



纳米零价铁材料对放射性核素铀的去除行为研究

王祥学^{1*}, 王敏¹, 段恩喆¹, 孟璐瑶¹, 于淑君², 陈岚¹

1. 华北电力大学环境科学与工程系, 保定 071003

2. 华北电力大学环境科学与工程学院, 北京 102206

*通讯作者, E-mail: xxwang@ncepu.edu.cn

收稿日期: 2023-02-15; 接受日期: 2023-03-21; 网络版发表日期: 2023-05-23

国家自然科学基金(编号: 22276053)资助项目

摘要 核能的快速发展产生了大量含U(VI)的废水亟待处理。纳米零价铁(nZVI)具有低成本、易制备和丰富的活性位点等优势, 近年来被用于水中放射性核素的去除。本文简单介绍了nZVI基材料的制备方法及其在放射性核素U(VI)去除方面的应用。首先, 综述了nZVI基材料常用的制备方法, 包括硼氢化物还原法、高能机械球磨法和绿色合成法。进而, 总结了溶液pH、反应时间、反应温度和共存离子对U(VI)去除效果的影响, 以及通过光谱分析和理论计算对于nZVI基材料与U(VI)的微观作用机制的研究。最后对nZVI基材料去除放射性核素U(VI)的应用前景与技术难点进行分析并给出个人见解, 为开发基于nZVI材料去除U(VI)污染物的技术路线提供参考。

关键词 纳米零价铁, U(VI), 合成方法, 去除机理, 分析表征

1 引言

随着碳减排在全球取得共识, 人类能源结构加速向可再生能源转型, 在这过程中, 核电起着重要的作用^[1]。放射性核素铀[U(VI)]是核能行业产生的典型污染物, 其伴随核燃料加工裂变产生, 虽在能源与军事领域有相对突出的益处, 但由于显著的辐射剂量及极长的半衰期, 铀污染一直以来都被视为重大环境问题^[2]。常用的去除水环境中放射性核素的方法有吸附、溶剂萃取、膜过滤、(共)沉淀、还原-固化、离子交换和氧化还原等^[3-7]。其中, 吸附法设计简单、适应性广、选择性高、易于操作、可大规模应用, 被证实是一种有效的方法^[5]。吸附法的关键是设计和选择具有优异去除能力的吸附材料。

通常将迁移性较强的U(VI)还原为溶解性较低的U(IV)是修复含铀废水的有效方法, 利于铀的吸附、沉淀和固定^[8,9]。零价铁(ZVI)因其来源广泛、易制备、强化学反应性和环境友好性在U(VI)脱除方面受到广泛关注^[2,10]。早在1995年, Cantrell等^[11]研究发现, ZVI在0.6 h时对于高浓度(8700 $\mu\text{g/L}$)和低浓度(450 $\mu\text{g/L}$) U(VI)的去除率分别为71.26%和91.11%, 当吸附时间为2 h时, 去除率均大于99%。Fiedor等^[12]及Gu等^[13]通过X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)发现电子从 Fe^0 颗粒的内核转移到表面活性氧化层, 将吸附的U(VI)还原为U(IV)。但ZVI颗粒较大使得其迁移性较小, 无法处理深层污染(如深层地下水)。纳米零价铁(nanoscale zero valent iron, nZVI)与U(VI)的作用机理与ZVI类似, 但nZVI粒径比ZVI更小, 迁移性

引用格式: Wang X, Wang M, Duan E, Meng L, Yu S, Chen L. Study on the removal behavior of radionuclide uranium by nanoscale zero valent iron materials. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 921–931, doi: 10.1360/SSC-2023-0035

更强, 同时更小粒径带来了比表面积的增加, 使得nZVI的吸附容量与反应活性高于同等质量的ZVI, 因而nZVI具有更加广泛的应用场景^[14,15]. Ling和Zhang^[16]发现, 当U(VI)浓度低于882 $\mu\text{g/L}$ 时, 1 g/L的nZVI颗粒在2 min内去除率超过90%. 在nZVI去除U(VI)的过程中, 还原作用往往还与吸附作用相结合, nZVI先将U(VI)吸附在其表面, 随后再将其还原为U(IV)^[17]. 此外, Hua等^[18]指出, 水溶液条件下, U(VI)可以替代nZVI外层铁氧化物晶体中的Fe(III)并生成 $(\text{U}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$ 或 $\text{U}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$, 这一途径有助于提升吸附产物中U元素的稳定性, 但目前相关研究还较少.

尽管在实验室内nZVI对U(VI)表现出良好的去除效果, 但nZVI在大气环境下易被氧化, 限制了其在实际环境下的应用^[13]. 为了增强nZVI稳定性并进一步提升其对U(VI)的去除效率, 研究人员开发了基于nZVI的复合材料, 其基本思路是将nZVI作为活性成分负载到多孔材料上, 以避免nZVI因氧化还原而出现团聚. 目前, 常用的基体材料包括碳基材料^[19]、黏土矿物^[20,21]、有机高分子聚合物^[22]、金属有机骨架材料(MOFs)^[23]等. Li等^[1]将nZVI负载在MOF-74上, 测试表明所得复合材料的U(VI)去除效率显著强于nZVI, 同时稳定性也得到进一步增强. Zhang等^[19]将nZVI负载到活性生物炭上(A-BC-nZVI), 实验表明该材料对U(VI)的最大吸附量可达331.1 mg/g, 在经历5次吸附-脱附循环后去除率仍能保持90%. Kornilovych等^[24]探究了nZVI与常见黏土组成的复合材料对U(VI)的去除性能, 结果表明复合材料比天然黏土和nZVI具有更好的去除性能, 复合材料的去除效率为: 蒙脱石nZVI>坡缕石nZVI>高岭石nZVI.

表面改性(如表面硫化、表面接枝特异性官能团等)方法也可以大大提高nZVI对U(VI)的去除效果. Pang等^[25]通过原位生长法在nZVI表面修饰了一层铁硫化物(FeS_n), 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图像表明nZVI出现了团聚与链式聚合, 而经修饰后的nZVI分散性能得到大幅提升. 刘欣媛等^[26]使用羧甲基纤维素(CMC)对nZVI表面进行了改性, 实验结果发现含1.0% CMC的CMC-nZVI对铀的去除率达到97.64%, 相比于nZVI提升了约10%; 沉降实验发现nZVI在短时间内沉降到瓶底并在第3天时出现明显的氧化现象, 而经不同比例CMC改性过的nZVI沉降时间与氧化时间均大幅增加. Chen等^[27]将nZVI包裹

于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之内, 沉降实验和柱穿透实验表明, 改性后的nZVI颗粒的悬浮稳定性和流动性都得到明显改善. Xiang等^[28]制备了Al(0)核和Fe(0)外壳的双金属纳米零价铁(nZVI-Al), 该材料拥有更多的活性还原位点, 双金属外壳阻止了nZVI的表面氧化, 并使nZVI-Al具有强还原能力和高稳定性. 在pH 5.0, $T=303\text{ K}$ 条件下, U(VI)去除效率可达到97%, 远高于nZVI和ZVAI对U(VI)的去除率, 分别为11%和54%, 而它们的总去除率仅为65%.

