酸化氧化生物炭在含铀放射性废水处理中的应用研究

宋爽¹, 顾鹏程¹, 陈中山¹, 王祥学², 张瑞^{1,3*}, 文涛^{1*}

1. 华北电力大学环境科学与工程学院, 北京 102206

2. 华北电力大学环境科学与工程系, 保定 071003

3. 国家纳米科学中心, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: zhangr@nanoctr.cn; twen@ncepu.edu.cn

收稿日期: 2018-06-17; 接受日期: 2018-07-31; 网络版发表日期: 2018-11-26

国家自然科学基金(编号: 21607042, 21577032, 21707033)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: 2018ZD11, 2017MS045)资助项目

摘要 随着核工业的发展, 大量放射性污染物被排放到环境中, 严重威胁着人类健康. 生物炭材料作为一种可再生资源, 具有丰富的孔隙结构和独特的表面化学性质, 因此被广泛地应用于环境中污染物的去除. 本文分别用煅烧处理后的咖啡渣(CG)和硝酸氧化后的咖啡渣(CG-AO)作为生物炭吸附剂, 研究了它们在模拟含铀废水中对U(VI)的去除性能, 探究了溶液pH、反应时间、U(VI)的初始浓度、反应温度等因素对溶液中U(VI)去除率的影响, 并通过X射线光电子能谱(XPS)光谱分析了相应的吸附机理. 结果表明, pH对U(VI)在CG和CG-AO上的吸附效果影响显著, 在近中性pH范围内表现出最佳的吸附效果; 吸附反应能很快达到平衡, 准二级动力学方程能够很好地拟合吸附动力学过程; Langmuir模型能较好地描述CG-AO对U(VI)的等温吸附过程, 吸附容量与温度呈正相关; 室温下改性得到生物炭材料对U(VI)的饱和吸附量约为 251.71 mg g^{-1} , 几乎是未改性前生物炭的3倍(80.93 mg g^{-1}). 基于XPS光谱分析发现, CG-AO对U(VI)的吸附机理可能是通过羧基与U(VI)形成表面配合物($\text{O}=\text{C}-\text{O}_2\text{UO}_2$), 而CG则可能是通过羧基与水的协同作用与U(VI)形成表面配合物 $\text{O}=\text{C}-\text{OUO}_2(\text{OH})$.

关键词 U(VI), 生物炭, 光谱分析, 吸附机理

1 引言

几十年来, 商业核电极大地满足了全世界对能源的需求, 同时也给人类留下了核废料的污染隐患^[1,2]. 铀是核燃料循环中的重要元素, 也是核反应最终废物的主要组成元素, 具有较高的稳定性. 六价铀(U(VI))是自然界中最常见的价态, 主要以铀酰离子(UO_2^{2+})的

形式存在. 铀酰不仅具有放射性, 且具有较高的生物毒性和化学迁移性^[3,4]. 含有铀酰的放射性废水, 若排放到环境中, 将会对环境造成严重危害, 并进一步对各种生物体造成健康威胁. 此外, 铀矿开采、加工等生产活动中, 会导致大量的铀进入到环境水体中, 其浓度可达 5 mg L^{-1} ^[5]. 因此, 开展含铀废水净化技术的研究, 使其排放浓度达到国家标准(0.05 mg L^{-1}), 对于核工业可

引用格式: Song S, Gu P, Chen Z, Wang X, Zhang R, Wen T. Removal of U(VI) by acid-oxidized biochar: batch experiments and spectroscopy study. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 155–164, doi: 10.1360/N032018-00143

持续发展及环境保护具有重要意义。

传统去除和回收铀的方法有絮凝沉淀法、电化学还原法、溶剂萃取法、离子交换法、光催化法和吸附法等^[6~14]。其中吸附法因去除效果好、易处理和适应性广等特性一直备受关注。目前,在这方面的研究主要集中在开发低成本的高效吸附材料,如农业废弃物、果壳以及甲壳动物外壳^[15~18]。

