

文章编号:0253-9950(2009)03-0173-06

榕树叶-活性污泥协同曝气吸附铀的热力学

夏良树^{1, 2}, 谭凯旋³, 王孟², 邓昌爱²

1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001;
3. 南华大学 核资源与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001

摘要: 通过吸附动力学实验及等温吸附实验, 研究了 20~50 °C 榕树叶-活性污泥协同曝气吸附铀的热力学性质。结果表明, 调节 pH=3.0, 吸附时间 60 min, 榕树叶-活性污泥体系对初始质量浓度为 100 mg/L 的 UO₂²⁺ 的吸附率超过 99%, 室温 20 °C 下最大吸附量达到 13.055 mg/g。吸附动力学过程可用准二级吸附速率方程来描述, 计算值与实测值吻合良好, 相关系数达 0.99 以上。吸附平衡符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程, 相关系数都大于 0.98, 体现了单层吸附与多层覆盖相结合的吸附模式; 求得反应的 $\Delta H^\ominus = -45.2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\ominus = -46.2 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, ΔG^\ominus 分别为 $-31.7(20 \text{ }^\circ\text{C})$, $-31.2(30 \text{ }^\circ\text{C})$, $-30.7(40 \text{ }^\circ\text{C})$, $-30.3(50 \text{ }^\circ\text{C}) \text{ kJ/mol}$ 。根据 $\Delta G^\ominus < 0$, $\Delta H^\ominus < 0$ 及平均吸附能大小判断, 榕树叶-活性污泥协同曝气体系吸附铀是自发、放热的物理吸附反应。

关键词: 榕树叶; 活性污泥; 铀; 动力学; 热力学

中图分类号:X703 文献标志码:A

Thermodynamic and Kinetics for Synergistic Aeration Adsorption Uranium(VI) on Banyan Leaves-Activated Sludge

XIA Liang-shu^{1, 2}, TAN Kai-xuan³, WANG Meng², DENG Chang-ai²

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;
3. School of Nuclear Resources and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China

Abstract: Synergistic aeration adsorption of uranium from aqueous solution using banyan leaves (BL) and activated sludge (AS) was investigated by thermodynamic and kinetics batch experiments in the temperature range of 20–50 °C. The results show that the adsorption ratio of U(VI) with the initial concentration of 100 mg/L on BL-AS is more than 99%, and the maximal adsorption capacity is 13.055 mg/g for 60 min, at pH=3.0 and 20 °C. Pseudo 2nd-order model best describes the reaction kinetics; the adsorption capacity calculated by the model is consistent with that actual measured ($r^2 > 0.99$). The experimental data better follow Freundlich isotherm model and Langmuir isotherm model at 20 °C ($r^2 > 0.98$). For the whole adsorption process, the enthalpy change is -45.2 kJ/mol , the entropy change is $-46.2 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, and the Gibbs free energy change is $-31.7(20 \text{ }^\circ\text{C})$, $-31.2(30 \text{ }^\circ\text{C})$, $-30.7(40 \text{ }^\circ\text{C})$, $-30.3(50 \text{ }^\circ\text{C}) \text{ kJ/mol}$ respectively, which indicates that the process is spontaneous, radiative, irreversible and physical adsorption process.

Key words: banyan leaves; activated sludge; uranium; kinetics; thermodynamics

随着中国核电事业的不断发展及对退役核设施的处理,由此产生的放射性废水的种类和数量越来越多。由于这些废水中放射性核素的毒性及它们的复杂化学形式,以及环境的迁移性,人们越来越重视废水中铀的去除和回收的研究。在放射性废水尤其是含铀废水的处理方面,国内外的学者进行了许多试验和生产实践,但以最传统的物理化学处理法为主。这些方法成本高、过程繁琐、并易造成二次污染,尤其当重金属离子质量浓度低于 100 mg/L 时,处理效果更不理想^[1]。因此,多年来人们一直致力于研究和寻求高效经济的含铀放射性废水处理方法。近年来,生物吸附法应运而生,这种方法富集回收水溶液中的放射性核素效率高、成本低、耗能少且无二次污染^[2-5]。但大多数研究只侧重于对含铀废水中铀的吸附效果及影响因素的讨论,而未进行对含铀废水处理的设备设计和操作所必需的吸附动力学、热力学等方面的研究。本工作在前期工作^[6]的基础上,研究具有强富集性的榕树叶(banyan leaves, BL)和具有絮凝作用的活性污泥(activated sludge, AS)协同曝气对铀吸附的动力学、热力学和吸附反应机制,为其工业化发展提供理论依据和参考价值。

