磁性竹荪生物炭材料对水中铀的高效去除与机理

刁卓凡¹, 庞宏伟¹, 唐昊¹, 王祥学², 于淑君^{1*}, 宋刚³

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;
3. 广州大学环境科学与工程学院, 广东省放射性核素污染控制与资源化重点实验室, 广州 510006

* 联系人, E-mail: sjyu@ncepu.edu.cn

2020-04-17 收稿, 2020-05-31 修回, 2020-06-15 接受, 2020-06-29 网络版发表

国家自然科学基金(21906052, 21876048)和广东省放射性核素污染控制与资源化重点实验室开放基金(2017B030314182)资助

摘要 核工业发展所消耗的核燃料会不可避免地将大量含铀(U(VI))废水排放到自然界, 给生态和环境带来一定的威胁, 因而去除水环境中的U(VI)成为一项迫切的任务. 本研究通过水热法制备了磁性竹荪生物炭材料(magnetic-dictyophora indusiata derived biochar, M-DI)并将其用于水溶液中U(VI)的高效去除. 利用光谱分析表征其微观结构, 证明了目标材料的成功制备和其良好的理化性质. 通过宏观试验探究了反应时间、温度、pH、离子强度等因素对M-DI复合材料去除U(VI)的影响, 并综合讨论其去除机理. 结果表明, M-DI复合材料对U(VI)的吸附过程在30 min内达到平衡, 吸附行为符合Langmuir模型, 最大吸附量达到122.8 mg g⁻¹, 去除机理为受静电作用影响的内层表面配位作用, 且在吸附完成后在外加磁场作用下易进行固液分离. M-DI复合材料对U(VI)优异的去除效果显示了其在放射性核废水净化方面的巨大潜力.

关键词 生物炭, 四氧化三铁, U(VI), 吸附, 去除机理

传统煤炭能源的不可持续性及其排放的温室气体已不符合生态文明建设的要求, 而核能作为一种高效的清洁能源, 其研究与应用逐渐受到广泛的关注. 但核燃料铀矿的开采与乏燃料的处置不当会导致大量的含U(VI)废水排放到环境中, 给环境与人类带来严重的威胁. U(VI)的半衰期长、化学毒性大、易在环境中迁移, 较低浓度便可使生物患上血液疾病、免疫系统疾病甚至导致生物DNA损伤, 其三致效应给人类、动植物以及无机环境带来巨大的隐患^[1,2]. 因此, 污染水体中U(VI)的去除成为核工业发展亟待解决的难题. 目前常见U(VI)去除方法主要有沉淀法^[3]、膜过滤法^[4]、离子交换法^[5]、生物处理法^[6]、吸附法^[7]等.

相较于其他方法的稳定性低、成本较高及易产生

二次污染等缺陷, 吸附法凭借高吸附效率、经济成本低并且无二次污染等诸多优势而被广泛选择, 包括物理吸附和化学吸附两种方式^[8]. 常见的吸附材料如黏土矿物^[9]、氧化石墨烯材料^[10]、有机金属框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)^[11]等, 但大多受限于其复杂的合成工艺、较高的分离难度^[12]等缺点而难以进行工业化应用. 磁性材料作为一类新兴的吸附材料, 拥有价格低廉、易制备、去除效率高等特点, 而在吸附完成后, 其磁性特点可以在外加磁场存在下迅速完成吸附剂与溶液的固液分离, 这些优势使得磁性材料在废水处理方面逐渐受到重视. 目前研究较多的磁性材料有纳米零价铁材料^[13]、纳米赤铁矿材料^[14]与四氧化三铁材料^[15]等.

引用格式: 刁卓凡, 庞宏伟, 唐昊, 等. 磁性竹荪生物炭材料对水中铀的高效去除与机理. 科学通报, 2020, 65: 3954–3964

Diao Z F, Pang H W, Tang H, et al. Magnetic-dictyophora indusiata derived biochar composite for efficient removal of U(VI) and mechanism investigation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3954–3964, doi: [10.1360/TB-2020-0428](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0428)

四氧化三铁(Fe_3O_4)材料制备流程简单,因其主要元素为地壳中含量第四的铁^[16],具备原料来源广泛并且环境友好的优点。目前的研究成果显示,由于纯 Fe_3O_4 材料表面能大且具有磁性,易产生团聚现象,使其比表面积减小,导致在水体中分布不均、吸附效率下降。因此,对 Fe_3O_4 进行表面改性,构建均匀分布结构是提高其吸附性能的有效途径。生物炭是由生物质热解得到的固体,其价廉、多孔、稳定性强等优点显示出其可被用作吸附剂基底材料的潜力。Li等人^[17]采用稻壳作为碳源,通过与菱铁矿的热解制备了磁性生物炭材料,在pH为4时该材料对U(VI)的最大去除量为 52.6 mg g^{-1} ,去除效率受离子强度和pH影响较大。Shi等人^[18]将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 附着于梧桐树叶羧化的生物炭上,并将其用于Cr(VI)的去除,该材料能够有效地将Cr(VI)还原为Cr(III),并且循环利用性能出色。在生物炭的众多来源中,本研究选择制备生物炭的碳源竹荪是可以人工养殖的隐花菌类,原料易得,热解得到的竹荪生物炭稳定性好,拥有可观的比表面积利于与其他材料接触,富含孔的结构为其提供了大量的结合位点,可作为 Fe_3O_4 颗粒的良好载体。

