

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}, 熊芬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 Shuibo^{*1, 2}, LIU Yingjiu^{1, 2}, LIAO Wei¹, PU Yashuai²

(1. Hunan 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

铀矿治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, 熊芬, 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 Shuibo, 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(Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 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 Fe_3O_4 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 Fe_3O_4 把青霉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 Fe_3O_4 高分子磁性复合材料。刘娜等^[10]通过共混方式制得的 Fe_3O_4 /黑曲霉复合材料对 Pb^{2+} 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。 Fe_3O_4 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 Fe_3O_4 与黑曲霉混合培养制得复合磁性微球, 探讨了纳米 Fe_3O_4 /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 Fe_3O_4 /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: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaNO_3 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、十二烷基磺酸钠、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 KCl 、 FeSO_4 、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); pH-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 Fe_3O_4 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 OD_{600} 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 Fe_3O_4 (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 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 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 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 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 Fe_3O_4 /黑曲霉对 U(VI) 的吸附量 $q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 和吸附率 $\eta(\%)$:

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

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

式中, C_0 、 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 Fe_3O_4 /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 Fe_3O_4 /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 Fe_3O_4 /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 pH=6、温度为 35℃、 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 mg·L⁻¹、吸附时间为 24 h 条件下, 液体培养基中 Fe_3O_4 (2.5~10 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。

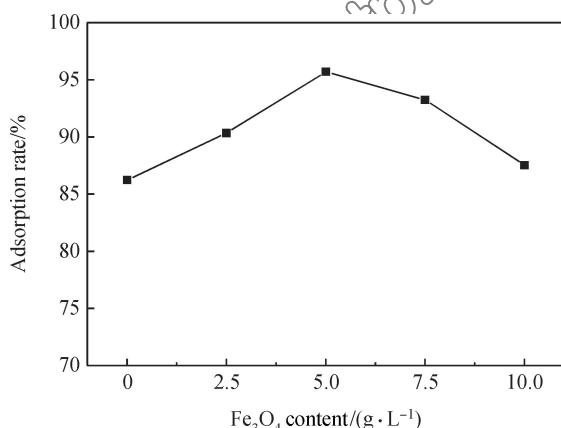


图 1 Fe_3O_4 含量对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 的影响

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 pH=6、温度为 35℃、 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 mg·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。

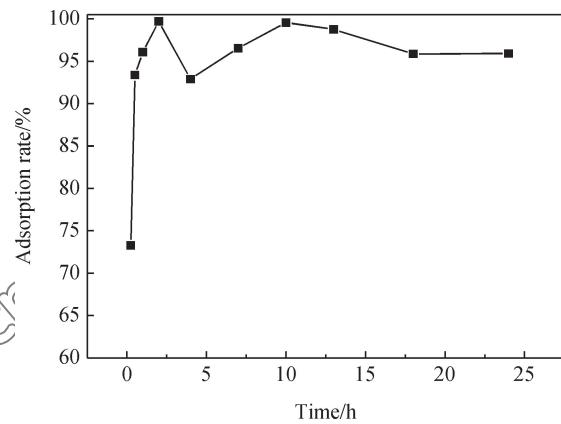


图 2 接触时间对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 的影响

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^[1], 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℃、 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 mg·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

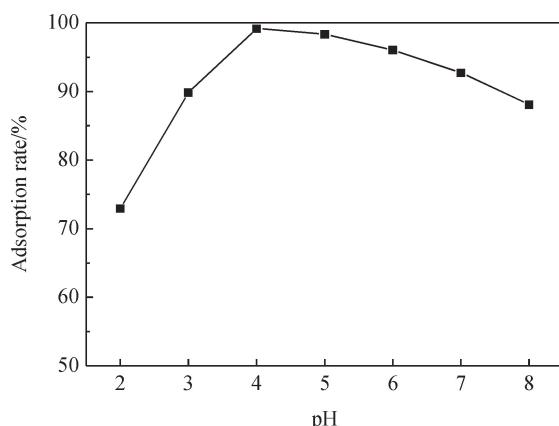
图 3 pH 值对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 的影响

Fig. 3 Effect of pH on adsorption of U(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 U(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 U(VI) 的影响

在溶液 pH=4、温度为 35℃、U(VI) 初始浓度为 10 mg·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 U(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

