

三元水滑石负载的硫化纳米零价铁对铀的 高效去除与机理研究

庞宏伟¹, 唐昊¹, 王佳琦², 王祥学^{1,2}, 于淑君¹

(1. 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; 2. 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)

摘要: 纳米零价铁材料(NZVI)被广泛用于环境中放射性核素 U(VI)的去除, 但是单纯的 NZVI 存在稳定性差、去除效果差等不足。本研究结合表面钝化技术与负载技术制备得到 Ca-Mg-Al 水滑石负载的硫化纳米零价铁材料 (CMAL-SNZVI), 并将其用于 U(VI)的高效去除。结合宏观试验与光谱分析表征得到的结果表明, CMAL-SNZVI 材料具有出色的理化性质与较高的活性, 对水溶液中 U(VI)的去除具有优良的效果, 在 2 h 内可以达到反应平衡, 且最大吸附量可达 175.7 mg·g⁻¹。CMAL-SNZVI 对 U(VI)的去除主要是由吸附过程与氧化还原反应相结合的方式: 吸附过程中 U(VI)与材料中的 CMAL 基底、SNZVI 的表层通过内层表面络合作用结合; 还原过程中材料的 NZVI 内核将 U(VI)还原成低毒难溶的 U(IV)后去除。CMAL-SNZVI 可为 NZVI 材料的改性方法提供新的研究方向, 同时, CMAL-SNZVI 在污染物去除方面表现优异, 可以作为出色的环境修复材料。

关键词: 硫化纳米零价铁; 双金属氢氧化物; U(VI); 吸附; 还原

中图分类号: X591 文献标识码: A

Ternary Layered Double Hydroxide Supported Sulfide NZVI: Efficient U(VI) Elimination and Mechanism

PANG Hongwei¹, TANG Hao¹, WANG Jiaqi², WANG Xiangxue^{1,2}, YU Shujun¹

(1. MOE Key Laboratory of Resources and Environmental Systems Optimization, College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 2. 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)

Abstract: Nanoscale zero-valent iron (NZVI) has been widely applied to eliminate radionuclide U(VI). However, poor stability and low efficiency restrict the employment of pure NZVI. In this study, surface passivation and dispersion technology were employed together. Ca-Mg-Al layered double hydroxide supported sulfide NZVI (CMAL-SNZVI) was synthesized and applied for U(VI) elimination. Macroscopic and microscopic investigations demonstrate the outstanding physicochemical properties, high reactivity and excellent performance for U(VI) removal. The reaction process can be achieved equilibrium within 2 h and the maximum elimination capacity reaches 175.7 mg·g⁻¹. The removal mechanism of U(VI) on CMAL-SNZVI is the synergistic effect between adsorption and reduction, through which U(VI) can be adsorbed by CMAL base and the SNZVI surface *via* inner-sphere surface

收稿日期: 2019-07-19; 收到修改稿日期: 2019-08-24

基金项目: 国家自然科学基金(21906052, 21876048); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2018ZD11, 2018MS114)
National Natural Science Foundation of China (21906052, 21876048); Special Funds for Basic Research Operating Costs of Central Colleges and Universities (2018ZD11, 2018MS114)

作者简介: 庞宏伟(1994-), 男, 博士研究生. E-mail: panghw1994@163.com
PANG Hongwei(1994-), male, PhD candidate. E-mail: panghw1994@163.com

通讯作者: 于淑君, 博士, 讲师. E-mail: sjyu@ncepu.edu.cn
YU Shujun, PhD, lecturer. E-mail: sjyu@ncepu.edu.cn

complexation, U(VI) can be reduced into less toxic and insoluble U(IV) by Fe⁰ inner core. Overall, the synthesis of CMAL-SNZVI can lead a new direction of NZVI modification. In the meantime, the outstanding performance of U(VI) removal indicate the potential of CMAL-SNZVI as excellent material for environment remediation.

Key words: SNZVI; layered double hydroxide; U(VI); adsorption; reduction

铀[U(VI)]作为核能的主要原料之一,在能源和军事方面具有广泛的应用价值。但在核工业中,核泄漏、核电站事故以及运输事故等会导致大量的未经处理的U(VI)直接排放进入水环境。而U(VI)具有的毒性、放射性、致癌性和诱变性,已成为军工和民生核工业中应用最为广泛的放射性污染物之一^[1-3]。因此,含U(VI)废水的净化已成为亟待解决的环境问题。相对于光(电)催化、膜过滤、离子交换等繁琐的去除方法,简便易行的吸附法被广泛应用于水中放射性核素的去除^[4-6]。而铀在环境中主要以多种价态的化合物形式存在,其中高价态的铀毒性与溶解性更强,因此,将U(VI)还原成低毒难溶易分离的U(IV)的还原法也在近年逐步兴起^[7]。

在过去的数十年中,纳米零价铁材料(Nanoscale zero-valent iron, NZVI)已经被国内外学者广泛研究用于环境中污染物的去除,如重金属、含氯有机污染物、染料和放射性核素等^[8-9]。其主要原因有:零价铁材料的制备过程简单,价格低廉;铁元素是地壳中含量第四的元素,比Mn⁰、石墨烯材料等更具有环境友好性;出色的理化性质与活性。相比于微米级零价铁材料(microscale ZVI),NZVI的纳米级尺寸、高表面活性以及出色的去除效率使其在水污染治理中表现优异^[10-11]。文献[12-13]研究表明,NZVI具有经典的核壳结构,即具有零价铁的内核(Fe⁰)以及铁氧化物的外壳(Fe_xO_y)。但由于其自身的表面活性以及磁性,NZVI的应用与表现常受限于颗粒之间的团聚以及材料易被氧化的性质。因此,NZVI的表面钝化以及负载已成为近年来零价铁材料的主要研究方向。

硫化纳米零价铁(S-NZVI)是在Fe⁰表面包裹一层铁硫化物(FeS_n)的改性方法,可以钝化NZVI的表面,减缓氧化速率,也可以提高其吸附性能,对于水污染的治理,具有环保、成本低、技术可行性高等优点^[14-15]。层状双金属氢氧化物(Layered double hydroxide, LDH),别名水滑石,是一种具有2D结构的阴离子黏土矿物材料。水滑石的结构式可以表示为[M^{II}_{1-x}M^{III}_z(OH)₂]^{z+}[(A^{m-})_{z/m}]^{z-}·nH₂O, M^{II}和M^{III}代表二价和三价的金属阳离子(例如Ca²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Al³⁺和Fe³⁺)而A^{m-}代表高活性的插层或层间阴离子(例如ClO₄⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻和NO₃⁻), z为