1 实验部分

1.1 实验材料

榕树叶:取自南华大学校园内榕树落叶,用自来水冲洗干净,再用蒸馏水冲洗 3~4 次,于烘箱中烘干,捣碎、研磨至类黄豆大的碎片,将样品中带有茎的叶子挑出,再用 5% 盐酸浸泡,直至上层溶液的棕色褪出,再到烘箱中烘干,最后放入生化培养箱中备用。

吸附水样:按文献[7]用铀标准溶液配制。

活性污泥:取经过静置沉淀并弃去上清液的污泥作为种污泥,接种量为吸附反应器体积的 30%,在污泥中投加少量葡萄糖作营养物质、NH₄Cl 作氮源及微量硫酸亚铁以提高污泥的絮凝沉降性能。用自来水稀释至化学需氧量(COD)为 500~600 mg/L,再间歇进水。接种 3 d 后,闷曝 24 h 后换水 1 次,接着改曝气 12 d 后换水 1 次。保持混合液中溶解氧质量浓度约为 5 mg/L, pH=3~5,每次曝气结束后沉淀 2 h,然后排出反应器中上清液。驯化 20 d 后,发现污泥沉淀性能良好,沉淀速度快,污泥体积也略有增

加,出水 COD 去除率达 92%,30 min 沉降比(SV₃₀)为 30%~35%,污泥浓度(MSLS)为 5.5%,镜检发现菌胶团紧密,色浅透明,有许多游泳型纤毛虫、钟虫等丝状菌,污泥外观呈浅褐色,表明污泥驯化培养已成熟^[8]。

浓 HCl、浓 H₂SO₄、NaOH,湖南师范大学试剂厂,化学纯;葡萄糖,上海助剂厂,分析纯;NH₄Cl,广东台山化工厂,分析纯;FeSO₄·7H₂O,汕头市光华化工厂,分析纯。

1.2 实验装置与仪器

实验装置示于图 1。总容积 5.5 L,侧面设有出水口,底部设有排泥口,内置曝气用的烧结砂曝气头,由空压机产生的压缩空气通过空气转子流量计调节曝气量进行曝气充氧,其中接有 pH 测定仪及溶解氧(DO)测定仪。

722 型分光光度计,上海光学仪器进出口有限公司;JPB-607 型便携式溶氧仪, pHS-3C 型精密酸度计,上海雷磁仪器厂;LRH-150B 生化培养箱,广东省医疗器械厂。

1.3 实验方法

吸附水样中 $\rho_0(U)=100 \text{ mg/L}$,溶液 pH=3,吸附温度 25 ℃,活性污泥质量浓度为 8 g/L(含水率 40%),榕树叶粒径 0.1~0.15 mm、质量浓度为 5 g/L(干重),吸附时间 60 min,溶解氧的质量浓度为 3.0~5.0 mg/L。

将粒径 0.1~0.15 mm 25 g 榕树叶和 40 g 活性污泥混合均匀,投加于 5 L 用铀标准溶液配制的浓度为 100 mg/L 的含铀废水样中进行曝气

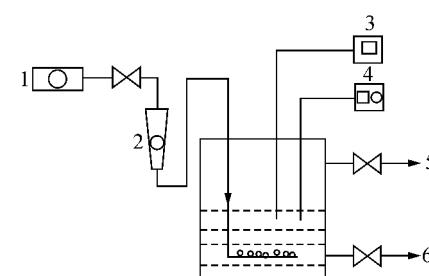


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

- 1——空压机(Air compressor),
- 2——转子流量计(Rotor Flowmeter),
- 3——pH 测定仪(pH-meter),
- 4——DO 测定仪(DO-meter),
- 5——排水口(Supernatant outlet),
- 6——排泥口(Sludge outlet)

吸附反应,由空压机产生的压缩空气通过烧结砂蕊曝气头向溶液中通入空气,用空气转子流量计调节曝气量,保持溶解氧的质量浓度为3.0~5.0 mg/L,用H₂SO₄/NaOH调节吸附水样pH值。吸附60 min后,从反应器出水口取10 mL溶液于试管中,自然静置5~10 min,取上清液采用三氯化钛还原/钒酸铵氧化滴定法^[7]测定溶液中剩余铀浓度,再计算铀的吸附百分率和吸附量。实验结束后将活性污泥等固体物质从反应器底部的排泥口排出。

