锰铝二元水滑石和锰铁铝三元水滑石对U(VI)的高效去除及其机理研究

张晨璐, 冷然, 张一阕, 姜志豪, 李星, 文涛*

华北电力大学环境科学与工程学院, 北京 102206

*通讯作者, E-mail: twen@ncepu.edu.cn

收稿日期: 2018-06-12; 接受日期: 2018-07-26; 网络版发表日期: 2018-09-24

科技部纳米专项重点研发计划(2017YFA0207002)和国家自然科学基金(编号: 21577032, 21607042, 21707033)资助项目

摘要 本文采用一步水热法制备了新型低成本的二元水滑石(MnAl-LDHs)和三元水滑石(MnFeAl-LDHs)吸附剂, 并利用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线粉末衍射仪(XRD)和X射线光电子能谱(XPS)等微观表征技术分析了材料的物理化学性质, 通过静态批实验和光谱分析研究了U(VI)在MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs上的吸附行为和相互作用机理. 宏观实验结果表明, MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs对U(VI)的吸附在60 min内都达到了平衡, 且在pH=5.0条件下三元MnFeAl-LDHs对U(VI)呈现出较高的吸附量(157.73 mg/g), 是U(VI)在二元MnAl-LDHs上饱和吸附量(70.72 mg/g)的两倍. 此外, MnFeAl-LDHs在高盐度、复杂共存离子环境下和不同水体系中依然表现出优越的吸附性能. FTIR和XPS光谱分析结果表明, U(VI)不仅可以与材料表面的-OH和层间 CO_3^{2-} 形成较强的络合, 还能与水滑石中的部分 Mn^{2+} 发生取代反应. 本文的研究揭示了含锰水滑石材料在高效修复放射性废水中的吸附机理和潜在的应用前景.

关键词 二元/三元水滑石, 铀U(VI), 吸附, 作用机理

1 引言

近些年来, 核能作为一种相对成熟的电力供应技术, 是解决现有能源危机的理想途径. 然而, 日益发展的核能在为社会带来清洁能源的同时, 也造成了一系列含有放射性的核废料. 这些放射性物质一旦释放到自然环境中会对周围的环境和生物造成潜在的威胁. 这类长半衰期的放射性物质在接触人体后, 其高生物化学毒性和强辐射作用会对人体组织器官造成严重的损伤^[1-3]. 在日本福岛核电站发生事故后, 相关学者呼

吁社会重新重视核污染的危害^[4]. 因此, 如何有效地净化放射性核素污染的水体是环境保护和核发展过程中的焦点问题.

铀U(VI)作为商业核能开采和发电中重要的天然放射性核素, U(VI)及其衰变产物是造成核污染的主要来源. 目前, 国内外的研究人员已经开发出多种针对含铀废水的处理技术, 如膜过滤法、化学沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法和吸附法等^[5-11]. 然而大多数处理方法仍然存在效率低、耗能高、二次污染等缺点, 限制了这些技术的实际应用能力, 吸附法则因其高效

引用格式: Zhang C, Leng R, Zhang Y, Jiang Z, Li X, Wen T. Interaction of U(VI) with MnAl and MnFeAl layered double hydroxides: batch and spectroscopy study. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 133-144, doi: [10.1360/N032018-00137](https://doi.org/10.1360/N032018-00137)

低成本、简便操作和广泛的适应性等优点被认为是最有效的含铀废水净化技术之一^[12]。常用的吸附剂有黏土矿物材料、碳基材料、金属氧化物和金属有机骨架等材料^[12~19]。其中以蒙脱石为代表的黏土矿物材料以其低成本、易获得等优势而被广泛应用,但其弱耐酸性局限了材料的循环利用性能和对U(VI)的去除效果。此外,活性炭、碳纳米管、氧化石墨烯以及其衍生物作为典型的碳基材料因其高比表面积和丰富的活性位点,能够高效吸附水溶液中的铀,但这些碳基材料制备方法复杂、成本较高且在处理过程中有易造成二次污染的缺点从而难以应用于实际废水处理。因此,合成优良的吸附剂需要综合考虑材料的制备成本、环境友好性、物理化学稳定性以及针对U(VI)的有效吸附位点等各个方面。

水滑石(LDHs)是一类由带正电荷的主体层(M^{2+}/M^{3+})和带负电荷的层间阴离子(A^{n-})构成的二维层状无机材料^[20,21],又可以称为层状双金属氢氧化物,其化学结构为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$,其中 M^{2+} 、 M^{3+} 和 A^{n-} 分别为二价金属离子(如 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 等)、三价金属离子(如 Al^{3+} 、 La^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等)和层间阴离子(如 Cl^- 、 OH^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等)。这一类层状结构的水滑石具有低成本、环境友好、良好的稳定性、可调变的化学组分和粒径尺寸,是去除水体中各种污染物(如 $Hg(II)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Cd(II)$ 、 $As(V)$ 、 $Cr(VI)$ 、 $U(VI)$ 、 $Am(III)$ 和染料)的理想材料^[22~27]。Li等^[28]通过改性的共沉淀法制备了一系列的 $CaAl$ -LDHs材料,对 $Cr(VI)$ 和 $U(VI)$ 的饱和吸附量分别为 104.82 ± 0.02 和 54.79 ± 0.02 mg/g。从中可以看出二元水滑石材料的吸附能力相对较低,而三元水滑石不仅与二元水滑石具有类似的结构,由于其复杂的元素成分三元水滑石具有更优越的物理化学性质和更大的吸附能力^[29]。Song等^[30]利用阳离子置换反应制备了三元水滑石 $MgFeAl$ -LDHs和 $NiFeAl$ -LDHs,两种材料由于表面的 $Mg-OH$ 和 $Ni-OH$ 以及层间的 CO_3^{2-} 作用对水溶液中的 $U(VI)$ 都展现出良好的吸附性能。然而关于放射性核素在含锰水滑石上的吸附行为和作用机理研究较少。本文通过简单的水热法合成了 $MnAl$ -LDHs和 $MnFeAl$ -LDHs两种吸附材料并用扫描电子显微镜(SEM)、X射线粉末衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)技术来表征材料的物理化学性质,利用批式实验评价了两种水

