

# 生物炭改性高庙子膨润土对铯(Ⅲ)的吸附特性

陈永贵<sup>1,2</sup>, 陈妮莉<sup>1</sup>, 乌东北<sup>3</sup>, 叶为民<sup>1</sup>

(1. 同济大学 岩土及地下工程教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 长沙理工大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410114;  
3. 同济大学 化学科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要:** 针对作为我国核废料处置库缓冲/回填材料——高庙子(GMZ)膨润土——在长期运营条件下的缓冲性能衰减问题, 利用梧桐叶为碳源制备生物炭改性 GMZ 膨润土, 通过微观表征和批次吸附试验, 研究了其结构和对 Eu(Ⅲ)的吸附性能, 进一步探讨了复合材料的作用机理。结果表明, 生物炭改性 GMZ 膨润土中的官能团出现次甲基(—CH), 说明有机官能团嫁接成功, 层间距进一步增大, 蒙脱石表面的细小颗粒在改性后变大。在吸附性能方面, 随着固液比和接触时间的增加, 吸附率提高; 随着 pH 值、离子强度的增加, 吸附率降低; 生物炭改性 GMZ 膨润土对 Eu(Ⅲ)的吸附等温线符合 Langmuir 模型和准二级动力学模型, 最大理论吸附量为 32.36 mg · g<sup>-1</sup>。

**关键词:** 生物炭; 膨润土; 吸附; Eu(Ⅲ)

**中图分类号:** TU411.3

**文献标志码:** A

appeared in the functional group of biochar modified GMZ bentonite, indicating the fact that the organic light energy group grafting was successful; the interlayer spacing was further increased, and the fine particles on the surface of montmorillonite became larger after modification. In terms of adsorption performance, with the increase of solid-liquid ratio and contact time, the adsorption rate increases while with the increase of pH value and ionic strength, the adsorption rate decreases. The adsorption isotherm of bio-carbon modified GMZ bentonite to Eu(Ⅲ). The Langmuir model and the quasi-secondary kinetic model have a maximum theoretical adsorption capacity of 32.36 mg · g<sup>-1</sup>.

**Key words:** biochar; bentonite; adsorption; Eu(Ⅲ)

## Adsorption Property of Eu(Ⅲ) on Bentonite Modified by Biochar

CHEN Yonggui<sup>1,2</sup>, CHEN Nili<sup>1</sup>, WU Dongbei<sup>3</sup>, YE Weimin<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Geotechnical and Underground Engineering of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Civil Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China; 3. School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Aimed at the buffer performance degradation problem of GMZ bentonite, which is the cushioning backfill material of China's nuclear waste repository in long-term operation, the biochar modified GMZ bentonite was prepared by using the leaves of *Davidia involucrata* as carbon source. The microstructure and adsorption performance of Eu(Ⅲ) were studied by microscopic characterization and batch adsorption experiments. The mechanism of the composite was further discussed. The results showed that methine (—CH)

以蒙脱石为主要矿物成分的膨润土, 具有双八面体层纹状结构, 颗粒细小, 有很大的比表面积和吸附容量, 有较好的吸附能力。膨润土来源充足, 价格低廉, 因此广泛应用于污水处理<sup>[1-2]</sup>及垃圾填埋场的衬垫系统<sup>[3-4]</sup>。同时, 研究表明, 高压实膨润土是高放射性核废物处置库中最适合的缓冲回填材料, 具有维护处置结构稳定、阻止地下水渗流、阻滞核素迁移以及扩散核辐射热等关键功能, 是处置库的重要组成部分<sup>[5]</sup>。

自上世纪七八十年代, 国内外学者就对膨润土作为缓冲回填材料的吸附行为开展了相关研究。目前, 我国已确定内蒙古高庙子(GMZ)膨润土作为中国高放射性核废物深地质处置库的首选缓冲回填材料。王所伟等<sup>[6]</sup>研究了 Th(VI)在高庙子膨润土上的吸附行为, 探讨了接触时间、pH 值、离子强度、固液比和腐殖酸对 Th(VI)吸附的影响。姚军等<sup>[7]</sup>在大气和低氧两种环境下, 分别测定了<sup>237</sup>Np 在混合型、Mg-型、Ca-型 3 种膨润土上的吸附分配系数, 并针对

收稿日期: 2018-09-30

基金项目: 国家自然科学基金(41772279); 中央高校基本科研业务费专项资金; 湖南省教育厅资助科研项目(2015A09); 长沙市科技计划项目(KQ1602037)

第一作者: 陈永贵(1976—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为环境地质。E-mail: cyg@tongji.edu.cn

混合型膨润土研究了 pH 值和  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度对分配系数的影响. 靳强<sup>[8]</sup>以我国高放射性核废物地质处置库预选区围岩——北山花岗岩和预选缓冲回填材料——高庙子膨润土为吸附剂,研究了 U(VI)、Th(IV)、Eu(III)、Am(III)的吸附行为,构建了可定量描述试验数据且具有一定预测能力的吸附模型. Sadeghalvad 等<sup>[9]</sup>研究了膨润土对水溶液中 Ni(II)的吸附行为,获得了最佳吸附条件,并且该吸附过程与 Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 等温线模型的相关系数( $R^2$ )分别为 0.994 和 0.971,相关性较好. Wang 等<sup>[10]</sup>研究了各种吸附条件对黄山市膨润土吸附 U(VI)效果的影响,表明主要吸附机理为内部球表面络合.

