

海藻吸附水中铀离子初步研究

杜阳, 邱咏梅, 但贵萍, 张东, 雷家荣

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:在不同 pH、不同铀离子浓度、不同温度及添加其他金属离子的铀溶液中,对铀离子在海藻上的吸附效率进行初步研究,同时考察溶液中一些共存金属离子对海藻吸附铀离子效率的影响。研究结果表明:pH 为 5~8 时,烟台红藻和海菠菜受 pH 影响较小,吸附容量约为 $1.40 \mu\text{g/g}$;海木耳吸附能力受 pH 影响较大,吸附容量在 $1.03\sim 2.23 \mu\text{g/g}$ 范围内波动;海藻的吸附效率及吸附容量与铀离子浓度有关,最大分别达到 95.8% 和 $65.4 \mu\text{g/g}$;在 24 h 内,吸附过程是一不依赖温度的过程;实验中所用的金属离子对烟台红藻的铀吸附能力的影响程度在不同的时间段有所不同。

关键词:海藻;铀溶液;吸附效率;吸附容量

中图分类号:TL941.21

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2007)04-0416-04

Study of Algae's Adsorption to Uranium Ion in Water Solution

DU Yang, QIU Yong-mei, DAN Gui-ping, ZHANG Dong, LEI Jia-rong

(*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,*

P. O. Box 919-215, Mianyang 621900, China)

Abstract: The adsorption efficiencies of the algae to uranium ion were determined at various pH, uranium ion concentrations, adsorption temperatures and the species of coexisted metal ions, and the effect of coexisted metal ion on the adsorption efficiency was researched. The experimental results at pH=5-8 are as follows: 1) the adsorption capacity is a constant to be about $1.40 \mu\text{g/g}$ for the Yantai red alga and the sea spinach, and is changeable in the range of $1.03\sim 2.23 \mu\text{g/g}$ with pH for the sea edible fungus; 2) for the algae the adsorption efficiency and adsorption capacity are related to uranium ion concentration, and the maximum adsorption efficiency and capacity is 95.8% and $65.4 \mu\text{g/g}$, respectively; 3) the adsorption process for 24 h is not dependent on the temperature; 4) the effect of the species of coexisted metal ions on the adsorption capacity of uranium ion is various with the time during adsorption process.

Key words: algae; uranium solution; adsorption efficiency; adsorption capacity

在进行中低放废物处置时,含铀废液体积大、铀离子浓度低。目前,使用树脂吸附交换法

处理这些含铀废液,处理流程复杂,对溶液 pH 要求严格,大量处理时,处理难度增大。因此,

需寻找吸附效果与之相近、溶液 pH 对其吸附能力影响较小的其它吸附材料来替代之。

关于生物富集和吸附重金属方面的文献已有大量报道。不同种类生物体对同种金属离子的吸附能力差异很大,如细菌对重金属离子的吸附容量为 0.05~0.2 mmol/g,酵母和霉菌为 0.2~0.5 mmol/g,淡水藻为 0.5~1.0 mmol/g,海藻为 1.0~1.5 mmol/g^[1]。海藻对重金属离子的吸附能力优于其他生物材料。海藻分为单细胞海藻与多细胞海藻两类,单细胞海藻需较为苛刻的实验培养条件,多细胞海藻在自然界中数量巨大,易于收集和购买。

本工作以多细胞海藻为吸附剂,铀离子为吸附对象,探讨海藻对水中铀离子的吸附能力,为海藻在含铀废水处理方面的应用提供技术参考。

1 实验部分

1.1 吸附原理

海藻的细胞原生质膜外有明显的细胞壁,由多层微纤维素骨架构成,在吸附铀离子的过程中起重要作用。细胞壁的多孔结构使活性化学配位体在细胞表面合理排列,使细胞易与铀离子结合;细胞外多糖是一种粘性的无定性结合材料,因含有糖醛酸而具有很大的结合金属离子能力,在吸附铀离子过程中也有一定作用。

