

纳米 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球对 U(VI) 的吸附性能及机制

刘金香^{1,2}, 熊芳¹, 谢水波^{*1,2}, 刘迎九^{1,2}, 廖伟¹, 蒲亚帅²

(1. 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;

2. 南华大学 铀矿冶生物技术国防重点学科实验室, 衡阳 421001)

摘要: 在 Fe_3O_4 中加入黑曲霉培养基混合培养制备了 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球, 通过静态吸附试验, 考察了 pH 值、温度、吸附剂用量、接触时间及 U(VI) 初始浓度等因素对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 效果的影响。结果表明: pH 值是影响 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球去除 U(VI) 的重要因素。pH=4、温度为 25℃、 U(VI) 的初始浓度为 10 mg/L、 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球投加量为 1 g/L 时, Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球对 U(VI) 的去除率达到 98.89%, 在吸附 15 h 后趋于平衡。采用 SEM、能谱分析、FTIR 等手段分析了 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 的机制。SEM-EDS 结果表明, Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球成功合成且呈网状结构; FTIR 结果表明, Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球与铀发生作用的主要基团有羟基、羧基、酰胺基等。

关键词: Fe_3O_4 ; 黑曲霉; 磁性; 铀(VI); 吸附

中图分类号: TL941.29; X771

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2017)12-2826-08

Adsorption characteristic and mechanism of Uranium (VI) by nano Fe_3O_4 /Aspergillus niger magnetic microspheres

LIU Jinxiang^{1,2}, XIONG Fen¹, XIE Shuibō^{*1,2}, LIU Yingjiu^{1,2}, LIAO Wei¹, PU Yashuai²

(1. Hu'nan Province Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse Technology, University of South China, Hengyang 421001, China; 2. Key Discipline Laboratory for National Defence for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Fe_3O_4 /aspergillus niger were prepared by adding culturing media nanoparticles in Fe_3O_4 , then the static adsorption experiment was carried out. Through a static test, different experimental parameters such as solution pH, temperature, dosing, adsorption time and initial concentration were examined to investigate their effects on adsorption of U(VI) by Fe_3O_4 /Aspergillus niger. The results show that pH value can be the important factor for affecting U(VI) . When solution pH=4, 25℃, dosing quantity 1 g/L, U(VI) of the initial concentration is 10 mg/L, the adsorption rate is as high as 98.89%, adsorption process is verging to be balanced after 15 h. The prepared composites were characterized by SEM, EDS and FTIR. SEM-EDS show that part of the hyphae surface was coated with tiny particles and the structure is the grid. FTIR spectra demonstrate that —OH, —C=O and —CONH interact with U(VI) .

Keywords: Fe_3O_4 ; Aspergillus niger; magnetism; Uranium(VI); adsorption

铀矿冶生产过程中产生大量的低浓度含铀废水, 并通过生物圈进入食物链。未经充分处理的含

铀废水严重破坏生态环境, 对人类的生活和健康构成严重的威胁, 因此有效处理含铀废水显得尤为重

收稿日期: 2016-12-05; 录用日期: 2017-01-22; 网络出版时间: 2017-03-03 18:57

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20170303.1857.006.html>

基金项目: 国家自然科学基金(11475080); 湖南省高校创新平台开放基金(14K083)

通讯作者: 谢水波, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为环境生物技术、水处理理论与技术 E-mail: xiesbmr@263.net

引用格式: 刘金香, 熊芳, 谢水波, 等. 纳米 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球对 U(VI) 的吸附性能及机制[J]. 复合材料学报, 2017, 34(12): 2826-2833.

LIU Jinxiang, XIONG Fen, XIE Shuibō, et al. Adsorption characteristic and mechanism of Uranium (VI) by nano Fe_3O_4 /Aspergillus niger magnetic microspheres[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(12): 2826-2833 (in Chinese).

要^[1]。传统的化学沉淀、离子交换和蒸发浓缩等含铀废水的处理方法存在着效率低、成本高、易造成二次污染等诸多问题,新兴的生物复合材料因其高效廉价、选择性好而有着广泛的工业应用前景,成为铀矿冶中环境治理研究热点^[2-3]。

黑曲霉细胞壁表面富含羧基、羟基等基团,对重金属离子有很好的吸附效果,因其来源广、易于培养而备受关注。研究表明^[4-5],黑曲霉对有毒重金属(Hg²⁺、Pb²⁺等)都存在很好的吸附效果。Ding等^[6]研究发现未改性的黑曲霉对U(VI)的去除率为77.8%,而改性后为96.73%。但黑曲霉存在体积小、强度低、难以分离等缺点,而生物复合材料因其具有高比表面积和高反应活性特点,在放射性废水处理中受到重视。张佳丽等^[7]制备的印迹氨基功能化纳米Fe₃O₄高分子磁性材料能高选择性的有效去除水中的2,4,6-TCP,Zhang Q等^[8]利用Fe₃O₄把青霉菌菌丝复合成磁性微球,此微球能较好地吸附染料废水。陈君良等^[9]为了很好地去除水中的亚甲基蓝染料,研究制备了巯基功能化纳米Fe₃O₄高分子磁性复合材料。刘娜等^[10]通过共混方式制得的Fe₃O₄/黑曲霉复合材料对Pb²⁺的去除率达到90%以上。因此可将黑曲霉与纳米吸附材料复合,使其便于分离和回收,提高其吸附能力。Fe₃O₄作为一种磁性纳米吸附材料,具有力学强度高、易分离等优点,弥补了黑曲霉存在的不足,它极易与菌类细胞表面的羟基、酰胺基、磷酸基等相结合而趋于稳定^[11]。本研究利用纳米Fe₃O₄与黑曲霉混合培养制得复合磁性微球,探讨了纳米Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球对U(VI)的吸附特性,并通过SEM-EDS、FTIR等表征手段研究其吸附机制,为Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球处理含铀废水提供理论依据。

