

解磷菌改性生物炭去除水中铀(VI)的效能与机理

邓一博¹, 王国华¹, 谢水波^{1,2*}, 张澜涛¹, 王晨旭¹, 贺珊¹

(1. 南华大学 土木工程学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 南华大学 铀矿冶生物技术国防重点学科实验室, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 采用解磷菌 (PSB) 对猪粪生物炭 (PMBC) 改性制得改性生物炭 (PMBC+PSB), 探讨了其对水中 U(VI) 的去除效果与作用机制。采用 SEM、EDS、TEM、XRD、FTIR、XPS、BET 对样品进行了表征。结果表明, PMBC 改性 24 h 制得的生物炭 (PMBC+PSB24) 去除 U(VI) 效果最佳, 其内壁孔洞明显增多, 其比表面积和总孔体积相较 PMBC 分别增加了 88.1% 和 40.8%。当温度为 30 °C、pH 为 4、U(VI) 初始质量浓度 10 mg/L、PMBC+PSB24 投加量 0.02 g/L 时, PMBC+PSB24 对水中 U(VI) 去除率达 99.46%。PMBC+PSB24 对水中 U(VI) 最大吸附容量达 533.078 mg/g, 相较 PMBC 对水中 U(VI) 去除率提升 26.97%, 吸附过程符合 Freundlich 等温模型与拟二级动力学模型。PMBC+PSB24 表面和菌体内部均出现放射状晶体, 该晶体为变钾铀云母 [K(UO₂)(PO₄)·3H₂O], 其表面官能团丰度较 PMBC 提高, 参与吸附的主要为羟基和磷酸基团。改性生物炭主要的除 U(VI) 机理为表面络合和矿化沉淀。经过 5 次吸附-解吸循环后改性生物炭的吸附量较新鲜改性生物炭仅下降 8.90%, 具有良好的再生性能。
关键词: U(VI); 解磷菌; 富磷生物炭; 生物改性; 水处理技术

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 12-2772-09

Efficiency and mechanism of phosphorus solubilizing bacteria modified biochar for uranium(VI) removal from aqueous solution

DENG Yibo¹, WANG Guohua¹, XIE Shuibao^{1,2*}, ZHANG Lantao¹, WANG Chenxu¹, HE Shan¹

(1. School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China; 2. Key Discipline Laboratory for National Defence for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China)

Abstract: Modified biochar (PMBC+PSB) was synthesized from phosphorus solubilizing bacteria (PSB) modification of pig manure biochar (PMBC), and its performance and mechanism on U(VI) removal from water were analyzed. The samples obtained were characterized by SEM, EDS, TEM, XRD, FTIR, XPS and BET. The results showed that the biochar (PMBC+PSB24), prepared with 24 h of PMBC modification, displayed the best U(VI) removal effect. Compared with PMBC, biochar (PMBC+PSB24) exhibited significantly increased pore structure in its inner wall and an increment in the specific surface area as well as total pore volume by 88.1% and 40.8%, respectively. Under the conditions of temperature 30 °C, pH 4, U(VI) initial mass concentration 10 mg/L, and dosage of PMBC+PSB24 0.02 g/L, the removal rate of U(VI) in water by PMBC+PSB24 could reach 99.46%, and the maximum adsorption capacity of PMBC+PSB24 for U(VI) in water was 533.078 mg/g, 26.97% higher than that of PMBC. The adsorption process was in accordance with the Freundlich isothermal model and the proposed secondary kinetic model. Radial crystals, which were metasuranite [K(UO₂)(PO₄)·3H₂O], were found on the surface and inside the bacterium of PMBC+PSB24. The abundance of surface functional group was higher than that of PMBC, and the main groups involved in adsorption were hydroxyl and phosphate groups. The main U(VI) removal mechanism of modified biochar was surface complexation and mineralization precipitation. After five adsorption-

desorption cycles, the adsorption capacity of the modified biochar only decreased by 8.90%, showing good regeneration performance.

Key words: U(VI); phosphorus solubilizing bacteria; phosphorus-rich biochar; biological modification; water treatment technology

铀矿冶产生的含铀废水常具有化学毒性和放射性, 对生态环境和人类健康构成严重威胁^[1]。吸附法具有操作简便、吸附效率高等优点, 在低浓度含铀污染废水治理中备受重视。生物炭具有高比表面积和孔隙率, 常用作重金属吸附剂, 其作用机理主要为静电络合、离子交换等^[2-3]。但传统方法制备的生物炭在实际应用中常存在吸附容量低、环境适应性差等问题, 常采用物理、化学等方法对其改性以改善其性能^[4]。

生物改性相比物理或化学改性具有安全、无毒、无污染等优势^[5]。将微生物负载在生物炭孔隙中, 并在适当的温度和养分下繁殖是生物改性的主要方式之一。不同微生物对生物炭的改性效果存在差异。解磷菌 (PSB) 可通过降解有机磷源等方式产生正磷酸盐, 正磷酸盐与 U(VI) 生成磷酸铀酰沉淀, 从而实现 U(VI) 的固定。沙雷氏菌、克雷伯杆菌、拉赫内拉菌、芽孢杆菌、假单胞菌^[6-7]等 PSB 已被证明具有矿化沉淀 U(VI) 的能力。但生物矿化所需的传统有机磷源(甘油磷酸钠等)价格较高, 难以大规模推广应用^[8]。同时, 在单独使用 PSB 时, 重金属对菌株构成胁迫, 影响其后续活性。有研究表明, 以动物粪便为原料制得的富磷生物炭在处理重金属污染水体方面具有显著优势^[9]。一方面, 富磷生物炭富含多种可供 PSB 利用的氮磷等营养物质^[10-11], 可能为矿化提供所需的新型磷源, 同时, 富磷生物炭的添加可有效降低重金属环境对微生物的毒性, 为 PSB 的生长提供保护。经微生物改性后, 生物炭的比表面积、孔隙率、表面官能团等理化性质也会随之改变, 其吸附性能得到改善, 从而可更高效地利用环境中可溶性磷^[12]。因此, 通过 PSB 改性的富磷生物炭对 U(VI) 污染场地进行修复将是潜在可行的方法。

本文采用 PSB 改性的猪粪生物炭 (PMBC) 去除水溶液中的 U(VI), 通过 SEM、XRD、XPS 等探讨了 PSB 改性 PMBC 修复 U(VI) 污染水体的作用机理及影响因素, 以为微生物改性生物炭修复重金属污染提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

