

二氧化钍纳米球在碳酸铀酰铵溶液中对铀的吸附性能

刘小冬 陈庆德* 沈兴海*

(北京大学化学与分子工程学院,放射化学与辐射化学重点学科实验室,北京分子科学国家实验室 北京 100871)

摘要 二氧化钍(ThO_2)是一种锕系金属氧化物,作为吸附剂是其重要的应用方向之一,但其应用范围还较为有限,有待进一步拓宽。我们研究了水热法合成的多晶 ThO_2 纳米球在碳酸铀酰铵($(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$)溶液中对铀的吸附性能。结果表明,在含有 2 mmol/L NH_4HCO_3 和 20 mmol/L 三羟甲基氨基甲烷-HCl 的 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 溶液(pH=8.45)中, ThO_2 纳米球对铀的吸附符合准二级动力学吸附模型,在初始铀浓度为 20 mg/L 时, ThO_2 纳米球对铀的吸附容量可以达到 6.52 mg/g; ThO_2 纳米球对铀的等温吸附符合 Freundlich 模型。吸附铀后的 ThO_2 纳米球可通过低浓度的盐酸进行高效洗脱。机理研究表明,在此实验条件下, ThO_2 纳米球带负电荷,通过阳离子吸附机理吸附 UO_2^{2+} ,容易受到 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 等阳离子的竞争而出现吸附容量下降的情况。本文的研究工作对金属氧化物从弱碱性及中性放射性废液和海水中提取铀具有参考价值。

关键词 ThO_2 ; 铀; 吸附; 碳酸铀酰铵

中图分类号:O615

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)10-1177-09

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.10.170149

ThO_2 是一种锕系金属氧化物,不仅是一种重要的核燃料,而且在诸如固体电解质^[1-3]、催化剂^[4-6]、吸附剂^[7-8]以及磷光剂^[9-10]等领域也有着广泛的应用。

近年来, ThO_2 作为吸附剂对阴阳离子展现出良好的吸附性能,从而引起研究人员的广泛兴趣。Wang 等^[7]将水热法制备的 ThO_2 产物用于染料的吸附研究,发现带正电荷的 ThO_2 通过静电相互作用可以很好地吸附阴离子染料刚果红。Mishra 等^[8]通过沉淀法合成了含有结晶水的 ThO_2 ,发现其能很好地与放射性废液中的 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 阳离子发生静电相互作用,从而达到较好的吸附效果。Gupta 等^[11]则考察了水合 ThO_2 在弱酸性的硝酸铀酰溶液中吸附铀的性能,得到 UO_2^{2+} 与水化羟基的结合方式及吸附模型,并提出 ThO_2 可以用于铀的吸附。在弱碱性及中性的放射性废液和海水中,存在着大量低浓度的、以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 形式存在的铀。 ThO_2 能否在 CO_3^{2-} 竞争情况下有效提取铀,还未见文献报道。

在此工作中,我们研究了水热法合成的 ThO_2 纳米球在 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 的 Tris-HCl 溶液中对铀的吸附性能及机理。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Tecnai G2 T20 型透射电子显微镜(TEM,美国 FEI 公司,工作电压 200 kV);Nova Nano SEM 430 型扫描电子显微镜(SEM,美国 FEI 公司,工作电压 10 kV);Rigaku Dmax-2000 型 X 射线衍射仪(XRD,日本 Rigaku 公司,使用 $\text{CuK}\alpha$ 靶, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$);Prodigy 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES,美国 Leeman 公司);Dionex model ICS-900 型离子色谱(美国 Dionex 公司,测量采用 IonPacAS16

2017-05-11 收稿,2017-06-12 修回,2017-07-04 接受

科学挑战计划(TZ2016004)和国家自然科学基金(U1507203 和 91226112)资助

通讯联系人:陈庆德,副教授;Tel:010-62755200;E-mail:qdcchen@pku.edu.cn;研究方向:超分子化学与核燃料化学

共同通讯联系人:沈兴海,教授;Tel:010-62765915;E-mail:xshen@pku.edu.cn;研究方向:超分子化学与核燃料化学

(250 × 4 mm)分析柱和 IonPacAG (1650 × 4 mm)保护柱,洗脱剂为 30 mmol/L KOH 水溶液,流速为 0.8 mL/min,采用 AMMS-300 型抑制器,75 mA 电流进行电抑制);T70 型自动电位滴定仪和 Delta320 型 pH 计(瑞士 Mettler Toledo 公司);ASAP-2010 型比表面孔分布测定仪(美国 Micrometer 公司)。

四水合硝酸钍($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,分析纯,上海跃龙有色金属有限公司),六水合硝酸铀酰($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,优级纯,捷克斯洛伐克 Chemapol 公司),尿素(分析纯,北京北化精细化学品有限责任公司),碳酸氢铵(分析纯,北京益利精细化学品有限公司),Tris(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),甘油和盐酸(西陇化工有限公司)均为分析纯试剂。