1 实验方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:FeCl₃·6H₂O、FeSO₄·7H₂O、NaNO₃、K₂HPO₄·3H₂O、十二烷基磺酸钠、MgSO₄·7H₂O、KCl、FeSO₄、葡萄糖、NaOH、无水乙醇、聚山梨酯80、氯化钠、醋酸甲醇溶液。

主要仪器:真空冷冻干燥箱、台式恒温振荡器(IS-RDD3,美国精骐有限公司);pHS-3C型精密酸度计(上海雷磁仪器厂);分光光度计,美国麦克仪器公司;Nicolet 6700型傅里叶红外光谱仪(FT-IR),美国赛默飞世尔科技公司;ZEISS SUPRA40

型扫描电镜(SEM),德国蔡司公司;X-Max型X射线能谱仪(EDS),牛津仪器有限公司;Versalab磁强针,美国Quantum Design公司。

1.2 材料制备

试验黑曲霉菌种由生物物理研究所提供,纳米Fe₃O₄的制备参考文献^[9]。

接种新鲜的黑曲霉菌丝至改良的马丁琼脂斜面培养基上,培养5~7天后,加入3~5 mL含0.05%(mL/mL)聚山梨酯80和0.9%的无菌氯化钠培养液,制成OD₆₀₀为0.1的黑曲霉孢子悬浮液。取1 mL上述黑曲霉孢子悬浮液和一定量Fe₃O₄(2.5~10 g/L)于装有100 mL液体培养基的锥形瓶中,在温度为35℃、170 r·min⁻¹恒温震荡培养箱中培养72 h,制备好的微球用无菌水洗涤3~4次,冷冻干燥备用。

1.3 吸附试验

取100 mL一定浓度的铀溶液置于150 mL的锥形瓶中,用0.1 mol·L⁻¹的HCl和1 mol·L⁻¹的NaOH溶液调节pH值,加入适量吸附剂,在150 r·min⁻¹下恒温震荡一定的时间,用永久性磁铁置于烧杯底部吸住微球后,量取定量的溶液,用紫外可见分光光度计测定溶液的吸光度,试验重复三次,取平均值计算剩余U(VI)浓度,分别按下式计算Fe₃O₄/黑曲霉对U(VI)的吸附量q(mg·g⁻¹)和吸附率η(%):

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,C₀、C_e分别为吸附前后溶液中U(VI)的浓度,mg/L。

1.4 解吸试验

将1 g/L的纳米Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球投加到pH为4、U(VI)初始浓度为150 mg·L⁻¹的溶液中,25℃恒温震荡24 h后,测定溶液中U(VI)的剩余浓度。用去离子水洗涤吸附剂,将吸附后的纳米Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球放入100 mL的醋酸甲醇溶液中震荡解吸120 min,测定溶液中U(VI)的浓度。将解吸后的吸附剂用去离子水反复洗涤若干次,冷冻干燥后再在相同的条件下进行吸附-解吸实验,循环利用4次。U(VI)解吸率按下式计算:

$$D = \frac{d}{q} \times 100\% \quad (3)$$

式中:d为Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球的解吸量(mg/

g); q 为 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球对 U(VI) 的吸附量 (mg/g)。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Fe_3O_4 含量对纳米 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 的影响

在溶液 $\text{pH}=6$ 、温度为 35°C 、 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球投加量为 1 g/L 、 U(VI) 初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间为 24 h 条件下,液体培养基中 Fe_3O_4 ($2.5\sim 10\text{ g/L}$) 的含量对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 效果的影响如图 1 所示。可见,吸附率随 Fe_3O_4 含量的增加而增加,说明 Fe_3O_4 对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 具有促进作用。当 Fe_3O_4 含量为 2.5 g/L 时,吸附效率虽有所升高,但 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球无法吸在永磁铁上; Fe_3O_4 含量为 5.0 g/L 时,吸附效果达到最佳且磁性也较强,但继续提高 Fe_3O_4 含量时,吸附率随其含量的增加而减少,这是由于微球菌丝表面的多孔渠道可能被阻塞或覆盖^[8]。当 Fe_3O_4 含量为 7.5 g/L 时,由于微球密度的改变,使相同含量的 Fe_3O_4 /黑曲霉微球比表面积减少,吸附效果有所下降。而 Fe_3O_4 含量为 1.0 g/L 时,微球菌丝表面基本被 Fe_3O_4 覆盖,严重降低其吸附效果。因此在后续实验中均采用 Fe_3O_4 含量为 5.0 g/L 的纳米 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球进行实验。