本研究采用水热法制备由竹荪生物炭(dictyophora indusiata-derived biochar, DI)负载四氧化三铁颗粒得到的磁性竹荪生物炭材料(M-DI),并将其用于水溶液中U(VI)的去除。利用微观表征及宏观试验结合的方法,研究其形貌特征、物理化学性质及对U(VI)的去除机理,其优异性能证明了磁性生物炭材料对核废水净化领域的发展具有重要意义。

1 实验

(i) 仪器和试剂。本实验使用扫描电子显微镜(SEM, S-4800)、透射电子显微镜(TEM, JEM-2100)对 Fe_3O_4 及M-DI复合材料的微观形貌进行表征。能量色散X射线谱(EDS, JEM ARM 200F)对材料的元素含量及组成进行分析。物理吸附分析仪(N_2 -BET, TriStar II 3020)分析测定竹荪生物炭材料比表面积。溶液中U(VI)的浓度通过紫外分光光度计(UV-2700)在650 nm波长下进行测定。此外,制备材料以及批实验所使用的仪器有磁力搅拌器(RS-1DN)、离心机(TD5A)、分析天平(ME204/02)、冷冻干燥器(LGJ-10)、真空干燥箱(DZF-6020)、pH计(1S126)。

本实验所用试剂均为分析纯,实验用水均为去离子水($18.25 \text{ M}\Omega \text{ cm}$)。干燥的竹荪从北京市北农贸市场购

得,氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、乙酸钠(CH_3COONa)、硝酸钠(NaNO_3)、氯乙酸、偶氮胂III等试剂均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。盐酸、氢氧化钠、乙二醇、无水乙醇等购自北京化工厂。

(ii) M-DI复合材料的制备。将竹荪用去离子水和无水乙醇交替浸泡清洗数次,置于聚四氟乙烯反应釜内胆中,于 180°C 烘箱中热解12 h,冷却至室温后转移至聚乙烯离心管,将得到的固体材料用去离子水和无水乙醇交替洗涤,每次洗涤后置于 4000 r min^{-1} 离心机中离心5 min使固液分离。使用冷冻干燥机进行干燥,待样品干燥完全,研磨至粉末状即得竹荪生物炭(DI)。

根据文献^[19],每40 mL乙二醇中依次加入1.35 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.60 g CH_3COONa ,磁力搅拌至固体完全溶解,加入0.56 g DI于上述溶液中,持续搅拌1 h待DI均匀分散在溶液中,转移至特氟龙反应釜并于 200°C 烘箱中反应8 h,冷却后转移至离心管,在氮气氛围的手套箱中用去离子水、无水乙醇交替洗涤数次,洗涤后用永久磁铁进行固液分离。冷冻干燥48 h后研磨即得M-DI复合材料。用作对照实验的 Fe_3O_4 材料采用上述相同方法但不加入DI制得。

(iii) 宏观吸附实验。宏观吸附实验分批进行,采用单一变量的原则依次探究了固液比、反应时间、温度、pH与离子强度等因素对M-DI复合材料吸附U(VI)的影响。除变量外,吸附实验所采用吸附剂的固液比为 0.1 g L^{-1} ,反应温度为298 K,污染物U(VI)的初始浓度为 10 mg L^{-1} ,背景离子 NaNO_3 浓度为 0.01 mol L^{-1} ,pH为 5.00 ± 0.05 ,吸附剂悬浮液在批实验全过程采用机械搅拌以确保混合均匀。将定量的吸附剂悬浮液、背景溶液(NaNO_3 溶液)、去离子水与污染物U(VI)依次加入10 mL聚乙烯离心管中,用微量 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 或NaOH调节所有溶液pH。所有样本在恒温摇床中反应24 h后,用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜分离固体和液体组分,在650 nm波长下用紫外分光光度计检测污染物剩余浓度,选用偶氮胂III为显色剂。吸附剂对U(VI)的去除能力用平衡吸附率(%)和平衡时的吸附量 $Q_e(\text{mg g}^{-1})$ 来衡量,二者由初始污染物浓度 $C_0(\text{mg L}^{-1})$ 和平衡后数据 $C_e(\text{mg L}^{-1})$ 决定,具体计算按照下列公式进行^[20]。

$$\text{平衡吸附率}(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

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

其中, $m(\text{mg})$ 和 $V(\text{mL})$ 分别为吸附剂的用量和溶液体积。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

采用SEM与TEM对材料的表面形貌和微观结构进行了表征,结果如图1所示. DI的SEM图像(图1(a))显示其拥有丰富的孔结构. 由DI的氮气吸附脱附等温线(图1(b))计算得到其比表面积为 $213 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. 多孔结构和可观的比表面积能够为 Fe_3O_4 颗粒的结合以及U(VI)的吸附提供充足位点. 纯 Fe_3O_4 颗粒的SEM图像(图1(c))显示出制备的 Fe_3O_4 为大小均匀的球型颗粒,但由于磁性作用,颗粒之间排列紧密,出现了不同程度的团聚现象,非常不利于其与污染物的充分接触与去除. M-DI的SEM(图1(d))和TEM(图1(e), (f))表征结果显示 Fe_3O_4 颗粒良好地附着于DI的多孔结构上,团聚现象明显减弱. 对比图1(c), (d)可知,竹荪生物炭的引入大大提高了 Fe_3O_4 颗粒的分散性,有效地降低了团聚现象,从而增加与污染物的接触面积,更有利于促进材料与U(VI)

进行固-液相接触与反应,推动吸附反应的进行.

