

碳热还原法制备的碳载零价铁对水中 U(VI) 的去除研究

王佳琦¹, 庞宏伟², 唐昊², 于淑君², 朱洪涛¹, 王祥学^{1,2,3}

(1. 华北电力大学 环境科学与工程系, 燃煤电站烟气多污染物协同控制实验室, 保定 071003; 2. 华北电力大学 环境科学与工程学院, 资源环境系统优化教育部重点实验室, 北京 102206; 3. 西南科技大学 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 绵阳 621010)

摘要: 随着核电的发展, 放射性污染物流入环境, 污染水土资源。纳米零价铁(nZVI)材料因还原性强、去除效率高等优势, 被广泛应用于水资源污染修复。本研究以海藻酸钠(SA)为碳源, 采用一步碳热还原法制备碳载零价铁(Fe-CB)材料, 并将其用于水溶液中放射性核素 U(VI)的去除。采用微观光谱和宏观实验研究 Fe-CB 对 U(VI)的吸附性能和作用机理。研究发现 Fe-CB 具有丰富的官能团(如-OH 和-COOH)及较高的比表面积, 弥补了纳米零价铁(nZVI)分散性差和去除效果低的不足。在 298 K 时, Fe-CB 对 U(VI)的吸附去除在 3 h 内达到平衡, 最大吸附量为 77.3 mg·g⁻¹, 是能够自发进行的化学吸附。X 射线光电子能谱分析仪(XPS)分析发现 Fe-CB 对 U(VI)的去除主要是通过吸附和还原的协同作用来实现的, 吸附过程是 U(VI)与 Fe-CB 发生表面络合, 还原过程是通过零价铁的还原性将 U(VI)还原成 U(IV)。研究结果表明 Fe-CB 材料可作为优良的吸附剂, 在环境污染治理领域具有良好的应用前景。

关键词: 零价铁; 碳材料; 铀; 吸附; 还原

中图分类号: X591 文献标识码: A

Carbothermic Synthesis of Carbon-supported Zero-valent Iron Material for Removal of U(VI) from Aqueous Solution

WANG Jiaqi¹, PANG Hongwei², TANG Hao², YU Shujun², ZHU Hongtao¹, WANG Xiangxue^{1,2,3}

(1. Hebei Key Lab of Power Plant Flue Gas Multi-Pollutants Control, Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China; 2. MOE Key Laboratory of Resources and Environmental Systems Optimization, College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 3. Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: With the development of nuclear power, radioactive pollutants discharge into the environment and then contaminate soil and water resources. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) materials are widely used in water remediation due to their strong reducibility and high removal efficiency. A carbon-based zero-valent iron material (Fe-CB) was prepared in this work. Fe-CB was fabricated using sodium alginate (SA) as a carbon source *via* one-step carbothermic method and then applied to eliminate U(VI) from aqueous solution. Its mechanism and adsorption properties of Fe-CB and U(VI) were studied by spectroscopic analyses and macroscopic experiments. The results illustrated that Fe-CB possessed of ample functional groups (such as -OH and -COOH) and high BET surface area, which made up for the dispersibility and

收稿日期: 2019-07-23; 收到修改稿日期: 2019-09-05

基金项目: 国家自然科学基金(21876048, 21906052, 21836001); 中央高校基本科研业务费专项资金(2018ZD11, 2018MS114); 核废物与环境安全国防重点学科实验室开放基金(17kfhk01)
National Natural Science Foundation of China (21876048, 201906052, 21836001); The Fundamental Research Funds for the Central Universities (2018ZD11, 2018MS114); The Open Foundation of Fundamental Science on Nuclear Waste and Environmental Security Laboratory (17kfhk01)

作者简介: 王佳琦(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: wjqncepu@163.com
WANG Jiaqi(1996-), male, Master candidate. E-mail: wjqncepu@163.com

通讯作者: 王祥学(1976-), 讲师. E-mail: xxwang@ncepu.edu.cn
WANG Xiangxue, lecturer. E-mail: xxwang@ncepu.edu.cn

low removal efficiency of nanoscale zero-valent iron (nZVI). The removal of U(VI) by Fe-CB achieved equilibrium in 3 h and the maximum sorption capacity was $77.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at 298 K. XPS analyses indicated that the U(VI) removal by Fe-CB was a synergistic effect of reductive adsorptive processes. Adsorption process resulted from surface complexation and the reduction process was dominated by U(VI) reduction to U(IV) by nZVI. The results show that Fe-CB can be used as an inexpensive and highly efficient pollutant scavenger, which has great potential for environment pollution management.

Key words: zero-valent iron; carbon material; uranium; adsorption; reduction

核电发展缓解了能源短缺的问题,铀作为核电的主要燃料,其开采和利用引起了广泛研究^[1-2]。随着铀矿开采力度的加大,产生的废渣及废水随之增加,伴随雨水冲刷及风化等自然条件,铀进入环境,污染水土资源,最终对人体健康造成危害。在水溶液中,高毒性的 U(VI)通常以稳定的 UO_2^{2+} 存在,是当前最常见的放射性污染物之一。因此,治理铀污染水体问题刻不容缓^[3-5]。在近几十年的研究中,传统的去除方法如吸附法、膜分离技术和离子交换法等已被成功运用,其中吸附法绿色高效,在污水修复中有很大的发展潜力^[3,6]。近年来,将溶解度高的 U(VI)转化为毒性低更易被去除的 U(IV)的还原材料也开始被重视,研发去除效率高、具有还原性的新型材料成为国内外学者关注的重点。