滑石材料在不同环境条件下(反应时间、pH、离子强度、共存离子、初始 $U(VI)$ 浓度以及不同水环境)的 $U(VI)$ 吸附性能,结合FTIR和XPS光谱表征技术进一步探讨了两种水滑石和 $U(VI)$ 之间的相互作用机制,以评估 $MnAl$ -LDHs和 $MnFeAl$ -LDHs材料对含 $U(VI)$ 污水的实际净化潜力。

2 实验部分

2.1 材料和试剂

在氮气氛围中,将一定量的硝酸铀酰(99.99%, SigmaAldrich, 美国)溶解于0.01 mol/L稀硝酸中,得到 $U(VI)$ 的储备液备用。其余化学试剂均为分析纯,购自国药集团化学工业有限公司(中国),所有溶液均用超纯水配制。超纯水来自于纯水仪(Millipore water system, 美国),电阻率达到18 M Ω cm (25℃)。真实海水来源于中国浙江省六横岛。合成地表水和地下水是根据之前的相关研究文献合成所得,其中具体的离子含量及pH罗列于表1^[16]。

采用一步水热法制备 $MnAl$ -LDHs和 $MnFeAl$ -LDHs吸附剂,具体步骤如下:分别称取 $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (2.5 mmol)、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (5 mmol)和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0 mmol/5 mmol)溶于20 mL超纯水中配制成溶液A置于100 mL圆底烧瓶中。称取 $NaOH$ (17 mmol)和 Na_2CO_3 (10 mmol)溶于20 mL超纯水中配制成溶液B。将溶液A置于80℃油浴下快速搅拌,并将溶液B逐滴加入到圆底烧瓶中使溶液的pH达到9.0。搅拌30 min后,将混合溶液转移到聚四氟乙烯反应釜中,在120℃下水热反应10 h,自然冷却后用超纯水洗涤沉淀物至中性,最后置于60℃真空烘箱中干燥12 h,即得到 $MnAl$ -LDHs和 $MnFeAl$ -LDHs吸附剂。

2.2 表征仪器

SEM (FEI-JSM 6320F型, 日本)对吸附剂的形貌进行微观表征。XRD (Rigaku D/max 2500型, 日本)用于表征吸附剂的晶体结构,激发源为 $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.54178$ Å),管电压为40 kV,管电流为45 mA,扫描范围为 $2\theta = 7^\circ \sim 72^\circ$,扫描步长为 $6^\circ/\text{min}$ 。FTIR (Nicolet Magana-IR 750型, 美国)对样品的表面官能团进行表征,样品均采用KBr压片法制备,扫描范围为 $4000 \sim 400$ cm^{-1} ,分辨率为 1 cm^{-1} 。XPS (Thermo Escalab

表 1 合成地下水和合成地表水的具体离子浓度**Table 1** The concentrations of different ions in synthetic ground water and surface water

离子	合成地下水 (mM)	合成地表水 (mM)
HCO ₃ ⁻	0.43	0.26
SO ₄ ²⁻	0.39	0.07
NO ₃ ⁻	0.62	—
Cl ⁻	0.64	0.35
Ca ²⁺	0.68	0.33
Mg ²⁺	0.24	0.24
Na ⁺	0.43	0.23
K ⁺	0.20	0.03
pH	7.58	7.42

250型, 美国)用于探究样品的元素价态及相对含量, 放射源为单色Al K α 射线源(1486.6 eV, 500 mm). Zeta电位(ZETASIZER 3000HSA型)测定材料在不同pH下的材料表面电势电位.

2.3 吸附实验

利用静态批示实验法在25℃下进行U(VI)在MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs上的吸附实验, 首先向10 mL聚乙烯离心管内分别加入一定量的吸附剂悬浮液和NaNO₃溶液, 振荡24 h后加入一定量的U(VI)储备液, 并用痕量的0.1或0.01 mol/L HNO₃或NaOH调节体系pH至所需值. 将混合均匀后的溶液放置于振荡器上振荡. 达到吸附平衡后, 上述溶液在10000 r/min下离心10 min得到分离的固液相. 用偶氮胂III分光光度法于650 nm波长处测定上层清液的吸光度, 并计算得到U(VI)的浓度. 吸附率(adsorption, %)和吸附量(q_e , mg/g)

公式表示如下:

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

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

其中 C_0 (mg/L)和 C_e (mg/L)分别为吸附前后溶液中U(VI)的浓度; V (L)为溶液体积; M (mg)为所加吸附剂的质量. 所有的实验数据都是3次平行实验后取平均值.

