

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.05.016

高岭土对酸性水中铀的吸附试验

曾琴,周义朋,黎广荣,徐玲玲,赵凯,母海琳

(东华理工大学核资源与环境国家重点实验室,南昌330013)

摘要:黏土矿物的吸附作用是铀矿酸法地浸体系铀的迁移影响因素之一。采用高岭土与pH 2.0、铀浓度55 mg/L的酸性含铀溶液在17 ℃恒温条件下开展了不同液固比的吸附试验。结果表明,经与高岭土作用97.5 h后,不同液固比条件下液相铀浓度依次降至0.06~48.76 mg/L,铀浓度与液固比正相关。铀浓度下降不仅因吸附作用,铀的水解沉淀是重要原因、甚至是主要原因。液固比越小,溶液pH上升幅度越大,铀水解沉淀越显著,pH=2.8~2.9是溶解铀开始发生明显沉淀的临界值。酸性条件下高岭土对铀的吸附量较小,且主要发生在初期短时间内,吸附反应进行0.5 h时不同液固比试验吸附量为44.8~57.04 μg/g,随后出现解吸的现象,解吸平衡后的铀吸附量总体与液固比正相关。解吸过程的发生与溶解铀水解沉淀导致液相铀含量降低、高岭土分子结构和表面电荷变化、以及水化学组分变化等多因素综合影响有关。

关键词:高岭土;酸性水;铀;吸附;铀水解

中图分类号:TL212.1⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2021)05-0097-06

Experiment of Kaolin Adsorption of Dissolved Uranium in Acidic Water

ZENG Qin, ZHOU Yi-peng, LI Guang-rong, XU Ling-ling, ZHAO Kai, MU Hai-lin

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

Abstract: Clay minerals adsorption on uranium is one of influencing factors on uranium migration in acid in-situ leaching system. Kaolin was used as adsorption medium to carry out different L/S experiments on acidic uranium solution with pH value of 2.0 and uranium concentration of 55 mg/L at 17 ℃. The results show that after 97.5 h interaction with kaolin, uranium concentration in liquid phase drops to 0.06—48.76 mg/L under different L/S, and uranium concentration is positively correlated with L/S. Decrease of uranium concentration is not only due to adsorption, but also due to hydrolysis and precipitation of uranium. The smaller the L/S is, the larger the pH value of solution rising, and the more significant the uranium hydrolysis precipitation is. Critical limit of pH value for significant precipitation of dissolved uranium is 2.8—2.9. Adsorption capacity of kaolin to uranium is small and mainly occurs in initial short period within acidic conditions. Adsorption reaction is carried out for the first 0.5 h, and adsorption capacity of different L/S ranges from 44.8 μg/g to 57.04 μg/g, followed by desorption. Uranium adsorption capacity after desorption equilibrium is positively correlated with L/S in general. Occurrence of desorption is related to drops of uranium content in liquid phase, change of molecular structure and surface charge of kaolin, and change of hydrochemical composition.

Key words: kaolin; acid solution; uranium; adsorption; uranium hydrolytic precipitation

收稿日期:2020-12-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(42072285,41572231)

作者简介:曾琴(1996-),女,江西吉安人,硕士研究生;通信作者:周义朋(1974-),男,博士,教授

吸附作用是影响铀在地下水系统中迁移的重要因素^[1-2]。黏土矿物作为铀的天然吸附介质,在沉积岩中广泛存在,近年来,有关黏土矿物尤其是高岭土对铀的吸附作用研究较多^[3-5]。研究表明,中性、弱酸性条件环境下,高岭土对铀的吸附作用显著^[6-8]。在一些酸性条件下高岭土对铀的吸附研究中,经过与高岭土作用,液相铀含量也会显著降低,往往被统归于吸附作用^[9]。事实上,含铀水与黏土矿物作用过程中导致溶液铀含量下降,不仅有黏土矿物的吸附作用,还有水岩作用导致水化学条件尤其是pH的变化引起铀的沉淀,而这一点在有关黏土矿物对铀的吸附研究中鲜有讨论^[10-12]。

