-01A)、电子天平(赛多利斯 secura 225D-1CN)、超纯水机(亿翱 250~500 L/H)、电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 ICP-OES, Agilent 5100)、扫描电子显微镜(捷克 TESCAN MIRA LMS)、X射线衍射仪(德国 Bruker D8 Advance)、傅立叶红外光谱(美国 Thermo Scientific Nicolet iS20)、X射线光电子能谱仪(Thermo Scientific ESCALAB Xi+)、EDS能谱仪(Oxford UltimMax 65型,德国蔡司)、TOC-L(岛津)。

1.2 材料的制备

1) CTAB-B 制备。取适量膨润土和十六烷基三甲基溴化铵于 500 mL 锥形瓶中,并使其质量比为 2:1,在氮气的保护下以 180 r/min 转速搅拌 24 h,不断离心洗涤并研磨至 20 目^①,即可制备出 CTAB 膨润土(CTAB-B)。

2) 壳聚糖膨润土制备。取 0.5 g 壳聚糖溶于 5% 的醋酸溶液中,加入 5 g 膨润土,在氮气的保护下以 180 r/min 转速搅拌 24 h,不断离心洗涤并研磨至 20 目,即制备出壳聚糖膨润土(CTS-B)。

3) 复合膨润土制备。将 1) 中制备的 CTAB 膨润土加入到溶解 1 g 壳聚糖的 5% 醋酸溶液中,在氮气的保护下 180 r/min 搅拌 24 h,不断离心洗涤并研磨至 20 目,即可制备出十六烷基三甲基溴化铵/壳聚糖复合改性膨润土(CTAB/CTS-B)。

1.3 试验方法

1.3.1 吸附试验

利用 1 g/L 铀标准溶液(母液),采用超纯水稀释一定浓度得到模拟含铀废水,取 50 mL 模拟含铀废水置于锥形瓶中,并加入一定质量的 CTAB/CTS-B,搅拌一定时间,经 0.22 μm 滤膜过滤,5% 硝酸稀

释后,采用 ICP-OES 进行含铀废水初始浓度和吸附后浓度的测试,按式(1)和式(2)计算去除率 η 和吸附量 Q_e 。

$$\eta = (C_0 - C_e) / C_0 \quad (1)$$

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V / m \quad (2)$$

式中: C_0 为含铀废水初始浓度,mg/L; C_e 为吸附后铀的浓度,mg/L; V 为含铀废水的体积,L; m 为吸附剂质量,g。

1.3.2 CTAB/CTS-B 稳定性试验

取 CTAB/CTS-B 0.5 g,置于盛有 100 mL 超纯水的锥形瓶中,调节不同的温度、pH 值和时间,经振荡、离心、0.22 μm 滤膜过滤后,取上清液测定 TOC 的数值。

1.3.3 重复利用性试验

将吸附饱和后的 CTAB/CTS-B 过滤分离,并对其离心 3 次,过滤洗涤 24 h,再放入 0.1 mol/L 盐酸中解吸,解吸完全后,持续过滤、离心、烘干,研磨后使其继续吸附模拟含铀废水。

2 试验结果与讨论

2.1 吸附材料的选择

在 pH 值中性、吸附材料用量 1 g/L、振荡速率 180 r/min、振荡时间 24 h、温度室温的条件下,考察不同吸附材料对浓度 10 mg/L 含铀废水的去除效果,为后续试验选择最佳吸附材料。

图 1 比较了膨润土(B)、单一壳聚糖(CTS)、十六烷基三甲基溴化铵改性膨润土(CTAB-B)、壳聚糖改性膨润土(CTS-B)、十六烷基三甲基溴化铵/壳聚糖复合改性膨润土(CTAB/CTS-B)对低浓度含铀废水中铀的去除效果。可以看出,CTAB/CTS-B 在相同条件下对含铀废水的去除率和吸附量最高,因此,后续试验采用 CTAB/CTS-B 对含铀废水进行去除。

2.2 初始 pH 值的影响

pH 值是影响 CTAB/CTS-B 对低浓度含铀废水处理效果的主要因素之一。在温度室温、吸附材料用量 2 g/L、铀初始浓度 10 mg/L、振荡速率 180 r/min、振荡时间 24 h 的条件下,考察含铀废水 pH 值对铀去除率的影响,试验结果如图 2 所示。

在酸性条件下,含铀废水的铀去除率较低,这是由于 CTAB/CTS-B 中的 $-\text{NH}_2$ 被质子化为 $-\text{NH}_3^+$,

^① 20 目 = 0.833 mm。

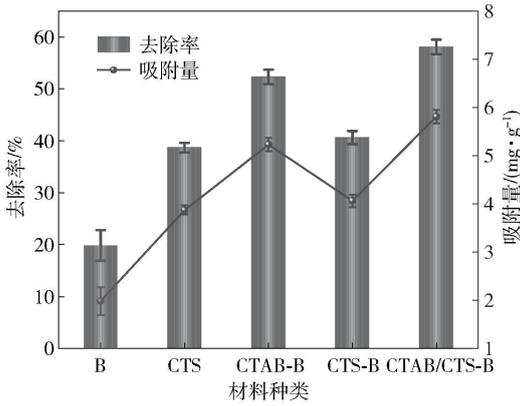


图1 吸附材料对比

Fig. 1 Comparison of adsorption materials

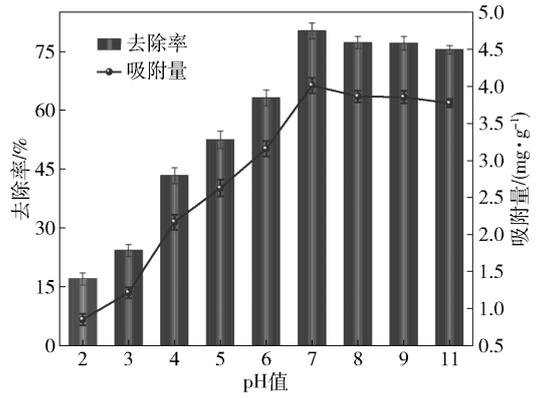


图2 pH值对废水中铀去除的影响

Fig. 2 Effect of pH value on uranium removal

使材料带正电荷,同时铀离子形态以 UO_2^{2+} 为主,双方产生静电排斥,低 pH 值会使溶液中 H^+ 浓度偏高导致其与 UO_2^{2+} 产生竞争吸附。对上述抑制吸附的原因进行总结,一方面是由于吸附位点被占据,另一方面是因为氨基被质子化产生静电斥力,pH 值越低会导致上述影响越明显^[9]。除了上述原因之外,材料中的壳聚糖在 pH 值过低时,也会发生溶解流失,导致对废水中铀的去除效果较差^[10]。pH 值较大时,溶液会发生水解产生 $UO_2(OH)_2$ 沉淀, $UO_2(OH)_2$ 也会堵塞复合材料的吸附位点影响其吸附性能,同时发生沉淀和材料吸附作用,并且铀的存在形式在 pH 值大于中性时会发生变化,带正电的 $(UO_2)_4(OH)_7^+$ 、 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 的占比下降,带负电的 $(UO_2)_3(OH)_7^-$ 、 $(UO_2)_3(OH)_3^-$ 、 $(UO_2)_3(CO)_3^{4-}$ 或 $(UO_2)_3(CO)_2^{2-}$ 等占比增加,产生静电抑制,不利于材料的吸附反应^[11]。考虑废水排放标准以中性最佳,后续试验选取 pH = 7.0 进行。