3 结果与讨论

3.1 表征分析

从SEM图片中可以看出, 二元MnAl-LDHs呈现出较均匀的片状结构, 直径约在500 nm (图1(a)). 而三元MnFeAl-LDHs则呈疏松的絮状结构(图1(b)). 采用XRD分析两种水滑石材料的晶体结构. 从图1(c)可看出, MnAl-LDHs有一些尖锐的衍射峰, 并且这些峰能很好地与Mn₄Al₂(OH)₁₂CO₃·3H₂O (PDF No. 51-1526)相匹配. MnFeAl-LDHs的XRD衍射峰在 $2\theta=11.68^\circ$ 、 23.52° 、 33.77° 、 38.35° 和 46.16° 归属为(003)、(006)、(009)、(105)和(018)晶面, 这与先前报道的水滑石晶体结构相一致^[31]. 而MnFeAl-LDHs在 $2\theta=35.15^\circ$ 、 56.26° 和 61.95° 处的衍射峰则对应的是尖晶石MnFe₂O₄的(311)、(511)和(440)晶面.

3.2 溶液pH与离子强度的影响

图2(a, b)分别为溶液pH和背景离子强度变化对U(VI)在MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs上的吸附曲线. 在pH<3.0时, MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs对U(VI)的

图 1 MnAl-LDHs (a)和MnFeAl-LDHs (b)的SEM图; (c) MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs的XRD谱图(网络版彩图)**Figure 1** SEM images of (a) MnAl-LDHs and (b) MnFeAl-LDHs; (c) XRD patterns of MnAl-LDHs and MnFeAl-LDHs (color online).

图2 溶液pH和离子强度对MnAl-LDHs (a)和MnFeAl-LDHs (b)吸附U(VI)的影响; (c) MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs的电位; (d) U(VI)在不同pH溶液中的形态分布图。 $T=298\text{ K}$, $m/V=0.20\text{ g/L}$, $C_0=10\text{ mg/L}$ (网络版彩图)

Figure 2 Effect of solution pH and ionic strength on the removal of U(VI) by (a) MnAl-LDHs and (b) MnFeAl-LDHs. (c) Zeta potential of two materials and (d) the distribution of U(VI) species in aqueous solution as a function of pH. $T=298\text{ K}$, $m/V=0.20\text{ g/L}$, $C_0=10\text{ mg/L}$ (color online).

吸附率较低,随着pH的升高(3.0~5.0),吸附率显著提高。在pH=5.0~8.0区间, U(VI)在MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs上去除率分别达到最大值~85%和~95%。然而在pH>8.0后, MnAl-LDHs对U(VI)的吸附率有轻微地下降,但仍有超过80%的U(VI)被去除,相比之下MnFeAl-LDHs对U(VI)的吸附性能则有明显的下降。一般来说,重金属离子与吸附材料的相互作用是一个极为复杂的过程,会受到目标离子的赋存形态、吸附剂表面性质以及离子和吸附剂之间的结合模式的综合影响。鉴于此,我们尝试从以下几个方面解释溶液pH对U(VI)在MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs上的吸附影响。基于Zeta电位的测量结果(图2(c)),在2.0~10.0的pH范围内二元MnAl-LDHs的表面均呈正电性,而三元MnFeAl-LDHs存在零电势点 $pH_{zpc}=7.8$, pH<7.8时其表面带正电, pH>7.8时则带负电。在相同溶液环境中,带更多正电荷的MnAl-LDHs对阳离子的亲和性会远弱于MnFeAl-LDHs。根据Visual MINTEQ ver. 3.1软件的模拟,在pH<5.0时U(VI)在溶液中以带正电荷的形态为

主(UO_2^{2+} 、 $UO_2(OH)^+$ 和 $(UO_2)_3(OH)_5^+$) (图2(d))。因此带正电荷的吸附剂与阳离子形态的U(VI)之间存在静电排斥,这是造成低pH时U(VI)去除率较低的主要原因。随着pH的增加,多核U(VI)复合物是溶液中的主要形态,而且两种水滑石的表面电荷减小,两者之间的静电斥力逐渐变小。在这种情况下,吸附过程主要由吸附层中铀酰与水滑石中 Mn^{2+} 发生取代和与其表面官能团进行络合作用。在pH>8时,溶液中的U(VI)主要形态是 $(UO_2)_3(OH)_7^-$ 和 $UO_2(OH)_3^-$,它们很容易吸附在带正电荷的MnAl-LDHs表面,但与带负电荷的MnFeAl-LDHs相互排斥,从而抑制了U(VI)在MnFeAl-LDHs上的吸附。

根据离子强度对吸附作用的差异性曲线,在整个pH范围内MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs对U(VI)的吸附过程不受离子强度变化的影响,表明吸附过程均属于内层络合作用或离子取代^[31]。换句话说,合成得到的水滑石与目标离子形成较强的共价键,而且水滑石上的给电子基团在吸附过程中起了重要作用。

3.3 反应时间的影响

图3(a)所示是pH=5.0时U(VI)在MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs两种材料上的吸附动力学曲线。从图中可以看出,在初始接触的30 min内,MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs对U(VI)的去除率分别为70.3%和86.3%,这一快速吸附行为是由于水滑石中的金属含氧键提供了大量的活性位点与U(VI)相结合。随着反应时间的增长,水滑石表面的结合位点逐渐被目标离子占据,铀酰离子需要克服长距离传递的空间位阻达到吸附剂内表面或内部发生反应,致使吸附速率逐渐减缓。约60 min后,U(VI)在两种材料上的吸附均达到了平衡,相比于U(VI)在MnAl-LDHs上的去除率为~75%,有超过96%的U(VI)被MnFeAl-LDHs所吸附,这是由于三元水滑石能够提供更多的金属含氧键与溶液中的U(VI)络合。而且根据Zeta电位的测量结果,在pH=5.0时MnFeAl-LDHs对带正电荷的U(VI)形态的静电排斥远小于MnAl-LDHs。