砂岩型铀矿地层中以高岭土为主的黏土矿物含量一般能达到10%~30%,在砂岩型铀矿酸法地浸水岩体系中,pH在时空上的变化幅度大,含铀溶液与高岭土作用过程中溶解铀的吸附—沉淀作用还有待研究^[13-17]。本文采用高岭土和配制的酸性含铀溶液,开展不同液固比条件下高岭土对铀的吸附试验,探讨反应过程中铀的吸附—沉淀作用。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

含铀溶液采用八氧化三铀(U₃O₈,纯度99.99%)、超纯水和分析纯硫酸制备。制备方法:精确称取1 179.0 mg U₃O₈至100 mL烧杯内,加入15 mL双氧水,放置加热板上加热,逐滴加入浓硫酸,待溶液变为亮黄色,冷却后移至20 L容量瓶中,超纯水定容,配制溶液。实测铀浓度为55 mg/L,pH为2。

高岭土经粉碎、水洗、过200目筛,沉淀烘干后备用。

1.2 试验方法

吸附试验在置于恒温摇床的500 mL锥形瓶中进行。加入50 g高岭土和一定量(据设定的液固比而定)的含铀溶液。锥形瓶用保鲜膜封口,于17℃的恒温摇床中以120 r/min转速振荡,反应达到预定时间后取出,在高速离心机中以3 000 r/min转速离心5 min进行固液分离,取上清液测定pH,用0.22 μm膜进行过滤,然后采用ICP-OES在波长409.01 nm处测定上清液铀含量。根据试验前后溶液铀含量计算高岭土对铀的吸附量。计算公式^[18]如下:

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中,C₀为溶液初始铀浓度(mg/L);C_t为t时刻溶液铀浓度(本文中的C_t系考虑铀的沉淀后的铀浓度值),(mg/L);V为溶液体积(mL);m为加入高岭土的质量(g);q_t为吸附时间t时的吸附量(μg/g)。

试验采用五种不同的液固比(体积质量比,mL/g):2、3、4、5和6,高岭土均为50 g。

各液固比吸附试验于第0.5、1.5、3.5、7.5、13.5、25.5、49.5、73.5、97.5 h对溶液进行化学分析,分析项目包括:pH、Mg²⁺、Al³⁺、U(VI)、SO₄²⁻、Cl⁻。为避免频繁取样过度干扰试验,每个液固比试验均采用9个平行样,它们依次对应上述9个监测时间点,对应样品到达预定的时间则取出进行固液分离后进行化学分析,分析数据代表该液固比相应时间点的吸附结果。

2 结果与讨论

2.1 液相铀浓度变化特征

各液固比吸附试验过程中液相铀浓度变化如图1所示。液固比为2、3和4的试验铀浓度随时间变化下降幅度较明显;液固比5和6在反应达到7.5 h时铀浓度则趋于平衡,后期前者略有下降、后者略有上升。试验结束时(97.5 h)液固比从小到大液相铀浓度依次为0.06、1.55、12.28、45.07和48.76 mg/L,说明液相铀浓度与液固比正相关。

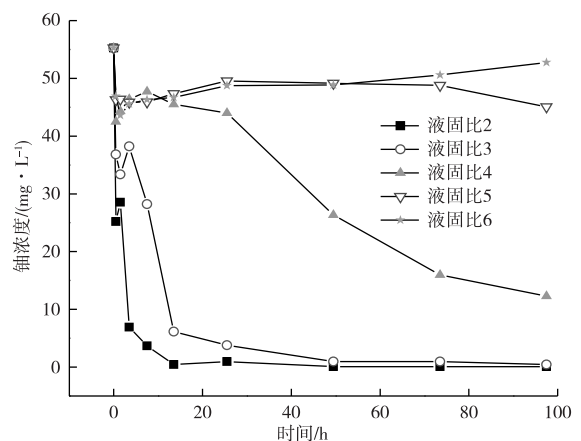


图1 各试验液相铀浓度变化

Fig. 1 Changes of uranium concentration in liquid phase of each test

2.2 溶液化学组分变化与铀的水解沉淀

如前所述,试验过程中出现的液相铀浓度下降,不仅有高岭土对铀的吸附作用,还有铀的水解沉淀。当pH、Eh、水化学组分、温度、压力等水文地球化学条件发生不利于铀溶解的变化时,液相中的铀因水