尽管nZVI基材料在放射性核素U(VI)吸附领域的研究和报道越来越多, 但对于nZVI基材料对放射性核素U(VI)去除行为的系统总结以及综述相对缺乏. 因此, 本文主要介绍了nZVI材料的制备和改性方法及其在放射性核素U(VI)去除方面的应用. 对于不同pH值、离子强度、反应温度、反应时间及其他因素下nZVI基材料的去除性能、重复利用率以及稳定性的影响, 以及利用先进的光谱技术和理论计算对U(VI)与nZVI的微观反应机理的研究进行了总结. 最后, 提出了研究过程中存在的机遇与挑战, 为nZVI的制备以及放射性核素的高效去除提供理论指导.

2 nZVI基材料的制备

尺寸小、易氧化、易团聚的特点制约着nZVI的合成^[29,30], 目前制备nZVI通常采取两种思路: (1) 从铁离子出发, 将铁离子还原为 Fe^0 原子, 进而以 Fe^0 作为内核成长为纳米尺寸颗粒, 如硼氢化物还原法^[31,32]和绿色合成法^[33]; (2) 从ZVI出发, 通过将原料不断细化最终达到纳米尺寸, 如高能机械球磨法^[34]. 通常, 纳米材料的吸附能力受其结构、表面积、孔径分布、功能表面基团和亲水性等因素的影响^[35]. 因此, 为了进一步增强nZVI的稳定性和反应活性, 研究人员在制备的基础上, 进一步通过改性方法对nZVI的比表面积、表面基团进行了调控、优化.

2.1 nZVI合成方法

2.1.1 硼氢化物还原法

最常用的nZVI合成方法是在惰性氛围下硼氢化物液相还原法. 简单地说, 铁盐和亚铁盐在惰性气体氛围中溶解在去离子水中, 然后在搅拌条件下缓慢加入新鲜的 KBH_4 或 NaBH_4 溶液, 还原出水溶液中的 Fe^{2+} 和

Fe^{3+} , 洗涤、分离、干燥, 从而制得nZVI, 反应装置示意图见图1a. 其反应条件比较温和, 无需使用高温高压设备, 工艺流程简单, 产物活性高, 可在实验室及其他可操作性环境中制备^[36]. 化学反应式^[37]如下所示:

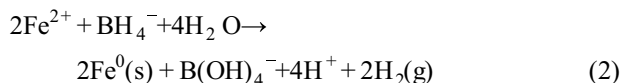
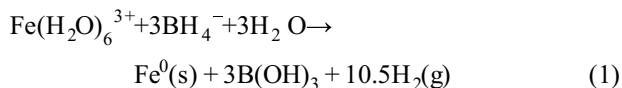


图1b为硼氢化钠还原法所制备的nZVI颗粒的SEM图像, 所合成的nZVI呈球形或椭球形, 根据透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)图(图1c)还可以观察到nZVI的核壳结构, 表面均匀包裹一层铁氧化物膜层, 不同的制备方法使得nZVI的个体大小有差异, 尺寸范围为20~100 nm^[31]. 如图2a所示, nZVI具有非常特殊的核壳结构, 当nZVI暴露在空气中时氧化层可以防止nZVI快速氧化. 由于固有范德华力、静电吸引力和颗粒之间的磁力, nZVI表现出的形式为长短不一的链状^[38]. 在实际操作中发现, 可以通过控制 NaBH_4 溶液滴加速度和反应体系的搅拌转速, 以获得粒度分布均匀的nZVI^[31].

2.1.2 绿色合成法

研究发现, nZVI还可以从芒果皮^[39]、茶^[40,41]以及

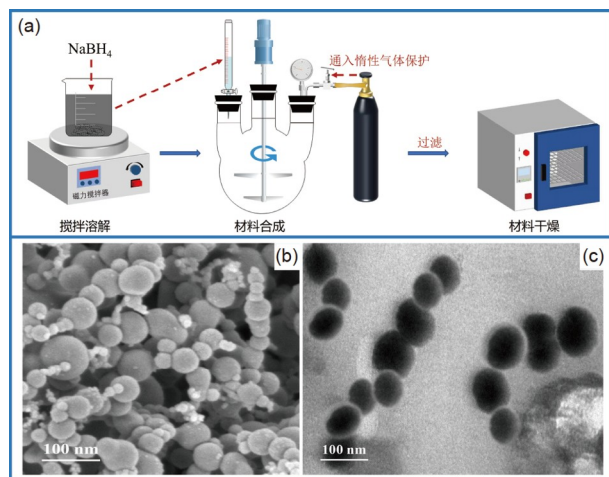


图1 (a) 硼氢化钠还原法制备nZVI示意图; nZVI的(b) SEM和(c) TEM图像^[31] (网络版彩图)

Figure 1 (a) Proposed mechanism for nZVI synthesis by NaBH_4 reduction process; SEM (b) and TEM (c) images of nZVI^[31] (color online).

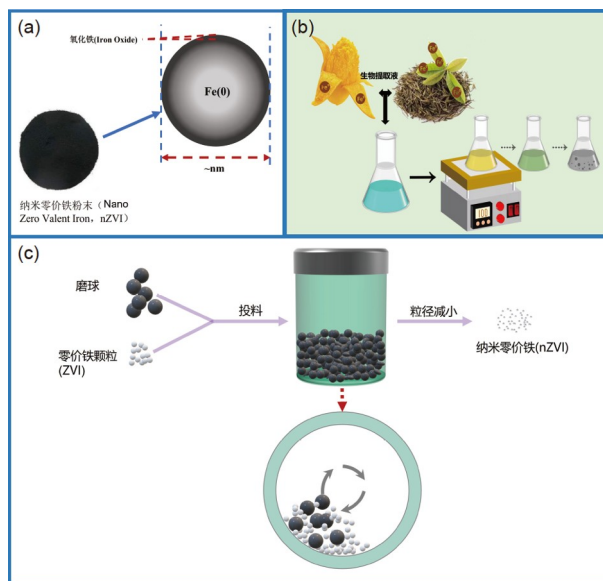


图2 (a) nZVI颗粒示意图; (b) 绿色合成法制备nZVI示意图; (c) 球磨法制备nZVI示意图(网络版彩图)

Figure 2 (a) The core-shell model of nZVI; (b) proposed mechanism of nZVI by green synthesis method; (c) schematic illustration of nZVI by the ball-milling method (color online).

其他高多酚的植物提取液中合成, 植物提取液中含有 $-\text{OH}$ 、 $=\text{O}$ 、 $-\text{CHO}$ 等还原性基团, 可将 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 还原为 Fe^0 , 同时其中含有的 $\text{C}=\text{C}$ 、苯环等结构可保护生成的 Fe^0 不被氧化^[42]. 通过将植物在沸水中加热进行提取, 提取液与 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 盐溶液混合, 在反应过程中提取物的颜色由淡黄色变为暗绿色和黑色, 即生成纳米铁颗粒(图2b). 杜毅等^[43]发现, 茶叶中所提取的茶多酚、咖啡因及抗氧化物的存在使得合成的nZVI比化学合成的团聚程度小, 发现多酚可作为稳定剂保护 Fe^0 核心不被消耗和团聚, 稳定性强, 同时也不需要额外的表面活性剂/聚合物作为封闭剂或还原剂. 绿色合成法可在不使用高温、高压或能源等严苛的制备条件下, 通过真空过滤, 大规模地获得粒径小、流动性强的nZVI. 该方法操作简单、环保、成本低、绿色高效^[44].

