

改性玉米芯吸附溶液中 U(VI) 的热力学特征

李小燕^{1,2}, 刘义保¹, 花明¹, 李金轩¹, 高柏¹

- (1. 东华理工大学 核资源与环境省部共建国家重点实验室培育基地, 南昌 330013;
2. 中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘要: 以微波辅助 KMnO_4 改性玉米芯为吸附剂来吸附溶液中的 U(VI), 探讨改性玉米芯吸附溶液中 U(VI) 的热力学特征。结果表明: 随着温度的升高, 改性玉米芯对 U(VI) 的吸附量增大。Langmuir 模型能更好地反映吸附过程特征, 说明吸附主要发生在改性玉米芯表面的活性区域, 属于单分子层吸附。吸附热力学参数 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 的计算结果表明, 所有温度下 ΔG 在 U(VI) 初始浓度 $\leq 80 \text{ mg/L}$ 时均为负值, 且温度越高 ΔG 值越负, 表明改性玉米芯对 U(VI) 的吸附过程是一个自发的过程, 且温度越高, 自发程度越大。焓变 ΔH 和熵变 ΔS 都为正值, 说明吸附过程吸热, 温度越高, 越有利于吸附的进行。

关键词: 高锰酸钾; 玉米芯; 铀; 吸附; 热力学特征

中图分类号: X591

文献标志码: A

Adsorption thermodynamic characteristics of U(VI) on modified corncob in aqueous solution

LI Xiao-yan^{1,2}, LIU Yi-bao¹, HUA Ming¹, LI Jin-xuan¹, GAO Bai¹

- (1. State Key Laboratory Breeding Base of Nuclear Resources and Environment, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China;
2. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: The corncob modified by KMnO_4 in microwave was used for the adsorption of U(VI) ions from aqueous solution, and the thermodynamic characteristics on the adsorption were discussed. The results show that the adsorption capacity of the modified corncob increases with increasing temperature. Langmuir and Freundlich isotherms were used to fit the adsorption equilibrium data, and it is found that the adsorption process follows preferably the Langmuir isotherm adsorption model, which indicates that the adsorption mainly occurs in active region on the surface of modified corncob and belongs to the monolayer adsorption. The thermodynamic parameters, such as Gibbs free energy ΔG , enthalpy ΔH and entropy ΔS changes for the adsorption of U(VI) were calculated and discussed. When the concentration of U(VI) is below 80 mg/L , the Gibbs free energies of adsorption at all temperatures are negative and decrease with increasing temperature, which indicates that the adsorption process is spontaneous and the higher the temperature is, the greater the degree of spontaneous is. The entropy change ΔS and enthalpy change ΔH are positive, so the adsorption process is a heat absorption, the higher the temperature is, the more beneficial to adsorption is.

Key words: potassium permanganate; corncob; uranium; adsorption; thermodynamic characteristics

随着全球核能事业的不断发展,核燃料主要是铀的需求也将加大,在铀矿石的采冶过程产生带有天然放射性核素如铀、镭等的放射性废水量也在逐年增加。在自然界中以各种形态存在的铀对人体具有化学毒性和放射性的双重毒害,因此,世界各国高度重视铀矿采冶过程中产生的放射性废水处理技术的发展和运用。吸附法是一种很有潜力的方法,能克服传统方法的诸多不足^[1],而经济高效的吸附材料选择是吸附法的关键。玉米芯是一种年产量很大的农业副产物,我国年产玉米量为1.1~1.3亿t,副产物玉米芯约2000万t^[2]。玉米芯的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素和少量的灰分等。纤维素和半纤维素都是用途广泛的再生资源,可将其用于重金属废水处理。玉米芯含有很多活性官能团,如羟基、羧基和氨基等,这些官能团可以与重金属离子发生离子交换吸附或化学吸附^[3]。此外,玉米芯的多孔结构使溶液很容易渗透进入玉米芯内部,因此吸附速度较快。但原玉米芯对重金属的吸附容量不高,为了提高玉米芯的吸附容量,要对其进行一定的改性。近年来,微波加热技术引起了研究者的广泛关注,与传统加热方法相比,微波加热具有如下优点:加热均匀,热效率高;加热速度快,只需常规方法1%~10%的时间;物料升温速度快;能耗低、设备简单等,已成功地用于有机化学、无机化学、环境保护、分析检测等领域^[4-5]。运用KMnO₄辅助微波技术对玉米芯进行改性,一方面可以增加玉米芯纤维素表面的羧基和酯类等功能基团数量^[6],从而提高对U(VI)的吸附能力。另一方面,玉米芯表面有新生态MnO₂(δ -MnO₂)生成^[7],新生态MnO₂具有巨大的比表面积、多微孔结构、大量的活性点位和丰富的表面羟基基团,从而对溶液中的U(VI)有较强的吸附作用^[8]。而用KMnO₄借助微波加热技术对玉米芯进行改性,目前在国内还未见报道,本文作者以微波辅助KMnO₄改性玉米芯为吸附材料来吸附溶液中的U(VI),探讨其对溶液中U(VI)的吸附效果。