铀的吸附百分率及吸附量的计算如下式:

$$R = 100(\rho_0 - \rho_e)/\rho_0 \quad (1)$$

$$Q_e = V(\rho_0 - \rho_e)/m \quad (2)$$

$$Q_t = V(\rho_0 - \rho_t)/m \quad (3)$$

式中,R为铀的吸附百分率,%;ρ₀为铀的初始质量浓度,mg/L;ρ_e为吸附平衡时溶液中铀的质量浓度,mg/L;ρ_t为吸附t时间后溶液中铀的质量浓度,mg/L;Q_e为吸附平衡时榕树叶和活性污泥对铀的吸附量,mg/g;Q_t为t时刻榕树叶和活性污泥对铀的吸附量,mg/g;V为液相体积,L;m为榕树叶和活性污泥的投加质量之和。

2 结果和讨论

2.1 榕树叶-活性污泥吸附铀的动力学分析

20~50℃时,榕树叶-活性污泥协同吸附铀的动力学曲线示于图2。由图2可知,榕树叶-活性污泥协同吸附铀是一个动态过程。吸附由2个阶段组成,第一阶段为快速阶段,在此过程中,UO₂²⁺离子可以通过配位、离子交换、物理吸附以及微沉淀等作用中的一种或几种机制将铀转移至吸附剂表面;第二阶段为慢速阶段,在该阶段铀被运送到吸附剂细胞内,最后达到吸附平衡。该体系对铀的吸附在前30 min较快,30 min吸附量达到6.57 mg/g,占最大吸附量的85.8%,之后吸附缓慢上升,60 min后吸附趋于平衡。由图2还发现,随着温度的升高,吸附量逐渐增大。

动力学研究是工艺设计的基础,有助于探讨吸附机理。为了分析UO₂²⁺的生物吸附动力学,将实验数据用Lageraren-Annadurai-krishnan准一级、准二级吸附速率模型进行拟合,各模型表达式如下^[9-10]:

准一级吸附速率模型方程:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1 t / 2.303 \quad (4)$$

准二级吸附速率模型方程:

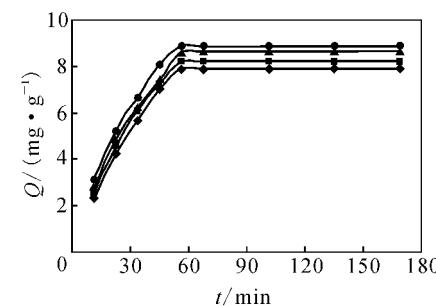


图2 榕树叶-活性污泥协同吸附铀的动力学曲线

Fig. 2 Kinetic curves of biosorption of uranium on BL-AS at different temperatures $\theta, ^\circ\text{C}$: ◆—20, ■—30, ▲—40, ●—50

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (5)$$

式中,k₁, k₂分别为准一级、二级的吸附速率常数,单位分别为s⁻¹, s·mg/g。

准一、二级反应动力学模型拟合曲线示于图3,通过计算得到各方程相关参数,结果列入表1。比较表1中r₁²和r₂²,可知准二级反应动力学模型更适合描述榕树叶-活性污泥对铀的吸附动力学,实验数据与拟合方程吻合很好。进一步分析表1中的速率常数发现,随着温度的升高,速率常数k₂出现了相应增加,证明吸附反应需要活化,升温有利于反应加快。

2.2 榕树叶-活性污泥吸附铀的吸附等温线分析

平衡吸附等温线用来研究吸附物与被吸附物之间的相互作用,确定吸附机理,常用Langmuir和Freundlich方程来描述吸附平衡。

Langmuir吸附等温线方程:

$$\rho_e/Q_e = 1/(bQ_{\max}) + \rho_e/Q_{\max} \quad (6)$$

Freundlich吸附等温线方程:

$$\lg Q_e = \lg k + (1/n)\lg \rho_e \quad (7)$$

式中,Q_{max},饱和吸附量,mg/g;b为Langmuir常数,L/mg;1/n,k为Freundlich常数。

将实验数据与Langmuir和Freundlich吸附等温线2种模型拟合,分别以ρ_e/Q_e-ρ_e,lg Q_e-lg ρ_e作图(图4,5),得出各相关系数,结果列入表2。比较2个等温线方程可知,在本研究的浓度范围内,Langmuir和Freundlich等温线模型都能较好地拟合榕树叶-活性污泥对铀的吸附,体现了单层吸附与多层覆盖相结合的吸附模式,这也说明了榕树叶与活性污泥确实存在协同吸附,但Freundlich等温线拟合得更好。表2中Langmuir等温线参数的b随温度的升高而减少,说明