2.1.3 高能机械球磨法

依靠高速旋转室中研磨球珠的不断碰撞挤压, 可将ZVI逐渐破碎细化为nZVI. Li等^[45]通过研磨铁粉末得到了nZVI, 制备示意图如图2c所示. 经初步研磨便可以得到细微粒, 但是形成的微粒有聚集现象. 当研磨8 h后, 微粒的比表面积有所增加, 得到尺寸在10~15 nm之间的不规则片状颗粒, 并发现与 NaBH_4 还

原得到的nZVI相比, 研磨ZVI对污染物的降解更具敏感性. 与其他常规方法相比, 用该方法得到的nZVI具有更多的活性位点, 更高的比表面积, 可实现大规模生产, 原材料易得且廉价, 副产物较少^[46,47].

2.2 改性方法

虽然nZVI被广泛使用, 但其也有较为明显的缺点, 即其暴露于空气或者水中短时间内即被氧化为Fe(II)或Fe(III), 大大削弱了其还原性. 因此, 研究者在nZVI材料改性方面探索改进, 并取得了一定的成果, 如表面负载^[48,49]、表面改性^[50~52]和复合材料^[53]等方法.

表面负载可以有效防止nZVI的聚集, 并提高nZVI的反应活性^[22,54]. 常用的载体材料多为多孔结构, 如黏土矿物^[55]、聚合物^[56]、MOFs^[57]和共价有机骨架材料(COFs)^[58]等. Liu等^[59]将nZVI负载于生物炭表面, SEM图像表明, 生物炭的高比表面积使得nZVI的分散性得到增强, 同时结合傅里叶变换红外光谱(Fourier transformed infrared spectroscopy, FTIR)与电化学分析发现, 在pH > 6.0条件下, 生物炭表面的官能团(主要为醌类结构)增强了nZVI的电子转移能力, 此时Fe⁰可与水和氧气反应生成Fe²⁺, 随后Fe²⁺与氧气进一步反应生成Fe³⁺和活性氧·O₂⁻. Bao等^[60]将nZVI负载于膨润土上, TEM图像显示负载后的nZVI具有更好的分散特性, 同时对于双酚A的吸附性能也较纯nZVI提升了约26%. Silva等^[61]通过NaBH₄还原法将nZVI负载于聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)膜上, SEM和TEM图像表明, nZVI良好分布于PVDF膜表面以及部分膜基质内, 且膜表面nZVI颗粒部分氧化从而使得粒径分布更大. Liu等^[62]通过原位合成方法将nZVI负载于MOFs(UiO-66)上, 得益于nZVI的均匀分散以及基底材料的良好吸附性能, 所制复合材料的As(III)吸附量较单独的nZVI提升了约100倍, 这表明表面负载法不仅使得nZVI良好分散, 同时也引入了基底材料与nZVI形成协同作用从而使得最终复合材料的性能大幅提升. Shen等^[63]使用多巴胺(DOPA)做连接剂将nZVI负载于COFs(TpPa-1)表面, 相比于纯nZVI颗粒, 所制复合材料比表面积提升约10倍, 在酸性条件下(pH 2.6)对Cr(VI)的吸附性能提升约10%.

通过表面活性剂和聚合物表面改性可以改善nZVI颗粒的流动性, 表面涂层可以增强粒子的稳定性,

还可以提供静电排斥克服nZVI颗粒之间的磁引力, 防止纳米颗粒聚积. Lu等^[64]使用磁性藻碳(AC)做稳定剂对硫化纳米零价铁(S-nZVI)进行改性, 表征结果显示, 花状S-nZVI分布在藻碳的表面以及孔隙内并紧密结合, 这抑制了S-nZVI颗粒之间的团聚. Li等^[65]使用磷酸盐(phosphate, P)对nZVI表面进行修饰制备出P-nZVI, 红外光谱表明, nZVI经修饰后表面引入了P-O官能团, 这使得还原Cr(VI)时电子选择性从6.1%提高到31.3%, 并将Cr(VI)去除效率提高了4倍. 李靖等^[66]使用非离子型表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和阴离子表面活性剂油酸钠(NaOA)共同对nZVI表面修饰得到nZVI-PN, SEM图像表明, 改性后nZVI的分散性得到增强. 将nZVI、nZVI-PN分别保存在除氧水中配制成悬液试剂后, 在pH 3.0~11.0范围内, nZVI-PN的Cr(VI)去除率均高于nZVI 20%以上.

对nZVI同时进行表面改性和负载改性, 协同效应使得材料的性能有很大的提高. Zhu等^[67]将Ni修饰的nZVI负载于生物炭上, 生物炭具有蜂窝状和多孔结构, 表征结果显示引入的Ni无定型分布在生物炭负载基材上, 极大改善了nZVI的聚集现象, 使得nZVI颗粒的活性得到良好保留. Zhang等^[68]使用乙二醇(EG)修饰nZVI后(EG-nZVI), 又使用Al(OH)₃包裹该材料得到EG-nZVI@Al(OH)₃. 被覆盖的nZVI表面变粗糙, 表面膜层厚度大约为2.5±0.5 nm, 乙二醇的改性和Al(OH)₃覆盖降低了颗粒聚集速度, 电位从+15.5增加到+18.9, 粒子间的斥力变大, 使该材料在水中表现出良好的悬浮稳定性; 在第240 min时, EG-nZVI@Al(OH)₃对目标污染物的脱除率达到99.3%, 相比于EG-nZVI高出10%, 吸附能力得到很好的提升, 同时Al(OH)₃涂层对pH缓冲能力可以在较低的环境中维持, 耐腐蚀性较强.

将nZVI负载于基材之上可以提高其分散性、抗氧化能力, 还可以在基材上引入官能团以及其他成分以提升材料的整体性能, 操作空间大且方便^[18]. 对nZVI表面进行改性可以提高其流动性、稳定性, 增强电子传递过程, 提升活性. 总体而言, 这两种方式各有优劣, 但在实际研究中科研人员通常将这两种方法组合起来, 首先根据需求对nZVI进行改性, 然后再寻找合适的负载基材与应用参数. 今后, 寻找合适的改性与负载方法、绿色廉价的负载基材以提升材料的吸附性能以及扩充应用场景将会成为发展方向.

3 nZVI基材料对U(VI)的去除

nZVI可以将迁移性强的U(VI)还原为迁移性较弱的U(IV), 此过程中还伴随nZVI对U(VI)的吸附以及U(VI)进入nZVI外层铁氧化物晶相中替换出Fe(III), 从而实现对U(VI)污染物的去除^[18]. 但在实际情况中, 环境条件的不同使得nZVI吸附U(VI)过程也受到影响, 因此探究各项环境因素对于nZVI吸附性能影响是开发U(VI)有效去除技术的基础, 此方面目前已有较多研究(表1). 此外, 通过表征技术与理论计算对nZVI去除U(VI)的微观过程进行分析探究, 将有助于研究人员了解具体的反应路径, 从而有针对性地解决开发吸附剂过程中遇见的问题, 并进一步扩大nZVI去除U(VI)的应用场景.

3.1 宏观吸附实验

nZVI基材料对于U(VI)的吸附性能受环境条件(如反应时间、反应温度、溶液pH值、吸附剂用量等)的影响^[75]. 探究吸附剂在不同环境条件下对污染物的宏观去除行为将为吸附工艺参数的确定以及反应机理提供参考依据.