八氧化三铀 (U₃O₈)、硝酸、氢氧化钠、盐酸、丙酮、酚酞等均为市售分析纯。

铀标准溶液: 将 U₃O₈ 溶解在硝酸中, 制备质量浓度为 1 g/L U(VI) 原溶液备用。稀释标准溶液配制实验中所需不同质量浓度的 U(VI) 溶液。

LB 培养基成分 (均为质量浓度): 10 g/L 氯化钠, 10 g/L 胰蛋白胨, 5 g/L 酵母提取物。

Micro for TriStar II Plus 3.03 比表面积及孔隙度分析仪 (BET), 美国 Micro 公司; Apreo 2 扫描电子显微镜 (SEM)、Escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪 (XPS)、Talos F200X 透射电子显微镜 (TEM)、Nicolet-iS10 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; X-Max 元素分析仪 (EDS), 英国牛津公司; SmartLab 9 X 射线衍射仪 (XRD), 日本理学公司; UV-2350 紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限公司; 720 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), 美国 Agilent 公司。

1.2 PSB 和 PMBC 的制备

从湖南省衡阳市某铀尾矿地域采集地表 5~15 cm 的土壤样品, 4 °C 冰箱密封下转移到实验室保存。取 10 g 土壤样品至 100 mL LB 培养基中, 150 r/min、30 °C 培养 24 h, 随后取 10 mL 上清液经 10000 r/min 离心, 10 mL 去离子水洗涤, 沉积物加入到新鲜的 100 mL LB 培养基中, 重复上述操作 3 次, 得到土著菌。

为分离出 PSB, 将 10 mL 上述制得的土著菌在 10000 r/min 下离心 10 min, 用 10 mL、121 °C 灭菌的去离子水洗涤细胞沉积物 3 次, 沉积物接种至 100 mL 皮科夫斯卡娅 (PVK)^[13] 培养基中, 150 r/min、30 °C 培养 7 d, 得到 PSB。

从湖南省衡阳市某养猪场取得猪粪经 70 °C 烘箱干燥 12 h 至恒重, 置于马弗炉中, 通入氮气, 400 °C 下反应 2 h。将反应后的样品自然冷却至室温, 粉碎后经 100 目筛过滤, 蒸馏水冲洗至 pH 稳定为 7.5, 70 °C 烘箱干燥 2 h 后得到粉末状吸附材料, 即为未改性猪粪生物炭 PMBC, 于 4 °C 冰箱保存备用。

1.3 PSB 改性生物炭的制备

实验前, 将 5 mL 1.2 节制得的 PSB 经 95 mL LB 培养基培养 24 h 至对数期, 取 5 mL 上清液, 经离心, 10 mL 去离子水冲洗后, 沉积物加入到 45 mL 去离子水中(血球计数板测得细菌浓度: 1.0×10⁸ 个/mL), 向其中加入 100 mg、121 °C 灭菌后的 PMBC, 150 r/min、30 °C 下分别进行 6、24、48 h 的改性, 离心, 过滤, -50 °C 冷冻 6 h, -45 °C 真空干燥 12 h 后制

得产物,分别命名为 PMBC+PSB6、PMBC+PSB24、PMBC+PSB48 (统称为 PMBC+PSB),于 4 °C 的冰箱保存备用。

1.4 PSB 改性生物炭除 U(VI) 实验

室温 (30 °C) 下,分别将 10 mg 改性后生物炭置于 50 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 U(VI) 溶液中,未改生物炭 (PMBC) 作为对照组,反应 24 h 后将溶液以 10000 r/min 离心 10 min 并通过 0.22 μm 滤膜,利用 ICP-MS 测定滤液中 U(VI) 质量浓度,用钼蓝比色法^[14]测定滤液中磷的浓度。沉淀收集后经离心,过滤,-50 °C 冷冻 6 h,-45 °C 真空干燥 12 h 后进行表征。PMBC 和 PMBC+PSB24 吸附 U(VI) 后的产物分别标记为 PMBC+U(VI) 和 PMBC+PSB24+U(VI)。根据式 (1) 和 (2) 计算生物炭对 U(VI) 的吸附量和吸附率。

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$R / \% = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: q 为 U(VI) 的吸附量, mg/g; R 为 U(VI) 的吸附率, %; ρ_0 为吸附前溶液中 U(VI) 的质量浓度, mg/L; ρ_e 为吸附后溶液中 U(VI) 的质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为生物炭质量, g。

1.5 PMBC+PSB 吸附再生性能

为探究 PMBC+PSB 的重复利用性,进行了吸附和解吸实验。使用 0.1 mol/L Na₂CO₃ 溶液作为解吸液处理 PMBC+PSB,将已吸附 U(VI) 的 PMBC+PSB 加入到 50 mL 0.1 mol/L Na₂CO₃ 溶液中,30 °C 下振荡 24 h。之后,用 50 mL 去离子水洗涤 PMBC+PSB,离心收集沉淀后经 70 °C 烘箱干燥 2 h,将 PMBC+PSB 再次用于处理 50 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 U(VI) 水溶液。如此吸附和解吸循环 5 次,考察其重复利用性能。

2 结果与讨论

2.1 生物改性时间对生物炭除铀效果的影响

不同 pH 下,改性时间对 U(VI) 去除率 (按 1.4 节进行除铀实验) 的影响如图 1 所示。改性前,PMBC 对 U(VI) 的去除率受 pH 变化影响较大,在 pH 为 4 时,U(VI) 去除率最高,为 72.49%。经 PSB 改性后,各组改性生物炭除 U(VI) 效果均得到了不同程度的提升。其中,改性 24 h 的 PMBC+PSB24 pH 适应范围最广,并且在 pH 为 4 时,对 U(VI) 的去除率高达 99.46%。而改性 6 和 48 h 组生物炭 (PMBC+PSB6 和 PMBC+PSB48) 对 U(VI) 的去除率在 pH 为 6、7 时急剧下降,甚至低于未改性生物炭。这是由于 PSB 在改性后仍具有生物活性,利用生物炭中的营养元

素进行代谢,随着改性时间的增加,改性 48 h 组 (PMBC+PSB48) PSB 分解的营养元素首先被自身利用导致除 U(VI) 效果下降,说明合适的改性时间是提升 PMBC+PSB pH 稳定性和吸附效率的关键^[15]。