咖啡属于世界三大饮料之一,2014年,全世界每年的咖啡渣产量约为960万吨。工业上每生产1 t速溶咖啡,就会排出2 t咖啡渣。咖啡渣富含脂肪酸、纤维素等有机物,被视作新生代极具潜力的生物质资源,因此对咖啡渣的资源化利用正成为新的热点^[19]。目前最常用的咖啡渣处理方式是填埋或焚烧,此举不仅污染环境,而且还造成了严重的资源浪费。若将咖啡渣作为吸附剂,来吸附废水中的污染物,则既可以使大量的咖啡渣废物得到资源化利用,又可以为工业废水的净化和治理提供新的思路和方法。国外学者曾进行过咖啡渣吸附水中重金属离子的研究,但还没有系统地开展过咖啡渣对放射性核素的吸附研究,国内也未见用咖啡渣吸附铀酰的相关报道^[20]。因此本文以成本低廉的农业废弃物咖啡渣为原料,用硝酸对其进行改性制得酸化氧化的生物炭吸附剂,并研究其对模拟废水中铀酰的吸附特性,为进一步开发和利用咖啡渣提供理论依据。

2 实验部分

2.1 材料和试剂

实验所用 NaNO_3 、 HNO_3 、 NaOH 、无水乙醇均为分析纯,购自中国国药集团化学试剂北京有限公司,不做处理而直接使用。 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 由湖北楚盛威化工有限公司提供,通过将一定量的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于Milli-Q水中以制备U(VI)储备液。

2.2 材料的合成与表征

本实验所用的咖啡渣来自于北京市昌平区某咖啡店。将咖啡渣置于60℃烘箱中烘干12 h后,称取4 g样品,放入球磨机中,研磨2 h,球磨后的样品过筛得到粒径<0.25 mm的咖啡渣。将上述粉末置于管式炉中300℃下煅烧1 h,升温速率为10℃ min⁻¹,得到样品粉末即为CG。取一部分CG置于4 mol L⁻¹浓硝酸中,在70℃条件下处理2 h。将产物用水和乙醇反复清洗后,

离心干燥,即得到CG-AO。

表征材料所用的仪器主要有Hitachi S-4800扫描电子显微镜(SEM),日本,ESCALAB 250Xi XPS光电子能谱仪(Thermo Scientific,美国)和ZETASIZER 3000HSA电位分析仪(Malvern,英国)。

2.3 吸附实验

咖啡渣生物炭材料对U(VI)的吸附实验采用批实验技术进行,基本步骤如下:将改性前后的生物炭悬浮液、 NaNO_3 和U(VI)储备液依次加入到一系列10 mL聚乙烯离心管中,混合均匀后,加入适量的 HNO_3 或 NaOH 溶液以调节pH。将聚乙烯离心管置于振荡器上振荡24 h,之后置于离心机中,在8000 r min⁻¹的转速下离心10 min,将得到的上清液通过分光光度法测定吸光度,并依此计算上清液中的U(VI)浓度。U(VI)在吸附剂上的吸附率(S)和吸附量(q_e)通过以下公式得出:

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

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

式中, C_0 表示U(VI)的初始浓度(mg L⁻¹), C_e 表示上清液中的U(VI)浓度(mg L⁻¹), m/V 为体系中的固液比(g L⁻¹)。

3 结果与讨论

3.1 材料表征

图1(a, b)是CG和CG-AO的SEM结果。从图1(a)可以看出,原始的咖啡渣表面由许多大直径孔道组成,直径约为100~200 nm;而经过硝酸酸化处理后,表面变得十分光滑,表面的孔道消失,这可能是由构成孔道的聚合物分子支链在酸性条件下重排或者交联反应所导致的。两种材料的 N_2 吸附-脱附等温线如图1(c)所示。CG-AO的比表面积为2.89 m² g⁻¹,小于CG (3.01 m² g⁻¹),这一结果与SEM观察到的现象一致,表明比表面积的来源主要是材料表面的孔道。由BJH (Barrett-Joyner-Halenda)方法得到的CG-AO和CG的孔径分布曲线(图1(d))在100 nm以上的区间内并未有显著差异,CG-AO在孔径为1~5 nm范围内的孔体积较CG大,表明二者存在更小的微观孔结构,在酸性条件下的表面反应是造成CG-AO较大孔体积的主因。此前的研究发现,吸附

图1 CG和CG-AO的表征. (a) CG和(b) CG-AO的SEM图; (c) N_2 吸附-脱附等温线和(d)相应的孔径分布图(网络版彩图)

Figure 1 Characterizations of CG and CG-AO. SEM images of (a) CG and (b) CG-AO; (c) N_2 adsorption-desorption isotherms and (d) pore size distributions of CG and CG-AO (color online).