溶液pH会影响nZVI材料的表面物化性质和U(VI)的物种分布, 进而影响nZVI对U(VI)的去除过程. 如图3a所示, 在pH 2.0~6.0范围内, 随着pH的增大去除率逐渐增加, 在pH 6.0时达到最高, 之后去除率逐渐降低^[76]. Ci等^[77]研究了不同pH下U(VI)的物种分布. 根据图3b可以发现, 在pH < 8.0时, 多种正电荷物种形态(UO_2)₄⁻(OH)₇⁺、(UO_2)₃(OH)₅⁺、 UO_2OH^+ 和 UO_2^{2+} 共同存在. 在酸性条件下, 由于材料表面正电荷和正电荷物种之间

的排斥作用, 去除率较低^[78]. 此外, 酸性条件下 H^+ 也会占据材料表面的有限结合位点, 从而降低去除率. 随着pH的升高, 材料表面逐渐由正电荷变为负电荷, 静电斥力逐渐变为静电引力, 进而促进U(VI)的去除. pH>8.0时, U(VI)主要以负电荷((UO_2)₃(OH)₇⁻和 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$)物种形式存在, 负电荷的静电斥力作用降低了U(VI)的吸附量. 此外, 图3a显示, 在0.01、0.1、1 M NaCl溶液中, U(VI)去除率不受离子强度的影响, 表明nZVI/黏土复合材料对U(VI)的去除主要为内层表面络合^[76].

nZVI基材料去除U(VI)的反应时间与去除速率有一定的规律性^[70]. 反应时间对U(VI)在nZVI和nZVI@Mg(OH)₂上的去除如图3c所示. 在pH 5.0的酸性条件下, nZVI对U(VI)的最大去除率为95.7%, nZVI@Mg(OH)₂去除效率在20 min内达到98.7%, 表明nZVI@Mg(OH)₂具有较高的去除率和富集能力^[79]. 为了进一步了解nZVI和细菌纤维素的复合物材料(nZVI/CNF)对U(VI)的富集行为, 研究者使用伪一级和伪二级动力学模型进行数据拟合进一步研究去除动力学, 结果发现, nZVI/CNF对U(VI)的去除伪二级动力学($R^2=0.9997$)>伪一级($R^2=0.7013$), 更加符合伪二阶动力学模型(图3d)^[80]. 研究者通过对不同的铀氟质量比的铀溶液中U(VI)的去除探究了魔芋葡甘聚糖衍生的碳气凝胶包裹的nZVI (nZVI@KGMC)对铀的富集效率(图3e), 在不同质量比的溶液中, 除铀效率达到90%左右^[81].

温度也是影响nZVI基材料吸附行为的重要因素^[61,82]. 如图3f所示, nZVI基材料对U(VI)的去除随着温度的升高逐渐增强, 吸附过程符合Langmuir等温线.

表 1 nZVI材料的除U(VI)行为以及作用机理

Table 1 Comparative performance evaluation of various nZVI materials in U(VI) removal

nZVI基材料	pH	Temperature (K)	$Q_{\max}$ (mg/g)	作用机理	参考文献
nZVI/Zn-MOF-74	3.0	298	348.0	氧化还原和静电作用	[1]
LDH@nZVI	5.0	298	176.0	表面络合和静电作用	[23]
DI-SNZVI	5.0	298	427.9	内层络合	[69]
MS@S-NZVI	5.0	298	180.0	表面络合、还原和静电作用	[70]
Fe _N /C (1:4-900)	7.0	298	55.1	表面络合和沉淀	[71]
nZVI/CFA	6.0	298	147.6	表面络合和离子交换	[72]
ZVI/PAO	5.0	298	206.0	表面络合和离子交换	[73]
Fe-PANI-GA	5.5	298	350.5	沉淀和静电作用	[74]

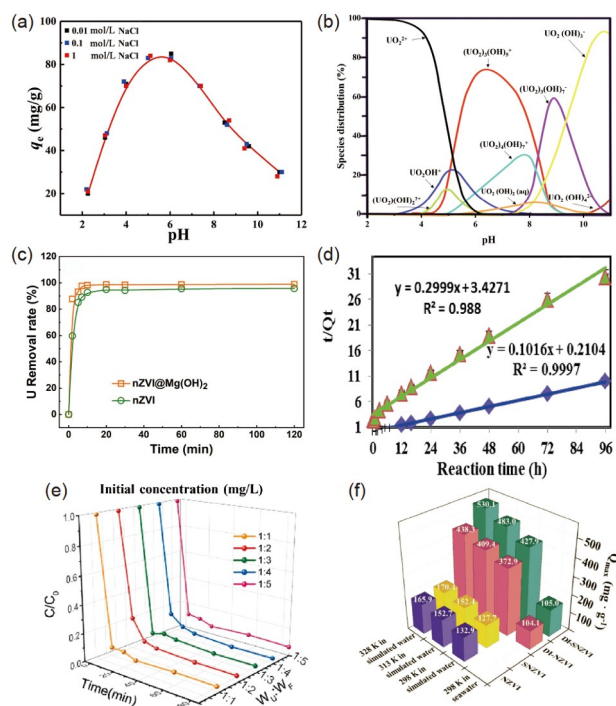


图3 (a) pH值与离子强度对U(VI)在nZVI/MC800材料上去除行为的影响^[76]; (b) 不同pH下U(VI)的物种分布^[77]; (c) 反应时间对nZVI和nZVI@Mg(OH)₂去除U(VI)速率的影响^[79]; (d) 在pH 3.5, $T=298\text{ K}$ 时, nNZVI和nZVI/CNF去除U(VI)的伪二级模型^[80]; (e) nZVI@KGMC对U(VI)在不同[U(VI):F]质量比的铀溶液中的富集性能^[81]; (f) NZVI、SNZVI、DI-NZVI以及DI-SNZVI在不同温度下的除U(VI)效果^[69] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Effect of pH and ionic strength on U(VI) adsorption on nZVI/MC800 [76]; (b) relative species distribution of U(VI) at different pH [77]; (c) temporal evolution of U(VI) removal rate by nZVI and nZVI@Mg(OH)₂ in reaction solution [79]; (d) pseudo-second-order kinetic model for U(VI) removal by nZVI and nZVI/CNF composites (pH 3.5, $T=298\text{ K}$) [80]; (e) enrichment performance of nZVI@KGMC for U(VI) in uranium solutions with different mass ratios [U(VI):F] [81]; (f) removal capabilities of U(VI) on NZVI, SNZVI, DI-NZVI, and DI-SNZVI under serial temperatures [69] (color online).

在328 K时, DI-NZVI和DI-SNZVI对U(VI)的最大去除量分别为438.3和530.1 mg/g. 热力学计算发现, ΔH 值为正, ΔG 值为负, 表明U(VI)在DI-SNZVI上的去除是自发进行的吸热反应^[69].