解、还原等反应自水中沉淀析出。

吸附试验反应过程中,溶液中的 H^+ 逐渐消耗,溶液的 pH 升高,如图 2 所示,pH 上升速度和幅度与液固比反相关。液固比为 2 和 3 的 pH 变化趋势较明显,试验结束时分别升至 3.9 和 3.7,液固比为 4、5 和 6 的试验 pH 上升幅度则较小,分别从初始值 2.0 变化到 2.8、2.7 和 2.43。

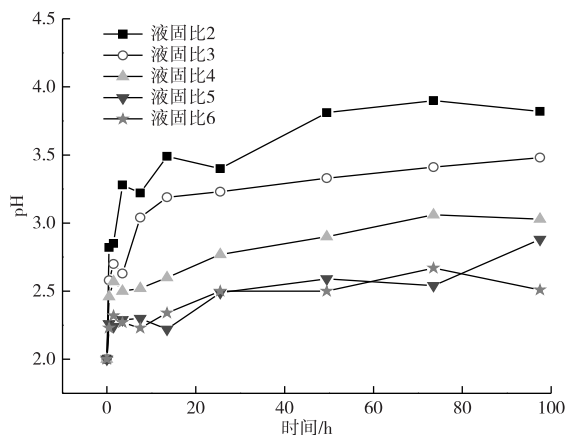
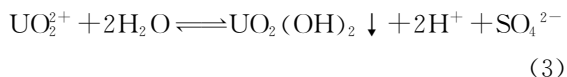
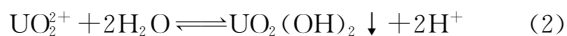


图 2 各试验 pH 变化

Fig. 2 Changes of pH values of each test

pH 的升高可引起 $U(VI)$ 发生水解生成难溶的 $UO_2(OH)_2$ 而沉淀,导致溶液铀含量下降^[19-20]。



为了分析 pH 发生变化所导致的铀水解沉淀量,采用 1.1 节所述的含铀溶液,分别取上述五种液固比吸附试验的液量,加入 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节含铀溶液 pH,模拟图 2 所示对应液固比吸附试验的 pH 变化过程,并分析对应 pH 的铀含量,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,水溶液中 pH 的变化对铀含量有显著影响。pH 在 2.0~3.9 时,铀浓度的变化范围为 0.32~55.24 mg/L。当 $2.0 \leq pH < 2.82$ 时,溶液铀浓度为 53.73~55.24 mg/L,水解程度较轻;在 pH 超过 2.82 并继续上升的过程中,溶液中的铀浓度急剧下降,pH 升至 3.2 以上时,铀浓度降

