



固定化黑曲霉活性炭吸附铀的机理

喻清^{1,2}, 丁德馨^{1,2}, 李登科², 余园平², 罗艺², 王启方², 胡南²

(1. 中南大学 资源与安全工程学院, 长沙 410083;

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: 采用海藻酸钠包埋黑曲霉及活性炭粉末的方法制备固定化黑曲霉活性炭微球, 利用静态吸附试验研究铀溶液的 pH 值、初始铀浓度、吸附时间、黑曲霉粉末与活性炭粉末质量的配比及固定化黑曲霉活性炭微球的投加量等因素对其吸附铀的影响。通过对动力学模型、等温吸附模型进行拟合, 研究固定化黑曲霉活性炭吸附铀的行为。采用扫描电镜、能谱仪和红外光谱仪分析吸附前后固定化黑曲霉活性炭微球表面的形貌、化学组成和官能团结构的变化, 进而探讨吸附过程可能涉及的反应机理。结果表明: 固定化黑曲霉活性炭吸附铀的最佳条件为 pH 值为 5.0, 铀初始浓度为 1 mg/L, 固定化黑曲霉活性炭微球投加量为 0.3 g/L, 9 h 即达到吸附平衡, 最大吸附量为 691.7 mg/g。固定化黑曲霉活性炭吸附铀的过程符合准二级动力学模型, 相关系数为 0.9994; 吸附等温线符合 Freundlich 和 Langmuir 等温线模型, 相关系数分别为 0.9875 和 0.9993, 体现固定化黑曲霉活性炭对铀的吸附模式是以单层吸附为主与多层吸附的共同作用的吸附模式。

关键词: 固定化; 黑曲霉; 活性炭; 吸附铀

中图分类号: X172

文献标志码: A

核能作为一种清洁、低碳、环保能源, 是国家能源安全、经济安全、环境安全的重要保证^[1]。要保障核能的发展, 必须加大铀矿开采和选冶力度^[2]。然而在铀矿开采和选冶过程中都不可避免的会产生不同浓度的铀废水, 铀废水会通过纵向渗透迁移和横向迁移, 污染地下水和土壤, 通过水循环和生物链等方式会富集到食物链, 给人带来长久的、潜在的辐射危害^[3]。根据世界卫生组织规定工业废水在排放过程中铀浓度不得超过 50 $\mu\text{g/L}$, 而在铀矿开采和选冶过程中产生的废水中铀的浓度远远高于 50 $\mu\text{g/L}$ ^[4], 因此, 如何处理铀矿开采和选冶过程中产生的超标铀废水是当前亟需解决的问题。吸附法和生物处理法是目前国内外处理铀矿冶含铀废水常用的方法。吸附法常用的载体有硅藻土、天然和合成高分子材料、木屑、多孔玻璃、陶瓷、中孔纤维、生物质和炭材料等^[5-8]。有研究表明^[7-8], 传统铀吸附剂在应用中存在吸附容量低、选择性不佳、吸附稳定性差及吸附速度较慢等缺陷。因此, 寻找新型廉价高效吸附剂意义较大。

生物吸附法已成为处理重金属污染废水的有效方

法, 它不仅可以实现材料的循环利用, 而且具有工艺简单、运行效果好、运行成本低的优点。目前, 已有研究表明氧化亚铁硫杆菌、酵母菌、放线菌、单细胞细菌、藻类、丝状真菌、对铀具有吸附性^[9-14]。黑曲霉相对于生枝动胶菌、藤黄微球菌、谷氨酸棒杆菌、马棒状杆菌、枯草杆菌等具有更大的吸附容量和更强的亲水性^[15], 已有研究表明黑曲霉对纺织染料和重金属离子具有吸附性能^[16], 而对铀的吸附研究较少。固定化生物活性炭技术(Immobilization biological activated carbon, IBAC)是最近几年发展起来的去除水中污染物的一种新技术。其原理是从自然界中筛选驯化优势菌群, 并将其固定在有巨大的表面积及发达孔隙结构的活性炭载体上, 对水中污染物有强吸附特征, 是微生物生物吸附降解作用的水处理技术。固定化生物活性炭技术能够同时发挥活性炭的吸附作用和微生物的吸附降解作用, 能较好地处理废水中的多种污染物, 并可以延长活性炭的使用寿命^[17-19]。本文作者拟采用死体失活黑曲霉和活性炭粉末为吸附剂, 海藻酸钠为包埋剂制备固定化黑曲霉活性炭(Immobilized

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(U1401231); 国家自然科学基金资助项目(11505093, 51574152); 湖南省教育厅资助项目(13C800); 衡阳市科技局资助项目(2013KS31); 南华大学创新训练中心“大学生研究性学习和创新性实验计划”校级项目(201412, 201422, 201501), 南华大学“铀矿山岩土工程灾害预测与控制”创新团队项目(NHCXTD04)

收稿日期: 2015-09-08; **修订日期:** 2016-01-22

通信作者: 丁德馨, 教授, 博士; 电话: 0734-8282534; E-mail: dingdxxxx@163.com

Aspergillus niger activated carbon, IANAC)微球;再研究铀溶液的 pH 值、温度、初始铀浓度、反应时间、黑曲霉与活性炭的质量配比,固定化黑曲霉活性炭微球投加量等因素对固定化黑曲霉活性炭微球吸附铀的影响,并采用动力学模型、等温吸附模型对试验数据进行拟合,探讨固定化黑曲霉活性炭微球对铀的吸附行为;再采用扫描电镜、能谱仪和红外光谱仪对吸附前后的固定化黑曲霉活性炭微球进行表征,探讨吸附过程可能涉及的反应机理。

1 实验

1.1 试剂原料

铀的标准储备液参考文献[20]方法配制(根据实验需要稀释成对应浓度),无水氯化钙和海藻酸钠由天津市光复精细化工研究所提供,液体 PDA 培养基参考文献[16]制备。

1.2 试验仪器

所使用的主要仪器设备有:磁力加热搅拌器(型号:78-1型,上海南汇电器器材厂生产)、循环水式真空泵(型号:SHB-III,西安太康生物科技有限公司生产)、高压蒸汽灭菌器(型号:CL-32S,日本 ALP 公司生产)、紫外可见分光光度计(型号:T6新世纪,北京普析通用仪器有限公司生产)、电热鼓风干燥箱(型号:DF205,北京医疗设备二厂生产)、能谱仪(型号:EDXGENESIS60S,美国伊达克斯生产),精密 pH 计(型号:PHS-3C,上海雷磁仪器厂生产)、扫描电镜(型号:JSM-6360LV,日本电子株式会社生产),傅立叶变换红外光谱仪(型号:IRPrestige-21,日本岛津公司生产)。