共存离子可与U(VI)形成不同带电性质的配合物并影响电子供体(如Fe(II))还原U(VI)的效率^[83,84]. Liu等^[85]研究表明, NO_3^- 、 Cl^- 对于U(VI)的去除率只有轻微影响, 但 CO_3^{2-} 可与U(VI)形成一系列复合物($\text{UO}_2\text{-CO}_3$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$), 这使得其难以被吸附从而导致nZVI对U(VI)的去除率显著下降; Sr(II)、Zn(II)、K(I)、Na(I)等共存阳离子会占据少部分活性

位点, 使得去除率出现少量下降. Zheng等^[86]系统探究了nZVI协同脱除 PO_4^{3-} 与U(VI)的过程, 实验结果表明 PO_4^{3-} 促进了nZVI对U(VI)的脱除, 这是因为吸附于nZVI表面的 PO_4^{3-} 可作为新的吸附位点, 同时 PO_4^{3-} 还与U(VI)形成沉淀, 从而使得nZVI对U(VI)的表现去除率增加.

3.2 先进光谱分析

宏观吸附实验虽然能够反映吸附剂与污染物之间的反应途径, 但无法为微观机制提供直接证据, 还需借助现代表征技术, 如光谱分析、电镜观察等. 可通过探测微观分子层面上nZVI基材料与U(VI)相互作用信息, 进而推断出污染物与吸附剂的结合形式、反应路径, 为后续开发新型nZVI基吸附剂提供参与与指导.

常用的光谱分析技术包括X射线衍射图谱(X-ray diffraction, XRD)、FTIR和XPS. FTIR技术通过分析被测物吸收的红外光谱数据从而推断物质中化学键或官能团的组成信息. Tang等^[87]使用FTIR技术分析了nZVI/氨丙基三乙氧基硅烷-氧化石墨烯($\text{Fe}^0/\text{APTES-GO}$)复合材料与U(VI)的作用机理, 如图4a所示, 吸附U(VI)后出现了位于881.8和480.2 cm^{-1} 处的U(VI)和U(IV)的吸收峰, 这表明部分U(VI)被还原为U(IV). 同时 $\text{Fe}^0/\text{APTES-GO}$ 吸附前后, 表面 $\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}-\text{OH}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 官能团吸收峰发生位移, 表明丰富的官能团参与了U(VI)的吸收过程.

XRD用于晶体材料的相位识别, 可以提供被测物中晶体组成以及成分晶胞参数等信息. Xiang等^[88]通过XRD分析了nZVI-CNT与U(VI)的反应过程. 如图4b所示, 吸附反应后, 20.8°、26.6°、30.7°和35.7°处 UO_2 的特征峰强度增强, 表明U(VI)成功吸附在材料表面. Fe^0 特征峰消失, FeOOH 特征峰(36.6°, 52.5°)增强, 表明U(VI)的去除主要通过nZVI中 Fe^0 发生氧化还原反应实现, Fe^0 的氧化产物为 FeOOH .

XPS分析技术可以测量物质表面的元素价态, 从而判断样品的组成与状态. 如图5所示, Li等^[89]通过XPS技术分析了负载于沸石上的nZVI与U(VI)的结合过程. U 4f光谱(图5b)发现, U(VI)位于382.20和393.00 eV处, U(IV)位于380.93和391.77 eV处, 吸附产物表面U(IV)和U(VI)的占比分别为72.2%和27.8%, 这表明在吸附过程中大部分U(VI)被还原为U(IV). Fe 2p光谱(图5c)显示吸附U(VI)后, 材料表面存在Fe(II)

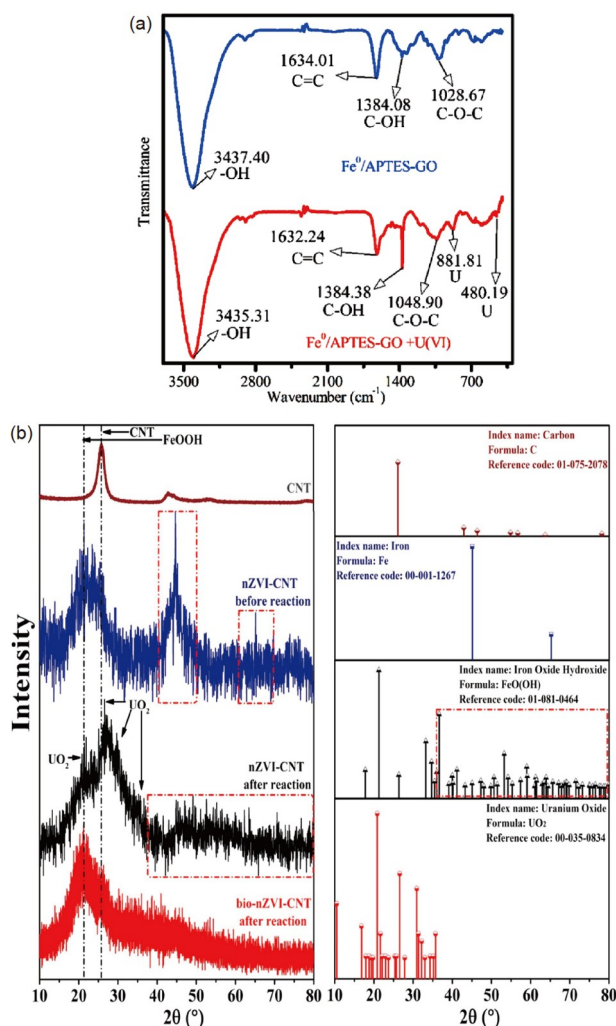
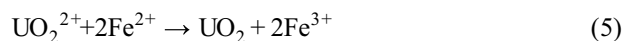
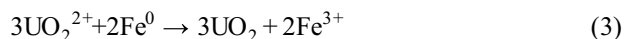


图 4 (a) $\text{Fe}^0/\text{APTES-GO}$ 吸附 U(VI) 的 FTIR 光谱图 [87]; (b) CNT、nZVI-CNT 以及 bio-nZVI-CNT 吸附 U(VI) 前后的 XRD 谱图 [88] (网络版彩图)

Figure 4 (a) FTIR spectra of $\text{Fe}^0/\text{APTES-GO}$ composites before and after reaction with U(VI) [87]; (b) XRD patterns of CNT, nZVI-CNT, and bio-nZVI-CNT before and after reaction with U(VI) [88] (color online).

(724.30、711.09 eV) 和 Fe(III) (725.79、711.92 eV), 同时 Fe^0 (707.30 eV) 显著减少。基于以上结果可推论出 U(VI) 与 nZVI 反应路径如下:



如图 5d 所示, $\text{O } 1s$ 光谱显示吸附后, nZVI 表面 $-\text{OH}$ (532.19 eV) 减少, Fe-O (530.50 eV) 增加, 同时新增代

