

膨润土对U(VI)的吸附机理研究

杜作勇¹ 王彦惠¹ 李东瑞¹ 庾先国²

1(西南科技大学 国防科技学院 绵阳 621010)

2(四川理工学院 自贡 643000)

摘要 以高庙子膨润土为研究对象,通过静态吸附实验,考查了高庙子膨润土对U(VI)的吸附特征,研究了接触时间、固液比、铀的初始浓度、pH、离子类型和离子浓度等因素对U(VI)吸附特征的影响,并讨论了膨润土对U(VI)的吸附动力学和热力学过程。结果表明:吸附过程在24 h后达到动态平衡;最佳吸附固液比为1:300;最佳吸附初始浓度为40 mg·L⁻¹;在pH为5时,膨润土对U(VI)的吸附效果最好,过酸或过碱都会影响膨润土对U(VI)的吸附;溶液中Ca²⁺、CO₃²⁻显著降低了膨润土对U(VI)的吸附效果,影响程度随着离子浓度的增加而增大;Freundlich等温吸附模型和准二级动力学模型对吸附过程的拟合效果较好,主要表现为多层吸附。

关键词 膨润土, 六价铀, 吸附, 动力学模型, 热力学模型

中图分类号 TL941

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.020301

Adsorption mechanism of U(VI) by bentonite

DU Zuoyong¹ WANG Yanhui¹ LI Dongrui¹ TUO Xianguo²

1(Laboratory of National Defense for Radioactive Waste and Environmental Security,

Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

2(Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract [Background] The research on the disposal of clay rock in high-level waste is still in the initial stage, and little attention has been paid to the migration mechanism of nuclide in clay rock treatment system in previous work. [Purpose] This study aims at the adsorption behavior of U(VI) in Gaomiaozi bentonite and provide reference for the safety evaluation system of high level waste disposal storehouse. [Methods] The sorption behavior of U(VI) on Gaomiaozi bentonite was studied as a function of adsorption time, solid-to-liquid ratio, initial concentration of U(VI), pH value, the type of ionic species and ionic concentration by the static experimental method. Both scanning electron microscope (SEM) and infrared spectrometer were employed to experimental observation. The adsorption kinetics and thermodynamic of U(VI) in bentonite was discussed. [Results] Experimental results showed that the equilibrium time of U(VI) sorption on bentonite was about 24 h. The optimum adsorption ratio was 1:300. The optimum initial concentration was 40 mg·L⁻¹. When the pH value was 5, the ability of absorption reaches the best, the acid or alkaloid would affect the adsorption of bentonite on U(VI). Ca²⁺ and CO₃²⁻ in solution significantly reduce the adsorption of U(VI) by bentonite, and the degree of influence increases with the increase of ion concentration.

国家自然科学基金(No.41630646)、国家自然科学基金青年基金(No.41603124)资助

第一作者: 杜作勇, 男, 1994年出生, 2017年毕业于西南科技大学, 现为硕士研究生, 研究领域为核素迁移

通信作者: 庾先国, E-mail: tuoxg@cdut.edu.cn

收稿日期: 2018-10-30, 修回日期: 2018-12-08

Supported by National Nature Science Foundation of China (No.41630646), Youth Found of National Nature Science Foundation of China (No.41603124)

First author: DU Zuoyong, male, born in 1994, graduated from Southwest University of Science and Technology in 2017, master student, focusing on nuclide

Corresponding author: TUO Xianguo, E-mail: tuoxg@cdut.edu.cn

Received date: 2018-10-30, revised date: 2018-12-08

[Conclusions] The sorption isotherm of U(VI) can be simulated very well using the Freundlich and follow the quasi-2nd order kinetic equation, indicating that the adsorption is a multi-layer adsorption model.

Key words Bentonite, U(VI), Adsorption, Dynamics model, Thermodynamic model

随着石油、天然气等传统能源日益减少,核能已逐渐成为人类选择的重要能源^[1]。但是核设施退役过程中会产生大量含铀放射性废物,成为越来越严重的社会问题和环境问题^[2]。目前对废液中铀的去除方法有化学沉淀法、离子交换法、吸附法等^[3-4]。其中吸附法具有成本低、工艺成熟、吸附剂来源广等优点,经过多年的研究和实践发现,能有效去除废水中铀^[5]。但是传统的吸附剂存在吸附性差、容易造成二次污染等问题,阻碍了吸附法在放射性废物处理处置中的广泛应用。