2.3 粒径的影响

具有不同粒径的 CTAB/CTS-B 会与含铀废水接触的单位比表面积不同,进而影响其对低浓度含铀废水的处理效果。在温度室温、吸附材料用量 2 g/L、铀初始浓度 10 mg/L、振荡速率 180 r/min、振荡时间 24 h、pH 值中性的条件下,考察不同粒径 CTAB/CTS-B 对含铀废水中铀的去除能力。

如图 3 所示,CTAB/CTS-B 粒径的大小对含铀废水的铀去除影响较小,说明该吸附材料对粒径的适应范围较广,在试验粒径范围内均具有较好的去除效果,同时也表明比表面积对 CTAB/CTS-B 的去除影响较小,原因可能是 CTAB/CTS-B 对铀的吸附

以化学吸附为主。考虑到后续试验对材料制备的难易程度,CTAB/CTS-B 粒径选取为 100 目^①。

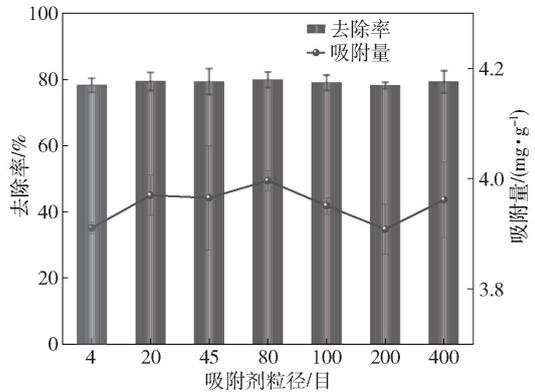


图3 吸附剂粒径对废水中铀去除的影响

Fig. 3 Effect of adsorbent particle size on uranium removal

2.4 吸附材料用量的影响

在温度室温、铀初始浓度 10 mg/L、pH 值中性的条件下,将 100 目 CTAB/CTS-B 投入 50 mL 模拟含铀废水溶液中,振荡速率 180 r/min,振荡时间 24 h,考察吸附材料用量对铀去除效果的影响,试验结果见图 4。

由图 4 可知,随着 CTAB/CTS-B 用量的增加,废水中铀的去除率增加,当用量为 3 g/L 时,去除率达到 98.79%;之后继续增加用量去除率变化不大,这是由于用量增加,CTAB/CTS-B 自身吸附点位增加,去除率逐渐增加。当用量为 3 g/L 后,吸附点位不能充分利用,去除率达到动态平衡。而随着 CTAB/

① 100 目 = 0.165 mm。

CTS-B 用量的增加,含铀废水的吸附量降低,那是因为用量增加后,导致单位质量的 CTAB/CTS-B 能够负载的铀减少,所以吸附量呈下降趋势^[1-2]。因此,后续试验选择 CTAB/CTS-B 用量为 3 g/L。

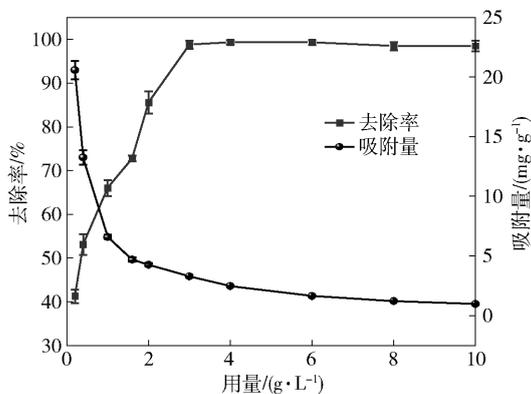


图4 吸附剂用量对废水中铀去除的影响

Fig. 4 Effect of adsorbent dosage on uranium removal

2.5 转速的影响

振荡转速会影响 CTAB/CTS-B 与含铀废水的接触机会,进而影响吸附材料的铀去除效果。在室温、pH 值 7.0 条件下,将 100 目 0.15 g CTAB/CTS-B 投入 50 mL 铀浓度为 10 mg/L 的模拟含铀废水溶液中,振荡 24 h,考察恒温水浴振荡器转速对铀去除效果的影响,试验结果见图 5。

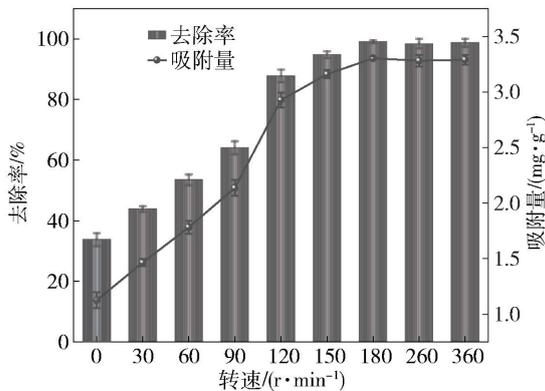


图5 转速对废水中铀去除的影响

Fig. 5 Influence of rotation speed on uranium removal

由图 5 可知,当转速为 0 时,含铀废水的铀去除率低于 40%,而随着恒温水浴振荡器转速的增加,CTAB/CTS-B 对含铀废水的铀去除效果不断增加,那是因为转速越大,吸附材料与含铀废水的充分接

触越容易,进而导致铀去除效果与转速的大小成正比关系,试验还发现转速过高(>600 r/min),含铀废水溶液在静置 24 h 后会产生浑浊,猜测可能是由于剪切力的作用导致复合材料的交联度下降所导致。因此,考虑经济和材料的稳定性问题,后续试验转速定为 180 r/min。

2.6 废水中铀初始浓度的影响

初始浓度会影响铀酰离子与 CTAB/CTS-B 中官能团的结合概率,进而影响材料的去除能力。在室温、pH 值 7.0 条件下,将 100 目 0.15 g CTAB/CTS-B 投入 50 mL 浓度不同的模拟含铀废水溶液中,振荡速率 180 r/min,振荡 24 h,考察铀废水铀初始浓度对铀去除效果的影响,试验结果见图 6。