1.3 供试菌株

供试菌株来自南华大学铀矿冶生物技术国防重点学科实验室,经广东省微生物研究所(MTCC)鉴定,为黑曲霉(*Aspergillus niger*)^[21]。

1.4 固定化黑曲霉活性炭微球的制备

黑曲霉粉末制备的方法流程参考文献[22],将制好的黑曲霉粉末保存在冰箱备用。通过海藻酸钠包埋黑曲霉、活性炭粉末制备固定化微球,方法流程参照文献[22]。将 2.0 g 海藻酸钠溶于 100 mL 超纯水中,加热搅拌均匀,然后冷却至室温,备用。按试验要求称取定量的黑曲霉粉末与活性炭粉末,充分混合,准确称取黑曲霉与活性炭的混合粉末 2.0 g,加入到已备

好的 2%海藻酸钠溶液中,充分搅拌均匀,然后使用 5 mL 注射器将混合液逐滴均匀地滴加到 1.5% CaCl₂ 溶液中固定成球。并保持微球在氯化钙溶液中交联 1.5 h,形成微球粒径为(2±0.2) mm。然后过滤收集微球,并用双蒸水洗涤 3 遍。洗涤后的微球在尼龙纱布上过滤 30 min 后,保存在 4 ℃冰箱备用。将已称取质量的微球 45 ℃干燥 24 h 后,再次称其干质量,确定微球干湿比值。

1.5 静态吸附试验

在 200 r/min 和 30 ℃条件下向装有 100 mL 铀标准使用液的 150 mL 的锥形瓶中,加入一定量干燥的固定化微球进行铀吸附试验。采用 0.1~1 mol/L 的盐酸和氢氧化钠调节溶液的初始 pH 值,对每个吸附试验,设平行样 3 个,同时设空白对照样 1 个。再将其置于恒温振荡器中,在设定的试验条件下振荡,振荡结束后取 2 mL 悬浮液,置于离心机中,在 1500 r/min 的转速下离心处理 3 min,取上清液分析其铀浓度。对每个吸附试验,用统计学方法对所有结果进行差异显著性检验。吸附剂对铀的去除率及吸附量采用下式计算:

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

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

$$K_d = (M_b V) / (M_s M) \quad (3)$$

式中: R 为吸附剂对铀的吸附率; ρ_0 为初始铀浓度, mg/L; ρ_e 为吸附平衡时的铀浓度, mg/L; ρ_t 为 t 时刻的剩余铀浓度, mg/L; Q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g; V 为铀溶液的体积, L; m 为吸附剂的投加量, g; K_d 为吸附分布常数, mL/g; M_b 为吸附剂吸附的铀的质量, g; M_s 为溶液中铀的质量, g; M 为固定化吸附剂干质量, g。

1.6 分析方法

采用扫描电镜及能谱仪来表征固定化黑曲霉活性炭吸附铀前后的表面形貌及元素组成;采用红外光谱来表征吸附铀前后,其微球表面官能团的变化。

采用 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-乙氨基苯酚分光光度法,参照国家标准 EJ 267.4-1984 进行铀浓度的测定。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对固定化黑曲霉活性炭吸附铀的影响

在铀初始浓度为 1 mg/L,固定化黑曲霉活性炭投加量为 0.3 g/L,吸附时间为 12 h 条件下,考察溶液 pH 值对铀的吸附性能影响曲线,其结果如图 1 所示。

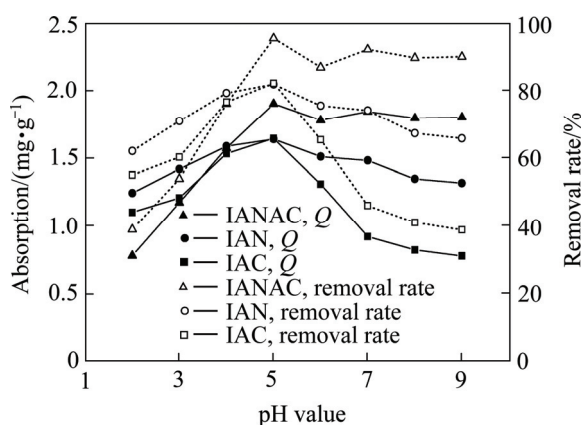


图1 pH值对固定化黑曲霉活性炭吸附铀的影响

Fig. 1 Effect of initial pH for uranium adsorption on immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon

当pH值为2时,微球对铀的吸附量较小,这可能是由于此时大部分铀水解离子以 UO_2^{2+} 形式存在,不易发生水解反应,并且溶液中存在大量的氢离子和铀酰离子竞争固定化黑曲霉活性炭微球表面的活性位点,从而微球表面被质子化,微球表面与铀酰离子之间只形成弱的络合力,导致其吸附铀的量很低^[23]。当pH值高于2.5,并逐渐升高时,溶液中随着pH值增大,固定化黑曲霉活性炭微球表面暴露出的吸附基团增多,铀水解离子与微球表面的静电斥力减小^[24]。因此,固定化黑曲霉活性炭对铀的吸附率均随pH值的增高而增加,并在pH值等于5时达到最大值95.5%;当pH值继续增高时,溶液中产生不溶的氧化物 $4\text{UO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和氢氧化物 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[25]。当pH值为4~5时,溶液中存在微量的 UO_2^{2+} 和大量的 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})^{5+}$ 、 $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})^{7+}$ 和 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})^{7-}$ ^[26]。WANG等^[27]的研究表明,pH值等于5时,大量铀水解离子以 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})^{5+}$ 等形式存在,这些铀水解离子与活性基团之间的库仑力大于 UO_2^{2+} 与活性基团的库仑力,故 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})^{5+}$ 等更易被吸附在微球表面活性位点。同等条件下,当pH值等于5时,固定化黑曲霉(Immobilized *Aspergillus niger*, IAN)和固定化活性炭(Immobilized activated carbon, IAC)也达到最大吸附率,最大吸附率分别为81%和82.1%,均小于固定化黑曲霉活性炭微球(Immobilized *Aspergillus niger* activated carbon, IANAC)。因此,固定化黑曲霉活性炭微球对铀的吸附最佳pH值为5.0。