膨润土资源丰富,分布广泛,其具有较大的比表面积、极低的水传导性和良好的核素吸附性,被广泛用于环保、化工等领域^[6-7]。U(VI)作为21世纪放射性废物处置安全评价中的重点研究对象之一,既是反应堆所需的重要原料,又是乏燃料处理的关键核素。水溶液中的U(VI)通常以 UO_2^{2+} 的形式存在,具有放射性强、释热量高、生物毒性大等特点,在一定

程度上造成了去除的困难,对生态环境构成严重的威胁^[8]。目前有关膨润土与U(VI)作用的研究较少,有待进一步探讨。本文通过静态吸附实验,研究了高庙子膨润土吸附U(VI)的能力,探讨了不同影响因素对高庙子膨润土吸附U(VI)的影响,同时,从吸附热力学和动力学分析高庙子膨润土对U(VI)吸附的规律与机理,以期对放射性废物的污染控制提供依据。

1 实验部分

1.1 试验试剂和仪器

U(VI)储备液的配制:用 U_3O_8 配制浓度为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的U(VI)储备溶液,稀释后进行实验;吸附材料为内蒙古高庙子膨润土;盐酸、氢氧化钠、硝酸、偶氮胂(III)等试剂均为分析纯,高庙子膨润土的化学成分见表1。

表1 高庙子膨润土的化学成分(%)
Table 1 The chemical composition of Gaomiaozi bentonite (%)

	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaO	K_2O	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	MnO
ω	12.14	44.65	0.13	13.20	1.24	0.45	4.10	2.10	0.23	0.23

UV-3150紫外可见-近红外分光光度计; Nicolet-5700红外吸收光谱仪; EVO18型场发射扫描电子显微镜; 202电热恒温干燥箱; 800-2型离心机; WGNP1125型超纯水制备系统; DZS-708L电子pH计等。

1.2 膨润土吸附U(VI)前后表征

红外光谱分析:分别取1 g吸附U(VI)前后的膨润土与100 mg KBr充分混匀、压片,放入光谱仪,测定其红外吸收光谱。

扫描电镜:在样品台上贴上导电胶,分别取少量吸附铀前后的膨润土样品置于导电胶上,然后干燥、喷金,在扫描电镜上扫描,并观察样品形态。

1.3 试验方法

在一系列10 mL离心管中,加入一定量膨润土和7.2 mL纯水,密封管口,以 $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 25°C 下震荡2 h后静置24 h,在离心管中分别加入0.8 mL浓度为 $400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铀标液,加盖后斜置于振荡器上在 $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 25°C 条件下连续震荡24 h,离心分离,移取一定量的上清液对溶液中的铀浓度进行测定^[9],膨润土对U(VI)吸附能力用分配系数 K_d 进行

衡量,其计算公式如下^[10]:

$$K_d = \frac{C_o - C_t}{C_t} \times \frac{V}{M} \quad (1)$$

式中: K_d 为吸附分配系数, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$; C_o 、 C_t 分别为吸附前后铀的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液的总体积, mL ; M 为膨润土质量, g。

每组实验均做了三组平行实验,取平均值通过式(1)用Origin 9.0软件进行画图表征。

时间对吸附的影响:称取11份膨润土0.04 g分别放入11个10 mL离心管中,然后分别装有土样的离心管中加入7.2 mL纯水,密封管口,以 $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 25°C 下震荡2 h后静置24 h,在离心管中分别加入0.8 mL浓度为 $400 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的铀标液,加盖后斜置于振荡器上 $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 25°C 条件下连续震荡24 h,每隔一段时间取出离心管,在离心机上以 $3\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心10 min,而后吸取上清液1 mL测定铀的质量浓度。

固液比对吸附的影响:分别称取膨润土0.2 g、0.1 g、0.08 g、0.053 3 g、0.04 g、0.026 6 g、0.02 g放

入7个10 mL离心管中,然后在分别装有土样的离心管中加入7.2 mL纯水,分别设计成固液比为1:40、1:80、1:100、1:150、1:200、1:300、1:400,密封管口,震荡后静置,在离心管中分别加入0.8 mL浓度为 $400\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的铀标液,剩余步骤同上处理。