采用准一级动力学模型(图4(a))和准二级动力学模型(图4(b))来拟合水滑石对U(VI)的吸附过程,两种模型表达如下。

准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

其中 q_t (mg/g)和 q_e (mg/g)分别为单位质量的吸附剂在 t 时刻和平衡时的吸附量; k_1 (min^{-1})和 k_2 ($\text{g}/(\text{mg min})$)分

别为两种动力学模型的速率常数。表2为两种动力学模型拟合所得的参数,可知U(VI)在两种水滑石上的吸附动力学更符合准二级动力学模型($R^2 > 0.999$),表明吸附过程是以速率控制为主的化学反应过程而不是简单的质量传递^[32]。

3.4 吸附等温线

为了评估MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs两种材料对U(VI)的吸附能力,我们使用Langmuir和Freundlich两种模型对吸附等温线进行了拟合分析。如图3(b)所示,随着U(VI)平衡浓度增加,单位质量吸附剂对U(VI)的吸附容量不断增大,直到达到平衡状态。这一现象表明,浓度差作用驱使铀酰离子从溶液转移到水滑石材料表面,直到吸附剂的结合位点达到吸附饱和。而且被吸附的U(VI)会在固-液界面引入正电性,不利于水滑石材料络合带正电的目标离子。

Langmuir模型:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{\text{emax}}} + \frac{C_e}{q_{\text{emax}}} \quad (5)$$

Freundlich模型:

$$\lg q_e = \lg k_F + n \lg C_e \quad (6)$$

其中 C_e (mg/L)为吸附平衡时溶液中U(VI)的浓度, q_e (mg/g)和 q_{emax} (mg/g)分别为单位质量吸附剂的平衡吸附量和饱和吸附量, K_L (L/mg)为Langmuir模型的吸附系数, K_F ($(\text{mg}^{1-n} \text{L}^n)/\text{g}$)为与吸附容量有关的Freundlich模型系数, n 为吸附强度系数。根据两种吸附模型所拟合的参数(表3)可知,两种水滑石材料的吸附等温线都

图3 MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs吸附U(VI)的动力学曲线(a)和等温吸附曲线(b) (pH=5.0±0.1, $T=298 \text{ K}$, $m/V=0.20 \text{ g/L}$, $I=0.01 \text{ M NaNO}_3$) (网络版彩图)

Figure 3 (a) Adsorption kinetics and (b) isotherms of MnAl-LDHs and MnFeAl-LDHs towards U(VI). pH=5.0±0.1, $T=298 \text{ K}$, $m/V=0.20 \text{ g/L}$, and $I=0.01 \text{ M NaNO}_3$ (color online).

图4 准一级(a)和准二级(b)动力学模型对U(VI)在MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs上的吸附动力学曲线拟合; Langmuir (c)和Freundlich (d)模型对U(VI)在MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs上的线性拟合(pH=5.0±0.1, T=298 K, m/V=0.20 g/L, and I=0.01 M NaNO₃) (网络版彩图)

Figure 4 Adsorption kinetics of U(VI) on MnAl-LDHs and MnFeAl-LDHs fitted by (a) pseudo-first-order and (b) pseudo-second-order kinetic models. Linear fitting of U(VI) adsorption isotherms on MnAl-LDHs and MnFeAl-LDHs by (c) Langmuir and (d) Freundlich models (pH=5.0±0.1, T=298 K, m/V=0.20 g/L, and I=0.01 M NaNO₃) (color online).

表2 准一级和准二级动力学模型的拟合参数

Table 2 Optimized parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models

吸附剂	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k_1 (min ⁻¹)	Q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/(mg min))	Q_e (mg/g)	R^2
MnAl-LDHs	0.10	38.47	0.954	0.006	40.05	0.999
MnFeAl-LDHs	0.23	45.75	0.945	0.007	49.26	0.999

更符合Langmuir模型($R^2>0.996$), 表明吸附剂对U(VI)的去除过程主要发生于均质吸附剂的表面和体相。根据Langmuir模型计算得到MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs对U(VI)的饱和吸附量分别为70.72和157.73 mg/g。为了验证MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs两种材料在U(VI)去除上的应用潜力, 在表4中详细比较了其他水滑石及其复合材料对U(VI)的饱和吸附容量($q_{\max}$)和实验环境。显然, 在酸性环境中MnFeAl-LDHs对U(VI)的吸附容量高于多数水滑石及复合水滑石材料。虽然GO@LDHs、Fe₃O₄@C@NiAl-LDHs和rGO/LDHs对U(VI)的饱和吸附量高于MnFeAl-LDHs, 但是

这几种材料会有制作工艺复杂、成本较高、容易产生二次污染等问题。综合考虑, 制备简单、成本低廉且吸附效率高的MnFeAl-LDHs是理想的U(VI)吸附材料。

3.5 共存离子的影响和不同水体的研究

一般来说, 水溶液中的共存阳离子会与U(VI)竞争在吸附剂表面的活性位点, 而共存阴离子可以与U(VI)在吸附剂表面形成强络合物, 这些共存离子对水溶液体系中U(VI)的迁移和转化有显著影响^[38]。因此, 有必要阐明溶液中共存离子对U(VI)吸附过程的影响。在pH=5.0时, 水溶液中普遍存在的阳离子(Na⁺、K⁺、