1 实验

1.1 实验材料

硝酸、氢氧化钠、偶氮胂III、2-4-二硝基酚、高锰酸钾等均为分析纯。

U(VI)储备液的配制如下:用化学纯八氧化三铀配制浓度为1g/L的U(VI)标准溶液,将该溶液稀释后进行实验。

玉米芯改性处理如下:将玉米芯洗净,于80℃恒温烘干研磨过孔径0.3mm的尼龙筛。称取5.0g玉米

芯于500mL锥形瓶中,加入200mL12mmol/L KMnO₄溶液,在210W微波中反应3min后,用蒸馏水洗涤至洗液无色,过滤,在80℃烘箱中烘干备用。

1.2 仪器设备

722型分光光度计(浙江托普仪器有限公司生产);THZ82A型恒温水浴振荡器(江苏金坛仪器厂生产);pHS3C型酸度计(上海雷磁仪器厂生产);JA1003电子天平(上海垒固仪器有限公司生产)。

1.3 热力学吸附实验

在一系列锥形瓶中,分别加入0.18g改性玉米芯和50mL初始pH为5.5、U(VI)初始质量浓度分别为40、50、60、70、80、90和100mg/L溶液,在30℃水浴振荡器上振荡2.0h后,在离心机中以1500r/min的速度下高速离心,取上清液用分光光度法测定U(VI)的平衡质量浓度,计算铀的吸附率和吸附量。

$$R = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{\rho_0 - \rho_e}{m} \times V \quad (2)$$

式中: R 为吸附剂对铀的吸附率,%; Q 为吸附材料对铀的吸附量,mg/g; ρ_0 为溶液中铀的初始质量浓度,mg/L; ρ_e 为溶液中铀的平衡质量浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

2 结果与讨论

2.1 温度和U(VI)初始浓度对吸附效果的影响

反应温度和U(VI)初始浓度对改性玉米芯吸附效果的影响如图1所示。

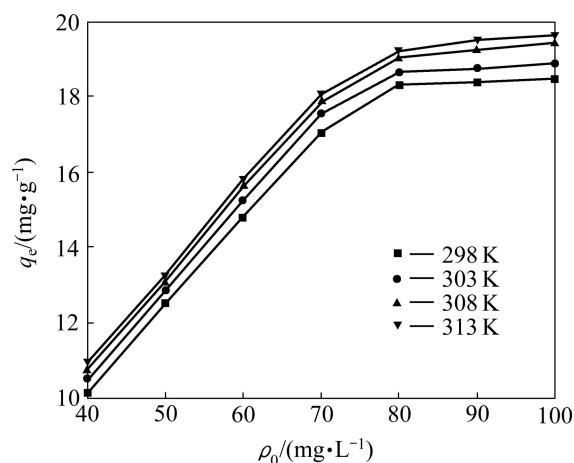


图1 改性玉米芯对U(VI)的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms on U(VI) by modified corncob