初始浓度对吸附的影响:称取膨润土7份,每份0.04 g分别放入7个10 mL的离心管中,然后在分别装有土样的离心管中加入7.8 mL、7.6 mL、7.4 mL、7.2 mL、6.8 mL、6.4 mL、6.0 mL的纯水,密封管口,震荡后静置,然后分别向装有土样的离心管中加入0.2 mL、0.4 mL、0.6 mL、0.8 mL、1.2 mL、1.6 mL、2.0 mL的 $400\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的铀标液将铀浓度分别调成 $10\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $20\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $30\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $40\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $60\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $80\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,剩余步骤同上处理。

pH对吸附的影响:称取膨润土6份,每份0.04 g分别放入6个10 mL离心管中,然后在分别装有土样的离心管中加入7.2 mL、pH为2、4、5、6、7、8、10的水溶液,密封管口,震荡后静置,然后分别装有土样的离心管中加入0.8 mL铀溶液,剩余步骤同上处理。

离子种类对吸附的影响:称取膨润土8份,每份0.04 g分别放入8个10 mL离心管中,然后在分别装有土样的离心管中加入7.2 mL浓度为 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 溶液,震荡后静置,然后分别装有土样的离心管中加入0.8 mL铀溶液,剩余步骤同上处理。

离子浓度对吸附的影响:称取膨润土12份,每份0.04 g分别放入12个10 mL离心管中,然后在分别装有土样的离心管中加入 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.03\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.07\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.08\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同浓度的 CaCl_2 和 Na_2CO_3 溶液,密封管口,震荡后静置,然后分别装有土样的离心管中加入0.8 mL铀溶液,剩余步骤同上处理。

2 结果与讨论

2.1 膨润土的特征描述

1) 膨润土吸附U(VI)前后红外光谱比较

由图1可以看出,膨润土吸附U(VI)后的光谱与吸附前相比有明显的差别,某些谱峰明显改变,而且发生了位移,并出现新的谱带。这说明膨润土吸附U(VI)后,自身结构发生了改变。膨润土吸附U(VI)后,部分-OH中的氢被U(VI)所取代,导致-OH的高波数由 $3\ 406.22\ \text{cm}^{-1}$ 变成 $3\ 434.13\ \text{cm}^{-1}$ 。峰形和峰强明显增强; $2\ 981.52\ \text{cm}^{-1}$ 处为新增的芳基C-H伸缩振动峰;苯环的骨架和羧酸根离子的伸缩振动峰($1\ 643.70\ \text{cm}^{-1}$)向低波数移到 $1\ 641.55\ \text{cm}^{-1}$ 峰强明显增强;膨润土晶格中的Si-O-Si也从 $1\ 030.85\ \text{cm}^{-1}$ 向高波数移动了 $4\sim 5\ \text{cm}^{-1}$,其余官能团无明显变化。从光谱上看,缔合-OH、C-H、Si-O-Si为吸附过程中的主要吸附点。

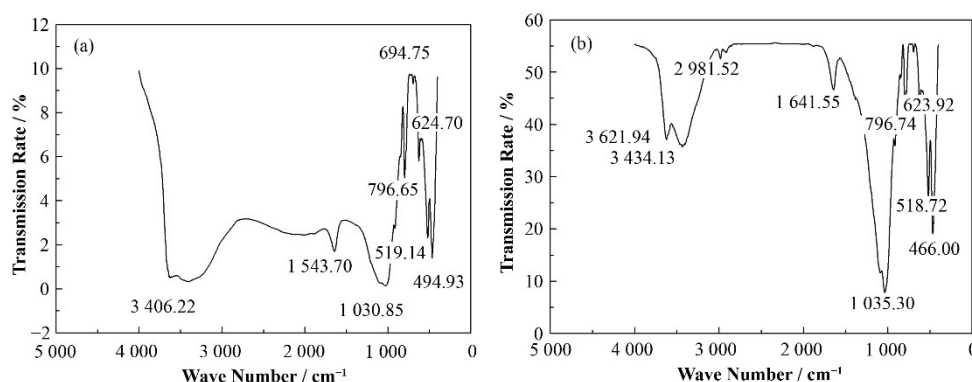


图1 高庙子膨润土吸附U(VI)前(a)、后(b)红外光谱
Fig.1 The IR spectra of U(VI) before (a) and after (b) absorbed by Gaomiaozi bentonite

2) 膨润土吸附U(VI)前后扫描电镜比较

由图2(a)可以看出,膨润土粉末表面粗糙,呈现不规则的层状结构,使得膨润土表面积有更多的吸附位点,可以让溶液中更多的金属离子粘结在其表面。由图2(b)可以看出,吸附后膨润土结构之间的空隙被填满,表面变得较平整,这是因为U(VI)与膨