2.2 铀溶液的初始浓度对固定化黑曲霉活性炭吸附铀的影响

在pH值为5,固定化黑曲霉活性炭投加量为0.3

g/L,吸附时间为12 h条件下,考察不同初始铀浓度(1、10、50、100、200和250 mg/L)对铀的吸附性能影响曲线,其结果如图2所示。

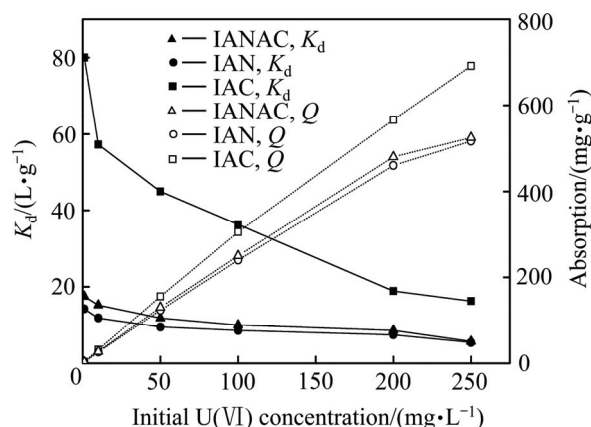


图2 溶液初始铀浓度对固定化黑曲霉活性炭吸附铀的影响

Fig. 2 Effect of initial uranium concentration for uranium adsorption on immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon

由图2可见,吸附量随着铀浓度的增加而增大,这是因为初始铀浓度较低时,吸附位点与铀水解离子间的浓度梯度的驱动力较小,铀水解离子难以扩散至吸附剂表面,故其吸附量比较小;随着初始铀浓度的升高,铀水解离子与吸附剂表面活性位点间的有效碰撞几率增加,质量转移驱动力增大,铀水解离子与微球表面的有效官能团充分接触,有利于两者的配位络合反应,因而吸附量增大^[28]。当铀的初始浓度达到200 mg/L时,固定化黑曲霉、固定化活性炭的吸附量分别为460和480 mg/g,均小于固定化黑曲霉活性炭微球的吸附量566.7 mg/g;当铀的初始浓度达到250 mg/L时,固定化黑曲霉活性炭微球的最大吸附量为691.7 mg/g。需要注意的是本实验给定的初始铀浓度范围内,固定化黑曲霉活性炭微球对铀的吸附并未达到平衡。吸附分配常数(K_d)随初始铀浓度的变化而变化,吸附分配常数越高说明吸附剂特性越好。当固定化黑曲霉活性炭微球投加量0.3 g/L,吸附分布常数随着铀初始浓度的增加而减小;当铀初始浓度为1 mg/L时,吸附分布常数达到80 L/g;当铀初始浓度为200 mg/L时,吸附分布常数达到18.888 L/g,说明固定化黑曲霉活性炭微球吸附剂适宜处理低浓度含铀废水,且效果较好。

2.3 吸附时间对固定化黑曲霉活性炭吸附铀的影响

在pH值为5,固定化黑曲霉活性炭投加量为0.3 g/L、铀初始浓度为1 mg/L条件下,考察吸附时间对铀的吸附性能影响曲线,其结果如图3所示。

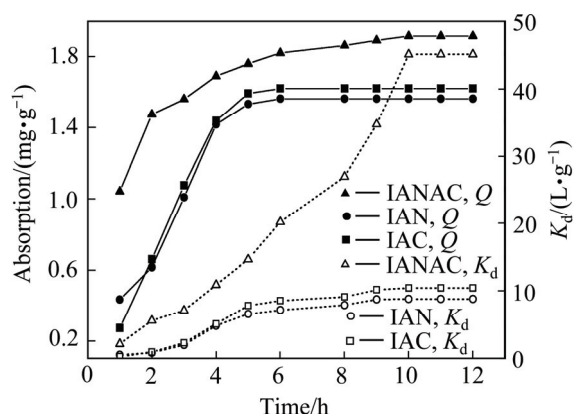


图3 反应时间对固定化黑曲霉活性炭吸附铀的影响

Fig. 3 Effect of contact time on adsorption of uranium by immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon

由图3可知,在吸附的初始阶段反应进行很快,仅2 h其吸附量就达到了吸附平衡时的76%,这与赵修华等^[29]研究的产脲假丝酵母吸附铜的吸附进程相似。随着反应时间的延长,吸附量也相应增加,2 h后吸附量达到0.147 mg/g,此后,其增长缓慢,并在9 h左右吸附达到平衡,平衡时的吸附量为1.91 mg/g。固定化黑曲霉活性炭微球表面的配体和铀水解离子间存在较强的静电作用,所以在反应初期,吸附进行很快,随着吸附反应的进行和吸附量的增加,微球表面裸露的活性吸附位点减少,吸附阻力增大,导致吸附量增长减慢,从而使得吸附达到平衡需要较长的时间^[23]。固定化活性炭、固定化黑曲霉达到吸附平衡所需的时间分别为6和9 h,固定化黑曲霉活性炭达到吸附平衡所需的时间较固定化活性炭达到吸附平衡的时间长,与固定化黑曲霉的相同。

2.4 活性炭和黑曲霉质量的对比对固定化黑曲霉活性炭吸附铀的影响

在铀初始浓度为1 mg/L、固定化黑曲霉活性炭投加量为0.3 g/L、pH值为5时,考察活性炭和黑曲霉不同质量对比对固定化黑曲霉活性炭吸附铀的影响,经过多次重复试验,结果如图4所示。

由图4可知,固定化黑曲霉活性炭对铀的吸附率和吸附量随着活性炭和黑曲霉的质量配比变化而变化。当活性炭与黑曲霉的质量比值为0.25时,铀吸附率和吸附量最大,分别为95.3%、1.9 mg/g,这是由于活性炭的物理吸附与黑曲霉的生物吸附两者发挥了协同作用,增强了吸附效果。当其质量比值为0.43时,吸附率和吸附量分别降低为78.1%、1.56 mg/g,当活性炭质量比例增加时,黑曲霉生物吸附比例相对减小,

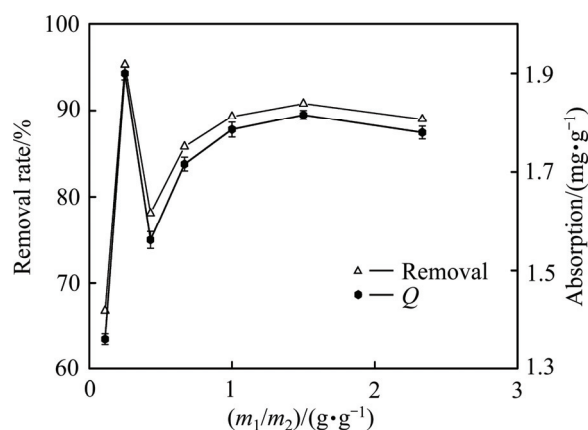


图4 黑曲霉与活性炭质量的对比对固定化黑曲霉活性炭微球吸附铀的影响

Fig. 4 Effect of quality ratio of activated carbon and *Aspergillus niger* concentration on adsorption of uranium by immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon

这是由于相同条件下,黑曲霉的吸附效果优于活性炭,从而造成了固定化黑曲霉活性炭吸附量及吸附率的下降。当其质量比大于0.43时,其吸附率与吸附量又随着其比值的增大而增大,当其质量比值为1.5时,吸附量与吸附率达到二次峰值,这是由于随着活性炭质量增加,活性炭本身巨大的表面积为黑曲霉的吸附提供了大量的反应场所,增加了反应物碰撞的机会,加速反应的过程。而后其吸附率与吸附量又随着质量比值的增加略有下降,吸附率维持在90%左右。

2.5 固定化黑曲霉活性炭投加量对其吸附铀的影响

在铀初始浓度为1 mg/L的溶液中加入不同质量的固定化黑曲霉活性炭微球吸附剂(0.3、0.5、0.7、0.9和1.1 g/L),调节溶液pH值为5.0的实验条件下,考察不同固定化黑曲霉活性炭投加量对铀的吸附性能影响曲线,其结果如图5所示。在一定范围内,铀的吸附率随着投加量的加大而增大;当投加量为0.9 g/L时,吸附率达到97.5%,后进一步加大吸附剂的投加量,溶液中铀的浓度不再降低。这是由于随着吸附剂投加量的加大,其总比表面积和吸附位点也随之增加^[30],活性官能团与铀水解离子的络合更易进行,但当溶液中铀水解离子的浓度很小时不能满足铀水解离子与吸附基团形成配位络合物的条件,这就导致吸附率不再进一步提高。吸附剂的吸附量随着投加量的加大大幅度降低,当吸附剂的投加量为0.3 g/L时,吸附量3.05 mg/g,当吸附剂的投加量为1.1 g/L时,吸附量0.89 mg/g,由于吸附剂浓度增大,引起吸附剂微球的局部凝集,从而减少了暴露的吸附位点,其吸附能力

必然降低^[23]。同等条件下,当吸附剂的投加量为 0.3 g/L 时,固定化黑曲霉,固定化活性炭的吸附量分别为 1.41 和 1.63 mg/g,均小于固定化黑曲霉活性炭的。因此,固定化黑曲霉活性炭的最佳投加量选择为 0.3 g/L。

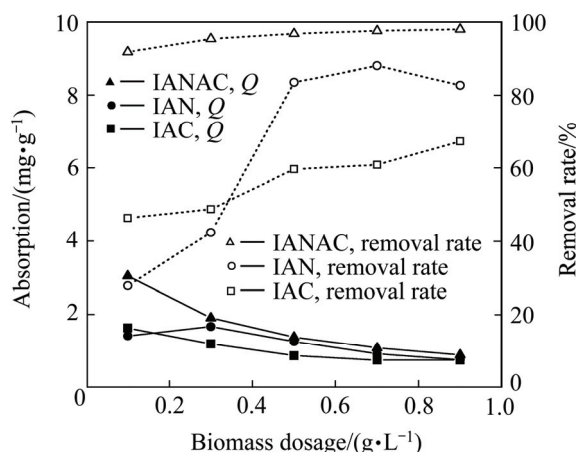


图 5 固定化黑曲霉活性炭投加量对其吸附铀的影响

Fig. 5 Effect of biomass dosage on adsorption of uranium by immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon

2.6 铀吸附前后对固定化黑曲霉活性炭表面官能团的影响

铀吸附前后对固定化黑曲霉活性炭表面官能团的影响红外光谱检测结果如图 6 所示。由图 6 可看出,吸附后,发生改变的吸收峰主要处在 1427、1635、3275 和 3668 cm^{-1} 处。在 1427 cm^{-1} 处,吸收峰在吸附前后只有微小的变化,表明 C—N 或 $-\text{PO}_4^{3-}$ 对铀的吸附起到了微弱的作用。在 1635 cm^{-1} 处的吸收峰变小,这可能是由于 $-\text{CHO}$ 中的 O 原子与铀配位引起的^[31];

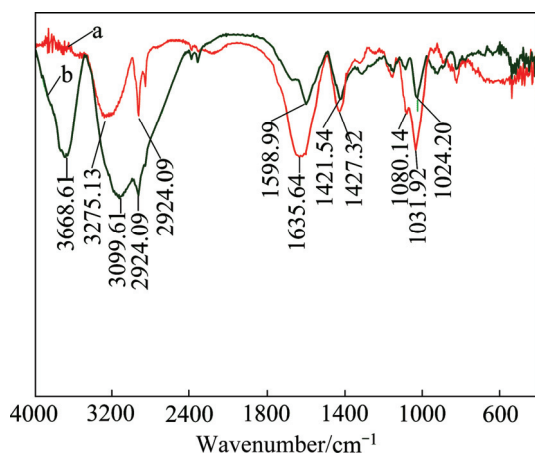


图 6 固定化黑曲霉活性炭吸附铀前后的红外光谱

Fig. 6 FTIR spectra of immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon before (a) and after (b) adsorption treatment

在 3275 cm^{-1} 处的吸收峰变窄,这可能是由于缔合铀后 $-\text{OH}$ 或 $-\text{NH}_2$ 发生了改变;在 3275 cm^{-1} 处的吸收峰红移,表明不饱和键的游离电子进入了铀的空轨道而与之配位。在 1000 到 1100 cm^{-1} 处出现特征吸收峰,研究表明,是因铀矿物中的铀其典型而稳固的 U—O 键的伸缩振动产生的^[32];吸附铀后,在 3668 cm^{-1} 处也出现了新的吸收峰,证明了它对铀的吸附。因此,固定化黑曲霉活性炭对铀的吸附,可能是因为微球表面的蛋白质和几丁质成分中的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{PO}_4^{3-}$ 以及多糖成分中的缔合 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、不饱和键等与铀水解离子发生了配位络合反应,发生络合反应的活性官能团分散地镶嵌在微球表面^[33]。