1.2 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 晶体的制备

根据文献[12],将 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于马弗炉中 350 °C 下煅烧 3 h,得到橘黄色的 UO_3 粉末。将 1.8 g UO_3 粉末转移到三口烧瓶中,滴加 90 mL 饱和 NH_4HCO_3 溶液,在 60 °C 恒温水浴中加热搅拌,得到黄色澄清透明的溶液。冷却至室温,析出黄色 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 晶体。依次用质量分数 3% NH_4HCO_3 水溶液、三次水和丙酮洗涤后,40 °C 真空干燥。 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 晶体的产率为 71%,元素分析实验值(计算值)/%:C 6.87(6.90),H 3.09(3.09),N 10.70(10.73)。

1.3 ThO_2 纳米球的制备

采取文献[7]报道的水热法制备 ThO_2 纳米球:将 1.1042 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、60 mg 尿素和 2 mL 甘油溶解在 50 mL 水中,搅拌至澄清透明后,转移到 100 mL 带聚四氟乙烯内胆的不锈钢水热反应釜中,加热至 120 °C 反应 4 h。待自然冷却至室温后,离心分离沉淀,并用三次水洗涤数次,经过夜真空干燥得到 ThO_2 前驱物。而后在空气气氛中、800 °C 热处理 5 h,得到 ThO_2 粉末。

1.4 ThO_2 纳米球的吸附性能研究

在进行吸附动力学和吸附容量研究时,将 30 mg ThO_2 纳米球置于 10 mL、铀质量浓度为 20 ~ 120 mg/L 的 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 溶液(其中含 2 mmol/L NH_4HCO_3 和 20 mmol/L Tris-HCl,溶液 pH = 8.45)中,在 25 °C 下进行恒温振荡吸附。使用 ICP-AES 测量吸附前后溶液中铀的质量浓度。吸附材料的吸附量 Q (mg/g) 可用式(1)计算而得:

$$Q = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

式中, ρ_0 (mg/L) 为吸附溶液中离子的初始质量浓度; ρ_e (mg/L) 为吸附后上层清液离子的质量浓度; V (L) 为吸附溶液体积; m (g) 为加入 ThO_2 的质量。

在进行吸附选择性研究时,将 30 mg ThO_2 纳米球置于铀与其它竞争离子的混合溶液中(阳离子竞争吸附实验中, Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等金属阳离子与铀的质量浓度均为 20 mg/L;阴离子竞争吸附实验中, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 与 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等无机阴离子的质量浓度均为 20 mg/L),在 25 °C 下振荡吸附一定时间。用 ICP-AES 和离子色谱分别测量吸附前后溶液中金属阳离子和无机阴离子的质量浓度。选择系数 S 由式(2)计算而得:

$$S_{\text{U/M}} = \frac{k_{\text{d,U}}}{k_{\text{d,M}}} \quad (2)$$

式中, $k_{\text{d,U}}$ (mL/g) 和 $k_{\text{d,M}}$ (mL/g) 分别是 ThO_2 纳米球对铀和其它竞争离子的分配比。分配比 k_{d} 由式(3)计算:

$$k_{\text{d}} = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{\rho_e m} \times 1000 \quad (3)$$

1.5 ThO_2 纳米球的洗脱性能研究

将达到吸附平衡后的 ThO_2 纳米球置于 10 mL 0.01 ~ 0.05 mol/L 的稀盐酸中,在 25 °C 下振荡洗脱一定时间后,使用 ICP-AES 测量洗脱后溶液中铀和钍的质量浓度。洗脱效率 E 通过式(4)进行计算:

$$E = \frac{\rho}{\rho_0 - \rho_e} \quad (4)$$

式中, ρ (mg/L) 为洗脱后溶液中铀的质量浓度。

1.6 ThO₂纳米球的表面电荷分布研究

滴定实验在室温下进行,整个测试过程持续通入 N₂ 气以避免空气中二氧化碳对测试结果的干扰。每次滴定前,先采用 pH 值分别为 4.01、6.86 和 9.18 的 3 种标准 pH 缓冲溶液对 pH 电极进行校准。一般 25 °C 时电极的零点应在 pH 值 6~8 之间,且电极斜率不小于 -52 mV/pH。

样品测试时,将已准确称量的 ThO₂ 纳米球与 40 mL 8.87 × 10⁻³ mol/L NaNO₃ 溶液在聚乙烯滴定杯中混合后安装到自动定位滴定仪上,在持续通入 N₂ 气的情况下,搅拌并监测 pH 值变化至其基本保持不变。先用 9.36 × 10⁻² mol/L HCl 溶液将混合液滴定到 pH = 3,然后用 8.52 × 10⁻² mol/L NaOH 溶液对混合液进行反滴定至 pH = 11 时停止。整个滴定过程中电位滴定仪自动记录 HCl/NaOH 的加入体积以及溶液中 pH 值的变化。

为了消除背景溶液及滴定杯等接触性装置对测量的干扰,设置空白样品进行空白实验。空白样品为不加入 ThO₂ 纳米球的 8.87 × 10⁻³ mol/L NaNO₃ 溶液,其它测试方法与样品的测定过程完全相同。除此之外,还使用相同方法对 ThO₂ 纳米球在三次水中的零电荷点进行了测量。