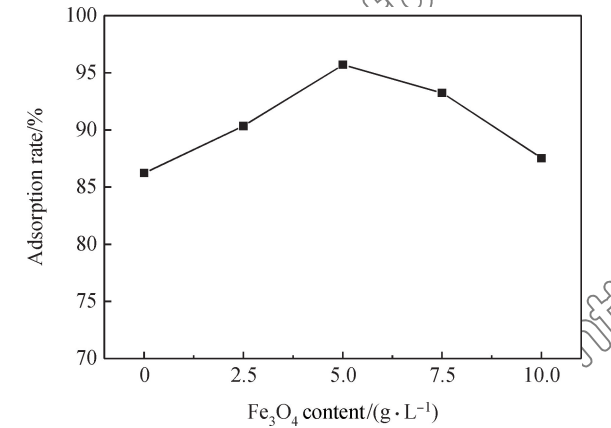


图 1 Fe_3O_4 含量对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 的影响
Fig. 1 Effect of Fe_3O_4 content on adsorption of U(VI) by Fe_3O_4 /Aspergillus niger magnetic microspheres

2.2 接触时间对纳米 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 的影响

在溶液 $\text{pH}=6$ 、温度为 35°C 、 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球投加量为 1 g/L 、 U(VI) 初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、

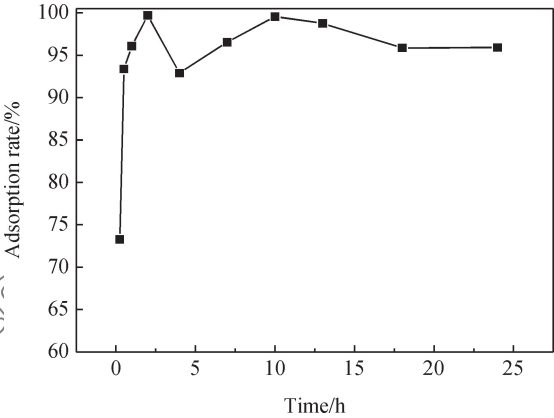


图 2 接触时间对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 的影响
Fig. 2 Effect of contact time on adsorption of U(VI) by Fe_3O_4 /Aspergillus niger magnetic microspheres

L^{-1} 、吸附时间为 24 h 条件下,反应时间对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附效果的影响如图 2 所示。可以看出,在吸附的前 1 h , Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 的效果急剧增加,当吸附 3 h 后, Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球对 U(VI) 的吸附率达到 97.23% 后又有所下降,由此可以推断第一阶段的吸附可能为物理吸附或离子交换。此阶段在几十分钟甚至几分钟时就能达到最大吸附量的 70% 以上,且该阶段的吸附是可逆的。随着吸附的进行,第二阶段的吸附可能发生了表面络合、微量沉淀^[14],该阶段的吸附较慢,是由于重金属向细胞内转移的过程受细胞代谢及扩散的影响。在 10 h 时吸附率达到最大值 99.14% , 15 h 之后 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球上的活性位点可能达到饱和状态,因此吸附量不再增加而趋于平衡。

2.3 pH 值对纳米 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 的影响

在温度为 35°C 、 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球投加量为 1 g/L 、 U(VI) 初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间为 24 h 条件下,考察溶液初始 pH 值对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附效果的影响,结果如图 3 所示。表明,当 pH 值为 2 时, Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球对 U(VI) 的吸附率较小,这可能是由于溶液中铀主要以 UO_2^{2+} 形式存在,溶液中大量的 H^+ 与 UO_2^{2+} 竞争 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球表面的活性位点,使微球表面质子化,导致吸附量降低^[13]。随着 pH 值的升高,溶液中 H^+ 浓度降低,微球表面暴露出来的吸附基团也增多,其络合能力也随之提高,因此 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球对 U(VI) 的吸附随 pH 值的

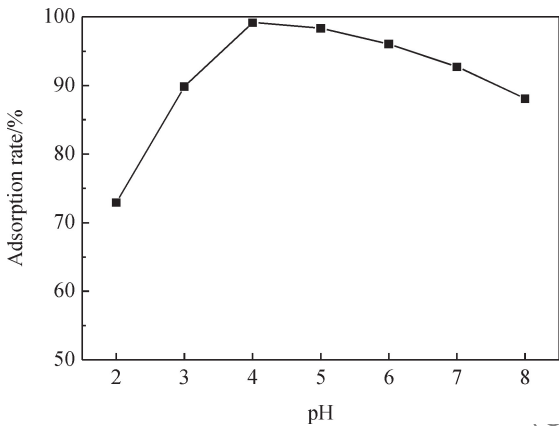


图3 pH 值对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 $\text{U}(\text{VI})$ 的影响
Fig. 3 Effect of pH on adsorption of $\text{U}(\text{VI})$ by Fe_3O_4 /Aspergillus niger magnetic microspheres

升高而增加,并在 pH 值为 4 时达到最大吸附率 97.26%,而当 pH 值继续增高时, UO_2^{2+} 在溶液中逐渐生成难溶氧化物 $4\text{UO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀^[14]。因此, Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 $\text{U}(\text{VI})$ 的最佳 pH 值选取为 4。

2.4 投加量对纳米 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 $\text{U}(\text{VI})$ 的影响

