

改性甘蔗渣吸附水中 Th(IV) 的研究

王攀峰¹ 邵文亮¹ 杨 贤¹ 王 强¹ 花 榕² 刘云海²

(1.核工业二〇三研究所, 咸阳 712000; 2.东华理工大学, 南昌 330013)

摘 要 以 NaOH 改性前后的甘蔗渣为吸附剂, 采用静态吸附法, 研究了 pH、离子强度、吸附时间、溶液浓度和温度等因素对改性前后甘蔗渣吸附水中 Th(IV) 的影响。结果表明: pH 对吸附的影响较大, 离子强度对吸附的影响较弱, 表明 Th(IV) 在改性前后甘蔗渣上的吸附受表面络合控制; 升高温度有利于吸附反应; 改性前的甘蔗渣达到吸附平衡的时间为 120min, 改性后的甘蔗渣达到吸附平衡的时间为 180min; 改性前后甘蔗渣吸附 Th(IV) 的过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型, 这表明 Th(IV) 在改性前后甘蔗渣上的吸附是受化学作用控制的单分子层的吸附。

关键词 钍, 改性甘蔗渣, 氢氧化钠, 吸附等温线, 吸附动力学

Study on the adsorption of thorium ion by modified bagasse

Wang Panfeng¹ Tai Wenliang¹ Yang Xian¹ Wang Qiang¹ Hua Rong² Liu Yunhai²

(1.No.203 Research Institute of Nuclear Industry, Xianyang 712000;

2.East China University of Technology, Nanchang 330013)

Abstract Using bagasse modified by sodium hydroxide as the adsorbent, the factors affected Th(IV) adsorption such as initial pH, ionic strength, adsorption time, temperature and initial Th(IV) concentration on unmodified and modified bagasse were investigated with static experiments. It was found that the sorption of Th(IV) was influenced strongly by pH and weakly by ionic strength. The mechanism of Th(IV) adsorption matched the coordination complexation. The elevated temperature was conducive to the adsorption reaction. The equilibrium time for the adsorption of Th(IV) on unmodified and modified bagasse were 120min and 180min. Adsorption process could be fitted better with the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm, which indicating that adsorption for Th(IV) was a monolayer adsorption controlled by the chemical reaction.

Key words Thorium, modified bagasse, sodium hydroxide, absorption isotherm, absorption kinetics

钍是一种天然放射性元素, 作为潜在的核能源, 其在地壳中的储量远大于铀的储量。钍作为铀的替代品, 在核能的开发与应用方面具有广阔的应用前景, 由此带来的放射性污染对人类健康和自然环境造成很大的危害, 从放射性废物和废水中将钍分离富集起来, 对核能的可持续发展具有十分重要的意义^[1-2]。目前分离富集钍的方法有化学沉淀法、萃取法、离子交换法、吸附法等^[3-6], 在放射性废水治理中吸附法被认为是一种有效的方法^[7]。

生物质吸附剂具有来源广泛、高效、种类多、廉价等特点, 因此得到广泛应用^[8-9]。甘蔗渣是制糖工业的废弃物, 富含纤维素、半纤维素和木质素, 含有大量的羟基和酚基, 特别是纤维素中含有较多的游

离醇羟基^[10-11]。采用化学方法对甘蔗渣进行改性, 可以得到对重金属吸附量较大的吸附剂^[12-14]。本研究利用氢氧化钠(NaOH)改性甘蔗渣, 研究在 pH、离子强度、吸附时间、溶液浓度和温度不同条件下, 改性前后甘蔗渣对水中钍 Th(IV) 的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甘蔗, 购自农贸市场; 盐酸(HCl)、硝酸、NaOH、高氯酸钠、草酸、尿素等均购自西陇科学股份有限公司; 偶氮胂Ⅲ、硝酸钍等购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 所有试剂均为分析纯。

电子天平(Sartoris 210s 型), 北京赛多利斯仪

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21761002、21501025); 江西省质谱科学与仪器重点实验室开放基金资助项目(JSMS201607); 核资源与环境保护部共建国家重点实验室资助项目(NRE313)