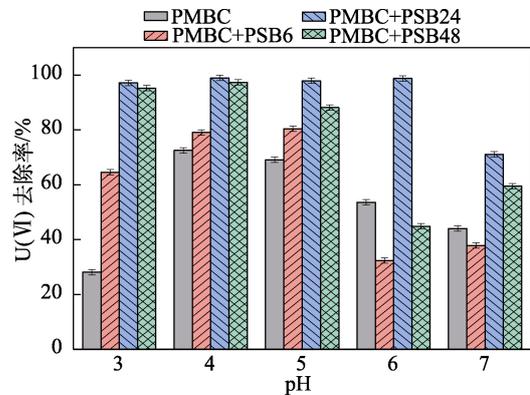
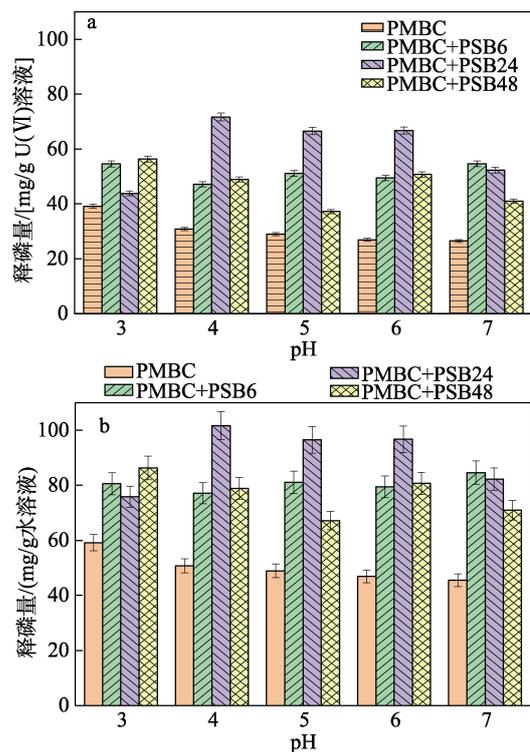


图 1 不同 pH 下 PMBC+PSB 对 U(VI) 的去除率

Fig. 1 Removal rate of U(VI) by PMBC+PSB at different pH

2.2 生物改性对生物炭释磷量的影响

不同 pH 下,各组生物炭在 U(VI) 溶液和水中磷的释放量如图 2 所示。



a—U(VI)=10 mg/L; b—水

图 2 不同 pH 下各组生物炭中释磷量

Fig. 2 Release of phosphorus from biochar in each group at different pH

PSB 可通过释放有机酸将 PMBC 中不溶性磷分解,因此,由图 2 可知,相比未改生物炭,改性生物炭的释磷量明显提升。改性 24 h 的生物炭 (PMBC+PSB24) 释磷量 (在 pH 4~6) 优于同等条件下的

PMBC+PSB6 和 PMBC+PSB48。这是由于 PSB 在解磷的同时也在利用磷代谢繁殖, 在一定的周期内解磷能力下降而耗磷能力上升^[16]。PMBC+PSB 在 U(VI) 溶液中释放的磷较在水中少, 减少的这部分磷可能是由于在 PSB 的作用下与 U(VI) 形成了磷酸铀酰矿物沉淀所致^[17]。

改性生物炭与 U(VI) 反应前后溶液的 pH 变化如图 3 所示。反应后各组生物炭的 pH 均有所上升, 且初始 pH 越低, 变化越明显。由于 PMBC 总体呈弱碱性, 而生物炭本身具有维持环境 pH 相对中性的功能^[14], 因此, 酸性条件下反应后的各组 pH 上升, 中性条件下 pH 相对稳定。此外, 反应后经 PSB 改性的各组生物炭相较未改性的 pH 略微下降, 原因可能是细菌在矿化过程中分泌大量有机酸分解不溶性磷, 氧化过程释放 H⁺ 所致^[12]。

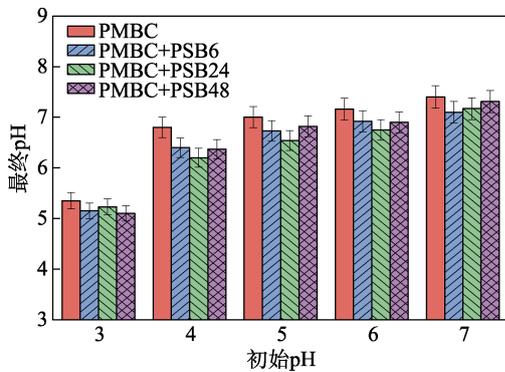


图 3 PSB 改性 (6、24、48 h) PMBC 与 U(VI) (质量浓度 10 mg/L) 反应前后 pH 变化

Fig. 3 pH change of PSB modified PMBC (6, 24, 48 h) and U(VI) (mass concentration of 10 mg/L) before and after reaction

为进一步研究改性生物炭的固定 U(VI) 机制, 采用综合效果最佳的 24 h 改性组进行后续实验, 未改性生物炭作为对照。

2.3 BET、SEM-EDS 和 TEM 分析

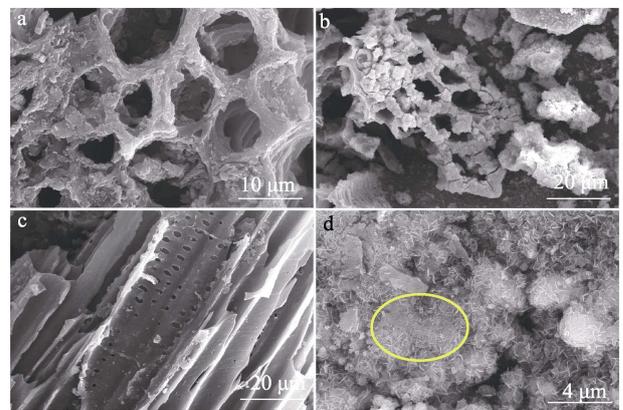
生物炭改性前后的物性参数见表 1。与改性生物炭相比, 未改性生物炭的比表面积较低, 而平均孔径较高, 主要归因于生物炭丰富的孔隙结构。与未改性生物炭相比, PSB 改性后生物炭的比表面积增加 88.1%, 总孔体积增加 40.8%, 但平均孔径减少 25.8%。可能是由于 PSB 以生物炭作为代谢底物消化, 导致孔洞数量增加所致^[18]。

表 1 PMBC 与 PMBC+PSB24 的物性参数

Table 1 Physical property parameters of PMBC and PMBC+PSB24

	BET 比表面积/ (m ² /g)	总孔体积/ (cm ³ /g)	平均孔径/ nm
PMBC+PSB24	15.93	0.038	9.77
PMBC	8.47	0.027	13.16

图 4 为 PMBC 和 PMBC+PSB24 与 U(VI) 反应前后的 SEM 图; 图 5 为 PMBC 和 PMBC+PSB24 与 U(VI) 反应后的 EDS 谱图; 图 6 为 PMBC+PSB24 与 U(VI) 反应前后的 TEM 图。改性前, PMBC 表面较为平整, 孔隙结构丰富, 为物质运输提供了通道, 可有效提高微生物的存活率^[19](图 4a)。改性后(图 4c), 经 PSB 的侵蚀, 生物炭内壁孔洞数量明显增多, 推测可能是其比表面积和孔容增大的原因。与 U(VI) 反应后, PMBC 表面变得粗糙(图 4b), 而改性 PMBC 出现大量放射状晶体(图 4d)。两组生物炭在反应后 EDS 结果中均出现 U(VI) 峰(图 5), 说明 U(VI) 被固定到生物炭表面。改性后的 U(VI) 峰强度更高, 证明生物改性提升了 PMBC 的固定 U(VI) 能力^[20]。



a—PMBC; b—PMBC+U(VI); c—PMBC+PSB24; d—PMBC+PSB24+U(VI)