表 3 Langmuir和Freundlich等温吸附模型的拟合参数

Table 3 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich models

吸附剂	Langmuir模型			Freundlich模型		
	K_L (L/mg)	$Q_{\max}$ (mg/g)	R^2	K_F ($\text{mg}^{1-n} \text{L}^n/\text{g}$)	n	R^2
MnAl-LDHs	0.25	70.72	0.996	36.93	0.14	0.981
MnFeAl-LDHs	0.30	157.73	0.996	66.72	0.21	0.970

表 4 水滑石吸附材料对U(VI)的饱和吸附容量比较

Table 4 Comparison on the maximum adsorption capacities of LDH adsorbents towards U(VI)

吸附材料	实验条件	$Q_{\max}$ (mg/g)	参考文献
NiAlFe-LDHs	pH=5.0, $T=293 \text{ K}$	52.0	[30]
CaAl-LDHs	pH=5.0, $T=298 \text{ K}$	55.0	[28]
NiMgAl-LDHs	pH=5.0, $T=298 \text{ K}$	59.8	[31]
MnAl-LDHs	pH=5.0, $T=298 \text{ K}$	70.7	本文
g-C ₃ N ₄ @NiMgAl-LDHs	pH=5.0, $T=298 \text{ K}$	99.7	[31]
CaMgAl-LDHs	pH=5.0, $T=298 \text{ K}$	132.5	[29]
PDA@LDHs	pH=4.5, $T=298 \text{ K}$	142.9	[33]
ETSC-OLDHs	pH=5.0, $T=303 \text{ K}$	150.5	[34]
MnFeAl-LDHs	pH=5.0, $T=293 \text{ K}$	157.7	本文
GO@LDHs	pH=4.5, $T=298 \text{ K}$	160.0	[35]
Fe ₃ O ₄ @C@NiAl-LDHs	pH=6.0, $T=298 \text{ K}$	174.1	[36]
rGO/LDHs	pH=5.0, $T=298 \text{ K}$	277.8	[37]

Mg^{2+} 和 Ca^{2+})和阴离子(NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- 和 CO_3^{2-})对MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs两种材料吸附性能的影响(以阳离子的硝酸盐和阴离子的钠盐作为共存组分的来源,共存离子的浓度为0.01 M)如图5(a)所示. 在大部分阳离子(Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+})和阴离子(NO_3^- 、 Cl^- 、 ClO_4^- 和 SO_4^{2-})存在的情况下,两种水滑石材料对U(VI)的去除效果没有显著的变化,表明吸附剂能提供充足的活性位点络合溶液中的U(VI). 然而, Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 离子的存在较大地抑制了水滑石吸附剂对U(VI)的去除. 因为在与 Ca^{2+} 离子共存的含铈废水中,形成的Ca(II)-U(VI)-碳酸盐三元络合物($\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$)很难被水滑石表面吸附^[39]. 这种抑制效应还可能是由于二价 Ca^{2+} 离子和带正电荷的目标离子存在竞争作用导致的. 此外, U(VI)和 CO_3^{2-} 离子在pH=5.0时会形成中性物质($\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{aq})$)和带正电荷的物质($\text{UO}_2\text{HCO}_3^+$), 由于静电斥力增加, 这些物质在带正电荷的水滑石表面上的附着会变得更加困难. 在 Mg^{2+} 离子共存的含铈废水中, Mg^{2+} 、铈和碳酸盐只有在碱性条件

下才会形成 $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 三元配合物, 在pH=5.0的实验条件下不会对U(VI)在水滑石上的吸附产生影响. 在大部分离子共存条件下, MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs两种材料对U(VI)的吸附行为表现出较高的耐受性. 因此, 合理地将部分共存离子(Ca^{2+} 和 CO_3^{2-})从废水中去除, 可以保证U(VI)在吸附剂上的高去除效率.

为了评价MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs在不同含铈废水中吸附效果的稳定性, 采用超纯水、合成地表水、合成地下水和真实海水进行模拟吸附实验(初始U(VI)浓度=10 mg/L, 如图5(b)所示)^[16]. 与MnAl-LDHs的去除效果相比, MnFeAl-LDHs在不同含铈废水中仍表现出较好的吸附性能(超纯水、合成地表水、合成地下水和真实海水中的去除率分别为96.5%、80.9%、76.9%和69.6%), 表明MnFeAl-LDHs具有广泛应用于净化不同含铈废水体系的潜在能力. 与超纯水体系相比, 两种水滑石的吸附能力在其他3种水体中的降低可能是与其高盐度和复杂的共存离子的研究是一致的.

3.6 循环实验

考虑到经济效益和可持续性, 吸附剂的循环可再生性是评价材料的重要依据。结合高pH条件下吸附剂表面的电负性和溶液pH对水滑石材料吸附影响的趋势, 选取0.1 mol/L NaOH溶液作为脱附剂, 与吸附后的水滑石悬浮液混合振荡12 h后, 用超纯水洗至中性, 过夜干燥的样品进行重复吸附实验。如此连续5次循环过程后, 循环再生的MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs对U(VI)的去除率有微弱的降低(图5(c))。造成这个现象的主要原因是水滑石材料的不完全洗脱和循环过程中

吸附剂的微量损耗。尽管如此, 三元MnFeAl-LDHs在5次循环后依旧保持超过85%的去除率, 证明该材料具有良好的再生性能和可重用性, 可用于长期的含铀废水处理。