作者简介:王攀峰(1990-), 男, 工程师, 研究方向为放射化学。

器系统有限公司; pH计(PB-10型), 赛多利斯科学仪器有限公司; IKA 磁力搅拌器, 广州仪科实验室技术有限公司; 调速多用振荡器(HY-4型), 江苏金坛医疗仪器厂; 紫外-可见分光光度计(UV-2600型), 日本岛津公司; 台式高速离心机(TG16-WS型), 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; 电热恒温干燥箱(202-2型), 上海锦屏仪器仪表有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 钍标准储备液的配制

准确称取 1.1895g 四水合硝酸钍 $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 于 100mL 烧杯中, 加 10mL 浓 HCl, 盖上表面皿, 加热蒸至湿盐状, 再重复处理 1 次, 取下烧杯用浓度 4mol/L 的 HCl 冲洗表面皿及杯壁, 接着添加 10mL 浓度为 8mol/L 的 HCl, 置于 500mL 容量瓶中, 再加 5mL 浓度为 8mol/L 的 HCl, 用去离子水定容、摇匀, 得到质量浓度为 1mg/mL 的钍标准储备液。

1.2.2 甘蔗渣的改性

将黑皮甘蔗去皮榨汁后, 放入去离子水中反复煮沸去除可溶性物质和糖分, 用去离子水清洗过滤多次于 105℃ 烘干, 用粉碎机粉碎后过 100 目筛, 得到甘蔗渣(B), 密封保存备用。

称取 10g 甘蔗渣 B 置于 1L 锥形瓶中, 加入 500mL 质量浓度为 4g/L 的 NaOH 溶液, 在室温下振荡反应 24h, 用去离子水清洗过滤, 直至滤液为中性, 于 80℃ 烘干, 过 100 目筛, 得到改性甘蔗渣(MB), 密封保存备用。

1.2.3 吸附实验

准确称取 0.05g 甘蔗渣 B 和改性甘蔗渣 MB, 分别放入 250mL 锥形瓶中, 加入 100mL 浓度和 pH 一定的 Th(IV) 溶液, 恒温振荡一定时间后, 取出过滤, 采用 743 型大孔阳离子交换树脂分离偶氮胂Ⅲ分光光度法测定滤液中 Th(IV) 的浓度^[15], 并按式(1)计算吸附量。

$$Q_e = [(C_0 - C_e)V]/M \quad (1)$$

式中, Q_e 为吸附平衡时的吸附量, mg/g; C_0 为吸附前溶液中 Th(IV) 的初始质量浓度, mg/L; C_e 为吸附平衡时溶液中 Th(IV) 的质量浓度, mg/L; V 为 Th(IV) 溶液的体积, mL; M 为吸附剂质量, g。

2 结果与讨论

2.1 pH 及离子强度对吸附的影响

Th(IV) 在水溶液中易发生水解, 当溶液 $\text{pH} > 4$

时, Th(IV) 水解生成氢氧化钍, 从水溶液中沉淀析出^[16-17]。由于高氯酸根离子与大多数吸附剂和金属离子无表面络合行为^[18], 因此选用高氯酸钠(NaClO_4)来改变 Th(IV) 溶液中离子的强度。在 NaClO_4 浓度 0.01mol/L、温度 298.15K、吸附时间 240min、Th(IV) 初始质量浓度为 50mg/L 条件下, 选择 $\text{pH} = 1.0 \sim 4.0$ 的 Th(IV) 溶液进行吸附实验, 考察 pH 对改性前后甘蔗渣吸附 Th(IV) 的影响(见图 1)。由图可以看出: pH 对吸附的影响较大, 改性前后甘蔗渣对 Th(IV) 的吸附量均随着 pH 的增大而增加; Th(IV) 溶液 $\text{pH} = 3.5$ 时, 改性前甘蔗渣 B 吸附量为 32.91mg/g; 而改性后甘蔗渣 MB 的吸附量为 43.06mg/g。考虑到 Th(IV) 的水解沉淀, 选择 $\text{pH} = 3.5$ 的 Th(IV) 溶液进行后续实验。