由于铈元素的物理化学性质与三价镧系、钪系离子性质非常相近,因此铈元素通常被作为三价镧系、钪系元素的模拟核素. 李平<sup>[11]</sup>采用批次法研究了体系 pH 值、初始浓度、离子强度、温度等因素对 Eu(III)在铁氧化物上吸附的影响. 结果表明, Eu(III)在铁氧化物上的吸附受 pH 值影响较强,而受离子强度影响较弱,升高温度有利于 Eu(III)的吸附. Wang<sup>[12]</sup>通过间歇吸附试验研究了 Eu(III)在 MX-80 膨润土上的吸附机理. 为此,本文选用 Eu(III)作为吸附质,研究改性 GMZ 膨润土对模拟核素的吸附特性.

膨润土对核素有较好的吸附能力,但天然膨润土存在表面硅氧结构,具有较强的亲水性,层间阳离子易发生水合,被吸附的放射性核素易解析<sup>[13]</sup>;天然膨润土晶胞层间距较小,杂质离子易阻塞孔道,限制其阳离子的交换能力<sup>[14]</sup>;此外,近场复杂的化学环境下,膨润土的缓冲性能不断衰减,严重影响处置库的安全<sup>[15]</sup>. 因此,许多学者对纯膨润土的改性方法以及改性膨润土的缓冲性能进行了大量研究. 常见的物理改性是在纯膨润土中掺入一定比例的石英砂<sup>[16-17]</sup>等,此种方法不能从根本上解决膨润土固有的缺陷和不足. 化学改性主要包括无机改性<sup>[18-19]</sup>和有机改性<sup>[20-21]</sup>. Alkaram 等<sup>[22]</sup>用多壁碳纳米管改性膨润土,合成了廉价且有效的纳米复合材料,研究表明其从有色废水中去除染料能力有效增强. Haghseresht 等<sup>[23]</sup>研究了镧改性膨润土对废水中的磷酸盐吸收性能,结果表明其在污染水域中对磷酸盐的吸收效果很好. 这些改性方法主要通过扩大层间距、增大比表面积、疏通层间孔道、增加阳离子交换量等手段提高膨润土的吸附性. 生物炭不仅具有以上特性,还含有大量的活性官能团并且稳定性很

好,是一种理想的吸附材料<sup>[24]</sup>.

本文针对膨润土典型的层状结构及其丰富的 Si—O 和 Al—O 活性官能团,选用秋天梧桐落叶作为碳源,采用水热炭化法制备生物炭改性 GMZ 膨润土,以有效提高其化学缓冲性能;结合 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)与比表面积测试法(BET)、扫描电镜(SEM)等微观测试,研究生物炭改性 GMZ 膨润土的化学机理和微观机制;并通过批次吸附试验研究生物炭改性膨润土对模拟核素 Eu(III)的吸附效果.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料与仪器

试验用土为内蒙古高庙子地区的膨润土,主要化学成分见表 1. 将膨润土中的杂质去除,用去离子水进行水洗和提纯,并在 60 °C 烘干 12 h 后,研磨至 75  $\mu\text{m}$ (200 目)密封干燥保存,备用. 将在秋天校园内所收集的梧桐落叶洗净、置于恒温干燥箱内干燥,然后用剪刀剪成小块,再用小型粉碎机粉碎,保存备用.

表 1 土样化学成分分析(质量分数)

| Tab.1 Component analysis of soil samples % |                                |                                |                   |      |                  |      |
|--------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------|------------------|------|
| SiO <sub>2</sub>                           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | GaO  | K <sub>2</sub> O | FeO  |
| 67.43                                      | 14.20                          | 2.40                           | 1.75              | 1.13 | 0.73             | 0.24 |

试验仪器有:磁力搅拌器(RH basic 2,艾卡(广州)仪器设备有限公司);电热恒温干燥箱(DHG-9077A,上海精宏实验科技有限公司);台式离心机(LD5-2A 型,上海珂淮仪器有限公司);差热分析仪(NETZSCH STA409 PC);比表面积仪(TRISTAR3000, MICROMERITICS).