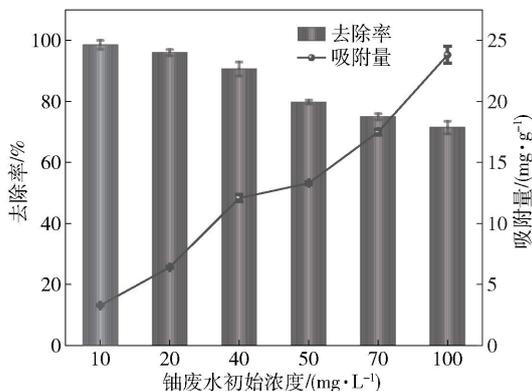


图6 铀初始浓度对废水中铀去除的影响

Fig. 6 Effect of initial uranium concentration on uranium removal

由图 6 可知,随着铀废水的初始浓度升高,CTAB/CTS-B 的吸附量相应升高,而铀去除率一直保持下降,此规律与文献[12]的吸附规律相似。这是因为在相同用量 CTAB/CTS-B 试验条件下,增加含铀废水的铀初始浓度,相应增加 CTAB/CTS-B 与污染物的接触概率,导致污染物被 CTAB/CTS-B 上的官能团所捕获,铀吸附量增加,而单位用量 CTAB/CTS-B 的吸附位点有限,因此当吸附位点被占满后,不能继续吸附铀,导致铀去除率下降^[12]。

2.7 吸附时间的影响

在室温、pH 值 7.0 条件下,将 100 目 0.15 g CTAB/CTS-B 投入 50 mL 铀浓度 10 mg/L 的模拟含铀废水溶液中,振荡速率 180 r/min,振荡不同的时间,考察反应时间对铀去除效果的影响,试验结果见图 7。

由图 7 可知,反应前 120 min,CTAB/CTS-B 对含铀废水的铀去除效果增加显著,吸附 120 min 时,

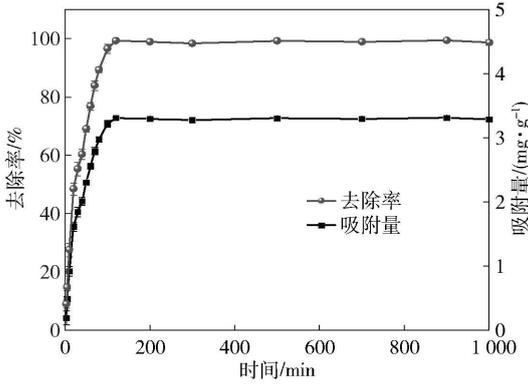


图7 吸附时间对废水中铀去除的影响

Fig.7 Effect of absorption time on uranium removal

吸附基本达到动态平衡。这是因为吸附初始CTAB/CTS-B具有快速吸附的官能团和空位,并且吸附初始时对铀的去除需克服的活化能和空间阻碍小,因此去除效果显著。随着时间的继续延长,CTAB/CTS-B表面吸附的铀越来越多,吸附空位减少,吸附基本平衡,逐渐达到饱和,在本试验的设计时间内并未发现随时间的延长由于剪切力的作用而使吸附的铀发生解析的现象,表明CTAB/CTS-B具有较高的稳定性。因此,后续试验吸附时间定为2 h。

2.8 温度的影响

在pH值7.0条件下,将100目0.15 g CTAB/CTS-B投入50 mL铀浓度10 mg/L的模拟含铀废水溶液中,振荡速率180 r/min,振荡2 h,考察废水温度对铀去除效果的影响,试验结果见图8。

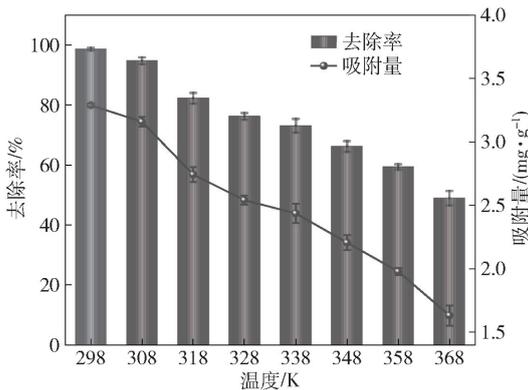


图8 温度的影响

Fig.8 Effect of temperature

由图8可知,随着温度的升高,CTAB/CTS-B对含铀废水的铀去除率和吸附量呈下降趋势。当温度

为368 K时,去除率不到50%,说明升温不利于CTAB/CTS-B对废水中铀去除,温度的升高导致其吸附能力下降,原因是CTAB/CTS-B对铀的吸附可能为放热过程。

3 吸附机理研究

3.1 平衡吸附模型

在pH值为7.0、吸附材料用量3 g/L时,CTAB/CTS-B对含铀废水的吸附等温线如图9所示。分别利用Langmuir方程(3)和Freundlich方程(4)对吸附等温线进行非线性拟合,结果见表1。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (4)$$

式中: C_e 为含铀废水的平衡浓度, mg/L; Q_e 为CTAB/CTS-B吸附铀废水的平衡吸附量, mg/g; b 为Langmuir方程吸附常数, L/mg; K_f 为Freundlich方程常数; $1/n$ 表示吸附强度; Q_m 为吸附材料的饱和吸附量, mg/g。

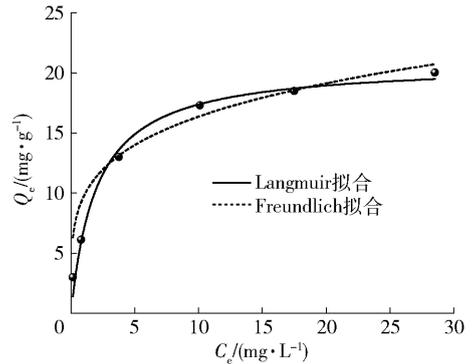


图9 平衡吸附模型拟合

Fig.9 Fitting of equilibrium adsorption model

表1 室温下Langmuir方程和Freundlich方程模型参数

Table 1 Model parameters of Langmuir equation and Freundlich equation at room temperature

温度	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$b/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	$K_f/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$1/n$	R^2
室温	20.837 76	0.499	0.986 81	9.729 25	0.225 59	0.900 15

引入分离因素(R_L)进一步分析Langmuir方程,由式(5)计算分离系数。在试验浓度范围内, $0 <$

$R_L < 1$, 表明吸附为优惠吸附^[10]。

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (5)$$

式中: C_0 为含铀废水的初始浓度, mg/L。

由表 1 可知, Langmuir 方程能更好地描述 CTAB/CTS-B 对含铀废水的吸附过程, 说明吸附以

单分子层吸附进行。一般认为 $1/n$ 为 0.1 ~ 0.5 时容易吸附, 本试验 $1/n = 0.22559$, 因此, CTAB/CTS-B 对铀废水为容易吸附^[13]。