剂材料具有较大的比表面积对污染物的吸附是有利的一个因素,但不是关键因素,这往往跟材料表面的官能团密不可分.

3.2 接触时间的影响

由于吸附反应的动力学进程与接触时间紧密相关,本实验研究了在不同的反应时间下,两种样品对U(VI)的吸附率.图2(a)为U(VI)在CG-AO和CG上的动力学实验结果.很显然,随着时间的增加,CG-AO和CG对U(VI)的吸附率也逐渐增大,在50 min内, U(VI)在CG-AO上的吸附即可达到平衡,吸附率接近100%;而U(VI)在CG上的吸附则需要大约120 min才能平衡,吸附率最大值为36%,证明改性后的生物炭材料能够高效快速去除水体中的铀.然后,我们分别用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行了拟合^[20],相关参数列于表1中.

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:

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

式中, t 为吸附时间(min), Q_t 为 t 时刻的吸附量(mg g^{-1}),

k_1 (min^{-1})和 k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)分别是准一级和准二级吸附速率常数.

从表1中可以看出,准二级动力学方程的 R^2 值接近1,且大于准一级方程的相应值($R^2 < 0.93$),且CG和CG-AO实验平衡吸附量 Q_e (11.68和32.66 mg g^{-1})接近于理论平衡吸附量 Q_e (12.11和33.33 mg g^{-1}),因此准二级动力学模型能更好地拟合动力学数据(图2(b)),表明CG和CG-AO对U(VI)的吸附是由多个基元反应组成的表面络合过程.

3.3 pH的影响

溶液的pH能影响环境中放射性核素的迁移行为.如图3(a)所示,CG和CG-AO对U(VI)的吸附边界可以分为两段:当 $\text{pH} < 5.0$ 时,CG和CG-AO对U(VI)的吸附率随pH增大而急剧增加;在 $\text{pH} = 5.0$ 时,吸附率达到最大;而当 $\text{pH} > 5.0$ 时,吸附率随着pH的增大而逐渐降低.上述现象可以用吸附剂的表面特性和溶液中U(VI)的形态分布情况来解释.如图3(b)所示,在整个pH (3.0~10.0)范围内,CG和CG-AO的Zeta电势几乎均为负值,且随着pH增加,电负性越来越大.在pH 3.0~6.0范围内, U(VI)的存在形态,如 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 、 $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ 、 UO_2^{2+} 、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 和 UO_2OH^+ ,均为正电性(图3(c)).因此,由于静电吸引作用,带有负电的CG-

图2 CG和CG-AO对U(VI)的吸附动力学曲线。(a) 接触时间的影响; (b) 准二级动力学模型的拟合研究(网络版彩图)

Figure 2 Kinetics of U(VI) sorption on CG and CG-AO. (a) Effect of contact time; (b) fitting of pseudo-second-order kinetic model. $C_{0,U(VI)}=10.0 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V=0.3 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH } 5.0 \pm 0.1$, $I=0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ and $T=298 \text{ K}$ (color online).

表1 吸附动力学的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of sorption kinetics

Sorbent	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$Q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	R^2	$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$Q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	R^2
CG-AO	6.81×10^{-2}	9.95	0.826	7.40×10^{-3}	12.11	0.999
CG	1.25×10^{-2}	4.90	0.927	3.03×10^{-2}	33.33	0.999

图3 (a) U(VI)在CG和CG-AO上的吸附边界; (b) CG和CG-AO在不同pH下的Zeta电势; (c) U(VI)在不同pH水溶液中的形态分布(网络版彩图)

Figure 3 (a) Sorption edges of U(VI) on CG and CG-AO. $C_{0,U(VI)}=10.0 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V=0.3 \text{ g L}^{-1}$, $I=0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, $t=24 \text{ h}$ and $T=298 \text{ K}$. (b) Zeta potentials of CG and CG-AO under various pH conditions. (c) U(VI) species distribution as a function of solution pH. $C_{0,U(VI)}=10.0 \text{ mg L}^{-1}$, $I=0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ and $T=298 \text{ K}$ (color online).