在溶液 pH=4、温度为 35℃、 $\text{U}(\text{VI})$ 初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附时间为 24 h 条件下,考察不同 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球投加量(0.25、0.5、1.0、1.5、2.0 g/L)对吸附效果的影响。结果如图 4 所示。可见,投加量为 0.25~1.0 g/L 时, Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球对 $\text{U}(\text{VI})$ 的吸附率迅速升高,但吸附量却逐渐降低,这是由于 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球投加量的增加使其与 UO_2^{2+} 的接触面积增大,所提供的活性位点数目增多^[15],因此吸附率随之提高。而随着 Fe_3O_4 /黑曲霉微球用量的增加,微球之间

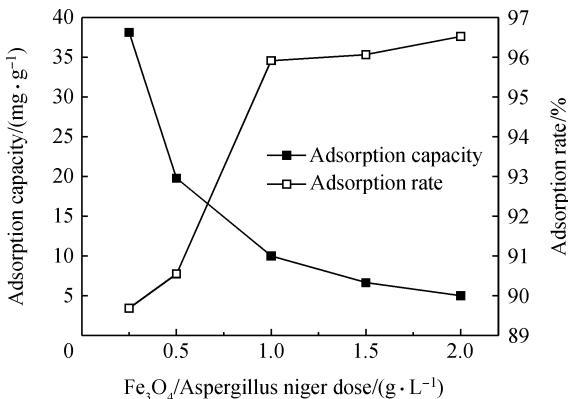


图4 投加量对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 $\text{U}(\text{VI})$ 的影响
Fig. 4 Effect of Fe_3O_4 /Aspergillus niger dose on adsorption of $\text{U}(\text{VI})$ by Fe_3O_4 /Aspergillus niger magnetic microsphere

产生团聚,减少了单位质量吸附剂与 $\text{U}(\text{VI})$ 的接触面积,导致吸附量降低。当吸附剂高于 1.0 g/L 时,吸附率变化不大。为了保证吸附效果,且使吸附剂能被充分利用, Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球的最佳投加量选取 1.0 g/L。

2.5 温度对纳米 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 $\text{U}(\text{VI})$ 的影响

在溶液 pH=4、 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球投加量为 1 g/L、 $\text{U}(\text{VI})$ 初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附时间为 24 h 条件下,考察不同温度下 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球对 $\text{U}(\text{VI})$ 吸附效果的影响,结果如图 5 所示。可看出,在 15℃ 条件下,前 8 h 吸附率缓慢上升,在 12 h 时吸附率达最大值 94.28%,这是由于低温减缓了 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球的代谢作用^[16]。温度为 25℃ 和 35℃ 时,吸附率在 8 h 左右达到最大值,而当温度达到 45℃ 时,在快速的物理吸附后,略高的温度使已经吸附的 $\text{U}(\text{VI})$ 被解吸下来,同时 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球开始死亡,吸附率也趋于平衡。在 25℃ 和 35℃ 条件下,适宜 Fe_3O_4 /黑曲霉微球的生长,吸附效果最佳,也说明温度在微生物某些生理特性的表现上起着决定性的作用^[17],从节约能源的角度,以下吸附实验在室温 25℃ 下进行。

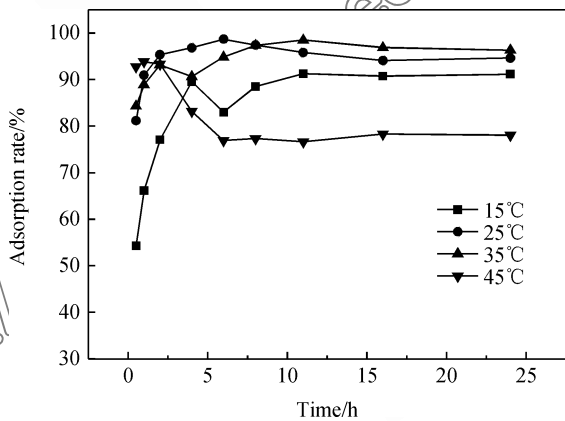


图5 温度对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 $\text{U}(\text{VI})$ 的影响
Fig. 5 Effect of temperature on adsorption of $\text{U}(\text{VI})$ by Fe_3O_4 /Aspergillus niger magnetic microspheres

2.6 $\text{U}(\text{VI})$ 初始浓度对纳米 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 $\text{U}(\text{VI})$ 的影响

在溶液 pH=4、温度为 35℃、 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球投加量为 1 g/L、吸附时间为 24 h、 $\text{U}(\text{VI})$ 的初始浓度为 2、5、10、20、30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,考察 $\text{U}(\text{VI})$ 的初始浓度对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球

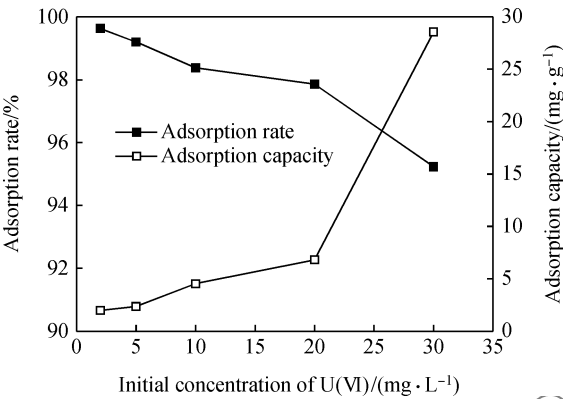


图 6 U(VI) 初始浓度对 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 的影响
Fig. 6 Effect of U(VI) on adsorption of U(VI) by Fe₃O₄/Aspergillus niger magnetic microspheres