3.2 动力学模型

在 pH 值 7、吸附材料用量 3 g/L、温度室温的条件下, 吸附动力学曲线如图 10 所示。

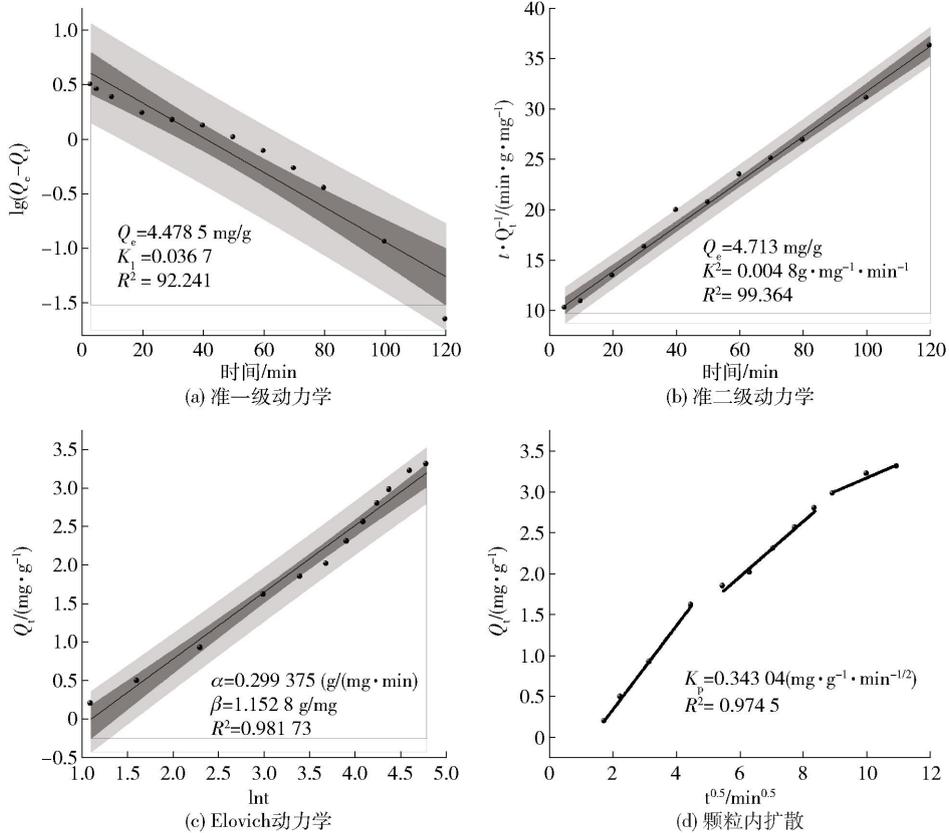


图 10 不同动力学模型的吸附拟合及参数

Fig. 10 Adsorption fitting and parameters of different kinetic models

分别采用准一级动力学(6)、准二级动力学(7)、Elovich 动力学(8)和颗粒内扩散(9)对试验数据进行拟合, 拟合结果见图 10。

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 t / 2.303 \quad (6)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (7)$$

$$Q_t = 1/\beta \times \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \times \ln t \quad (8)$$

$$Q_t = K_p t^{0.5} \quad (9)$$

式中: Q_t 为 t 时刻吸附剂的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, min; k_1 为准一级动力学常数, min^{-1} ; α 为初始吸附速率, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; β 为解析常数, g/mg ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; K_p 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ 。

由图 10 拟合数据可以看出, 准二级动力学和 Elovich 动力学 R^2 高于准一级动力学, 准二级动力学和 Elovich 动力学拟合较好, 表明吸附以化学吸附为主。由颗粒内扩散的拟合可以看出, CTAB/CTS-B 对含铀废水的吸附过程分为 3 个阶段; 第一阶段为铀酰离子到 CTAB/CTS-B 表面的扩散, 吸附初始阶段由于材料存在大量的吸附位点, 因此, 此阶段吸附较快; 第二阶段为铀酰离子向 CTAB/CTS-B 内部扩散过程, 此过程由于阻力增大, 吸附减缓; 第三个阶段为平衡过程, 对总的吸附量贡献较少。通过对颗粒内扩散的拟合, 发现拟合线并不过原点, 并可以得出常数 $C = -0.169$, 表明颗粒内扩散不是 CTAB/CTS-B 吸附铀的唯一控制步骤^[14]。

3.3 热力学模型

对 CTAB/CTS-B 的吸附热力学参数进行计算, 见式(10)~(12)。利用式(11)计算标准摩尔吉布斯自由能变, 采用式(12)的 $\ln K_c$ 对 $1/T$ 进行线性拟合, 计算标准吸附焓变与标准吸附熵变, 结果见图 11 和表 2。

$$K_c = Q_e / C_e \quad (10)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (11)$$

$$\ln K_c = -\Delta H^0 / (RT) + \Delta S^0 / R \quad (12)$$

从图 11 和表 2 可以看出, 289~328 K 时 $\Delta G < 0$, 说明该温度区间下吸附可以自发进行; 338~368 K 时 $\Delta G > 0$, 说明该温度区间下吸附为非自发进行, $\Delta H < 0$, 表明 CTAB/CTS-B 对含铀废水的吸附为放热过程。该结果验证了上文对温度试验数据的解释。 $\Delta S > 0$, 说明体系混乱度增加, 根据离子交换理论, 先将 CTAB/CTS-B 上的大量水分子解吸下来, 这些原本紧密排列的水分子解吸至自由运动状态, 是一个熵增大的过程^[15]。CTAB/CTS-B 从溶液中吸附交换到固液界面会失去一部分自由能, 这是熵减少的过程。整个体系的熵变是上述 2 个过程的熵变之和, 其值为正值, 说明整个体系的混乱度增大。

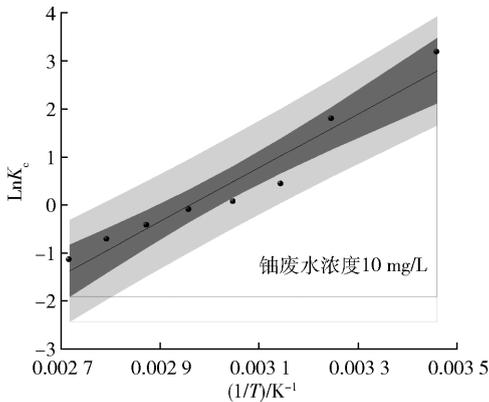


图 11 热力学模型拟合

Fig. 11 Thermodynamic model fitting

3.4 表征及机理

3.4.1 SEM 分析

图 12 为试验用 4 种吸附材料的 SEM 照片, 改性前后物质形态明显不同。图 12(a) 表明膨润土表面光滑, 边缘轮廓清晰, 图 12(b) 和图 12(c) 表明改性膨润土表面粗糙并有片层结构, 说明改性剂使膨润土原先致密的堆积变成相对疏松的结构, 层间的距离和空隙都明显变大, 有利于复合材料对铀吸附