AO和CG表面能够吸附大量带有正电的铀酰离子, 两种吸附剂对U(VI)的吸附百分比随着pH的增加而增加。另外, 一方面由于CG-AO表面有大量的 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 官能团, 使其可以与U(VI)形成稳定的络合物; 另一方面, CG-AO表面含氧官能团的连续去质子化作用, 使 H^+ 和U(VI)之间的竞争得到缓解, 更利于U(VI)的捕获, 因此, CG-AO对U(VI)的吸附能力显著高于CG。当pH从5.0增加到10.0时, 带负电荷的 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 等形态易与表面带负电的活性位点发生静

电排斥, 从而U(VI)难以固定在固体表面上。在这一pH范围内, CG和CG-AO表面对U(VI)的捕获归因于表面沉淀作用^[21-23]。

3.4 吸附等温线和热力学分析

图4(a)是在3种不同温度(298、313和328 K)下U(VI)在CG-AO上的吸附等温线。显然, 温度升高可以促进CG-AO对U(VI)的吸附。我们分别采用Langmuir和Freundlich两种等温线模型对数据进行了拟合, 相关拟

图 4 (a) U(VI)在CG和CG-AO上的吸附等温线. 实线代表Langmuir模型的拟合, 虚线代表Freundlich模型的拟合. (b) U(VI)在CG-AO上的吸附热力学拟合曲线(网络版彩图)

Figure 4 (a) Sorption isotherms of U(VI) on CG and CG-AO. The solid lines denote the Langmuir model simulation, and the dashed lines represent the Freundlich model simulation. $I=0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, $\text{pH } 0.5 \pm 0.1$, $m/V=0.3 \text{ g L}^{-1}$ and $t=24 \text{ h}$. (b) Thermodynamic investigations of U(VI) sorption on CG-AO (color online).

表 2 等温线的Langmuir和Freundlich模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of sorption isotherms

Sorbent	$T \text{ (K)}$	Langmuir			Freundlich		
		$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	$Q_{\max} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	R^2	$K_F \text{ (mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ g}^{-1}\text{)}$	n	R^2
CG	298	0.12	80.93	0.980	18.30	2.88	0.907
	298	0.48	251.71	0.988	82.69	2.43	0.987
CG-AO	313	0.90	262.29	0.984	112.37	2.98	0.967
	328	1.22	273.28	0.987	132.74	3.34	0.972

合参数列于表2中.

Langmuir模型方程可表示为:

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

式中, C_e 为吸附达到平衡后溶液中剩余U(VI)的质量浓度(mg L^{-1}), Q_e 为吸附达到平衡后U(VI)在吸附剂上的吸附量(mg g^{-1}), $Q_{\max}$ 为理论饱和吸附量(mg g^{-1}), K_L 为吸附平衡常数(L mg^{-1}).

Freundlich模型方程可表示为:

$$Q_e = K_F C_e^n \quad (6)$$

式中, K_F 为Freundlich常数($\text{mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ g}^{-1}$), n 表示吸附依赖平衡浓度的程度^[24,25].

由图4(a)和表2可知, 与Freundlich模型相比, Langmuir模型能更好地描述U(VI)的吸附过程, 表明CG-AO和CG对U(VI)的捕获属于单层吸附作用. 很显然, CG-AO对U(VI)的吸附等温线在328 K的饱和吸附量最高($Q_{\max}=273.28 \text{ mg g}^{-1}$), 而在298 K的饱和吸附量最低($Q_{\max}=251.71 \text{ mg g}^{-1}$), 说明温度升高有利于吸附反应

的进行; 而在298 K条件下, CG-AO的饱和吸附量约为CG的3倍($Q_{\max}=80.93 \text{ mg g}^{-1}$), 说明硝酸处理后的生物炭对U(VI)的捕获能力更加优秀, 是非常具有应用潜力的吸附剂.