M^{II}/(M^{II}+M^{III})的摩尔比值,而n为插层水分子的摩尔数^[16-17]。水滑石基材料具有优异的理化性质,被广泛用于吸附、催化等领域^[4,18],且其具有相当可观的比表面积、表面活性以及廉价易制备的性质,常被作为基底材料对其他材料进行改性。

本工作采用水热合成法制备Ca-Mg-Al三元水滑石(Ca-Mg-Al-LDH, CMAL),在其表面负载SNZVI,制得三元水滑石负载的硫化纳米零价铁材料(CMAL-SNZVI),并将其用于水溶液中U(VI)的去除。采用宏观吸附试验与微观表征手段相结合的方式对CMAL-SNZVI材料进行研究,并探究其对U(VI)的去除机理。

1 实验方法

1.1 化学品与实验试剂

实验所用的所有化学试剂在使用时均未进行二次提纯。FeSO₄·7H₂O、NaBH₄、Na₂S₂O₄、Ca(NO₃)₂·4H₂O、Mg(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O、尿素、NaNO₃等购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,NaOH、HNO₃和无水乙醇购自北京化工厂,UO₂(NO₃)₂·6H₂O购自湖北楚盛威化工有限公司。本实验中无氧水均使用通入氮气15 min以上的去离子水(18.25 MΩ·cm⁻¹)。

1.2 材料合成

采用水热法一步合成CMAL,即取19.2 g尿素溶于80 mL去离子水,并向其加入4.1 g Mg(NO₃)₂·6H₂O, 3.8 g Ca(NO₃)₂·4H₂O以及6.0 g Al(NO₃)₃·9H₂O,对悬浊液超声30 min,待所有固体全部溶解后,转移至聚四氟乙烯反应釜内,在140 °C下加热36 h,冷却后采用无水乙醇与去离子水交替清洗的方式清洗若干次并离心,剩余固体置于冷冻干燥机内干燥48 h。

采用原位生长法制备CMAL-SNZVI,即在氮气氛围的手套箱内,取5.0 g CMAL与0.11 g Na₂S₂O₄置于250 mL FeSO₄溶液(0.054 mol·L⁻¹)并加以机械搅拌,使S/Fe摩尔比控制在0.14。充分混匀后用分液漏斗逐滴加入250 mL NaBH₄溶液(0.108 mol·L⁻¹)并持续搅拌。在此过程中,NaBH₄与可溶性Fe²⁺反应生成NZVI,而Na₂S₂O₄分解生成H₂S, H₂S与Fe²⁺相互作用形成SNZVI的FeS_n外壳。使用磁铁将

CMAL-SNZVI与水溶液分离,采用无氧无水乙醇与无氧水交替清洗的方式清洗数次,最后将固体冷冻并置于冻干机中干燥48 h,干燥后的样品放回手套箱内研磨备用。

SNZVI的制备过程与上述方法类似,即不加入CMAL即可。

1.3 宏观实验方法

为更好地探究材料的实际应用效果,实验除材料制备与保存步骤外,所有宏观实验均在空气中10 mL聚乙烯离心管内进行。为模拟实际水体中的离子与环境,实验采用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 作为背景离子,在 $\text{pH}=5.0\pm 0.05$ 、反应温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间18 h、吸附剂固液比 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以及初始污染物浓度 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,对CMAL与CMAL-SNZVI去除U(VI)的效果进行研究。而动力学、等温线、pH与离子强度实验则分别选取反应时间、初始污染物浓度、背景溶液pH与背景离子浓度作为单一变量进行研究。使用偶氮胂III显色法,利用紫外分光光度计(Shimadzu UV-2550)在波长为650 nm下对U(VI)的剩余量进行测定,所有实验均进行3次以上并取平均值。U(VI)的去除效率由式(1, 2)进行计算,其中 C_0 为污染物的初始浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_e 为污染物在反应平衡时的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),Adsorption为去除效率, Q_e 为吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), m 与 V 为吸附剂的质量(g)与溶液体积(mL)^[19]。

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

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

1.4 表征方法

使用Hitachi S-4800型扫描电子显微镜(SEM)与FEI Tecnai S-TWIN型透射电子显微镜(TEM)对CMAL-SNZVI系列材料进行表面形貌分析。采用能量色散X射线谱(EDS, JEOL JEMARF200F)对材料进行元素含量与分布分析。利用氮气吸附-脱附曲线(N_2 -BET, TriStar II 3020)计算材料的比表面积。使用X射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV)对材料晶体结构进行表征。采用X射线光电子能谱仪分析(XPS, ESCALAB-250)吸附反应前后CMAL-SNZVI的表面结构和组成,并对U4f, Fe2p, S2p, Ca2p, Mg1s, Al2p处进行高分辨XPS分析。

1.5 数据处理

使用Origin 8.0与Microsoft Excel 2013软件进行数据处理与绘图,通过Visual MINTEQ软件对U(VI)的物种分布曲线图进行模拟。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征与性质

采用SEM与TEM对CMAL-SNZVI系列材料的微观形貌进行研究。SEM分析结果表明,NZVI材料的颗粒尺寸均匀且为纳米级别,但NZVI之间出现了团聚与链式聚合(如图1(A))。SNZVI的微观形貌显示 FeS_n 的外壳大大提高了NZVI的分散性(图1(B))。图1(C, D)分别为CMAL材料的SEM与TEM照片,说明CMAL具有棒状和层状结构,是理想的基底材料。而负载SNZVI后的材料形貌(图1(E, F))则显示SNZVI成功负载于CMAL上,且分散在水滑石材料的层间与表面。图2(A~F)分别为Ca, Mg, Al, Fe, S, O元素在CMAL-SNZVI材料中的分布图,结果表明SNZVI被成功负载在三元水滑石上,且 Fe^0 内核被 Fe_xO_y 的 FeS_n 覆盖。CMAL-SNZVI的EDS能量图谱如图2(G)所示,其中Ca, Mg, Al和C元素来自CMAL材料中的金属氢氧化物与内层 CO_3^{2-} 的插层,而Fe和S元素则来自SNZVI的表面负载,Cu元素则是在制样过程中产生的。由图2(G)中内插表可以得到,Fe, S, O元素的原子分数分别为9.95%, 0.62%与76.73%,CMAL-SNZVI材料中实际的S/Fe约为0.06。

