

厌氧颗粒污泥吸附铀(VI)的特性与机理

陈华柏, 谢水波, 刘金香, 肖拾红, 曾涛涛, 凌 辉, 王劲松

(南华大学 污染控制与资源化技术湖南省高校重点实验室, 衡阳 421001)

摘 要:以造纸厂厌氧颗粒污泥为原料制备的粉末厌氧颗粒污泥(PAGS)作为生物吸附剂,研究 pH 值、吸附剂 PAGS 的用量、U(VI)初始浓度和吸附时间对 PAGS 吸附 U(VI)的影响。采用模型模拟、扫描电镜分析、能谱分析、红外光谱分析和离子交换试验等手段探讨 PAGS 吸附 U(VI)的机理。结果表明,在 U(VI)初始浓度为 10 mg/L、温度为 30 ℃时,PAGS 吸附 U(VI)的最佳条件是 pH 值为 6,PAGS 用量为 2.0 g/L,吸附平衡时间为 60 min。用准二级动力学模型($R^2 \approx 1$)和 Freundlich 等温模型($R^2 > 0.99$)均可较好地拟合其吸附过程。扫描电镜、能谱分析和离子交换试验结果表明,离子交换是 PAGS 吸附 U(VI)的主要方式,参与交换的主要离子为 Ca^{2+} ;红外光谱分析表明配位络合也是其吸附机理之一,参与络合作用的主要基团有—OH、C=O、Si—OH 和—NH₂。以 0.1 mol/L 的 HCl 溶液作为解吸液,初次解吸率达 99%,表明 PAGS 可再生且无毒、生态友好,具有较好的重复利用性,在含铀废水处理中具有广阔的应用前景。

关键词:粉末厌氧颗粒污泥;铀(VI);吸附;解吸;离子交换

中图分类号: O647.3; X591

文献标志码: A

Characteristics and mechanism of uranium(VI) absorbed by anaerobic granular sludge

CHEN Hua-bai, XIE Shui-bo, LIU Jin-xiang, XIAO Shi-hong, ZENG Tao-tao, LING Hui, WANG Jin-song

(Hunan Provincial Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse Technology,
University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: The anaerobic granular sludge from a paper mill was used to prepare powdered anaerobic granular sludge (PAGS) as a novel biological adsorbent. Experimental parameters such as pH value, adsorbent PAGS dosage, initial U(VI) concentration and adsorption time were examined to investigate their effects on the adsorption of U(VI) by PAGS. The adsorption mechanism was studied by model simulation, scanning electron microscopy, energy-dispersive spectrometry, infrared spectroscopy and ion exchange experiments. The results show that the maximum adsorption occurs at pH value of 6, adsorbent PAGS dosage of 2.0 g/L and adsorption time of 60 min for an initial U(VI) concentration of 10 mg/L and 30 ℃. The equilibrium data fit well with the pseudo-second-order model ($R^2 \approx 1$) and Freundlich model ($R^2 > 0.99$). SEM images, EDS analysis results and ion exchange experiments verify that ion exchange is the main adsorption mechanism with Ca^{2+} as the main exchange ion. FTIR spectra show that complexation is also one of the adsorption mechanisms with —OH, C=O, Si—OH and —NH₂ as the major functional groups involved. The used PAGS can be desorbed by 0.1 mol/L HCl (the first desorption rate is up to 99%) and can be reusable. PAGS is nontoxic and eco-friendly, which has a good prospect in the treatment of uranium-containing wastewater.

Key words: powdered anaerobic granular sludge; uranium (VI); absorption; desorption; ion exchange

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11175081, 11475080); 高等学校博士点基金资助项目(20134324110003); 湖南省自然科学基金资助项目(13JJ3078); 湖南省高校创新平台项目(13K085)

收稿日期: 2013-12-26; 修订日期: 2014-04-02

通信作者: 谢水波, 教授, 博士; 电话: 0734-8281603; E-mail: xiesbmr@263.net

核能的利用与发展带来巨大收益的同时,也带来了核环境问题^[1]。如何有效应对核工业生产中的放射性污染,特别是含铀废水,已成为当前研究的热点^[2]。现有含铀废水的处理方法主要有离子交换法、膜分离法、化学沉淀法和吸附法等^[3-5]。其中,吸附法以其高效价廉、操作简单、选择性好且便于铀回收利用而被广泛关注。

吸附技术的核心是吸附材料。厌氧颗粒污泥是多种厌氧微生物的自聚集体,其表面含有大量的羟基、羧基、氨基等活性基团,能够通过共价键、范德华力、络合或螯合作用吸附重金属,不仅具有一般生物吸附剂的优点,而且具有多孔性、稳定性和良好的沉降性能^[6],是一种应用潜力巨大的生物吸附剂。研究表明,厌氧颗粒污泥对有毒重金属(如 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} 等)有很好的吸附性能^[7-9]。TAPIA 等^[10]的研究表明,产甲烷厌氧颗粒污泥能还原含铀废水中的铀。NANCHARAIH 等^[11]应用好氧颗粒污泥处理含铀废水,在铀浓度为 6~100 mg/L 时,其吸附率接近 100%,其最大吸附能力为(218±2) mg/g,并发现污泥在吸附铀的同时释放出轻金属离子。由于活性生物细胞易遭受 U(VI)毒害,难以适应放射性环境,并需额外投加营养物,而非活性生物材料一般不受 U(VI)毒性影响。因此,本文作者以模拟含铀废水为对象,以厌氧颗粒污泥为原料制备 PAGES 生物吸附剂,探讨 PAGES 对 U(VI)的吸附特性,采用 SEM-EDS 和 FTIR 光谱等手段研究其吸附机理。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:盐酸、三乙醇胺、1,2-环乙二胺四乙酸、显色剂(Br-PADAP)均为市售分析纯,模拟含铀废水采用 U_3O_8 (分析纯)根据 GBW04201 配制而成。