纳米零价铁材料(nZVI)由于反应活性高,能够高效地去除放射性核素,而被广泛应用于水体污染治理。例如:Li 等^[7]通过液相还原法制备的纯 nZVI 能够快速去除 U(VI),反应 2.5 h 后对 U(VI)的去除率高达 98.98%,吸附量为 $27.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Pang 等^[8]研究了 nZVI 和零价铁 ZVI 对 U(VI)的去除,发现 nZVI 能够提供更多的活性位点,nZVI 的去除率(~41%)远高于 ZVI(~17%)。随着对 nZVI 去除过程的深入研究,发现 nZVI 具有较强的磁性,在反应过程中易发生团聚,严重阻碍其吸附与还原能力,使得 nZVI 对于放射性核素的去除效果不佳^[9-11]。为了解决这个问题,研究者采用多孔材料如膨润土、水滑石、沸石等,与 nZVI 形成复合材料,通过这种方式提高 nZVI 分散性^[12-14]。由于这些负载材料不具备还原性或还原性低,在制备过程中需要添加其他还原剂,制备成本较高,在一定程度上限制了负载零价铁材料的应用。因此,理想的复合材料应具备不易被氧化、工艺简单、价格低廉等特点。

海藻酸钠(SA)是一种无毒、可生物降解的天然聚合物,在医学和食品领域被广泛研究^[15-16]。研究发现,海藻酸盐可作为一种强生物吸附剂用于去除 Pb(II)、Cu(II)和 Cd(II)等重金属离子和放射性核素^[17-20]。HU 等^[20]采用同轴电子注入法制备了海藻酸钠复合材料,用于 Cu(II)和 U(VI)的去除,研究发

现海藻酸钠中羧基和羟基参与了反应,对 Cu(II)和 U(VI)的去除量可达到 52.5 和 $138.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。SA 也常被用作增强剂或载体形成复合材料,如 Choe 等^[21]通过 SA 负载的黑曲霉对 Th(IV)的去除量高达 $303.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,是纯黑曲霉去除量的 2 倍。Eunbee 等^[22]利用 SA 复合普鲁士蓝,阻止普鲁士蓝聚集,加强了对 Cs(I)的去除效果。此外,SA 具有丰富的羧基, Fe^{3+} 可以直接与其羧基配位固定,形成稳定的交联体,为碳载零价铁的制备提供良好的前驱物^[23]。目前,SA 作为碳源还原负载零价铁对核素去除机理的研究鲜有报道。

本研究以 SA 作为碳源,与 Fe^{3+} 交联形成前驱体,通过一步碳热还原法制备碳负载零价铁颗粒(Fe-CB),研究其在不同条件下对水溶液中 U(VI)的去除效果,并探究 Fe-CB 对 U(VI)的去除机理。

1 实验方法

1.1 实验材料

试剂:海藻酸钠, $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaBH_4 、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、偶氮胂 III、 NaNO_3 、KBr 等购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 购自湖北楚盛威集团; HNO_3 和 NaOH 购自北京化工厂。以上药品等级均为分析纯,无需纯化可直接使用,实验用水为去离子水。

1.2 Fe-CB 的制备

采用一步碳热还原法合成 Fe-CB。取 2.5 g 海藻酸钠和 20 g 的 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 247.5 和 480 mL 的去离子水中,使用 12 号针头吸取海藻酸钠溶液并快速注入 FeCl_3 溶液中,使 Fe^{3+} 与海藻酸钠发生共价交联。待凝胶与溶液分离后使用尼龙网过滤,并用去离子水对凝胶反复冲洗。采用冷冻干燥机对凝胶干燥 48 h 后,放至管式炉中,在 N_2 保护下以 $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 2 h,自然冷却得到碳负载零价铁材料即 Fe-CB。

1.3 吸附试验

称取 0.632 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 L 去离子

水中, 配置成 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 U(VI) 储备液。以 10 mL 的聚乙烯离心管作为反应器, $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 作为背景电解质, 加入浓度为 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的吸附剂和初始浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 U(VI) 溶液, 使用微量 NaOH 或 HNO_3 调节 pH 至 5.0 ± 0.05 , 放置于恒温摇床反应 24 h 确保吸附达到平衡(温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 100 r/min)。反应结束后使用滤膜过滤, 采用偶氮胂 III 显色法测定滤液中 U(VI) 的浓度。所有实验均进行 3 次以上并取平均值以减少误差。U(VI) 在 Fe-CB 中的吸附量(q_e , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)和吸附率(Sorption, %)可用式(1, 2)计算得到:

$$\text{Sorption} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

式中, C_0 为污染物初始浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); C_e 为反应平衡时 U(VI) 的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为溶液的体积(mL); m 为 Fe-CB 的质量(g)。

1.4 材料表征

使用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima), 在 2θ 为 $15^\circ\sim 80^\circ$ 的扫描范围对 SA、nZVI 和 Fe-CB 结构进行分析; 经过光谱级 KBr 对材料压片处理, 利用红外光谱仪(FT-IR, Tensor Bruker)获取 Fe-CB 表面官能团信息, 扫描范围为 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; 使用扫描电子显微镜(SEM S4800, Hitachi)和 X 射线能谱仪(EDS JEOL JEMARF200F)分析材料的形貌和结构; 利用氮气吸附-脱附曲线(N_2 -BET, TriStar II 3020)对 nZVI 和 Fe-CB 进行比表面积和孔径的计算; 采用 XPS(ESCALAB-250)分析吸附前后 Fe-CB 表面组成。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征与性质

通过 SEM 和 EDS 对 Fe-CB 的微观面貌进行研究, 如图 1(a)所示, 制备的零价铁粒径约为 100 nm , 为纳米零价铁, 呈球均匀分布在碳表面。通过元素分布图(图 1(b))可以看出 nZVI 均匀地分布在碳表面, 表明 Fe^0 在 Fe-CB 材料中具有良好的分散性。Fe-CB 的 EDS 能谱如图 1(c)所示, 材料中存在 Fe、C 和 O 元素, 其中 C、O 元素是由碳化后的 SA 提供。综上所述说明实验成功制备了 Fe-CB。