3.7 光谱分析

材料表面的官能团和组分会因为吸附U(VI)而发生变化, 因此我们利用FTIR和XPS光谱技术进一步表征以阐明水滑石材料和U(VI)之间的作用机理。从MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs的FTIR谱图(图6(a))中可

图5 (a) 溶液共存电解质离子对U(VI)在MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs上的吸附影响; (b) MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs在不同含铀废水中的吸附效率(超纯水(pH=6.98), 合成地表水(pH=7.14), 合成地下水(pH=7.31), 真实海水(pH=6.86)); (c) MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs对吸附U(VI)的循环效果。pH=5.0±0.1, T=298 K, m/V=0.20 g/L, I=0.01 M NaNO₃ (网络版彩图)

Figure 5 (a) The effect of coexisted electrolyte ions on U(VI) adsorption onto MnAl-LDHs and MnFeAl-LDHs; (b) the adsorption efficiencies of U(VI) on MnAl-LDHs and MnFeAl-LDHs in different uranium-contaminated water systems (Milli-Q water (pH=6.98), synthetic surface water (pH=7.14), synthetic ground water (pH=7.31) and real sea water (pH=6.86)); (c) recycle of MnAl-LDHs and MnFeAl-LDHs in the removal of U(VI) (pH=5.0±0.1, T=298 K, m/V=0.20 g/L, and I=0.01 M NaNO₃) (color online).

图6 MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs在吸附U(VI)前后的FTIR图谱(a), XPS全谱(b)和U 4f高分辨XPS光谱(c) (网络版彩图)

Figure 6 (a) FTIR and (b) XPS spectra of MnAl-LDHs and MnFeAl-LDHs before and after U(VI) adsorption; and (c) the high-resolution U 4f spectra of MnAl-LDHs and MnFeAl-LDHs (color online).

以看出, 在 $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 处对应的是水滑石材料表面 $-\text{OH}$ 和水分子的 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰, 位于 1636 cm^{-1} 的峰是在层间 CO_3^{2-} 中的 $\text{C}=\text{O}$ 反对称伸缩振动峰^[40]. 在短波长的一系列特征吸收峰如约在 1069 、 981 、 752 、 614 和 481 cm^{-1} , 可视为 $\text{M}-\text{O}$ (金属含氧)晶格振动或 $\text{M}-\text{OH}$ (M代表锰或铁或铝原子)的弯曲振动^[29,41]. 如图6(a)所示, 水滑石吸附U(VI)后的FTIR谱图与原始水

滑石材料相似, 表明大部分水滑石表面官能团没有遭到破坏. 值得注意的是, 在U(VI)负载的 MnAl-LDHs 和 MnFeAl-LDHs 的FTIR谱图中, 约在 890 cm^{-1} 处出现了 $[\text{O}=\text{U}=\text{O}]^{2+}$ 吸收峰, 证明了U(VI)吸附于水滑石材料的表面. $\text{C}=\text{O}$ 反对称伸缩振动峰($\sim 1636\text{ cm}^{-1}$)的峰强在吸附后有明显减弱. 而在 1518 cm^{-1} 出现了一个新峰, 对应于 NO_3^- 中的 $\text{N}=\text{O}$ 反对称伸缩振动峰^[30]. 虽然很难评

图 7 MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs在吸附U(VI)前后的 (a) O 1s、(b) Mn 2p、(c) Mn 3s和 (d) Fe 2p高分辨XPS图谱 (网络版彩图)

Figure 7 High-resolution XPS spectra of (a) O 1s、(b) Mn 2p、(c) Mn 3s and (d) Fe 2p of MnAl-LDHs and MnFeAl-LDHs before and after U(VI) adsorption (color online).

估表面O-H官能团的变化,但不能忽略其与U(VI)的表面络合作用。因此,两种水滑石对U(VI)的吸附可以归因于材料表面-OH和层间 CO_3^{2-} 与U(VI)之间的络合作用,而额外产生的正电荷与 NO_3^- 所带的负电荷相互抵消了电性,从而达到电荷平衡。

图6(b)呈现了MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs对U(VI)吸附前后的XPS全谱, MnAl-LDHs中有Al 2p、C 1s、O 1s、Mn 2p和Mn 3s轨道的特征峰,而MnFeAl-LDHs则在~710 eV处出现了Fe 2p的特征峰。吸附U(VI)之后MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs的XPS全谱中可检测到U 4f特征峰,其高分辨光谱可以分为U 4f_{7/2}和U 4f_{5/2}两个高峰(图6(c)),进一步表明U(VI)被吸附在水滑石上。具体来讲,位于381.72和384.43 eV处的特征峰分别为 $\equiv\text{SOUO}_2^+$ 和 $\equiv\text{SOCO}_2\text{UO}_2^+$ 表面络合物^[42]。一般来说,碳酸根($\equiv\text{SOCO}_2^-$)与U(VI)的结合能力要比表面羟基($\equiv\text{SO}^-$)强,所以 $\equiv\text{SOCO}_2\text{UO}_2^+$ 的结合能相对高一些。图7(a)是O 1s的高分辨XPS谱图,可拟合为3个组分:在约530.2 eV(峰1: Mn-O&C=O或Mn-O、Fe-O&C=O)、531.6 eV(峰2: Al-O)和532.5 eV(峰3: O-H)。由于铁元素的引入, MnFeAl-LDHs的O 1s谱图中峰1的面积增大。从吸附后的O 1s谱图中,可以看出峰1的相对面积有显著的下降,可能是由于锰离子与目标离子发生取代和水滑石层间的C=O基团与U(VI)的协同作用导致的。而且吸附后的峰1向较高的结合能移动,表明这些基团在U(VI)的吸附中起到关键性作用。吸附后样品的峰3则因为 $\text{U}^{\text{VI}}-\text{O}$ 键的形成而有所增加。此外, U(VI)吸附量的增加会增强峰3面积,所以吸附后MnFeAl-LDHs的峰3面积高于MnAl-LDHs。因为锰和铁作为过渡金属,在自旋轨道的耦合作用下会发生能级分裂,从而在光电子谱上产生双峰结构。所以Mn 2p的高分辨率XPS光谱可以分解为位于~641.7 eV处的Mn 2p_{3/2}和~653.6 eV处的Mn 2p_{1/2} ($\Delta E=11.9$ eV),出现