该体系吸附铀的作用力随温度升高而下降。Freundlich 等温线参数中 $n > 1$ 表明: 在研究范围内, 榕树叶和活性污泥体系有利于吸附铀的进行。

2.3 榕树叶-活性污泥吸附铀的热力学分析

2.3.1 吸附过程的热力学参数 热力学参数标准吉布斯自由能变 (ΔG^\ominus)、标准反应焓变 (ΔH^\ominus)、标准反应熵变 (ΔS^\ominus) 由下式计算^[11]:

$$\ln K = -\Delta H^\ominus / (RT) + \Delta S^\ominus / R。 \quad (8)$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K。 \quad (9)$$

式中, K , Langmuir 平衡常数, L/mol, 即 Lang-

muir 等温吸附方程式中的回归参数 b , 考虑单位换算, $K = 1000 M_r \times b = 2.38 \times 10^5 b$, $M_r = 238$, 铀的相对原子质量; T , 绝对温度, K; R 为理想气体常数, J/(mol · K)。以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图示于图 6。由图 6 中直线的斜率和截距可求得 $\Delta H^\ominus = -45.2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\ominus = -46.2 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, 根据式(9)求得 ΔG^\ominus 分别为 $-31.7(20 \text{ }^\circ\text{C})$, $-31.2(30 \text{ }^\circ\text{C})$, $-30.7(40 \text{ }^\circ\text{C})$, $-30.3(50 \text{ }^\circ\text{C}) \text{ kJ/mol}$ 。不同温度下反应的 ΔG^\ominus 为负值, 表明该吸附反应是自发进行的, 温度越高, 自发进行的

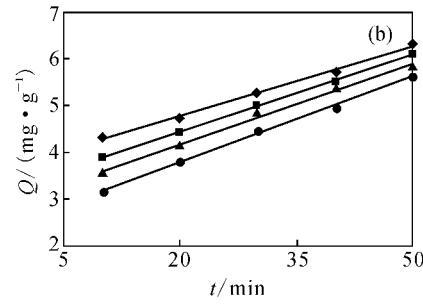
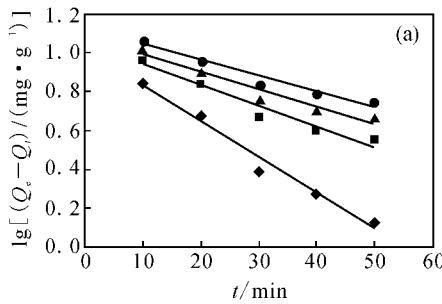


图 3 准一级反应动力学(a)和准二级反应动力学(b)模型拟合曲线

Fig. 3 Experimental data fitting according to pseudo 1st-order kinetics (a) and pseudo 2nd-order kinetics (b)

$\theta, \text{ }^\circ\text{C} : \blacklozenge — 20, \blacksquare — 30, \blacktriangle — 40, \bullet — 50$

表 1 榕树叶-活性污泥协同吸附铀的各反应动力学模型参数

Table 1 Adsorption kinetics parameters of uranium on BL-AS

$\theta/\text{ }^\circ\text{C}$	准一级反应动力学模型 (Pseudo 1st-order kinetics model)			准二级反应动力学模型 (Pseudo 2nd-order kinetics model)		
	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/s^{-1}	r_f^2	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{s} \cdot \text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r_f^2
	20	10.25	4.238×10^{-2}	0.976 5	19.96	6.671×10^{-4}
30	11.09	2.464×10^{-2}	0.949 7	18.25	8.984×10^{-4}	0.999 4
40	12.03	2.096×10^{-2}	0.946 3	17.42	1.091×10^{-3}	0.992 4
50	15.08	1.842×10^{-2}	0.940 0	16.42	1.436×10^{-3}	0.997 5

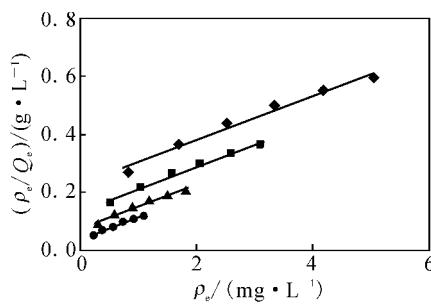


图 4 Langmuir 等温线方程

Fig. 4 Langmuir isothermal curve of biosorption
 $\theta, \text{ }^\circ\text{C} : \blacklozenge — 20, \blacksquare — 30, \blacktriangle — 40, \bullet — 50$