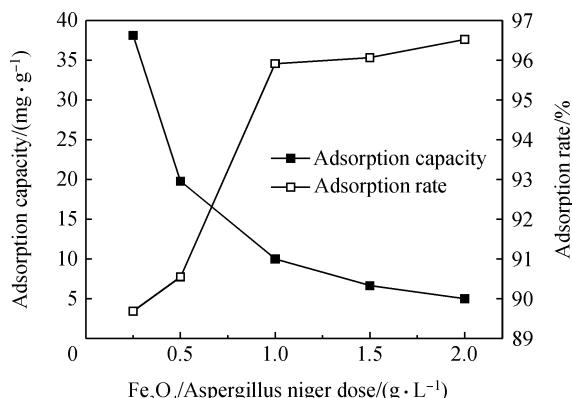
图 4 投加量对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 的影响

Fig. 4 Effect of Fe_3O_4 /Aspergillus niger dose on adsorption of U(VI) by Fe_3O_4 /Aspergillus niger magnetic microsphere

产生团聚，减少了单位质量吸附剂与 U(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 U(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、U(VI) 初始浓度为 10 mg·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 U(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 U(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。

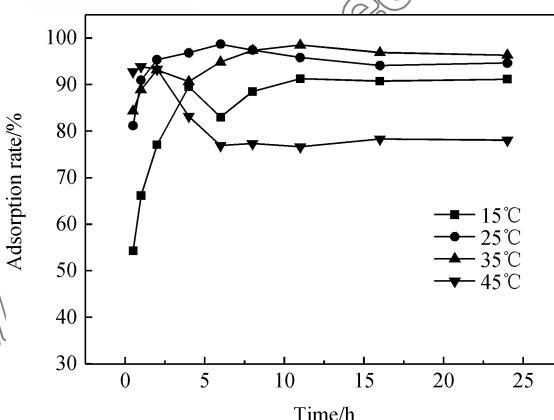
图 5 温度对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI) 的影响

Fig. 5 Effect of temperature on adsorption of U(VI) by Fe_3O_4 /Aspergillus niger magnetic microspheres

2.6 U(VI) 初始浓度对纳米 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(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、U(VI) 的初始浓度为 2、5、10、20、30 mg·L⁻¹ 的条件下，考察 U(VI) 的初始浓度对 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球

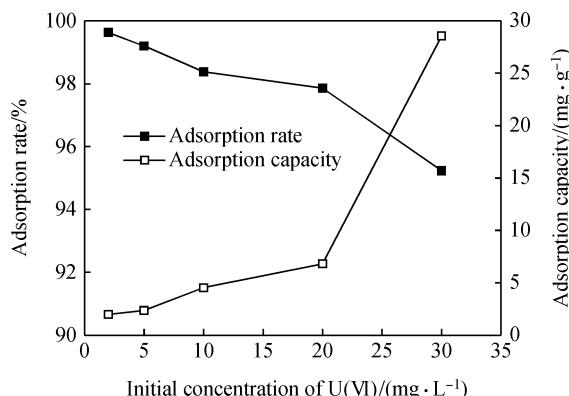


图 6 U(VI) 初始浓度对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{黑曲霉}$ 磁性微球吸附 U(VI) 的影响
Fig. 6 Effect of U(VI) on adsorption of U(VI) by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Aspergillus niger}$ magnetic microspheres

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 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{黑曲霉}$ 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 $1.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $28.55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。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 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{黑曲霉}$ 磁性微球吸附 U(VI) 前后的微观形貌

图 7 为黑曲霉微球和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{黑曲霉}$ 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 Fe_3O_4 均匀的分布在黑曲霉菌体内, 但是没有破坏黑曲霉结构。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{黑曲霉}$ 磁性微球吸附前后 SEM 对比如图 7(b)和图 7(c)所示, 吸附后 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{黑曲霉}$ 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。

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{黑曲霉}$ 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 Fe_3O_4 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 NaNO_3 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{黑曲霉}$ 磁性微球对 U(VI) 具有一定的吸附能力。

表 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{黑曲霉}$ 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Aspergillus niger}$ 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{黑曲霉}$ 磁性微球吸附 U(VI) 前后官能团

图 9 为黑曲霉以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{黑曲霉}$ 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 3402 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 2924 cm^{-1} 处出现 C—H 键峰, 1652 cm^{-1} 处是 C=O 键伸缩振动峰, 1391 cm^{-1} 处为 C—