的小峰则是MnO相关的卫星峰(图7(b))^[43],从谱线分裂的Mn 3s峰可以进一步区分Mn的价态。如图7(d)所示, Mn 3s峰分裂的能量间距 $\Delta E=6.0$ eV即为 Mn^{2+} ,说明MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs中的Mn均为二价的^[44]。MnFeAl-LDHs的Fe 2p XPS谱图可分为位于~711.1 eV处的Fe 2p_{3/2}和~724.6 eV处的Fe 2p_{1/2} ($\Delta E=13.5$ eV),另外两个小峰分别是Fe(III)、Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}的卫星峰,是因为Fe(III)的高自旋导致了复杂的多重裂分Fe 2p光谱^[45,46]。吸附前后的Mn 2p、Mn 3s和Fe 2p的轨道高分辨XPS谱图(图7(b~d))基本相似,表明材料中锰元素和铁元素的价态没有变化。此外,两种水滑石的Mn 2p峰强在吸附后都有明显下降。吸附后MnAl-LDHs的锰元素占比(M(II)/M(III))从0.45下降到0.40, MnFeAl-LDHs的锰元素占比从0.55下降到0.42,进一步说明了锰离子与目标铀离子发生了取代反应。

4 结论

本工作通过简单的一步水热法制备二元MnAl-LDHs和三元MnFeAl-LDHs材料,并通过批示实验和光谱技术充分地研究了两种水滑石材料对U(VI)的吸附行为。实验结果表明, MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs对U(VI)表现出较快的去除效率(吸附平衡时间约为60 min)和较高的吸附容量(饱和吸附量分别为70.72和157.73 mg/g)。其吸附性能依赖于周围环境的pH,但与离子强度无关,说明吸附过程属于内层络合作用或离子取代。而且MnAl-LDHs和MnFeAl-LDHs在模拟含铀废水中和多次循环后仍能表现出良好的U(VI)吸附效果。综合光谱研究, U(VI)会与水滑石表面的-OH官能团络合,锰离子与目标离子的取代反应也有利于水滑石固定溶液中的U(VI)。本研究表明含锰水滑石材料在真实水环境中高效去除U(VI)中具有潜在应用前景。

参考文献

- 1 Liu H, Li M, Chen T, Chen C, Alharbi NS, Hayat T, Chen D, Zhang Q, Sun Y. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 9227-9234
- 2 Li ZJ, Huang ZW, Guo WL, Wang L, Zheng LR, Chai ZF, Shi WQ. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 5666-5674
- 3 Manos MJ, Kanatzidis MG. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16441-16446
- 4 Yuan LY, Zhu L, Xiao CL, Wu QY, Zhang N, Yu JP, Chai ZF, Shi WQ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 3774-3784
- 5 Gupta KK, Manchanda VK, Subramanian MS, Singh RK. *Solvent Extract Ion Exchange*, 2000, 18: 273-292
- 6 Li JQ, Gong LL, Feng XF, Zhang L, Wu HQ, Yan CS, Xiong YY, Gao HY, Luo F. *Chem Eng J*, 2017, 316: 154-159
- 7 Kulkarni S, Ballal A, Apte SK. *J Hazard Mater*, 2013, 262: 853-861