图 2(a)为 SA、nZVI 和 Fe-CB 的 XRD 图谱。通过碳热还原后, Fe-CB 在 $2\theta=44.7^\circ$ 和 65.2° 处出现了零价铁的衍射尖峰, 表明交联体中的 Fe^{3+} 在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温下被还原成零价铁。纯 nZVI 在 $2\theta=35.6^\circ$ 处存在较弱的 Fe_2O_3 的特征峰^[13], 说明 nZVI 外层包裹

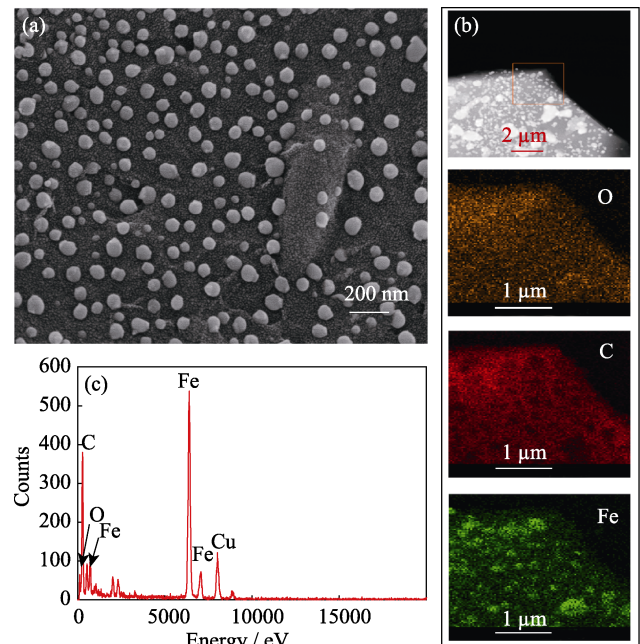


图 1 Fe-CB 的 SEM 照片(a), 元素分布图(b)与 EDS 能谱分析(c)
Fig. 1 SEM image (a), element mapping (b) and EDS pattern (c) of Fe-CB

了一层氧化铁薄膜, 造成 nZVI 活性低、稳定性差; 而经过高温碳化处理的 Fe-CB 没有出现 Fe_2O_3 特征峰, 说明其稳定性比纯 nZVI 更好。

图 2(b)为样品的 N_2 吸附-脱附等温线, 显示其为 IV 型吸附-脱附等温线^[24], 材料主要为介孔材料, 而介孔的存在对离子级别的污染物具有很强的去除效果。此外, 通过 BET 测得纯 nZVI 与 Fe-CB 的比表面积分别为 4.1 和 $346.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。表 1 为各材料的 BET 结果, 经过 973 K 碳化后, 比表面积增加, 这是因为煅烧后前驱体凝胶被碳化, 材料脱水, 起到了扩孔的作用, 从而确保材料对 U(VI) 的去除具有一定的优势。

采用 FT-IR 对 SA 和 Fe-CB 的表面官能团进行表征, 如图 2(c)所示。负载前后的 FT-IR 光谱基本一致, 在 3420 cm^{-1} 处有一个大而宽的特征峰, 对应 SA 和 Fe-CB 表面的 O-H 伸缩振动峰^[25]; 1550 和 1470 cm^{-1} 处的峰对应 -COOH 和 C-OH 的振动峰, 在负载后明显减小^[26], 这是由于在高温处理过程中, 部分 H_3O^+ 发生转化而流失。另外, 在 608 和 564 cm^{-1} 处出现了 Fe-O 的特征峰, 这是在烘干过程中 nZVI 被氧化形成的。

表 1 nZVI、SA 和 Fe-CB 的 BET 结果

Table 1 BET results of nZVI, SA and Fe-CB

Material	Specific surface area/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Pore diameter/nm
nZVI	4.1	1.03
SA	0.2	2.12
Fe-CB	346.6	20.12

