

# 谷壳对铀(VI)的吸附性能及机理研究

郑伟娜<sup>1</sup>, 夏良树<sup>2,\*</sup>, 王晓<sup>1</sup>, 谭凯旋<sup>2</sup>

(1. 南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001;

2. 南华大学 核资源与核燃料工程学院, 湖南 衡阳 421001)

**摘要:**通过静态吸附实验,研究了pH、吸附时间、铀初始质量浓度、吸附剂用量、谷壳粒径、温度等对谷壳吸附铀效果的影响,从热力学和动力学方面对吸附过程进行了分析,并通过红外光谱(IR)和扫描电镜(SEM)探讨了吸附机理。结果表明,单位质量谷壳对铀的吸附量随铀初始质量浓度的增大而增大,随谷壳用量的增大而减小,随温度的升高而增大;在pH=3、粒径为100~120目时吸附效果最好;吸附在60 min基本达到平衡。在25℃时,饱和吸附量 $q_{\max}$ 可达15.14 mg/g。谷壳对铀的吸附遵循Langmuir等温线,符合准二级动力学方程。谷壳吸附铀前后的红外光谱表明,谷壳主要是由羟基、羰基、苯环及碳水化合物组成,通过络合或离子交换的方式吸附铀。

**关键词:**谷壳;铀;生物吸附;热力学;动力学;机理

中图分类号:O647.3

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2011)05-0534-07

## Adsorption Behavior and Mechanism of Uranium by Chaff

ZHENG Wei-na<sup>1</sup>, XIA Liang-shu<sup>2,\*</sup>, WANG Xiao<sup>1</sup>, TAN Kai-xuan<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. School of Nuclear Resources and Nuclear Fuel Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

**Abstract:** By static adsorption experiments, the effects of pH, adsorption time, uranium's initial concentration, adsorbent dosage, chaff size and temperature on the biosorption capacity of chaff for uranium were studied. The unit mass of adsorption process was analyzed in thermodynamics and kinetics, and the adsorption mechanism was analyzed by infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The results show that the adsorption capacity for uranium on chaff increases with the increase of initial concentration of uranium, decreases with the increases of the amount of chaff, and increases with the increase of temperature; the best adsorption is obtained at pH=3, when the particle size is in 100-120 mesh; the adsorption equilibrium is achieved in 60 min. At 25℃, the saturated adsorption capacity  $q_{\max}$  is up to 15.14 mg/g. The adsorption of uranium on chaff follows Langmuir adsorption isotherm, and is in line with quasi-second order ki-

收稿日期:2010-10-09;修回日期:2010-12-17

基金项目:湖南省高等学校科研项目资助(09w025);湖南省自然科学基金资助项目(10JJ3037)

作者简介:郑伟娜(1986—),女,河南商丘人,硕士研究生,分析化学专业

\* 通信作者:夏良树, E-mail: xls1966@hotmail.com

netic equation. IR micrograph before and after chaff adsorbed uranium indicates that the chaff is mainly composed of hydroxyl, carbonyl, aromatic and carbohydrate, and the main way of adsorption of uranium is the ion exchange or surface complexing.

**Key words:** chaff; uranium; biosorption; thermodynamic; kinetics; mechanism

核燃料循环及核技术应用所产生的含铀放射性废水,若不妥善处理,可能会对生态环境和人类健康造成危害,如果任其排入到环境中,会造成极其严重的后果。因此,废水中铀的去除和回收研究越来越受到重视<sup>[1-2]</sup>。目前已开发应用的含铀废水处理方法较多,传统的方法主要有蒸发浓缩法、离子交换法、混凝沉淀法、萃取、膜分离法、氧化还原法等。与传统方法相比,生物吸附法具有吸附剂来源丰富、操作简单、吸附速率快等优点<sup>[3-5]</sup>。