由图 1 可知,在同一温度下,随着 U(VI)初始浓度的增加,改性玉米芯对 U(VI)的吸附量一直在增加。当 U(VI)初始浓度超过 80 mg/L 以后, U(VI)的吸附量增加幅度非常小,说明吸附已基本达到稳定状态。在同一初始浓度下,随着温度的升高,改性玉米芯对 U(VI)的吸附量在增加,说明改性玉米芯对 U(VI)的吸附是吸热反应。由于随着温度的升高,使玉米芯内部结构膨大,增大了改性玉米芯的孔径,提高了改性玉米芯的表面积,并暴露出更多的吸附位点,增加了改性玉米芯对 U(VI)的吸附;也可能是增加温度加速了 U(VI)由溶液向吸附剂表面及内部扩散传输的速率^[9]。

2.2 等温吸附研究

常见的吸附等温线有 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型, Langmuir 等温吸附模型假设吸附是单分子层吸附,吸附剂的表面均匀分布着能量相同的活性中心,只要一个吸附位点被 U(VI)占据,在同一点就不会再发生吸附^[10]。 Freundlich 等温吸附模型假定,随着吸附质浓度的增加,吸附量也增加^[11]。

Langmuir 等温吸附方程式为

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} K_L} \quad (3)$$

式中: q_e 为吸附达平衡时单位吸附剂的吸附量, mg/g; $Q_{\max}$ 为单分子层饱和吸附量, mg/g; ρ_e 为吸附平衡时溶液中 U(VI)浓度, mg/L; K_L 表示吸附平衡常数,与吸附容量和吸附能有关, L/mg。

Freundlich 等温方程:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (4)$$

式中: K_f 是 Freundlich 吸附系数; n 是 Freundlich 常数。

用式(3)和(4)分别对实验数据进行线性拟合,结果见表 1。

表 1 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合参数

Table 1 Fitted parameters of Langmuir and Freundlich adsorption isotherms

T/K	Langmuir equation			Freundlich equation		
	$Q_{\max}/$ (mg·g ⁻¹)	$K_L/$ (L·mg ⁻¹)	R^2	K_F	n^{-1}	R^2
298	19.65	0.625	0.997 6	9.895	0.209	0.777 2
303	20.16	0.602	0.998 1	10.014	0.214	0.785 4
308	20.41	0.614	0.998 2	10.166	0.214	0.783 6
313	20.88	0.616	0.997 9	10.268	0.221	0.777 0

从表 1 可以看出, $Q_{\max}$ 随温度的变化趋势与图 1 的变化趋势一致,说明增温有利于改性玉米芯对 U(VI)的吸附。由表 1 也可知,不同温度下, Langmuir 方程中相关系数都大于 0.99,这表明改性玉米芯对 U(VI)的吸附符合 Langmuir 等温吸附方程,说明吸附主要发生在改性玉米芯表面的活性区位,属于单分子层吸附。在 Freundlich 等温吸附方程中,一般认为 $0.1 < 1/n < 0.5$ 时易于吸附, $1/n > 2$ 时则难以吸附。由表 1 可以看出, $1/n$ 在 0.5~0.6 之间,表明改性玉米芯对 U(VI)的吸附较容易进行。

分离因子 R_L 可用来评价吸附剂吸附性能的优劣,其公式如下:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \rho_0} \quad (5)$$

式中: K_L 为 Langmuir 方程中的吸附系数,通常当 R_L 在 0~1 之间,说明吸附剂的吸附性能好,有利于吸附;若 $R > 1$, 吸附性能不好;若 $R=1$, 则属于线性分配^[12-13]。由式(5)作出 R_L 与 ρ_0 的关系曲线如图 2 所示。