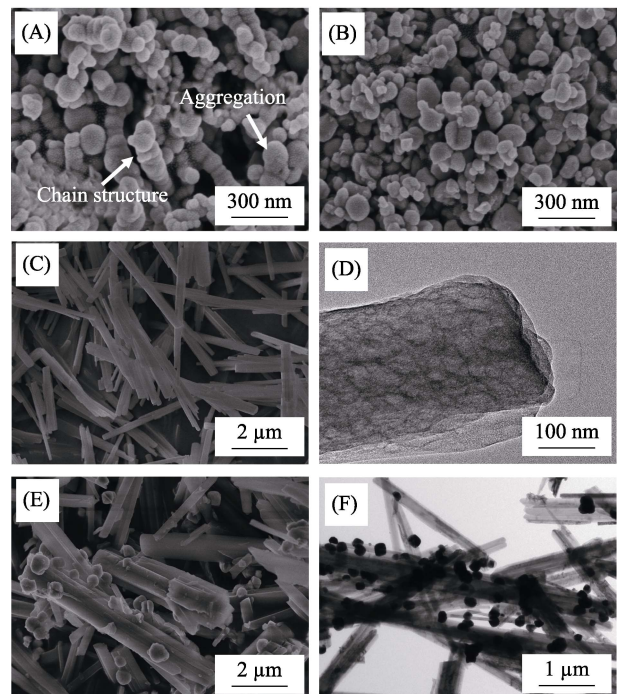


图1 NZVI(A)、SNZVI(B)、CMAL(C)与CMAL-SNZVI(E)的SEM照片;CMAL(D)与CMAL-SNZVI(F)的TEM照片

Fig. 1 SEM images of NZVI (A), SNZVI (B), CMAL (C) and CMAL-SNZVI (E); TEM images of CMAL (D) and CMAL-SNZVI (F)

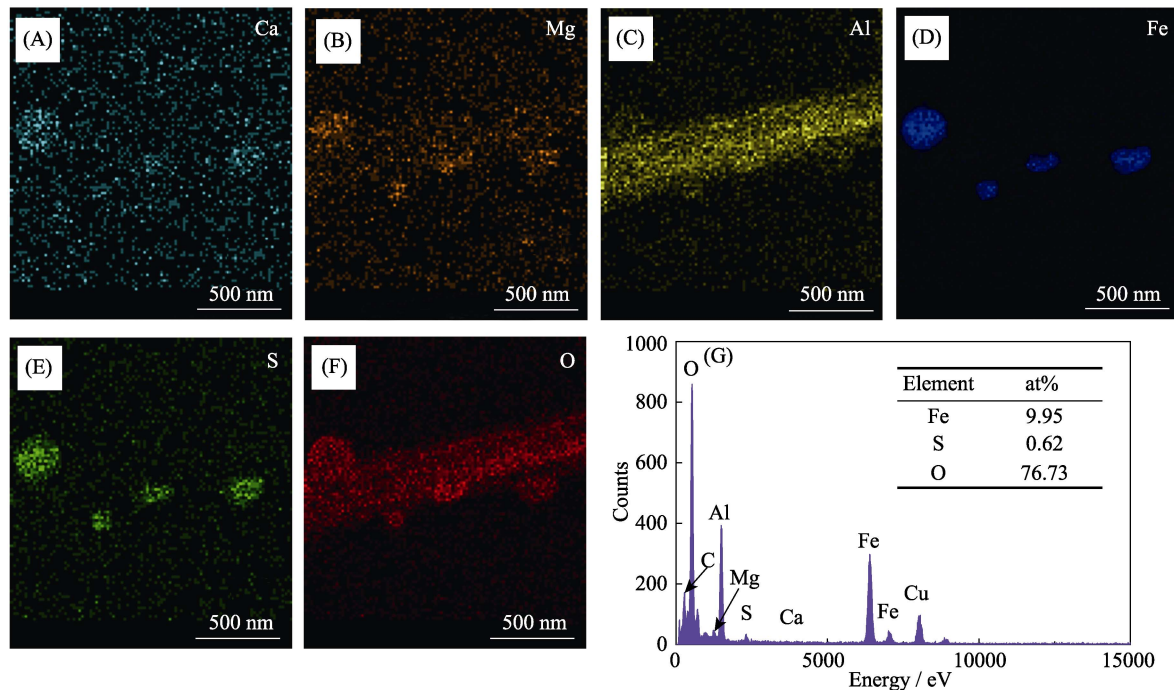


图 2 CMAL-SNZVI 中 Ca(A), Mg(B), Al(C), Fe(D), S(E), O(F)元素的分布图与 EDS 能谱分析(G)

Fig. 2 Element mapping of Ca(A), Mg(B), Al(C), Fe(D), S(E), and O(F), and EDS pattern (G) of CMAL-SNZVI

CMAL-SNZVI 材料的性质表征结果如图 3 所示。图 3(A)为 CMAL、SNZVI 以及复合材料的 XRD 图谱, 其中, 根据 JCPDS 87-0493, CMAL 与 CMAL-SNZVI 材料中均在 $2\theta=15.3^\circ$, 26.8° , 32.5° 和 34.8° 处出现了(003), (006), (009)以及(012)的衍射峰, 即类水滑石材料特有的衍射峰, 说明实验成功制备了水滑石材料, 并且具备良好的结构和晶型。CMAL-SNZVI 与 SNZVI 材料在 $2\theta=44.8^\circ$ 和 65.3° 处出现了(110)和(102)零价铁的特征峰, 而 CMAL 衍射谱中却未出现, 说明零价铁被成功负载。SNZVI 与 CMAL-SNZVI 的 XRD 图谱显示它们不具备较好的晶型, 这是由于引入表面硫化物造成的。负载材料与 SNZVI 材料均未出现其他铁氧化物的峰, 说明材料未被氧化, 铁硫化物的外壳使 Fe^0 内核保存完好。