为进一步探索CG-AO对U(VI)吸附的热力学特性, 本实验还计算了CG-AO对U(VI)吸附的热力学数据吉布斯自由能变(ΔG^0), 焓变(ΔH^0)和熵变(ΔS^0). ΔG^0 、 ΔH^0 和 ΔS^0 可由下式得出:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (7)$$

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

式中, K^0 代表吸附平衡常数, 由 K_L 导出; R 是理想气体常数 ($8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). 相关系数列在表3中.

由表3可知, ΔH^0 为正值, 说明CG-AO对U(VI)的吸附过程是吸热反应. 在水溶液中, 溶解的U(VI)被水分子包围而形成水合鞘, 当U(VI)要吸附到固体表面时, 需要额外的能量消除水合鞘, 才能和吸附剂表面的官能团发生络合反应. 因此, 该反应过程吸热, 且温度的

表 3 吸附热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters at different temperature

T (K)	CG-AO		
	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	-15.33		
313	-17.38	25.49	136.96
328	-20.81		

升高利于吸附反应的进行. 另外, ΔS^0 值为正, 说明吸附过程中的随机性是增加的; ΔG^0 为负, 说明反应是自发进行的, 温度越高, ΔG^0 越小, 说明温度升高对 U(VI) 的吸附具有促进作用^[26].

为了探究 CG-AO 对 U(VI) 的应用潜力, 我们详细比较了各种吸附剂对 U(VI) 的饱和吸附量 ($Q_{\max}$). 如表 4 所示, CG-AO 对 U(VI) 的吸附容量远高于一些报道的氧化物 (如 ZnO、 γ -Al₂O₃、TiO_{2-x})、无机矿物及其衍生物 (如 Modified kaolin、Hematite、NiAlFe LDHs、MgAlFe LDHs)、磁性纳米材料 (如 Fe₃O₄@MnO₂) 以及多种碳材料 (如 MMT@C 和 CNFs). 另外, Fe₃O₄@MnO₂ 复合材料中, 在较低的 pH 下, 铁会不可避免地溶出到体系中, 导致材料稳定性较差. 相比之下, 本文中的 CG-AO 在溶液中具有较好的物理化学稳定性, 更利于实际污水处理中的应用. 而且与分散性较好的 GO 相比, CG-AO 极易从水溶液中分离出来, 不会造成二次污染. 这些优点表明, CG-AO 对于高效净化含 U(VI) 的

废水具有良好的应用前景^[27-36].

3.5 吸附机理研究

从图 1 结果可推出, 比表面积并不是引起吸附的主要因素, 因此, 造成 CG-AO 吸附量增大的主要原因可归结为其在酸化氧化过程中产生了大量的含氧官能团. 从图 5(a, b) 中可以看出, 吸附 U(VI) 之后, CG-AO 和 CG 的表面形貌能够完好地保持, 表明吸附剂具有很好的稳定性. 如图 5(d) 所示, 吸附的 U 均匀地分布在 CG-AO 表面上, 而图 5(c) 中 U(VI) 的分布具有一定的局域性, 表明未酸化的 CG 表面官能团分布不均匀. 通过 U(VI) 计数对比 (色差) 可以看出, 酸化不仅能够改善官能团的均匀性, 而且能够提高其表面密度, 这与上述推论相符合^[37-39].

为了进一步探讨 U(VI) 的微观去除机理, 我们采用 XPS 光谱技术对吸附 U(VI) 前后的 CG 和 CG-AO 进行了详细表征. 从图 6(a) 中可以看出, 在 CG 和 CG-AO 样品的谱图中可以观测到明显的 C1s 和 O1s 峰, 而结合能为 400 eV 附近的峰为咖啡渣中少量的 N, 表明样品中主要成分是由 C 和 O 组成的, 这与前面的推测一致. 吸附 U 之后的样品 CG-U 和 CG-AO-U 在结合能为 400 eV 附近出现了新峰, 该峰与 U4f 光电子结合能一致. 通过 C1s 的高分辨光谱可知, 材料表面的 C 主要有 3 种存在状态, 即位于 284.7 eV 的 $\text{C}-\text{C}$, 位于 286.0 ± 0.3 eV 的 $\text{C}=\text{C}$ 以及位于 288.5 ± 0.3 eV 的 $\text{C}-\text{O}$. 从 O1s 的高分辨光谱可