从图 2 可以看出,在不同温度下, R_L 值均在 0~1 之间,表明改性玉米芯对 U(VI)对有一定的吸附能力。

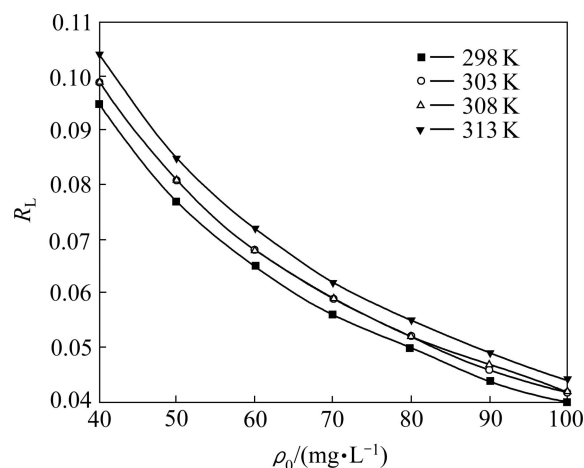


图 2 分离因子 R_L 与 ρ_0 的关系

Fig. 2 Relationship between R_L and ρ_0

2.3 吸附热力学

吸附热力学参数可通过温度对吸附平衡的影响数据计算出吸附焓 ΔH 及不同温度下的吸附 Gibbs 自由能 ΔG 和吸附熵 ΔS , 热力学计算公式如下^[14]:

$$K_d = \frac{q_e}{\rho_e} \quad (6)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (8)$$

表 2 改性玉米芯吸附 U(VI)的热力学参数

Table 2 Thermodynamics parameters on adsorption of U(VI) by modified corncob

$\rho_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			
			298 K	303 K	308 K	313 K
40	4.22	26.1	-3.554	-3.701	-3.823	-3.949
50	10.97	47.05	-2.934	-3.155	-3.414	-3.625
60	13.88	57.37	-2.413	-2.734	-2.994	-3.237
70	9.98	40.99	-2.22	-2.418	-2.594	-2.845
80	11.6	39.9	-0.012	-0.015	-0.017	-0.023
90	8.8	27.52	0.008	0.007	0.005	0.002
100	9.35	26.5	0.016	0.016	0.015	0.014

式中: K_d 为吸附分配系数, 表示某种核素由于吸附作用在固液相间的平衡分配; ΔG 为吉布斯自由能, kJ/mol ; ΔS 为吸附熵变, $\text{J}(\text{mol}\cdot\text{K})$; ΔH 为吸附焓变, J/mol ; R 为摩尔气体常数, 取 $8.314 \text{ J}(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为热力学温度, K 。根据实验数据, 由式(7)对 $\ln K_d$ 和 $1/T$ 的关系进行拟合计算, 计算结果列于表 2。

从表 2 可以看出, 焓变 ΔH 在所研究的初始浓度下均为正值, 表明反应是吸热反应, 也证明了图 1 的结论。在 U(VI) 初始浓度 $\leq 80 \text{ mg/L}$ 时, 不同温度下 ΔG 都为负值, 说明 U(VI) 倾向于从溶液到吸附剂表面的吸附, 即改性玉米芯对 U(VI) 的吸附过程是一个自发的过程, 且温度越高自发的程度越大。当 U(VI) 初始浓度高于 80 mg/L 以后, 不同温度下 ΔG 都为正, 且随着温度的增加而减小, 说明反应的自发进行程度减小, 对于一定量的改性玉米芯来说, U(VI) 是过量的, 吸附剂对铀的吸附达到饱和, 即吸附达到稳定状态。熵变 ΔS 为正值, 说明吸附过程中固液界面的无序性增加, 这种吸热性和无序性可能是由于 U(VI) 被还原为 U(IV) ^[15], 具体的机理还需进一步深入研究。

为了确定改性玉米芯对 U(VI) 的吸附势(E), 运用 Polany 吸附势理论^[16]进行分析计算, 计算公式如下:

$$E = -RT \ln\left(\frac{\rho_e}{\rho_0}\right)$$

(9)