图 4 PMBC 和 PMBC+PSB24 与 U(VI) 反应前后的 SEM
Fig. 4 SEM images of PMBC and PMBC+PSB24 before and after reaction with U(VI)

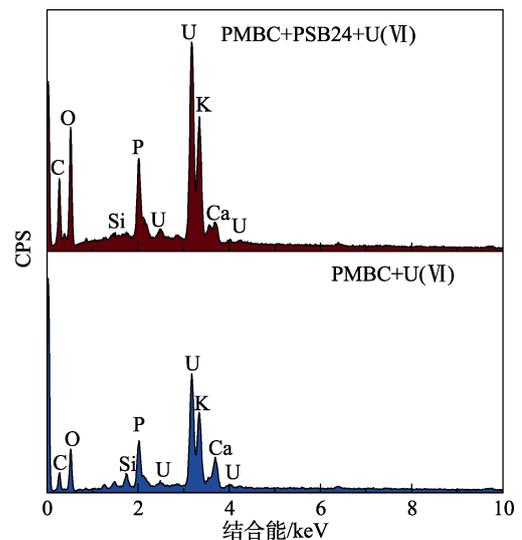
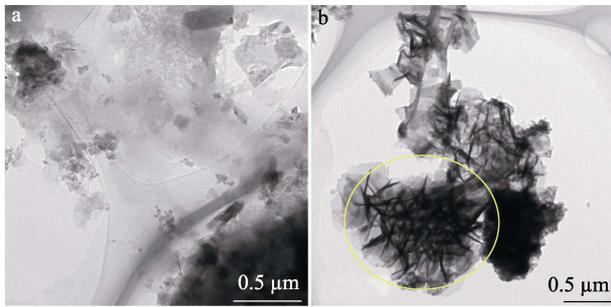


图 5 PMBC 和 PMBC+PSB24 与 U(VI) 反应后的 EDS 谱图
Fig. 5 EDS spectra of PMBC and PMBC+PSB24 after reaction with U(VI)

图 6 表明, 与 U(VI) 反应后, 在 PSB 胞内有放

射状晶体形成，且较改性生物炭表面的晶体更为密集，表明 PSB 仍具有生物活性，通过生物矿化作用生成了磷酸盐铀酰矿物沉淀。



a—PMBC+PSB24; b—PMBC+PSB24+U(VI)

图 6 PMBC+PSB24 与 U(VI)反应前后的 TEM 图

Fig. 6 TEM images of PMBC+PSB24 before and after reaction with U(VI)

2.4 XRD 和 FTIR 分析

为明确改性生物炭中出现的放射状晶体的结构，对其进行 XRD 测试，结果见图 7。各组均由晶相物质和非晶相物质组成，主要特征峰相似，晶相物质显示为二氧化硅 (SiO_2) 和变钾铀云母 [$\text{K}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$]。在 $2\theta=20.85^\circ$ 、 26.63° 等处的特征峰对应生物炭上的 SiO_2 。PMBC+PSB24+U(VI) 在 $2\theta=17.65^\circ$ 、 25.35° 、 36.34° 等处的特征峰证实上述放射状晶体为 $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[21]，说明 U(VI) 以沉淀物的形式固定在生物炭表面。ZHENG 等^[22] 在研究酿酒酵母菌对 U(VI) 的生物矿化时也在细胞表面发现了 $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，因此改性后生物炭表面矿物沉淀的形成可能与 PSB 的矿化作用有关。

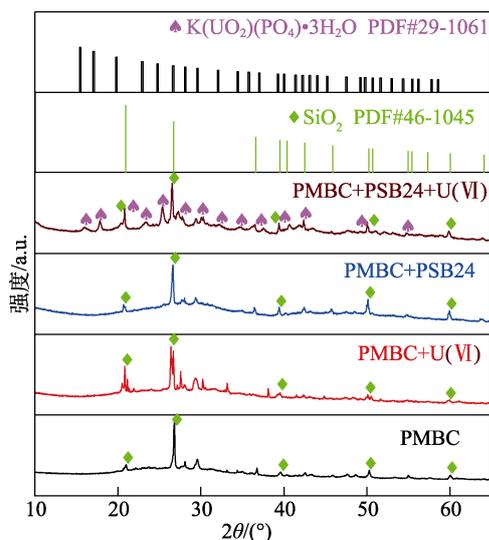


图 7 PMBC 和 PMBC+PSB24 与 U(VI)反应前后的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of PMBC and PMBC+PSB24 before and after reaction with U(VI)

吸附材料与重金属离子的相互作用主要取决于其表面官能团^[23]。图 8 为改性前后生物炭与 U(VI) 反应的 FTIR 结果。3268 和 1008 cm^{-1} 处的特征峰对应于 PMBC+PSB24 的—OH (醇、酚和羧酸) 和 P—O 的振动吸收峰^[24]，表明改性生物炭表面含有大量的羟基和磷酸基团。2924 cm^{-1} 处的特征峰对应 C—H 的振动吸收峰^[25]。1626~1661 cm^{-1} 处源自于生物炭芳香羰基/羧基的 C=O 振动吸收峰^[26]。1421~1444 cm^{-1} 处观察到各类芳香族 C=C/C—H 的振动吸收峰^[27]。PMBC+PSB24+U(VI) 中的 1232 和 1537 cm^{-1} 处吸收峰分别对应 P—O 和—COO 与 U(VI) 的整合^[28]。539 和 598 cm^{-1} 处的特征峰归因于 P=O 与 U(VI) 的反应^[29]。

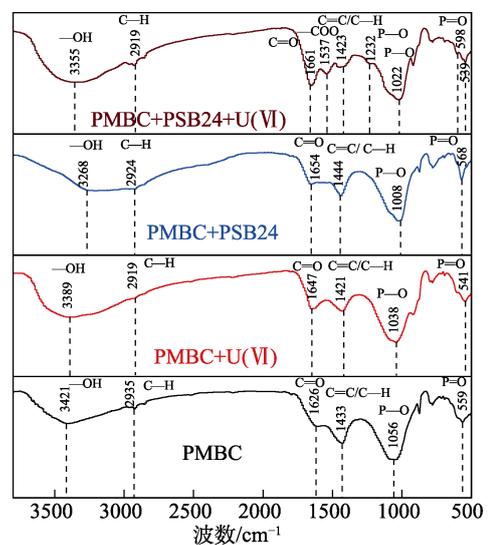


图 8 PMBC 和 PMBC+PSB24 与 U(VI)反应前后的 FTIR 谱图

Fig. 8 FTIR spectra of PMBC and PMBC+PSB24 before and after reaction with U(VI)