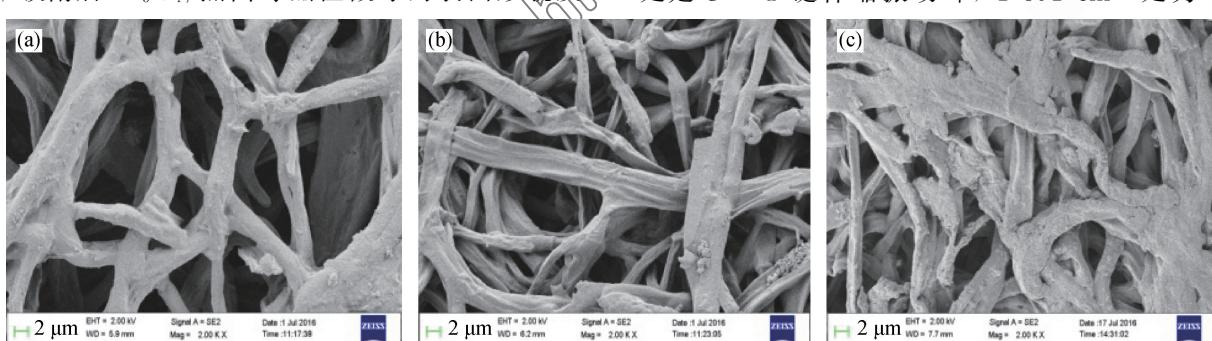


图 7 黑曲霉微球(a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{黑曲霉}$ 磁性微球吸附 U(VI) 前(b)后(c)的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of Aspergillus niger(a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Aspergillus niger}$ magnetic microspheres before(b) and after(c) adsorption

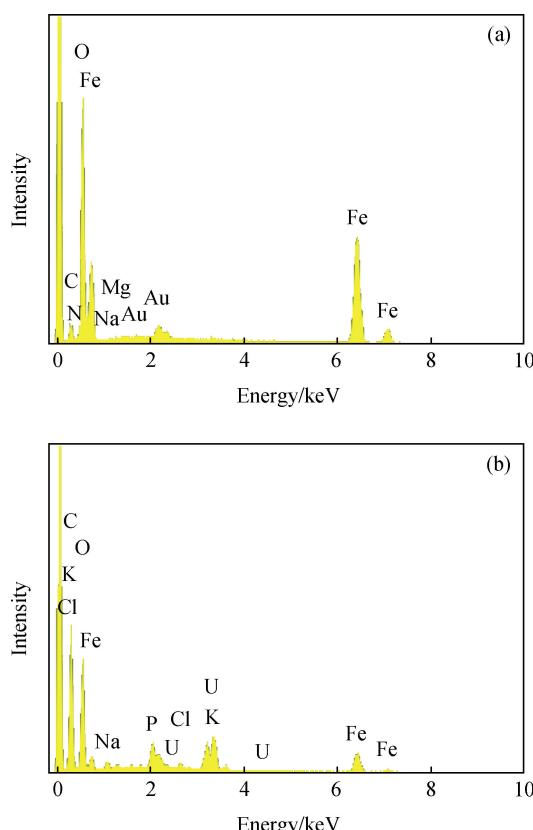
图 8 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI)前(a)后(b)的 EDS 能谱图

Fig. 8 EDS spectra of Fe_3O_4 /Aspergillus niger magnetic microspheres before (a) and after (b) adsorption

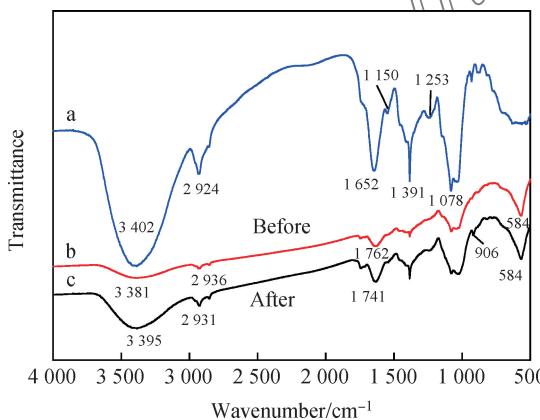
图 9 黑曲霉(a)以及 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附 U(VI)前(b)后(c)的红外光谱图

Fig. 9 FTIR spectra for Aspergillus niger(a) and Fe_3O_4 /Aspergillus niger magnetic microspheres before(b) and after(c) adsorption