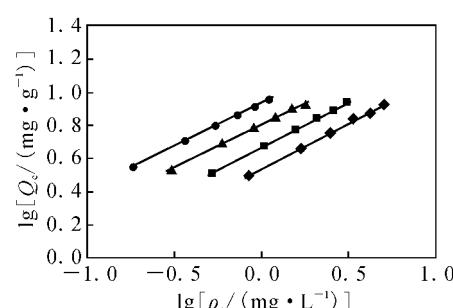


图 5 Freundlich 等温线方程

Fig. 5 Freundlich isothermal curve of biosorption
 $\theta, \text{ }^\circ\text{C} : \blacklozenge — 20, \blacksquare — 30, \blacktriangle — 40, \bullet — 50$

表2 榕树叶-活性污泥吸附铀的各等温线参数
Table 2 Adsorption isothermal parameters of uranium on BL-AS

$\theta/^\circ\text{C}$	Langmuir 等温线参数			Freundlich 等温线参数		
	$Q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	r_1^2	k	n	r_2^2
20	13.055	1.850	0.980 0	1.703 5	1.801	0.998 7
30	13.089	1.037	0.981 9	1.949 4	1.839	0.999 9
40	13.123	0.567	0.980 5	2.234 0	1.935	0.998 3
50	13.159	0.333	0.984 4	2.555 9	1.915	0.999 4

程度越大,说明升温有利于该体系吸附反应的进行。 $\Delta H^\ominus < 0$,表明榕树叶-活性污泥吸附铀的过程为放热过程。离子在固体表面的吸附会导致自由度变小,但在实验中 $\Delta S^\ominus < 0$,可能是因为榕树叶骨架上有亲水性功能基团,孔道内的水分子通过氢键与功能基团结合,致使 UO_2^{2+} 离子被吸附到榕树叶相后受到更大限制,使熵值减少,从而导致 $\Delta S^\ominus < 0$ 。

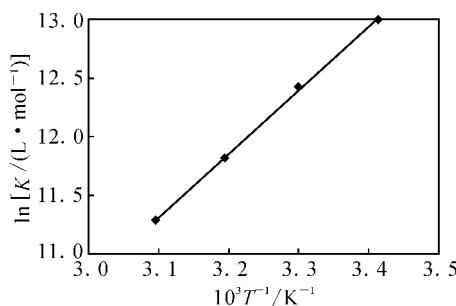


图6 铀初始质量浓度 100 mg/L 下 $\ln K$ 与 T^{-1} 的关系

Fig. 6 Plot of $\ln K$ vs T^{-1} for 100 mg/L initial concentration of uranium

2.3.2 吸附活化能 阿伦尼乌斯(Arrhenius)公式常用于对反应活化能的求解,其线性表达式为^[11]:

$$\ln k_2 = \ln A - E_a / RT. \quad (10)$$

式中, A 为指前因子; E_a 为反应活化能,kJ/mol。在 2.2 节中求得了 4 种温度(20, 30, 40, 50 ℃)下用准二级吸附速率反应方程求得的铀吸附动力学反应速率常数 k_2 ,以 $\ln k_2$ 对 T^{-1} 作图可得到一条直线(图 7),根据直线的斜率可得到 BL-AS 吸附铀的活化能 $E_a = 19.64 \text{ kJ/mol}$ 。

2.3.3 平均吸附能 平均吸附能是判断吸附类型的重要指标,其计算表达式为:

$$E = (-2a)^{-1/2}. \quad (11)$$

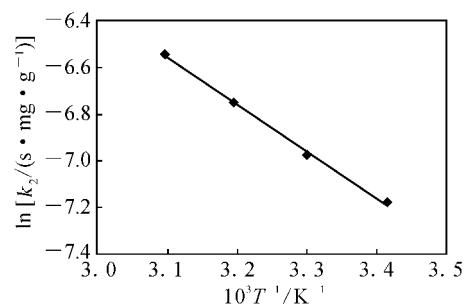


图7 活化能的 Arrhenius 法图解

Fig. 7 Plot of $\ln k_2$ vs T^{-1}

根据 D-R 模型的线性形式^[11],以 $\ln Q_e$ 对 ϵ^2 作直线,根据直线的斜率可求得 a :

$$\ln Q_e = \ln Q_{\max} + a\epsilon^2. \quad (12)$$

其中: $\epsilon = RT \ln(1 + 1/c_e)$. (13)