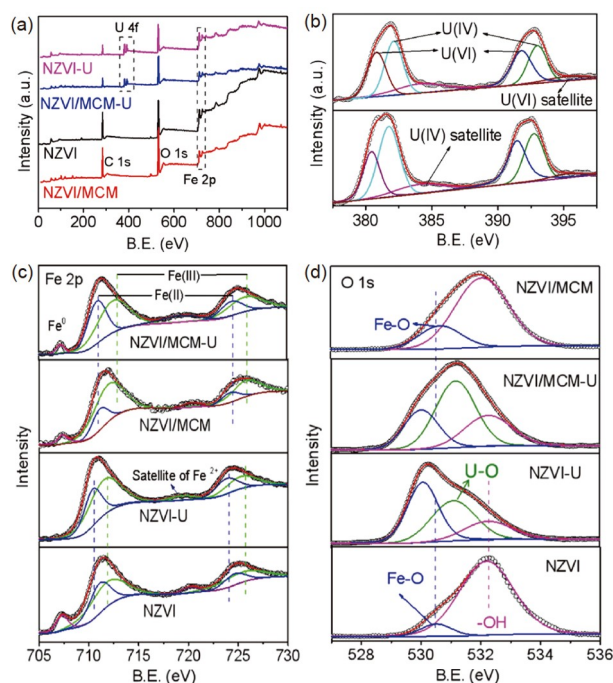


图 5 (a) 吸附前后 NZVI 和 NZVI/MCM 的 XPS 光谱; (b) $\text{U } 4f$ XPS 光谱; (c) $\text{Fe } 2p$ XPS 光谱; (d) $\text{O } 1s$ XPS 光谱 [89] (网络版彩图)

Figure 5 (a) The XPS survey of NZVI and NZVI/MCM before and after sorption of U(VI) ; XPS high-resolution spectra of (b) $\text{U } 4f$, (c) $\text{Fe } 2p$, and (d) $\text{O } 1s$ [89] (color online).

表 U-O (531.00 eV) 的峰, 表明在反应后材料表面可能存在 UO_2^{2+} 、 UO_2 、 FeOOH , 进一步证明了上述推测。

常用的表征技术还有 SEM、TEM、X 射线吸收近边结构分析 (X-ray absorption near edge structure, XANES)、拉曼光谱 (Raman) 等。每种表征技术都有其自身的适用范围, 为了更加全面地了解 nZVI 与 U(VI) 的微观作用机制, 得到确定性的结论, 需要综合不同表征技术手段对反应过程进行分析。

3.3 理论计算

通过理论计算可以分析并预测吸附剂与吸附质在分子层面的相互作用, 提供二者作用的键长、键角、结合能等信息, 为探究反应机理提供重要的理论依据, 也为实验探究提供指导方向。Chen 等 [72] 通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 验证了改性粉煤灰磁性复合材料 (nZVI/CFA) 与 U(VI) 的相互作用。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-UO}_2^{2+}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ 配合物的优化几何结构分别如图 6a 和 6b 所示。 U(VI) 在吸附过程中形成了两种重要的共价

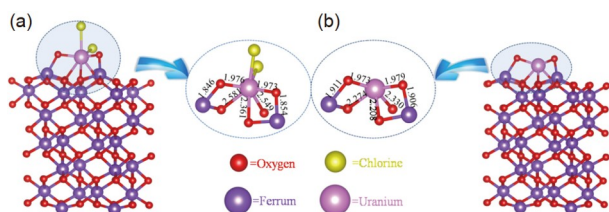


图6 UO_2^{2+} (a)和 UO_2 (b)吸附到 Fe_2O_3 晶胞的优化结构(所有键长的单位均为Å) [72] (网络版彩图)

Figure 6 The optimized structures for UO_2^{2+} (a) and UO_2 (b) adsorbed on Fe_2O_3 (bond lengths are in Å unit) [72] (color online).

键(U-O键和Fe-O键). 其中 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-UO}_2^{2+}$ 中U-O键的键长为2.581 Å/2.361 Å/2.549 Å, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ 复合物中U-O键的键长为2.274 Å/2.208 Å/2.330 Å. 另一方面, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-UO}_2^{2+}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ 复合物中, O原子形成了键长为1.846 Å/1.854 Å和1.911 Å/1.906 Å的强Fe-O键. 这种共价键使U(VI)污染物牢牢地吸附在nZVI/CFA上. UO_2^{2+} 和 UO_2 与 Fe_2O_3 的结合能分别为2.86和5.23 eV, 表明U(VI)和U(IV)与nZVI/CFA形成了强配合物. 综上所述, nZVI/CFA对U(VI)和U(IV)有很强的结合能力, 而U(IV)的结合能大于U(VI). 因此, nZVI/CFA将U(VI)还原为U(IV)后, 吸附能力明显增强.

通过以上各种微观分析技术以及理论计算对nZVI基材料除U(VI)的研究, 可进一步地了解nZVI基材料除铀效果及其作用机制, 各种微观作用机制的研究结果表明nZVI基材料可以通过吸附和还原的协同作用高效地去除U(VI), 而优异的去除效果表明nZVI基材料是一种应用前景广阔的除U(VI)材料. 同时, 研

究人员还需加强将所有的光谱分析技术与理论计算相结合来验证nZVI基材料除U(VI)的作用机理, 为nZVI基材料早日应用于实际核废水处理提供理论基础.

4 总结与展望

本文总结了nZVI材料的制备方法以及近年来在U(VI)去除领域的应用进展. nZVI材料所表现出的高活性、还原性、功能性使其在修复U(VI)污染领域具有良好的应用前景. nZVI主要通过将U(VI)还原为U(IV)从而实现对其去除, 同时还伴有静电吸附、沉淀作用、晶格替换等相互作用. 尽管应用前景广阔, 但目前仍受到众多瓶颈制约: (1) nZVI材料本身易氧化、团聚从而活性减小, 尽管已开发出各种改性、修饰方法, 但在历经多次循环后反应活性均大幅下降, 开发兼具高活性、高稳定性的nZVI仍需继续研究. (2) nZVI材料不稳定, 所以在制备相关材料时要求相对严苛, 导致成本上升, 需要开发廉价、绿色大批量制备方法以持续降低生产成本. (3) 大部分研究人员已经确定nZVI基材料的除U(VI)机制为吸附与还原作用, 然而对两者的贡献比例却知之甚少; 对于其他的作用(如共沉淀、表面络合等)之间的协同反应以及这些不同作用之间的影响, 也需要进一步探索. (4) 目前, nZVI基材料的制备以及对U(VI)的去除研究大多停留在实验室阶段, 在实际生产和大规模应用方面的研究较少. 因此需要进一步开发nZVI材料的大规模制备工艺, 并系统探究复杂环境体系下nZVI基材料对U(VI)的去除效果.

参考文献

- Li JH, Yang LX, Li JQ, Yin WH, Tao Y, Wu HQ, Luo F. *J Solid State Chem*, 2019, 269: 16–23
- Hua Y, Wang W, Hu N, Gu T, Ling L, Zhang W. *Environ Sci-Nano*, 2021, 8: 666–674
- Zhong X, Liang W, Lu Z, Hu B. *Appl Surf Sci*, 2020, 504: 144403
- Chen Z, He X, Li Q, Yang H, Liu Y, Wu L, Liu Z, Hu B, Wang X. *J Environ Sci*, 2022, 122: 1–13
- Wang S, Shi L, Yu S, Pang H, Qiu M, Song G, Fu D, Hu B, Wang X. *J Environ Radioact*, 2022, 242: 106798
- Jiang X, Wang H, Hu E, Lei Z, Fan B, Wang Q. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 305: 110383
- Herrmann SD, Tripathy PK, Frank SM, King JA. *J Appl Electrochem*, 2019, 49: 379–388
- Liao H, Zhu W, Duan T, Zhang Y, He G, Wei Y, Zhou J. *Colloids Surfs A*, 2021, 613: 126080
- Tsarev S, Collins RN, Ilton ES, Fahy A, Waite TD. *Environ Sci-Nano*, 2017, 4: 1304–1313
- Chen SY, Chen WH, Shih CJ. *Water Sci Tech*, 2008, 58: 1947–1954
- Cantrell KJ, Kaplan DI, Wietsma TW. *J Hazard Mater*, 1995, 42: 201–212
- Fiedor JN, Bostick WD, Jarabek RJ, Farrell J. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 1466–1473