主要仪器:扫描电子显微镜(QUANTA-200,美国 FEI 公司);傅里叶变换红外光谱仪(NICOLET6700,美国 Thermo Fisher 公司);火焰原子吸收分光光度计(岛津 AA-6300,日本);紫外可见分光光度计(T6,北京普析通用公司)。

1.2 吸附剂 PAGES 的制备

试验污泥取自岳阳某造纸厂,厌氧颗粒污泥经沉淀倾去上清液,用去离子水洗涤后离心分离(5000 r/min, 8 min),于 60℃干燥至质量恒定,将其研磨成均匀的细粉末,过筛(0.15 mm),密封干燥备用。

1.3 PAGES 的静态吸附试验

在 250 mL 的锥形瓶中加入适量浓度的 U(VI)溶液 100 mL,用 0.01 mol/L NaOH 和 HCl 调节溶液 pH 值,然后加入适量 PAGES,恒温震荡(150 r/min)相应时间后取 10 mL 上层溶液离心分离(4000 r/min, 10 min),用紫外可见分光光度计测定上清液吸光度,试验重复 3 次,取平均值计算剩余 U(VI)浓度。分别按式(1)和(2)计算 U(VI)的吸附率和 PAGES 的吸附容量:

$$\eta = (1 - \frac{C_e}{C_0}) \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: η 为 U(VI)的吸附率,%; q 为吸附容量, mg/g; C_0 为吸附前溶液中 U(VI)的质量浓度, mg/L; C_e 为吸附后溶液中 U(VI)的质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为 PAGES 的质量, g。

1.4 PAGES 的解吸试验

将吸附 U(VI)后的 PAGES(0.2 g)放入 100 mL 0.1 mol/L HCl 溶液中,保持温度为 30℃,振荡解吸 120 min,取 10 mL 上层溶液于离心管中离心分离(4000 r/min, 10 min),测定上层清液 U(VI)浓度。将解吸后的吸附剂用去离子水洗涤 3 次,然后 60℃干燥至质量恒定,再进行吸附-解吸试验,循环利用 3 次。U(VI)的解吸率由下式计算:

$$\eta = \frac{q_1}{q_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中: η 为 U(VI)的解吸率,%; q_1 为 U(VI)的解吸量, mg/g; q_2 为 U(VI)的吸附量, mg/g。

1.5 离子交换试验

取静态吸附试验后的溶液 20 mL 离心后,采用原子吸收分光光度法测定 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的释放量。同时,设置空白样(不含 U(VI)离子)以消除 PAGES 表面可溶性轻金属离子的影响。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 PAGES 吸附 U(VI)的影响

在温度为 30℃、PAGES 用量为 2.0 g/L、U(VI)初始浓度为 10 mg/L 和吸附时间为 1 h 的条件下,研究溶液初始 pH 值(2.0~7.0)对 PAGES 吸附 U(VI)的影响,结果如图 1 所示。

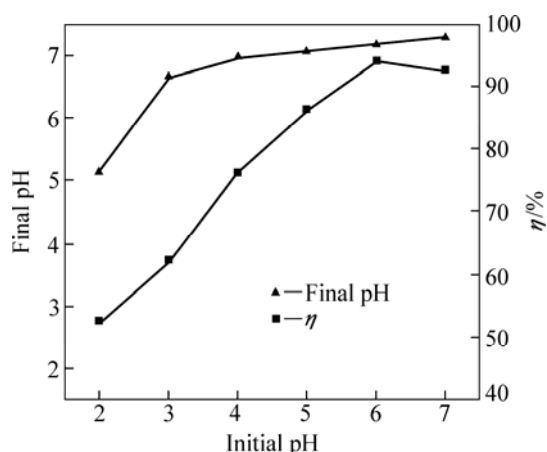
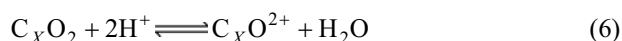
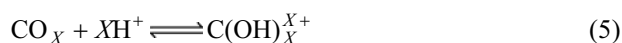


图1 pH值对PAGS吸附U(VI)的影响

Fig. 1 Effect of pH value on U(VI) adsorption by PAGES

由图1可见, PAGES对U(VI)的吸附效果受溶液pH值影响较大。当pH值为2.0时, U(VI)吸附率 η 仅为52.42%; 随着pH值的升高, 吸附率迅速增大。因为溶液pH值过低时, 大量存在的 H_3O^+ 和 H^+ 与 UO_2^{2+} 存在竞争吸附, 同时大量存在的 H^+ 会使PAGES表面的活性基团质子化, 增加PAGES对 UO_2^{2+} 的静电斥力, 因而吸附率较低; 随着pH值的升高, PAGES表面逐渐暴露出大量有机官能团(如—OH, —COOH, —NH₂等基团), 这些基团上的氢键容易丢失, 表现出电负性, 增加官能团与 UO_2^{2+} 之间的结合能力和反应几率, 吸附率增大。在pH值为6时, U(VI)吸附率 η 最高(达93.72%); 当pH值为6.0~7.0时, PAGES对U(VI)的吸附率反而下降, 这是由于溶液中的 UO_2^{2+} 发生水解, 形成复杂的水解产物, 不利于PAGES对U(VI)的吸附作用。因此, 在本试验条件下PAGES吸附U(VI)的最佳pH值为6。