2 结果与讨论

2.1 产物的表征

图 1A 是制备得到产物的 SEM 照片。从图 1A 中可以看出,产物为直径在 100~300 nm,形貌较为均一的纳米球。产物的 TEM 照片(图 1B)显示其表面较为粗糙。在产物边缘区域的选区电子衍射(SAED)图像(图 1C)中,出现了 5 组不连续的衍射环。换算后得到对应的晶面间距 d 分别为 0.330、0.285、0.200、0.173 和 0.144 nm,与立方相 ThO₂ (111)、(200)、(220)、(311) 和 (400) 晶面的 d 值 0.323、0.280、0.198、0.169 和 0.140 nm(JCPDS NO.42-1462)基本符合,可以确定所得产物为多晶态的 ThO₂。图 1B 中黑色方框所示区域的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像(图 1D)中,出现了大量不连续的、晶面间距为 0.33 nm 的晶格条纹,与立方相 ThO₂ 的(111)晶面对应。此外,产物的 XRD 谱图(辅助材料,图 S1)中,在 2θ 为 27.6°、31.9°、45.8° 和 54.3° 处出现了对应于立方相 ThO₂ (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面的衍射峰,与文献^[7]一致,也显示产物为立方相 ThO₂。以上分析结果证明,所制备的

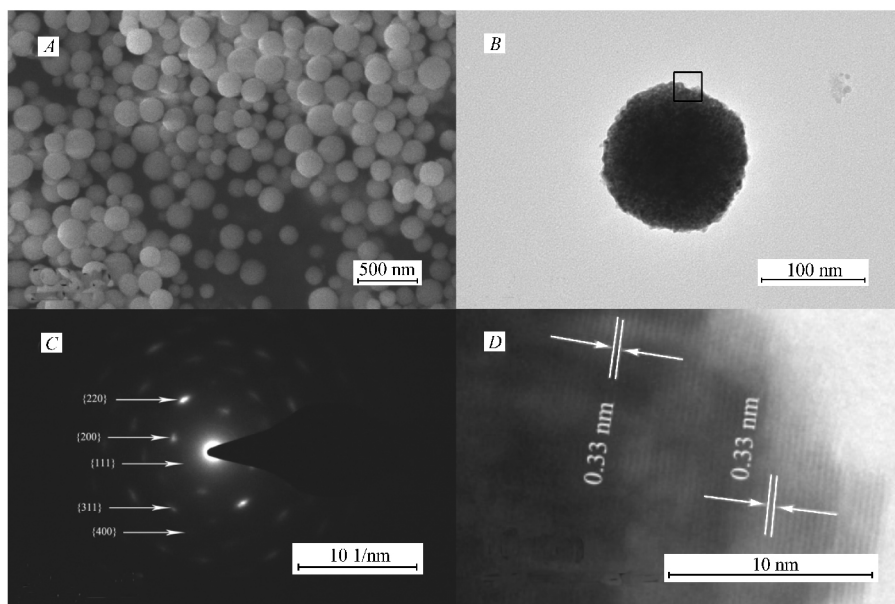


图 1 ThO₂ 纳米球的 SEM(A)、TEM(B)、SAED(C) 和 HRTEM(D) 照片

Fig. 1 SEM(A), TEM(B), SAED(C) and HRTEM(D) images of ThO₂ nanospheres. Image D was obtained in the square area of B

产物为多晶 ThO_2 纳米球。由于吸附剂的比表面积对于吸附效果有明显的影响,我们将制备的 ThO_2 纳米球进行 N_2 吸附-脱附性能的研究(图2)。结果表明,制备的 ThO_2 纳米球的比表面积为 $48.9 \text{ m}^2/\text{g}$, 略小于文献值^[7] ($60.3 \text{ m}^2/\text{g}$)。这可能是由于制备流程的细小差别导致所得 ThO_2 纳米球的尺寸 ($100 \sim 300 \text{ nm}$) 大于文献值 ($\sim 30 \text{ nm}$) 的缘故。

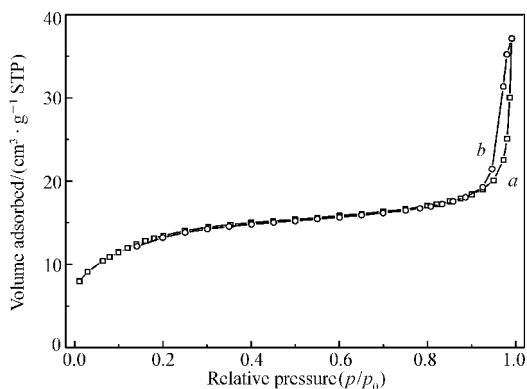


图2 ThO_2 纳米球的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig. 2 N_2 adsorption desorption isotherm of ThO_2 nanospheres

a. N_2 adsorption; b. N_2 desorption

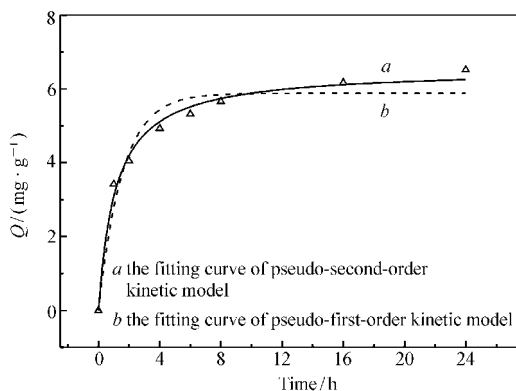


图3 ThO_2 纳米球在碳酸铀酰铵溶液中吸附铀的动力学曲线

Fig. 3 Adsorption kinetics curves of uranium adsorption by ThO_2 nanospheres

$m(\text{ThO}_2) = 30 \text{ mg}$, volume of solution for adsorption: 10 mL ,
 $\rho(\text{Uranium}) = 20 \text{ mg/L}$, $c(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 2 \text{ mmol/L}$,
 $c(\text{Tris-HCl}) = 20 \text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 8.45$, temperature = $25 \text{ }^\circ\text{C}$