图 3(B)为 CMAL-SNZVI 的 N_2 吸附-脱附等温线, 通过计算得出, 该材料的比表面积为 $55.38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 远大于文献[20]报道的 SNZVI 材料的比表面积, 说明 CMAL 的引入大大提高了材料的比表面积。II 型吸附-脱附曲线以及很小的滞后环说明材料为非多孔性固体, 也证明材料的结构为层状基底与球状 SNZVI 的结合。一般来说, 比表面积的大小决定了其表面官能团的多少, 比表面积大的材料会提供更多的接触位点供污染物结合, 以达到去除污染物的目的[21]。图 3(C)为 CMAL-SNZVI 材料的磁滞回线曲线, 其饱和磁化强度可以达到 $21.75 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ($1 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}=1 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, $1 \text{ Oe}=(1000/4\pi)\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$), 微弱

的矫顽力和磁滞回环说明材料在磁场下的磁滞损耗较低[22], 磁性材料在工业应用中回收方便, 可以进行再利用。

2.2 反应动力学研究

为了评估 CMAL 与 CMAL-SNZVI 材料对 U(VI) 的去除效率, 对两种材料进行动力学分析, 并使用拟一阶动力学和拟二阶动力学对材料去除 U(VI) 过程进行了研究。两种动力学模型如式(3, 4)所示, 其中, t 代表材料与污染物的接触时间(min), $k_1(\text{min}^{-1})$ 和 $k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 分别为两种动力学方程常数, Q_e 与 Q_t 分别为平衡时和在 t 时刻的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。表 1 为两种动力学拟合的相关参数[9]。

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

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

如图 4(A)所示, CMAL 与 CMAL-SNZVI 在吸附 120 min 内对 U(VI) 的去除均达到了平衡状态, 说明两种材料均对 U(VI) 有着较高的去除效率。两种材料对污染物的去除率达到了 60% 和 90%, 说明 SNZVI 的引入提高了 CMAL-SNZVI 对 U(VI) 的去除效率。

如图 4(B)(拟一阶动力学拟合)和图 4(C)(拟二阶动力学拟合), 通过计算可以得出, 两种材料对 U(VI) 的去除更符合拟二阶动力学方程, 且在 2 h 内达到吸附平衡, 说明材料对 U(VI) 的吸附具有较快的反应速率, 在实际应用中有快速反应的优势[23]。

吸附前 120 min 内, 材料对 U(VI) 的去除速率较高, 说明水溶液中 U(VI) 离子与材料表面的反应位点迅速结合, 吸附 120 min 后, 反应达到平衡, 说明材料表面的活性位点被 U(VI) 不断占据, 达到饱和。

2.3 吸附等温线

如图 4(D) 所示, 对比了 CMAL 与 CMAL-SNZVI 材料 25 °C 的吸附等温线, 用 Langmuir 模型与 Freundlich 模型拟合两组等温线数据。一般,

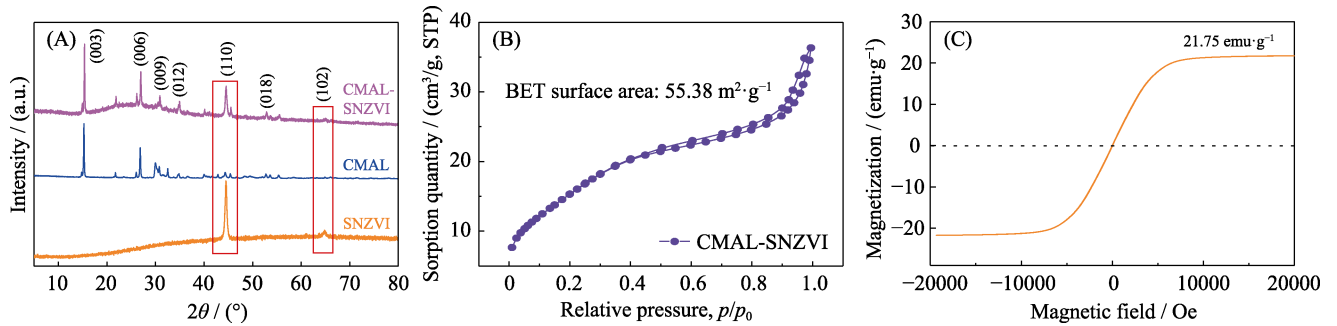


图 3 CMAL-SNZVI、CMAL 和 SNZVI 的 XRD 图谱(A), CMAL-SNZVI 的 N₂ 吸附-脱附等温线(B)与磁滞回线(C)
Fig.3 XRD patterns (A) of CMAL-SNZVI, CMAL and SNZVI, N₂ adsorption-desorption isotherm (B) and magnetization curve (C) of CMAL-SNZVI

表 1 CAML 与 CMAL-SNZVI 对 U(VI) 去除的相关动力学参数
Table 1 Kinetic modeling of U(VI) adsorption on CMAL and CMAL-SNZVI

Material	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
	k_1/min^{-1}	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
CMAL	0.049	62.62	0.95	0.0015	65.36	0.99
CMAL-SNZVI	0.121	87.60	0.94	0.0036	90.09	0.99