从图1还可以看出, 吸附进行过程中, 溶液pH值均明显升高, 这一现象与 Pb^{2+} 在污泥上的吸附^[12]类似。可能是PAGES表面的活性官能团($>\text{NH}$ 和 $-\text{NH}_2$)或碳氧化物(C_xO , CO_x 和 C_xO_2)吸附了溶液中的部分 H^+ 所致, 机制如下^[13-14]:



2.2 PAGS 用量的影响

溶液中PAGES的用量直接影响PAGES与U(VI)的

结合数目, 从而影响U(VI)的吸附率。在温度为30℃、初始U(VI)质量浓度为10 mg/L、溶液pH值为6和吸附时间为1 h的条件下, PAGES用量(0.3~3.0) g/L对吸附效果的影响如图2所示。

从图2可以看出, PAGES用量为0.3 g/L时, U(VI)吸附容量最大, 达30.138 mg/g, 此时吸附率为90.41%。随着PAGES用量的增加, U(VI)的吸附率逐渐上升, 吸附容量逐渐降低。这是由于随着PAGES用量的增加, 相应的活性位点数目增多, U(VI)离子与活性位点结合概率增大, 使U(VI)的吸附率增大。同时, 吸附剂用量的增加导致吸附剂的相互碰撞与团聚概率增大, 从而导致单位质量吸附剂吸附U(VI)的有效面积或活性位点数目减少, 所以, 吸附容量随之下降^[15]。当PAGES用量增加至2.0 g/L时, U(VI)吸附率达到93.72%, 而吸附容量降为4.686 mg/g; 当PAGES用量增至3.0 g/L, PAGES对U(VI)的吸附率仅增加了0.52%。因此, 在实际的含铀废水处理中, 为节约成本, 建议PAGES最佳用量为2.0 g/L。

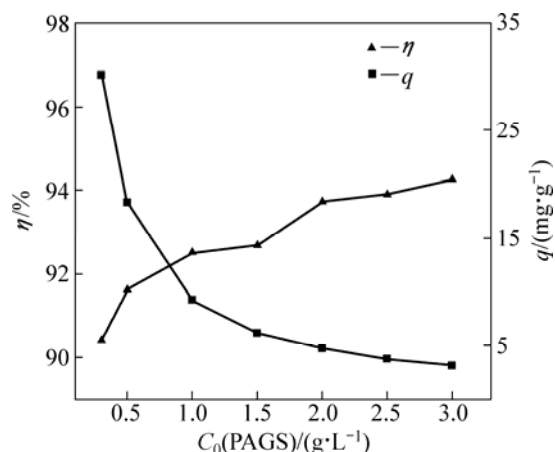


图2 PAGS用量对U(VI)吸附的影响

Fig. 2 Effect of PAGES dosage on U(VI) adsorption

2.3 吸附动力学

在温度为30℃、溶液pH值为6和U(VI)初始质量浓度分别为5、10和20 mg/L的条件下, 考察吸附时间对PAGES吸附U(VI)效果的影响, 结果如图3所示。由图3可知, PAGES对U(VI)的吸附经历了快速吸附(0~5 min)—慢速吸附(5~60 min)—吸附平衡(60~120 min)3个阶段, 与文献^[16]的结果相类似。在5 min时, PAGES对不同U(VI)浓度的吸附量分别达平衡吸附量的84.78%(5 mg/L)、94.60%(10 mg/L)和94.77%(20 mg/L), 上述浓度的吸附条件下, 经过60 min左右基本达到吸附平衡。因此, 本试验中最佳吸附时间选为60 min。