### 1.2 生物炭改性膨润土的制备与表征

称取膨润土 2.5 g,加入 50 mL 蒸馏水分散,剧烈磁力搅拌 30 min. 将 2.5 g 梧桐叶粉末加入到膨润土分散体中,再加入 22 mL 蒸馏水,用磁力搅拌机在室温下搅拌 60 min,尽量使其混合均匀. 将混合物转移到 100 mL 不锈钢高压水热反应釜中,将其放入烘箱,并在 200 °C 自生压力作用下进行水热处理 20 h. 反应完毕,将高压水热反应釜自然冷却至室温. 取出反应后的产物,并在转速为 8 000  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  的条件下离心分离,用乙醇和水交替洗涤 3 次后得到产物. 收集复合材料(生物炭改性 GMZ 膨润土)并在 70 °C 下干燥 24 h,保存备用.

采用傅里叶红外光谱仪(型号 Nicolet Avatar

360)对样品红外吸收特性进行分析,研究 GMZ 膨润土改性前后官能团变化.采用 X 射线衍射仪(型号 Philips APD-10)分析 GMZ 膨润土改性前后的物相组成,采用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜观察 GMZ 膨润土改性前后的形貌变化.

### 1.3 吸附试验

取 30 mL 质量浓度为  $30 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的  $\text{Eu}(\text{III})$  溶液,加入一定量的生物炭改性 GMZ 膨润土,溶液调节到特定 pH 值,于恒温  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、震荡速度为  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的振荡器内震荡一定时间.取出样品,利用高速离心机转速为  $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  进行  $5 \sim 10 \text{ min}$  的固液分离,取上清液,过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜,使用紫外-可见分光光度计测定 Eu 的吸光度,根据下式计算  $\text{Eu}(\text{III})$  的去除率和平衡吸附量:

$$R = \frac{\rho_{\text{mi}} - \rho_{\text{e}}}{\rho_{\text{e}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_{\text{e}} = \frac{(\rho_{\text{mi}} - \rho_{\text{e}})V}{m} \quad (2)$$

式(1)、(2)中: $R$  为去除率,%; $\rho_{\text{mi}}$  为初始溶液浓度,  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;  $\rho_{\text{e}}$  为吸附平衡质量浓度  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;  $q_{\text{e}}$  为平衡吸附量,  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $V$  为溶液体积, mL;  $m$  为吸附剂投入量, g.

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征分析

#### 2.1.1 FT-IR 分析

原 GMZ 膨润土、梧桐叶,以及生物炭改性 GMZ 膨润土的红外光谱如图 1 所示.

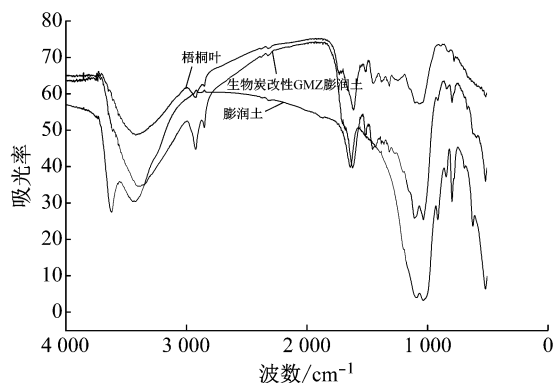


图 1 红外光谱图

Fig.1 FT-IR patterns of GMZ bentonite, sycamore leaves, and biochar modified GMZ bentonite

由 GMZ 膨润土的红外光谱图可知,在  $3629.73 \text{ cm}^{-1}$  附近吸收峰归属蒙脱石结构羟基的伸缩振动吸收峰.  $3438.46 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰由层间水羟基的

伸缩振动造成.  $1637.27 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰由层间水羟基的弯曲振动造成.  $1043.30 \text{ cm}^{-1}$  附近较强的、宽敞的吸收带为钠基膨润土的特征吸收峰,主要是由于钠基膨润土中钠、镁、铝等离子水化性较强,使膨润土层表面与水的氢键作用加强, Si—O 键吸收减弱,甚至消失,从而导致 Si—O 和 Si—O—Si 的吸收峰兼并为单峰所致.  $798.39 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰由 Si—O—Al 的弯曲振动造成.  $520.69 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为 Si—O—Al 和 Si—O—Na 的伸缩振动造成. 这些都是硅酸盐的典型谱带.

由梧桐叶的红外光谱图可知,  $3423.08 \text{ cm}^{-1}$  附近为结构—OH 伸缩振动峰,  $2929.34 \text{ cm}^{-1}$  为—CH(次甲基)伸缩振动峰,  $1612.20 \text{ cm}^{-1}$  对应 C=O(酯,羧基或羰基)伸缩振动峰,  $1457.92 \text{ cm}^{-1}$  对应 C=C(芳香环)伸缩振动峰,  $1118.80 \text{ cm}^{-1}$  对应—OH 伸缩振动峰.