2.2 吸附动力学

吸附动力学是研究吸附材料吸附性能的重要指标,吸附动力学数据不仅可以得到吸附平衡时间,也可以通过数据拟合分析吸附模型与吸附机理。图3为 ThO_2 纳米球在 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 溶液中吸附铀的动力学曲线。从图3可以看出,吸附材料的吸附量 Q 先随时间 t 增大,之后缓慢上升,24 h 达到吸附平衡。

文献中常常使用准一级动力学模型和准二级动力学模型对实验数据进行拟合。准一级动力学模型认为吸附位点的占有速率与未吸附位点的数目成比例;准二级动力学模型假设吸附为化学吸附机理,是吸附质通过与吸附剂共享或交换电子来实现的^[13-14]。两种吸附模型的方程分别如式(5)和(6)所示:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (6)$$

式中, Q_e (mg/g) 是平衡吸附量, Q_t (mg/g) 是时间 t (h) 时的吸附量, k_1 (h^{-1}) 和 k_2 ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$) 分别是准一级、准二级动力学模型的吸附速率常数。

根据准一级、准二级动力学方程拟合得到的动力学参数、相关系数 (R^2) 列于表1。从表1可以看出,对于 ThO_2 纳米球,使用准一级和准二级动力学方程拟合得到的 R^2 相差不大,似乎都是可行的。但从图上可以看出,准二级动力学方程拟合曲线(实线)偏离实验数据点的程度较准一级动力学方程拟合曲线(虚线)更小,准二级动力学拟合更为合理。通过准二级动力学模拟得到材料的平衡吸附量 ($Q_{e,\text{cal}}$) 为

表1 准一级、准二级速率方程对 ThO_2 纳米球吸附铀动力学数据的拟合参数

Table 1 Fitting results of the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models

$Q_{e,\text{exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Pseudo-first-order kinetic model			Pseudo-second-order kinetic model		
	k_1/h^{-1}	R^2	$Q_{e,\text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	R^2	$Q_{e,\text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
6.52	0.64 ± 0.12	0.946	5.88 ± 0.25	$(1.37 \pm 0.20) \times 10^{-1}$	0.989	6.54 ± 0.16

6.54 mg/g,与实验所得平衡吸附量($Q_{e,exp}$)6.52 mg/g 基本一致。因此, ThO_2 纳米球的吸附动力学过程更符合准二级动力学模型,类似的结果也曾在金属氧化物吸附铀的文献中出现过^[15]。

2.3 吸附容量

吸附等温曲线揭示了平衡浓度和吸附量的关系,常用两种模型:Langmuir 模型(式(7))和 Freundlich 模型(式(8))^[16]:

$$Q_e = \frac{Q_m \rho_e}{\rho_e + b^{-1}} \quad (7)$$

$$Q_e = K_f \rho_e^{1/n} \quad (8)$$

式中, Q_m (mg/g) 是吸附材料的最大吸附量, Q_e (mg/g) 是平衡吸附量, ρ_e (mg/L) 是平衡时上层清液中铀的质量浓度, b (L/mg) 为 Langmuir 模型的参数, K_f ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{mg}^{-1} \cdot \text{L})^{1/n}$) 和 n 为 Freundlich 模型的参数。

图 4 为 ThO_2 纳米球在 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 溶液中的吸附等温曲线。在所研究的浓度范围内,吸附量 Q 随着质量浓度 ρ_e 的增大而升高,逐渐达到一个平台,即达到饱和吸附。根据 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合吸附等温曲线的相应参数、 R^2 列于表 2 中。从结果可以看出,使用 Freundlich 模型对于吸附等温曲线的拟合得到的 R^2 数值明显大于使用 Langmuir 模型拟合的结果,而且从数据点对拟合曲线的离散程度看,使用 Freundlich 模型拟合得到的曲线(实线)也更为合理。因此, ThO_2 纳米球对铀的吸附更符合 Freundlich 等温吸附模型。

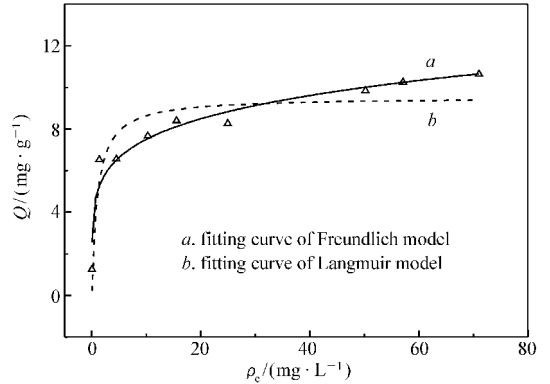


图 4 ThO_2 纳米球在碳酸铀酰铵溶液中吸附铀的等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of uranium adsorption by ThO_2 nanospheres

m (ThO_2) = 30 mg, V_{solution} = 10 mL, c ($\text{NH}_4 \text{HCO}_3$) = 2 mmol/L, c (Tris-HCl) = 20 mmol/L, pH = 8.45, adsorption time = 24 h, temperature = 25 °C