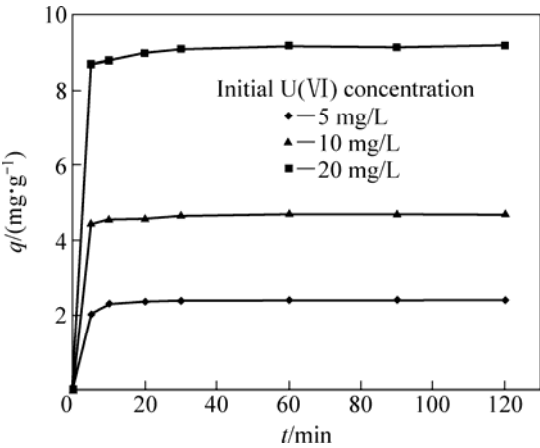


图 3 吸附时间对 U(VI)吸附的影响

Fig. 3 Effect of time on U(VI) adsorption

为进一步研究 PAGS 吸附 U(VI)的动力学特征,采用常用的 3 种动力学模型(准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型)对吸附过程进行拟合,拟合结果见表 1。表 1 中: k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附速度常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$; k_{dif} 为颗粒内扩散率常数, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$; C 为截距, mg/L 。从表 1 可以看出,准二级动力学方程能更好地描述 PAGS 对 U(VI)的吸附动力学过程,3 个浓度的相关系数 R^2 均为 1.0,且理论平衡吸附量 $q_{\text{e,cal}}$ 与实验平衡吸附量 $q_{\text{e,exp}}$ 很接近,表明 PAGS 吸附 U(VI)的过程为化学吸附,U(VI)主要通过化学键合作用结合在 PAGS 表面^[17]。其中,颗粒内扩散模型的拟合曲线不经过原点,说明颗粒内扩散不是 PAGS 吸附 U(VI)的速率控制步骤,吸附过程由多种吸附机理共同控制^[18]。总体而言,PAGS 对 U(VI)的吸附是一个相对快速的过程,在处理大排量的低浓度含铀废水时具有优势。

2.4 吸附热力学

在温度为 30 ℃、溶液 pH 值为 6、吸附时间为 1

h 和 PAGS 用量为 2.0 g/L 的条件下,U(VI)初始浓度对吸附效果的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出,当 U(VI)初始质量浓度低于 5 mg/L 时吸附率在 96% 以上,说明 PAGS 对低浓度含铀废水具有较强的富集作用。随着 U(VI)浓度(2~30 mg/L)的增大,PAGS 对 U(VI)的吸附量增大,但吸附率下降。这是因为 U(VI)初始浓度较高时,浓度梯度($\Delta C=C_0-C_e$)较大,产生了较强的驱动力,促进 U(VI)向吸附剂表面和颗粒内部扩散,从而使吸附容量增大;而吸附率降低是因为单位质量的吸附剂其吸附位点是有限的^[19]。因此,在实际含铀废水处理中,PAGS 更适合处理低浓度含铀废水。

吸附等温线常用来描述吸附剂对金属离子的吸附机理^[20]。将试验数据用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行拟合,所得结果见表 2。表 2 中, k_L 为 Langmuir 常数, L/mg ; k_F 为 Freundlich 常数, mg/g 。

从表 2 中的相关系数可以看出,Freundlich 方程拟合得更好,表明 PAGS 对 U(VI)的吸附为多层吸附;相应的特征常数 n 为 1.535,一般认为 n 值为 1~10 时易于吸附^[21]。理论饱和和吸附容量(q_{max})为 19.084 mg/g ;当 U(VI)初始浓度为 10 mg/L 时,分离因子 R_L ($R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$)为 0.1278,同样表明 PAGS 对 U(VI)的吸附为有利吸附^[22]。

2.5 PAGS 的吸附解吸试验结果

解吸是吸附的逆过程,是判断吸附剂实际应用价值的一个重要标准。以 0.1 mol/L 的 HCl 为解吸剂对 PAGS 进行解吸试验,结果如图 5 所示,其解吸机制主要是通过 H^+ 与 U(VI)离子之间的离子交换来洗脱 U(VI)。从图 5 可以看出,初次解吸率高达 99%,解吸 1 次后吸附效果反而更好,这一现象与文献[23]的结论一致,表明经 HCl 解吸后在 PAGS 表面形成了新的结合位点。循环利用 3 次后解吸率仍然达 93% 以上,表明 PAGS 重复使用效果较好,可以实现 U(VI)的回收

表 1 PAGS 吸附 U(VI)的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of uranium (VI) adsorption on PAGS

$C_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$q_{\text{e,exp}}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pseudo-first order			Pseudo-second-order			Intra-particle diffusion		
		$\ln(q_{\text{e}}-q_t)=\ln q_{\text{e}}-k_1 t$			$t/q_t=1/(k_2 q_{\text{e}}^2)+t/q_{\text{e}}$			$q_t=k_{\text{dif}} t^{1/2}+C$		
		k_1	$q_{\text{e,cal}}$	R^2	k_2	$q_{\text{e,cal}}$	R^2	C	k_{dif}	R^2
5	2.413	0.0616	0.225	0.8221	1.055	2.417	1.0	2.1544	0.0287	0.4858
10	4.686	0.0612	0.353	0.9816	0.703	4.693	1.0	4.4289	0.0270	0.7923
20	9.172	0.0361	0.368	0.6216	0.386	9.183	1.0	8.6816	0.0517	0.7759

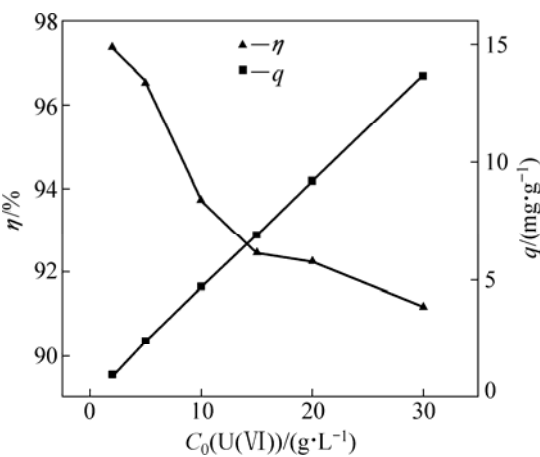


图 4 U(VI)初始浓度对吸附的影响

Fig. 4 Effect of initial concentration on U(VI) adsorption

表 2 U(VI)的等温吸附模型和拟合参数

Table 2 Models and fitted parameters of isotherm adsorption for U(VI)