表 2 热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters

T/K	$\Delta G^0 /$ ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^0 /$ ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^0 /$ ($\text{J} / \text{mol} \cdot \text{K}$)
289	-7.63		
308	-4.59		
318	-1.148		
328	-0.18	-46.67	138.17
338	0.28		
348	1.24		
358	2.14		
368	3.49		

的进行。图 12(d) 表明 CTAB/CTS-B 吸附铀后表面孔隙明显减少并且变得平整, 这可能是铀已经进入 CTAB/CTS-B 层间所导致。

3.4.2 EDS 分析

图 13 表示 CTAB/CTS-B 在铀吸附前、后的 EDS 能谱, 吸附前未出现铀元素, 而吸附后出现了铀元素, 表明铀成功被吸附。C、Mg、Al、O 等元素在吸附后与吸附前相比, 峰面积明显减少, 可推测离子交换参与了 CTAB/CTS-B 对铀的吸附^[12]。

3.4.3 XRD 结构分析

图 14 为天然膨润土、CTAB 膨润土、CTAB/CTS-B 和 CTAB/CTS-B 吸附铀后的 XRD 图谱。利用布拉格公式^[2]计算改性膨润土和天然膨润土的层间距, 层间距具体数值如图 14(a) 所示; 图 14(b) 中 CTAB/CTS-B 的首峰相较于 CTAB 膨润土往小角度移动, 并且峰的强度变弱。以上分析可以得出, 十六烷基三甲基溴化铵进入天然膨润土层间, 使层间距增大, 继续经壳聚糖改性后, 层间距进一步扩大, 说明壳聚糖进入了 CTAB 膨润土层间, 复合改性共同撑大了膨润土的层间距^[16]。原土、CTAB 膨润土及 CTAB/CTS-B 吸附铀后的 XRD 图谱与吸附前并未发生明显改变, 因此, CTAB 膨润土和 CTAB/CTS-B 吸附铀后的基本骨架没有发生明显改变, 具有较好的稳定性。

3.4.4 XPS 分析

图 15 为 CTAB/CTS-B 吸附铀前、后的 XPS 谱图。从图 15(a) 可以看出, 吸附后 CTAB/CTS-B 的 XPS 全谱中出现了铀元素, 表明铀被 CTAB/CTS-B 成功吸附; 从图 15(b) 可以看出铀是以六价铀吸附于材料表面^[17]; 从图 15(c) 可以看出, C—C 键与

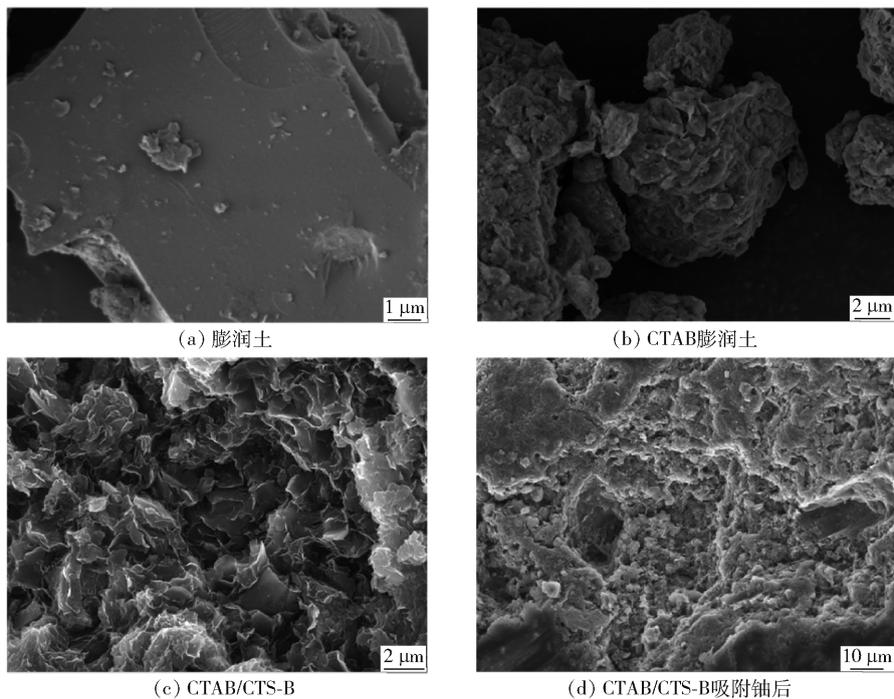
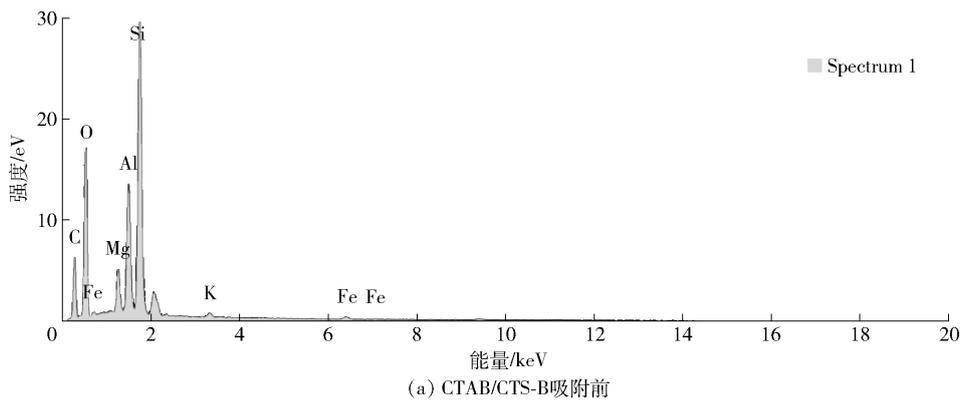
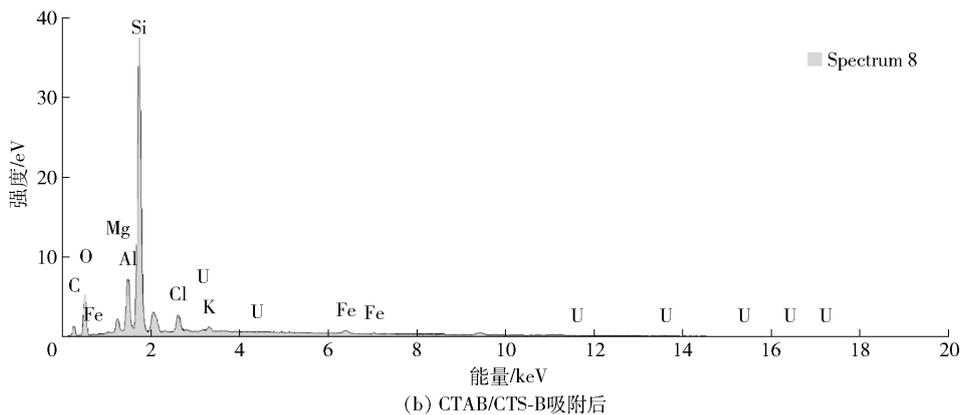


