

固定化马尾藻生物吸附²³⁹Pu 实验研究

梁志荣¹, 陈琦¹, 吴玉生²

(1. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900; 2. 山西省环境保护局, 山西 太原 030024)

摘要: 采用藻酸钙作为载体对马尾藻生物吸附剂进行固定化处理, 并通过静态和动态实验法对固定化马尾藻生物吸附剂吸附²³⁹Pu的特性进行研究。初步的实验结果表明: 固定化马尾藻生物吸附剂对²³⁹Pu的吸附平衡时间为120 min; 当溶液pH为2.5~5.0, ²³⁹Pu溶液初始活度浓度为21.5 kBq/L时, 固定化马尾藻生物吸附剂对²³⁹Pu的吸附率达99.2%以上; 在动态实验中, 流速控制在2 mL/min, 重复进行5次吸附-解吸实验后, 吸附率仍达98.0%以上; 固定化马尾藻生物吸附剂具有较好的化学稳定性和机械强度、费用低、吸附率高和可重复使用等特点, 是一种较好的²³⁹Pu生物吸附剂。

关键词: 钚; 马尾藻; 固定化; 生物吸附

中图分类号: O614.35; O615.45

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2009)06-0505-04

Biosorption of ²³⁹Pu by Immobilized *Sargassum fusiforme*

LIANG Zhi-rong¹, CHEN Qi¹, WU Yu-sheng²

(1. China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-71, Mianyang 621900, China;

2. Shanxi Province Environment Protection Agency, Taiyuan 030024, China)

Abstract: *Sargassum fusiforme* was immobilized with calcium alginates and its biosorption property to ²³⁹Pu was studied by batch and column methods. Biosorption equilibrium time of immobilized *Sargassum fusiforme* biosorbent to ²³⁹Pu is 120 min and biosorption efficiency is over 99.2% when the initial concentration of ²³⁹Pu is 21.5 kBq/L and pH is 2.5-5.0. After five times repetition biosorption-desorption cycles biosorption efficiency is still over 98.0% when the velocity of flow is 2 mL/min in column experiment. Immobilized *Sargassum fusiforme* biosorbent is better to ²³⁹Pu due to its better chemical stability, mechanical strength, lower cost, high biosorption efficiency and repeated biosorption-desorption cycles.

Key words: ²³⁹Pu; *Sargassum fusiforme*; immobilization; biosorption

²³⁹Pu 潜在的商业和军事利用价值一直被广泛关注, 它的放射性毒性极高, 一旦进入人体, 主要沉积在骨骼和肝脏等组织中。含²³⁹Pu 废水的处理与处置一直被普遍关注^[1-2]。目前,

针对²³⁹Pu 废水的处理与处置技术主要以化学法为主, 利用生物吸附进行处理的相关报道甚少。自1960年以来, 生物吸附技术已被用于富集金、银等稀有金属和铀、钍、镭等天然放射性

核素。近年来,生物吸附技术也被用来去除废水中的金属离子^[3-8]。游离的生物吸附剂在水纯化和废水处理等领域的研究较多。与游离的生物吸附剂相比,固定化生物吸附剂具有较好的机械强度、化学稳定性、抗降解能力和可重复利用等特性^[9-10]。因马尾藻微纤维素骨架的多孔细胞壁结构和细胞壁上存在可与金属离子配位的—COOH、—NH₂、—OH等活性官能团,且廉价、易得,是一种潜在的金属生物吸附剂,近年引起普遍关注^[11],但利用马尾藻生物吸附²³⁹Pu目前尚未见相关报道。本工作拟对固定化的马尾藻生物吸附剂吸附²³⁹Pu的特性进行初步研究,探讨固定化马尾藻生物吸附²³⁹Pu的可行性。