表 4 不同吸附材料对 U(VI) 的最大吸附容量比较

Table 4 Comparison of the maximum sorption capacities of different adsorbents towards U(VI)

Materials	Experimental conditions	$Q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	References
ZnO nanoparticles	$T=293$ K, pH 6.0	1	[27]
MMT@C	$T=298$ K, pH 5.0	66.22	[28]
γ -Al ₂ O ₃	$T=293$ K, pH 5.0	33	[29]
TiO _{2-x}	$T=298$ K, pH 5.0	65	[30]
Hematite	$T=293$ K, pH 6.0	100	[31]
MgAlFe LDHs	$T=298$ K, pH 5.0	168	[32]
NiAlFe LDHs	$T=298$ K, pH 5.0	52	[32]
Modified kaolin	$T=293$ K, pH 5.0	4.5	[33]
GO	$T=293$ K, pH 5.0	116	[34]
CNFs	$T=298$ K, pH 5.0	125	[35]
Fe ₃ O ₄ @MnO ₂	$T=298$ K, pH 5.0	14	[36]
CG	$T=298$ K, pH 5.0	80.93	This work
CG-AO	$T=298$ K, pH 5.0	251.71	This work

图 5 吸附后的样品表征. (a) CG-U和(b) CG-AO-U的SEM图; (c) CG-U和(d) CG-AO-U的SEM-EDX元素面分布图(网络版彩图)

Figure 5 Characterizations of CG-U and CG-AO-U. SEM images of CG-U (a) and CG-AO-U (b); SEM-EDX mapping images of CG-U (c) and CG-AO-U (d) (color online).

图 6 CG、CG-AO、CG-U和CG-AO-U的XPS谱图. (a) 全谱扫描; (b) C1s, (c) O1s和(d) U4f轨道的高分辨XPS谱图(网络版彩图)

Figure 6 XPS spectra of CG, CG-AO, CG-U and CG-AO-U. (a) Survey spectra; high resolution of C1s (b), O1s (c) and U4f (d) (color online).

知, 材料表面的O主要有两种存在状态, 即位于 532.0 ± 0.3 eV的 $-\text{OH}$ 和位于 533.0 ± 0.3 eV的 $\text{O}=\text{C}(\text{OH})$ (表5). 经硝酸处理后, $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{O}=\text{C}(\text{OH})$ 的相对含量降低而 $\text{C}-\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ 的相对含量提升, 表明在酸化过程中产生了大量的表面羟基(羧基)官能团. 吸附了U(VI)之后, CG-AO-U中 $\text{O}=\text{C}(\text{OH})$ 的相对含量升高而CG-U中 $-\text{OH}$ 的相对含量升高, 表明前者的主要吸附机理可能是通过羧基与U(VI)形成表面配合物 $(\text{O}=\text{C}-\text{O})_2\text{UO}_2$, 而后的主要吸附机理可能是通过羧基与水的协同作用与

U(VI)形成表面配合物 $\text{O}=\text{C}-\text{OUO}_2(\text{OH})$. 对于上述两种表面配合物, 前者中U的光电子能量较高而后者的较低, 图6(d)中观测到的 $\text{U}4f_{5/2}$ 和 $\text{U}4f_{7/2}$ 峰位置差异进一步证明了该推论^[40].