吸附 U(VI) 的影响, 如图 6 所示。可见, U(VI) 初始浓度为 2 mg/L、5 mg/L 和 10 mg/L 时, 微球对 U(VI) 的吸附率均达到 95% 以上, U(VI) 初始浓度为 10 mg/L 时, 微球对铀的吸附率高达 98.89%, 说明 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球对低浓度废水具有较强的富集作用, 但吸附量较少。随着 U(VI) 浓度的升高, 吸附效果降低。但由于菌体量固定, 其吸附量随着 U(VI) 初始质量浓度的增加而不断增大, 从 1.98 mg·g⁻¹ 增至 28.55 mg·g⁻¹。吸附率的降低是由于单位质量的吸附剂其吸附位点是有限的^[18-19]。

2.7 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 前后的微观形貌

图 7 为黑曲霉微球和 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球的 SEM 图像。由图 7(a) 可以看出, 黑曲霉呈现网状交织的生长态势, 菌丝的粗细不均匀。从图 7(b) 可以看到, 纳米 Fe₃O₄ 均匀的分布在黑曲霉菌体内, 但是没有破坏黑曲霉结构。Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球吸附前后 SEM 对比如图 7(b) 和图 7(c) 所示, 吸附后 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球的表面形貌发

生很大的改变, 微球的网状结构遭到破坏, 结构的致密性显著增强^[8], 原因可能是由于微球菌体与 U(VI) 发生作用, 使其表面形态发生改变。

Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 前后的 EDS 谱图如图 8 所示。可见, 吸附前后都出现了较强的 C、O、Fe 吸收峰, 这是由于黑曲霉细胞壁中含有大量的 C、O 元素所致, 出现 Fe 是由于 Fe₃O₄ 存在。吸附后出现 Na、K、Cl 等元素的吸收峰, 可能是培养基中添加的 NaNO₃ 和 KCl 所致。吸附后微球中出现铀峰, 且表 1 中其质量比达 13.25%, 表明 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球对 U(VI) 具有一定的吸附能力。

表 1 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 后各元素含量的 EDS 结果

Table 1 EDS results of the content of elements of Fe ₃ O ₄ /Aspergillus niger magnetic microspheres after adsorption		
Element	Mass fraction/%	Atomic fraction/%
C	38.58	58.20
O	29.34	33.22
Na	0.87	0.69
P	1.98	1.16
Cl	0.65	0.33
K	3.00	1.39
Fe	12.33	4.00
U	13.25	1.01
Matrix	Correction	ZAF

2.8 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 前后官能团

图 9 为黑曲霉以及 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 前后的红外光谱图。从图 9 谱线 a 可以看出, 黑曲霉在 3 402 cm⁻¹ 处有一个很强的波段, 这可能是由羧基中的羟基官能团和—NH 伸缩振动引起的。在 2 924 cm⁻¹ 处出现 C—H 键峰, 1 652 cm⁻¹ 处是 C=O 键伸缩振动峰, 1 391 cm⁻¹ 处为 C—

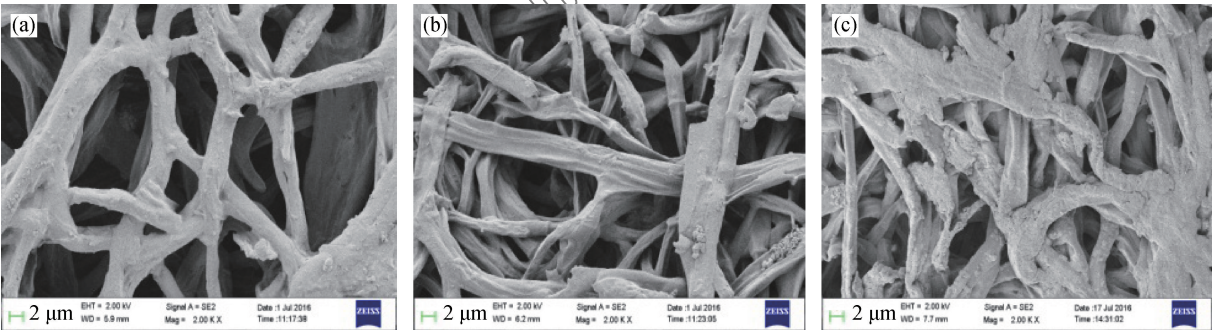


图 7 黑曲霉微球(a)、Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 前(b)后(c)的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of Aspergillus niger(a) and Fe₃O₄/Aspergillus niger magnetic microspheres before(b) and after(c) adsorption