2.7 固定化黑曲霉活性炭微球吸附铀前后的表面形貌和化学组成分析

固定化黑曲霉活性炭微球吸附铀前后,其微球表面的形貌和化学组成如图 7 所示。由图 7 可知,吸附前(见图 7(a)),吸附剂的表面有很多规则和不规则的晶状结构,是疏松多孔的;吸附铀后(见图 7(b)),吸附剂的表面形貌发生了很大改变,微球表面的孔隙消失,且表面凹凸不平,结构的致密性显著增强。

能谱分析表明,填充在固定化黑曲霉活性炭表面孔隙中的物质大部分是铀,其质量比达到 26.75% (见图 8(b))。而吸附前,固定化黑曲霉活性炭微球表面不存在铀元素(见图 8)。

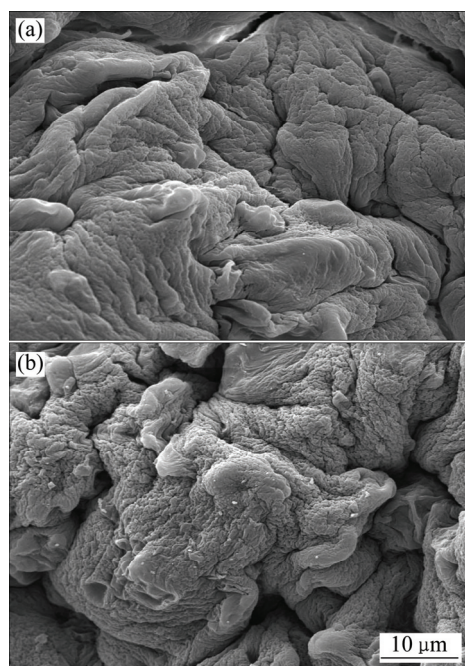


图 7 固定化黑曲霉活性炭吸附前后的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of uranium by immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon before (a) and after (b) adsorption

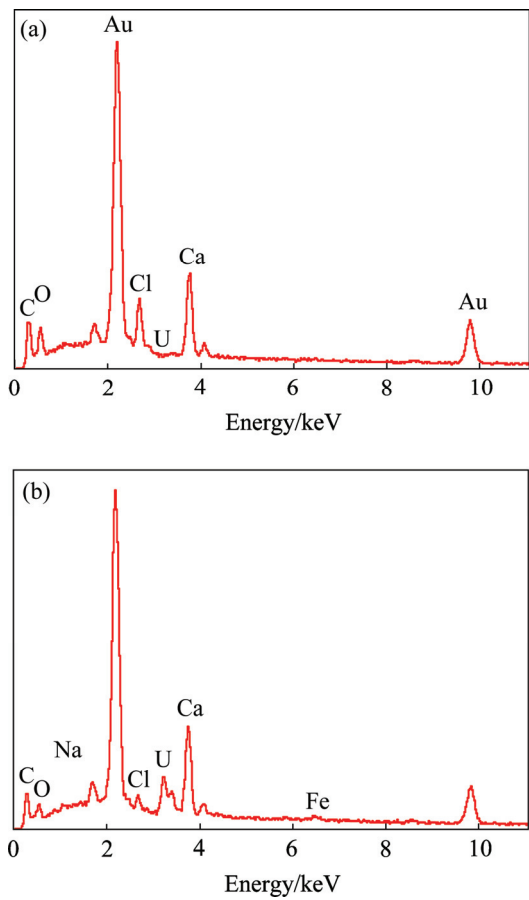


图 8 固定化黑曲霉活性炭吸附铀前后能谱
Fig. 8 EDS spectra of immobilized *Aspergillus niger* activated carbon before(a) and after(b) adsorption treatment

表 1 固定化黑曲霉活性炭吸附铀的等温线参数
Table 1 Isotherm parameters of uranium adsorption by immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon

$Q_{\max}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$b/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	$1/n$	K	R^2
666.7	0.0121	0.9993	0.7599	53.4956	0.9875

2.8 等温吸附分析

采用常用的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线来拟合固定化黑曲霉活性炭对铀的等温吸附过程, 拟合结果见表 1 和图 9。

Freundlich 等温线模型:

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \rho_e \tag{4}$$

Langmuir 等温线模型:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \left(\frac{1}{bQ_{\max}} \right) \frac{1}{\rho_e} \tag{5}$$

式中: ρ_e 为吸平衡时铀的质量浓度, mg/L ; Q_e 为平衡吸附容量, mg/g ; n 为吸附强度的常数; K 为吸附系数; $Q_{\max}$ 为饱和吸附量, mg/g 。表 1 和图 9 结果表明固定化黑曲霉活性炭吸附等温线符合 Freundlich 和 Langmuir 等温线模型, 相关系数分别为 0.9875、0.9993, 体现固定化黑曲霉活性炭对铀的吸附模式是以单层吸附为主与多层吸附的共同作用的吸附模式。

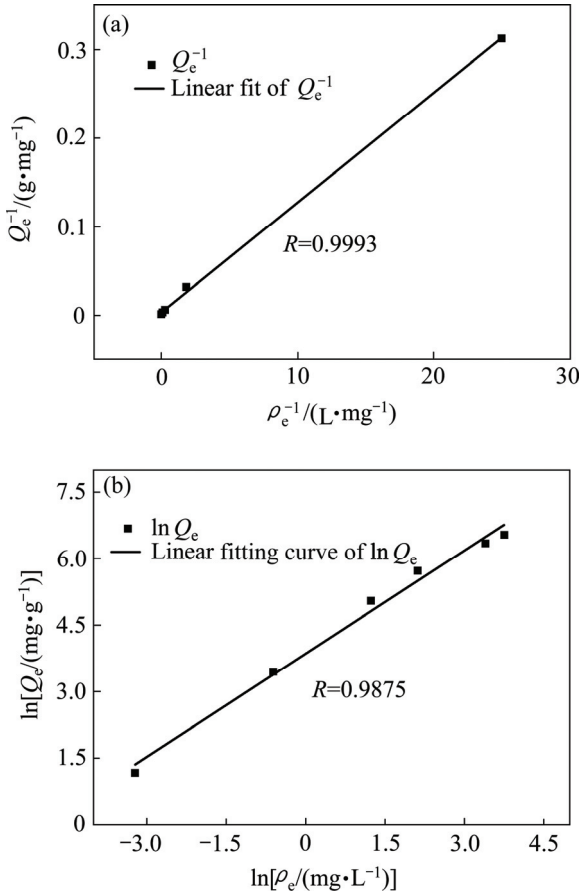


图 9 固定化黑曲霉活性炭吸附铀的等温线性模型
Fig. 9 Langmuir isotherms(a) and Freundlich isotherms(b) of uranium on immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon

2.9 吸附动力学分析

吸附动力学描述了吸附剂对金属离子的吸附速率, 该速率决定了吸附的平衡时间。本文采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对铀的吸附过程进行拟合^[34], 如图 10 所示。拟合相关系数如表 2 所示。准一级动力学模型的表达式和线性形式为:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \tag{6}$$

式中: K_1 为准一级吸附速率常数; Q_e 、 Q_t 分别为平衡吸附量和 t 时刻的吸附量, mg/g 。

准二级动力学模型的表达式和线性形式为

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (7)$$

式中： K_2 为准二级吸附速率常数。由表 2 和图 10 可知，准一级动力学模型相关系数为 0.9681，准二级动力学模型相关系数为 0.9994，准二级动力学模型对吸

表 2 固定化黑曲霉活性炭吸附铀的准一级和准二级动力学模型的模型常数及可决系数

Table 2 Constants and correlation coefficients of pseudo-first-order, pseudo-second-order kinetic models for adsorption of uranium by immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon by fitting experimental data

Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
K_1/h^{-1}	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$K_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
-0.2186	0.1501	0.9681	5.3567	0.2076	0.9994

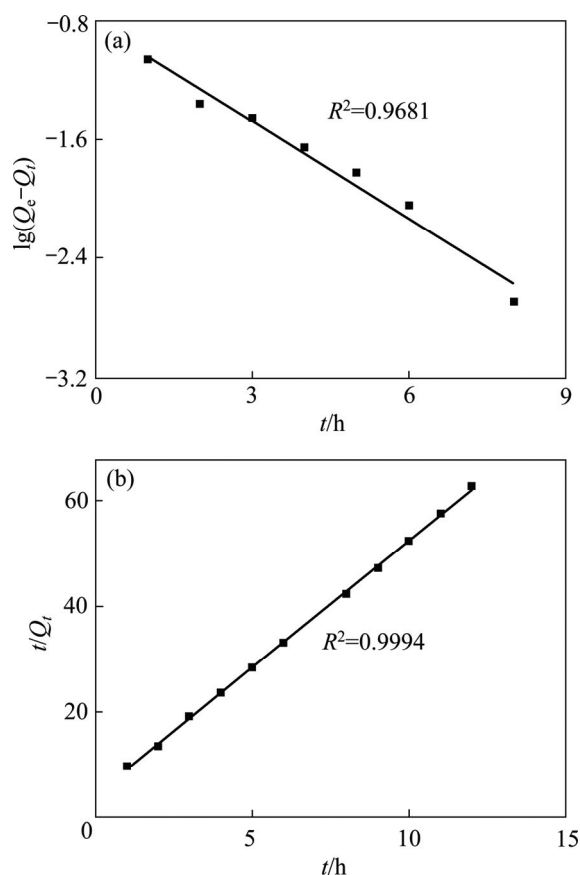


图 10 固定化黑曲霉活性炭吸附铀的准一级和准二级动力学模型的模型

Fig. 10 Pseudo-first-order(a) and pseudo-second-order(b) kinetic models for adsorption of uranium by immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon

附铀过程的拟合系数高于准一级动力学模型，因此，准二级动力学模型在拟合固定化黑曲霉活性炭吸附铀的过程更有优越性，说明固定化黑曲霉活性炭对铀的吸附是一个受化学吸附机理的控制过程。

3 结论

1) 固定化黑曲霉活性炭微球吸附铀的性能，主要受溶液的初始 pH 值、初始铀浓度、吸附时间、黑曲霉粉末与活性炭粉末的质量配比及固定化黑曲霉活性炭微球的投加量的影响。最佳吸附条件：溶液的初始 pH 值为 5，铀初始浓度为 1 mg/L，固定化黑曲霉活性炭微球投加量为 0.3 g/L，达到吸附平衡所需的时间为 9 h；当活性炭与黑曲霉的质量比值为 0.25 时，固定化黑曲霉活性炭微球最大吸附量为 691.7 mg/g。

2) SEM 分析表明：固定化黑曲霉活性炭微球吸附前，吸附剂的表面是疏松多孔的，有很多规则和不规则的晶状结构。吸附后，吸附剂表面的孔隙消失，结构的致密性显著增强。

3) EDS 分析表明：填充在固定化黑曲霉活性炭表面孔隙中的物质大部分是铀，其质量比达到了 26.75%，而吸附前，固定化黑曲霉活性炭微球表面不存在铀元素。

4) FTIR 分析表明：固定化黑曲霉活性炭微球在其表面有缔合—OH、—CHO、— PO_4^{3-} 、氨基不饱和键等官能团，它们能在微球表面的活性位点与更多的铀水解离子发生配位络合反应，这使得它具有很强的吸附铀的能力。

5) 固定化黑曲霉活性炭微球吸附铀的反应符合准二级动力学模型，其线性相关系数高达 0.99 以上，这表明化学吸附是影响反应速率的主要因素。

6) 吸附等温线符合 Freundlich 和 Langmuir 等温线模型，相关系数分别为 0.9875、0.9993，体现了固定化黑曲霉活性炭对铀的吸附模式是以单层吸附为主与多层吸附的共同作用的吸附模式。

REFERENCES

- [1] 任德曦, 胡 泊. 论推进我国完整的核能产业经济体系的发展[J]. 南华大学学报(社会科学版), 2014, 15(2): 1-9.
REN De-xi, HU Bo. Theory of promote the development of economic system of complete nuclear power industry in China[J]. Journal of University of South China(Social Science Edition), 2014, 15(2): 1-9.
- [2] 阙为民, 王海峰, 牛玉清, 张飞凤, 谷万成. 中国铀矿采冶技