2.5 XPS 分析

为探究 PMBC+PSB24 对 U(VI) 的吸附机理，利用 XPS 对吸附前后材料表面化学性质进行了测试，结果如图 9 所示。图 9a 为 PMBC+PSB24 与 U(VI) 反应前后的总谱。与反应前相比，反应后 O 和 P 的相对含量分别增加 5.42% 和 0.16%，这是由于各类含氧官能团与 U(VI) 络合所致^[30]。图 9b 中，C 1s 被分为 3 个峰，分别对应 C—C (284.80 eV)、C—O (286.07 eV) 和 O—C=O (288.39 eV)。反应后，O—C=O 和 C—O 的结合能分别增大了 0.51 和 0.45 eV，表明其参与了 U(VI) 的络合^[31]。峰面积的变化也展示出重金属固定过程中存在离子交换^[32]。图 9c 中，—OH 和 O—C=O 特征峰分别处于 531.60 和 533.02 eV 附近。反应后 O—C=O 的相对含量增加了 7.80%，且两者结合能均略微降低，说明氧原子周围的电子密度增加，含氧基团与金属离子的配位增强，参与了 U(VI) 的去除^[33]。图 9d 中，P 2p 的谱

线可由 C—PO₃、C₂—PO₂ (133.61 eV) 和 C—O—P (134.51 eV) 拟合而成, 在与 U(VI) 反应后结合能均略微降低。C—PO₃、C₂—PO₂ 相较于 C₃—PO (133.61 eV) 可贡献更多的氧原子, 从而提高了生物炭表面的电化学性能^[34]。此外, C—O—P 可通过

抑制炭活性位点或形成物理屏障来阻止氧化, 从而提高生物炭的稳定性^[35]。因此, 改性后生物炭在面对 pH 变化时表现得更加稳定。图 9e 中, PMBC+PSB24+U(VI) 在 382.17 和 393.00 eV 处出现 U(VI) 的双峰谱线, 说明 U(VI) 成功被固定到生物炭表面, 且未被还原为 U(IV)^[36]。

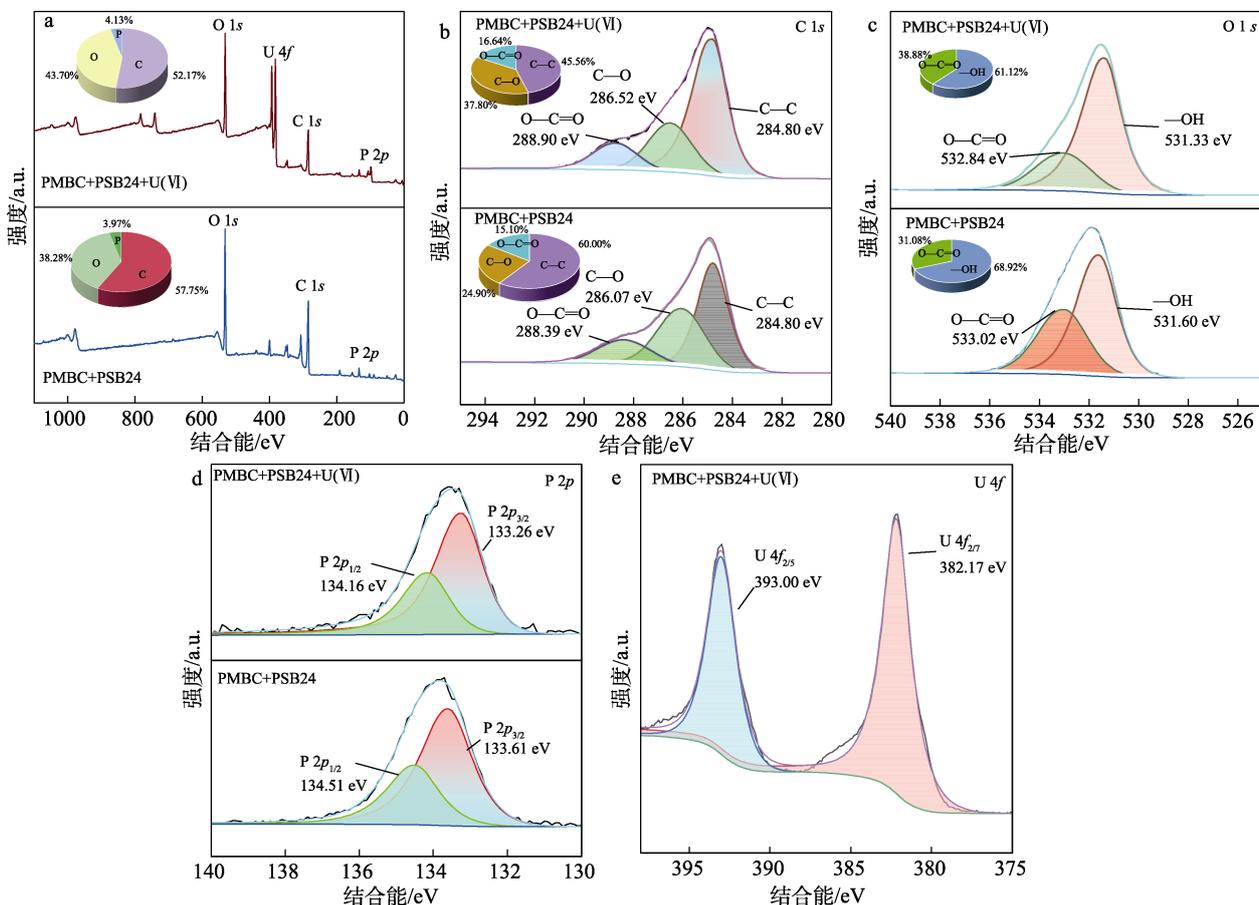


图 9 PMBC+PSB24 与 U(VI) 反应前后的 XPS 谱图

Fig. 9 XPS spectra of PMBC+PSB24 before and after reaction with U(VI)

2.6 吸附动力学和等温线分析

考察了反应时间对改性生物炭除 U(VI) 效果的影响, 结果如图 10a 所示。在初始 pH 为 4、生物炭投加量为 20 mg/L 的条件下, 未改性生物炭在最初 10 min 内对水中 U(VI) 去除率仅 58.33%, 120 min 时达到最高点 (90.95%), 随后部分被吸附的铀又重新返回到水中, 最终平衡时去除率仅有 72.49%。而 PMBC+PSB24 在 5 min 内对 U(VI) 的去除率高达 95.52%, 90 min 时达到最高点 99.37%, 随后趋于稳定。可见, PSB 改性使得 PMBC 吸附性能提升, 同时, 部分 U(VI) 与可溶磷在 PSB 的作用下形成磷酸盐铀酰沉淀被固定在生物炭表面, 因此改性生物炭的吸附效率更高, 所用时间更短, 且更稳定。

采用拟二阶〔式 (3)〕和拟一阶〔式 (4)〕动力学模型进行动力学数据拟合, 结果如图 10b、c 和表 2 所示。由图 10b、c 和表 2 可知, 拟二阶模型可较好地描述其动力学过程, 相关系数高达 0.999,