1 材料和方法

1.1 吸附剂预处理

海水中的Na⁺、Mg²⁺、K⁺等阳离子含量相对较高,它们竞争马尾藻有限的吸附点位。将干燥的马尾藻研磨过100目筛,并用0.1 mol/L HCl溶液对其质子化处理60 min,再用蒸馏水冲洗3次,让Na⁺、Mg²⁺、K⁺等阳离子从吸附点位脱离,最大程度释放有效的吸附点位,以提高马尾藻的吸附性能。

1.2 吸附剂制备

将经预处理的马尾藻在50℃条件下干燥6 h,尔后加到3.5%的藻酸钠溶液(吸附剂质量与溶液的体积比为1:10)中,室温下搅拌10 min,将混合物滴入0.1 mol/L CaCl₂溶液中,150 min后,形成直径约5 mm的小珠,将其贮存在冰箱中备用。

1.3 静态吸附实验

用蒸馏水与²³⁹Pu溶液混合配制实验用放射性溶液,pH为5.3,活度浓度为21.5 kBq/L。将1.0 g固定化的马尾藻生物吸附剂加到100 mL实验用²³⁹Pu溶液中,室温下振荡120 min,然后,用萃取色层法分析溶液中残留的²³⁹Pu含量,用吸附率R(%)和吸附量Q(kBq/g)表征吸附特性,有:

$$R = (1 - \rho_t / \rho_0) \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = V(\rho_t - \rho_0) / m \quad (2)$$

式中: ρ_0 为²³⁹Pu溶液的初始活度浓度,kBq/L; ρ_t 为²³⁹Pu溶液的吸附后活度浓度,kBq/L; V

为溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

1.4 动态吸附实验

将固定化的马尾藻生物吸附剂填充在玻璃柱($\phi 20 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$)中,马尾藻生物吸附剂用量为5.5 g,²³⁹Pu溶液以一定流速(2~10 mL/min)通过吸附柱,在不同时间间隔内收集流出液,并测定²³⁹Pu含量。利用饱和的EDTA溶液解吸吸附柱,进行吸附-解吸重复实验。实验装置及流程示意图示于图1。

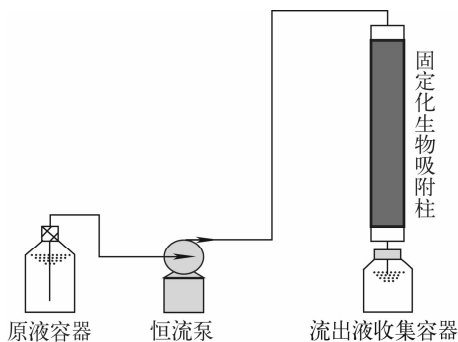


图1 动态实验流程图

Fig. 1 Flow chart of column experiment

2 结果和讨论

2.1 静态吸附

²³⁹Pu溶液与生物吸附剂混合并振荡30 min后,吸附率达75.0%;接触时间达90 min后,吸附率可达92.0%;之后,随着接触时间的增加,吸附率增加缓慢,120 min后达到吸附平衡,吸附平衡时的吸附率达99.2%。吸附率与接触时间的关系示于图2。

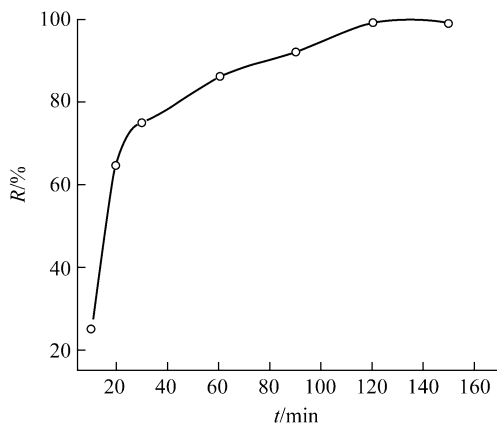


图2 接触时间对吸附率的影响

Fig. 2 Effect of contact time on biosorption efficiency

对于 21.5 kBq/L ²³⁹Pu 溶液,重复进行 10 次吸附实验,固定化马尾藻生物吸附剂的吸附量已达 19.7 kBq/g,且对²³⁹Pu 的吸附率仍达 90.0%以上。这一结果表明,固定化马尾藻生物吸附剂对²³⁹Pu 具有较强的生物吸附能力和较大的吸附容量。