近几年来,一些廉价的植物材料,尤其是农业废弃生物材料已被直接用作废水中重金属离子的吸附剂。我国的谷壳资源非常丰富,谷壳主要由粗蛋白、粗纤维、木质素、几丁质和 C、Si 等化合物构成<sup>[6]</sup>,在理论上用作吸附剂具有可行性。已有研究<sup>[7-8]</sup>表明,谷壳对水中重金属具有较好的吸附能力。因此,利用谷壳作为处理含铀废水的吸附剂,具有来源丰富和廉价的优势,既可降低含铀废水的处理成本,又可达到“以废治废”的目的,优美了环境,这一生物资源的开发利用必然带给我们明显的经济和社会效益。本课题将系统研究采用农业废弃物谷壳作为吸附剂处理废水中的铀,旨在探索一条天然废弃物资源利用和放射性核素处理的新方法,为工业处理含铀废水提供参考依据和为将生物吸附技术推广到实际应用中打下基础。

## 1 实验

### 1.1 仪器与设备

pHs-10C 数字酸度计(上海鹏顺科学仪器有限公司);SHA-C 水浴恒温振荡器(江苏恒丰仪器厂);TG16-WS 台式高速离心机(长沙湘仪离心机仪器厂);Shimadu IRPrestige-21 红外光谱仪(日本岛津公司);JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(日本电子公司);ZKF040 真空干燥箱(上海实验仪器厂有限公司);721A 型分光光度计(厦门分析仪器厂)。

### 1.2 吸附剂制备

谷壳取自衡阳农村碾米时脱下的外壳。经自来水洗后,用蒸馏水冲洗干净,于真空干燥箱中 60 °C 烘干,粉碎机粉碎后过筛,得到谷壳样品。

### 1.3 实验方法

#### 1) 吸附实验

移取 25 mL 一定质量浓度的铀溶液于 150 mL 具塞三角烧瓶中,用 10% HCl 及 NaOH 溶液调节 pH,加入一定量的谷壳,一定温度下置于水浴恒温振荡器中振荡吸附一定时间,以 4 000 r/min 的速度离心 10 min 后,取上层溶液用 5 Br-PADAP 分光光度法测定铀含量。

#### 2) 红外实验

分别取一定量的未吸附铀和吸附铀后的谷壳与 KBr 充分混匀,压片,放入样品室,在相同的扫描频率下测定红外吸收光谱。

#### 3) 扫描电镜实验

在样品台上贴上导电胶,分别取少量未吸附铀和吸附铀后的谷壳置于导电胶上,用洗耳球吹去未粘牢的样品,干燥,喷金。在扫描电镜上观察和摄取谷壳的图像。

#### 4) 吸附条件实验

在 25 °C 下,将 25 mL 100 mg/L 含铀放射性废水用 10% HCl 及 NaOH 调至不同 pH,加入 0.2 g 100 目谷壳,振荡 60 min 后,离心 10 min,取上清液,测定不同 pH 对铀吸附效果的影响。同上,在 pH=3 时,分别测定不同吸附时间、铀初始质量浓度、吸附剂用量、谷壳粒径、温度对铀吸附效果的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 谷壳吸附铀的影响因素研究

#### 1) pH

pH 对吸附效果的影响示于图 1。pH 对谷壳吸附铀( $UO_2^{2+}$ )有较大影响。在吸附剂用量适宜、吸附时间足够的情况下,pH 较低时,去除率较低;随着 pH 升高,去除率增大,在 pH 为 3 时,达到最大去除率,而后随着 pH 进一步

升高,  $\text{UO}_2^{2+}$  去除率下降。

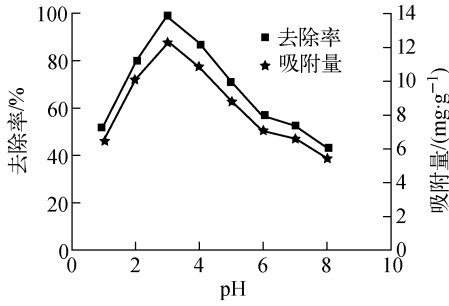


图1 pH对谷壳吸附铀效果的影响

Fig. 1 Effect of pH on uranium biosorption by chaff

在pH较低时,溶液中 $\text{H}^+$ 浓度较大, $\text{H}^+$ 与 $\text{UO}_2^{2+}$ 竞争吸附剂上有限的负电性活性位点<sup>[9]</sup>,有更多的 $\text{H}^+$ 占据了吸附剂上的活性位点,同时吸附剂上的活性位点被 $\text{H}^+$ 占据后,由于斥力作用而阻碍铀酰离子对活性位点的靠近,pH越低阻力越大,因而去除率降低。当pH=3时,铀以 $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$ 、 $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ 、 $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$ 等离子形式存在<sup>[10]</sup>,此时吸附效果最好。当pH>3时,也不利于吸附反应进行,因pH较大时,溶液中的 $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 易与铀酰离子生成不易被吸附的碳酸铀酰络合物<sup>[11]</sup>,同时,溶液中 $\text{H}^+$ 浓度降低, $\text{UO}_2^{2+}$ 浓度减少,去除率降低。因此,实验时选择pH=3为宜。