1.2 材料、试剂与设备

实验用海藻,采集于烟台,分为海菠菜、海木耳、烟台红藻。实验前,用清水将筛选出的 3 种海藻洗净,于烘箱内 50 °C 下烘干备用。

实验用试剂,主要为铀离子(主要为铀酰根离子 UO_2^{2+})溶液,由贫化铀配制,其他试剂均为分析纯,水为去离子水。

分析仪器为 MUA 型微量铀分析仪,北京羽纶科技有限责任公司生产,仪器测量范围为 $3.0 \times 10^{-11} \sim 2.0 \times 10^{-5}$ g/mL;测量精度 (RSD) $\leq 8\%$;8 h 内的最大测量偏差 $\leq 10\%$ 。

1.3 吸附实验

根据实验要求,用 1 mL 或 5 mL 移液管从铀离子浓度为 21 mg/L 的原始溶液中移取不同体积的溶液,分别加至 100 mL 容量瓶中,用 0.5 mol/L HNO_3 或 NaOH 溶液将铀溶液调至所需 pH,以去离子水定容后充分摇匀,并将其全部转到 200 mL 烧杯中。准确称取一定量干

海藻,在试验温度下静置一定时间,在不同时间段取样,用 MUA 型微量铀分析仪测定取出液中的铀离子,计算吸附效率 $f(\%)$ 和吸附分配比 $D_U(\text{L/g})$ 。

吸附效率、吸附分配比和溶液中的铀离子浓度的计算公式分别为:

$$f = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \times 100\%$$

$$D_U = \frac{\rho_0 - \rho_1}{m} \frac{V}{V}$$

$$\rho = K \frac{N_1 - N_0}{N_2 - N_1} \frac{\bar{V}_s}{\bar{V}_0} \rho_s \times 1000$$

式中: ρ_0 为初始铀离子浓度, $\mu\text{g/L}$; ρ_1 为某一时刻的铀离子浓度, $\mu\text{g/L}$; m 为海藻质量, g ; V 为铀溶液体积, L ; ρ 为溶液中的铀浓度, $\mu\text{g/L}$; N_0 、 N_1 、 N_2 为本底计数、荧光强度计数、加入标铀后的荧光强度计数; \bar{V}_s 为加入铀标准溶液体积, mL ; \bar{V}_0 为测量时所取样品体积, mL ; ρ_s 为加入铀标准溶液浓度, mg/L ; K 为稀释倍数。

2 结果及讨论

2.1 溶液 pH 对吸附效率的影响

溶液的 pH 既影响生物吸附剂细胞表面功能基团的解离状态,又影响铀离子的化学形态。在强酸介质中,氢离子会饱和带负电的细胞表面,使其与铀离子之间的静电吸附作用减弱,因此,将铀溶液 pH 分别调至 5、6、7、8,铀离子起始浓度为 8.40 $\mu\text{g/L}$,烟台红藻、海菠菜、海木耳质量分别为 0.520、0.520、0.340 g,于 15 °C 下吸附 24 h。结果列于表 1。由表 1 知, $\text{pH} = 5 \sim 8$ 时,烟台红藻和海菠菜的吸附效率受 pH 影响较小,经计算,吸附容量为 1.40 $\mu\text{g/g}$;海木耳吸附效率受 pH 影响较大,吸附容量在 1.03~2.23 $\mu\text{g/g}$ 范围内波动。

2.2 铀离子浓度对吸附效率和吸附分配比的影响

由表 1 知,3 种海藻在 $\text{pH} = 7$ 时皆有较高的吸附效率。24 h 后,海藻有轻微腐烂,因此,选定在 $\text{pH} = 7$ 的不同铀离子浓度 (10.5~1050 $\mu\text{g/L}$) 溶液中吸附 24 h,观察海藻的吸附效率变化。分别取 1.66、1.61、1.52 g 烟台红藻、海菠菜、海木耳,24 h 内分 5 次取样分析,结果列于表 2。

表2结果表明,3种海藻对铀离子的吸附效率和吸附容量均随起始铀离子浓度的提高而增大。不同种类海藻的吸附速度的提高各有不同,但在24 h内吸附基本达到平衡。从表2中的数据还可看出,3种海藻适合从105~1 050 $\mu\text{g/L}$ 铀离子浓度溶液中吸附铀离子。在海藻量一定的情况下,相对较低的铀离子浓度下浓度梯度小,使得传质推动力相应较低,最终导致铀离子初始浓度低时的海藻吸附率较低。随着铀离子浓度的提高,传质推动力逐渐增大,吸附率上升并维持在较高水平。对于铀离子浓度为10.5、105、1 050 $\mu\text{g/L}$ 的溶液,24 h内烟台红藻达到的最大吸附容量为0.485、5.90、52.1 $\mu\text{g/g}$,海菠菜为0.570、6.04、60.4 $\mu\text{g/g}$,海木耳为0.573、6.62、65.4 $\mu\text{g/g}$ 。由此可见,海木耳的吸附效率和最大吸附容量在3种海藻中为最高。