通过红外光谱图对比,可以看出改性之后的 GMZ 膨润土较原膨润土的红外光谱明显地增加了—CH(次甲基)伸缩振动峰,表明有机官能团嫁接成功.同时,  $1612.20 \text{ cm}^{-1}$  对应 C=O(酯,羧基或羰基)伸缩振动峰,  $1457.92 \text{ cm}^{-1}$  对应 C=C(芳香环)伸缩振动峰,  $1118.80 \text{ cm}^{-1}$  对应—OH 伸缩振动峰都嫁接成功.此外,在  $3629.73 \text{ cm}^{-1}$  附近蒙脱石结构羟基的伸缩振动吸收峰消失,表明改性之后蒙脱石结构发生了改变.

#### 2.1.2 XRD 分析

原 GMZ 膨润土、梧桐叶,以及生物炭改性 GMZ 膨润土的 X 射线衍射图谱如图 2 所示.由 GMZ 膨润土的 XRD 图谱可知,衍射峰  $2\theta$  在  $7.11^\circ$ 、 $19.39^\circ$ 、 $34.29^\circ$  和  $36.26^\circ$  时相对应的成分为蒙脱石(M).同时,石英(Q)的特征衍射峰在  $26.26^\circ$  和  $28.40^\circ$  处;长石(F)和方解石(C)的特征衍射峰分别在  $21.68^\circ$  和

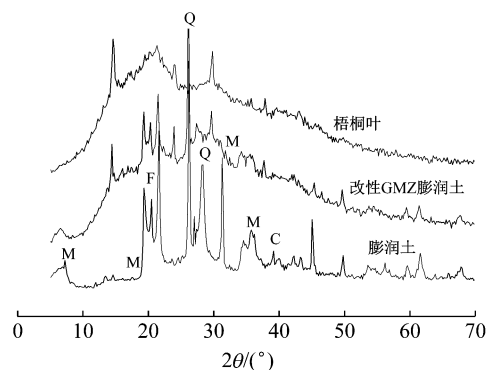


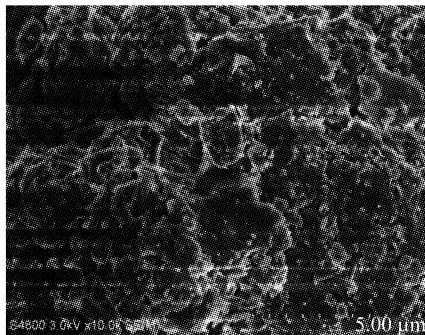
图 2 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of GMZ bentonite, sycamore leaves, and biochar modified GMZ bentonite

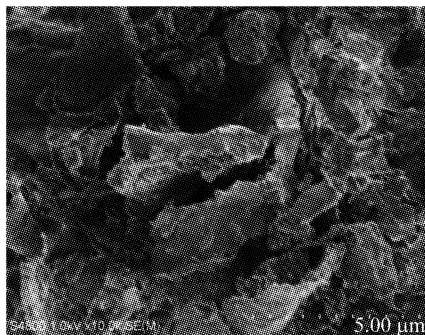
42.00°处. 根据 GMZ 膨润土的 XRD 图谱可知,膨润土中的主要矿物成分为蒙脱石,同时含有石英、长石等副矿物. 从梧桐叶的 XRD 图谱可以看出,衍射峰 2θ 出现在 14.63°、21.19°、29.87°和 37.89°,分别代表草酸钙的(110)、(020)、(220)、(112)晶面,这表明梧桐叶中含有大量的草酸钙杂质. 通过 XRD 图谱对比发现,改性之后的膨润土,特征峰左移,表示层间距增大. 与梧桐叶的 XRD 图谱对比,草酸钙杂质衍射峰消失.

2.1.3 SEM 分析

利用扫描电镜可以较直观地观察膨润土的形貌特征. 图 3 为 GMZ 膨润土原土和生物炭改性 GMZ 膨润土放大 10 000 倍后的扫描电镜照片. 如图所示,膨润土改性前后仍为片状结构,蒙脱石表面的细小颗粒在改性后变大,生物炭改性 GMZ 膨润土外形更加柔软,呈云片状,表面变得更加光滑,孔道和间隙扩大,这与 XRD 图谱吻合.



a GMZ 膨润土



b 生物炭改性 GMZ 膨润土

图 3 膨润土扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of bentonite

2.1.4 BET 分析

GMZ 膨润土与生物炭改性 GMZ 膨润土的 BET 分析结果见表 2. 由表 2 可知,原膨润土的比表面积 21.82 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>,为生物炭改性膨润土比表面积的 1.53 倍;生物炭改性 GMZ 膨润土的平均孔径为 21.42 nm,较改性之前增大了 1.5 倍. 其原因可能是

表 2 原膨润土与改性膨润土的比表面积

Tab.2 BET data of GMZ and modified GMZ bentonite

| 样品         | BET/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ) | 平均孔径/nm |
|------------|-----------------------------------------|---------|
| 改性 GMZ 膨润土 | 14.26                                   | 21.42   |
| GMZ 膨润土    | 21.82                                   | 13.96   |

GMZ 膨润土与梧桐叶进行水热炭化过程中,生物炭与膨润土发生了团聚化. 这与扫描电镜结果一致,即 GMZ 膨润土改性之后,蒙脱石表面的细小颗粒在改性后变大,孔道和间隙扩大,比表面积减小,平均孔径增大.