M-DI磁性材料的元素分布图(图2(a)~(c))显示出组成 Fe_3O_4 的Fe与O元素呈球形分布在材料的表面,另有部分O与全部的C元素分布于材料的基底. 整体分析图2(a)~(c)可以看出,3种元素的分布位置相吻合,说明 Fe_3O_4 颗粒已成功负载于竹荪生物炭表面,证明M-DI复合材料制备成功. 图2(d)是 Fe_3O_4 的EDS能谱,其中Fe、O元素来自于 Fe_3O_4 , Cu元素为制样时掺入. 通过振动样品磁强计(vibrating sample magnetometer, VSM)获得了 Fe_3O_4 与M-DI的磁滞回线(图2(e)). Fe_3O_4 和M-DI两种材料饱和磁化强度的值分别为 80.14 和 37.74 emu g^{-1} . 与 Fe_3O_4 相比, M-DI的磁性有所减弱,是由于竹荪生物炭的引入造成的. 尽管有所降低,但M-DI的磁性还是相对较强的^[21,22],分散在溶液后,可通过磁铁在1 min内与液体分离. 此外, M-DI可忽略的矫顽力和磁滞特性表明了其超顺磁性. 图2(e)的插图展示了M-DI磁性纳米颗粒在工程应用中可以采用的分离方法,

图1 DI的SEM图(a)和氮气吸附-脱附等温线(b)、 Fe_3O_4 (c)和M-DI(d)的SEM图以及M-DI(e, f)的TEM图

Figure 1 SEM image (a) and N_2 adsorption-desorption isotherm (b) of DI, SEM images of Fe_3O_4 (c) and M-DI (d), and TEM images of M-DI (e, f)

图2 (网络版彩色)M-DI中的C(a)、Fe(b)、O(c)元素分布图、Fe₃O₄的EDS能谱(d), 以及Fe₃O₄与M-DI的磁滞回线(e)

Figure 2 (Color online) Element mapping of C (a), Fe (b), O (c) of M-DI, EDS pattern (d) of Fe₃O₄, and magnetization curves (e) of Fe₃O₄ and M-DI

采用磁吸在外加磁场下进行固液分离。

2.2 最适固液比的研究

固液比是影响吸附效率, 在投入实际应用前判断材料经济性的重要参数^[23]。为探究何种固液比在实际应用中拥有最佳的吸附性能和最高的利用率, 采用一系列固液比在0.05~1.00 g L⁻¹之间的梯度溶液进行吸附实验, 结果如图3(a)所示。随着M-DI复合材料的含量从0.05增加到0.5 g L⁻¹, 单位体积悬浮液所能提供的吸附位点越来越多, U(VI)的去除率由37%上升到99%, 之后持续保持高去除效率。但随着固体含量持续高, 与U(VI)结合的位点所占总体百分比降低, 此外, 由于材料的磁性, 颗粒之间相互吸引聚集, 使得部分吸附位点不能够暴露出来, 从而导致 Q_e 随固液比增加而呈下降

趋势。综合分析可得出结论, 在吸附剂固液比为0.1 g L⁻¹时, 吸附效率最高, 最具经济性与实用价值。

2.3 动力学研究及分析

为了评估M-DI对污染物U(VI)的去除性能(吸附剂固液比为0.1 g L⁻¹, 背景溶液NaNO₃离子强度为0.01 mol L⁻¹), 对M-DI与Fe₃O₄材料进行动力学实验, 分析过程采用两种典型的动力学模型(准一阶/准二阶)模拟吸附过程, 方程分别为^[24]

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

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

其中, $t(\text{min})$ 代表反应时间, $k_1(\text{min}^{-1})$ 和 $k_2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$

图3 (网络版彩色) pH 5、 $C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $I=0.01 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $T=298 \text{ K}$ 条件下固液比对吸附的影响(a)、 Fe_3O_4 与M-DI的动力学实验(b)以及准一阶动力学模型(c)与准二阶动力学模型(d)拟合

Figure 3 (Color online) Effect of solid-liquid ratio (a) and adsorption kinetics (b) of Fe_3O_4 and M-DI at pH 5, $C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$, $I=0.01 \text{ mol L}^{-1}$ and $T=298 \text{ K}$, and Pseudo-first-order (c) and Pseudo-second-order (d) kinetic models of U(VI) adsorption on Fe_3O_4 and M-DI

分别代表准一阶、准二阶模型的速率常数, $Q_t(\text{mg g}^{-1})$ 为在接触时间为 t 时的吸附量。

如图3(b)所示, Fe_3O_4 与M-DI对U(VI)的吸附量在前10 min内迅速上升, 为吸附质与吸附剂表面活性位点迅速结合的过程。之后的吸附过程在30 min左右达到平衡, 显示了 Fe_3O_4 材料在吸附速率上的极大优越性, 这时吸附剂近乎饱和^[25]。可以看出, Fe_3O_4 与M-DI对U(VI)的去除率分别达到20%与50%, 证明DI的引入显著地提高了 Fe_3O_4 材料对水体中U(VI)的去除效率。图3(c), (d)分别为两种材料吸附U(VI)的准一阶、准二阶动力学模型拟合情况。其中 Fe_3O_4 拟合两种模型的速率参数 k_1 和 k_2 分别为 0.061 min^{-1} 和 $0.037 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, Q_e 值分别为 8.19 和 24.27 mg g^{-1} ; M-DI拟合两种模型的速率参数 k_1 和 k_2 分别为 0.104 min^{-1} 和 $0.014 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, Q_e 值分别为 30.71 和 49.19 mg g^{-1} 。同时, 两种材料对于准二阶模型拟合程度较好, R^2 均达到0.99以上, 证明两种材料对U(VI)的吸附过程在材料表面进行^[26], 受材料表面的活性位点控制, 活性位点与污染物U(VI)快速结合,