- 8 St John AM, Cattrall RW, Kolev SD. *J Membrane Sci*, 2010, 364: 354–361
- 9 Favre-Régouillon A, Lebuzit G, Murat D, Foos J, Mansour C, Draye M. *Water Res*, 2008, 42: 1160–1166
- 10 Hu Y, Wang X, Zou Y, Wen T, Wang X, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2017, 316: 419–428
- 11 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
- 12 Pang H, Wang X, Yao W, Yu S, Wang X. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 58–73 (in Chinese) [庞宏伟, 王祥学, 姚文, 于淑君, 王祥科. 中国科学: 化学, 2018, 48: 58–73]
- 13 Li J, Wang X, Zhao G, Chen C, Chai Z, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2322–2356
- 14 Yang SY, Wang XX, Chen ZS, Li Q, Wei BB, Wang XK. *Prog Chem*, 2018, 30: 225–242 (in Chinese) [杨姗也, 王祥学, 陈中山, 李倩, 韦犇犇, 王祥科. 化学进展, 2018, 30: 225–242]
- 15 Korichi S, Bensmaili A. *J Hazard Mater*, 2009, 169: 780–793
- 16 Zhang C, Li X, Chen Z, Wen T, Huang S, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Sci China Chem*, 2018, 61: 281–293
- 17 Sun Y, Shao D, Chen C, Yang S, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 9904–9910
- 18 Sun Y, Yang S, Chen Y, Ding C, Cheng W, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 4255–4262
- 19 Wang Z, Lee SW, Catalano JG, Lezama-Pacheco JS, Bargar JR, Tebo BM, Giammar DE. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 850–858
- 20 Gu P, Zhang S, Li X, Wang X, Wen T, Jehan R, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Environ Pollut*, 2018, 240: 493–505
- 21 Chang K, Sun Y, Ye F, Li X, Sheng G, Zhao D, Linghu W, Li H, Liu J. *Chem Eng J*, 2017, 325: 665–671
- 22 Ma L, Islam SM, Xiao C, Zhao J, Liu H, Yuan M, Sun G, Li H, Ma S, Kanatzidis MG. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 12745–12757
- 23 Ma L, Islam SM, Liu H, Zhao J, Sun G, Li H, Ma S, Kanatzidis MG. *Chem Mater*, 2017, 29: 3274–3284
- 24 Yao W, Wang X, Liang Y, Yu S, Gu P, Sun Y, Xu C, Chen J, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 332: 775–786
- 25 Abdelkader NBH, Bentouami A, Derriche Z, Bettahar N, de Ménorval LC. *Chem Eng J*, 2011, 169: 231–238
- 26 Sheng G, Hu J, Li H, Li J, Huang Y. *Chemosphere*, 2016, 148: 227–232
- 27 Sheng G, Tang Y, Linghu W, Wang L, Li J, Li H, Wang X, Huang Y. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 192: 268–276
- 28 Li S, Bai H, Wang J, Jing X, Liu Q, Zhang M, Chen R, Liu L, Jiao C. *Chem Eng J*, 2012, 193–194: 372–380
- 29 Zou Y, Wang X, Wu F, Yu S, Hu Y, Song W, Liu Y, Wang H, Hayat T, Wang X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 5: 1173–1185
- 30 Song S, Yin L, Wang X, Liu L, Huang S, Zhang R, Wen T, Yu S, Fu D, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 338: 579–590
- 31 Zou Y, Wang P, Yao W, Wang X, Liu Y, Yang D, Wang L, Hou J, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2017, 330: 573–584
- 32 Chang K, Li X, Liao Q, Hu B, Hu J, Sheng G, Linghu W, Huang Y, Asiri AM, Alamry KA. *Chem Eng J*, 2017, 327: 320–327
- 33 Zhu K, Lu S, Gao Y, Zhang R, Tan X, Chen C. *Appl Surf Sci*, 2017, 396: 1726–1735
- 34 Anirudhan TS, Jalajamony S. *J Environ Sci*, 2013, 25: 717–725
- 35 Yu S, Wang J, Song S, Sun K, Li J, Wang X, Chen Z, Wang X. *Sci China Chem*, 2017, 60: 415–422
- 36 Zhang X, Wang J, Li R, Dai Q, Gao R, Liu Q, Zhang M. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 10152–10159
- 37 Tan L, Wang Y, Liu Q, Wang J, Jing X, Liu L, Liu J, Song D. *Chem Eng J*, 2015, 259: 752–760
- 38 Zhang C, Liu Y, Li X, Chen H, Wen T, Jiang Z, Ai Y, Sun Y, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2018, 346: 406–415
- 39 Dong W, Brooks SC. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 4689–4695
- 40 El Gaini L, Lakraimi M, Sebbar E, Meghea A, Bakasse M. *J Hazard Mater*, 2009, 161: 627–632
- 41 Wen T, Wu X, Tan X, Wang X, Xu A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 3304–3311
- 42 Francis AJ, Dodge CJ, Lu F, Halada GP, Clayton CR. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 636–639
- 43 Biesinger MC, Payne BP, Grosvenor AP, Lau LWM, Gerson AR, Smart RSC. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 2717–2730
- 44 Di Castro V, Polzonetti G. *J Electron Spectroscop Relat Phenomena*, 1989, 48: 117–123
- 45 Lin TC, Seshadri G, Kelber JA. *Appl Surf Sci*, 1997, 119: 83–92
- 46 Sheng G, Huang C, Chen G, Sheng J, Ren X, Hu B, Ma J, Wang X, Huang Y, Alsaedi A, Hayat T. *Environ Pollut*, 2017, 233: 125–131

Interaction of U(VI) with MnAl and MnFeAl layered double hydroxides: batch and spectroscopy study

Chenlu Zhang, Ran Leng, Yihan Zhang, Zhihao Jiang, Xing Li, Tao Wen^{*}

School of Environment and Chemical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

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

Abstract: Herein, the binary and ternary layered double hydroxides (MnAl-LDHs and MnFeAl-LDHs) were synthesized using a one-pot hydrothermal method for efficient adsorption of U(VI), and characterized by SEM, FTIR, XRD and XPS technologies in detail. The removal mechanism of U(VI) on LDHs was investigated by batch experiments and collective spectroscopy characterizations. The results showed that MnAl-LDHs and MnFeAl-LDHs exhibited rapidly binding U(VI) within 60 min and large adsorption capacity (70.72 mg/g for MnAl-LDHs and 157.73 mg/g for MnFeAl-LDHs) at pH=5.0, which were superior to those LDHs-based adsorbents in previous literatures. In addition, the great uptake performance could be maintained with various relevant interferences. The adsorption of U(VI) on LDHs was controlled by inner-sphere surface complexation or ions substitution, which was confirmed by spectroscopic analysis. This article revealed the great potential of manganese-containing LDHs in the remediation of real nuclear wastewater.

Keywords: binary/ternary layered double hydroxides (LDHs), U(VI), adsorption, interaction mechanism

doi: [10.1360/N032018-00137](https://doi.org/10.1360/N032018-00137)