润土表面的官能团进行络合反应和离子交换导致的。

2.2 时间对吸附U(VI)的影响

由图3可知,在10 h以内,吸附分配系数 K_d 值随着时间的增加而迅速升高,10 h后吸附分配系数继

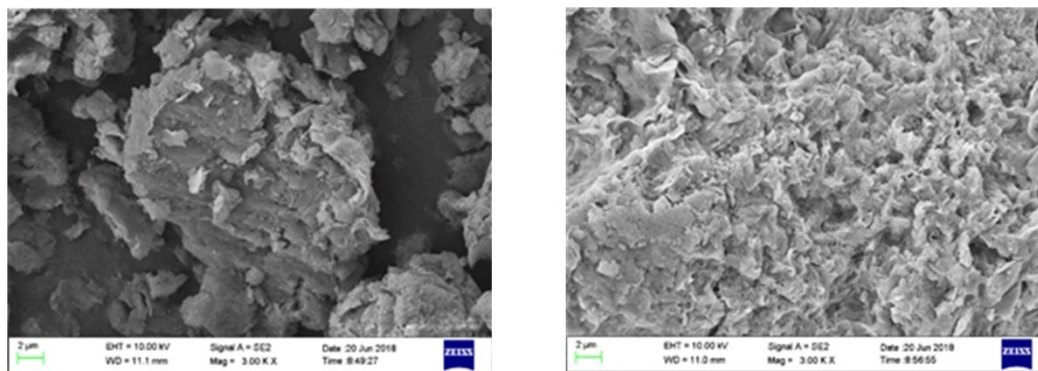


图2 吸附U(VI)前(a)、后(b)高庙子膨润土的微观形貌($\times 3\ 000$)
Fig.2 SEM microstructure of Gaomiaozi bentonite before (a) and after (b) adsorption of U(VI) ($\times 3\ 000$)

续上升,但上升的幅度减小,至24 h左右时,吸附分配系数趋于稳定,这是因为初始阶段膨润土表面有大量的吸附位点,随着时间的推移,膨润土表面可供吸附的位点都在渐渐减少,直到吸附达到平衡。24 h即为膨润土的吸附平衡时间。本实验为确保其达到吸附平衡,设定的实验最长时间为48 h。

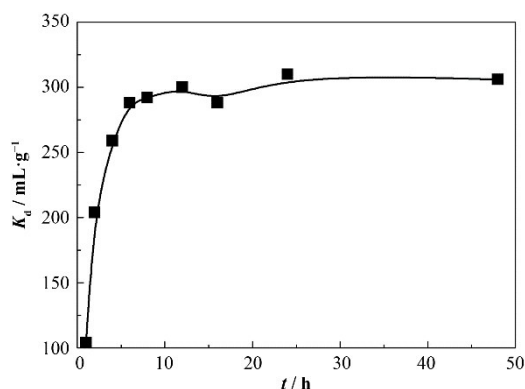


图3 接触时间对U(VI)吸附效果的影响
Fig.3 Effect of contact time on the adsorption of U(VI)

2.3 固液比对吸附U(VI)的影响

由图4可知,固液比对于铀吸附的影响相当显著,随着固液比比值的减小,吸附分配系数 K_d 值逐渐增大,且在固液比为1:300时分配系数最大。继续减小固液比, K_d 值趋于稳定状态。

2.4 初始浓度对吸附U(VI)的影响

由图5可知,随着铀的初始浓度的增加,吸附分配系数 K_d 值呈先增大后减小的趋势,在铀标液浓度 $40\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时吸附分配系数达到最大。当铀初始浓度从 $10\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 增加到 $40\ \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,吸附分配系数 K_d 值不断增大,这是因为膨润土表面吸附点位较多,能够与溶液中的U(VI)发生吸附作用;随着铀浓度的不断增加,溶液中的铀含量已经过量,而膨润土上面的吸附点位是一定的,溶液中过量的铀只能处于游离的水合离子状态,导致吸附分配系数呈逐渐下降的趋势。