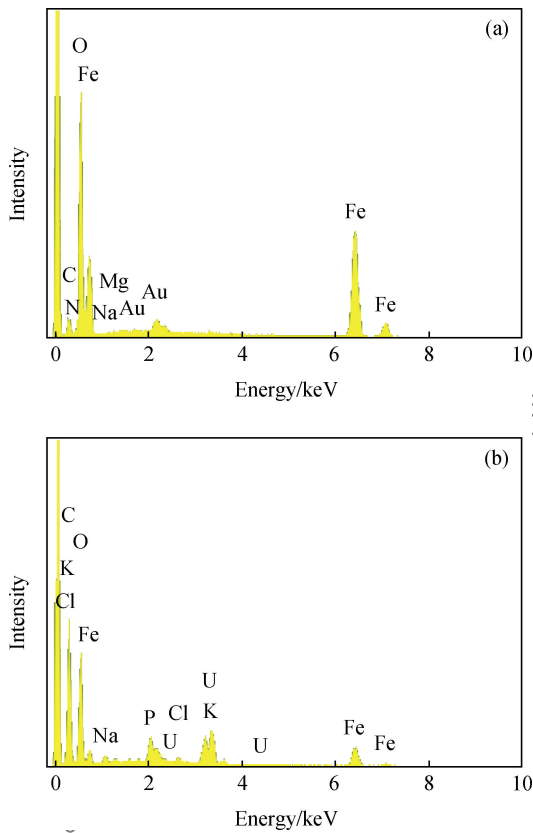


图 8 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 前(a)后(b)的 EDS 能谱图

Fig. 8 EDS spectra of Fe₃O₄/Aspergillus niger magnetic microspheres before (a) and after (b) adsorption

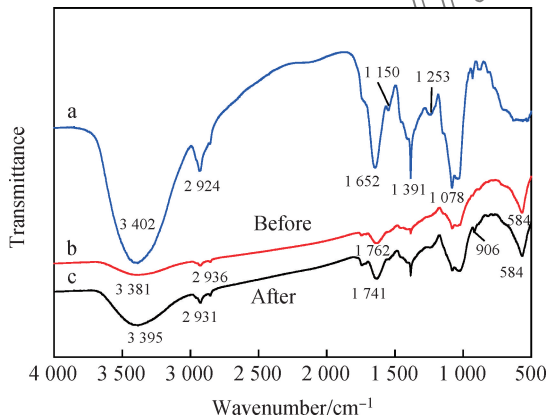


图 9 黑曲霉(a)以及 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 前(b)后(c)的红外光谱图

Fig. 9 FTIR spectra for Aspergillus niger(a) and Fe₃O₄/Aspergillus niger magnetic microspheres before(b) and after(c) adsorption

OH 的弯曲振动峰, 1 078 cm⁻¹ 处归属于 C—N 的伸缩振动峰^[20], 谱线 b 中, 这些官能团都未出现很大变化, 这表明纳米颗粒可能不会菌丝的表面结构, 因此生物吸附机制可能不会受到影响。然

而, 纳米颗粒过多可能会覆盖菌丝表面一部分结合位点^[8], 从而导致较低的吸附能力。因此微球中 Fe₃O₄ 含量较高, 吸附效果降低。而与图 9 谱线 a 相比, 谱线 b 中吸收峰的透过率增加, 也就是说, 此处基团对红外的吸收率减少, 图 9 谱线 b 中还在 584 cm⁻¹ 处出现一个新的峰, 这是 Fe—O 键的特征吸收峰^[21], 表明 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球合成成功。由 9 谱线 c 可知, Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 后红外光谱的强度比吸附 U(VI) 前大一些, 这表明—OH、—C=O、—CONH 可能与 U(VI) 发生了相互作用; 其中 913 cm⁻¹ 处出现了铀酰离子的特征吸收峰, 说明 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球吸附了 UO₂²⁺^[22]。

2.9 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球的磁化强度

图 10 为室温下用磁强针(VSM)测得的 Fe₃O₄ 纳米颗粒和 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球的磁化曲线。Fe₃O₄ 纳米颗粒的饱和磁化强度为 52.6 emu/g, Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球的饱和磁化强度为 29.8 emu/g, 说明此吸附剂具有一定的磁性, 其磁性减弱是由于 Fe₃O₄ 被黑曲霉覆盖, 形成了屏蔽作用, 阻碍了磁强针对样品的测定^[23]。

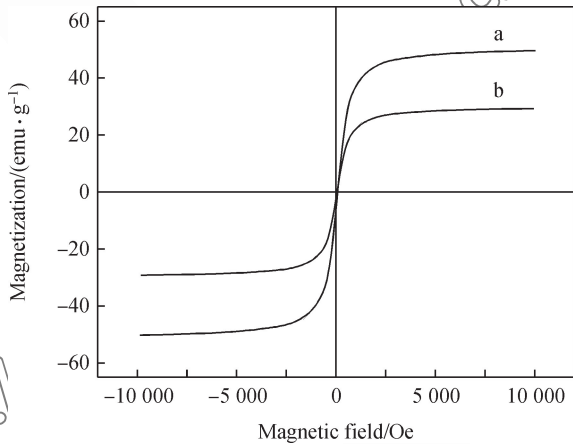


图 10 Fe₃O₄ (a) 和 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球(b)的磁化曲线

Fig. 10 Magnetization curves of Fe₃O₄ (a) and Fe₃O₄/Aspergillus niger magnetic microspheres(b)