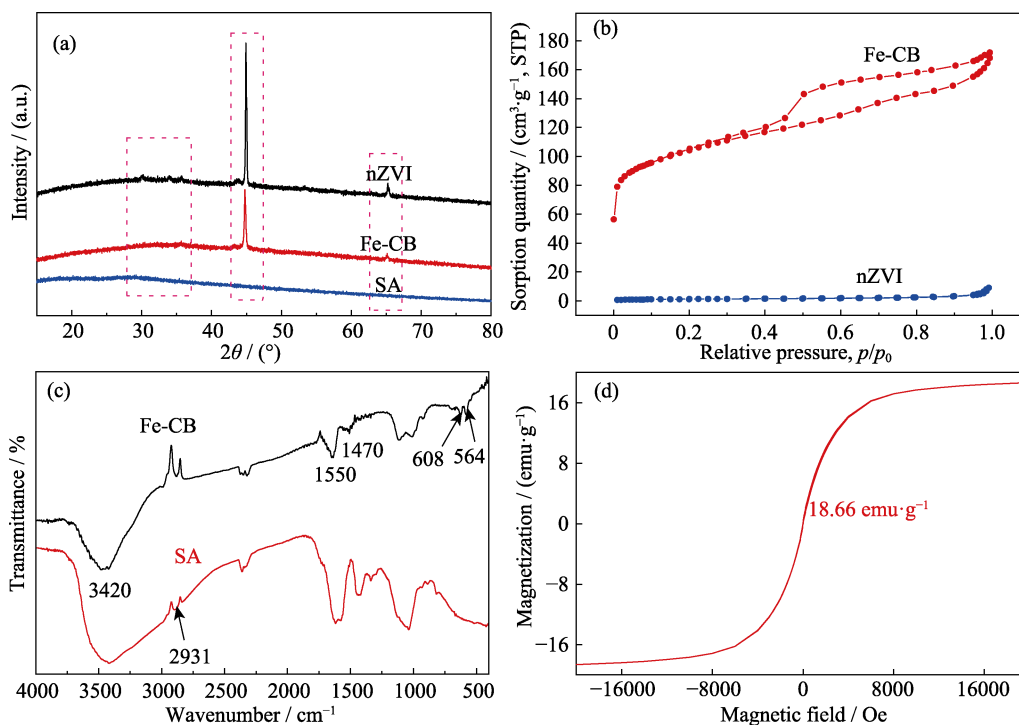


图 2 SA、nZVI 与 Fe-CB 的 XRD 图谱(a)和 N_2 吸附脱附等温线(b); SA 与 Fe-CB 的红外光谱图(c)和 Fe-CB 的磁滞回线(d)
Fig. 2 XRD patterns (a) and N_2 adsorption-desorption isotherm (b) of SA, nZVI and Fe-CB; FT-IR spectra (c) of SA and Fe-CB; magnetization curve (d) of Fe-CB

Fe-CB 的磁滞回线如图 2(d)所示, 材料的饱和磁化强度为 $18.66 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ($1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$, $1 \text{ Oe} = 79.6 \text{ A/m}$)。Fe-CB 的矫顽力可以忽略不计并且磁滞现象表现微弱, 表明材料具有超强的顺磁性^[27]。

2.2 吸附动力学

Fe-CB 对 U(VI) 的吸附量随时间的变化曲线如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出, 随着时间的延长, Fe-CB 对 U(VI) 的吸附量逐渐增加。在开始接触 60 min 内吸附量迅速增加, 说明在吸附开始阶段, Fe-CB 上的吸附位点被不断占据; 经过 3 h 接触后表面的吸附位点趋于饱和, 导致反应逐渐平衡。为进一步探讨 Fe-CB 对 U(VI) 的去除过程, 常用准一阶和准二阶动力学模型描述 Fe-CB 对 U(VI) 的吸附过

程, 如式(3, 4)所示:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中, $k_1 (\text{min}^{-1})$ 和 $k_2 (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 分别为两种动力学反应常数, Q_e 和 Q_t 分别为吸附平衡时和 t 时刻的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

分析准一阶动力学拟合(图 3(b))、准二阶动力学拟合(图 3(c))和动力学各参数拟合结果(表 2), 发现 $R_2^2 > R_1^2$, 且准二阶平衡吸附量为 $64.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明 Fe-CB 对 U(VI) 的吸附更符合准二阶动力学模型, 说明 Fe-CB 对 U(VI) 的吸附去除过程主要由化学吸附控制^[28]。

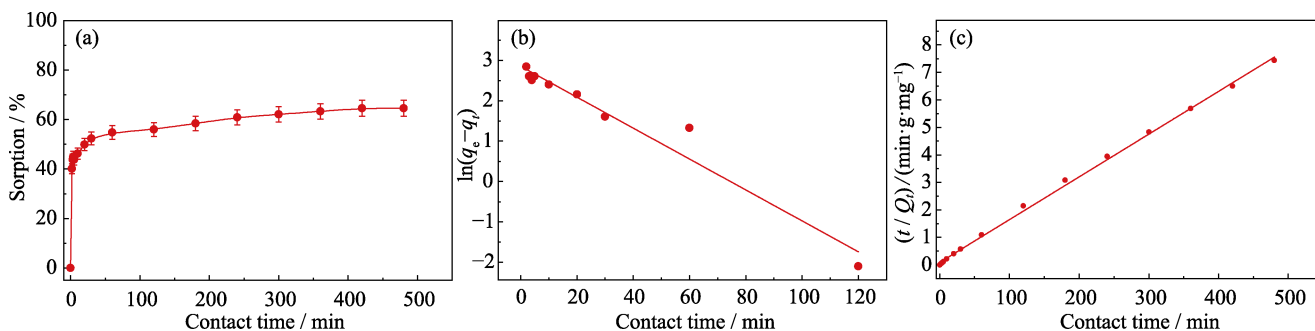


图 3 不同接触时间对 Fe-CB 吸附 U(VI) 的影响(a)、准一阶动力学拟合模型(b)和准二阶动力学拟合模型(c)
Fig. 3 Effect of contact time on the sorption of U(VI) by Fe-CB (a), and corresponding simulation of kinetics data by pseudo-first-order model (b) and pseudo-second-order model (c)

表 2 Fe-CB 对 U(VI) 吸附动力学的拟合参数
Table 2 Kinetic model parameters for remove of U(VI) by Fe-CB

Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
$k_1/(\text{min}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R_1^2	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R_2^2
0.4388	57.3	0.489	0.0026	64.3	0.998

2.3 等温线与吸附热力学

为探究反应温度对去除效果的影响, 在反应温度分别为 298、313 和 328 K 下, 对初始浓度为 5~70 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 U(VI) 进行吸附去除, 得到的等温线如图 4(a) 所示。从图中可以看出, 材料对 U(VI) 的吸附量随着温度升高而增加, 这是由于温度的上升加快了溶液中分子的运动速度, 促进 U(VI) 与 Fe-CB 上的不饱和离子进行交换。同时, 采用 Langmuir^[29] 和 Freundlich^[30] 等温线模型对数据进行非线性拟合探究材料的吸附机理, 相关数据可通过式(5, 6)计算。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

式中, k_L 和 k_F 分别为 Langmuir 常数和 Freundlich 常数; q_e 和 q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 分别代表平衡吸附量和最大吸附量; C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 为 U(VI) 吸附平衡后的质量浓度, n 为无量纲数。