OH 的弯曲振动峰, 1078 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影响菌丝的表面结构, 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 Fe_3O_4 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 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球合成成功。由图 9 谱线 c 可知, Fe_3O_4 /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 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球吸附了 UO_2^{2+} ^[22]。

2.9 Fe_3O_4 /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 Fe_3O_4 纳米颗粒和 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球的磁化曲线。 Fe_3O_4 纳米颗粒的饱和磁化强度为 52.6 emu/g , Fe_3O_4 /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 Fe_3O_4 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]。

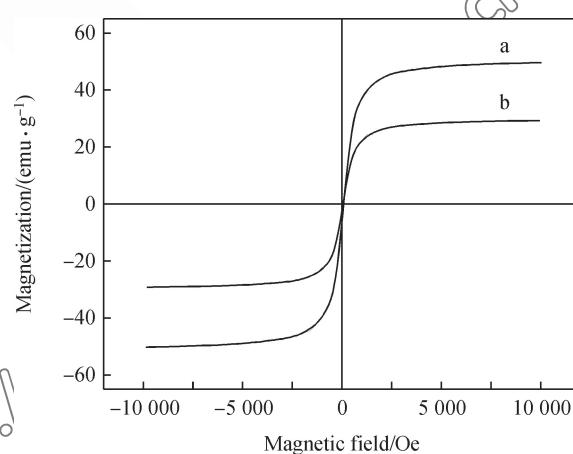
图 10 Fe_3O_4 (a)和 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球(b)的磁化曲线

Fig. 10 Magnetization curves of Fe_3O_4 (a) and Fe_3O_4 /Aspergillus niger magnetic microspheres(b)

2.10 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球的解吸

图 11 为 Fe_3O_4 /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 Fe_3O_4 /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 Fe_3O_4 /黑曲霉磁

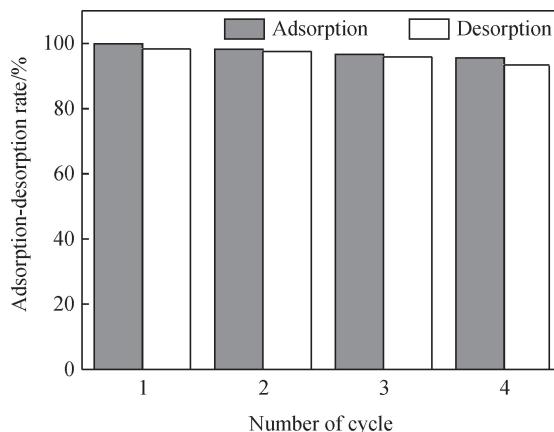
图 11 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球对 U(VI) 的吸附与解吸

Fig. 11 Adsorption and desorption of U(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 U(VI) 具有良好的吸附性能。

(2) 当 pH 值为 4、温度为 25℃、U(VI) 的初始浓度为 10 mg/L、 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球投量为 1 g/L 时， Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球对 U(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 U(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 U(VI) 的过程中，参与反应的基团主要有一—OH、—C=O 和—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 U(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 U(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.
- [5] 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).
- [6] 王慕华, 徐宏英, 苏槟楠. 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.
- [7] 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).
- [8] HE J G, WANG Y D, HU N, et al. An artificially constructed Syngonium podophyllum-Aspergillus niger combinant system for removal of uranium from wastewater[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015, 22(23): 18918-18926.
- [9] 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的 2, 4, 6-三氯苯酚的吸附性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(4): 1201-1210.
- [10] 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).
- [11] 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.
- [12] 陈君良, 姚屠鹏, 朱宏亮, 等. 疏基功能化纳米 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.
- [13] 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).
- [14] 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.
- [15] 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]. *Yuanxineng 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.
- [18] HUANG P. The effect of temperature on bacterium growing [J]. *The Science and Technology of Gelatin*, 2011, 31(1): 29 (in Chinese).
- [19] 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).
- [20] 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).
- [21] 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).
- [22] 俞清, 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).
- [23] 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.
- [24] 甫亚峰, 王秀玲, 刘勇健, 等. 双功能磁性荧光纳米复合物 Fe₃O₄/MPTS@CdSe/CdS 的制备及其表征[J]. 化工新型材料, 2016(3): 64-66.
FU Y F, WANG X L, LIU Y J, et al. Synthesis and characterization of bifunctional fluorescent magnetic Fe₃O₄/MPTS @CdSe/CdS[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016(3): 64-66 (in Chinese).