2.10 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球的解吸

图 11 为 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 的解吸试验。可看出, 初次解吸率高达 98% 以上, 经过 4 次吸附-解吸循环实验后, 材料吸附率仍高达 93% 以上, 表明 Fe₃O₄/黑曲霉磁性微球重复使用性能较好, 可实现废水中 U(VI) 的回收利用。另外, 通过原子吸收光谱法测定了 Fe₃O₄/黑曲霉磁

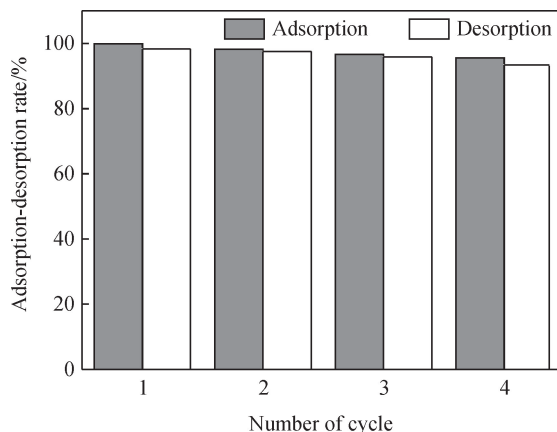


图 11 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球对 $\text{U}(\text{VI})$ 的吸附与解吸

Fig. 11 Adsorption and desorption of $\text{U}(\text{VI})$ from Fe_3O_4 /Aspergillus niger magnetic microspheres

性微球解吸过程中溶出铁的状况,结果表明只有微量的 Fe^{3+} 溶出,说明 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球具有良好的稳定性。

3 结 论

(1) 在纳米 Fe_3O_4 中加入黑曲霉培养基混合培养制备了 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球,且微球对 $\text{U}(\text{VI})$ 具有良好的吸附性能。

(2) 当 pH 值为 4、温度为 25°C 、 $\text{U}(\text{VI})$ 的初始浓度为 10 mg/L 、 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球投量为 1 g/L 时, Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球对 $\text{U}(\text{VI})$ 的去除率最佳,达到 98.89% ,吸附在 15 h 后趋于平衡。吸附-解吸试验表明 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球具有良好的再生与循环利用性。

(3) SEM-EDS 表明, Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球呈网状结构,吸附 $\text{U}(\text{VI})$ 后, Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球网状结构遭到破坏,表面紧密粗糙。吸附后微球中出现铀峰,且其质量分数达 13.25% 。FTIR 分析结果得出, Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 $\text{U}(\text{VI})$ 的过程中,参与反应的基团主要有一 OH 、一 $\text{C}=\text{O}$ 和一 CONH 。磁强针 (VSM) 表征说明此吸附剂具有一定的磁性。

参考文献:

[1] 王劲松, 邹晓亮, 贾亮, 等. α -酮戊二酸改性壳聚糖对低浓度 $\text{U}(\text{VI})$ 的吸附性能[J]. 原子能科学技术, 2015, 49(2): 255-262.
WANG J S, ZOU X L, JIA L, et al. Adsorption performance of low-strength $\text{U}(\text{VI})$ on α -ketoglutaric acid modified chitosan[J]. 2015, 49(2): 255-262 (in Chinese).

[2] BIGALL N C, REITZIG M, NAUMANN W, et al. Fungal templates for noble-metal nanoparticles and their application in catalysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(41): 7876-7879.
[3] ZHANG D, QI L. Synthesis of mesoporous titania networks consisting of anatase nanowires by templating of bacterial cellulose membranes[J]. Chemical Communications, 2005, 21(21): 2735-2737.
[4] 尹利利, 臧淑艳, 侯雪敏, 等. 黑曲霉对含铅废水的生物吸附研究[J]. 沈阳化工大学学报, 2013, 27(1): 15-19.
YIN L L, ZANG S Y, HOU X M, et al. Biosorption of lead-containing wastewater by Aspergillus niger[J]. Journal of Shenyang University of Chemical Technology, 2013, 27(1): 15-19 (in Chinese).
[5] 王嘉华, 徐宏英, 苏振楠. 黑曲霉菌丝球还原水中六价铬的研究[J]. 科学技术与工程, 2010, 10(26): 6472-6476.
WANG M H, XU H Y, SU B N. Study on reduction of Chromium (VI) in water by Aspergillus niger[J]. Science Technology & Engineering, 2010, 10(26): 6472-6476 (in Chinese).
[6] HE J D, WANG Y D, HU N, et al. An artificially constructed Syngonium podophyllum-Aspergillus niger combine system for removal of uranium from wastewater[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015, 22(23): 18918-18926.
[7] 张佳丽, 叶然, 徐潇潇, 等. 分子印迹氨基功能化纳米 Fe_3O_4 高分子磁性复合材料的合成及其对海水中 2, 4, 6-三氯苯酚的吸附性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(4): 1201-1210.
ZHANG J L, YE R, XU X X, et al. Synthesis of molecular printed amino-functionalized nano Fe_3O_4 -polymer magnetic composite and its adsorption properties on 2, 4, 6-trichlorophenol in seawater[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 1201-1210 (in Chinese).
[8] ZHANG Q, LU T, BAI D, et al. Self-immobilization of a magnetic biosorbent and magnetic induction heated dye adsorption processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 972-978.
[9] 陈君良, 姚屠鹏, 朱宏亮, 等. 巯基功能化纳米 Fe_3O_4 -高分子磁性复合材料的合成及其对水中亚甲基蓝的吸附作用[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2): 323-330.
CHEN J L, YAO T P, ZHU H L, et al. Preparation of thiol-functionalized nano- Fe_3O_4 -polymer magnetic composite and its adsorption properties on methylene blue in water[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 323-330 (in Chinese).
[10] 刘娜. 用于去除水中重金属离子的 Fe_3O_4 /黑曲霉复合材料的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2014.
LIU N. Research of Fe_3O_4 /Aspergillus niger composite materials for removing heavy metal ion in water[D]. Jilin: Jilin University, 2014 (in Chinese).