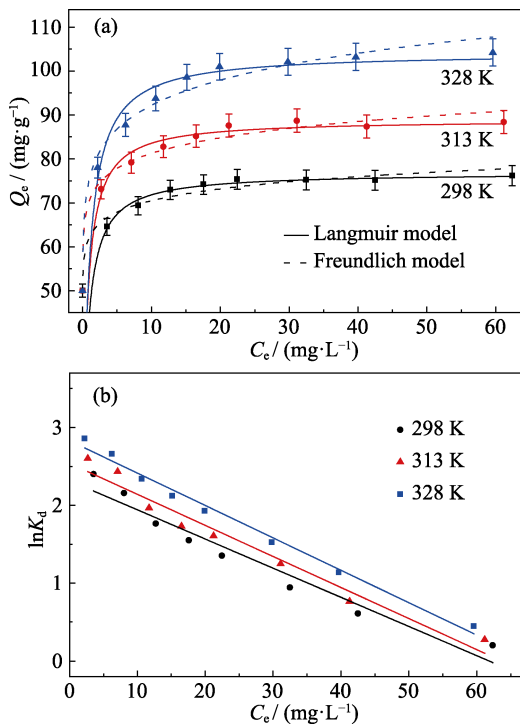


图 4 Fe-CB 对 U(VI) 的吸附等温线(a)和 $\ln K_d-C_e$ 的线性图(b)
Fig. 4 Adsorption isotherms (a) and linear plots of $\ln K_d$ against C_e (b) for the elimination of U(VI) by Fe-CB at 328, 313 and 298 K

表 3 Fe-CB 对 U(VI) 吸附等温线的拟合参数
Table 3 Fitting parameters of adsorption isotherms for U(VI) on Fe-CB

T/K	Langmuir model			Freundlich model		
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R_1^2	$k_F/(\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1})$	n	R_2^2
298	77.3	1.40	0.971	62.6	18.62	0.788
313	89.7	1.54	0.970	71.1	16.29	0.884
328	103.7	1.25	0.959	76.4	12.15	0.901

拟合结果如表 3 所示($R_1^2 > R_2^2$), 说明 Langmuir 模型能够更好地描述材料对 U(VI) 的吸附去除过程, 说明水溶液中均匀分散的 Fe-CB 能与 U(VI) 更全面地接触, 并且是单层吸附, 其在 298、313 和 328 K 时理论最大吸附量分别为 77.3、89.7 和 103.7 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

利用热力学计算探究材料的热力学性质。由热力学公式(7, 8)计算不同温度下的热力学数据, 其拟合结果如表 4 所示:

$$\ln k^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln k^0 \quad (8)$$

式中, ΔG^0 、 ΔH^0 和 ΔS^0 分别是吉布斯自由能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)、焓变 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和熵变 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), R 是理想气体常数 ($8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), T 是热力学温度 (K), $\ln K^0$ 是 $\ln K_d-C_e$ (图 4b) 的函数截距 ($K_d=q_e/C_e$)^[31]。

从表 4 可以看出, $\Delta H^0 > 0$ 和 $\Delta S^0 > 0$, 表明该反应是吸热和熵增的过程; 随着反应温度升高, ΔG^0 逐渐降低, 说明温度升高可以提高 Fe-CB 对 U(VI) 的去除效果。

2.4 pH 和离子强度的影响

pH 作为反映材料吸附性能的重要参数, 吸附性能与 U(VI) 在水中的溶解度和吸附剂的电性密切相关。图 5(a~b) 显示了 pH 和 NaNO_3 浓度对 Fe-CB 去除 U(VI) 的影响, 结果表明, Fe-CB 对 U(VI) 的吸附行为不受离子强度变化的影响, 为内层表面络合。说明水溶性的 U(VI) 与 Fe-CB 表面水化层的官能团通过化学键的形式结合, 形成稳定的化合物。

图 5(c, d) 分别为 Fe-CB 的 Zeta 电势分布图和不同 pH 下 U(VI) 离子的分布形态。当 $\text{pH} < 4$ 时, U(VI) 主要以 UO_2^{2+} 和 UO_2OH^+ 的形式存在, 而

表 4 不同温度下的热力学拟合数据

Table 4 Thermodynamic parameters at different temperatures

T/K	$\Delta G^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
298	-5.74		
313	-6.61	34.84	4.64
328	-7.72		