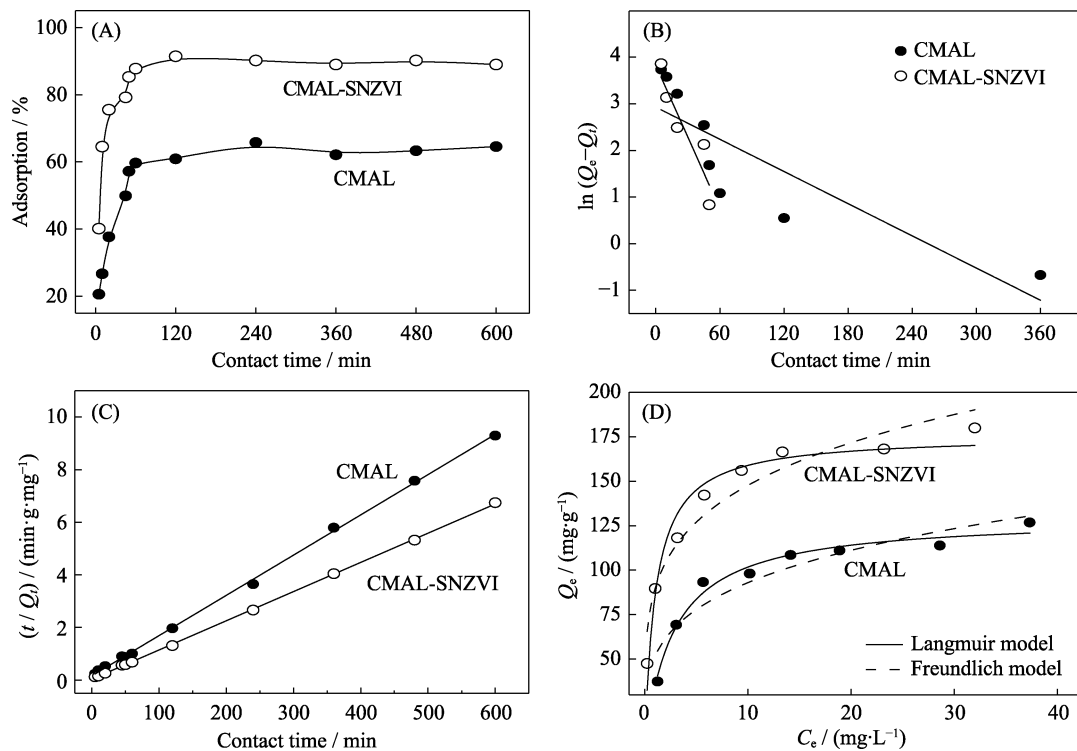


图 4 CMAL-SNZVI 与 CMAL 去除 U(VI) 的吸附动力学(A), 拟一阶动力学模型(B) 与拟二阶动力学模型(C)拟合情况以及 25 °C 时的吸附等温线(D)

Fig. 4 Adsorption kinetics (A), pseudo-first-order (B) and pseudo-second-order kinetic plots (C), adsorption isotherms (D) of U(VI) adsorption on CMAL-SNZVI and CMAL

Langmuir 模型常用于描述分散均匀的吸附剂与污染物之间的单层吸附, 而 Freundlich 模型常用于描述分散不均匀材料的多层吸附过程。两种模型的表达式如式(5, 6)所示, 其中, Q_e 与 Q_{\max} 为吸附平衡时的吸附量与理论的最大吸附量, K_L ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$) 与 K_F ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) 分别为 Langmuir 与 Freundlich 模型的计算常数, C_e 为溶液中残留 U(VI) 的含量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), n 为 Freundlich 吸附曲线的无量纲常数^[24]。

$$Q_e = \frac{K_L Q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

通过两种经典的等温线模型拟合, 相关参数如表 2 所示, 相关系数较高说明 CMAL 与 CMAL-SNZVI 均适用于 Langmuir 模型, 说明吸附反应为单层吸附, 水溶液中的吸附剂分散均匀, 且可与 U(VI) 进行更全面的接触。CMAL-SNZVI 与 CMAL 在 25 °C 的最大吸附量分别为 175.7 与 129.8 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。表 3 为 CMAL 与 CMAL-SNZVI 两种材料与其他相关材料的最大吸附量与相关实验条件对比。数据表明, 在相关材料中两种材料对 U(VI) 的去除效率较高, 说明 CMAL 系列材料在实际环境污染治理中有着优异的潜力。

2.4 机理研究

2.4.1 pH 与溶液离子浓度的研究

通过宏观现象探究微观机理是常见的研究方法之一^[25]。图 5(A, C) 分别为 CMAL 与 CMAL-SNZVI 材料在不同 pH 以及不同溶液离子浓度下对 U(VI) 的去除结果。两种材料对 U(VI) 的去除受 pH 的影响,

但几乎不受背景溶液离子强度的影响, 说明材料对于污染物的去除过程属于内层表面络合。一般相对于外层表面络合, 内层络合过程中, 吸附剂与污染物之间通过化学键的方式进行结合, 形成相对稳定的化合物, 污染物不易从吸附剂上解吸^[21], 这在实际工程领域中更有实用价值。

图 5(B) 为 CMAL-SNZVI 材料在不同 pH 条件下的 Zeta 电势分布图, 电势零点时材料表面 pH 为 7.29。图 5(D) 为不同溶液 pH 下 U(VI) 离子的形态分布情况。对比图 5(A, B), 反应在低 pH 情况下, U(VI) 在水溶液中多以阳离子形式存在, 例如 UO_2^{2+} , UO_2OH^+ 与 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, 而此时表面带正电的 CMAL-SNZVI 与溶液中的阳离子产生静电斥力, 导致去除效率不佳。对比图 5(B, D) 可以发现, 随着 pH 不断升高 ($4.50 < \text{pH} < 7.29$), 材料表面所带正电荷逐渐减少, 与此同时, 溶液中 U(VI) 的物种形态由阳离子主导逐渐出现阴离子 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$, 因此静电斥力比低 pH 条件下减小, 吸附量发生显著提升。在 $\text{pH} > 7.29$ 时, 溶液中的阴离子逐渐占据主导地位, 例如 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ 与 $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$, 同时与表面初始带负电的材料再次产生静电斥力, 导致吸附效率降低。综上, CMAL-SNZVI 对 U(VI) 的去除为内层表面络合, 且受到静电作用的影响。

2.4.2 XPS 分析

为了深入研究 CMAL-SNZVI 对 U(VI) 的去除机理, 对反应前后的材料进行 XPS 分析, 如图 6(A) 所示。材料在与 U(VI) 反应前后均出现了 Ca2p、Mg1s、Al2p 与 C1s 的特征峰, 说明 CMAL 材料三种阳离子

表 2 25 °C 下 CMAL 与 CMAL-SNZVI 对 U(VI) 去除的等温线拟合及其相关参数

Table 2 Parameters calculated from the Langmuir and Freundlich models for U(VI) adsorption on CMAL-SNZVI at 25 °C

Adsorbent	Langmuir model			Freundlich model		
	$Q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2
CMAL	129.8	0.36	0.975	51.5	3.89	0.877
CMAL-SNZVI	175.7	0.95	0.954	89.5	4.60	0.933

表 3 不同吸附材料对 U(VI) 的去除效果对比

Table 3 Comparison of CMAL-SNZVI with other typical adsorbents for U(VI) decontamination