图 12 SEM 分析

Fig. 12 SEM analysis



(a) CTAB/CTS-B 吸附前



(b) CTAB/CTS-B 吸附后

图 13 EDS 能谱分析

Fig. 13 EDS analysis

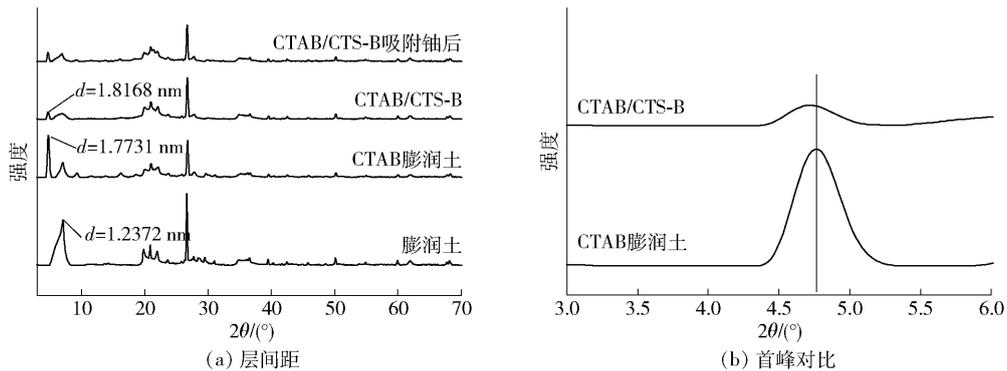
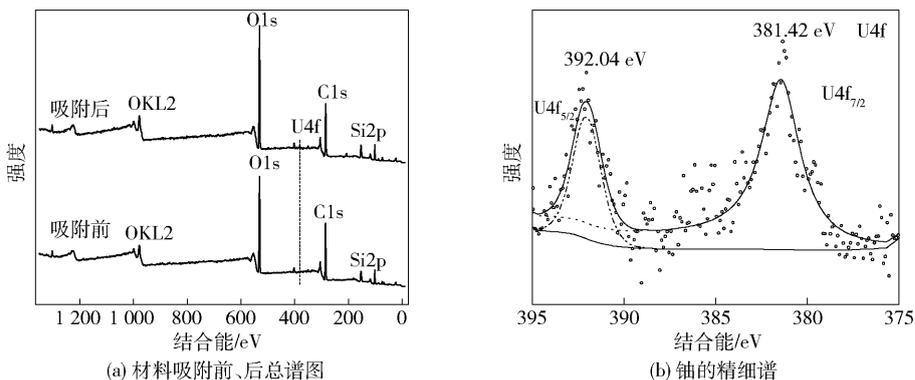
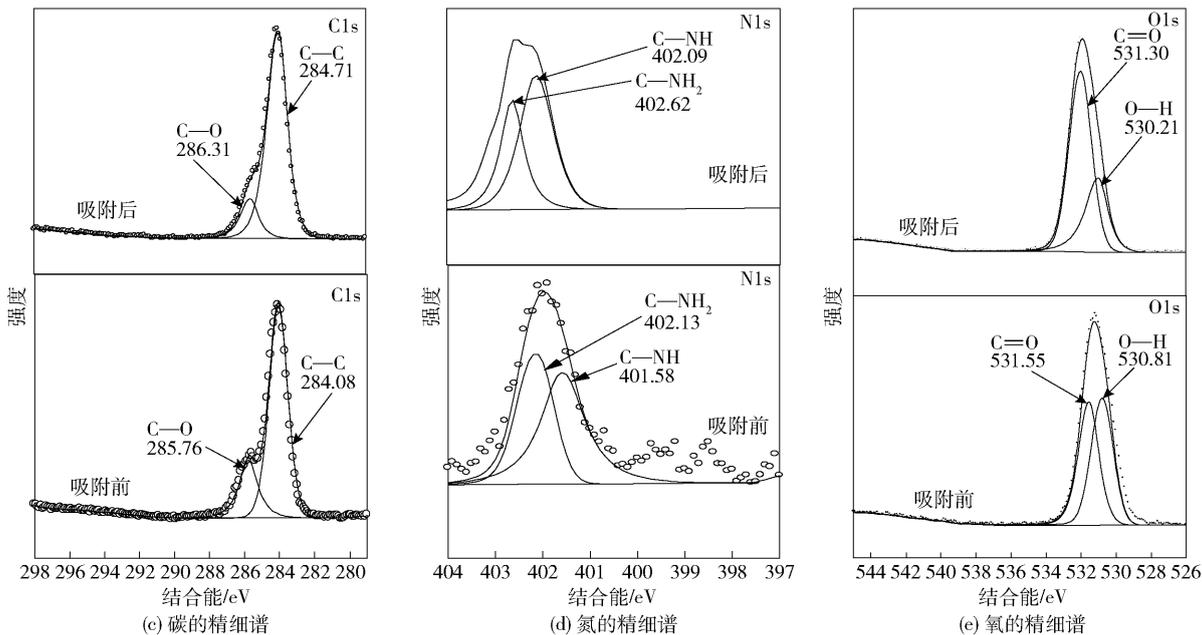


图 14 天然膨润土和改性膨润土 XRD 图谱
 Fig. 14 XRD patterns of natural bentonite and modified bentonite



(a) 材料吸附前、后总谱图 (b) 铀的精细谱



(c) 碳的精细谱 (d) 氮的精细谱 (e) 氧的精细谱

图 15 材料吸附前后的 XPS 谱图

Fig. 15 XPS spectrum of the material before and after adsorption

C—O 键吸附铀后结合能升高,表明复合材料中的 C 原子电子云密度降低,电子向附近原子转移,说明 CTAB/CTS-B 对铀的吸附存在化学吸附^[18];从

图 15(d) 可以看出,C—NH 与 C—NH₂ 吸附铀后,氮的结合能升高,电子云密度降低,表明铀与氨基发生络合反应;从图 15(e) 可以看出,O—H 和 C=O 吸