## 2) 吸附时间

吸附时间对吸附效果的影响示于图2。由图2可知,随吸附时间的延长,谷壳与溶液中的 $\text{UO}_2^{2+}$ 充分反应,去除率逐渐升高,至60 min时,

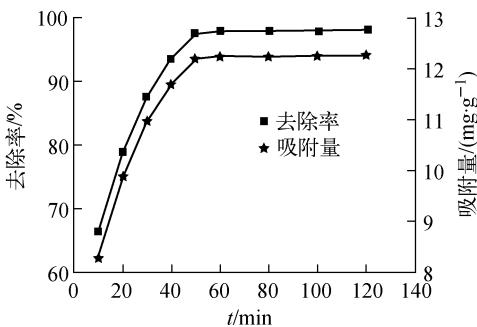


图2 吸附时间对吸附效果的影响

Fig. 2 Effect of adsorption time on uranium biosorption by chaff

反应基本达到平衡。之后,再增加吸附时间,去除率的增加量很小。因此,进行吸附平衡实验时,选择吸附时间为60 min。

## 3) 铀初始质量浓度

铀初始质量浓度对吸附效果的影响示于图3。从图3可看出,在铀初始质量浓度小于100 mg/L时,去除率在95%以上,说明谷壳对低浓度铀具有较高的富集作用,在低浓度下吸附能力较强,这主要是因为当金属离子初始质量浓度低时,金属离子与吸附剂充分接触,所有的金属离子均可与吸附剂作用;随着铀初始质量浓度的增加,单位质量谷壳对铀的吸附量明显增加,去除率却显著下降。这是因为随着溶液中铀质量浓度的增大,溶液中铀是过量的,吸附剂吸附铀的量达到饱和,溶液中过量的铀只能处于游离的水合离子状态,所以导致去除率的降低,但单位质量谷壳对铀的吸附量却与对铀的去除率呈反向变化,这是因为随着铀浓度的增加,溶液提供的铀数目不断增长,不断聚集在谷壳表面和空隙内,有利于谷壳对铀的有效吸附,所以吸附到谷壳表面或空隙中的铀也越来越多。因此,谷壳更适合作为低浓度铀的吸附剂。

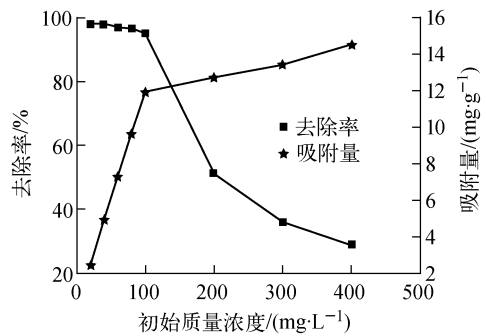


图3 铀初始质量浓度对吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of uranium's initial quality density on uranium biosorption by chaff

## 4) 吸附剂用量

吸附剂用量对吸附效果的影响示于图4。吸附剂浓度是影响生物吸附剂对金属离子吸附的一重要因素。图4表明,当谷壳浓度较小时,随着谷壳投加量的增大,铀去除率逐渐升高,当谷壳投加量为8 g/L时,铀的去除率达96.5%,当谷壳投加量大于8 g/L时,增加谷壳用量,去

除率上升幅度不大。与之相反,吸附量却随谷壳投加量的增加而减少。主要是因为当吸附剂浓度过大时,吸附剂聚集,单位吸附量减少。谷壳用量对吸附的影响效果与文献报道的相似<sup>[12]</sup>,综合考虑,采取 8 g/L 作为吸附剂用量浓度。