表 2 Langmuir、Freundlich 模型对 ThO_2 纳米球吸附铀等温线的拟合参数

Table 2 Fitting results of the Langmuir and Freundlich models

Langmuir parameters			Freundlich parameters		
$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$Q_{\text{max}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$K_f/[\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{mg}^{-1} \cdot \text{L})^{1/n}]$	n	R^2
0.97 ± 0.45	9.53 ± 0.54	0.854	4.97 ± 0.40	5.59 ± 0.74	0.934

2.4 洗脱实验

为了考察 ThO_2 纳米球吸附铀之后的洗脱性能,我们用不同浓度的稀盐酸对在铀质量浓度为

表 3 吸附铀后的 ThO_2 纳米球洗脱性能参数

Table 3 Desorption parameters of ThO_2 nanospheres after uranium adsorption

$c(\text{HCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Time/h	$E/\%$	$\rho_{\text{Th}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
0.01	4	73.9	1.05
	24	81.6	0.80
0.02	8	77.6	1.77
	24	77.4	2.50
0.03	8	79.4	1.10
	24	81.0	1.39
0.04	8	78.9	1.03
	24	78.0	1.20
0.05	8	81.3	3.51
	24	81.7	3.07

20 mg/L吸附溶液中达到吸附平衡后的 ThO_2 纳米球进行洗脱实验,相应的结果总结在表3中。其中, $c(\text{HCl})$ (mol/L) 为洗脱用盐酸的浓度, t (h) 为洗脱时间, E 为洗脱效率, ρ_{Th} (mg/L) 为洗脱后溶液中钍的质量浓度。

作为对照,我们用三次水对吸附铀之后的 ThO_2 纳米球进行洗脱实验,发现洗脱液中未出现铀,但是检测出钍的质量浓度约为 1.29 mg/L,这很可能是极微量 ThO_2 纳米球残留在洗脱液中,不能通过离心方式分离造成的。从表3的实验结果中可发现,当使用 0.01 mol/L 稀盐酸洗脱时,洗脱效率随洗脱时间增长而变大,且洗脱后溶液中钍浓度没有明显升高。但增加盐酸的浓度之后,洗脱效率并没有随洗脱时间的增加而增大。当洗脱液为 0.05 mol/L 稀盐酸时,洗脱 8 h 后溶液中钍的浓度有明显升高的迹象,说明 ThO_2 纳米球在此稀盐酸中发生了溶解,这也使洗脱液中出现了少量 Th,不利于后续处理。所以,洗脱实验选用 0.01 mol/L 稀盐酸洗脱 24 h 较为合适。

2.5 竞争吸附

在弱碱性和中性放射性废液及海水中,铀主要以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 的形式存在,与 UO_2^{2+} 相竞争的主要金属离子有 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 等,与 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 阴离子相竞争的主要无机阴离子有 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等。为考察 ThO_2 纳米球从铀与其它竞争离子共存的 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 溶液中选择性吸附铀的能力,对 ThO_2 纳米球的吸附选择性进行了研究。其中, ThO_2 纳米球在吸附铀过程中与金属阳离子竞争吸附的分配比 k_d 、选择系数 S 列于表4中。

表4 ThO_2 纳米球吸附铀的选择性参数
Table 4 Selective adsorption properties of ThO_2 nanospheres

	$k_{d,U}/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_{d,M}/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{U/M}$
Na^+	$(3.68 \pm 0.58) \times 10^3$	0	—
Mg^{2+}	$(1.29 \pm 0.12) \times 10^3$	$(3.56 \pm 0.07) \times 10^1$	36.12 ± 2.73
Ca^{2+}	$(4.18 \pm 0.06) \times 10^2$	$(2.56 \pm 0.15) \times 10^2$	1.64 ± 0.10
Ni^{2+}	$(3.98 \pm 0.16) \times 10^2$	$(1.66 \pm 0.02) \times 10^2$	2.40 ± 0.07
Cu^{2+}	$(4.05 \pm 0.16) \times 10^2$	$(3.81 \pm 0.07) \times 10^2$	1.06 ± 0.03

在金属阳离子竞争吸附实验中,当 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 溶液中含有 Na^+ 和 Mg^{2+} 干扰离子时, ThO_2 纳米球能够很好地对铀进行选择吸附,具有较高的选择系数;而当 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 存在时, ThO_2 纳米球对铀的选择性系数均略高于 1,且对铀的吸附量下降,说明这些金属离子与铀能形成强烈的竞争。而在无机阴离子竞争吸附实验中,加入的阴离子都不能明显影响 ThO_2 纳米球对铀的吸附量以及选择性。这说明 ThO_2 纳米球是以阳离子吸附机理吸附 UO_2^{2+} 。