附铀后结合能也发生了位移,表明两者为络合铀提供了电子,因此,羟基和羰基也参与了反应^[18]。XPS分析表明C—C、C—O、氨基、羟基和羰基在CTAB/CTS-B吸附铀中发挥了重要的作用。

3.4.5 红外光谱分析

由图16可知,4种材料均出现了膨润土吸收峰。波数4000~3500 cm^{-1} 之间的吸收峰为Al—O—H中羟基伸缩振动吸收峰,3434 cm^{-1} 处吸收峰为膨润土层间结构水的羟基伸缩振动吸收峰,1632 cm^{-1} 处吸收峰为层间水分子O—H弯曲振动吸收峰,1019 cm^{-1} 处吸收峰为膨润土晶格中八面体Si—O—Si的伸缩振动吸收峰^[10]。CTAB膨润土和复合改性土与原土相比,红外光谱在3000~2500 cm^{-1} 附近出现了2个吸收峰,可以识别为十六烷基三甲基溴化铵和壳聚糖的—CH—对称和反对称伸缩振动吸收峰,改性后C—H对称弯曲峰由膨润土的1449 cm^{-1} 分别移至1446 cm^{-1} 与1489 cm^{-1} 处。CTAB/CTS-B与CTAB膨润土对比,主要变化为2913 cm^{-1} 与2853 cm^{-1} 处吸收峰面积强度增强,说明壳聚糖负载成功^[16]。结合上述XRD层间距变化的结论,说明壳聚糖和十六烷基三甲基溴化铵均插入膨润土中,复合材料合成成功。CTAB/CTS-B吸附铀后与吸附前相比,—NH₂特征峰由吸附前的3407 cm^{-1} 移动到吸附后的3435 cm^{-1} ,羰基由吸附前的1643 cm^{-1} 移动到吸附后的1627 cm^{-1} ,羟基由吸附前的3407 cm^{-1} 移动到

吸附铀后的3435 cm^{-1} ,因此,推断氨基、羰基与羟基在CTAB/CTS-B吸附铀中占据了重要的作用,这也验证了XPS的表征结果。

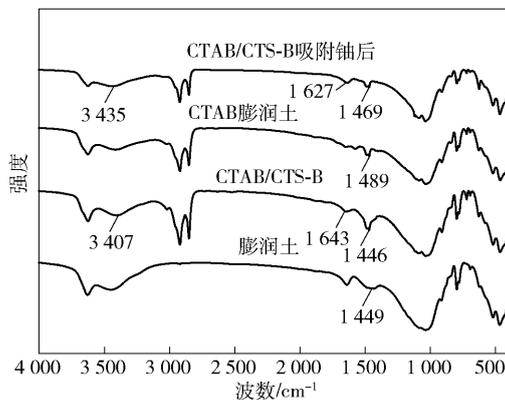


图16 材料红外光谱分析

Fig. 16 Infrared spectrum analysis of materials

4 CTAB/CTS-B 的稳定性及再生

4.1 CTAB/CTS-B 的稳定性

考虑到CTAB/CTS-B在使用时可能会发生解析,影响其吸附能力,因此,CTAB/CTS-B的稳定性成为在实际应用时需考虑的因素。通过因素试验,考察时间、温度、pH值对CTAB/CTS-B解析量的影响。由表3可知,温度和时间对CTAB/CTS-B的稳定性影响较小,而强酸和强碱影响较大,特别是强酸(pH=2)不利于CTAB/CTS-B的稳定性。

表3 CTAB/CTS-B中表面活性剂水中析出浓度

Table 3 Precipitation concentration of surfactant in CTAB/CTS-B in water

分析项	TOC(时间)/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)			TOC(温度)/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)			TOC(pH)/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		
	13 min	200 min	2000 min	30 °C	45 °C	80 °C	2	7	12
数值	1.63	2.18	2.31	1.97	1.99	2.29	5.81	1.31	3.76

4.2 CTAB/CTS-B 的再生

重复使用是评价吸附材料性能的重要指标。由TOC试验和因素实验可知强酸不利于CTAB/CTS-B的吸附,采用0.1 mol/L盐酸溶液在室温下对其进行再生。从图17可知,CTAB/CTS-B经5次循环再生后对铀的去除率仍高于60%,说明CTAB/CTS-B具有较好的重复利用性。

5 结论

1) 膨润土经CTAB改性后扩大了层间距,易于

壳聚糖的插层与负载,复合改性成功制得十六烷基三甲基溴化铵/壳聚糖复合改性膨润土。并利用其对浓度为10 mg/L的含铀废水进行去除,在最佳因素下,去除率大于99%。

2) CTAB/CTS-B对10 mg/L的含铀废水的平衡吸附模型符合Langmuir方程,热力学分析表明低温为自发过程而高温为非自发过程。动力学拟合更符合准二级动力学和Elovich动力学方程,表明吸附以化学吸附为主。

3) 通过对CTAB/CTS-B进行表征,分析吸附机

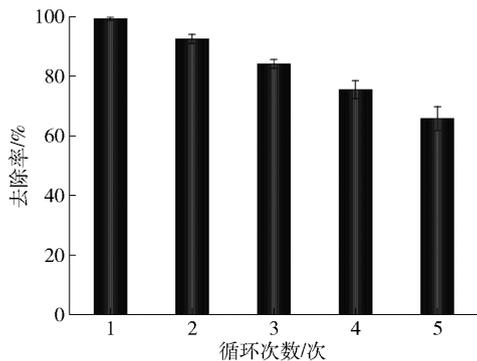


图 17 循环次数

Fig. 17 Number of cycles

理发现,离子交换、静电吸附、C—C、C—O、氨基、羟基和羰基在 CTAB/CTS-B 吸附铀中发挥了重要的作用。

4) 稳定性和重复利用性能较好。在本试验的设计时间内,未发现随时间的延长所吸附的铀发生解析,表明 CTAB/CTS-B 具有较高的稳定性;采用 0.1 mol/L 盐酸溶液在室温下进行再生,5 次循环再生后,CTAB/CTS-B 对铀的去除率仍高于 60%,表明具有较好的重复利用性。

[参考文献]

- [1] 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.
- [2] 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 and removal of U(VI) from low concentration wastewater by CTAB modified bentonite [J]. Hydrometallurgy of china, 2022, 41(2): 145-149.
- [3] 樊小磊,饶乐,余书俊,等. 新型吸附材料在处理含铀废水中的研究进展[J]. 有色金属工程, 2022, 12(3): 147-159.
FAN Xiaolei, RAO Le, YU Shujun, et al. Research progress of new adsorption materials in the treatment of uranium containing wastewater [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(3): 147-159.
- [4] 任建敏,傅遍红,吴四维. CTMA 插层改性膨润土对甲基橙的吸附特性[J]. 重庆大学学报, 2010, 33(5): 120-125.
REN Jianmin, FU Bianhong, WU Siwei. Adsorption characteristics of CTMA intercalated bentonite for methyl orange [J]. Journal

of Chongqing University, 2010, 33(5): 120-125.