Langmuir model:			Freundlich model:		
$C_e/q_e=1/(k_Lq_m)+C_e/q_m$			$\ln q_e=\ln k_F+\ln C_e/n$		
$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_L	R^2	k_F	n	R^2
19.084	0.6823	0.8251	6.838	1.535	0.9949

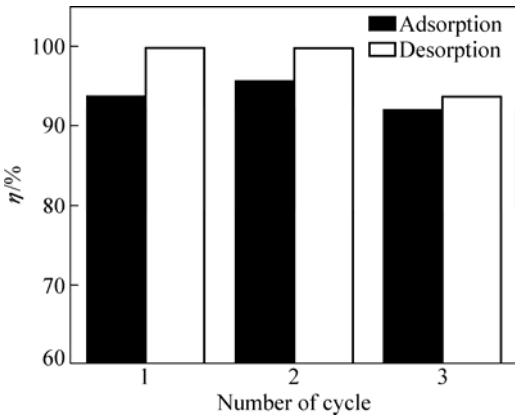


图 5 U(VI)在 PAGES 上的吸附与解吸

Fig. 5 Adsorption and desorption of U(VI) from PAGES

利用，具有重要的经济价值。

3 PAGES 吸附 U(VI)的机理分析

3.1 扫描电镜和 EDS 能谱结果分析

为了揭示 PAGES 吸附 U(VI)的机理，利用电子显微镜对吸附前后 U(VI)在 PAGES 上的变化进行观察，结果如图 6 所示。从图 6 (a)可以看出，吸附剂(PAGES)

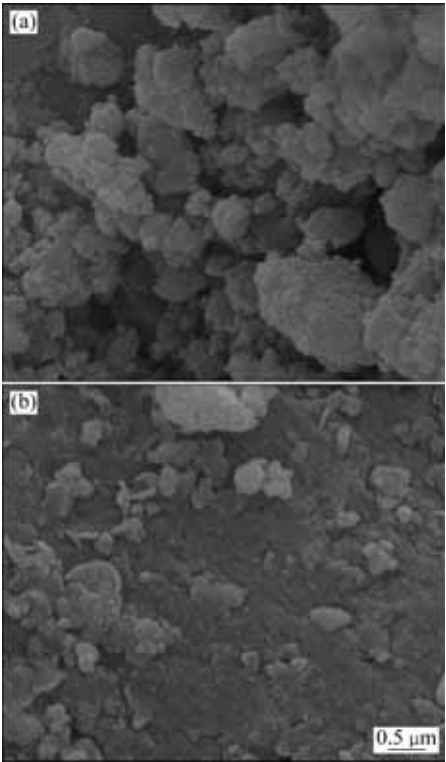


图 6 PAGES 吸附 U(VI)前后的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of PAGES before (a) and after (b) absorption of U(VI)

吸附前形状不规则，表面凹凸不平，存在大量孔隙，使材料具有较大的比表面积和更多的吸附位点暴露出来，同时为吸附水中的金属离子提供了必要的通道和足够的吸附空间，便于金属离子向内部扩散。比较图 6(a)和(b)发现，PAGES 吸附 U(VI)后，其表面的微观结构发生了变化，表面变得平整，孔隙明显减少，PAGES 表面聚集着粉状物，可能是由于 PAGES 中的有机官能团作为配体与有空轨道的铀相互键合，改变了其表面形态^[24]。

采用 EDS 能谱分析 PAGES 吸附 U(VI)前后表面元素的变化，结果如图 7 所示。从图 7 (a)可以看出，吸附前的 PAGES 由 O、Si、Al、P、K、Na、Ca、Mg 和 Fe 等元素构成，无 U(VI)存在；吸附后 U(VI)的质量分数高达 14.80%，而 K⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺等金属离子的质量分数较吸附前的明显下降，表明 PAGES 吸附 U(VI)存在离子交换作用^[25]。此外，Na⁺含量的增加是由于 U(VI)溶液中的 Na⁺浓度较高，PAGES 吸附了溶液中的 Na⁺。

3.2 离子交换机理分析

研究者^[23, 26-27]检测到污泥在吸附重金属离子的

同时释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 K^{+} 或 Na^{+} , 并证明离子交换作用是其主要作用机理。 U(VI) 的初始浓度对轻金属离子释放量的影响结果如图 8 所示。从图 8 可以看出, K^{+} 、 Na^{+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的释放量随着 U(VI) 浓度的升高

而增加, 表明随着 U(VI) 浓度的升高, PAPS 吸附 U(VI) 过程中的离子交换作用越来越强; 但 K^{+} 和 Mg^{2+} 的释放量增长较缓慢, Ca^{2+} 的释放量最大, Mg^{2+} 的释放量最小。这是 PAPS 中 Ca 含量较高, Mg 含量较低引起的。