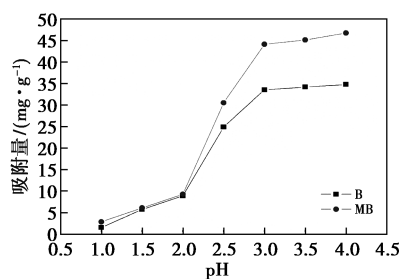


图 1 pH 对改性前后甘蔗渣吸附 Th(IV) 的影响

在 $\text{pH} = 3.5$ 、温度 298.15K、吸附时间为 240min、Th(IV) 初始质量浓度为 50mg/L 条件下, 考察离子强度对改性前后甘蔗渣吸附 Th(IV) 的影响(见图 2)。由图可以看出: 离子强度对改性前后甘蔗渣吸附 Th(IV) 的影响较弱。表面络合一般易受 pH 影响, 离子交换受离子强度影响较大^[19]。由图 1 可知, Th(IV) 溶液 pH 由 1.0 增加到 3.5 时, 改性前甘蔗渣 B 对 Th(IV) 的吸附量从 1.56mg/g 提高到 32.91mg/g, 改性后甘蔗渣 MB 对 Th(IV) 的吸附量从 2.89mg/g 提高到 43.06mg/g。从图 2 可知, NaClO_4 浓度由 0.01mol/L 增加至 0.25mol/L 时, 改性前甘蔗渣 B 对 Th(IV) 的吸附量从 32.85mg/g 减少至 30.21mg/g, 改性后甘蔗渣

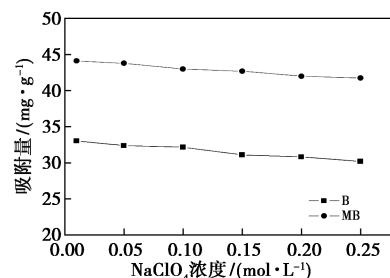


图 2 离子强度对改性前后甘蔗渣吸附 Th(IV) 的影响

MB 对 Th(IV) 的吸附量从 43.02mg/g 减少至 41.77mg/g。结合图 1 和图 2 可知,改性前后甘蔗渣对 Th(IV) 的吸附主要受 pH 的影响,其吸附过程由表面络合控制。

2.2 温度对吸附的影响

在 pH=3.5、NaClO₄ 浓度为 0.01mol/L、吸附时间 240min、Th(IV) 初始质量浓度为 50mg/L 条件下,考察温度对改性前后甘蔗渣吸附 Th(IV) 的影响(见图 3)。由图可知,随着溶液温度的升高,改性前后甘蔗渣对 Th(IV) 的吸附量也随之略微增加。这可能是因为温度的升高,加快了分子运动,提高了传质速率,增加了扩散系数。Th(IV) 溶液温度由 283.15K 提高到 313.15K 时,改性前甘蔗渣 B 对 Th(IV) 的吸附量从 32.04mg/g 增加到 34.35mg/g,改性后甘蔗渣 MB 对 Th(IV) 的吸附量从 42.89mg/g 增加到 45.21mg/g。这表明改性前后甘蔗渣对 Th(IV) 的吸附过程是吸热过程,升高温度有利于改性前后甘蔗渣对 Th(IV) 的吸附。

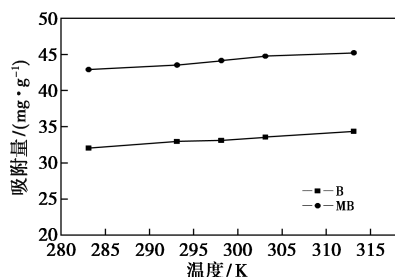


图 3 温度对改性前后甘蔗渣吸附 Th(IV) 的影响

2.3 吸附时间对吸附的影响

在 pH=3.5、NaClO₄ 浓度为 0.01mol/L、温度 298.15K、Th(IV) 初始质量浓度为 50mg/L 条件下,考察吸附时间对改性前后甘蔗渣吸附 Th(IV) 的影响(见图 4)。由图可知,改性前后甘蔗渣对 Th(IV) 的吸附量随吸附时间的延长而逐渐提高,最后趋于平缓。改性前甘蔗渣 B 达到吸附平衡的时间为 120min,吸附量为 33.52mg/g;改性后甘蔗渣 MB 达到吸附平衡的时间为 180min,吸附量为 43.56mg/g。