2.2 GMZ 膨润土改性前后吸附效果对比

取 30 mL 质量浓度为 30 μg · mL<sup>-1</sup> 的 Eu(III) 溶液,pH 值为 3.83,温度为 25 °C,震荡速度为 150 r · min<sup>-1</sup>,固液比为 2.0 g · L<sup>-1</sup>. 研究原 GMZ 膨润土与生物炭改性 GMZ 膨润土对 Eu(III) 的吸附效果对比,结果如图 4 所示.

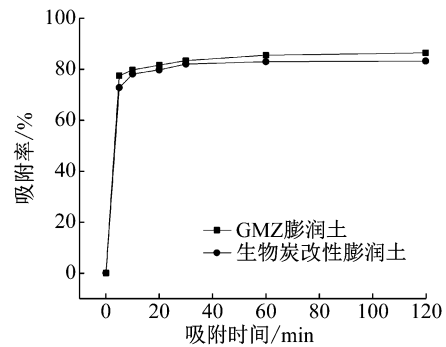


图 4 对 Eu(III) 的吸附效果对比

Fig.4 Comparison of adsorption effects on Eu(III)

GMZ 膨润土进行生物炭改性之后,对 Eu(III) 吸附性能并没有明显提高,但是整体的吸附效果也是较好的. 其原因可能是水热炭化后,原生物质上的官能团被包裹,不能发挥其活性,同时由于空间位阻增加,导致吸附性能略有降低.

2.3 生物炭改性膨润土对 Eu(III) 的吸附特性

2.3.1 固液比的影响

取 30 mL 质量浓度为 30 μg · mL<sup>-1</sup> 的 Eu(III) 溶液,pH 值为 3.83,温度为 25 °C,震荡速度为 150 r · min<sup>-1</sup>,吸附时间为 60 min. 固液比对生物炭改性 GMZ 膨润土对 Eu(III) 吸附影响见图 5. 吸附率随着固液比的增加而增加. 主要原因是固液比的增加使得吸附剂的比表面积和可利用的吸附点位增加. 其吸附原理除了阳离子交换作用,还因为生物炭改性膨润土上有 C=O、C=C(芳香环)、—OH 等有机官能团,这些有机官能团与 Eu(III) 发生络合作用. 当固液比从 0.5 g · L<sup>-1</sup> 增加到 2.0 g · L<sup>-1</sup> 时,生物炭改性 GMZ 膨润土对 Eu(III) 的吸附率从 37% 增加

到 82%, 故后续试验选用的固液比为  $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

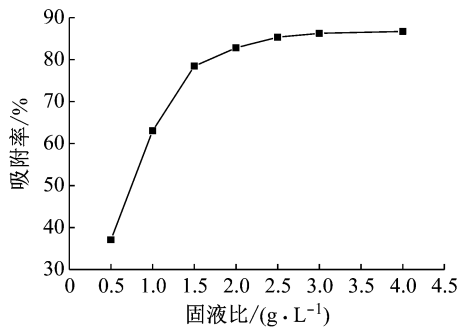


图 5 固液比对吸附 Eu(III) 的影响

Fig.5 Effect of solid-liquid ratio on Eu(III) adsorption

### 2.3.2 吸附时间的影响

固液比  $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、其他试验条件不变, 吸附时间对生物炭改性 GMZ 膨润土对 Eu(III) 吸附影响如图 6 所示. 吸附时间从 5 min 到 60 min 时间内, 吸附率从 70% 增加到 83%; 吸附时间从 60 min 到 120 min 时, 吸附率略有下降. 其原因可能是吸附初期, 表面可利用的吸附点位较多, 故吸附速率较大; 随着吸附过程的进行, 有效吸附点位变少, 吸附率增加的幅度变小; 随着反应时间的增长, 溶液中的阳离子把已经被吸附的 Eu(III) 置换出来, 表现出解吸现象. 由试验结果可知, 吸附在 60 min 内即可达到最大吸附量.