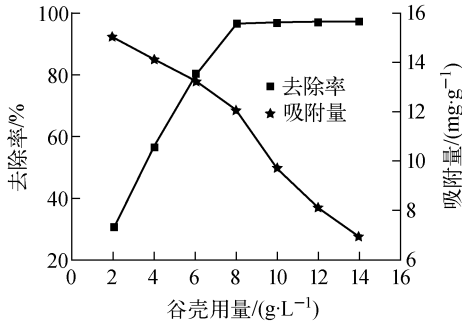


图4 吸附剂用量对吸附效果的影响  
Fig. 4 Effect of biosorbent dosage on uranium biosorption by chaff

5) 谷壳粒径

谷壳粒径对吸附效果的影响示于图5。图5表明,当谷壳粒径为100~120目时,去除率最高,单位质量谷壳的吸附量最大。这是因为,当粒度小于100目时,吸附反应的比表面积减少,使去除率下降,当粒度大于120目时,研磨过程中使谷壳细胞壁呈多层,微纤维结构遭到破坏,与金属离子结合不牢固,也使去除率减少。一般来讲,较小粒径的吸附剂有较高的吸附率,因为较小颗粒度的吸附剂有较好的耐压

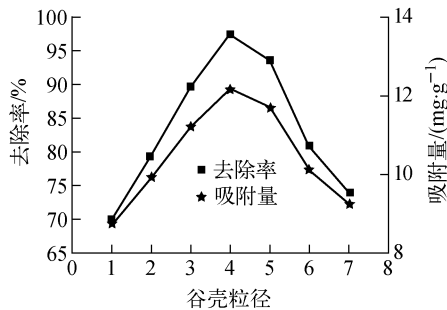


图5 谷壳粒径对吸附效果的影响  
Fig. 5 Effect of chaff particle size on uranium biosorption by chaff

1——40~60目;2——60~80目;3——80~100目;  
4——100~120目;5——120~140目;  
6——140~160目;7——160~180目

能力,但小颗粒的吸附剂易流失,因此,应结合考虑多方面的因素来选择所用吸附剂的粒径。

6) 温度

温度对吸附效果的影响如图6所示。在所选温度范围内,单位质量谷壳对铀的吸附量随温度的升高而缓慢变大,但幅度不大。25℃时,吸附量为11.95 mg/g,去除率为95.62%,而55℃时,吸附量为12.15 mg/g,去除率为97.23%,温度从25℃升高到55℃,吸附量仅增加0.2 mg/g,去除率提高1.61%。这说明升高温度有利于谷壳对铀的吸附,但温度对吸附过程不敏感。对于UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>,吸附过程是吸热的,升高温度有利于吸附。

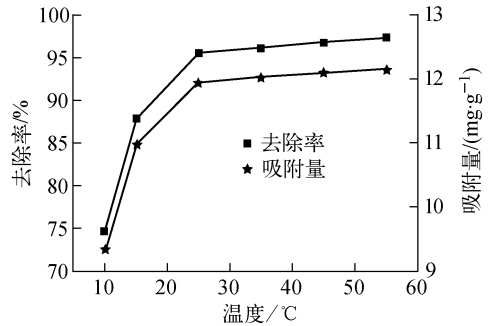


图6 温度对吸附效果的影响  
Fig. 6 Effect of temperature on uranium biosorption by chaff

7) 谷壳吸附铀的吸附等温线

通过谷壳对不同浓度铀的吸附实验,根据平衡时溶液中残余铀的浓度与单位质量谷壳对铀的吸附量的关系,绘制吸附等温线(图7)。

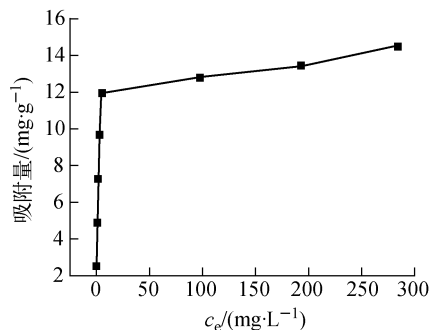


图7 谷壳吸附铀的吸附等温线  
Fig. 7 Equilibrium adsorption isotherm of chaff to uranium

随着水中残余铀的平衡浓度的增加,单位质量谷壳的吸附量也增加。

## 2.2 谷壳吸附铀的热力学研究

将谷壳对铀的吸附用 Langmuir 和 Freundlich 模型来描述<sup>[13]</sup>。即:Langmuir 吸附方程,  $c_e/q = c_e/q_{\max} + 1/q_{\max} b$ ; Freundlich 吸附方程,  $\lg q = \lg k + 1/n \cdot \lg c_e$ 。其中:  $q$  为吸附量, mg/g;  $q_{\max}$  为最大吸附量, mg/g;  $c_e$  为吸附平衡