Adsorbent	pH	Equilibrium time/h	Removal capacity $/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Ref.
nZVI/C composite	4.0	Not given	103.1	[25]
g-C ₃ N ₄ @Ni-Mg-Al-LDH	5.0	6	99.7	[26]
Ca-Mg-Al-LDH	5.0	24	132.5	[27]
GO@LDH	4.5	10	159.7	[28]
Magnetic biochar	3.0	12	54.4	[29]
CMAL	5.0	2	129.8	This study
CMAL-SNZVI	5.0	2	175.7	

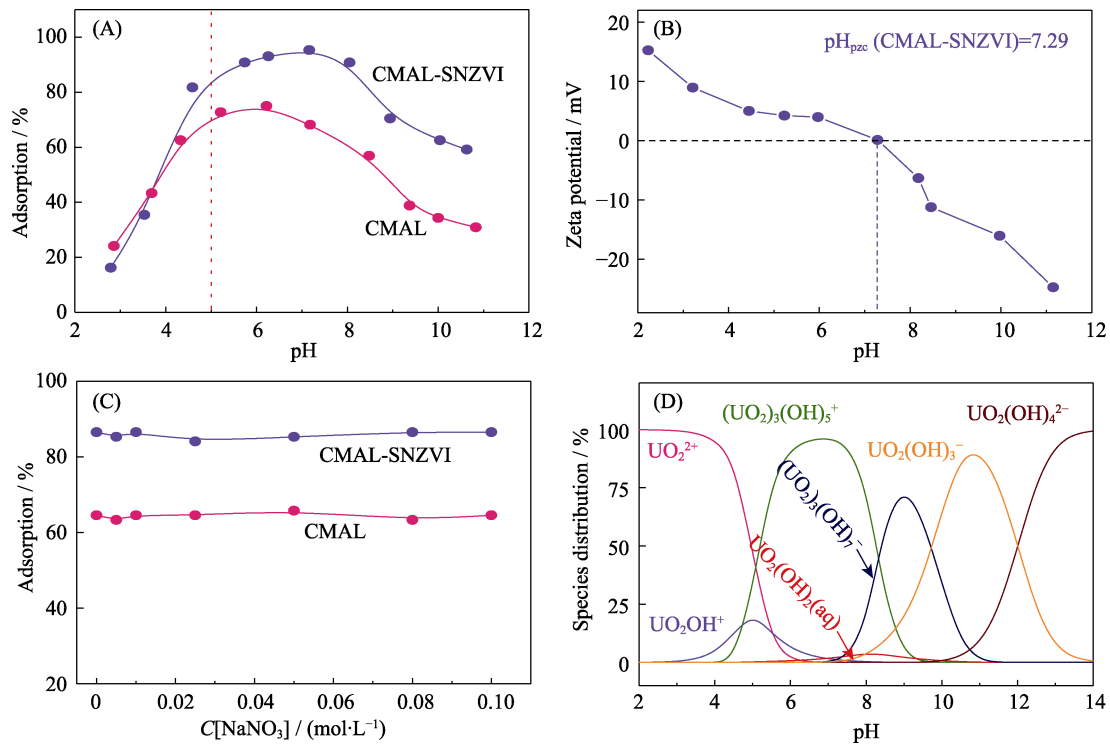


图 5 背景溶液 pH(A)与离子浓度(C)对 CMAL-SNZVI 与 CMAL 的 U(VI)去除效率的影响, pH 对 CMAL-SNZVI 的 Zeta 电势值的影响(B), 通过 Visual MINTEQ 软件对不同 pH 下 U(VI)在水溶液中的物种分布模拟图(D)
Fig. 5 Effect of pH (A) and ionic strength (C) on U(VI) adsorption of CMAL-SNZVI and CMAL, Zeta potential values of CMAL-SZVI as a function of pH (B), species distribution of U(VI) as a function of pH by Visual MINTEQ (D)

的组成与 CO_3^{2-} 的阴离子插层, 印证了 EDS 能谱的分析结果。图 6(B)为材料与 U(VI)反应后 U4f 的高分辨 XPS 分析图, 在反应前并未出现 U4f 的特征峰, 反应后出现 $\text{U}4f_{5/2}$ 和 $\text{U}4f_{7/2}$ 的特征峰, 说明 U(VI) 是通过化学反应与 CMAL-SNZVI 进行结合^[2]。通过 U4f 的高分辨率曲线分析得出, 在 392.46 和 381.62 eV 出现了 U(IV)的特征峰, 说明 U(VI)被还原成低毒难溶的 U(IV)。图 6(C)为反应前后 Fe2p 特征峰的变化, 绿色曲线为 Fe^0 , 蓝色曲线为 Fe^{2+} , 粉色曲线为 Fe^{3+} , 其中 Fe(II/III)多以氧化物或硫化物的形式存在^[30-31]。反应后 Fe^0 的特征峰面积明显减少, 且 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的特征峰面积增加, 说明 CMAL-SNZVI 中的零价铁内核与 U(VI)发生反应, Fe^0 被氧化至 Fe(II/III)^[32], 符合 U4f 图谱的结论。而 Fe_xO_y 的存在可以提供大量的含氧官能团, 可对 U(VI)进行新一轮的吸附。

在图 6(D)的 S2p 的高分辨 XPS 图谱中, $\text{S}2p_{1/2}$ 与 $\text{S}2p_{3/2}$ 的特征峰在反应后分别由 168.55 和 162.03 eV 提高至 168.94 与 163.79 eV, 说明在 CMAL 表面负载的 SNZVI 中 FeS_n 与 U(VI)离子发生化学反应^[33], 但 S2p 特征峰的面积并未发生明显变化, 说明反应过程中没有硫化物的消耗与生成。图 6(E~G)为 CMAL-SNZVI 在与 U(VI)反应前后, Ca2p、Mg1s 和 Al2p 三种元素的高分辨 XPS 图谱, 其中, 三种元素

的氧化物或氢氧化物的特征峰均向高电子能级变化, 说明在反应过程中, Ca、Mg 和 Al 三种元素的(氢)氧化物与 U(VI)发生了吸附反应^[27]。综上, CMAL-SNZVI 材料中的 CMAL 本身具有一定的吸附能力, 又负载了 SNZVI 材料, 其表面的铁氧化物与铁硫化物提高了材料对 U(VI)的吸附能力, 而零价铁的内核向 U(VI)提供了电子, 将其还原成 U(IV), 提高了材料的去除效率。如图 6(H)所示, CMAL-SNZVI 对 U(VI)去除的机理可分为吸附过程与还原过程。