2.6 机理研究

ThO_2 可以通过调节吸附环境的 pH 值与其零电荷点的相对关系来实现阳离子或者阴离子的吸附。一般来说,在较低的离子强度环境下, ThO_2 的零电荷点为 8.5 ~ 11^[17]。在之前文献关于 ThO_2 吸附应用的相应机理研究中,吸附机理与 ThO_2 的零电荷点和吸附环境的 pH 值有明显的关系:当吸附环境的 pH 值高于 ThO_2 的零电荷点时, ThO_2 倾向于吸附阳离子;反之,则倾向于吸附阴离子,即通过静电相互作用, ThO_2 倾向于吸附具有与其表面电性相反的离子。Wang 等^[7] 发现在低于 ThO_2 零电荷点的环境中,带正电荷的 ThO_2 通过静电相互作用很好地吸附阴离子染料刚果红。Mishra 等^[8] 发现 ThO_2 在处于高于其零电荷点的环境中 (pH > 11) 带负电荷,能很好地与放射性废液中的 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 阳离子发生静电相互作用,从而达到较好的吸附效果。

而我们设定的吸附环境是 pH 值约为 8.45 的缓冲体系,低于上述 ThO_2 的零电荷点,应遵循阴离子吸附机理,但是竞争吸附实验结果与之相悖。Park^[18] 曾在研究中发现,金属氧化物的零电荷点随离子强度的增高而降低。在我们使用的吸附溶液中含有浓度为 2 mmol/L 的 NH_4HCO_3 和浓度为 20 mmol/L 的 Tris-HCl 的缓冲对,离子强度约为 8.87×10^{-3} mol/L (计算过程详见辅助材料),可见吸附溶液中的离子强度并不低。在此环境中, ThO_2 的零电荷点与文献报道值可能会存在明显不同。

为了探究 ThO_2 纳米球在吸附环境中的零电荷点以及相应的吸附机理,我们采用电位滴定法对 ThO_2 纳米球的表面电荷分布进行了研究。由于 ThO_2 纳米球吸附铀实验是在 $2 \text{ mmol/L NH}_4\text{HCO}_3$ 、 $20 \text{ mmol/L Tris-HCl}$ 的缓冲溶液中进行,直接采用吸附溶液进行电位滴定实验得到的溶液 pH 值会产生偏差,因而在电位滴定测试中采用强电解质溶液模拟吸附溶液的离子强度。通过竞争吸附实验发现, ThO_2 纳米球对 Na^+ 和 NO_3^- 两种离子均无明显吸附。进一步通过计算得出,浓度为 $8.87 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 NaNO_3 溶液与吸附溶液的离子强度相当。因此,采用 $8.87 \times 10^{-3} \text{ mol/L NaNO}_3$ 溶液来进行模拟研究。

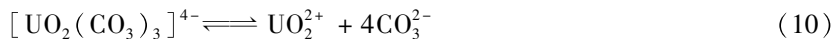
电位滴定实验获取的直接数据结果是加入一定体积的 HCl/NaOH 溶液时体系 pH 的数值,反映的是滴定过程中加入的酸碱体积与整个溶液体系 pH 值之间的关系。因此,要想获得 ThO_2 纳米球的表面质子过剩(即 ThO_2 纳米球吸收或释放 H^+ 的量,也称表面质子超额, $\Delta Q, \text{mol/g}$) 与体系 pH 值之间的关系曲线,需要对实验数据进行进一步的处理,计算方法如式(9)所示^[19]:

$$\Delta Q = [(c_{A,\text{susp}} - c_{B,\text{susp}}) - (c_{A,\text{blank}} - c_{B,\text{blank}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-])]V/m \quad (9)$$

式中, $c_{A,\text{susp}}$ (mol/L) 和 $c_{B,\text{susp}}$ (mol/L) 分别为滴定进行时加入样品溶液中的酸/碱浓度, $c_{A,\text{blank}}$ (mol/L) 和 $c_{B,\text{blank}}$ (mol/L) 分别为滴定进行时加入空白溶液中的酸/碱浓度; $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ (mol/L) 分别为体系中监测的 H^+ 和 OH^- 的浓度; $V(\text{L})$ 是溶液体积;而 $m(\text{g})$ 是 ThO_2 纳米球的质量。其中, $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 的数值可由滴定中实时监测到的 pH 值进行计算得到。

ThO_2 纳米球的 ΔQ 随 pH 值的变化曲线如图 5 所示。从图 5 不难看出,无论在三次水(图 5 曲线 a)还是在 NaNO_3 溶液(图 5 曲线 b)中,随着 pH 值增大, ThO_2 纳米球的 ΔQ 从正转为负,直接反映的是随着 pH 值增大, ThO_2 纳米球的表面从正电性转为负电性。在三次水(即离子强度近乎为 0)的环境中,当 pH 值约为 9.2 时, ThO_2 纳米球的 ΔQ 为零,即 ThO_2 纳米球的零电荷点为 9.2,与文献值相近^[7]。在离子强度为 8.87×10^{-3} 的 NaNO_3 溶液中,测得 ThO_2 纳米球的零电荷点为 4.7。由此可见,随着溶液中离子强度的增大, ThO_2 纳米球的零电荷点降低。