2.2 pH 对吸附率的影响

溶液的 pH 对固定化马尾藻生物吸附剂的吸附率有较大影响,溶液 pH 同时影响细胞表面金属吸附点位和金属离子的化学状态。实验结果表明,当 pH 为 2.5~5.0 时,溶液中 90% 以上的²³⁹Pu 被吸附,在实际的工艺应用中,有较宽的 pH 范围。较高和较低的溶液 pH 均会降低吸附率,在较低的 pH 条件下,吸附剂的表面电荷总体呈正电性,斥力作用阻碍²³⁹Pu 金属离子向细胞壁靠近,表现出吸附率降低;随着溶液中 pH 的升高,降低了²³⁹Pu 金属离子的溶解度,减少了与吸附剂接触的机会,表现出吸附能力下降。实验结果示于图 3。

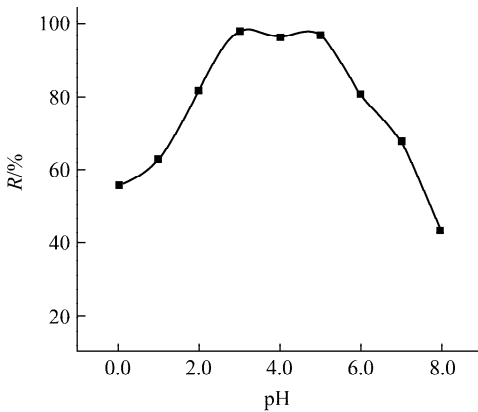


图 3 pH 对吸附率的影响

Fig. 3 Effect of pH on biosorption efficiency

2.3 流速对吸附率的影响

在柱实验中,评价生物吸附剂对²³⁹Pu 的吸附能力时,流速是一重要因素。当流速为 2~10 mL/min、²³⁹Pu 溶液的初始活度浓度为 1.25 kBq/L、溶液总量为 1 L 时,吸附率达 90.0%以上。当流速增加至 15 mL/min 时,流速对吸附率有明显的影响,吸附率降至 75.0%,表明随着流速的增加,溶液在吸附柱中的停留时间缩短,²³⁹Pu 与生物吸附剂的接触时间减少,表现为吸附率降低。实验结果示于图 4。

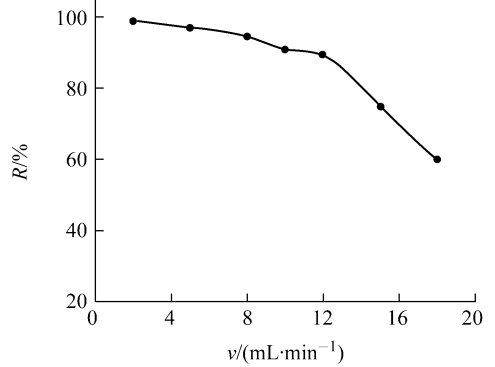


图 4 流速对吸附率的影响

Fig. 4 Effect of flow velocity on biosorption efficiency

2.4 固定化生物吸附剂的再生

生物吸附剂的再生能力是该吸附剂能否用于实际工艺的重要指标。在柱实验中,重复进行吸附-解吸实验,考察吸附能力的变化。在 2 mL/min 流速条件下,²³⁹Pu 溶液的初始活度浓度为 1.25 kBq/L、溶液总量 1 L,用饱和的 EDTA 为解吸液,重复进行 5 次吸附-解吸实验,结果示于图 4。从图 4 可看出,重复进行 5 次吸附-解吸过程后,生物吸附剂对²³⁹Pu 的吸附能力无明显减弱,仍可获得 98% 的吸附率。

3 结论

1) 采用藻酸钙为固定载体对马尾藻生物吸附剂进行固定化处理,可获得化学稳定性和机械强度较好的固定化马尾藻生物吸附剂。该生物吸附剂具有费用低、吸附率高和可重复使用等特性,是一种有应用潜力的²³⁹Pu 生物吸附剂。