- 13 Gu B, Liang L, Dickey MJ, Yin X, Dai S. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 3366–3373
- 14 He C, Li CH, Li MH, Du G, Zhang YZ. *Ind Water Treat*, 2022, 42: 1–29 (in Chinese) [何川, 李灿华, 李明晖, 都刚, 张永柱. 工业水处理, 2022, 42: 1–29]
- 15 Kan LB, Liu Z. *Environ Sci Technol*, 2019, 42: 215–223 (in Chinese) [阚连宝, 刘泽. 环境科学与技术, 2019, 42: 215–223]
- 16 Ling L, Zhang W. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2788–2791
- 17 Pang H, Zhang E, Zhang D, Wang X, Zhao B, Liu L, Ma X, Song G, Yu S. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10: 107288
- 18 Hua Y, Li D, Gu T, Wang W, Li R, Yang J, Zhang W. *Acta Chim Sin*, 2021, 79: 1008–1022
- 19 Zhang Q, Wang Y, Wang Z, Zhang Z, Wang X, Yang Z. *J Alloys Compd*, 2021, 852: 156993
- 20 Xiong XH, Chen QS, Zhou JW, Liu XY, Wang LY, Huang B, Zhu YA, Luo TA. *Non-Metallic Mines*, 2018, 41: 83–86 (in Chinese) [熊小红, 陈泉水, 周佳玮, 刘星雨, 王玲钰, 黄彬, 朱业安, 罗太安. 非金属矿, 2018, 41: 83–86]
- 21 Sheng G, Yang P, Tang Y, Hu Q, Li H, Ren X, Hu B, Wang X, Huang Y. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 193: 189–197
- 22 Liu W, He TY, Hu ZW. *Chem World*, 2022, 63: 307–312 (in Chinese) [刘文, 何恬叶, 胡子文. 化学世界, 2022, 63: 307–312]
- 23 Yu S, Wang X, Liu Y, Chen Z, Wu Y, Liu Y, Pang H, Song G, Chen J, Wang X. *Chem Eng J*, 2019, 365: 51–59
- 24 Kornilovych B, Kovalchuk I, Tobilko V, Ubaldini S. *Metals*, 2020, 10: 1421
- 25 Pang HW, Tang H, Wang JQ, Wang XX, Yu SJ. *J Inorg Mater*, 2020, 35: 381
- 26 Liu XY, Zhang H, Ding DX, Hu N, Dai ZR, Li F. *Min Res Dev*, 2022, 42: 160–165 (in Chinese) [刘欣媛, 张辉, 丁德馨, 胡南, 戴仲然, 李峰. 矿业研究与开发, 2022, 42: 160–165]
- 27 Chen C, Zhang X, Jiang T, Li M, Peng Y, Liu X, Ye J, Hua Y. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9: 104706
- 28 Xiang S, Cheng W, Nie X, Ding C, Yi F, Asiri AM, Marwani HM. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2018, 85: 186–192
- 29 Liu ST, Liu J, Liu AR, Zhang WX. *Environ Sci Technol*, 2022, 45: 181–193 (in Chinese) [刘诗婷, 刘静, 刘爱荣, 张伟贤. 环境科学与技术, 2022, 45: 181–193]
- 30 Chen WJ, Shi JL, Li XT, Zhang LJ, Liu FQ, Chen ZZ, Pang WH, Yang DH. *Environ Sci*, 2022, 47: 1–12 (in Chinese) [陈文静, 石峻岭, 李雪婷, 张李金, 刘富强, 陈正祝, 庞维海, 杨殿海. 环境科学, 2022, 47: 1–12]
- 31 Yang K, Xu J, Zhang M, Lin D. *Sci Rep*, 2021, 11: 1–10
- 32 Wang CB, Zhang W. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 2154–2156
- 33 Zhu F, Ma S, Liu T, Deng X. *J Clean Prod*, 2018, 174: 184–190
- 34 Yong XJ, Guan C, Zhang H, Jin ZW, Yao M. *Environ Eng*, 2020, 38: 14–22 (in Chinese) [雍晓静, 关翀, 张昊, 金政伟, 姚敏. 环境工程, 2020, 38: 14–22]
- 35 Ishag A, Li Y, Zhang N, Wang H, Guo H, Mei P, Sun Y. *Environ Res*, 2020, 188: 109855
- 36 Jing C, Li YL, Landsberger S. *J Environ Radioact*, 2016, 164: 65–72
- 37 Huang DL, Chen GM, Zeng GM, Xu P, Yan M, Lai C, Zhang C, Li NJ, Cheng M, He XX, He Y. *Water Air Soil Pollut*, 2015, 226: 1–4
- 38 Hu Y, Li X. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 226: 554–564
- 39 Deewan R, Yan DYS, Khamdahsag P, Tanboonchuy V. *Environ Sci Pollut Res*, 2022, doi: 10.1007/s11356-022-24535-y
- 40 Chen L, Ni R, Yuan T, Gao Y, Kong W, Zhang P, Yue Q, Gao B. *J Hazard Mater*, 2020, 382: 121008
- 41 Zhu F, He S, Liu T. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2018, 163: 544–550
- 42 Liu QW, Ding AZ, Liang X, Xie LH. *Environ Sci*, 2022, 43: 5657–5666 (in Chinese) [刘沁文, 丁爱中, 梁信, 谢领辉. 环境科学, 2022, 43: 5657–5666]
- 43 Du Y, Wang XY. *Environ Chem*, 2016, 35: 337–347 (in Chinese) [杜毅, 王向宇. 环境化学, 2016, 35: 337–347]
- 44 Bolade OP, Williams AB, Benson NU. *Environ Nanotechnol Monitoring Manage*, 2020, 13: 100279
- 45 Li S, Yan W, Zhang W. *Green Chem*, 2009, 11: 1618–1626
- 46 Shao Y, Gao Y, Yue Q, Kong W, Gao B, Wang W, Jiang W. *Chem Eng J*, 2020, 379: 122384
- 47 Shi D, Zhu G, Zhang X, Zhang X, Li X, Fan J. *Nanoscale*, 2019, 11: 1000–1010
- 48 Wang X, Zhang B, Ma J, Ning P. *J Environ Sci*, 2020, 89: 194–205
- 49 Suazo-Hernández J, Sepúlveda P, Manquían-Cerda K, Ramírez-Tagle R, Rubio MA, Bolan N, Sarkar B, Arancibia-Miranda N. *J Hazard Mater*, 2019, 373: 810–819
- 50 Zhao J, Yang X, Liang G, Wang Z, Li S, Wang Z, Xie X. *Sci Total Environ*, 2020, 710: 136289