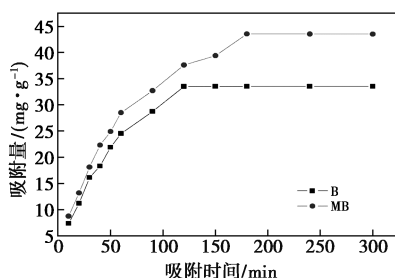


图 4 吸附时间对改性前后甘蔗渣吸附 Th(IV) 的影响

2.4 吸附机理研究

利用准一级动力学模型方程[见式(2)]和准二级动力学模型方程[见式(3)]^[20-21],研究改性前后甘蔗渣对 Th(IV) 的吸附机理。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (3)$$

式中, Q_e 为吸附平衡时的吸附量,mg/g; Q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; k_1 为准一级动力学吸附速率常数,min⁻¹; k_2 为准二级动力学吸附速率常数,g/(mg·min)。

准一级、准二级动力学模型参数见表 1。由表可以看出:准二级动力学模型中的相关系数 R^2 比准一级动力学模型的 R^2 大;并且准二级动力学模型中达到吸附平衡时的吸附量(Q_e)计算值与其实验值更相近,说明准二级动力学模型能更好地描述改性前后甘蔗渣对 Th(IV) 的吸附过程,且模拟结果与实验结果基本一致,表明吸附 Th(IV) 的过程是受化学作用控制的过程。

表 1 准一级、准二级动力学模型参数

动力学模型	改性前甘蔗渣 B	改性后甘蔗渣 MB
准一级动力学模型		
$k_1/(\text{min}^{-1})$	0.0275	0.0164
Q_e 计算值/(mg·g ⁻¹)	30.14	37.85
Q_e 实验值/(mg·g ⁻¹)	33.52	43.56
R^2	0.8123	0.9195
准二级动力学模型		
$k_2/[\text{g} \cdot (\text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})]$	0.0009	0.0005
Q_e 计算值/(mg·g ⁻¹)	32.93	43.36
Q_e 实验值/(mg·g ⁻¹)	33.52	43.56
R^2	0.9898	0.9952

2.5 溶液初始质量浓度对吸附的影响

在 pH=3.5、NaClO₄ 浓度 0.01mol/L、温度 298.15K、吸附时间为 240min 条件下,考察 Th(IV) 初始质量浓度对改性前后甘蔗渣吸附 Th(IV) 的影响(见图 5)。由图可知:Th(IV) 初始质量浓度由 10mg/L 提高至 80mg/L 时,改性前甘蔗渣 B 对 Th(IV) 的吸附量从 18.13mg/g 增加到 33.95mg/g,改性后甘蔗渣 MB 对 Th(IV) 的吸附量从 29.13mg/g 增加到 45.95mg/g;Th(IV) 初始质量浓度小于或等于 50mg/L 时,吸附量随 Th(IV) 溶液初始质量浓度的增大而提高;但 Th(IV) 初始质量浓度大于 50mg/L 时,吸附量增大的趋势变缓。原因可能是 Th(IV) 初始质量浓度的增加,增大了固液相之间的

浓度差,增强了 Th(IV)与改性前后甘蔗渣的相互作用,因此使吸附量不断增大。

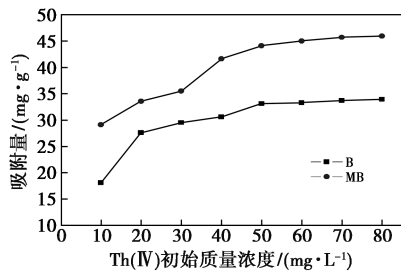


图 5 Th(IV) 初始质量浓度对改性前后甘蔗渣吸附 Th(IV) 的影响

为进一步探究 Th(IV) 初始质量浓度对吸附的影响,应用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型研究固液体系间的吸附^[22-23],Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程见式(4)、式(5)。

$$C_e/Q_e = 1/(Q_m K_L) + C_e/Q_m \quad (4)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (5)$$

式中, C_e 为吸附平衡时溶液中 Th(IV) 的质量浓度,mg/L; Q_m 为单层饱和吸附量,mg/g; K_L 为与吸附能量相关的参数,其值越大表明吸附的亲合力越大,L/mg; K_F 和 n 分别为与吸附容量和吸附强度相关的参数。