主要进行化学吸附^[27]。而0.5 h的反应平衡时间说明材料对U(VI)的吸附具有较快的反应速率, 在实际应用中具有较大优势。

2.4 吸附等温线与pH和离子强度影响的研究及机理分析

2.4.1 吸附等温线及热力学研究

为探究两种材料对水体中U(VI)的吸附性能随温度的变化趋势以及吸附方式, 研究了在298、313、328 K温度下两种材料的吸附性能(吸附剂固液比为 0.1 g L^{-1} 、背景溶液 NaNO_3 离子强度为 0.01 mol L^{-1})。如图4(a)~(c)所示, 两种材料的吸附量均在328 K时呈现最大值, 在298 K呈现最小值, 与温度呈正相关。同时利用Langmuir模型、Freundlich模型对两种材料的等温线数据进行拟合以研究材料对U(VI)的吸附机理。其中Langmuir模型基于单分子层吸附理论, 该理论能较好地描述表面均匀的固体吸附剂对吸附质的单分子层吸附过程, 直至吸附达到动态平衡^[28]。其表达式为

图4 (网络版彩色)pH 5, 298、313、328 K温度下M-DI(a)、Fe₃O₄(b)的吸附等温线拟合曲线, 298、313、328 K温度下M-DI与Fe₃O₄对U(VI)的吸附量对比(c), 以及M-DI与Fe₃O₄的 $\ln K^0$ 对 $1/T$ 的线性关系(d)

Figure 4 (Color online) Adsorption isotherms of M-DI (a) and Fe₃O₄ (b) at pH 5 and 298, 313 and 328 K, comparison for U(VI) adsorption (c) on M-DI and Fe₃O₄ at 298, 313 and 328 K, and liner plot of $\ln K^0$ versus $1/T$ on M-DI and Fe₃O₄ (d)

为^[29]

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

而Freundlich模型适用于多层吸附过程或吸附剂分布不均匀的吸附体系, 计算方程式为^[30]

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

其中 $Q_{\max}$ (mg g⁻¹)为吸附平衡时的吸附量与理论计算出的最大吸附量, C_e (mg L⁻¹)为反应平衡时溶液中残留U(VI)的含量, K_L 与 K_F 分别为利用Langmuir模型和Freundlich模型拟合计算出的常数, n 为Freundlich模型中的无量纲常数。

两种材料等温线拟合情况如图4(a), (b)所示, 其中实线为实验数据进行Langmuir模型的拟合曲线, 虚线为Freundlich模型的拟合曲线。表1显示了Fe₃O₄与M-DI拟合Langmuir模型与Freundlich模型的相关参数。分析可得, 在同种实验条件下, Langmuir模型的拟合系数 R^2 高于Freundlich模型, 表明M-DI对于U(VI)的吸附行为更加符合Langmuir模型的规律, 说明两种材料在体系

中分布均匀, 对水中U(VI)的吸附为单分子层吸附过程, 而不是非均相多层吸附^[27]。表1数据结合图4(c)显示, 在298、313和328 K条件下, Fe₃O₄的最大吸附量分别为51.6、65.3和76.7 mg g⁻¹, 而M-DI的最大吸附量分别为83.5、112.1和122.8 mg g⁻¹。最大吸附量为前者的近2倍, 充分反映出竹荪生物炭的引入显著提高了材料的吸附效率, 能够使易团聚的Fe₃O₄颗粒得到良好的分散, 增大吸附剂活性位点与污染物的接触机会。

此外, 图4(a), (b)反映出两种材料对U(VI)的吸附量均随温度升高而增大。这是由于较高的温度使得吸附剂与U(VI)的分子热运动增强^[31], 因而二者接触机率增大, 吸附反应更容易发生。为了更准确地解释这一现象, 根据以下公式^[32]确定了吸附反应的标准吉布斯自由能(ΔG^0 , kJ mol⁻¹)、标准熵变(ΔS^0 , J mol⁻¹ K⁻¹)、标准焓变(ΔH^0 , kJ mol⁻¹)等热力学参数, 对吸附机理进行研究:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (7)$$

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8)$$

其中, R (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)、 K^0 分别是摩尔气体常数和

表 1 Fe_3O_4 与M-DI去除U(VI)的Langmuir模型与Freundlich模型等温线拟合相关参数**Table 1** Parameters calculated from the Langmuir and Freundlich models for U(VI) adsorption on Fe_3O_4 and M-DI

材料	温度(K)	Langmuir模型			Freundlich模型		
		$K_L(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$Q_{\max}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$K_F(\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2
M-DI	298	1.59	83.5	0.93	54.02	8.96	0.89
	313	0.51	112.1	0.98	54.64	5.73	0.87
	328	0.79	122.8	0.96	63.51	4.46	0.92
Fe_3O_4	298	0.80	51.6	0.94	32.31	8.60	0.91
	313	0.21	65.3	0.96	24.41	4.46	0.89
	328	0.49	76.7	0.97	38.00	5.67	0.92