时溶液中重金属离子浓度, mg/L;  $b$  为吸附平衡常数, L/mg;  $k$ 、 $1/n$  均为经验常数。

谷壳吸附铀的吸附等温线模拟示于图 8。从 Langmuir 等温线和 Freundlich 等温线可知,谷壳对铀的吸附容量  $q$  与平衡浓度  $c_e$  的双倒数具有良好的线性关系,其吸附行为符合 Langmuir 等温吸附方程,其相关系数 ( $r$ ) 为 0.997 5。

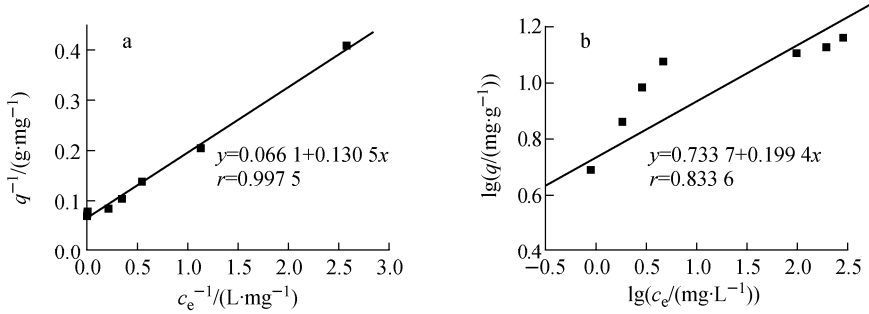


图 8 谷壳吸附铀的 Langmuir(a)和 Freundlich(b)等温线模型

Fig. 8 Langmuir (a) and Freundlich (b) isotherm of uranium biosorption on chaff

## 2.3 谷壳吸附铀的动力学研究

准一级动力学模型方程,  $\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t/2.303$ ; 准二级动力学模型方程,  $t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$ 。式中:  $q_e$  为吸附平衡时谷壳对铀的吸附量, mg/g;  $q_t$  为  $t$  时刻吸附量, mg/g;  $k_1$  为准一级吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级吸附速率常数,  $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

吸附过程的动力学研究<sup>[14]</sup>,主要用来描述吸附剂吸附溶质的速率,吸附速率控制了固-液界面上吸附质的滞留时间。从图 2 可知,谷壳对铀的吸附是一动态过程,这个过程分为两个阶段,分别为快速阶段和慢速阶段,最终达到吸

附平衡。25 °C 时谷壳对铀的吸附在前 40 min 吸附较快,40 min 时吸附量达 11.69 mg/g,占最大吸附量的 93.51%;之后吸附缓慢上升。50 min 后吸附趋于平衡。因此确定在本实验条件下谷壳对铀吸附平衡时间为 60 min。分别以  $\lg(q_e - q_t) - t$ 、 $t/q_t - t$  作图,得出相关参数并求出其相应的方程(图 9)。可看出,准二级动力学模型相关系数  $r=0.9992$ ,可更好地描述谷壳对铀的吸附动力学行为。

## 2.4 谷壳吸附铀的机理研究

### 1) 红外光谱分析

谷壳吸附  $\text{UO}_2^{2+}$  前后的红外光谱如图 10

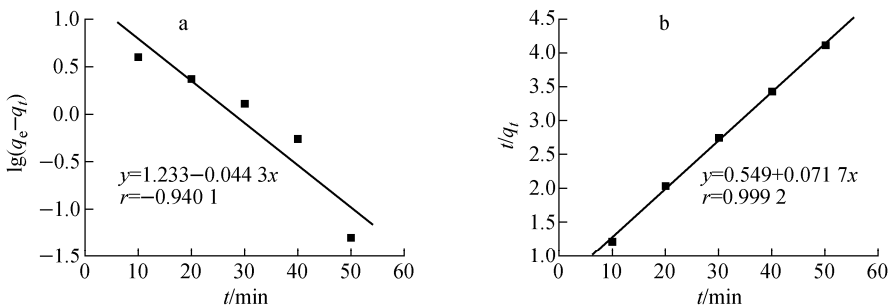


图 9 准一级动力学模型(a)和准二级动力学模型(b)