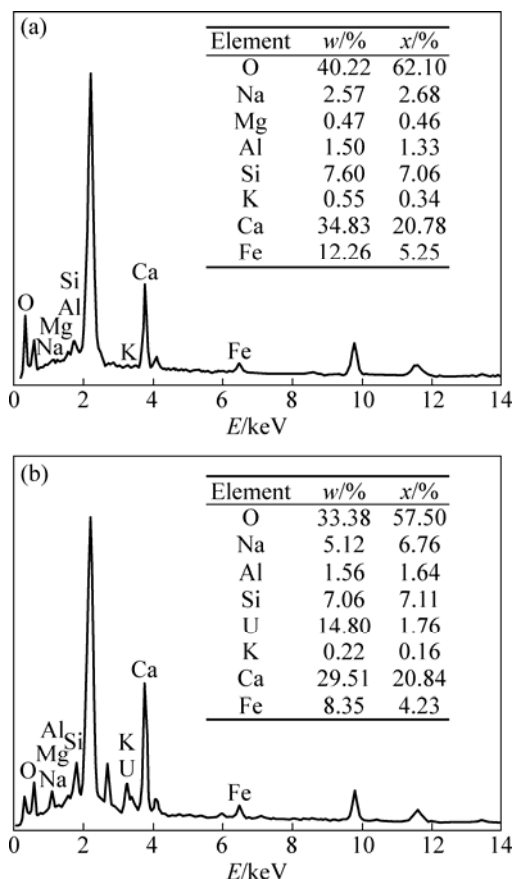


图 7 PAPS 吸附 U(VI) 前后的 EDS 能谱

Fig. 7 EDS spectra of PAPS before (a) and after (b) adsorption of U(VI)

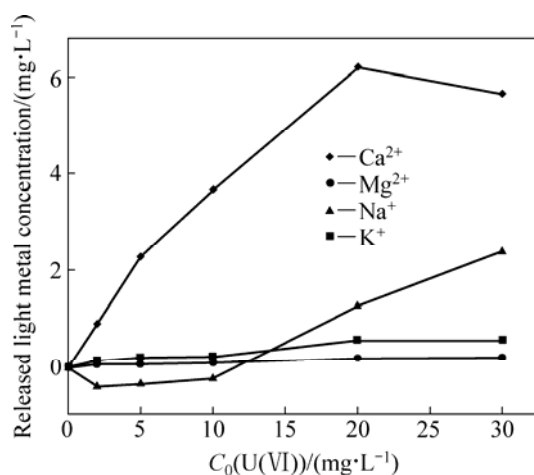


图 8 U(VI) 初始浓度对轻金属释放量的影响

Fig. 8 Influence of initial concentration of U(VI) on release of light metals

3.3 PAPS 吸附 U(VI) 的红外光谱分析

对 PAPS 进行 FTIR 分析的目的是从化学基团的角度分析 PAPS 与 U(VI) 间的相互作用过程。PAPS 吸附 U(VI) 前后的红外光谱如图 9 所示。因 PAPS 成分复杂, 样品在整个波数范围 ($400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$) 内均有明显的吸收。按文献[21, 28–29]的结果, 3398 cm^{-1} 附近的强峰为醇、酚和羧基中 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 2925 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{H}$ 的不对称伸缩振动峰; 1652 cm^{-1} 处为酰胺 I 和羧酸盐中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰; 1541 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺 II 的 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰; 1454 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动峰; 1037 cm^{-1} 处的强峰为多糖中的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动, 也可能为伯醇和羧酸的 $\text{C}-\text{OH}$ 伸缩振动峰; 873 cm^{-1} 处可能是 $\text{Si}-\text{OH}$ 伸缩振动峰; 波数小于 800 cm^{-1} 的区域为指纹区。由此可推断, PAPS 表面主要含有羟基、羧基、氨基和酰胺基等活性基团。

比较吸附前后的 FTIR 谱可知, PAPS 吸附 U(VI) 后, 有部分峰存在移动并且强度发生变化, 表明 U(VI) 吸附在 PAPS 上。其中, 3398 cm^{-1} 处的峰移动到 3413 cm^{-1} 处, 峰形未变, 但峰强减弱, 可能是 $-\text{OH}$ 与 U(VI) 通过氢键发生配位络合。 2362 cm^{-1} 处的峰消失, 说明 PAPS 表面的三键或累积双键可能与 U(VI) 发生络合或静电作用[30]。 873 cm^{-1} 处的峰明显消失, 表明 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团参与了 U(VI) 的吸附[28]。从 FTIR 谱变化情况来看, 在 PAPS 吸附 U(VI) 的过程中, 缔合 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $\text{Si}-\text{OH}$ 等为主要吸附位点。

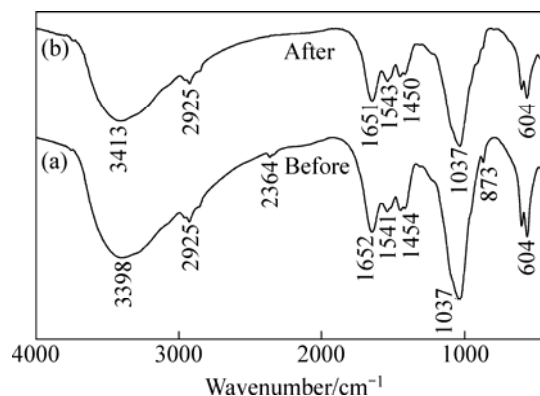


图 9 PAPS 吸附 U(VI) 前后的红外光谱

Fig. 9 FTIR spectra for PAPS before (a) and after (b) adsorption of U(VI)