式中, E 为平均吸附能,kJ/mol; a 为与吸附能有关的常数; ϵ 为 Polanyi 势能,kJ。根据 D-R 模型的线性形式,以 $\ln Q_e$ 对 ϵ^2 作直线(20, 30, 40, 50 ℃)下线性相关系数分别为 0.891 3, 0.909 4, 0.931 6, 0.953 1),结果示于图 8,根据直线的斜率可求得 a ,代入式(11),求得在 $\theta = 20, 30, 40, 50$ ℃下,BL-AS 吸附铀的平均吸附能 E 分别为 18.720, 21.325, 24.627, 26.589 kJ/mol。因化学吸附的平均吸附能大于 80 kJ/mol,物理吸附的 $E < 40 \text{ kJ/mol}$,其中离子交换反应的能量范围为 8 ~ 16 kJ/mol^[12],故该吸附反应属于物理吸附。

3 结论

(1) 榕树叶和活性污泥协同吸附铀是一个动态过程,由快速和慢速 2 个阶段组成,表面吸附是动力学控制步骤;准二级反应动力学模型比准一级反应动力学模型更为适合描述榕树叶和活性污泥对铀的吸附动力学。

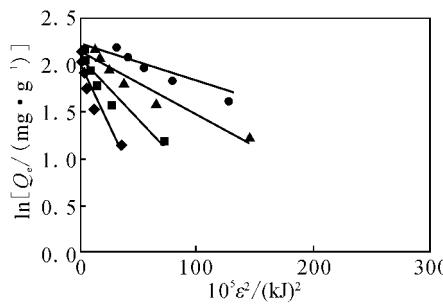


图 8 不同温度的 D-R 吸附等温线

Fig. 8 Plot of $\ln Q_e$ vs ϵ^2 $\theta, ^\circ\text{C}$: ◆—20, ■—30, ▲—40, ●—50

(2) 榕树叶和活性污泥吸附平衡符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程, 相关系数都在 0.98 以上, 体现了单层吸附与多层覆盖相结合的吸附模式。

(3) 热力学研究表明, 该体系吸附铀是自发的、放热的物理吸附过程。

参考文献:

- [1] Wang J, Chen C. Biosorption of Heavy Metals by Saccharomyces Cerevisiae: A Review[J]. Biotechnol Adv, 2006, 24: 427-451.
- [2] Chen M, Gan Y R. Biosorption of Heavy Metal[J]. Chemical Industry and Engineering, 1999, 16(1): 19-25.
- [3] Kratochvil D, Volesky B. Biosorption of Cu From Ferruginous Wastewater by Algae Biomass[J]. Water Res, 1998, 32(9): 2 760-2 768.
- [4] Kratochvil D, Volesky B. Advance in the Biosorption of Heavy Metals[J]. Trends in Biotechnology, 1998, 16(7): 291-300.
- [5] Iqbal M, Edyvean R G. Biosorption of Lead, Copper and Zinc Ions on Loofa Sporae Immobilized Biomass of Phanerochaete Chrysosporium [J]. Miner Engineering, 2004, 17(2): 217-224.
- [6] 夏良树, 王孟, 邓昌爱, 等. 榕树叶-活性污泥协同曝气处理含铀废水[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(4): 231-235.
- [7] 中华人民共和国核工业部. EJ267. 3-84 铀矿石中铀的测定——三氯化钛还原/钒酸铵氧化滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1984.
- [8] 胡家骏, 周群英. 环境工程微生物[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 38-50.
- [9] Aksu Z. Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Batch Biosorption of Nicke (II) Ions Onto Chlorella Vulgaris[J]. Process Biochemistry, 2002, 38(1): 89-99.
- [10] Benguella B, Benaissa H. Cadmium Removal From Aqueous Solution by Chitin: Kinetic and Equilibrium Studies [J]. Water Research, 2002, 36: 2 463-2 474.
- [11] El-Shahawi M S, Nassif H A. Retention and Thermodynamic Characteristics of Mercury(II) Complexes Onto Polyurethane Foams[J]. Analysis Chemistry Acta, 2003, 481(1): 29-39.
- [12] Donat R, Aytas S. Adsorption and Thermodynamic Behavior of Uranium(VI) on Ulva sp.-Na Bentonite Composite Adsorbent[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2005, 265(1): 107-114.