4 结论

本工作以CG和CG-AO为吸附剂, 结合批次实验和光谱分析, 研究了在不同的条件下U(VI)在两种材料上

表 5 XPS图谱中C和O的峰位置及其含量

Table 5 The peak position and the relative content of C and O in the XPS spectra

		C1s			O1s	
CG	Peak position	284.70	285.80	288.78	531.90	533.08
	Relative content	0.45	0.48	0.07	0.38	0.62
CG-U	Peak position	284.77	286.45	288.59	531.88	533.22
	Relative content	0.67	0.24	0.09	0.46	0.54
CG-AO	Peak position	284.70	286.30	288.17	532.17	532.99
	Relative content	0.57	0.25	0.18	0.47	0.53
CG-AO-U	Peak position	284.70	386.33	288.05	532.03	532.74
	Relative content	0.57	0.25	0.18	0.37	0.63

的吸附行为. 动力学研究表明, CG-AO对U(VI)的去除动力学数据可用准二级模型拟合, 且在50 min内, 即可达到饱和吸附容量. 等温吸附研究表明, CG-AO对U(VI)的吸附过程符合Langmuir模型, 在pH 5.0和298 K条件下的饱和吸附量为251.71 mg⁻¹, 优于CG以及绝大多数的吸附剂. XPS光谱分析表明, CG-AO对U

(VI)的吸附机理可能是通过羧基和U(VI)形成表面配合物(O=C-O)₂UO₂, 而CG则可能是通过羧基与水的协同作用与U(VI)形成表面配合物O=C-OUO₂(OH). 以上结果表明, CG-AO材料可以从农业废弃物中获得, 且制备方法简单绿色环保, 可作为高效去除U(VI)的优先候选材料.

参考文献

1 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

2 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]

3 Liang Y, Gu P, Yao W, Yu S, Wang J, Wang X. *Prog Chem*, 2017, 29: 1062–1071 (in Chinese) [梁宇, 顾鹏程, 姚文, 于淑君, 王建, 王祥科. 化学进展, 2017, 29: 1062–1071]

4 Bai ZQ, Yuan LY, Zhu L, Liu ZR, Chu SQ, Zheng LR, Zhang J, Chai ZF, Shi WQ. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 525–534

5 Wei GZ, Xu LC. *Uranium Min Metall*, 2007, 26: 90–95 (in Chinese) [魏广芝, 徐乐昌. 铀矿冶, 2007, 26: 90–95]

6 Li J, Wang X, Zhao G, Chen C, Chai Z, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2322–2356

7 Zhao G, Huang X, Tang Z, Huang Q, Niu F, Wang X. *Polym Chem*, 2018, 9: 3562–3582

8 Luo MB, Liu SJ, Yu HH. *Technol Water Treat*, 2002, 28: 274–277 (in Chinese) [罗明标, 刘淑娟, 余亨华. 水处理技术, 2002, 28: 274–277]

9 Yang S, Wang X, Chen Z, Li Q, Wei B, Wang X. *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]

10 Chen Z, He J, Chen L, Lu S. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 307: 1093–1104

11 Zhang S, Li J, Wang X, Huang Y, Zeng M, Xu J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 22116–22125

12 Yu S, Wang X, Tan X, Wang X. *Inorg Chem Front*, 2015, 2: 593–612

13 Gu P, Zhang S, Li X, Wang X, Wen T, Jehan R, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Environ Pollut*, 2018, 240: 493–505