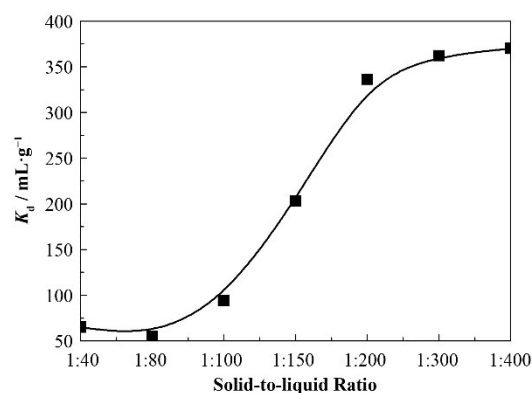


图4 固液比对U(VI)吸附效果的影响
Fig.4 Effect of solid-to-liquid ratio on U(VI) adsorption

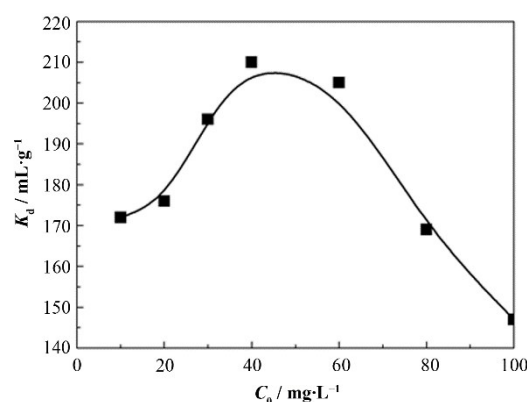


图5 初始浓度对U(VI)吸附效果的影响
Fig.5 Effect of initial concentration on U(VI) adsorption

2.5 pH对吸附U(VI)的影响

如图6可知,pH在2~5内膨润土吸附U(VI)的吸附分配系数 K_d 值骤然上升,当pH为5时,吸附分配系数 K_d 值达到最大值。随着pH继续增加,吸附分配系数 K_d 值逐渐减小。这是因为在pH较低的情况下,溶液中的 H^+ 含量比较多,会与铀酰离子共同竞争膨润土上面的活性位点。随着pH的不断增加,溶液中的 H^+ 含量降低,导致膨润土表面的负电荷一直在增加,加强了膨润土对铀酰离子的络合能力,所

以吸附分配系数在不断上升。而当pH大于7后,铀主要以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 形式存在于溶液之中,这些离子与膨润土表面产生静电斥力使吸附效果变差,溶液中 UO_2^{2+} 较少,不利于吸附的进行^[11]。刘艳等^[12]发现当初始pH为5时吸附量达到最大值,所以实验结果与其基本一致。

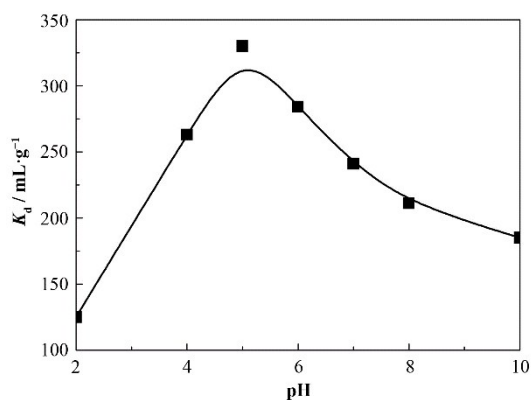


图6 pH对U(VI)吸附效果的影响
Fig.6 Effect of pH value on the adsorption of U(VI)

2.6 离子种类对吸附U(VI)的影响

由图7可知,共存离子的存在均对吸附有抑制作用。在阳离子中, Ca^{2+} 降低了对U(VI)的吸附效果,这是因为水溶液中的 Ca^{2+} 可以与膨润土溶液中的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 及 OH^- 等形成难溶的络合物^[13],覆盖在膨润土表面使其不能与溶液中的U(VI)结合;而 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 对吸附行为影响相对较小。在阴离子中, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的存在对试验结果影响较小,而 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 显著降低了膨润土的吸附效果,这是因为 CO_3^{2-} 在溶液中水解生成的 OH^- 与溶液中的 UO_2^{2+} 形成带负电的 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ ^[14],同时 CO_3^{2-} 还能与 UO_2^{2+} 形成 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 等配合物^[15],阻碍了膨润土对U(VI)的吸附行为。凌辉^[16]发现在酸性条件下, CO_3^{2-} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等离子均显著抑制了铁负载膨润土对U(VI)的吸附,本实验中 Mg^{2+} 对高庙子膨润土对U(VI)的吸附影响较小,可能是因为膨润土经过负载改性后 Mg^{2+} 更容易与溶液中的离子形成络合物从而覆盖在膨润土表面,阻碍了其吸附行为。

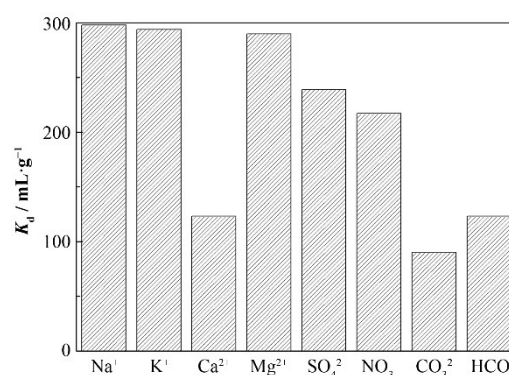


图7 离子种类对U(VI)吸附效果的影响
Fig.7 Effect of ionic species on the adsorption of U(VI)