2.3 温度对吸附效率的影响

取pH=7、铀离子浓度分别为10.5和105 $\mu\text{g/L}$ 的铀溶液置于恒温水浴中,选取25、40、50、60 $^{\circ}\text{C}$ 4个温度点,分别在0.5和24 h取样

分析,分析结果列于表3。从表3可看出,在0.5 h内,吸附尚未达到平衡,吸附过程所需的活化能较高,随着溶液温度升高,吸附效率提高较快;经24 h吸附,基本达到平衡,吸附过程所需的活化能较低,吸附效率虽有一定波动,但与温度的变化无明显关联,说明在24 h时,吸附过程是一不依赖温度的过程。在溶液温度为25、40、50、60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,对于两种浓度的铀离子溶液,在0.5 h时,烟台红藻的最大吸附容量分别为0.471、4.58 $\mu\text{g/g}$,海菠菜为0.535、6.02 $\mu\text{g/g}$,海木耳为0.545、6.01 $\mu\text{g/g}$;在24 h时,烟台红藻的最大吸附容量为0.602、6.07 $\mu\text{g/g}$,海菠菜为0.603、6.29 $\mu\text{g/g}$,海木耳为0.608、6.74 $\mu\text{g/g}$ 。由此可见,海木耳在不同温度下的吸附效率和最大吸附容量在3种海藻中最高。

2.4 共存金属离子对吸附能力的影响

配制6种pH=5的铀离子溶液:1[#],10.5 $\mu\text{g/L}$ 铀溶液;2[#],10.5 $\mu\text{g/L}$ 铀溶液+1.276 g NaCl;3[#],10.5 $\mu\text{g/L}$ 铀溶液+0.304 2 g CaC_2O_4 ;4[#],10.5 $\mu\text{g/L}$ 铀溶液+0.6256 g CuCl_2 ;5[#],

表1 pH对吸附效率和吸附分配比的影响

Table 1 Effects of pH on adsorption efficiency and adsorption distribution ratio

海藻种类	pH=5		pH=6		pH=7		pH=8	
	f/%	$D_U/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$						
烟台红藻	85.0	1.089	87.9	1.397	86.6	1.243	94.6	3.369
海菠菜	94.4	3.242	93.7	2.860	93.4	2.722	91.2	1.993
海木耳	90.4	2.770	73.5	0.816	84.2	1.567	41.7	0.210

表2 不同铀离子浓度对海藻吸附效率和吸附分配比的影响

Table 2 Effects of U concentration on algae's adsorption efficiency and distribution ratio

海藻种类	铀溶液浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.5 h		2 h		5 h		8 h		24 h	
		f/%	$D_U/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	f/%	$D_U/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	f/%	$D_U/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	f/%	$D_U/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	f/%	$D_U/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$
烟台红藻	10.5	11.3	0.008	60.3	0.092	65.1	0.112	72.5	0.159	76.6	0.197
	105	54.0	0.071	72.0	0.155	79.3	0.231	89.2	0.498	93.3	0.839
	1 050	12.1	0.008	40.5	0.041	58.5	0.085	75.3	0.184	82.3	0.280
海菠菜	10.5	73.9	0.174	70.9	0.151	79.9	0.247	86.2	0.388	88.0	0.456
	105	40.0	0.041	90.1	0.565	77.8	0.218	89.7	0.541	93.1	0.838
	1 050	70.2	0.146	88.5	0.478	92.2	0.734	94.1	0.991	93.2	0.851
海木耳	10.5	46.6	0.057	43.6	0.051	69.9	0.153	72.5	0.174	83.0	0.321
	105	66.3	0.129	89.5	0.561	92.5	0.812	92.6	0.823	95.8	1.50
	1 050	58.2	0.092	67.8	0.139	86.7	0.429	89.9	0.586	94.6	1.15