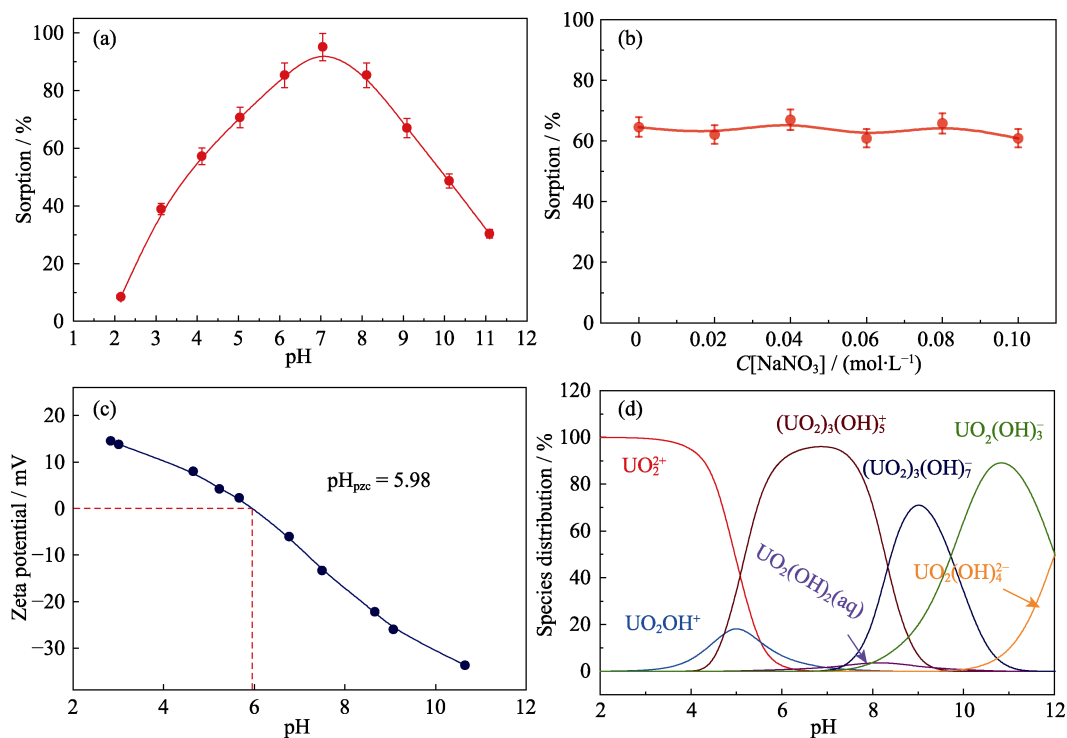


图 5 pH(a)与离子强度(b)对 Fe-CB 吸附能力的影响; pH 对 Fe-CB 表面电势的影响(c), 以及 U(VI)在不同 pH 水溶液中的物种分布(d)

Fig. 5 Effect of pH (a) and ionic strength (b) on U(VI) sorption by Fe-CB, Zeta-potential of Fe-CB (c), and relative distribution of U(VI) species in different pH (d)

Fe-CB 表面的官能团质子化,使 Fe-CB 带正电荷,两者之间存在强大的静电斥力,减弱材料的吸附力。在 pH 增至 7 的过程中, U(VI)会发生水解,形成 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 和 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$,且 Fe-CB 表面的正电荷开始减少,此时 U(VI)与材料表面的官能团发生络合反应^[32]。当溶液 $\text{pH} > 9$ 时,溶液中开始出现 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 和 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$,这是由于 Fe-CB 呈负电性,静电斥力增强,难以吸附在材料上,从而减缓了对 U(VI)的去除。

2.5 XPS 分析

通过对 Fe-CB 吸附 U(VI)前后的 XPS 光谱进行机理研究,结果如图 6 所示。如图 6(a)所示, C1s、O1s、Fe2p 特征峰的出现表明实验成功制备了 Fe-CB 材料。吸附后的图谱中出现了 U4f 峰,说明 Fe-CB 对 U(VI)进行了吸附。在 U4f 高分辨 XPS 光谱(图 6(b))中, 293 和 382 eV 处分别出现了 $\text{U}4f_{5/2}$ 和 $\text{U}4f_{7/2}$ 的特征峰^[33],进一步分析发现在 384.88、393.38 和 392.88、382.38 eV 处的峰分别归属于 U(VI)和 U(IV),说明该反应不仅有吸附过程,还存在还原反应, U(VI)被 Fe^0 还原成毒性低、更易被去除的 U(IV)。图 6(c)显示了 Fe2p 高分辨 XPS 光谱, 713.2 和 725.0 eV 的特征峰归属于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,如 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 。 Fe^0 出现在 706.4 eV 处,材料吸附 U(VI)后, Fe^0 的峰值降低和铁氧化物峰值增加,表明 Fe^0 与 U(VI)发生反应,

被氧化为 Fe(II)或 Fe(III),这与 U 4f 图谱相吻合^[34]。

在 O 1s 高分辨 XPS 光谱中(图 6(d)), 530.4 和 532.9 eV 分别对应 Fe-O 和羧基(-COOH),吸附后 Fe-O 的相对含量增加和 -COOH 的相对含量降低,表明材料的吸附机理可能是 -COOH 与 U(VI)形成了表面配合物; 531.3 eV 处的 C=O 相对含量的变化也表明其对 U(VI)的吸附有一定的作用。

XPS 光谱分析结果表明, Fe-CB 对 U(VI)的去除过程主要是由吸附和还原的协同作用实现的: U(VI)被吸附至 Fe-CB 形成表面络合物,部分 U(VI)会被 Fe^0 还原为溶解性较小更易被去除的 U(IV)。

3 结论

以海藻酸钠作为碳源,通过碳热还原法制备了碳载零价铁,并应用于 U(VI)的高效去除。研究表明:零价铁均匀地负载在碳基材料表面,弥补了零价铁易团聚的特点,使得材料可在 3 h 内达到反应平衡, 298 K 时的最大吸附量为 $77.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,对 U(VI)具有较高的去除效率。通过光谱分析发现, Fe-CB 主要由吸附和还原的协同作用达到较好的去除效果。本研究为负载零价铁的制备和 U(VI)的去除机理提供了新的认识, Fe-CB 材料在放射性污水净化方面具有广阔的应用前景。