2.7 离子浓度对吸附U(VI)的影响

由图8可知, CO_3^{2-} 对铀吸附的抑制效果要强于 Ca^{2+} ,随着离子浓度的增加,膨润土对U(VI)的吸附能力逐渐降低。当离子浓度小于 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随着离子浓度的增加,吸附分配系数 K_d 值均减小较快;当离子浓度大于 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, K_d 值变化趋于平缓。 Ca^{2+} 浓度的变化对U(VI)的吸附影响较小,而 CO_3^{2-} 浓度相对较大。

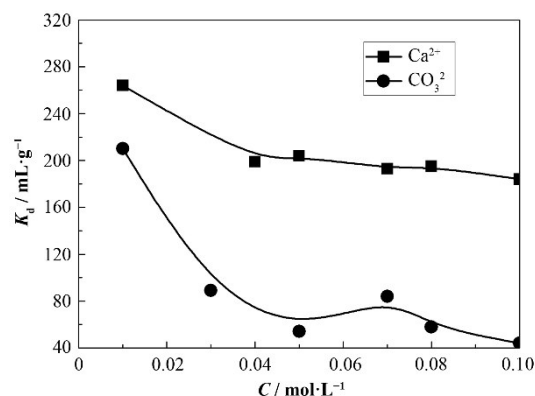


图8 离子浓度对U(VI)吸附效果的影响
Fig.8 Effect of ionic concentration on the adsorption of U(VI)

2.8 膨润土对铀的吸附等温线

该试验用Langmuir和Freundlich等温吸附方程描述膨润土对U(VI)的吸附规律,结果见表2。

表2 等温吸附方程分析结果
Table 2 Langmuir and Freundlich parameters for U(VI) adsorption

温度 Temperature / K	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
293	22.62	9.9×10^{-3}	0.89	0.20	0.96	0.97

Langmuir等温吸附方程:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (2)$$

Freundlich等温吸附方程:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

式中： K_L 为Langmuir吸附常数； K_F 、 $1/n$ 为Freundlich吸附常数。

由表2可以看出，Freundlich等温式对试验结果的拟合程度更好，Freundlich等温吸附方程中的 R^2 为0.97，更接近于1。说明吸附过程主要为多层吸附，并不是均匀的单层吸附，并推断出膨润土的各种基团相互交联，使其具有较大的内比表面积。在Freundlich等温吸附方程中， $1/n$ 为0.96，介于0.1~1.0，说明膨润土对U(VI)的吸附容易进行。

2.9 U(VI)在膨润土上的吸附动力学模型

试验用准一级动力学方程和准二级动力学方程拟合膨润土对铀的吸附过程^[17]，以动力学理论为基础来探讨铀的吸附反应过程。

U(VI)在膨润土上吸附的准一级动力学线性

模型：

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{4}$$

U(VI)在膨润土上吸附的准二级动力学线性模型：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{5}$$

此处， k_1 是准一级动力学的吸附速率常数， h^{-1} ； k_2 是准二级动力学的吸附速率常数， $g \cdot (mg \cdot h^{-1})^{-1}$ 。

根据式(4)和(5)，分别以 $\ln(q_e - q_t)$ 和 t/q_t 为纵坐标， t 为横坐标，对膨润土对铀的吸附试验数据进行拟合分析，其拟合结果见表3。

表3 吸附动力学分析结果
Table 3 Adsorption kinetics parameters for U(VI) adsorption

准一级动力学方程 Quasi-1st-order kinetic equation			准二级动力学方程 Quasi-2nd-order kinetic equation		
k_1 / h^{-1}	$q_e / mg \cdot g^{-1}$	R^2	$k_2 / g \cdot (mg \cdot h^{-1})^{-1}$	$q_e / mg \cdot g^{-1}$	R^2
0.176 7	0.812 2	0.815 5	0.522 7	4.89	0.999

由表3可知，膨润土对铀的吸附更好地满足准二级动力学模型，相关系数 R^2 分别为0.812 2和0.999，这说明准二级动力学方程比准一级动力学方程更好地描述膨润土吸附铀的过程。这是因为准二级动力学模型同时考虑了内外部扩散、表面吸附的问题^[18]。