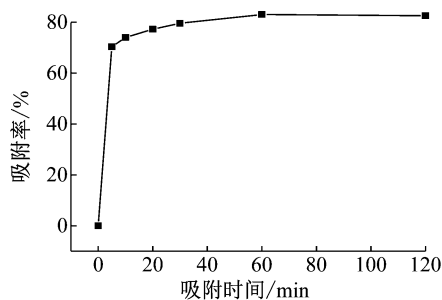


图 6 吸附时间对吸附 Eu(III) 的影响

Fig.6 Effect of time on Eu(III) adsorption

### 2.3.3 溶液 pH 值的影响

当固液比为  $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 吸附时间为 60 min, 其他试验条件不变时, 调节溶液 pH 值分别为 0.45、1.35、2.32、3.83、4.49、5.79、6.94 时进行吸附试验. 溶液 pH 值对生物炭改性 GMZ 膨润土对 Eu(III) 吸附影响如图 7 所示. 从图可以看出, pH 值在 0~7 时, 吸附率随着 pH 值的增加而增加, 在 pH 从 0~5 时, 吸附率迅速升高, 之后保持在一个较高值, 基本不变. 这主要是因为 pH 较低时, 溶液中存在大量的氢离子, 与目标离子 Eu(III) 存在竞争吸附, 从而导致吸附率降低. 同时, 改性膨润土表面官能团会随着

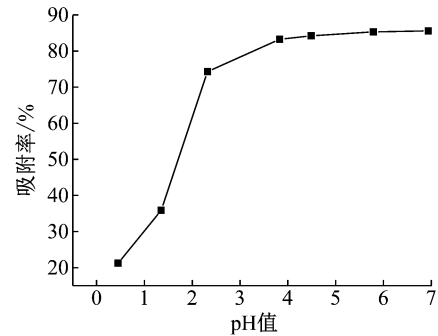


图 7 溶液 pH 值对吸附 Eu(III) 的影响

Fig.7 Effect of pH on Eu(III) adsorption

pH 值的变化而出现去质子化反应, 进而导致其表面吸附位以及表面电位增加<sup>[25]</sup>.

### 2.3.4 离子强度的影响

保持其他试验条件不变, 分别配制 NaCl 浓度为 0.01、0.02、0.04、0.08、0.10 mol · L<sup>-1</sup> 的溶液, 进行吸附试验. 溶液离子强度对生物炭改性 GMZ 膨润土对 Eu(III) 吸附影响如图 8 所示. 由图可知, 吸附率随着 NaCl 初始浓度的增加而降低. 这主要是由于 NaCl 初始浓度的增加, 导致溶液中电解质浓度的增加, 削弱了吸附剂与 Eu(III) 之间的静电作用; 同时, 溶液中钠离子与目标离子存在竞争吸附.

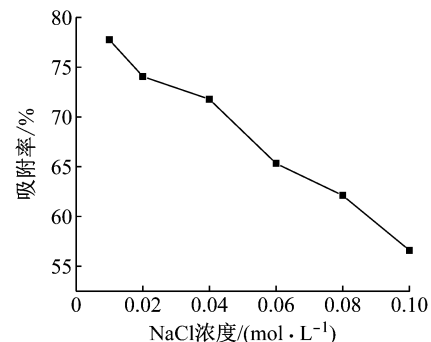


图 8 溶液离子强度对吸附 Eu(III) 的影响

Fig.8 Effect of ionic strength on Eu(III) adsorption

### 2.3.5 Eu(III) 初始浓度的影响

Eu(III) 初始浓度对生物炭改性 GMZ 膨润土吸附的影响如图 9 所示. 由图可知, 吸附率随着 Eu(III) 初始质量浓度的增加而降低. 主要原因是 Eu(III) 初始质量浓度增加, 但是吸附剂的量没有增加, 生物炭改性 GMZ 膨润土的吸附点位没有增加, 从而导致吸附率降低.

## 2.4 吸附行为分析

### 2.4.1 吸附动力学

为了探究生物炭改性 GMZ 膨润土的吸附行为, 采用准一级和准二级两种动力学模型对吸附动力学进行研究. 其动力学方程分别为

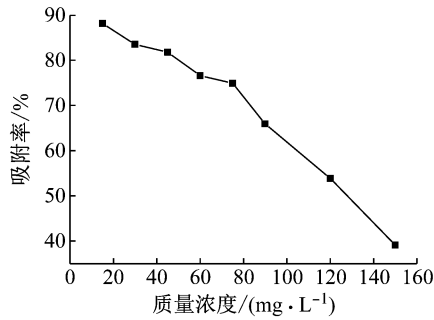


图 9 初始质量浓度对吸附 Eu(III) 的影响

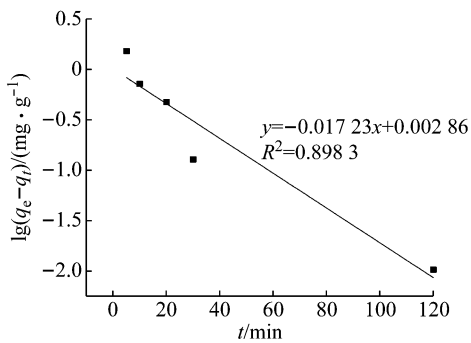
Fig.9 Effect of initial concentration on Eu(III) adsorption