根据式(9)对所得数据进行计算, 结果见表 3。由表 3 可知, 在相同的 U(VI) 初始质量浓度下, 吸附势随着温度的升高而升高, 说明升温有利于吸附, 温度越高, 吸附能力越强; 在相同的温度下, 随着 U(VI) 初始质量浓度的增加, 吸附势逐渐减少, 原因可能是改性玉米芯表面不均匀及玉米芯表面新生态 MnO_2 分布不均匀, 在吸附初期, U(VI) 首先占据最佳位置进行吸附, 此时表面吸附力达到最大。随着吸附的进行, 改性玉米芯表面的 U(VI) 越来越多, 表面覆盖度和微

表 3 改性玉米芯对 U(VI)的吸附势

Table 3 Adsorption potential on U(VI) by modified corncob

$\rho_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			
	298 K	303 K	308 K	313 K
40	6.886	7.084	7.258	7.436
50	6.310	6.574	6.875	7.132
60	5.834	6.217	6.486	6.771
70	5.659	5.899	6.121	6.410
80	4.408	4.604	4.766	5.131
90	3.345	3.495	3.629	3.862
100	2.712	2.901	3.019	3.183

孔的充填程度都增加, 吸附剂分子越来越难吸附 U(VI) , 故吸附势也随着下降^[17-18]。

3 结论

1) 微波辅助改性玉米芯对溶液中 U(VI) 有较好的吸附作用, 随着 U(VI) 初始质量浓度的增加, 改性玉米芯对 U(VI) 的吸附量增加。

2) 采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对不同温度下改性玉米芯吸附 U(VI) 的研究结果表明, 改性玉米芯对 U(VI) 的吸附符合 Langumir 等温方程, 吸附主要发生在改性玉米芯表面的活性区位, 属于单分子层吸附。

3) 随着反应温度的增加, 改性玉米芯对 U(VI) 的吸附加快。 $\Delta H > 0$, 表明反应是吸热反应; 在 U(VI) 初始质量浓度 $\leq 80 \text{ mg/L}$ 时, $\Delta G < 0$, 表明改性玉米芯对 U(VI) 的吸附是一个自发的过程, 且温度越高, 自发程度越大。 $\Delta S > 0$, 表明反应是增熵过程; 吸附势

研究表明,在相同的 U(VI)初始质量浓度下,吸附势随着温度的升高而升高,说明升温有利于吸附,温度越高,吸附能力越强;在相同温度下,随着 U(VI)初始质量浓度的增加,吸附势逐渐降低,说明吸附速度变慢,吸附逐渐接近饱和。