3 结语

本文通过静态法研究了不同条件下U(VI)在高庙子膨润土上的吸附特性，初步得到了以下结论：

1)膨润土与U(VI)的接触时间达到10 h之前吸附分配系数 K_d 值增长较快，当时间达到24 h后，吸附分配系数 K_d 值无明显变化；随着固液比比值的减小，分配系数 K_d 值逐渐增大，在固液比为1:300时分配系数取得最大值；随着铀的初始浓度的增加，吸附分配系数 K_d 值呈先增大后减小的趋势，在铀浓度为40 $mg \cdot L^{-1}$ 时吸附分配系数达到最大；pH对U(VI)在膨润土上的吸附行为有很大的影响，pH在2~5内膨润土吸附U(VI)的吸附分配系数 K_d 值上升较快，当pH为5时，吸附分配系数 K_d 值达到最大值。随着pH继续增加，吸附分配系数 K_d 值逐渐减小。

2)阴阳离子对膨润土吸附U(VI)的影响差异很大。溶液中阳离子 Ca^{2+} 显著降低了膨润土对U(VI)的吸附效果，而 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 对吸附的影响较小。阴离子中 CO_3^{2-} 对膨润土的吸附影响最大， HCO_3^- 次之，

而 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的存在对吸附行为影响较小；随着 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 初始浓度的增加，吸附分配系数 K_d 值均减小直至稳定。

3)膨润土对U(VI)的吸附更好地满足Freundlich等温式，吸附模式主要为多层吸附；准二级动力学方程更好地拟合膨润土吸附U(VI)的动力学规律。

参考文献

1 苏锐, 程琦福, 王驹, 等. 我国高放废物地质处置库场址筛选总体技术思路探讨[J]. 世界核地质科学, 2011, 28(1): 45-51. DOI: 10.3969/j.issn.1672-0636.2011.01.009.
SU Rui, CHENG Qifu, WANG Ju, et al. Discussion on technical ideas of site selection of geological disposal repository for high-level radioactive waste in China[J]. World Nuclear Geoscience, 2011, 28(1): 45-51. DOI: 10.3969/j.issn.1672-0636.2011.01.009.

2 卢嘉伟, 苏伟, 谢华. 地质特种水泥对模拟含铀废液的静态吸附动力学研究[J]. 核技术, 2017, 40(9): 090501. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2017.hjs.40.090501.
LU Jiawei, SU Wei, XIE Hua. Study on static adsorption kinetics of simulated uranium-bearing wastewater by geological specialty cement[J]. Nuclear Techniques, 2017, 40(9): 090501. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2017.hjs.40.090501.