利用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型拟合的参数见表 2。由表可知:Langmuir 吸附等温模型中的相关系数 R^2 均大于 0.99,说明该模型能更好地描述改性前后甘蔗渣对 Th(IV) 的吸附过程,且吸附过程以单分子层的吸附为主。

表 2 吸附等温模型拟合参数

吸附等温模型	改性前甘蔗渣 B	改性后甘蔗渣 MB
Langmuir 吸附等温模型		
K_L	0.1081	0.0973
$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	38.31	52.08
R^2	0.9977	0.9946
Freundlich 吸附等温模型		
K_F	10.703	16.602
$1/n$	0.2794	0.2396
R^2	0.8762	0.9641

3 结论

改性前后甘蔗渣对水中 Th(IV) 的吸附能力,受溶液 pH、离子强度、温度、吸附时间和溶液初始质量浓度等因素的影响。实验结果表明:在 pH = 3.5、NaClO₄ 浓度为 0.01mol/L、温度为 298.15K

时,改性前的甘蔗渣达到吸附平衡的时间为 120min,改性后的甘蔗渣达到吸附平衡的时间为 180min;在 Th(IV) 初始质量浓度为 50mg/L 时,改性前的甘蔗渣对 Th(IV) 的吸附量为 32.91mg/g,改性后的甘蔗渣对 Th(IV) 的吸附量可达到 43.06mg/g;Th(IV) 在改性前后甘蔗渣上的吸附受表面络合控制,改性前后甘蔗渣吸附 Th(IV) 的过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型,表明 Th(IV) 在改性前后甘蔗渣上的吸附过程是受化学作用控制的单分子层吸热的吸附过程。

参考文献

- [1] Sud D, Mahajan G, Kaur M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: a review[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(14): 6017-6027.
- [2] Chen C L, Li X L, Wang X K, et al. Application of oxidized multi-wall carbon nanotubes for Th(IV) adsorption[J]. Radiochim Acta, 2007, 95(5): 261-266.
- [3] Munter R. Technology for the removal of radionuclides from natural water and waste management: state of the art[J]. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 2013, 62(2): 122-132.
- [4] 宋金如, 龚治湘, 祝旭初. CL-5209 萃淋树脂吸附钍的性能和机理研究[J]. 华东地质学院学报, 2000, 23(4): 271-276.
- [5] Daneshvar G, Jabbari A, Yamini Y, et al. Determination of uranium and thorium in natural waters by ICP-OES after on-line solid phase extraction and preconcentration in the presence of 2, 3-dihydro-9, 10-dihydroxy-1, 4-antracenedione[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2009, 64(6): 602-608.
- [6] Ilaiyaraaja P, Deb A K S, Sivasubramanian K, et al. Removal of thorium from aqueous solution by using PAMAM dendron-functionalized styrene divinyl benzene[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 297(1): 59-69.
- [7] 刘建亮, 罗明标, 袁自遵, 等. 钛酸纳米晶须的制备及其对 Th(IV) 的吸附性能研究[J]. 功能材料, 2013, 23(44): 3496-3501.
- [8] 黄瑶瑶, 石润平, 黄涵芳, 等. 柚子皮对模拟放射性废水中钍(IV) 的选择性吸附[J]. 应用化工, 2017, 26(9): 1742-1747.
- [9] 王攀峰, 聂文斌, 花榕, 等. 骨粉对放射性废水中钍的吸附行为研究[J]. 原子能科学技术, 2015, 49(7): 1165-1169.
- [10] 刘洋, 洪亚楠, 姚艳丽, 等. 中国甘蔗渣综合利用现状分析[J]. 热带农业科学, 2017, 37(2): 91-95.
- [11] 熊佰炼, 崔译霖, 张进忠, 等. 改性甘蔗渣吸附废水中低浓度 Cd²⁺ 和 Cr³⁺ 的研究[J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2010, 32(1): 118-123.
- [12] 胡凯光, 刘增刚. 改性甘蔗渣吸附含铀废水研究[J]. 南华大学学报: 自然科学版, 2016, 30(4): 32-37.
- [13] 张红云, 杨慧珠, 薛印, 等. 改性蔗渣纤维对稀土离子吸附特性研究[J]. 中国稀土学报, 2017, 35(2): 231-237.

(下转第 186 页)