热力学平衡常数, $\ln K^0$ 通过 $\ln(Q_e/C_e)-C_e$ 曲线求得. 图4(d)为两种材料 $\ln K^0$ 对 $1/T$ 的线性关系拟合, 利用拟合方程得到热力学参数列于表2. 其中, ΔH^0 为正值表明两种材料对U(VI)的吸附为吸热过程. 这是由于水溶液中的U(VI)通常被水合层包裹, 到达吸附位点并发生吸附需要吸收外界能量打破水合层^[13]. ΔS^0 为正值反映出吸附体系趋于无序化, 水合层被打破引起体系的熵增在绝对值上高于U(VI)于M-DI结合引起的熵减少^[31]. ΔG^0 为负值说明吸附反应能自发进行, 随温度升高 ΔG^0 减小表明较高的温度能够加速U(VI)打破水合层, 更容易发生吸附. 表3为 Fe_3O_4 和M-DI两种材料与其他生物炭、磁性

材料以及一些常见吸附剂的最大吸附量及相关实验条件的比较. 根据吸附容量的数据比较可以说明, 本研究制备的两种材料对U(VI)的去除效果在生物炭或磁性相关材料中较为优异, 两种材料达到吸附平衡所需要的时间明显短于其他材料, 拥有较高的吸附速率, 证明 Fe_3O_4 与M-DI两种材料具有较大实际应用价值.

2.4.2 pH和离子强度影响

为进一步明确M-DI复合材料的吸附机理, 研究了不同pH和离子强度下, 材料吸附U(VI)能力的变化, 结果如图5(a)显示. M-DI复合材料对U(VI)的去除效果受pH影响较大, 具体表现为pH 2~6.5时, 吸附效率随pH

表 2 298、313、328 K下 Fe_3O_4 与M-DI的热力学参数**Table 2** Thermodynamic parameters on Fe_3O_4 and M-DI at 298, 313 and 328 K

温度(K)	Fe_3O_4			M-DI		
	$\Delta G^0(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta H^0(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G^0(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta H^0(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
298	-3.63			-5.51		
313	-4.44	87.63	22.66	-7.26	109.99	27.23
328	-6.17			-8.80		

表 3 不同吸附材料对U(VI)的去除效果对比**Table 3** Comparison with other typical adsorbents for U(VI) decontamination

吸附剂	pH	平衡时间(h)	吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	文献
g- C_3N_4	5.0	未给出	53.7	[33]
WPC	5.5	4.0	35.0	[34]
M-ATT	6.0	4.0	60.5	[35]
GO	6.0	5.0	45.0	[36]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_x$	5.0	1.0	106.7	[37]
Fe_3O_4	5.0	0.5	76.7	本研究
M-DI	5.0	0.5	122.8	本研究

图5 (网络版彩色)pH和离子强度对M-DI吸附U(VI)效率的影响(a)、不同pH条件下U在水体中的物种分布图(b), 以及不同pH下M-DI的Zeta电势(c)

Figure 5 (Color online) Effect of pH and ionic strength on U(VI) adsorption on M-DI (a), species distribution of U(VI) as a function of pH (b), and Zeta potential values of M-DI as a function of pH (c)

增大而逐渐升高, pH大于7以后, 吸附效率随其增大而下降. 而去除率在3种不同的离子强度下并无明显差别, 即吸附效果不受离子强度的影响. 结合等温线的分析, 表明吸附作用为单层的内层表面络合^[38]. 相较于外层表面络合, 内层络合作用受外部环境的影响小, 形成的络合物更稳定, 从而有更优的吸附效果, 适合于实际应用.

图5(c)为不同pH下M-DI溶液的Zeta电位图. 该图显示, pH为4.6时M-DI呈电中性, 小于4.6时宏观上带正电, 大于4.6时带负电, 结合U(VI)在不同pH下的水溶液中物种分布图(图5(b))可解释吸附效果随pH变化的现象. pH小于6时U(VI)主要以UO₂²⁺、(UO₂)₂(OH)₂²⁺等阳离子形态存在, 整体带正电; pH大于10时则主要以UO₂(OH)₃⁻、UO₂(OH)₄²⁻等阴离子的形态存在于溶液中. 与图5(a)所反映的吸附率变化相符, 在吸附溶液体系pH小于4.6或大于9的情况下, 吸附质与吸附剂M-DI所带电荷性质相同, 静电斥力使得离子间相互排斥, 不利于吸附过程的发生. 在pH 4.6~6条件下吸附剂与吸附质所带电荷相反, 产生较强静电吸引作用^[39], 利于U(VI)与M-DI表面活性位点结合, 达到最优吸附效果. 此外, pH 6~9时, 由于柱铀矿(schoepite)沉淀的生成^[40], 吸

附率仍保持较高水平^[41].

3 结论

本研究采用水热法制备了M-DI复合材料, 并通过SEM、TEM、VSM及EDS等表征方法反映其微观特征, 显示出该材料具有完整的球形结构与较好的磁性. 生物炭的引入良好地分散了Fe₃O₄颗粒, 弥补了纯Fe₃O₄易团聚的缺陷. 通过宏观实验研究M-DI复合材料对水溶液中U(VI)的去除机理. 动力学实验表明M-DI复合材料拥有较高的吸附速率, 吸附过程在30 min内达到平衡. 热力学分析表明M-DI对U(VI)的吸附为能够自发进行的吸热、熵增过程. 对吸附等温线的研究显示, 生物炭的引入大大提高了材料对U(VI)的吸附效率, M-DI复合材料最大吸附量可达122.8 mg g⁻¹, 为纯Fe₃O₄材料最大吸附量(76.7 mg g⁻¹)的近2倍. 同时, 对吸附机理的研究证明其吸附机理为受静电作用影响的内层表面络合作用, 为物理吸附与化学吸附的结合. M-DI复合材料具有原料来源广泛、合成方法简单、物理化学性质稳定等优点, 其在U(VI)去除过程中的高效率、易分离等突出表现为磁性材料的复合改性提供了新的方向, 在核废水处理等实际应用中有较大的潜能.