- 术发展与展望[J]. 中国工程科学, 2008, 10(3): 44-53.
- QUE Wei-min, WANG Hai-feng, NIU Yu-qing, ZHANG Fei-feng, GU Wan-cheng. Development and prospect of China uranium mining and metallurgy[J]. Journal of China Engineering Science, 2008, 10 (3): 44-53.
- [3] 王丽超, 罗学刚, 彭芳芳, 赵鲁雪. 铀尾矿污染土壤微生物活性及群落功能多样性变化[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(3): 25-31.
- WANG Li-chao, LUO Xue-gang, PENG Fang-fang, ZHAO Lu-xue. Uranium tailings contaminated soil microbial activity and community functional diversity change[J]. Journal of Environmental Science and Technology, 2014, 37(3): 25-31.
- [4] WANG B E, HU Y Y, XIE L, PENG K. Biosorption behavior of azo dye by inactive CMC immobilized *Aspergillus fumigatus* beads[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(4): 794-800.
- [5] 陶敏慧, 杨绍斌, 张广积. 固定化细胞技术在矿业领域中的应用[J]. 湿法冶金, 2010, 29(1): 5-8.
- TAO Min-hui, YANG Shao-bin, ZHANG Guang-ji. Immobilized cell technology applied in the field of mining[J]. Journal of Hydrometallurgy, 2010, 29(1): 5-8.
- [6] 于梅艳, 姜巧娟. 细胞固定化技术及其应用的研究进展[J]. 生物技术世界, 2012, 20(2): 7-9.
- YU Mei-yan, JIANG Qiao-juan. Research progress of immobilized cell technology and its application[J]. Journal of Biotechnology in the World, 2012, 20(2): 7-9.
- [7] 陈华柏, 谢水波, 刘金香, 肖拾红, 曾涛涛, 凌辉, 王劲松. 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, 24(9): 2418-2425.
- CHEN Hua-bai, XIE Shui-bo, LIU Jin-xiang, XIAO Shi-hong, ZENG Tao-tao, LING Hui, WANG Jin-song. Characteristics and mechanism of uranium(VI) absorbed by anaerobic granular sludge[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(9): 2418-2425.
- [8] 李小燕, 刘义保, 花明, 李金轩, 高柏. 改性玉米芯吸附溶液中 U(VI)的热力学特征[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1168-1172.
- LI Xiao-yan, LIU Yi-bao, HUA Ming, LI Jin-xuan, GAO Bai. Adsorption thermodynamic characteristics of U(VI) on modified corn cob in aqueous solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1168-1172.
- [9] 徐磊, 钱建平, 唐专武. 我国铀矿废渣石污染特点及治理方法[J]. 中国矿业, 2013, 22 (1): 61-64.
- XU Lei, QIAN Jian-ping, TANG Zhuan-wu. China's uranium waste rock characteristics and governance method[J]. Journal of China Mining, 2013, 22 (1): 61-64.
- [10] 邹晓亮, 王劲松, 莫辉艳, 彭瑞婷, 皮艾南, 贾亮. β -环糊精交联磁性壳聚糖对 U(VI)的吸附性能及机制研究[J]. 原子能科学技术, 2012, 47(4): 540-545.
- ZOU Xiao-liang, WANG Jin-song, MO Hui-yan, PENG Rui-ting, PI Ai-nan, JIA Liang. Adsorption properties and mechanism of U(VI) onto β -cyclodextrin cyclodextrin cross-linked magnetic Chitosan[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2012, 47(4): 540-545.
- [11] 廖泽君, 史文革. 氧化亚铁硫杆菌固定化技术及其应用[J]. 金属矿山, 2015(1): 62-66.
- LIAO Ze-jun, SHI Wen-ge. Ferrous oxide sulfur bacteria immobilized technology and its application [J]. Journal of Metal Mine, 2015(1): 62-66.
- [12] 金科, 李小明, 杨麒, 龙文芳. 白腐真菌吸附废水中重金属离子的研究进展[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(2): 15-18.
- JIN Ke, LI Xiao-ming, YANG Qi, LONG Wen-fang. Development of research on adsorption of heavy metal ions in wastewater by white-rot fungi[J]. Industrial Water and Wastewater, 2005, 36(2): 15-18.
- [13] 陈灿, 王建龙. 酿酒酵母对 Ag^+ 的吸附特性研究[J]. 环境科学, 2008, 29(11): 3200-3205.
- CHEN Can, WANG Jian-long. *Saccharomyces cerevisiae* research on the adsorption properties of Ag^+ [J]. Journal of Environmental Science, 2008, 29(11): 3200-3205.
- [14] 彭国文, 丁德馨, 胡南, 杨雨山, 王晓亮. 纳米 Fe_3O_4 负载啤酒酵母菌对铀的吸附性能与机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 604-610.
- PENG Guo-wen, DING De-xin, HU Nan, YANG Yu-shan, WANG Xiao-liang. Adsorption properties and mechanism of *Saccharomyces cerevisiae* loaded by nano- Fe_3O_4 on uranium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 604-610.
- [15] KHAMBATY Y, MODY K, BASHA S, JHA B. Kinetics equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 145(3): 489-495.
- [16] DING De-xin, TAN Xiang, HU Nan, LI Guang-yue, WANG Yong-dong, TAN Yan. Removal and recovery of uranium(VI) from aqueous solutions by immobilized *Aspergillus niger* powder beads[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2013, 35(9): 1567-1576.
- [17] WANG J S, HU X J, LIU Y G, XIE S B, BAO Z L. Biosorption of uranium(VI) by immobilized *Aspergillus fumigatus* beads[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2010, 101(6): 504-508.
- [18] 林海, 周闪闪, 董颖博, 许晓芳. 固定化生物活性炭对矿山酸性废水中 Zn^{2+} 的吸附性能[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(9): 1352-1356.
- LIN Hai, ZHOU Shan-shan, DONG Ying-bo, XU Xiao-fang. Immobilized biological activated carbon on adsorption properties of Zn^{2+} in the acidic mining waste water[J]. Journal of North