至 5 mg/L 以下,表明这一过程中铀发生了显著的水解沉淀。

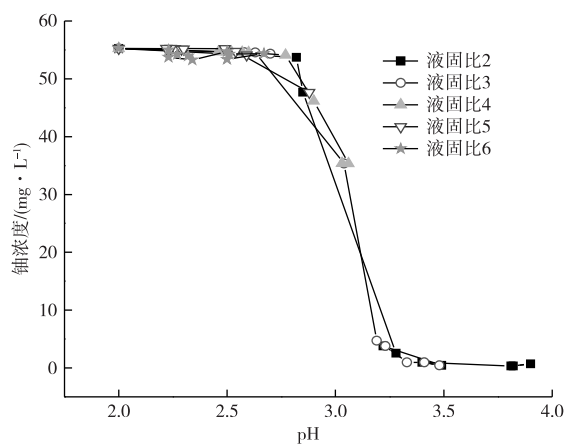


图 3 各试验 pH 上升过程中的铀浓度变化

Fig. 3 Changes of uranium concentration during rise of pH value of each test

高岭土与酸性含铀溶液相互作用也导致了溶液离子组分的变化(图 4)。图 4 结果显示, Al^{3+} 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 从高岭土中溶解进入溶液,这其中发生的作用包括水中 H^+ 与高岭土中 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 的阳离子交换作用,也包括高岭土中少量含氯矿物杂质的溶解作用; Al^{3+} 、 Mg^{2+} 的溶出对高岭土微观结构和表面电荷造成的变化会在一定程度上影响高岭土对铀的吸附。 SO_4^{2-} 浓度则显著下降,其原因与高岭土对 SO_4^{2-} 的吸附有关(酸性条件下高岭土可显著吸附 SO_4^{2-} ^[21]),溶液中 SO_4^{2-} 含量的下降则促进了式(3)所示的硫酸铀酰水解,使铀浓度下降。

2.3 高岭土对铀的吸附作用

从前述 pH 升高对液相铀浓度的影响不难看出,图 1 所示各试验过程中液相铀含量的下降有相当一部分是因体系 pH 升高(图 2 所示)引起铀水解沉淀导致的,将各试验液相铀含量下降总量(图 1 所示)扣除因 pH 条件下的铀水解沉淀量,得到的差值可认为是高岭土吸附作用导致液相铀含量的下降量,并由此据式(1)计算出高岭土对铀的吸附量 q_t ,结果如图 5 所示。