参考文献

- 1 Zhao Y T, Leng Y C, Wang Y H, et al. Study on adsorption properties of clay rock to uranium (VI) (in Chinese). Nucl Tech, 2019, 42: 34–40 [赵玉婷, 冷阳春, 王彦惠, 等. 高岭土对U(VI)的吸附性能研究. 核技术, 2019, 42: 34–40]
- 2 Luo J H, Zhang S M. Application of micron and nanon iron powder in water treatment (in Chinese). Ind Water Treat, 2008, (1): 9–12 [罗驹华, 张少明. 微纳米级铁粉在水处理中的应用. 工业水处理, 2008, (1): 9–12]
- 3 Singh D K, Hareendran K N, Sreenivas T, et al. Development of a phosphate precipitation method for the recovery of uranium from lean tenor alkaline leach liquor. Hydrometallurgy, 2017, 171: 228–235
- 4 Abubakar M, Tamin M N, Saleh M A, et al. Preparation and characterization of a nigerian mesoporous clay-based membrane for uranium removal

- from underground water. *Ceram Int*, 2016, 42: 8212–8220
- 5 Foster R I, Amphlett J T M, Kim K W, et al. SOHIO process legacy waste treatment: Uranium recovery using ion exchange. *J Ind Eng Chem*, 2020, 81: 144–152
- 6 Hidouri S. Possible domestication of uranium oxides using biological assistance reduction. *Saudi J Biol Sci*, 2017, 24: 1–10
- 7 Liu A R, Zhou W. Graphene-based metal oxide nanocomposites and their application as adsorbents in water treatment schemes (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2014, 59: 2039–2054 [刘爱荣, 周文. 石墨烯基金属氧化物纳米复合结构材料的制备及应用于水体中污染物的吸附研究进展. 科学通报, 2014, 59: 2039–2054]
- 8 Wang N, Pang H W, Yu S J, et al. Investigation of adsorption mechanism of layered double hydroxides and their composites on radioactive uranium: A review (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2019, 77: 143–152 [王宁, 庞宏伟, 于淑君, 等. 层状双金属氢氧化物及复合材料对放射性元素铀的吸附及机理研究. 化学学报, 2019, 77: 143–152]
- 9 Zhu Y P, Wang X G, Nie S Y, et al. Research advances in the application of clay mineral materials on uranium-containing wastewater treatment (in Chinese). *Technol Water Treat*, 2019, 45: 13–17 [朱益萍, 王学刚, 聂世勇, 等. 黏土矿物材料在含铀废水处理中的应用研究进展. 水处理技术, 2019, 45: 13–17]
- 10 Deng H, Sun P Z, Zhang Y J, et al. Applications of graphene-based materials in water treatment: Mass transport and pollutants adsorption properties (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 3196–3209 [邓会, 孙鹏展, 张迎九, 等. 石墨烯材料在水处理中的应用: 传质机制与吸附特性. 科学通报, 2015, 60: 3196–3209]
- 11 Zhang H, Shen Y, Tian D B, et al. Multi-shelled hollow metal-organic frameworks for optimizing the adsorption performance of antibiotics (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 3632–3639 [张浩, 沈宇, 田丹碧, 等. 多壳层空心MOFs材料对水体中抗生素的高效吸附. 科学通报, 2019, 64: 3632–3639]
- 12 Shi L, Pang H W, Wang X X, et al. Study on the migration and transformation mechanism of graphene oxide in aqueous solutions (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2019, 77: 1177–1183 [石磊, 庞宏伟, 王祥学, 等. 氧化石墨烯在水体中的迁移转化机制研究. 化学学报, 2019, 77: 1177–1183]
- 13 Pang H, Diao Z, Wang X, et al. Adsorptive and reductive removal of U(VI) by Dictyophora indusiata-derived biochar supported sulfide NZVI from wastewater. *Chem Eng J*, 2019, 366: 368–377
- 14 Li M X, Liu H B, Chen T H, et al. Effect of ultrasonic time on adsorption of Eu (III) by nano structured hematite and its mechanism (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 80–90 [李梦雪, 刘海波, 陈天虎, 等. 超声时间对纳米结构化赤铁矿吸附Eu(III)的影响及作用机制. 中国科学: 化学, 2019, 49: 80–90]
- 15 Wu Y, Li B, Wang X, et al. Magnetic metal-organic frameworks (Fe_3O_4 @ZIF-8) composites for U(VI) and Eu(III) elimination: Simultaneously achieve favorable stability and functionality. *Chem Eng J*, 2019, 378: 122105–122117
- 16 Wang X X, Yu S Q, Shi L, et al. Removal of radionuclides by nanoscale zero valent iron materials and their interaction mechanism (in Chinese). *J Nucl Radiochem*, 2019, 41: 328–341 [王祥学, 于淑琪, 石磊, 等. 纳米零价铁材料对放射性核素的去除及机理研究进展. 核化学与放射化学, 2019, 41: 328–341]
- 17 Li M, Liu H, Chen T, et al. Synthesis of magnetic biochar composites for enhanced uranium(VI) adsorption. *Sci Total Environ*, 2019, 651: 1020–1028
- 18 Shi S, Yang J, Liang S, et al. Enhanced Cr(VI) removal from acidic solutions using biochar modified by Fe_3O_4 @ SiO_2 - NH_2 particles. *Sci Total Environ*, 2018, 628: 499–508
- 19 Shi Y P. Preparation of graphene composites and applications in the adsorption of dye (in Chinese). Master Dissertation. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2016 [施燕鹏. 石墨烯复合材料制备及吸附染料性能的研究. 硕士学位论文. 金华: 浙江师范大学, 2016]
- 20 Wang X, Yu S, Jin J, et al. Application of graphene oxides and graphene oxide-based nanomaterials in radionuclide removal from aqueous solutions. *Sci Bull*, 2016, 61: 1583–1593
- 21 Yu C J, Wang M, Dong X Y, et al. Preparation and characterization of calcium alginate@ Fe_3O_4 /biochar magnetic microsphere and its adsorption characteristics and mechanism for Co(II) (in Chinese). *Acta Mater Compos Sin*, 2018, 35: 1549–1557 [于长江, 王苗, 董心雨, 等. 海藻酸钙@ Fe_3O_4 /生物碳磁性复合材料的制备及其对Co(II)的吸附性能和机制. 复合材料学报, 2018, 35: 1549–1557]
- 22 Huang H, Wei Y W, Wang W Y, et al. Preparation of novel magnetic $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ @CdS nanocomposite photocatalysts and its properties of adsorption and photocatalysis (in Chinese). *Acta Sci Circum*, 2020, 40: 128–137 [黄华, 魏雨薇, 王婉悦, 等. 新型磁性 $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ @CdS纳米复合光催化剂的制备及其吸附和光催化特性. 环境科学学报, 2020, 40: 128–137]
- 23 Yao W, Wu Y, Pang H, et al. *In-situ* reduction synthesis of manganese dioxide@polypyrrole core/shell nanomaterial for highly efficient enrichment of U(VI) and Eu(III). *Sci China Chem*, 2018, 61: 812–823
- 24 Liu Q W, Ding Y D, Liao Q, et al. Synthesis of polyethylenimine-impregnated Al-fumarate metalorganic framework and its CO_2 adsorption characteristics (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 2441–2449 [刘骐玮, 丁玉栋, 廖强, 等. 聚乙烯亚胺改性铝-富马酸金属有机骨架 CO_2 吸附特性. 科学通报, 2019, 64: 2441–2449]
- 25 Wang J Q, Pang H W, Tang H, et al. Carbothermic synthesis of carbon-supported zero-valent iron material for removal of U(VI) from aqueous