Fig. 9 Pseudo first-order (a) and pseudo second-order (b) models

所示。总地来说,吸附  $\text{UO}_2^{2+}$  后的光谱与吸附前相比变化不大,谱峰并无明显改变,只出现了位移,并无新的谱带出现,这表明谷壳吸附  $\text{UO}_2^{2+}$  后,自身结构并未发生改变。吸附  $\text{UO}_2^{2+}$  后,由于  $\text{UO}_2^{2+}$  取代了部分羟基中的氢,引起  $-\text{OH}$  的伸缩振动向高波数移动,由  $3\ 280\ \text{cm}^{-1}$  变成了  $3\ 285\ \text{cm}^{-1}$ ,但峰形和峰强无明显变化;而  $\text{C}=\text{O}$  键的振动强度下降,最大吸收峰波数略有降低,使  $-\text{COOH}$  的  $\text{C}=\text{O}$  峰( $1\ 722\ \text{cm}^{-1}$  附近)向低波数移动,峰强变大;酮羰基峰( $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$  附近)则向高波数移动; $1\ 242\ \text{cm}^{-1}$

处木质素中苯羟基中  $\text{C}-\text{O}$  的峰向低波数移动至  $1\ 238\ \text{cm}^{-1}$  处;而  $1\ 047\ \text{cm}^{-1}$  处及附近肩峰的透过率下降,推断主要产生  $-\text{OH}$  的弯曲振动和  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  (纤维素中存在)的伸缩振动,也可能是  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动及  $\text{Si}=\text{O}$  的振动的作用。从光谱来看,谷壳细胞中存在  $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{P}-\text{O}$ 、 $\text{Si}=\text{O}$  等活性基团,吸附  $\text{UO}_2^{2+}$  后,谷壳的结构仍保持相对完整,缔合羟基、酚羟基、羰基(羧基羰基、酮羰基)等为吸附过程中的主要吸附位点。

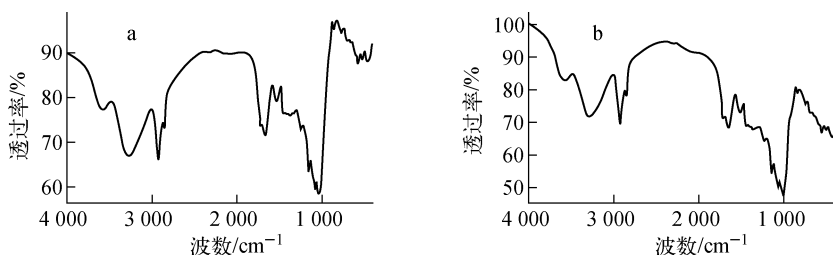


图 10 吸附铀前(a)、后(b)谷壳的红外光谱

Fig. 10 FTIR of chaff before (a) and after (b) adsorption of uranium

## 2) 扫描电镜分析

谷壳吸附铀前、后的扫描电镜图示于图 11。吸附铀前,谷壳纹路较清晰,表面较粗糙,凹凸不平,比表面积较光滑表面积大,有利于谷壳吸附金属离子。吸附后,谷壳表面整体较平整,说明表面已被吸附的  $\text{UO}_2^{2+}$  填充。谷壳的细胞壁由碳水化合物、木质素和纤维素组成,这些生物物质均可提供大量的有机基团,与作为配体和有空轨道的  $\text{UO}_2^{2+}$  相互键合,从而改变了其表面形态。

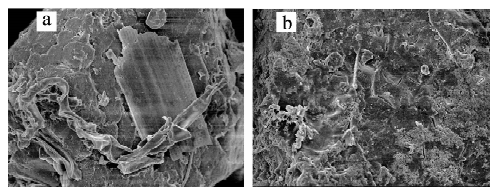


图 11 谷壳吸附铀前(a)、后(b)的扫描电镜图

Fig. 11 Microcosmic configuration of chaff before (a) and after (b) biosorption of uranium