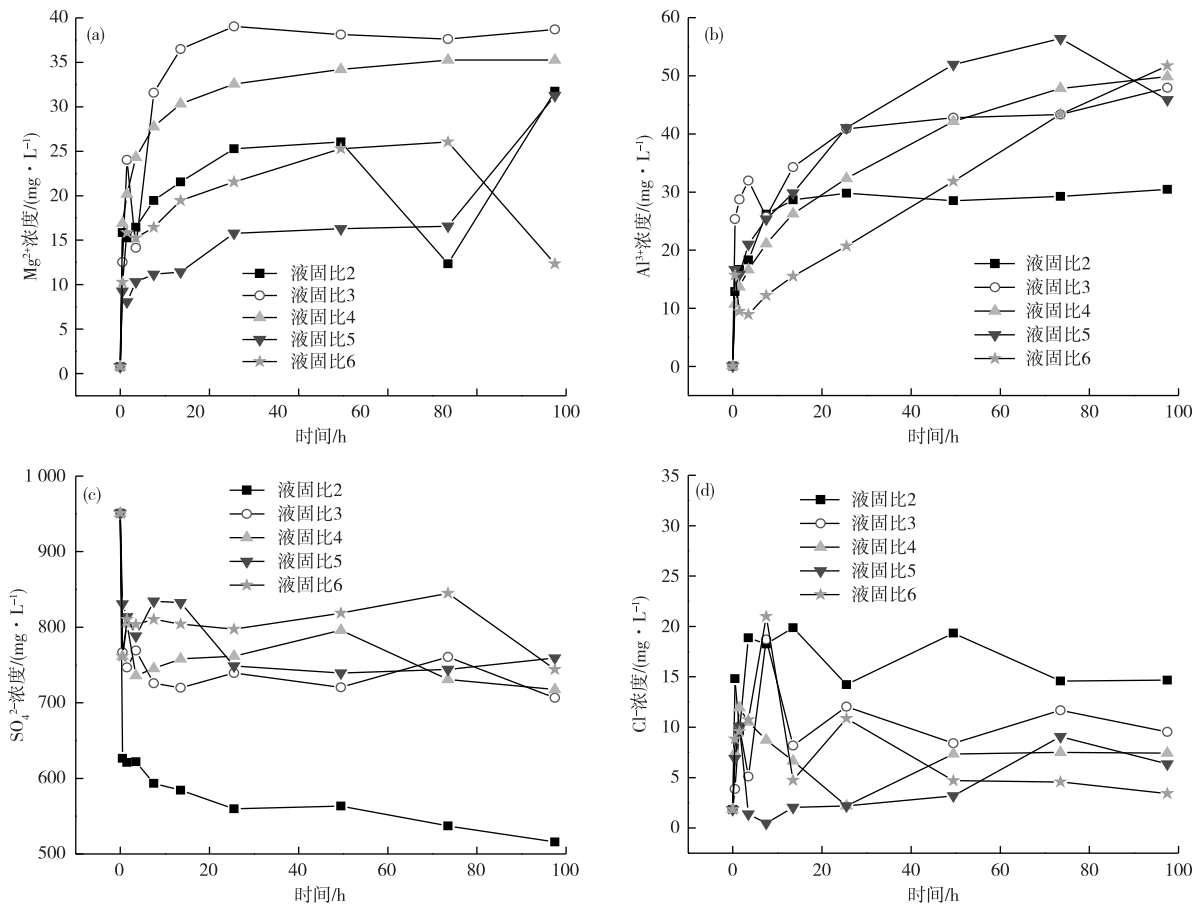


图4 各试验液相 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 含量变化

Fig. 4 Content changes of Mg^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} and Cl^- in liquid phase of each test

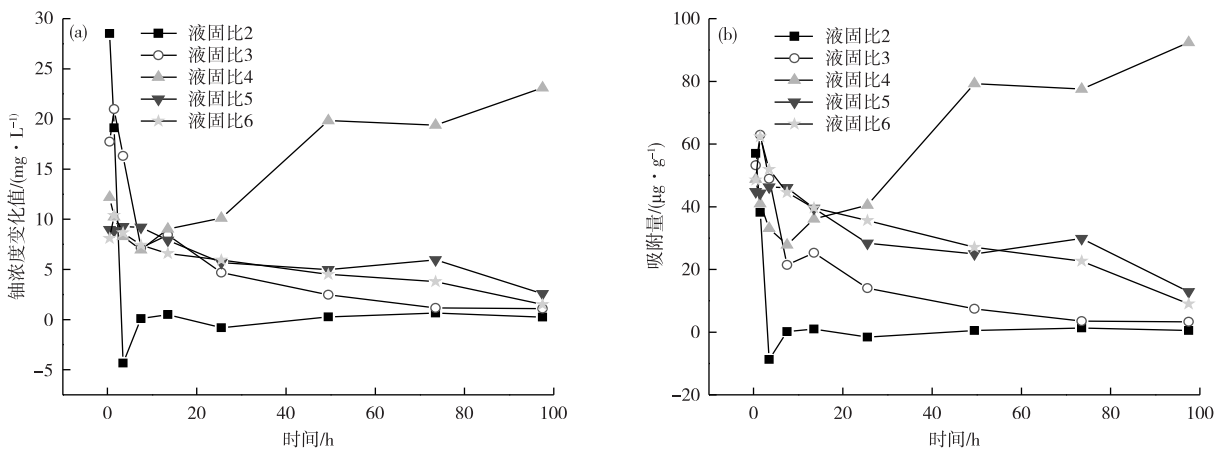


图5 不同液固比铀吸附量历时曲线

Fig. 5 Adsorption duration curves of uranium under different L/S

反应 0.5 h 各试验铀吸附量按液固比从小到大分别为 57.04、53.22、48.78、44.8、48.54 $\mu\text{g/g}$ ，试验结束时(97.5 h)对应的铀吸附量则分别为 0.50、3.3、92.4、12.9、9 $\mu\text{g/g}$ 。可见，在反应开始后很短的时间内发生高岭土对铀的吸附作用后，随即呈现

出解吸现象。这一过程中有诸多因素对铀的吸附产生影响，比如：铀的沉淀使液相铀含量下降导致吸附量也随之降低，pH 的上升则有利于铀酰离子与高岭土表面羟基络合从而促进吸附， SO_4^{2-} 在高岭土表面的竞争性吸附则降低铀酰络合阴离子的吸附，