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (3)$$

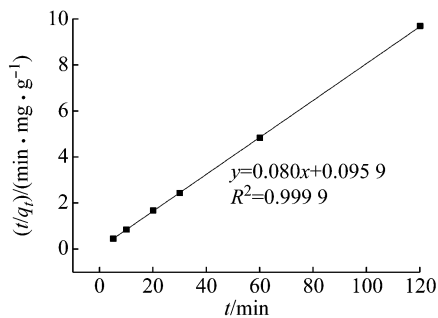
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式(3)、(4)中: $t$ 为吸附时间 min; $q_t$ 为  $t$  时刻的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_1$  和  $k_2$  分别为准一级和准二级吸附速率常数。

两种动力学模型模拟结果如图 10 所示,生物炭改性 GMZ 膨润土吸附 Eu(III)的准二级动力学模型对试验结果的拟合较为理想.将生物炭改性 GMZ 膨润土对 Eu(III)的吸附结果按照方程(4)作线性回归,求解得到准二级动力学模型相关参数,其中  $k_2$  为  $0.066 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $q_e$  为  $12.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $R^2$  达到 0.999 9.



a 准一级动力学



b 准二级动力学

图 10 吸附动力学拟合曲线

Fig.10 Fitting curve of adsorption kinetics

### 2.4.2 吸附等温线

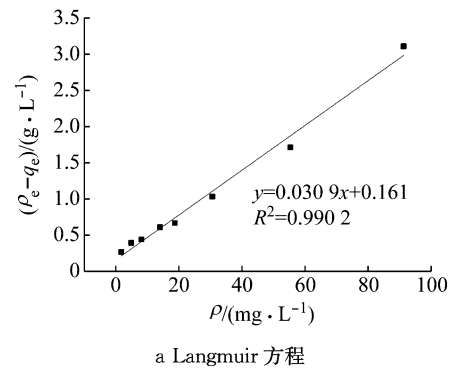
生物炭改性 GMZ 膨润土对 Eu(III)的吸附是一个动态平衡的过程,采用如下最为普遍的描述化学吸附行为的 Langmuir 等温模型和 Freundlich 等温模型:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_{\max}} + \frac{1}{b_L q_{\max}} \quad (5)$$

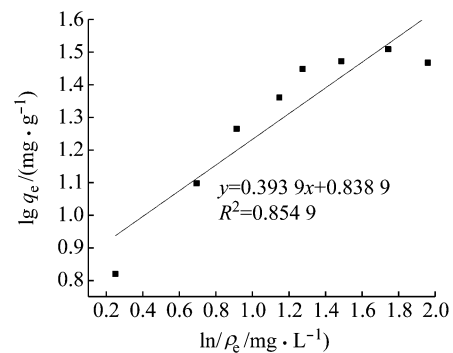
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (6)$$

式中: $q_{\max}$ 为平衡时最大吸附容量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $b_L$  为与吸附平衡相关的常数,  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ;  $K_F$  为 Freundlich 吸附平衡常数;  $n$  为 Freundlich 模型常数。

应用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程分别对生物炭改性 GMZ 膨润土吸附 Eu(III)的数据进行拟合,结果见图 11,拟合参数见表 3.可以看出,Langmuir 模型吻合较好,说明生物炭改性 GMZ 膨润土对 Eu(III)的吸附属于单分子层吸附,在膨润土整个表面的结合能是均匀的,这也意味着复合材料颗粒几乎完全是单层覆盖。



a Langmuir 方程



b Freundlich 方程

图 11 等温吸附方程拟合曲线

Fig.11 Fitting curve of isothermal adsorption equation

## 3 结论

(1) 生物炭可与 GMZ 膨润土经水热炭化后有效结合形成生物炭改性 GMZ 膨润土. 生物炭改性

表 3 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合参数  
Tab.3 Langmuir and Freundlich equations fitting parameters

| 吸附剂           | 吸附离子    | Langmuir 方程                                |       |       | Freundlich 方程 |       |       |
|---------------|---------|--------------------------------------------|-------|-------|---------------|-------|-------|
|               |         | $q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | $b_L$ | $R^2$ | $n$           | $K_F$ | $R^2$ |
| 生物炭改性 GMZ 膨润土 | Eu(III) | 32.36                                      | 0.192 | 0.990 | 2.64          | 6.9   | 0.855 |

GMZ 膨润土中官能团中出现次—CH(甲基)、C=O(酯,羧基或羰基)、—OH(羟基)伸缩振动峰,表明有机官能团嫁接成功;层间距进一步增大,比表面积减小,平均孔径增大,结构更加蓬松,蒙脱石表面的细小颗粒变大。

(2) 批次吸附试验结果表明,生物炭改性 GMZ 膨润土对 Eu(III) 吸附受到固液比、pH 值、离子强度等因素影响。随着固液比和接触时间的增加,吸附率提高;随着 pH 值、离子强度的增加,吸附率会降低,并且溶液 pH 值对吸附率影响效果显著。

(3) 吸附动力学研究表明,生物炭改性 GMZ 膨润土对 Eu(III) 吸附符合准二级动力学模型。Langmuir 吸附等温式能够很好地模拟生物炭改性 GMZ 膨润土对 Eu(III) 的吸附结果,试验条件下生物炭改性 GMZ 膨润土对 Eu(III) 的最大吸附量为  $32.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

### 参考文献:

[1] LIU Yongjuan, PENG Longgui, JIA Lili. Adsorption of benzene homologs materials from organic wastewater onto modified bentonite [J]. Applied Mechanics and Materials, 2017, 865:662.