- [5] 张益硕,周仲魁,李龙祥,等. 羟基磷灰石改性膨润土对铀的吸附效果及其机制 [J]. 复合材料学报, 2024, 41. DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20230314.003
ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, LI Longxiang, et al. Study on adsorption effect and mechanism of uranium by hydroxyapatite modified bentonite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41. DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20230314.003
- [6] 张益硕,周仲魁,杨顺景,等. KH550 改性膨润土对低浓度 U(VI) 的吸附 [J]. 有色金属工程, 2022, 12(9): 154-164.
ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, YANG Shunjing, et al. Adsorption of low concentration U(VI) by KH550 modified bentonite [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(9): 154-164.
- [7] 张益硕,周仲魁,杨顺景,等. 重金属污染土壤修复原理与技术 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(10): 124-134.
ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, YANG Shunjing, et al. Principles and techniques for remediation of heavy metal contaminated soil [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(10): 124-134.
- [8] Ping Jing, Meifang Hou, Ping Zhao, et al. Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole from aqueous solution by organo-bentonite [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(6): 1139-1144.
- [9] 刘娟,陈迪云,张静,等. 铀在凹凸棒石上的吸附特性与机制研究 [J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2889-2894.
LIU Juan, CHEN diyun, ZHANG Jing, et al. Study on the adsorption characteristics and mechanism of uranium on Attapulgite [J]. Environmental Science, 2012, 33(8): 2889-2894.
- [10] 孙志勇,严彪,王爱民,等. 壳聚糖/CTAB 复合改性膨润土对活性红 X-3B 的吸附 [J]. 环境科学学报, 2017, 37(2): 617-623.
SUN Zhiyong, YAN Biao, WANG Aimin, et al. Adsorption of activated red X-3B on chitosan/CTAB composite modified bentonite [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 37(2): 617-623.
- [11] A Mellah, S Chegrouche, M Barkat. The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: kinetic and thermodynamic investigations [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 296(2): 434-441.
- [12] 陈婧,谢水波,刘迎九,等. 壳聚糖插层膨润土的制备及其对 U(VI) 的吸附 [J]. 水处理技术, 2016, 42(6): 76-80, 85.
CHEN Jing, XIE Shuibao, LIU Yingjiu, et al. Preparation of chitosan intercalated bentonite and its adsorption on U(VI) [J]. Water treatment technology, 2016, 42(6): 76-80, 85.
- [13] 姚培,李树白,刘媛,等. HTMAC/KH550/膨润土吸附剂的制备、表征及其在甲基橙废水的吸附行为 [J]. 化工进展, 2017, 36(4): 1374-1380.
YAO Pei, LI Shubai, LIU Yuan, et al. Preparation and characterization of htmac/KH550/Bentonite adsorbent and its adsorption behavior in methyl orange wastewater [J]. Progress in Chemical

- Engineering, 2017, 36 (4): 1374 – 1380.
- [14] Vipasiri Vimonses, Shaomin Lei, Bo Jin, et al. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials[J]. Chemical Engineer Journal, 2010, 148(2 – 3): 354 – 364.
- [15] 倪晓宇, 吴涓. 铅离子的生物吸附动力学及吸附热力学研究[J]. 生物技术, 2008, 18(2): 29 – 32.
NI Xiaoyu, WU Juan. Study on biosorption kinetics and adsorption thermodynamics of lead ion [J]. Biotechnology, 2008, 18(2): 29 – 32.
- [16] 蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 等. HDTMA 改性蒙脱土对土壤 Cr (VI) 的吸附稳定化研究[J]. 环境科学, 2016, 37(3): 1039 – 1047.
JIANG Tingting, YU Kai, LUO Qishi, et al. Study on adsorption and stabilization of Cr (VI) in soil by HDTMA modified montmorillonite [J]. Environmental Science, 2016, 37(3): 1039 – 1047.
- [17] 聂世勇, 王学刚, 李鹏, 等. Mg/Fe 层状双金属氧化物材料吸附 U (VI) 的性能及吸附机制[J]. 稀有金属, 2019, 43(9): 920 – 927.
NIE Shiyong, WANG Xuegang, LI Peng, et al. Adsorption properties and mechanism of mg / Fe layered bimetallic oxide materials for U (VI) [J]. Rare metals, 2019, 43 (9): 920 – 927.
- [18] 付学博. 羧基化膨润土对水中重金属离子的吸附研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
FU Xuebo. Study on the adsorption of carboxylated bentonite to heavy metal ions in water [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.

Removal and mechanism of uranium containing wastewater by cetyltrimethylammonium bromide/chitosan composite modified bentonite

FAN Xiaolei^{1,2,3,4}

- (1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;
2. School of Water Resource and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;
3. Jiangxi Bureau of Geology, China University of Geosciences, Nanchang 330000, China;
4. Nuclear Industry Eastern China Construction Engineering Group Co. Ltd., Nanchang 330000, China)

Abstract: Treating low-uranium wastewater directly by natural bentonite has limited removal efficiency. The adsorption capacity will increase significantly after modification, but the current modification technologies are more complicated. In the paper, CTAB/CTS-B adsorption material was successfully prepared with cetyltrimethylammonium bromide and chitosan as modified materials, and characterized by SEM, EDS, XRD, XPS and FTIR. In this work, the adsorption performance and mechanism of CTAB/CTS-B for uranium were mainly studied. The results showed that the maximum removal rate of CTAB/CTS-B for low-concentration uranium-containing wastewater was more than 99% under the conditions of pH 7, dosage 3 g/L, adsorption time 2 h, rotational speed 180 r/min and room temperature. The adsorption process conforms to the pseudo-second-order kinetics and Elovich kinetics equation, and the adsorption behavior is complex with Langmuir equation. Thermodynamic analysis showed that the adsorption enthalpy changed to negative, $\Delta G^0 > 0$, adsorption entropy change $\Delta S^0 > 0$. Analysis of adsorption mechanism showed that ion exchange, electrostatic adsorption, C-C, C-O, amino, hydroxyl and carbonyl played an important role in the adsorption of uranium by CTAB/CTS-B, and the removal of uranium was still good after five cycles, indicating that CTAB/CTS-B has good reusability. CTAB/CTS-B has good adsorption capacity for low-uranium wastewater, and the synthesis technology is relatively simple, which is more suitable for application and promotion.

Key words: bentonite; low-uranium wastewater; modification technology; cetyltrimethylammonium bromide/chitosan composite modified bentonite (CTAB/CTS-B); adsorption material; adsorption mechanism; adsorption capacity; adsorption cost