说明 U(VI) 的去除主要与化学吸附有关^[32]。两种模型的拟合参数如表 2 所示。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (4)$$

式中: q_e 为平衡吸附量 (mg/g); q_t 为 t 时刻的吸附量 (mg/g); K_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

PMBC+PSB24 的吸附等温模型见图 11 和表 3。从图 11 可以看出, 吸附容量随着初始 U(VI) 质量浓度的增加快速增大。从表 3 可见, PMBC+PSB24 对水中 U(VI) 最大吸附容量达 533.078 mg/g, 为了进一步了解生物炭的吸附机理, 采用 Langmuir〔式 (5)〕和 Freundlich〔式 (6)〕吸附等温模型对生物炭的吸附实验数据进行拟合。Freundlich 拟合的相关系数 (R^2 分别为 0.813、0.835、0.851) 高于 Langmuir 系数 (R^2 分别为 0.765、0.783、0.828)。可见, Freundlich 模

型更适合描述 PSB 改性 PMBC 对 U(VI)的吸附行为,这也说明 PMBC 上的 U(VI)结合位点是异质的,化学吸附占主流。Freundlich 拟合结果 n 均大于 1,说明 PSB 改性 PMBC 吸附性能较好,吸附过程易于进行。

$$Q_e = \frac{bQ_{\max}\rho_e}{1+b\rho_e} \quad (5)$$

$$Q_e = K_F\rho_e^n \quad (6)$$

式中: Q_e 为平衡时的吸附量(mg/g); Q_{\max} 为理论饱和和吸附量(mg/g); ρ_e 为 U(VI)的平衡质量浓度(mg/L); b 为 Langmuir 等温吸附模型常数(L/mg); K_F 为 Freundlich 等温吸附模型中吸附容量常数(L/g); n 为 Freundlich 等温模型中吸附强度常数。

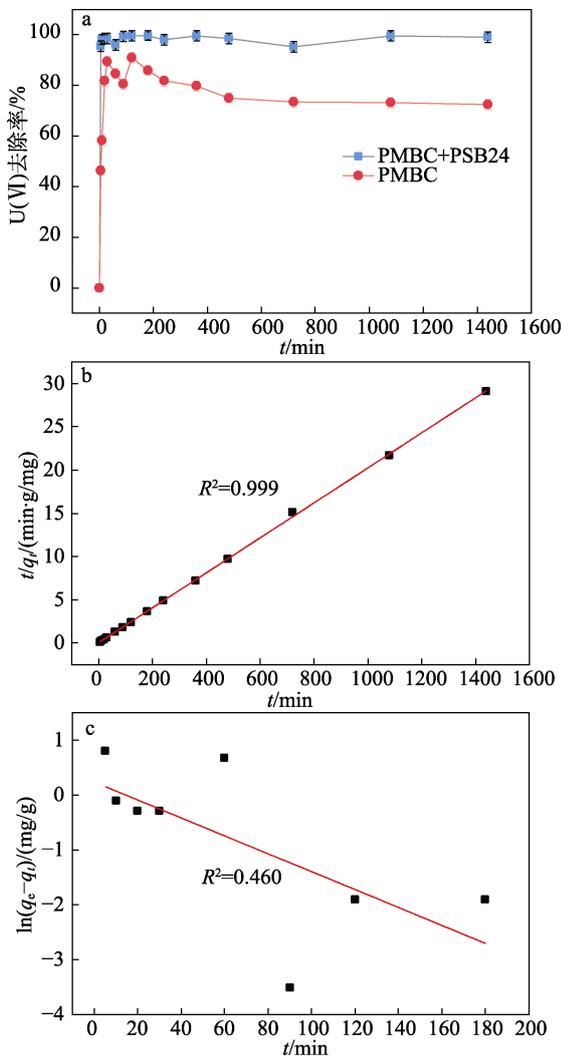


图 10 PMBC/PMBC+PSB24 的吸附动力学[U(VI)质量浓度 10 mg/L、pH=4、 $\theta=30\text{ }^\circ\text{C}$](a); PMBC+PSB24 的拟二阶动力学模型(b)和拟一阶动力学模型(c)
Fig. 10 Adsorption kinetics of PMBC/PMBC+PSB24 [U(VI) mass concentration of 10 mg/L, pH=4, $\theta=30\text{ }^\circ\text{C}$] (a) and pseudo-second-order kinetics model (b) and pseudo-first-order kinetics model (c) of PMBC+PSB24

表 2 PMBC+PSB24 吸附 U(VI)的动力学方程拟合参数
Table 2 Fitting parameters of kinetic equation for adsorption of U(VI) by PMBC+PSB24

吸附剂	实验 $q_e/$ (mg/g)	拟一阶动力学模型		拟二阶动力学模型			
		$K_1/$ min^{-1}	模拟 $q_e/$ (mg/g)	R^2	$K_2/$ [g/(mg· min)]	模拟 $q_e/$ (mg/g)	R^2
PMBC+ PSB24	49.851	0.016	1.267	0.460	0.02	49.407	0.999

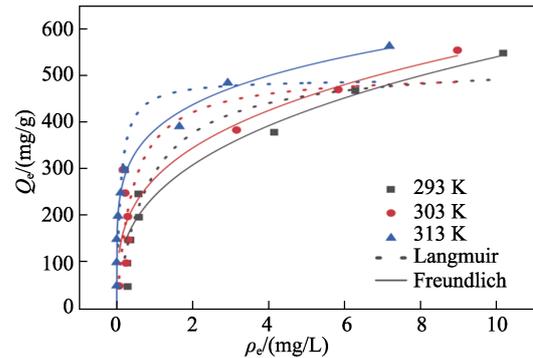


图 11 PMBC+PSB24 的等温线模型 (pH=4)
Fig. 11 Isotherm model of PMBC+PSB24 (pH=4)

表 3 PMBC+PSB24 吸附 U(VI)的等温吸附拟合参数
Table 3 Isothermal adsorption fitting parameters of U(VI) adsorption by PMBC+PSB24

温度/ $^\circ\text{C}$	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\max}/$ (mg/g)	$b/$ (L/mg)	R^2	$K_F/$ (L/g)	n	R^2
20	533.078	1.212	0.765	242.957	2.882	0.813
30	509.731	2.407	0.783	280.424	3.311	0.835
40	494.309	10.411	0.828	383.982	20.408	0.851

2.7 PSB 改性 PMBC 固定 U(VI)机理分析

本研究中, U(VI)去除率在 PMBC 单独作用时最高仅为 72.49%, 而在 PMBC+PSB24 体系最高可达 99.46%, 与 PMBC 相比提升 26.97%, 且 pH 适用范围更广,说明 PSB 与 PMBC 具有良好的协同作用。