4 结论

1) PAGES 对 U(VI) 具有较好的吸附效果。当 U(VI) 初始浓度为 10 mg/L、温度为 30 °C 时, PAGES 吸附 U(VI) 的最佳 pH 值为 6, 最佳用量为 2.0 g/L; PAGES 吸附 U(VI) 存在阶段吸附的特征, 表现为快速的表面吸附, 5 min 的吸附量达平衡吸附量的 94.6%, 60 min 基本达到吸附平衡。0.1 mol/L 的 HCl 解吸液可有效洗脱 PAGES 上吸附的 U(VI), 循环利用 3 次后解吸率仍可达 93% 以上, 吸附剂有重复利用价值。

2) PAGES 吸附 U(VI) 的过程符合准二级动力学模型 ($R^2=1$), 属于化学吸附。Freundlich 多层吸附模型对于 PAGES 吸附 U(VI) 的试验数据拟合效果 ($R^2>0.99$) 最佳。

3) 离子交换作用是 PAGES 吸附 U(VI) 的机理之一, 参与交换的主要离子为 Ca^{2+} 。PAGES 吸附 U(VI) 后其表面变得平整, 孔隙明显减少; EDS 和 FTIR 谱分析表明, 配位络合也是其吸附机理之一, 参与络合反应的主要基团有一OH、C=O、C—N、—NH₂ 和 Si—OH。

REFERENCES

- [1] 张之华, 叶茂, 罗昕, 钱达志. 日本福岛核事故的思考与警示[J]. 原子能科学技术, 2012, 46(S): 904–907.
ZHANG Zhi-hua, YE Mao, LUO Xin, QIAN Da-zhi. Thinking and caution of Fukushima nuclear accident[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2012, 46(S): 904–907.
- [2] 夏良树, 黄欣, 曹存存, 吕俊文, 陈伟. 红壤胶体对 U(VI) 的吸附性能及机理[J]. 原子能科学技术, 2013, 47(10): 1692–1699.
XIA Liang-shu, HUANG Xin, CAO Cun-cun, LÜ Jun-wen, CHEN Wei. Sorption and mechanism of aqueous uranium (VI) onto red soil-colloid[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2013, 47(10): 1692–1699.
- [3] SEMIAO A J C, ROSSITER H, SCHAFER A I. Impact of organic matter and speciation on the behaviour of uranium in submerged ultrafiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 348(1): 174–180.
- [4] XIE Shui-bo, ZHANG Chun, ZHOU Xing-huo, YANG Jing, ZHANG Xiao-jian, WANG Jing-song. Removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2009, 100(2): 162–166.
- [5] ZHANG Xiao-fei, JIAO Cai-shan, WANG Jun, LIU Qi, LI Ru-min, YANG Piao-ping, ZHANG Mi-lin. Removal of uranium (VI) from aqueous solutions by magnetic Schiff base: Kinetic and thermodynamic investigation[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 198/199: 412–419.
- [6] 王建龙, 陈灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J]. 环境科学学报, 2010, 30(4): 673–701.
WANG Jian-long, CHEN Can. Research advances in heavy metal removal by biosorption[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(4): 673–701.
- [7] WANG Juan, ZHONG Qin. Acid endurance and sorption of Zn^{2+} of anaerobic granular sludge acclimated by flue gas pretreatment wastewater[J]. Advanced Materials Research, 2013, 634/638: 182–186.
- [8] SULAYMON A H, ABBOOD D W, ALI A H. A comparative adsorption/biosorption for the removal of phenol and lead onto granular activated carbon and dried anaerobic sludge[J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 51(10/12): 2055–2067.
- [9] ZHOU Xu, CHEN Chuan, Wang Ai-jie, JIANG Guang-ming, LIU Li-hong, XU Xi-jun, YUAN Ye, LEE Duu-jung, REN Nan-qi. Biosorption of Cu(II) by powdered anaerobic granular sludge from aqueous medium[J]. Water Science & Technology, 2013, 68(1): 91–98.
- [10] TAPIA R A, LUNA V A, FIELD J A, SIERRA A R. Anaerobic bioremediation of hexavalent uranium in groundwater by reductive precipitation with methanogenic granular sludge[J]. Water Research, 2010, 44(7): 2153–2162.
- [11] NANCHARAI AH Y V, JOSHI H M, MOHAN T V K, VENUGOPALAN V P, NARASIMHAN S V. Aerobic granular biomass: A novel biomaterial for efficient uranium removal[J]. Current Science, 2006, 91(4): 503–509.
- [12] 王琳, 李煜. 活性污泥和颗粒污泥生物吸附废水中 Pb^{2+} 的对比研究[J]. 中国海洋大学学报: 自然科学版, 2009, 39(3): 543–546.
WANG Lin, LI Yu. A comparative study on biosorption of Pb^{2+} by activated sludge and granular sludge[J]. Periodical of Ocean University of China: Natural Science, 2009, 39(3): 543–546.
- [13] PARAB H, JOSHI S, SHENOY N, VERMA R, LALI A, SUDERSANAN M. Uranium removal from aqueous solution by coir pith: Equilibrium and kinetic studies[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(11): 1241–1248.
- [14] CHEN J P, LIE D, WANG L, WANG S N, ZHANG B P. Dried waste activated sludge as biosorbents for metal removal: adsorptive characterization and prevention of organic leaching[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002, 77(6): 657–662.
- [15] 陈月芳, 曹丽霞, 林海, 董颖博, 程颢, 霍汉鑫. 中药渣和麦麸对模拟矿山酸性废水中 Cu^{2+} 的吸附[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(6): 1775–1782.
CHEN Yue-fang, CAO Li-xia, LIN Hai, DONG Ying-bo, CHENG Huang, HUO Han-xin. Adsorption of Cu^{2+} from simulated acid mine drainage by herb-medicine residues and