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在酸的作用下从高岭土中溶出对铀酰络合阴离子的静电吸附产生影响等。吸附量的变化趋势取决于具体条件下哪些因素占优,这也是图5所示液固比4与其它有所不同的原因。总而言之,影响因素错综复杂,还有待于进一步研究。

试验结果表明,酸性含铀溶液与高岭土的水岩作用过程中,与pH升高发生铀水解沉淀量相比,高岭土对铀的吸附量还相对要低一些。因此,讨论酸性条件下高岭土对铀的吸附问题时,铀的水解沉淀是不可忽视的。

3 结论

1)高岭土与酸性含铀水的水岩体系中,水岩反应引起体系pH升高可导致溶解铀发生水解沉淀。液固比越小,溶液pH升幅越大,铀的水解沉淀也越显著。pH=2.8~2.9是溶解铀开始发生明显沉淀的临界值。

2)酸性条件下高岭土对铀的吸附作用发生在0.5 h甚至更短的时间内,吸附量总体上与液固比负相关,但差异不显著。随着水岩作用的持续,吸附铀逐渐解吸,解吸过程的发生与溶解铀水解沉淀导致液相铀含量降低、高岭土分子结构和表面电荷变化、以及水化学组分变化等多因素综合影响有关。解吸基本达到平衡后的铀吸附量总体上与液固比呈正相关关系。

3)讨论高岭土对酸性水中铀的吸附作用,需要考虑因水岩反应对水化学成分的改变及其对铀的吸附作用产生的影响,包括体系pH升高所导致的铀的水解沉淀。

参考文献

- [1] 张虹,冷阳春,宋怡婷,等.水相环境中高岭土对U(VI)的吸附行为[J].化学工程,2018,46(9):28-31,52.
ZHANG H, LENG Y C, SONG Y T, et al. Adsorption behavior of U(VI) by kaolin in aqueous environment[J]. Chemical Engineering, 2018, 46(9): 28-31, 52.
- [2] 李衡,周义朋,周维宇,等.砂岩铀矿围岩中性条件下对铀的吸附试验[J].有色金属(冶炼部分),2019(8):65-69.
LI H, ZHOU Y P, ZHOU W Y, et al. Experimental study on adsorption of uranium by surrounding rock of sandstone uranium deposit under neutral conditions[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(8): 65-69.
- [3] 王孝强,李平川,冷阳春,等.水相环境中pH对Pu在膨润土中吸附行为的影响[J].原子能科学技术,2013,47(4):523-528.
WANG X Q, LI P C, LENG C Y, et al. Effect of pH to adsorption behavior of Pu on bentonite in aqueous environment [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2013, 47(4): 523-528.
- [4] 张娜,张陶娜,蒋京呈,等.叶腊石对水溶液中铀的吸附研究[J].中国科学:化学,2016,46(4):409-416.
ZHANG N, ZHANG T N, JIANG J C, et al. Sorption of uranium from aqueous solution with pyrophyllite[J]. Scientia Sinica Chimica, 2016, 46(4): 409-416.
- [5] 崔瑞萍,李义连,景晨.伊利石对水溶液中低浓度铀的吸附[J].环境化学,2015,34(2):314-320.
CUI R P, LI Y L, JING C. Adsorption of uranium from aqueous solution on illite [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(2): 314-320.
- [6] 景晨,李义连,徐佳丽,等.高岭土对的铀吸附试验研究[J].安全与环境工程,2014,21(1):73-82.
JING C, LI Y L, XU J L, et al. Research on the sorption experiment of uranium on kaolinite[J]. Safety and Environmental Engineering, 2014, 21(1): 73-82.
- [7] 刘晓宇,黎春,田文字,等.铀酰离子吸附在高岭土基面的分子动力学模拟[J].物理化学学报,2011,27(1):59-64.
LIU X Y, LI C, TIAN W Y, et al. Molecular dynamics modeling of uranyl ion adsorption onto the basal surfaces of kaolinite[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(1): 59-64.
- [8] 赵玉婷,冷阳春,王彦惠,等.高岭土对U(VI)的吸附性能研究[J].核技术,2019,42(8):34-40.
ZHAO Y T, LENG Y C, WANG Y H, et al. Study on adsorption properties of clay rock to uranium(VI)[J]. Nuclear Techniques, 2019, 42(8): 34-40.
- [9] 高亮.U(VI)和Th(VI)在高岭土上的吸附研究[D].兰州:兰州大学,2010.
GAO L. Study on the adsorption of U(VI) and Th(VI) onto kaolinite[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2010.
- [10] 成建峰,冷阳春,庾先国,等.pH值对U、Pu的吸附影响[J].核化学与放射化学,2017,39(3):213-217.
CHENG J F, LENG Y C, TUO X G, et al. Effect of pH on adsorption characteristics of uranium and plutonium[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2017, 39(3): 213-217.
- [11] 赖捷.U(VI)在粘土岩矿物表面中的吸附机理研究[D].四川绵阳:西南科技大学,2018.
LAI J. Study on adsorption mechanism of U(VI) on clay mineral surface[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018.
- [12] 徐辉,韩小元,梁威,等.氨基膦酸衍生硅胶吸附剂分离