- 3 Olivelli M S, Curutchet G A, Sánchez R M T. Uranium uptake by montmorillonite-biomass complexes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52** (6): 2273–2279. DOI: 10.1021/ie301773p.
- 4 Yuan L Y, Liu Y L, Shi W Q, *et al.* High performance of phosphonate-functionalized mesoporous silica for U(VI) sorption from aqueous solution[J]. *Dalton Transactions*, 2011, **40**(28): 7446–7453. DOI: 10.1039/C1DT10085H.
- 5 黄彬, 周佳玮. 用改性膨润土吸附处理含铀(VI)废水试验研究[J]. *湿法冶金*, 2018, (2): 128–134. DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2018.02.010.
HUANG Bin, ZHOU Jiawei. Adsorption of uranium(VI) from wastewater using modified bentonite[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2018, (2): 128–134. DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2018.02.010.
- 6 夏良树, 谭凯旋, 王晓, 等. 铀在榕树叶上的吸附行为及其机理分析[J]. *原子能科学技术*, 2010, **44**(3): 278–284.
XIA Liangshu, TAN Kaixuan, WANG Xiao, *et al.* Adsorption behavior of uranium and mechanism analysis on banyan leaves[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2010, **44**(3): 278–284.
- 7 邓晓颖, 庾先国, 王勋来, 等. ^{239}Pu 在高庙子膨润土中的吸附特征研究[J]. *核技术*, 2012, **35**(9): 32–36.
DENG Xiaoying, TUO Xianguo, WANG Xunlai, *et al.* Adsorption behavior of ^{239}Pu by Gaomiaozi bentonite[J]. *Nuclear Techniques*, 2012, **35**(9): 32–36.
- 8 毛文静, 刘峙嵘. RGO/FeOOH凝胶制备及其对铀的吸附性[J]. *核技术*, 2014, **37**(9): 090302. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.090302.
MAO Wenjing, LIU Zhirong. Preparation of RGO/FeOOH aerogels and its adsorption for U(VI)[J]. *Nuclear Techniques*, 2014, **37**(9): 090302. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.090302.
- 9 杜浪, 李玉香, 马雪, 等. 偶氮肿III分光光度法测定微量铀[J]. *冶金分析*, 2015, **35**(1): 68–71. DOI: 10.13228/j.b0yuan.issn1000-7571.009388.
DU Lang, LI Yuxiang, MA Xue, *et al.* Determination of micro uranium by arsenazo III spectrophotometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, **35**(1): 68–71. DOI: 10.13228/j.b0yuan.issn 1000-7571.009388.
- 10 岳萍, 庾先国, 宿吉龙, 等. ^{239}Pu 在膨润土中的吸附和迁移实验研究[J]. *科学技术与工程*, 2014, **14**(8): 168–171. DOI: 10.3969/j.issn.1671-1815.2014.08.031.
YUE Ping, TUO Xianguo, SU Jilong, *et al.* Application of back off diagnosis technology in downhole operation[J]. *Science Technology and Engineering*, 2014, **14**(8): 168–171. DOI: 10.3969/j.issn.1671-1815.2014.08.031.
- 11 刘勇, 李晖, 张永丽, 等. 羟基铝柱撑蛭石的制备及其吸附磷酸根性能研究[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2008, **40**(4): 80–85.
LIU Yong, LI Hui, ZHANG Yongli, *et al.* The preparation and application of Al-pillared vermiculite in phosphate adsorption[J]. *Journal of Sichuan University (Engineering Science)*, 2008, **40**(4): 80–85.
- 12 刘艳, 易发成, 王哲. 膨润土对铀的吸附研究[J]. *非金属矿*, 2010, **33**(1): 52–53. DOI: 10.3969/j.issn.1000-8098.2010.01.018.
LIU Yan, YI Facheng, WANG Zhe. Study on sorption of bentonite to uranium[J]. *Non-Metallic Mines*, 2010, **33** (1): 52–53. DOI: 10.3969/j.issn.1000-8098.2010.01.018.
- 13 赖捷, 刘畅, 冷阳春, 等. 粘土岩对铀(VI)的吸附特征研究[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2017, **54**(4): 815–821. DOI: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.04.025.
LAI Jie, LIU Chang, LENG Yangchun, *et al.* Study of adsorption characteristic uranium(VI) on clay rock[J]. *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)*, 2017, **54**(4): 815–821. DOI: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.04.025.
- 14 Wang Z, Zachara J M, Boily J F, *et al.* Determining individual mineral contributions to U(VI) adsorption in a contaminated aquifer sediment: a fluorescence spectroscopy study[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2011, **75**(10): 2965–2979. DOI: 10.1016/j.gca.2011.03.008.
- 15 张虹, 冷阳春, 王彦惠, 等. 温度对U(VI)在高岭土上的吸附影响[J]. *核技术*, 2018, **41**(7): 070302. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.070302.
ZHANG Hong, LENG Yangchun, WANG Yanhui, *et al.* Effect of temperature on adsorption of U(VI) onto kaolin[J]. *Nuclear Techniques*, 2018, **41**(7): 070302. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.070302.
- 16 凌辉, 唐振平, 谢水波, 等. 铁负载膨润土对铀(VI)的吸附特性及机理研究[J]. *南华大学学报(自然科学版)*, 2014, (3): 26–32. DOI: 10.3969/j.issn.1673-0062.2014.03.007.
LING Hui, TANG Zhenping, XIE Shuibo, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of uranium by Fe-immobilized bentonite[J]. *Journal of University of South China (Science and Technology)*, 2014, (3): 26–32. DOI: 10.3969/j.issn.1673-0062.2014.03.007.
- 17 宋文玉, 降青梅, 刘亚东, 等. 铬(III)离子催化铈(IV)离子氧化异丁醇的反应动力学及机理[J]. *河北大学学报(自*

然科学版), 2004, **24**(6): 594–599. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1565.2004.06.008.

SONG Wenyu, JIANG Qingmei, LIU Yadong, *et al.* Kinetics and mechanism of chromium(III) ion catalysis cerium(IV) ions dation isobutanol[J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 2004, **24**(6): 594–599. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1565.2004.06.008.

18 梁诗敏, 于涛. 铀在高岭土上的吸附动力学及热力学研究[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2016, **36**(6): 596–603. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1565.2016.06.006.

LIANG Shimin, YU Tao. Kinetic and thermodynamic study of U(VI) adsorption onto kaolin[J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 2016, **36**(6): 596–603. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1565.2016.06.006.