3 结论

通过宏观与微观相结合的方法, 对 CMAL-SNZVI 材料进行了较为系统的研究与讨论, 并对其与 U(VI)在水溶液中的反应机理进行了分析与论证。实验结果表明, 通过液相还原法将 SNZVI 负载在 CMAL 上, 该材料具有较好的晶型结构、优良的比表面积与磁性, 同时对 U(VI)在水溶液中的去除效率较高, 可以在 2 h 内达到反应平衡, 最大吸附量 ($175.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)较 CMAL($129.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)有显著提高。对 U(VI)的去除机理的研究发现, CMAL-SNZVI 通过吸附与还原作用相结合的反应方式以达到较好的去除效果。出色的物理化学性质以及高效的去除效率使 CMAL-SNZVI 材料在环境治理方面潜力巨大。

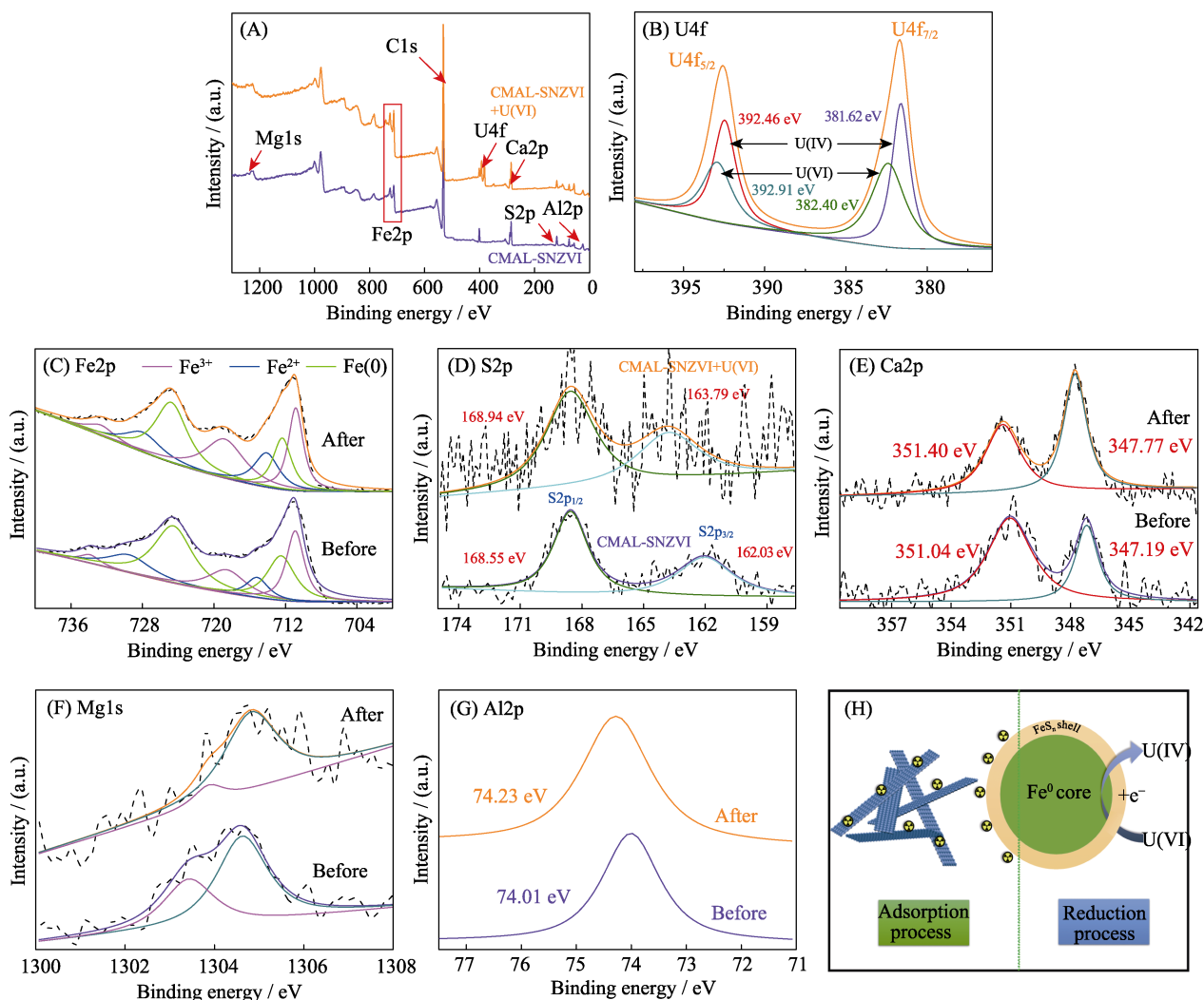


图 6 吸附前后 CMAL-SNZVI 材料的总 XPS 图谱(A)以及 U4f (B), Fe2p (C), S2p (D), Ca2p (E), Mg1s (F) 与 Al2p (G) 的高分辨率 XPS 图谱; CMAL-SNZVI 对 U(VI) 去除的反应机理示意图(H)

Fig. 6 XPS survey spectra of CMAL-SNZVI (before and after U(VI) adsorption) (A), high-resolution XPS spectra of U4f (B), Fe2p (C), S2p (D), Ca2p (E), Mg1s (F) and Al2p (G), and removal mechanisms of U(VI) on CMAL-SNZVI (H)

参考文献:

- [1] HUANG SHU-YI, PANG HONG-WEI, LI LEI, *et al.* Unexpected ultrafast and high adsorption of U(VI) and Eu(III) from solution using porous Al₂O₃ microspheres derived from MIL-53. *Chem. Eng. J.*, 2018, **353**: 157–166.
- [2] WANG XIANG-XUE, YU SHU-QI, WU YI-HAN, *et al.* The synergistic elimination of uranium (VI) species from aqueous solution using bi-functional nanocomposite of carbon sphere and layered double hydroxide. *Chem. Eng. J.*, 2018, **342**: 321–330.
- [3] 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.
- [4] GU PENG-CHENG, ZHANG SAI, LI XING, *et al.* Recent advances in layered double hydroxide-based nanomaterials for the removal of radionuclides from aqueous solution. *Environ. Pollut.*, 2018, **240**: 493–505.
- [5] LI JIE, WANG XIANG-XUE, ZHAO GUI-XIA, *et al.* Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**(7): 2322–2356.
- [6] LIU YUE, WU YI-HAN, PANG HONG-WEI, *et al.* Study on the removal of water pollutants by graphite phase carbon nitride materials. *Prog. Chem.*, 2019, **31**(6): 831–846.
- [7] HU BAO-WEI, MEI XUE, LI XUE, *et al.* Decontamination of U(VI) from nZVI/CNF composites investigated by batch, spectroscopic and modeling techniques. *J. Mol. Liq.*, 2017, **237**: 1–9.
- [8] SHENG GUO-DONG, TANG YAN-NA, LINGHU WEN-SHENG, *et al.* Enhanced immobilization of ReO₄⁻ by nanoscale zerovalent iron supported on layered double hydroxide via an advanced XAFS approach: implications for TcO₄⁻ sequestration. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2016, **192**: 268–276.
- [9] SU YI-MING, JASSBY DAVID, SONG SHIKUN, *et al.* Enhanced oxidative and adsorptive removal of diclofenac in heterogeneous fenton-like reaction with sulfide modified nanoscale zerovalent iron. *Environ. Sci. Technol.*, 2018, **52**(11): 6466–6475.
- [10] WU YI-HAN, PANG HONG-WEI, LIU YUE, *et al.* Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: a review. *Environ. Pollut.*, 2019, **246**: 608–620.
- [11] ZOU YI-DONG, WANG XIANG-XUE, KHAN AYUB, *et al.* En-

- vironmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review. *Environ. Sci. Technol.*, 2016, **50(14)**: 7290–7304.
- [12] CHEN HAI-JUN, HUANG SHU-YI, ZHANG ZHI-BIN, *et al.* Synthesis of functional nanoscale zero-valent iron composites for the application of radioactive uranium enrichment from environment: a review. *Prog. Chem.*, 2017, **75(6)**: 560–574.
- [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] LI JIN-XIANG, ZHANG XUE-YING, SUN YUAN-KUI, *et al.* Advances in sulfidation of zerovalent iron for water decontamination. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **51(23)**: 13533–13544.
- [15] 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.
- [16] HUANG SHU-YI, SONG SHUANG, ZHANG RUI, *et al.* Construction of layered double hydroxides/hollow carbon microsphere composites and its applications for mutual removal of Pb(II) and humic acid from aqueous solutions. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, **5(12)**: 11268–11279.
- [17] PANG HONG-WEI, WANG XIANG-XUE, YAO WEN, *et al.* Removal of radionuclides by metal oxide materials and mechanism research. *Sci. Sin. Chim.*, 2018, **48(1)**: 58–73.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] JIN QING-QING, ZHANG SAI, WEN TAO, *et al.* Simultaneous adsorption and oxidative degradation of bisphenol A by zero-valent iron/iron carbide nanoparticles encapsulated in N-doped carbon matrix. *Environ. Pollut.*, 2018, **243**: 218–227.
- [23] YU SHU-JUN, LIU YANG, AI YUE-JIE, *et al.* Rational design of carbonaceous nanofiber/Ni-Al layered double hydroxide nanocomposites for high-efficiency removal of heavy metals from aqueous solutions. *Environ. Pollut.*, 2018, **242**: 1–11.
- [24] YU SHU-JUN, WANG XIANG-XUE, CHEN ZHONG-SHAN, *et al.* Layered double hydroxide intercalated with aromatic acid anions for the efficient capture of aniline from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 2016, **321**: 111–120.
- [25] GU PENG-CHENG, XING JIN-LU, WEN TAO, *et al.* Experimental and theoretical calculation investigation on efficient Pb(II) adsorption on etched Ti₃AlC₂ nanofibers and nanosheets. *Environ. Sci. Nano.*, 2018, **5(4)**: 946–955.
- [26] ZOU YI-DONG, LIU YANG, WANG XIANG-XUE, *et al.* Glycerol-modified binary layered double hydroxide nanocomposites for uranium immobilization via extended X-ray absorption fine structure technique and density functional theory calculation. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, **5(4)**: 3583–3595.
- [27] ZOU YI-DONG, WANG XIANG-XUE, WU FEN, *et al.* Controllable synthesis of Ca-Mg-Al layered double hydroxides and calcined layered double oxides for the efficient removal of U(VI) from wastewater solutions. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, **5(1)**: 1173–1185.
- [28] YU SHU-JUN, WANG JIAN, SONG SHUANG, *et al.* One-pot synthesis of graphene oxide and Ni-Al layered double hydroxides nanocomposites for the efficient removal of U(VI) from wastewater. *Sci. China Chem.*, 2017, **60(3)**: 415–422.
- [29] HU QING-YUAN, ZHU YU-LING, HU BAO-WEI, *et al.* Mechanistic insights into sequestration of U(VI) toward magnetic biochar: batch, XPS and EXAFS techniques. *J. Environ. Sci.*, 2018, **70**: 217–225.
- [30] BHATTACHARJEE SOURJYA, GHOSHAL SUBHASIS. Optimal design of sulfidated nanoscale zerovalent iron for enhanced trichloroethene degradation. *Environ. Sci. Technol.*, 2018, **52(19)**: 11078–11086.
- [31] SHENG GUO-DONG, ALSAEDI AHMED, SHAMMAKH Wafa, *et al.* Enhanced sequestration of selenite in water by nanoscale zero valent iron immobilization on carbon nanotubes by a combined batch, XPS and XAFS investigation. *Carbon*, 2016, **99**: 123–130.
- [32] FAN JIA-JIA, HU YI-BO, LI XIAO-YAN. Nanoscale zero-valent iron coated with magnesium hydroxide for effective removal of cyanobacteria from water. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6(11)**: 15135–15142.
- [33] XU JIANG, WANG YAN, WENG CINDY, *et al.* Reactivity, selectivity, and long-term performance of sulfidized nanoscale zerovalent iron with different properties. *Environ. Sci. Technol.*, 2019, **53(10)**: 5936–5945.