2) 溶液 pH 是影响吸附率的重要因素。pH 为 2.5~5.0 时,固定化马尾藻生物吸附剂对²³⁹Pu 的吸附率达 90.0%以上,在实际的工艺应用中,有较宽的 pH 范围。

3) 流速对吸附率有明显影响。流速为 2~10 mL/min 时,吸附率可达 90.0%以上,随着流速的增加,溶液在吸附柱中的停留时间缩短,²³⁹Pu 与生物吸附剂的接触时间减少,表现为吸附率降低,在实际应用中,应根据要求控制合理流速。

4) 固定化马尾藻生物吸附剂具有较强的再生能力,在 2 mL/min 流速和²³⁹Pu 初始活度浓度 1.25 kBq/L 条件下,重复进行 5 次吸附-

解吸实验,生物吸附剂对²³⁹Pu的吸附能力并无明显减弱,仍可获得98.0%的吸附率。

参考文献:

- [1] HOFFMAN D C. Advances in plutonium chemistry 1967—2000[R]. Illinois, USA: The American Nuclear Society La Grange Park, 2002.
- [2] 赵军,汪涛,张东,等. 絮凝-微滤组合工艺处理含钷废水[J]. 核化学与放射化学, 2007, 29(2): 113-117.
ZHAO Jun, WANG Tao, ZHANG Dong, et al. Treatment of low-level wastewater of Pu using coagulation and microfiltration technological process[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2007, 29(2): 113-117(in Chinese).
- [3] BAI S R, ABRAHAM T E. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans* [J]. Bioresource Technology, 2001, 79: 73-81.
- [4] THOMAS A D, BOHUMIL V, ALFONSO M. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae [J]. Water Research, 2003, 37: 4 311-4 330.
- [5] VIJAYARAGHAVAN K, JEGAN J, PALANIVELU K, et al. Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornata* [J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 106: 177-184.
- [6] MURUGESAN G S, SATHISHKUMAR M, SWAMINATHAN K. Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass [J]. Bioresource Technology, 2006, 97: 483-487.
- [7] JALALI-RAD R, GHAFOURIAN H, ASEF Y, et al. Biosorption of cesium by native and chemically modified biomass of marine algae; Introduce the new biosorbents for biotechnology applications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, B116: 125-134.
- [8] 杜阳,邱咏梅,但贵萍,等. 海藻吸附水中铀离子初步研究[J]. 原子能科学技术, 2007, 41(4): 416-419.
DU Yang, QIU Yongmei, DAN Guiping, et al. Study of algae's adsorption to uranium ion in water solution [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2007, 41(4): 416-419(in Chinese).
- [9] 崔明超,陈繁忠,傅家谟,等. 固定化微生物技术在废水处理中的研究进展[J]. 化工环保, 2003, 23: 261-264.
CUI Mingchao, CHEN Fanzhong, FU Jiamo, et al. Progress in the research on immobilized microorganism technology for wastewater treatment [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2003, 23: 261-264(in Chinese).
- [10] 王广金,褚良银,杨平,等. 固定化微生物技术及其在废水处理中的应用[J]. 重庆环境科学, 2003, 25: 171-174.
WANG Guangjin, CHU Liangyin, YANG Ping, et al. Progress in the research on immobilized microorganism technology for wastewater treatment [J]. Chongqing Environmental Science, 2003, 25: 171-174(in Chinese).
- [11] 冯咏梅,王文华,常秀莲,等. 马尾藻对水中重金属 Ni²⁺ 的吸附[J]. 烟台大学学报: 自然科学与工程版, 2004, 17: 28-32.
FENG Yongmei, WANG Wenhua, CHANG Xiulian, et al. Adsorption of heavy metal Ni²⁺ by *Sargassum natans* [J]. Journal of Yantai University: Natural Science and Engineering Edition, 2004, 17: 28-32(in Chinese).