## 3 结论

1) 当温度为  $25\ ^\circ\text{C}$ 、pH 为 3、谷壳投加量

为  $8\ \text{g/L}$ 、反应  $60\ \text{min}$  时,谷壳对  $\text{UO}_2^{2+}$  的吸附效果最好。

2) 采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对谷壳吸附  $\text{UO}_2^{2+}$  进行了拟合。结果表明,吸附过程更好地符合 Langmuir 吸附等温模式。

3) 谷壳对  $\text{UO}_2^{2+}$  的吸附动力学模型能够较好地符合准二级动力学方程。

4) 红外光谱表明,谷壳主要由羟基、羰基、碳水化合物及苯环组成。吸附  $\text{UO}_2^{2+}$  后,红外光谱谱峰并无显著改变,只是出现了位移,并无新的谱带出现,谷壳的基本结构仍保持完整。

5) 通过对吸附  $\text{UO}_2^{2+}$  前后谷壳扫描电镜图像的观察,谷壳吸附  $\text{UO}_2^{2+}$  后表面形态发生了改变,表面上分布的空隙和空洞减少,这表明谷壳吸附了一定量的  $\text{UO}_2^{2+}$ 。

## 参考文献:

- [1] 国家环境保护局. 铀矿冶污染治理[M]. 北京: 环境出版社, 1996.
- [2] 徐伟昌. 生物技术在核工业中的应用[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2002.

- [3] TAKEHIKO T. Adsorption of uranium from acidic solution by microbes and effect of thorium on uranium adsorption by streptomyces levoris [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2004, 97(4): 275-277.
- [4] KALIN M, WHEELER W N, MEINRATH G. The removal of uranium from mining waste water using algal/microbial biomass[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2005, 78(2): 151-177.
- [5] 夏良树,陈仲清. 啤酒酵母菌-活性污泥曝气工艺处理含铀水[J]. 核技术, 2006, 29(11): 872-876. XIA Liangshu, CHEN Zhongqing. A study of aeration treatment of uranium-contained wastewater by saccharomyces cerevisiae-activated-sludge[J]. Nuclear Techniques, 2006, 29(11): 872-876(in Chinese).
- [6] 韩润平,邹卫华,张敬华,等. 谷壳的差热红外扫描电镜分析及对铜铅离子的生物吸附研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(1): 32-39. HAN Runping, ZOU Weihua, ZHANG Jinghua, et al. Characterization of chaff and biosorption of copper and lead ions from aqueous solution[J]. Acta Scientiae Circum Stantiae, 2006, 26(1): 32-39(in Chinese).
- [7] MOHAMMAD A, RIFAQAT A K R, AHAHANA A, et al. Adsorption studies on rice husk; Removal and recovery of Cd(II) from wastewater[J]. Bioresource Technology, 2003, 86(2): 147-149.
- [8] HAN R P, ZHANG J H, ZOU W H, et al. Biosorption of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 133(1-3): 262-268.
- [9] WANG J S, HU X J, LIU Y G, et al. Biosorption of uranium(VI) by immobilized *Aspergillus fumigatus* beads[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2010, 101(6): 504-508.
- [10] 夏良树,谭凯旋,王晓,等. 铀在榕树叶上的吸附行为及其机理分析[J]. 原子能科学技术, 2010, 44(3): 278-283. XIA Liangshu, TAN Kaixuan, WANG Xiao, et al. Adsorption behavior of uranium and mechanism analysis on banyan leaves[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2010, 44(3): 278-283(in Chinese).
- [11] XIE S B, ZHANG C, ZHOU X H, et al. Removal of uranium(VI) from aqueous solution by adsorption of hematite[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2009, 100(2): 162-166.
- [12] HAN R P, ZHANG J H, ZHU L, et al. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of copper(II) ions onto chaff[J]. Life Sciences, 2006, 3(1): 81-88.
- [13] KUMAR U, BANDYOPADHYAY M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(1): 104-109.
- [14] NIHAL B, AKMAN A B, SERDAR K. Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 112(1-2): 115-122.