我们设定的吸附溶液的 pH 值为 8.45,明显高于所测得的 ThO_2 零电荷点, ThO_2 纳米球表面带负电荷,对铀的吸附遵循阳离子吸附机理,即铀以 UO_2^{2+} 的形式通过静电相互作用被吸附。在 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 溶液中,存在着如下的解离平衡:



因而,在其中存在微量游离的 UO_2^{2+} 离子。当溶液中游离的 UO_2^{2+} 离子被 ThO_2 纳米球吸附后,上述平衡向右移动,导致更多的 UO_2^{2+} 离子解离下来而被吸附,这是一个相对缓慢的动态过程。另一方面,由于 CO_3^{2-} 与带负电的 ThO_2 纳米球强烈竞争 UO_2^{2+} ,从而导致 ThO_2 纳米球对铀的吸附量较低。

3 结 论

我们研究了水热法合成的多晶 ThO_2 纳米球在碱性条件下对铀的吸附性能。在含有 $2 \text{ mmol/L NH}_4\text{HCO}_3$ 的 $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 溶液 (pH = 8.45) 中, ThO_2 纳米球对铀的吸附符合准二级动力学和 Freundlich 等温吸附模型;在初始铀浓度为 20 mg/L 时, ThO_2 纳米球对铀的吸附容量可以达到 6.52 mg/g ,并且容易被稀盐酸洗脱。机理研究表明, ThO_2 的零电荷点随离子强度增大而降低,在实验条

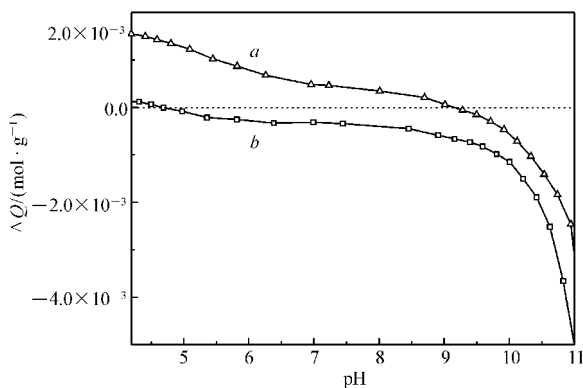


图 5 ThO_2 纳米球在三次水(a)和 $8.87 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 NaNO_3 溶液(b)中表面质子过剩(ΔQ)随 pH 值的变化曲线

Fig. 5 Surface proton excess of ThO_2 nanospheres under different pH condition in water(a) and $8.87 \times 10^{-3} \text{ mol/L NaNO}_3$ solution(b)

$m(\text{ThO}_2) = 35 \text{ mg}$, $V(\text{solution}) = 40 \text{ mL}$, adsorption time = 5 min, temperature = $25 \text{ }^\circ\text{C}$

件下, ThO_2 纳米球带负电荷, 通过阳离子吸附机理吸附 UO_2^{2+} , 但选择性较差, 容易受到 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 等阳离子的竞争而被抑制。本文的研究工作对从弱碱性及中性放射性废液和海水中提取铀具有参考价值。

辅助材料(Supporting Information)[合成的 ThO_2 纳米球 XRD 图谱和溶液离子强度计算]可以免费从本刊网站(<http://yyhx.ciac.jl.cn/>)下载。