[2] CHEN X, WU L, LIU F, *et al.* Performance and mechanisms of thermally treated bentonite for enhanced phosphate removal from wastewater [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(16):15980.

[3] MORADI N, SALEM S, SALEM A. Optimizing adsorption of blue pigment from wastewater by nano-porous modified Na-bentonite using spectrophotometry based on response surface method[J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2018, 193:54.

[4] DEMDOUM A, GUEDDOUDA M K, GOUAL I. Effect of water and leachate on hydraulic behavior of compacted bentonite, calcareous sand and tuff mixtures for use as landfill liners[J]. Geotechnical & Geological Engineering, 2017, 35(9):1.

[5] VILLAR M V, MARTÍN P L, BÁRCENA I, *et al.* Long-term experimental evidences of saturation of compacted bentonite under repository conditions[J]. Engineering Geology, 2012, 149/150(4):57.

[6] 王所伟,李家星,陈磊,等. Th(IV)在高庙子膨润土上的吸附行为[J].核化学与放射化学,2010,32(2):106.

WANG Suwei, LI Jiaying, CHEN Lei, *et al.* Adsorption behavior of Th(IV) on Gaomiaozi bentonite [J]. Nuclear Chemistry and Radiochemistry, 2010, 32(2):106.

[7] 姚军,苏锡光,龙会遵,等.  $^{237}\text{Np(V)}$  在膨润土上的吸附行为研究[J].核化学与放射化学,2003,23(2):102.

YAO Jun, SU Xiguang, LONG Huizun, *et al.* Study on adsorption behavior of  $^{237}\text{Np(V)}$  on bentonite[J]. Nuclear Chemistry and Radiochemistry, 2003, 23(2):102.

[8] 靳强. U(VI)、Th(IV)、Eu(III)/Am(III)在北山花岗岩和高庙子膨润土上的吸附作用:温度和腐殖质的效应[D].兰州:兰州大学,2017.

JIN Qiang. Adsorption of U(VI), Th(IV), Eu(III)/Am(III) on Beishan granite and Gaomiaozi bentonite: effects of temperature and humus [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2017.

[9] SADEGHALVAD B, AZADMEHR A R, MOTEVALIAN H. Statistical design and kinetic and thermodynamic studies of Ni(II) adsorption on bentonite [J]. Journal of Central South University, 2017, 24(7):1529.

[10] WANG J Q, CHEN Z, SHAO D D, *et al.* Adsorption of U(VI) on bentonite in simulation environmental conditions [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 242:678.

[11] 李平. Eu(III)、Th(IV)、U(VI)在铁氧化物及 Np(V)在钠基膨润土上的吸附行为研究[D].兰州:兰州大学,2015.

LI Ping. Adsorption behavior of Eu(III), Th(IV) and U(VI) on iron oxide and Np(V) on sodium bentonite [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2015.

[12] WANG X X, SUN Y B, ALSAEDI A, *et al.* Interaction mechanism of Eu(III) with MX-80 bentonite studied by batch, TRLFS and kinetic desorption techniques [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264:570.

[13] LI D M, ZHANG B, XUAN F Q. The sorption of Eu(III) from aqueous solutions by magnetic graphene oxides: a combined experimental and modeling studies [J]. Journal of Molecular Liquids, 2015(211):570.

[14] 成龙,梁吉艳,姜伟,等. 改性膨润土吸附处理重金属离子的研究进展[J].安徽农业科学,2017,45(10):53.

CHENG Long, LIANG Jiyan, JIANG Wei, *et al.* Advances in adsorption of heavy metal ions by modified bentonite [J]. Anhui Agricultural Sciences, 2017, 45(10):53.

[15] LIU J, NERETNIEKS I. Physical and chemical stability of the bentonite buffer [R]. Stockholm: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company, 2007.

[16] GHADR S, ASSADI-LANGROUDI A. Structure-based hydro-mechanical properties of sand-bentonite composites [J]. Engineering Geology, 2018, 235:53.

[17] BALLARINI E, GRAUPNER B, BAUER S. Thermal-hydraulic-mechanical behavior of bentonite and sand-bentonite materials as seal for a nuclear waste repository: numerical simulation of column experiments [J]. Applied Clay Science, 2017, 135:289.

[18] NGUEMTCOUIN M G M, NGASSOUM, M B, KAMGA R, *et al.* Characterization of inorganic and organic clay modified materials: an approach for adsorption of an insecticidal terpenic compound [J]. Applied Clay Science, 2015, 104:110.

(下转第 713 页)