BET 结果表明, PSB 改性使生物炭的比表面积和孔隙率增加, 提供了更多的吸附位点。XRD 结果证明 SEM (图 4d) 和 TEM (图 6b) 中出现的晶体为 $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。改性后 PSB 仍具生物矿化活性, 在酸性磷酸酶和有机酸的协同作用下将不溶性磷分解为正磷酸盐^[37], 通过创造局部过饱和条件和降低成核所需的活化能, 促使 U(VI)磷酸盐矿物在生物炭表面和菌株内部形成^[13]。FTIR 和 XPS 结果表明, PSB 改性使得生物炭暴露出更多的一OH、P—O 等官能团, 这些基团为 U(VI)提供了成核位点^[38], 说明生物改性可通过增加官能团丰度来提高生物炭对重金属的修复效率。JIANG 等^[39]研究表明, 经微生物改性后, 生物炭的孔隙率进一步提高, 提供更

多的吸附位点, 暴露出更多的官能团, 有助于提高其固定 U(VI) 效率, 与本研究类似。综上, PSB+PMBC

的固定 U(VI) 机理主要为矿化沉淀和官能团表面络合, 如图 12 所示。

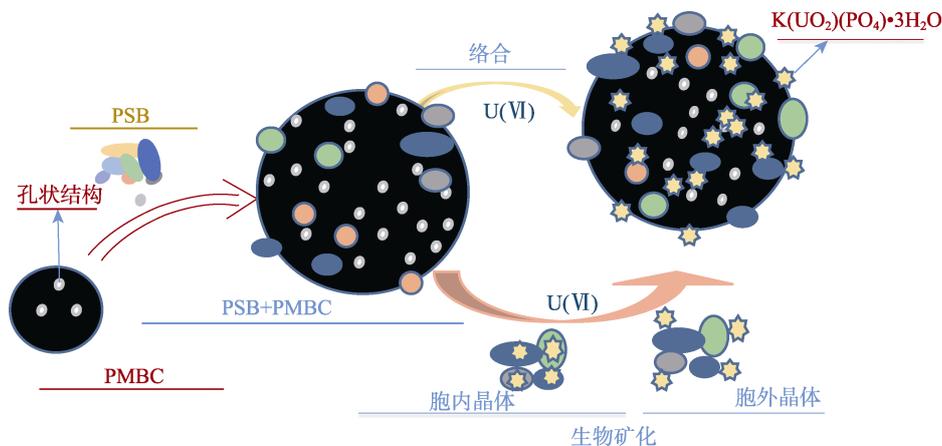


图 12 PMBC+PSB 吸附矿化 U(VI) 示意图

Fig. 12 Schematic diagram of adsorbent and mineralization U(VI) by PMBC+PSB

2.8 PSB+PMBC 的吸附再生性能

PSB+PMBC 在循环利用过程中对 U(VI) 的去除率如图 13 所示。用 0.1 mol/L Na_2CO_3 溶液处理已吸附 U(VI) 的 PSB+PMBC, 第 1 次循环使用对 U(VI) 去除率为 99.46%, 随着循环次数的增加, PSB+PMBC 对 U(VI) 的去除率降低, 但 5 次循环使用后对 U(VI) 的去除率仍能达 90.60%, 仅下降 8.90%, 说明吸附-解吸对 PSB+PMBC 的物理化学结构影响极小。本文结果证实了吸附剂重复利用的可能性, 这对 PSB+PMBC 的实际应用具有重要意义。

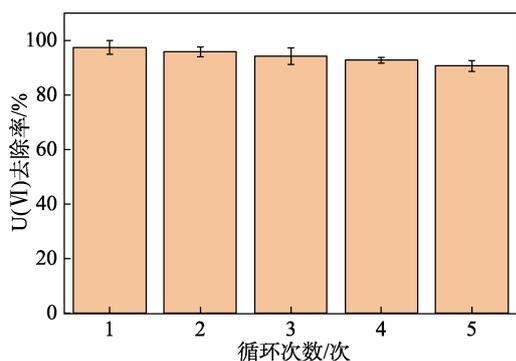


图 13 循环利用次数对 PSB+PMBC 除(VI)性能的影响

Fig. 13 Effect of recycling number on U(VI) removal performance by PSB+PMBC

3 结论

(1) 当温度为 30 °C、pH 为 4、U(VI) 初始质量浓度 10 mg/L、PMBC+PSB24 投加量 0.2 g/L 时, PMBC+PSB24 对水中 U(VI) 去除率达 99.46%。

(2) PMBC 的改性时间与其固铀效果并非简单的线性关系, 一定时段内菌株达到稳定后便会产生

负反馈, 被分解的营养元素首先被细菌自身消耗, 本实验中最适改性时间为 24 h。因此, 选定合适的改性时间是改善材料性能的关键因素之一。

(3) PSB 对 PMBC 改性后, 其理化性质改变, 提升了吸附容量、速率和稳定性, 参与吸附的主要基团有羟基、羧基、磷酸基。相较物理、化学改性, 生物改性更为安全、高效、无污染, 且改性后 PSB 仍具活性, 在生物炭表面和菌株内部均形成了结构稳定的矿物晶体 $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 矿化沉淀和官能团表面络合是其去除水中 U(VI) 的主要机制, 且在 pH 条件波动时仍具出色的去除效果。

(4) 本研究对土壤中铀的污染修复也具有借鉴意义。生物炭因其高比表面积和总孔体积可减少磷的损失, 有助于 PSB 在土壤中长期有效地稳定铀等重金属, 未来的研究可进一步考虑优化生物炭、PSB 种类, 以及与各领域新型材料相结合。

参考文献:

- [1] KUIPPERS G, MORRIS K, TOWNSEND L T, *et al.* Biomining of uranium-phosphates fueled by microbial degradation of isosaccharinic acid (ISA)[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(8): 4597-4606.
- [2] PALANSOORIYA K N, WONG J T F, HASHIMOTO Y, *et al.* Response of microbial communities to biochar-amended soils: A critical review[J]. *Biochar*, 2019, 1(1): 3-22.
- [3] HU S Q (胡世琴), YANG B (杨斌), FAN J (范甲), *et al.* Adsorption behavior of amino-functionalized tobacco leaf biochar on U(VI) in wastewater[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2566-2508.
- [4] WANG J. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, S0959-6526(19): 31373.
- [5] BHATNAGAR A, HOGGLAND W, MARQUES M, *et al.* An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219: 499-511.
- [6] YU H, WU X, ZHANG G, *et al.* Identification of the phosphorus-