- Eastern University (Natural Science Edition), 2013, 34(9): 1352–1356.
- [19] AKTAS O, CECEN F. Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of chlorophenol with activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(3): 769–777.
- [20] PANG C, LIU Y H, CAO X H, LI M, HUANG G L, HUA R, WANG C X, LIU Y T, AN X F. Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution by dead fungal biomass of *Penicillium citrinum*[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(1): 1–6.
- [21] 王永东, 李广悦, 史文革, 胡南, 潘文俊, 周支香, 邓钦文, 丁德馨. 浸铀真菌的分离和纯化研究[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2010, 24(4): 33–35.
- WANG Yong-dong, LI Guang-yue, SHI Wen-ge, HU Nan, PAN Wen-jun, ZHOU Zhi-xiang, DENG Qin-wen, DING De-xin. The separation and purification of leaching uranium fungi study[J]. Journal of South China University (Natural Science Edition), 2010, 24(4): 33–35.
- [22] KUMAR R, SINGH R, KUMAR N, BISHNOI K, BISHNOI N R. Response surface methodology approach for optimization of biosorption process for removal of Cr(VI), Ni(II) and Zn(II) ions by immobilized bacterial biomass *sp. Bacillus brevis*[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 146(3): 401–407.
- [23] BHAT S V, MELO J S, CHAUGULE B B, D'SOUZA S F. Biosorption characteristics of uranium(VI) from aqueous medium onto *Catenella repens*, a red alga[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158(2/3): 628–635.
- [24] 徐雪芹, 李小明, 杨麒, 廖德祥, 曾光明, 张昱, 刘精今. 丝瓜瓤固定筒青霉吸附废水中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的机理[J]. 环境科学学报, 2008, 28(1): 95–100.
- XU Xue-qin, LI Xiao-ming, YANG Qi, LIAO De-xiang, ZENG Guang-ming, ZHANG Yu, LIU Jing-jin. The vegetable sponge fixed *Jian Qing* mildew Pb^{2+} and Cu^{2+} in waste water adsorption mechanism[J]. Journal of Environmental Science, 2008, 28(1): 95–100.
- [25] GAVRILESCU M, PAVEL L V, CRESTESCU I. Characterization and remediation of soils contaminated with uranium[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(2/3): 475–510.
- [26] VOGEL M, GÜNTHER A, ROSSBERG A, LI B, BERNHARD G, RAFF J. Biosorption of U(VI) by the green algae *Chlorella vulgaris* in dependence of pH value and cell activity[J]. Science of the Total Environment, 2010, 409(2): 384–395.
- [27] WANG J S, HU X J, LIU Y G, XIE S B, BAO Z L. Biosorption of uranium(VI) by immobilized *Aspergillus fumigatus* beads[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2010, 101(6): 504–508.
- [28] 王 晓, 夏良树, 郑伟娜, 谭凯旋. 改性麦秸对 U(VI) 的吸附性能及机理[J]. 过程工程学报, 2010, 10(6): 1084–1090.
- WANG xiao, XIA Liang-shu, ZHENG Wei-na, TAN Kai-xuan. The modified wheat straw the adsorption performance and mechanism of U(VI)[J]. Journal of Process Engineering, 2010, 10(6): 1084–1090.
- [29] 赵修华, 王文杰, 胡茂盛, 祖元刚, 任 远, 张宇亮, 张衷华. 产朊假丝酵母生物吸附 Cu^{2+} 影响因素及吸附机理的研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(5): 808–814.
- ZHAO Xiu-hua, WANG Wen-jie, HU Mao-sheng, ZU Yuan-gang, REN Yuan, ZHANG Yu-liang, ZHANG Zhong-hua. The protein production *Candida* biosorption Cu^{2+} influence factors and the mechanism of adsorption study[J]. Journal of Environmental Science, 2006, 26(5): 808–814.
- [30] 丁 洋, 靖德兵, 周连碧, 杨晓松, 吴亚君. 板栗内皮对水溶液中镉的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(9): 1933–1941.
- DING Yang, JING De-bing, ZHOU Lian-bi, YANG Xiao-song, WU Ya-jun. The Chinese chestnut endothelial cadmium adsorption in aqueous solution study[J]. Journal of Environmental Science, 2011, 31(9): 1933–1941.
- [31] BAI J, YAO H J, FAN F L, LIN M S, ZHANG L N, DING H J, LEI F, WU X L, LI X F, GUO J S, QIN Z. Biosorption of uranium by chemically modified *Rhodotorula glutinis*[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2010, 101(11): 969–973.
- [32] LIU M X, DONG F Q, YAN X Y, ZENG W M, HOU L Y, PANG X F. Biosorption of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and surface interactions under culture conditions[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(22): 8573–8580.
- [33] 王建龙, 陈 灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J]. 环境科学学报, 2010, 30(4): 673–701.
- WANG Jian-long, CHEN Can. The research progress of biological adsorption method to remove heavy metal ions [J]. Journal of Environmental Science, 2010, 30(4): 673–701.
- [34] FAN C H, ZHANG Y, ZHANG Y C, LI J, CHEFETZ B. Cr(VI) adsorption mechanism on rice husk ash burned at low temperature by method of IR spectra[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(9): 2345–2349.

Adsorption mechanism of uranium of immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon

YU Qing^{1,2}, DING De-xin^{1,2}, LI Deng-ke², YU Yuan-ping², LUO Yi², WANG Qi-fang², HU Nan²

(1. School of Resources and Safety Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Discipline Laboratory of Defense Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon was made from *Aspergillus niger* and activated carbon by embedding with the Na-alginate. The effects of pH, initial concentration of uranium, contact time, the mass ratio of *Aspergillus niger* powder and activated carbon powder and the dosage on the biosorption of uranium from aqueous solutions by immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon were investigated. The biosorption performances of the immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon for uranium(VI) were investigated by correlating the experimental datas with the kinetic models and isothermal models. The surface morphology, chemical composition, functional groups and the possible mechanism were analyzed for the immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon before and after biosorption treatment by using SEM, EDS and FTIR. The results show that the best conditions of adsorption of uranium for immobilized *Aspergillus niger* activated carbon are that pH of 5.0, initial uranium concentration of 1 mg/L, the adsorbent dosage 0.3 g/L. The adsorption equilibrium reaches at 9 h, and the maximum adsorption quantity is 691.7 mg/g. The adsorption process of uranium(VI) of immobilized *Aspergillus niger* activated carbon is in accordance with the pseudo-second-order kinetics model, the correlation coefficient is 0.9994. The isothermal model is in accordance with Langmuir and Freundlich models. The correlation coefficients are 0.9993 and 0.9875, which indicating that the adsorption of uranium(VI) of the immobilized *Aspergillus niger* activated carbon mainly depends on the combined effect of both monolayer and multilayer adsorption model.

Key words: immobilizing; *Aspergillus niger*; activated carbon; uranium adsorption

Foundation item: Project(U1401231) supported by the Key Project of the National Natural Science Foundation of China; Projects(11505093, 51574152) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(13C800) supported by the Education Department of Hunan Province, China; Project (2013KS31) supported by the Hengyang Municipal Science and Technology Bureau, China; Projects (201412, 201422, 201501) supported by the College Students' Research Study and Innovative Experiment Plan of Innovative Training Center in University of South China, China; Project (NHCXTD04) supported by the Innovation Team of the Prediction and Control of Geotechnical Engineering Disaster of Uranium Mine in University of South China, China

Received date: 2015-09-08; **Accepted date:** 2016-01-22

Corresponding author: DING De-xin; Tel: +86-734-8282534; E-mail: dingdxzzz@163.com

(编辑 李艳红)