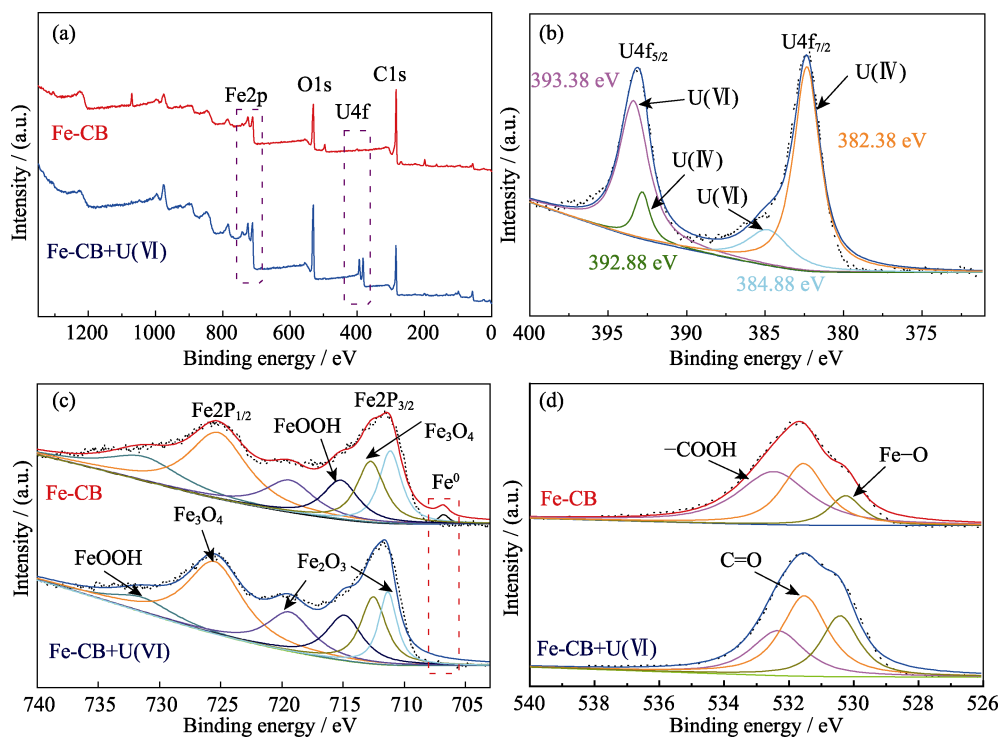


图6 Fe-CB 吸附 U(VI) 前后的 XPS 图谱 (a), U4f (b), Fe2p (c), O1s (d) 高分辨 XPS 图谱
 Fig. 6 XPS survey spectra of Fe-CB before and after reaction with U(VI) (a), high resolution XPS spectrum of U4f (b), and deconvolution analyses of Fe2p (c); O1s (d) for Fe-CB before and after U(VI) adsorption

参考文献:

- [1] WU YI-HAN, PANG HONG-WEI, YAO WEN, *et al.* Synthesis of rod-like metal-organic framework (MOF-5) nanomaterial for efficient removal of U(VI): batch experiments and spectroscopy study. *Sci. Bull.*, 2018, **63**(13): 831–839.
- [2] WANG XIANG-XUE, YU SHU-JUN, WANG XIANG-KE. Removal of radionuclides by metal-organic framework-based materials. *J. Inorg. Mater.*, 2019, **34**(1): 17–26.
- [3] PANG HONG-WEI, DIAO ZHUO-FAN, WANG XIANG-XUE, *et al.* Adsorptive and reductive removal of U(VI) by dictyophora indusiate-derived biochar supported sulfide NZVI from wastewater. *Chem. Eng. J.*, 2019, **366**: 368–377.
- [4] WANG XIANG-XUE, CHEN LONG, WANG LIN, *et al.* Synthesis of novel nanomaterials and their application in efficient removal of radionuclides. *Sci. China Chem.*, 2019, **62**(8): 933–967.
- [5] CHEN ZHONG-SHAN, WANG JIAN, PU ZENG-XIN, *et al.* Synthesis of magnetic Fe₃O₄/CFA composites for the efficient removal of U(VI) from wastewater. *Chem. Eng. J.*, 2017, **320**: 448–457.
- [6] YU SHU-JUN, WANG XIANG-XUE, YANG SHI-TONG, *et al.* Interaction of radionuclides with natural and manmade materials using XAFS technique. *Sci. China Chem.*, 2016, **60**(2): 170–187.
- [7] LI XIAO-YAN, LIU YI-BAO, HUA MING, *et al.* Removal of U(VI) from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron. *Nucl. Power Eng.*, 2013, **34**(2): 160–163.
- [8] PANG HONG-WEI, WU YI-HAN, HUANG SHU-YI, *et al.* Macroscopic and microscopic investigation of uranium elimination by Ca-Mg-Al-layered double hydroxide supported nanoscale zero valent iron. *Inorg. Chem. Front.*, 2018, **5**(10): 2657–2665.
- [9] LIU DA-QIAN, LIU ZHI-RONG, WANG CHANG-FU, *et al.* Removal of uranium(VI) from aqueous solution using nanoscale zero-valent iron supported on activated charcoal. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2016, **310**(3): 1131–1137.
- [10] ZHANG SI-HAI, WU MEI-FENG, TANG TING-TING, *et al.* Mechanism investigation of anoxic Cr(VI) removal by nano zero-valent iron based on XPS analysis in time scale. *Chem. Eng. J.*, 2018, **335**: 945–953.
- [11] TANG LIN, FENG HAO-PENG, TANG JING, *et al.* Treatment of arsenic in acid wastewater and river sediment by Fe@Fe₂O₃ nanobunches: the effect of environmental conditions and reaction mechanism. *Water Res.*, 2017, **117**: 175–186.
- [12] CAO ZHEN, LIU XUE, XU JIANG, *et al.* Removal of antibiotic florfenicol by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **51**(19): 11269–11277.
- [13] XU CONG-BIN, YANG WEN-JIE, SUN HONG-LIANG, *et al.* Performance and mechanism of Pb(II) removal by expanded graphite loaded with zero-valent iron. *J. Inorg. Mater.*, 2018, **33**(1): 41–47.
- [14] YANG XIAO-DAN, WANG YU-RU, LI MIN-RUI. Preparation, modification of nanoscale zero valent iron and its application for the removal of heavy metals and organic pollutants from wastewater. *Chem. Ind. Eng. Prog.*, 2019, **38**(7): 3412–3424.
- [15] MAHDAVINA GHOLAM-REZA, RAHMANI ZEINAB, KARAMIN SHIVA, *et al.* Magnetic/pH-sensitive kappa-carrageenan/sodium alginate hydrogel nanocomposite beads: preparation, swelling behavior, and drug delivery. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, 2014, **25**(17): 1891–1906.
- [16] LI DA-HAO, LÜ CHUN-XIAO, LIU LONG, *et al.* Egg-box structure in cobalt alginate: a new approach to multifunctional hierarchical mesoporous N-doped carbon nanofibers for efficient catalysis and energy storage. *ACS Central Sci.*, 2015, **1**(5): 261–269.
- [17] BERTAGNOLLI CAROLINE, CARLOS DA-SILVA, GUIBAL ERIC. Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from sargassum filipendula. *Chem. Eng. J.*, 2014, **237**: 362–371.
- [18] PAPAGEORGIOU S K, KOUVELOU E P, KATSAROS F K. Calcium alginate beads from Laminaria digitata for the removal of