- solubilizing bacteria strain JP233 and its effects on soil phosphorus leaching loss and crop growth[J]. *Front Microbiol*, 2022, 13: 892533.
- [7] ZHANG K, TENG Z, SHAO W, *et al.* Effective passivation of lead by phosphate solubilizing bacteria capsules containing tricalcium phosphate[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 397: 122754.
- [8] CLEARY A, LLOYD J R, NEWSOME L, *et al.* Bioremediation of strontium and technetium contaminated groundwater using glycerol phosphate[J]. *Chemical Geology*, 2019, 9: 213-222.
- [9] NETHERWAY P, GASCÓ G, MÉNDEZ A, *et al.* Using phosphorus-rich biochars to remediate lead-contaminated soil: Influence on soil enzymes and extractable p[J]. *Agronomy*, 2020, 10(4): 454.
- [10] WU C, ZHI D, YAO B, *et al.* Immobilization of microbes on biochar for water and soil remediation: A review[J]. *Environ Res*, 2022, 212(Part B): 113226.
- [11] TENG Z, SHAO W, ZHANG K, *et al.* Enhanced passivation of lead with immobilized phosphate solubilizing bacteria beads loaded with biochar/nanoscale zero valent iron composite[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 384: 121505.
- [12] JI X, WAN J, WANG X, *et al.* Mixed bacteria-loaded biochar for the immobilization of arsenic, lead, and cadmium in a polluted soil system: Effects and mechanisms[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 811: 152112.
- [13] ZHONG J, HU X, LIU X, *et al.* Isolation and identification of uranium tolerant phosphate-solubilizing *Bacillus* spp. and their synergistic strategies to U(VI) immobilization[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2021, 12: 676391.
- [14] CHEN H, TANG L, WANG Z, *et al.* Evaluating the protection of bacteria from extreme Cd(II) stress by P-enriched biochar[J]. *Environ Pollut*, 2020, 263(Part A): 114483.
- [15] CHEN H M (陈颢明), HU Y S (胡亦舒), LI Z (李真). Adsorption mechanism of heavy metals by phosphate-solubilizing microorganism modified biochar[J]. *China Environmental Science (中国环境科学)*, 2021, 41(2): 684-692.
- [16] CHEN H, ZHANG J, TANG L, *et al.* Enhanced pb immobilization via the combination of biochar and phosphate solubilizing bacteria[J]. *Environment International*, 2019, 127: 395-401.
- [17] MORRISON K D, ZAVARIN M, KERSTING A B, *et al.* Influence of uranium concentration and pH on U-phosphate biomineralization by caulobacter OR37[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(3): 1626-1636.
- [18] LUO C, LU F, SHAO L, *et al.* Application of eco-compatible biochar in anaerobic digestion to relieve acid stress and promote the selective colonization of functional microbes[J]. *Water Res*, 2015, 68: 710-718.
- [19] QUILLIAM R S, GLANVILLE H C, WADE S C, *et al.* Life in the 'charosphere'-Does biochar in agricultural soil provide a significant habitat for microorganisms?[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2013, 65: 287-293.
- [20] KAZY S K, D'SOUZA S F, SAR P. Uranium and thorium sequestration by a *Pseudomonas* sp.: Mechanism and chemical characterization[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 163(1): 65-72.
- [21] TU H, YUAN G, ZHAO C, *et al.* U-phosphate biomineralization induced by *Bacillus* sp. Dw-2 in the presence of organic acids[J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2019, 51(5): 1322-1332.
- [22] ZHENG X, HU P, YAO R, *et al.* Enhancement of uranium(VI) biomineralization by *saccharomyces cerevisiae* through addition of inorganic phosphorus[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2022, 331(5): 2217-2226.
- [23] ZHAO X, TANG D, JIANG Y. Effect of the reduction-mineralization synergistic mechanism of bacillus on the remediation of hexavalent chromium[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 777: 146190.
- [24] LIAO Y, WANG M, CHEN D. Electrosorption of uranium(VI) by highly porous phosphate-functionalized graphene hydrogel[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 484: 83-96.
- [25] ZHOU Y, ZHAO X, JIANG Y, *et al.* Synergistic remediation of lead pollution by biochar combined with phosphate solubilizing bacteria[J]. *Sci Total Environ*, 2022: 160649.
- [26] HE S, ZHONG L, DUAN J, *et al.* Bioremediation of wastewater by iron oxide-biochar nanocomposites loaded with photosynthetic bacteria[J]. *Front Microbiol*, 2017, 8: 823.
- [27] MUKOME FND, SIX J, PARIKH S J. The effects of walnut shell and wood feedstock biochar amendments on greenhouse gas emissions from a fertile soil[J]. *Geoderma*, 2013, 200/201: 90-98.
- [28] TENG Z, ZHAO X, YUAN J, *et al.* Phosphate functionalized iron based nanomaterials coupled with phosphate solubilizing bacteria as an efficient remediation system to enhance lead passivation in soil[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 419: 126433.
- [29] LI Z, SU M, DUAN X, *et al.* Induced biotransformation of lead(II) by *Enterobacter* sp. in SO₄-PO₄-Cl solution[J]. *J Hazard Mater*, 2018, 357: 491-497.
- [30] AHMAD S Z N, WAN SALLEH W N, ISMAIL A F, *et al.* Adsorptive removal of heavy metal ions using graphene-based nanomaterials: Toxicity, roles of functional groups and mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 126008.
- [31] WAN Z, XU Z, SUN Y, *et al.* Critical impact of nitrogen vacancies in nonradical carbocatalysis on nitrogen-doped graphitic biochar[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(10): 7004-7014.
- [32] ZHENG C, WU Q, HU X, *et al.* Adsorption behavior of heavy metal ions on a polymer-immobilized amphoteric biosorbent: Surface interaction assessment[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 403: 123801.
- [33] MA Z W, LIU H Q, LYU Q F. Porous biochar derived from tea saponin for supercapacitor electrode: Effect of preparation technique[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 40: 102773.
- [34] LIU Y, LI K, LIU Y, *et al.* The high-performance and mechanism of P-doped activated carbon as a catalyst for air-cathode microbial fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(42): 21149-21158.
- [35] LUO Y, LI Z, XU H, *et al.* Development of phosphorus composite biochar for simultaneous enhanced carbon sink and heavy metal immobilization in soil[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 831: 154845.
- [36] LI L, MA R, WEN T, *et al.* Functionalization of carbon nanomaterials by means of phytic acid for uranium enrichment[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 694: 133697.
- [37] WANG X, FENG J, CAI Y, *et al.* Porous biochar modified with polyethyleneimine (PEI) for effective enrichment of U(VI) in aqueous solution[J]. *Sci Total Environ*, 2020, S0048-9697(19): 34566-34568.
- [38] JIANG L, LIU X, YIN H, *et al.* The utilization of biomineralization technique based on microbial induced phosphate precipitation in remediation of potentially toxic ions contaminated soil: A mini review[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2020, 191: 110009.
- [39] JIANG W, CAI Q, XU W, *et al.* Cr(VI) adsorption and reduction by humic acid coated on magnetite[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(14): 8078-8085.