- solution (in Chinese). *J Inorg Mater*, 2020, 35: 373–380 [王佳琦, 庞宏伟, 唐昊, 等. 碳热还原法制备的碳载零价铁对水中U(VI)的去除研究. *无机材料学报*, 2020, 35: 373–380]
- 26 Yue Q Y, Xie J K, Gao B Y, et al. Kinetics of adsorption of dyes by sludge activated carbon (in Chinese). *Acta Sci Circum*, 2007, 27: 1431–1438 [岳钦艳, 解建坤, 高宝玉, 等. 污泥活性炭对染料的吸附动力学研究. *环境科学学报*, 2007, 27: 1431–1438]
- 27 Wang X X, Yu S J, Wang X K. Removal of radionuclides by metal-organic framework-based materials (in Chinese). *J Inorg Mater*, 2019, 34: 17–26 [王祥学, 于淑君, 王祥科. 金属有机骨架材料在放射性核素去除中的研究. *无机材料学报*, 2019, 34: 17–26]
- 28 Zhao X, Wang Y L, Guo J L, et al. Modification of the micro-interface adsorption model on particles with fractal theory-Langmuir, Freundlich and surface complexation adsorption model (in Chinese). *Acta Sci Circum*, 2005, (25): 52–57 [赵旭, 王毅力, 郭瑾珑, 等. 颗粒物微界面吸附模型的分形修正——朗格缪尔(Langmuir)、弗伦德利希(Freundlich)和表面络合模型. *环境科学学报*, 2005, (25): 52–57]
- 29 Yu S, Wei D, Shi L, et al. Three-dimensional graphene/titanium dioxide composite for enhanced U(VI) capture: Insights from batch experiments, XPS spectroscopy and DFT calculation. *Environ Pollut*, 2019, 251: 975–983
- 30 Gu P C, Song S, Zhang S, et al. Enrichment of U(VI) on polyaniline modified mxene composites studied by batch experiment and mechanism investigation (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2018, 76: 701–708 [顾鹏程, 宋爽, 张塞, 等. 聚苯胺改性Mxene复合材料对U(VI)的高效富集及机理研究. *化学学报*, 2018, 76: 701–708]
- 31 Lü Z M, Yang S M, Chen L, et al. Enhanced removal of uranium(VI) from aqueous solution by a novel LDH@MOF-76 composite (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 53–64 [律志民, 杨世民, 陈磊, 等. 新型LDH@MOF-76复合材料对于水溶液中铀酰的高效富集. *中国科学: 化学*, 2019, 49: 53–64]
- 32 You H Y, Zhang Y, Li W Y, et al. Sorption kinetics and thermodynamics study of NO_3^- in groundwater by chlorinated quaternary amine special resin (in Chinese). *Ind Water Treat*, 2020, 40: 49–54 [由晗杨, 张毅, 李文英, 等. 氯型季胺特种树脂吸附地下水 NO_3^- 的动力学和热力学. *工业水处理*, 2020, 40: 49–54]
- 33 Xie Y, Chen C, Ren X, et al. Coupling g- C_3N_4 nanosheets with metal-organic frameworks as 2D/3D composite for the synergetic removal of uranyl ions from aqueous solution. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 550: 117–127
- 34 Alam M S, Gorman-Lewis D, Chen N, et al. Mechanisms of the removal of U(VI) from aqueous solution using biochar: A combined spectroscopic and modeling approach. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 13057–13067
- 35 Xie Y, Shao D, Lu X, et al. Spectroscopic investigation of enhanced adsorption of U(VI) and Eu(III) on magnetic attapulgite in binary system. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 7533–7543
- 36 Li S Y, Shi D F, Tang Z P, et al. Characteristics and mechanism of uranium (VI) adsorption by chitosan/graphene oxide composite (in Chinese). *Acta Sci Circum*, 2017, 37: 1388–1395 [李仕友, 史冬峰, 唐振平, 等. 壳聚糖/氧化石墨烯复合材料吸附U(VI)的特性与机理. *环境科学学报*, 2017, 37: 1388–1395]
- 37 Song S, Zhang S, Huang S, et al. A novel multi-shelled $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_x$ hollow microspheres for immobilizing U(VI) and Eu(III). *Chem Eng J*, 2019, 355: 697–709
- 38 Pang H, Wu Y, Huang S, 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: 2657–2665
- 39 Du Q Y, Lin D Q, Wang R Z, et al. Mechanistic analysis of effects of pH and salt concentration on lactoferrin adsorption onto adsorbents with sulfonic ligand (in Chinese). *CIESC J*, 2014, 65: 593–598 [杜巧燕, 林东强, 王荣柱, 等. pH和盐浓度影响磺酸基团吸附乳铁蛋白的机理. *化工学报*, 2014, 65: 593–598]
- 40 Lü Z M, Yang S M, Chen L, et al. High performance of MOF/Carbon composites for U(VI) adsorption from aqueous solution (in Chinese). *J Nucl Radiochem*, 2019, 41: 217–227 [律志民, 杨世民, 陈磊, 等. 高性能的MOF/carbon复合材料对水溶液中铀酰的吸附. *核化学与放射化学*, 2019, 41: 217–227]
- 41 Zhang R, Chen C, Li J, et al. Investigation of interaction between U(VI) and carbonaceous nanofibers by batch experiments and modeling study. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 460: 237–246