- 铂、钯和铀[J]. 稀有金属, 2018, 42(2): 113-122.
- XU H, HAN X Y, LIANG W, et al. Sorption and separation of Pt, Pd and U from aqueous solution by aminophosphonic acid derivative silica [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2018, 42(2): 113-122.
- [13] 陈阳, 程宏飞, 邓宇涛, 等. 黏土矿物对铀的吸附作用研究进展[J]. 化工矿产地质, 2019, 37(2): 93-98.
- CHEN Y, CHENG H F, DENG Y T, et al. Geology of chemical minerals progress in uranium adsorption by clay minerals[J]. Geology of Chemical Minerals, 2019, 37(2): 93-98.
- [14] 高柏, 史维浚, 王国华, 等. 地浸过程中溶质(铀)迁移特征研究[J]. 铀矿地质, 2003, 19(2): 100-105.
- GAO B, SHI W J, WANG G H, et al. Uranium geology study of migration characteristics of solute(uranium) during in-situ leach process [J]. Uranium Geology, 2003, 19(2): 100-105.
- [15] 廖容, 王新宇, 杨旅涵, 等. 影响黏土矿物吸附铀的因素研究进展[J]. 广州化工, 2017, 45(21): 10-12, 37.
- LIAO R, WANG X Y, YANG L H, et al. Research progress on factors affecting uranium sorption of clay minerals[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(21): 10-12, 37.
- [16] 杜作勇, 冷阳春, 卫纯纯, 等. 伊利石和高岭石对 U(VI) 的吸附[J]. 核化学与放射化学, 2019, 41(5): 503-508.
- DU Z Y, LENG Y C, WEI C C, et al. Adsorption of illite and kaolin for U(VI)[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2019, 41(5): 503-508.
- [17] 高柏, 孙占学, 史维浚. 地浸过程中铀迁移特征及条件的实验研究[J]. 地质评论, 2003, 49(3): 316-321.
- GAO B, SUN Z X, SHI W J, et al. An experimental study of migration characteristics and conditions of uranium during the in-situ leaching process [J]. Geological Review, 2003, 49(3): 316-321.
- [18] 侯作贤. U(VI) 在花岗岩组分矿物上的吸附行为研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2015.
- HOU Z X. Sorption of U(VI) on mineralogical components of granite[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2015.
- [19] 尹卓忻. 铀(VI)、钍(IV)在活性白土和钾长石上的吸附研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
- YIN Z X. Investigations of U(VI) and Th(IV) sorption on activated bentonite and K-feldspar [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- [20] 史维浚. 铀水文地球化学原理[M]. 北京: 原子能出版社, 1990: 237-250.
- SHI W J. Principles of Uranium Hydrogeochemistry[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1990: 237-250.
- [21] FRIMMEL F H. Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems [M]. America: Wiley-Interscience, 1992: 73.