- wheat bran[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(6): 1775–1782.
- [16] LIU Ya-lan, YUAN Li-yong, YUAN Ya-li, LAN Jian-hui, LI Zi-jie, FENG Yi-xiao, ZHAO Yu-liang, CHAI Zhi-fang, SHI Wei-qun. A high efficient sorption of U(VI) from aqueous solution using amino-functionalized SBA-15[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, 292(2): 803–810.
- [17] HO Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 681–689.
- [18] 李青竹, 覃文庆, 柴立元, 王庆伟. 酯化改性麦糟对 Pb(II) 的吸附特性[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(4): 1152–1159.
- LI Qing-zhu, QIN Wen-qing, CHAI Li-yuan, WANG Qing-wei. Characteristics of Pb(II) adsorption on esterified spent grain[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(4): 1152–1159.
- [19] 刘淑娟, 李金英, 罗明标, 花榕, 林海禄, 马建国. 甲醛改性多壁碳纳米管吸附铀的性能研究[J]. *原子能科学技术*, 2013, 47(1): 7–13.
- LIU Shu-juan, LI Jin-ying, LUO Ming-biao, HUA Rong, LIN Hai-lu, MA Jian-guo. Adsorption of uranium with multiwall carbon nanotubes modified by formaldehyde[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2013, 47(1): 7–13.
- [20] 彭国文, 丁德馨, 胡南, 杨雨山, 王晓亮. 纳米 Fe_3O_4 负载啤酒酵母菌对铀的吸附性能与机理[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(2): 604–610.
- PENG Guo-wen, DING De-xin, HU Nan, YANG Yu-shan, WANG Xiao-liang. Adsorption properties and mechanism of *saccharomyces cerevisiae* loaded by nano- Fe_3O_4 on uranium[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(2): 604–610.
- [21] ZOU Wei-Hua, ZHAO Lei, ZHU Lu. Efficient uranium (VI) biosorption on grapefruit peel: Kinetic study and thermodynamic parameters[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, 292(3): 1303–1315.
- [22] 谢水波, 段毅, 刘迎九, 王劲松, 刘金香. 交联海藻酸钠固定化的腐殖酸多孔性薄膜对铀(VI)的吸附性能及机理[J]. *化工学报*, 2013, 64(7): 2488–2496.
- XIE Shui-bo, DUAN Yi, LIU Ying-jiu, WANG Jin-song, LIU Jin-xiang. Characteristics and mechanism of uranium (VI) adsorption on glutaraldehyde crosslinked humic acid-immobilized sodium alginate porous membrane[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2013, 64(7): 2488–2496.
- [23] KILIC M, KESKIN M E, MAZLUM S, MAZLUM N. Hg (II) and Pb (II) adsorption on activated sludge biomass: Effective biosorption mechanism[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2008, 87(1): 1–8.
- [24] 聂小琴, 董发勤, 刘明学, 刘宁, 张伟, 杨雪颖. 生物吸附剂梧桐树叶对铀的吸附行为研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 32(5): 1290–1294.
- NIE Xiao-qin, DONG Fa-qin, LIU Ming-xue, LIU Ning, ZHANG Wei, YANG Xue-ying. Characteristics of biosorption by biological adsorbent of platanus leaves[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 32(5): 1290–1294.
- [25] 陈晓, 唐艳葵, 童张法, 韦星任, 梁达文. 厌氧颗粒污泥对水中铅离子的吸附与解吸附[J]. *过程工程学报*, 2009, 9(3): 492–497.
- CHEN Xiao, TANG Yan-kui, TONG Zhang-fa, WEI Xing-ren, LIANG Da-wen. Adsorption and desorption of lead (II) from aqueous solution by anaerobic granular sludge[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2009, 9(3): 492–497.
- [26] XU Hui, LIU Yu. Mechanisms of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} biosorption by aerobic granules[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 58(3): 400–411.
- [27] GAI Li-hong, WANG Shu-guang, GONG Wen-xin, LIU Xian-wei, GAO Bao-yu, ZHANG Hua-yong. Influence of pH and ionic strength on Cu (II) biosorption by aerobic granular sludge and biosorption mechanism[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2008, 83(6): 806–813.
- [28] GULNAZ O, SAYGIDEGER S, KUSVURAN E. Study of Cu (II) biosorption by dried activated sludge: Effect of physico-chemical environment and kinetics study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 120(1): 193–200.
- [29] WANG Xue-jiang, XIA Si-qing, CHEN Ling, ZHAO Jian-fu, CHOVELON J M, NICOLE J R N. Biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous solutions onto dried activated sludge[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(5): 840–844.
- [30] WANG Xiao-liang, PENG Guo-wen, YANG Yan, WANG Yan-fei, HE Ting-ting. Uranium adsorption by dry and wet immobilized *saccharomyces cerevisiae*[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, 291(3): 825–830.

(编辑 陈卫萍)