参 考 文 献

- [1] Jayaraman V, Krishnamurthy D, Ganesan R, *et al.* Development of Yttria-Doped Thoria Solid Electrolyte for Use in Liquid Sodium Systems[J]. *Ionics*, 2007, **13**(5):299-303.
- [2] Antony S A, Nagaraja K S, Sreedharan O M. Preparation of 15mol% $\text{YO}_{1.5}$ -Doped ThO_2 Disk Electrolytes by a Polymeric Gel-Combustion Method [J]. *J Nucl Mater*, 2001, **295**(2/3):189-192.
- [3] Cosentino I C, Muccillo R. Properties of Thoria-Yttria Solid Electrolytes Prepared Citrate Technique[J]. *Mater Lett*, 1997, **32**(5/6):295-300.
- [4] Jacobs G, Crawford A, Williams L, *et al.* Low Temperature Water-Gas Shift: Comparison of Thoria and Ceria Catalysts[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2004, **267**(1/2):27-33.
- [5] Baidya T, van Vegten N, Baiker A. Selective Conversion of Ethane to Ethene *via* Oxidative Dehydrogenation over Ca-Doped ThO_2 Using CO_2 as Oxidant[J]. *Top Catal*, 2011, **54**(13/15):881-887.
- [6] Tabakova T, Idakiev V, Tenchev K, *et al.* Pure Hydrogen Production on a New Gold-Thoria Catalyst for Fuel Cell Applications[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2006, **63**(1/2):94-103.
- [7] Wang L, Zhao R, Wang X W, *et al.* Size-Tunable Synthesis of Monodisperse Thorium Dioxide Nanoparticles and Their Performance on the Adsorption of Dye Molecules[J]. *CrystEngComm*, 2014, **16**(45):10469-10475.
- [8] Mishra S P, Tiwary D. Ion Exchangers in Radioactive Waste Management-Radiotracer Studies on Adsorption of Ba(II) and Sr(II) Ions on Hydrated Thorium Oxide[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1995, **196**(2):353-361.
- [9] Gupta S K, Gupta R, Natarajan V, *et al.* Warm White Light Emitting $\text{ThO}_2:\text{Sm}^{3+}$ Nanorods: Cationic Surfactant Assisted Reverse Micellar Synthesis and Photoluminescence Properties[J]. *Mater Res Bull*, 2014, **49**:297-301.
- [10] Gupta S K, Ghosh P S, Arya A, *et al.* Origin of Blue Emission in ThO_2 Nanorods: Exploring It as a Host for Photoluminescence of Eu^{3+} , Tb^{3+} and Dy^{3+} [J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(93):51244-51255.
- [11] Gupta A R, Venkataramani B. Sorption of Uranyl Ions on Hydrated Oxides. A New Surface Hydrolysis Model[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1988, **61**(4):1357-1362.
- [12] Wang Y M, Chen Q D, Shen X H. Preparation of Low-Temperature Sintered UO_2 Nanomaterials by Radiolytic Reduction of Ammonium Uranyl Tricarbonate[J]. *J Nucl Mater*, 2016, **479**:162-166.
- [13] Liu X Y, Liu H Z, Ma H J, *et al.* Adsorption of the Uranyl Ions on an Amidoxime-Based Polyethylene Nonwoven Fabric Prepared by Preirradiation-Induced Emulsion Graft Polymerization[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, **51**(46):15089-15095.
- [14] Singh K, Shah C, Dwivedi C, *et al.* Study of Uranium Adsorption Using Amidoximated Polyacrylonitrile-Encapsulated Macroporous Beads[J]. *J Appl Polym Sci*, 2013, **127**(1):410-419.
- [15] Sun Y B, Yang S T, Sheng G D, *et al.* Comparison of U(VI) Removal from Contaminated Groundwater by Nanoporous Alumina and Non-Nanoporous Alumina[J]. *Sep Purif Technol*, 2011, **83**:196-203.
- [16] WANG Yafei, YU Xia, ZHU Yu, *et al.* Preparation of Activated Carbon from Waste Residue of Chinese Prickly Ash Seeds Activated with K_2CO_3 and Its Adsorption Properties for *p*-Nitrophenol[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2017, **34**(5):597-605 (in Chinese).
王亚非, 于霞, 朱钰, 等. K_2CO_3 活化制备花椒籽废渣的活性炭及其对对硝基苯酚的吸附性能[J]. *应用化学*, 2017, **34**(5):597-605.
- [17] Amphlett C B, McDonald L A, Redman M J. Synthetic Inorganic Ion-exchange Materials(II) [J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1958, **6**(3):236-245.
- [18] Parks G A. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems[J]. *Chem Rev*, 1965, **65**(2):177-198.
- [19] Tertre E, Castet S, Berger G, *et al.* Surface Chemistry of Kaolinite and Na-Montmorillonite in Aqueous Electrolyte Solutions at 25 and 60 °C: Experimental and Modeling Study[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, **70**(18):4579-4599.

Adsorption Performance of Thorium Dioxide Nanospheres Towards Uranium in the Aqueous Solution of Ammonium Uranyl Tricarbonate

LIU Xiaodong, CHEN Qingde*, SHEN Xinghai*

(*Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Fundamental Science on Radiochemistry and Radiation Chemistry Laboratory, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*)

Abstract Thorium dioxide (ThO_2), a kind of actinide metal oxides, has good performance as adsorbent, but it is necessary to extend their application scope. In the present work, we investigated the adsorption property of ThO_2 nanospheres prepared by hydrothermal method in the aqueous solution of ammonium uranyl tricarbonate. In the presence of 2 mmol/L NH_4HCO_3 and 20 mmol/L tris(hydroxymethyl)aminomethane-HCl, ThO_2 nanospheres had an adsorption capacity of 6.52 mg/g when the initial concentration of uranium was 20 mg/L, which followed pseudo-second-order kinetic model well. In isothermal adsorption studies, Freundlich model was preferable. The desorption of ThO_2 nanospheres after adsorption was achieved easily by using dilute HCl solution. In the mechanism research, it was found that ThO_2 nanospheres have negative charges under the experiment conditions and adsorb UO_2^{2+} via cation adsorption mechanism. However, the uranium uptake was seriously affected by other cations, such as Ca^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} . This work will contribute to the recovery of uranium from seawater and alkaline/neutral radioactive waste by metal oxides.

Keywords thorium dioxide; uranium; adsorption; ammonium uranyl tricarbonate

Received 2017-05-11; Revised 2017-06-12; Accepted 2017-07-04

Supported by Science Challenge Project (No. TZ2016004), the National Natural Science Foundation of China (No. U1507203, No. 91226112)

Corresponding author: CHEN, Qingde, associate professor; Tel: 010-62755200; E-mail: qdchen@pku.edu.cn; Research interests: supramolecular chemistry and nuclear fuel chemistry

Co-corresponding author: SHEN, Xinghai, professor; Tel: 010-62765915; E-mail: xshen@pku.edu.cn; Research interests: supramolecular chemistry and nuclear fuel chemistry