- [11] 刘淑娟, 李金英, 罗明标, 等. 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 S J, LI J Y, LUO M B, et al. Adsorption of uranium with multiwall carbon nanotubes modified by formaldehyde[J]. Yuanzineng Kexue Jishu/Atomic Energy Science & Technology, 2013, 47(1): 7-13 (in Chinese).
- [12] 何颖, 沈先荣, 刘琼, 等. 微生物与铀的相互作用及其应用前景[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(10): 62-68.
HE Y, SHEN X R, LIU Q, et al. Interaction of microorganism with uranium and its potential application its potential application[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 37(10): 62-68 (in Chinese).
- [13] ARSHAD A M, AISHATUL B. *Aspergillus niger*—A novel heavy metal bio-absorbent and pesticide tolerant fungus[J]. Research Journal of Chemistry & Environment, 2015, 19(2).
- [14] 肖益群, 刘文娟, 周彦同, 等. 有机改性蛭石吸附 U(VI) 的行为及机理研究[J]. 原子能科学技术, 2014, 48(12): 2187-2194.
XIAO Y Q, LIU W J, ZHOU Y T, et al. Adsorption behavior of U(VI) and mechanism analysis by organically modified vermiculite[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2014, 48(12): 2187-2194 (in Chinese).
- [15] 王永华, 谢水波, 刘金香, 等. 奥奈达希瓦氏菌 MR-1 还原 U(VI) 的特性及影响因素[J]. 中国环境科学, 2014, 34(11): 2942-2949.
WANG Y H, XIE S B, LIU J X, et al. Characteristics of reducing U(VI) by *Shewanella oneidensis* MR-1 and its impact factors[J]. 2014, 34(11): 2942-2949 (in Chinese).
- [16] 王杰, 彭永臻, 杨雄, 等. 温度对活性污泥沉降性能与微生物种群结构的影响[J]. 中国环境科学, 2016, 36(1): 109-116.
WANG J, PENG Y Z, YANG X, et al. Effect of temperature on activated sludge settleability and microbial community structure[J]. China Environmental Science, 2016, 36(1): 109-116 (in Chinese).
- [17] 黄萍. 温度对微生物生长的影响[J]. 明胶科学与技术, 2011, 31(1): 29.
HUANG P. The effect of temperature on bacterium growing [J]. The Science and Technology of Gelatin, 2011, 31(1): 29 (in Chinese).
- [18] 陈华柏, 谢水波, 刘金香, 等. 粉末活性污泥处理含铀废水的特性[J]. 环境工程学报, 2015, 9(3): 1141-1147.
CHEN H B, XIE S B, LIU J X, et al. Adsorption characteristics of uranium by powdered activated sludge[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(3): 1141-1147 (in Chinese).
- [19] 陈华柏, 谢水波, 刘金香, 等. 厌氧颗粒污泥吸附铀(VI)的特性与机理[J]. 中国有色金属学报, 2014(9): 2418-2425.
CHEN H B, XIE S B, LIU J X, et al. Characteristics and mechanism of uranium(VI) absorbed by anaerobic granular sludge[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014(9): 2418-2425 (in Chinese).
- [20] 辛馨. 改性黑曲霉吸附水中低浓度 U(VI) 的研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2015.
XIN X. Removal and recovery of U(VI) from low concentration aqueous by the modified *aspergillus niger*[D]. Hengyang: University of South China, 2015 (in Chinese).
- [21] 喻婧, 丁德馨, 李登科, 等. 固定化黑曲霉活性炭吸附铀的机理[J]. 中国有色金属学报, 2016(4): 936-945.
YU Q, DING D X, LI D K, et al. Adsorption mechanism of uranium of immobilizing *aspergillus niger* activated carbon [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016(4): 936-945 (in Chinese).
- [22] MISHRA S, MAITY S, BHALKE S, et al. Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsorption on soil[J]. Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry, 2012, 294(1): 97-102.
- [23] 甫亚锋, 王秀玲, 刘勇健, 等. 双功能磁性荧光纳米复合物 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MPTS}@ \text{CdSe}/\text{CdS}$ 的制备及其表征[J]. 化工新型材料, 2016(3): 64-66.
PU Y F, WANG X L, LIU Y J, et al. Synthesis and characterization of bifunctional fluorescent magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MPTS}@ \text{CdSe}/\text{CdS}$ [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2016(3): 64-66 (in Chinese).