表 3 温度对海藻吸附效率和吸附分配比的影响

Table 3 Effects of temperature on algae's adsorption and distribution ratio

海藻种类	铀溶液浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	吸附时间/h	25 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
			f/%	$D_U/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$						
烟台红藻	10.5	0.5	0	0	0	0	13.1	0.009	74.5	0.176
		24	72.8	0.161	90.7	0.588	77.0	0.202	95.1	1.17
	105	0.5	39.4	0.039	16.0	0.012	37.5	0.036	72.4	0.158
		24	90.3	0.561	95.9	1.41	82.5	0.284	92.3	0.722
海菠菜	10.5	0.5	13.0	0.009	40.5	0.041	69.7	0.143	82.1	0.284
		24	74.7	0.183	92.4	0.755	82.3	0.289	88.9	0.498
	105	0.5	66.1	0.121	48.8	0.059	77.4	0.213	92.3	0.745
		24	94.1	0.991	96.4	1.66	77.1	0.209	95.7	1.38
海木耳	10.5	0.5	14.3	0.011	34.9	0.035	51.1	0.069	78.9	0.246
		24	71.2	0.163	88.0	0.483	78.3	0.237	87.5	0.461
	105	0.5	62.9	0.112	79.1	0.249	68.6	0.144	87.0	0.440
		24	92.9	0.861	97.6	2.68	84.1	0.348	94.3	1.09

10.5 $\mu\text{g/L}$ 铀溶液 + 0.245 1 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10.5 $\mu\text{g/L}$ 铀溶液 + 1.00 g 粉末状海藻 (粒径为 1~2 mm)。分别在 6 及 24 h 时取样分析, 结果列于表 4。

表 4 表明, 在 6 h 时, 共存金属离子对烟台红藻的吸附效率的影响各有差异, 经 24 h 基本达到吸附平衡后, Na^+ 对烟台红藻吸附铀离子效率有降低的作用, Ca^{2+} 对吸附效率无明显影响, Cu^{2+} 在 $\text{pH}=5$ 的弱酸环境下可能形成沉淀而吸附部分铀离子, 导致溶液中的铀浓度降低。对于烟台红藻, 改变形态 (如细末状), 吸附效率没有提高。

表 4 共存金属离子对海藻吸附效率和吸附分配比的影响

Table 4 Effects of coexisted metal ion on algae's adsorption efficiency and distribution ratio

溶液组合种类	f/%		$D_U/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	
	6 h	24 h	6 h	24 h
1#	73.7	69.2	0.280	0.225
2#	51.3	54.0	0.105	0.117
3#	46.1	65.7	0.086 5	0.192
4#	58.1	87.6	0.139	0.707
5#	48.8	79.2	0.095 3	0.381
6#	60.0	58.2	0.150	0.139

3 结论

烟台红藻、海菠菜和海木耳对单一成分铀溶液中的铀离子均有较好的吸附效率, 在 24 h 达到吸附平衡后, 吸附效率均在 80% 以上。在 pH 为 5~8 时, 烟台红藻和海菠菜受 pH 的影响较小, 吸附容量约为 1.40 $\mu\text{g/g}$; 海木耳吸附能力受 pH 影响较大, 吸附容量在 1.03~2.23 $\mu\text{g/g}$ 范围内波动。3 种海藻的吸附效率受铀离子浓度的影响较大, 较高铀离子浓度溶液 (105~1 050 $\mu\text{g/L}$) 的吸附效率明显高于低浓度溶液 (10.5 $\mu\text{g/L}$), 且在较高浓度溶液中的吸附效率不易受温度的影响。改变烟台红藻形态、在溶液中加入常见重金属离子均对烟台红藻的吸附效率无明显影响。

参考文献:

[1] 王琳, 李清彪, 傅谋兴, 等. 海带吸附 Ag(I) 的物理化学特性研究[J]. 离子交换与吸附, 2004(2): 32-39.
WANG Lin, LI Qingbiao, FU Mouxing, et al. Study on the physico-chemical properties of bio-adsorption of silver by laminaria japonica[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2004 (2): 32-39 (in Chinese).