- Cu²⁺ and Cd²⁺ from dilute aqueous metal solutions. *Desalination*, 2008, **224**(1/2/3): 293–306.
- [19] YI XIAO-FENG, SUN FU-LIANG, HAN FU-HAO, *et al.* Graphene oxide encapsulated polyvinyl alcohol/sodium alginate hydrogel microspheres for Cu(II) and U(VI) removal. *Ecotox. Environ. Safe*, 2018, **158**: 309–318.
- [20] HU SHU-HONG, LIN XIAO-YAN, ZHAO WEN-HUI, *et al.* Efficient simultaneous removal of U(VI) and Cu(II) from aqueous solution using core-shell nZVI@SA/CMC-Ca beads. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2018, **315**(2): 223–235.
- [21] CHOE SANG-RAK, HALDORAI YUVARAJ, JANG SUNG-CHAN, *et al.* Fabrication of alginate/humic acid/Fe-aminoclay hydrogel composed of a grafted-network for the efficient removal of strontium ions from aqueous solution. *Environ. Technol. Inno.*, 2018, **9**: 285–293.
- [22] CHO EUNBEE, KIM JONGHO, PARK CHAN-WOO, *et al.* Chemically bound Prussian blue in sodium alginate hydrogel for enhanced removal of Cs ions. *J. Hazard. Mater.*, 2018, **360**: 243–249.
- [23] AGBOVI HENRY-K, WILSON LEE-D. Flocculation optimization of orthophosphate with FeCl₃ and alginate using the Box-behnen response surface methodology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **56**(12): 3145–3155.
- [24] LIU XIN, CHEN CHANG-FENG, YE HONG-WU, *et al.* One-step hydrothermal growth of carbon nanofibers and insitu assembly of Ag nanowire@carbon nanofiber@Ag nanoparticles ternary composites for efficient photocatalytic removal of organic pollutants. *Carbon*, 2018, **131**: 213–222.
- [25] PANG HONG-WEI, HUANG SHU-YI, WU YI-HAN, *et al.* Efficient elimination of U(VI) by polyethyleneimine-decorated fly ash. *Inorg. Chem. Front.*, 2018, **5**(10): 2399–2407.
- [26] HU TAO, LIU QIN-ZE, GAO TING-TING, *et al.* Facile preparation of tannic acid-poly(vinyl alcohol)/sodium alginate hydrogel beads for methylene blue removal from simulated solution. *ACS Omega*, 2018, **3**(7): 7523–7531.
- [27] MAHDAVINA GHOLAM-REZA, MOUSANEZHAD SEDIGHEH, HOSSEINZADEH HAMED, *et al.* Magnetic hydrogel beads based on PVA/sodium alginate/laponite RD and studying their BSA adsorption. *Carbohydr. Polym.*, 2016, **147**: 379–391.
- [28] WU YI-HAN, LI BI-YUN, WANG XIANG-XUE, *et al.* Magnetic metal-organic frameworks (Fe₃O₄@ZIF-8) composites for U(VI) and Eu(III) elimination: simultaneously achieve favorable stability and functionality. *Chem. Eng. J.*, 2019, **378**: 122105–122117.
- [29] LIU XIA, WANG XIANG-XUE, LI JIA-XING, *et al.* Ozonated graphene oxides as high efficient sorbents for Sr(II) and U(VI) removal from aqueous solutions. *Sci. China Chem.*, 2016, **59**(7): 869–877.
- [30] ZHU HONG-SHAN, YUAN JIN-YUN, TAN XIAO-LI, *et al.* Efficient removal of Pb²⁺ by Tb-MOFs: identifying the adsorption mechanism through experimental and theoretical investigations. *Environ. Sci.: Nano*, 2019, **6**(1): 261–272.
- [31] WU YI-HAN, LI BI-YUN, WANG XIANG-XUE, *et al.* Determination of practical application potential of highly stable UiO-66-AO in Eu(III) elimination investigated by macroscopic and spectroscopic techniques. *Chem. Eng. J.*, 2019, **365**: 249–258.
- [32] YU SHU-JUN, YIN LING, PANG HONG-WEI, *et al.* Constructing sphere-like cobalt-molybdenum-nickel ternary hydroxide and calcined ternary oxide nanocomposites for efficient removal of U(VI) from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.*, 2018, **352**: 360–370.
- [33] XIA WEI, CHEN XING-XING, KUNDU SHANKHAMALA, *et al.* Chemical vapor synthesis of secondary carbon nanotubes catalyzed by iron nanoparticles electrodeposited on primary carbon nanotubes. *Surf. Coat. Tech.*, 2007, **201**(22/23): 9232–9237.
- [34] SHENG GUO-DONG, YANG PENG-JIE, TANG YAN-NA, *et al.* New insights into the primary roles of diatomite in the enhanced sequestration of UO₂²⁺ by zerovalent iron nanoparticles: an advanced approach utilizing XPS and EXAFS. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2016, **193**: 189–197.