Summary for “磁性竹荪生物炭材料对水中铀的高效去除与机理”

Magnetic-dictyophora indusiata derived biochar composite for efficient removal of U(VI) and mechanism investigation

Zhuofan Diao¹, Hongwei Pang¹, Hao Tang¹, Xiangxue Wang², Shujun Yu^{1*} & Gang Song³

¹ Key Laboratory of Resources and Environmental Systems Optimization of Ministry of Education, 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;

³ Guangdong Provincial Key Laboratory of Radionuclides Pollution Control and Resources, School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

* Corresponding author, E-mail: sjyu@ncepu.edu.cn

Nuclear energy has been extensively studied in recent years which accelerated the consumption of nuclear fuel. However, the misusing, accidents, and improper transportation of nuclear radionuclides would inevitably contribute to the discharge of uranium (U(VI)) into natural world. The toxicity, radioactivity, and mutagenesis of U(VI) has made it become one of the most serious radioactive contaminants and demanded a highly efficient removal approach, which was an urgent task for creatures and environment. As an economically feasible adsorbent, magnetic materials such as Fe_3O_4 has been considered as a potential scavenger for U(VI) elimination from aqueous environment. Whereas, Fe_3O_4 is prone to conglomerate which lowers the efficiency and is the bottleneck in the application of eliminating radionuclide U(VI). To decrease the conglomeration, biochar was applied to modify Fe_3O_4 . In this paper, Magnetic-Dictyophora indusiata derived biochar (M-DI) was successfully synthesized by an easy and green hydrothermal method using dictyophora indusiata derived biochar (DI), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and CH_3COONa as reactants and glycol as solvent. Different characterization technologies were employed to explore the structure, magnetic properties and other physicochemical properties of M-DI, and serial batch experiments were conducted to investigate the removal performance of M-DI and elimination mechanism towards U(VI). The scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and elemental analysis results manifested M-DI was successfully synthesized, and N_2 Brunauer-Emmett-Teller surface area measurement as well as the vibrating sample magnetometer technologies indicated M-DI possessed excellent surface properties and magnetic properties (37.74 emu g^{-1}). Macroscopic study at the condition of pH 5 and solid content at 0.1 g L^{-1} exhibited the fast dynamics (within 30 min), high capacity (122.8 mg g^{-1}) of U(VI) elimination towards M-DI material, and the thermodynamic parameter (ΔG^0 , ΔS^0 , ΔH^0) calculation results indicated that the adsorption process was a spontaneous endothermic process of increased entropy. The capacities of U(VI) elimination increased with temperature while barely affected by ionic strength. The removal mechanism was confirmed to be controlled by inner-sphere complexation and electrostatic attraction. In addition, the separation of M-DI from liquid phase was easy to complete under the magnetic field. Overall, the synthesis of M-DI which has a wide source range of raw materials, the excellent surface properties and efficient capacities of U(VI) elimination can not only declared the benefits of M-DI application for environmental remediation but also lead a new direction of magnetic materials modification. In the meantime, the outstanding performances for U(VI) removal and the potential practical prospect in water purification demonstrated the widely utilization of M-DI in foreseeable future.

biochar, Fe_3O_4 , U(VI), adsorption, removal mechanism

doi: [10.1360/TB-2020-0428](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0428)