REFERENCES

- [1] FAGHIHIAN H, PEYVANDI S. Adsorption isotherm for uranyl biosorption by *Saccharomyces cerevisiae* biomass[J]. *Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry*, 2012, 293(2): 463–468.
- [2] 柳 岩. 玉米芯综合利用基础研究[D]. 吉林大学, 2009: 10–11.
LIU Yan. Basic study on the comprehensive utilization of the corncob[D]. University of Jilin, 2009: 10–11.
- [3] 张庆乐, 张文平, 党光耀, 秦 昆, 唐心强. 玉米芯对废水重金属的吸附机制及影响因素[J]. *污染防治技术*, 2008, 21(5): 21–23.
ZHANG Qing-le, ZHANG Wen-ping, DANG Guang-yao, QIN Kun, TANG Xin-qiang. Adsorption mechanism of heavy metals in wastewater by corncob and its influence factors[J]. *Pollution Control Technology*, 2008, 21(5): 21–23.
- [4] CHIU W M, KUO H Y, TSAI P A, WU J H. Preparation and properties of poly (lactic acid) nano composites filled with functionalized single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2013, 21(2): 350–358.
- [5] 史春梅, 冯莉莉. 微波-活性炭技术在废水处理领域中的应用[J]. *贵州化工*, 2009, 34(4): 33–36.
SHI Chun-mei, FENG Quan-li. Application of microwave and activated carbon technology to the wastewater treatment[J]. *Guizhou Chemical Industry*, 2009, 34(4): 33–36.
- [6] JOLLY G, DUPONT L, APLINCOURT M, LAMBERT J. Improved Cu and Zn sorption on oxidized wheat lignocellulose[J]. *Environ Chem Lett*, 2006, 4: 219–223.
- [7] 赵梅青, 马子川, 张立艳, 吴银素, 张丽娜. 高锰酸钾改性对颗粒活性炭吸附 Cu^{2+} 的影响[J]. *金属矿山*, 2008, 389(11): 110–113.
ZHAO Mei-qing, MA Zi-chuan, ZHANG Li-yan, WU Yin-su, ZHANG Li-na. Effect of modification with KMnO_4 on the Cu^{2+} adsorption of granular activated carbon[J]. *Metal Mine*, 2008, 389(11): 110–113.
- [8] BOJANOWSKI R, RADECKI Z, BURNS K. Determination of radium and uranium isotopes in natural waters by sorption on hydrous manganese dioxide followed by alpha-spectrometry[J]. *Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry*, 2005, 264(2): 437–443.
- [9] NACER F, ABDERRAHIM O, MOHAMED A, DIDIER V. Sorption efficiency of a new sorbent towards uranyl: Phosphonic acid grafted Merrifield resin[J]. *Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry*, 2011, 289: 721–730.
- [10] BAGHERIFAM S, LAKZIAN A, SEYED J A. Uranium removal from aqueous solutions by wood powder and wheat straw[J]. *Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry*, 2010, 283: 289–296.
- [11] 冀国强, 邵秀芝. 复合淀粉微球对铜离子的吸附及动力学研究[J]. *应用化工*, 2010, 39(12): 1863–1867.
JI Guo-qiang, SHAO Xiu-zhi. Study on adsorption and kinetics of $\text{Cu}(\text{II})$ by composite starch microspheres[J]. *Applied Chemical Industry*, 2010, 39(12): 1863–1867.
- [12] ANIRUDHAN T S, RADHAKRISHNAN P G. Thermodynamics of chromium(III) adsorption onto a cation exchanger derived from saw dust of Jack wood[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2011, 9(1): 121–125.
- [13] 郝艳玲, 范福海, 刘再满. 坡缕石粘土对 Cu^{2+} 的吸附热力学[J]. *矿物学报*, 2011, 31(1): 113–117.
HAO Yan-ling, FAN Fu-hai, LIU Zai-man. Adsorption thermodynamics of copper from aqueous solution on palygorskite clay[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2011, 31(1): 113–117.
- [14] 李荣华, 张增强, 孟昭福, 李红艳. 玉米秸秆对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的生物吸附及热力学特征研究[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(7): 1434–1441.
LI Rong-hua, ZHANG Zeng-qiang, MENG Zhao-fu, LI Hong-yan. Biosorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ by corn stalk biomass: Thermodynamics and mechanism[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(7): 1434–1441.
- [15] ZOU Wei-hua, ZHAO Lei, HAN Run-ping. Adsorption characteristics of uranyl ions by manganese oxide-coated sand in batch mode[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 288: 239–249.
- [16] 易 柱, 屠皎杨, 李 昕. Pb^{2+} 在天然膨润土中的吸附热力学特征研究[J]. *环境保护工程*, 2011, 29(1): 114–117.
YI Zhu, TU Jiao-yang, LI Xin. Study on thermodynamic characteristics of adsorption of Pb^{2+} in natural bentonite[J]. *Environmental Protection Engineering*, 2011, 29(1): 114–117.
- [17] 吴云海, 谢正威, 胡 玥, 胡 忻. 茶叶渣吸附水中砷的动力学与热力学研究[J]. *湖北农业科学*, 2010, 49(4): 859–862.
WU Yun-hai, XIE Zheng-wei, HU Yue, HU Xin. Arsenic adsorption from aqueous solution by waste tea: Kinetic and thermodynamics studies[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2010, 49(4): 859–862.
- [18] 陈云嫩, 丁元春. 谷壳对水中镉离子的吸附动力学及热力学研究[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(7): 3190–3192.
CHEN Yun-nen, DING Yuan-chun. Kinetics and thermodynamics study on the adsorption of husk to cadmium ions in water[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2009, 37(7): 3190–3192.

(编辑 龙怀中)