- 51 Liu T, Wang ZL, Sun Y. *Chem Eng J*, 2015, 263: 55–61
- 52 Li J, Fan M, Li M, Liu X. *Sci Total Environ*, 2020, 717: 137112
- 53 Wang JQ, Pang HW, Tang H, Yu SJ, Zhu HT, Wang XX. *J Inorg Mater*, 2020, 35: 373–380
- 54 Zhang RM, Li JS, Qi L, Guan Y. *Environ Prot Chem Ind*, 2022, 42: 700–706 (in Chinese) [张瑞敏, 李健生, 戚琳, 关莹. 化工环保, 2022, 42: 700–706]
- 55 Cai X, Yu X, Yu X, Wu Z, Li S, Yu C. *Environ Sci Pollut Res*, 2019, 26: 29449–29459
- 56 Xu W, Li Z, Shi S, Qi J, Cai S, Yu Y, O'Carroll DM, He F. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 262: 118303
- 57 Yang F, Xie S, Wang G, Yu CW, Liu H, Liu Y. *Environ Sci Pollut Res*, 2020, 27: 20246–20258
- 58 Liu X, Xu H, Wang L, Qu Z, Yan N. *Chem Eng J*, 2020, 381: 122559
- 59 Liu K, Li F, Zhao X, Wang G, Fang L. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126851
- 60 Bao T, Damtie MM, Hosseinzadeh A, Wei W, Jin J, Phong Vo HN, Ye JS, Liu Y, Wang XF, Yu ZM, Chen ZJ, Wu K, Frost RL, Ni BJ. *J Environ Manage*, 2020, 260: 110105
- 61 Silva LLS, Abdelraheem W, Nadagouda MN, Rocco AM, Dionysiou DD, Fonseca FV, Borges CP. *J Membrane Sci*, 2021, 620: 118817
- 62 Liu T, Zhang Z, Wang Z, Wang ZL, Bush R. *RSC Adv*, 2019, 9: 39475–39487
- 63 Shen H, Chen L, Zhou C, Du J, Lu C, Yang H, Tan L, Zeng X, Dong L. *Sep Purif Technol*, 2022, 290: 120883
- 64 Lu J, Zhang C, Wu J. *Chemosphere*, 2020, 250: 126257
- 65 Li M, Mu Y, Shang H, Mao C, Cao S, Ai Z, Zhang L. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 263: 118364
- 66 Li J, Fan MJ, Liu X, Li M. *Acta Sci Circumstantiae*, 2019, 39: 3402–3409 (in Chinese) [李靖, 范明杰, 刘翔, 李淼. 环境科学学报, 2019, 39: 3402–3409]
- 67 Zhu F, Wu Y, Liang Y, Li H, Liang W. *Chem Eng J*, 2020, 389: 124276
- 68 Zhang J, Zhu Q, Xing Z. *J Hazard Mater*, 2020, 390: 122049
- 69 Pang H, Diao Z, Wang X, Ma Y, Yu S, Zhu H, Chen Z, Hu B, Chen J, Wang X. *Chem Eng J*, 2019, 366: 368–377
- 70 Tang H, Zhang S, Pang H, Wang J, Wang X, Song G, Yu S. *J Clean Prod*, 2021, 329: 129662
- 71 Zhang H, Ruan Y, Liang A, Shih K, Diao Z, Su M, Hou L, Chen D, Lu H, Kong L. *J Clean Prod*, 2019, 239: 117873
- 72 Chen Z, Xing J, Pu Z, Wang X, Yang S, Wei B, Ai Y, Li X, Chen D, Wang X. *J Mol Liq*, 2018, 266: 824–833
- 73 Shao D, Wang X, Wang X, Hu S, Hayat T, Alsaedi A, Li J, Wang S, Hu J, Wang X. *RSC Adv*, 2016, 6: 52076–52081
- 74 Chen L, Feng S, Zhao D, Chen S, Li F, Chen C. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 490: 197–206
- 75 Yan S, Hua B, Bao Z, Yang J, Liu C, Deng B. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 7783–7789
- 76 Lv Z, Yang S, Chen L, Alsaedi A, Hayat T, Chen C. *J Environ Sci*, 2019, 76: 377–387
- 77 Ci Z, Yue Y, Xiao J, Huang X, Sun Y. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 630: 395–403
- 78 Hua Y, Li D, Zou J, Wang W, Wu X, Zhang X, Liu Q, Zhao G, Li M, Zhang W, Yang J. *Chem Eng J*, 2023, 453: 139924
- 79 Zhang X, Liu X, Peng Y, Wu X, Tan Y, Zeng Q, Song Z, Li M. *Sep Purif Technol*, 2022, 287: 120550
- 80 Hu B, Mei X, Li X, Hu J, Xu D, Ma J, Huang Y. *J Mol Liq*, 2017, 237: 1–9
- 81 Wang R, Li M, Liu T, Li X, Zhou L, Tang L, Gong C, Gong X, Yu K, Li N, Zhu W, Chen T. *J Clean Prod*, 2022, 364: 132654
- 82 Wang JQ, Pang HW, Tang H, Yu SJ, Zhu HT, Wang XX. *J Inorg Mater*, 2020, 35: 373–380 (in Chinese) [王佳琦, 庞宏伟, 唐昊, 于淑君, 朱洪涛, 王祥学. 无机材料学报, 2020, 35: 373–380]
- 83 Wang S, Wang L, Li Z, Zhang P, Du K, Yuan L, Ning S, Wei Y, Shi W. *J Hazard Mater*, 2021, 408: 124949
- 84 Zhang Q, Zhao D, Feng S, Wang Y, Jin J, Alsaedi A, Hayat T, Chen C. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 552: 735–743
- 85 Liu F, Lou Y, Xia F, Hu B. *Chem Eng J*, 2023, 454: 140318
- 86 Zheng H, Ren X, Zhang X, Song G, Chen D, Chen C. *J Mol Liq*, 2020, 297: 111853
- 87 Tang H, Cheng W, Yi Y, Ding C, Nie X. *Chemosphere*, 2021, 278: 130229
- 88 Xiang S, Cheng W, Chi F, Nie X, Hayat T, Alharbi NS. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3: 1131–1138
- 89 Li Q, Wang H, Chen Z, He X, Liu Y, Qiu M, Wang X. *J Mol Liq*, 2021, 339: 116719

Study on the removal behavior of radionuclide uranium by nanoscale zero valent iron materials

Xiangxue Wang^{1*}, Min Wang¹, Enzhe Duan¹, Luyao Meng¹, Shujun Yu², Lan Chen¹

¹ Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China

² College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

*Corresponding author (email: xxwang@ncepu.edu.cn)

Abstract: The rapid development of nuclear energy has resulted in a large amount of U(VI)-containing wastewater that needs to be treated. Nanoscale zero valent iron (nZVI) has been used in recent years for radionuclide removal from water due to its low cost, ease of preparation and abundance of active sites. This paper describes the preparation of nZVI-based materials and their application to the removal of the radionuclide U(VI). Common methods for the preparation of nZVI-based materials, including borohydride reduction, green synthesis, and high-energy mechanical ball milling, are reviewed. The effects of solution pH, reaction time, reaction temperature, and co-existing ions on the removal of U(VI), and the microscopic interaction mechanism of nZVI-based materials with U(VI) by spectral analysis and theoretical calculations are summarized. Finally, the application prospects and technical difficulties of nZVI-based materials for the removal of radionuclide U(VI) are analysed and personal insights are given for the development of a technical route for the removal of U(VI) contaminants based on nZVI materials.

Keywords: nanoscale zero valent iron, U(VI), synthesis method, removal mechanism, analytical characterization

doi: [10.1360/SSC-2023-0035](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0035)