14 Shao D, Wang X, Hou G, Ma F, Wang X. *Nano Life*, 2015, 05: 1542001

15 Naiya TK, Bhattacharya AK, Mandal S, Das SK. *J Hazard Mater*, 2009, 163: 1254–1264

16 Pereira FV, Gurgel LVA, Gil LF. *J Hazard Mater*, 2010, 176: 856–863

17 Dahiya S, Tripathi RM, Hegde AG. *Bioresour Technol*, 2008, 99: 179–187

18 Jin J, Li S, Peng X, Liu W, Zhang C, Yang Y, Han L, Du Z, Sun K, Wang X. *Bioresour Technol*, 2018, 256: 247–253

19 Azouaou N, Sadaoui Z, Djaafri A, Mokaddem H. *J Hazard Mater*, 2010, 184: 126–134

20 Djati Utomo H, Hunter KA. *Bioresour Technol*, 2010, 101: 1482–1486

- 21 Huang S, Song S, Zhang R, Wen T, Wang X, Yu S, Song W, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 11268–11279
- 22 Wang S, Tang Y, Li K, Mo Y, Li H, Gu Z. *Bioresour Technol*, 2014, 174: 67–73
- 23 Ifthikar J, Wang J, Wang Q, Wang T, Wang H, Khan A, Jawad A, Sun T, Jiao X, Chen Z. *Bioresour Technol*, 2017, 238: 399–406
- 24 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
- 25 Gu P, Xing J, Wen T, Zhang R, Wang J, Zhao G, Hayat T, Ai Y, Lin Z, Wang X. *Environ Sci-Nano*, 2018, 5: 946–955
- 26 Yin L, Wang P, Wen T, Yu S, Wang X, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Environ Pollut*, 2017, 226: 125–134
- 27 Oskoei V, Dehghani MH, Nazmara S, Heibati B, Asif M, Tyagi I, Agarwal S, Gupta VK. *J Mol Liq*, 2016, 213: 374–380
- 28 Zhang R, Chen C, Li J, Wang X. *Appl Surf Sci*, 2015, 349: 129–137
- 29 Mei HY, Tan XL, Yu SJ, Ren XM, Chen CL, Wang XK. *Chem Eng J*, 2015, 269: 371–378
- 30 Song S, Huang S, Zhang R, Chen Z, Wen T, Wang S, Hayat T, Alsaedi A, Wang X. *Chem Eng J*, 2017, 325: 576–587
- 31 Bargar JR, Reitmeyer R, Lenhart JJ, Davis JA. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 2737–2749
- 32 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
- 33 Wang G, Wang X, Chai X, Liu J, Deng N. *Appl Clay Sci*, 2010, 47: 448–451
- 34 Anitha K, Namsani S, Singh JK. *J Phys Chem A*, 2015, 119: 8349–8358
- 35 Sun Y, Wu ZY, Wang X, Ding C, Cheng W, Yu SH, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 4459–4467
- 36 Zhang J, Guo Z, Li Y, Pan S, Chen X, Xu J. *J Mol Liq*, 2016, 223: 534–540
- 37 Wang P, Wang X, Yu S, Zou Y, Wang J, Chen Z, Alharbi NS, Alsaedi A, Hayat T, Chen Y, Wang X. *Chem Eng J*, 2016, 306: 280–288
- 38 Yu S, Wang X, Chen Z, Wang J, Wang S, Hayat T, Wang X. *J Hazard Mater*, 2017, 321: 111–120
- 39 Hu Y, Wang X, Zou Y, Wen T, Wang X, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Chem Eng J*, 2017, 316: 419–428
- 40 Xue Y, Gao B, Yao Y, Inyang M, Zhang M, Zimmerman AR, Ro KS. *Chem Eng J*, 2012, 200–202: 673–680

Removal of U(VI) by acid-oxidized biochar: batch experiments and spectroscopy study

Shuang Song¹, Pengcheng Gu¹, Zhongshan Chen¹, Xiangxue Wang², Rui Zhang^{1,3*}, Tao Wen^{1*}

¹ College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

² Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China

³ National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China

*Corresponding authors (email: zhangr@nanoctr.cn; twen@ncepu.edu.cn)

Abstract: With the rapid development of nuclear industry, radioactive wastes have been directly/indirectly released into the natural environment, threatening the health of human being and ecological balance. As one of the renewable materials, biochar has attracted increasing attention and been extensively applied to eliminate pollutants from aqueous solution, owing to its abundant pore structures and unique chemical properties. In this study, we used the carbonized coffee ground (CG) and acid-oxidized coffee ground (CG-AO) to remove U(VI) from solutions to evaluate their sorption performances. The sorption of U(VI) was investigated under various conditions (e.g., contact time, pH, initial U(VI) concentration and temperature). The results showed that the sorption process was strongly influenced by pH. The thermodynamic parameters derived from sorption isotherms revealed that the sorption of U(VI) on CG-AO was a spontaneous and endothermic process. The maximum sorption capacity of U(VI) on CG-AO was calculated to be 251.71 mg g⁻¹ from Langmuir model at $T=298$ K and pH 5.0, which was almost three times relative to the untreated CG (80.93 mg g⁻¹). Combined with the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, the removal of U(VI) on CG-AO was mainly attributed to the formation of (O=C-O)₂UO₂, while the removal of U(VI) on CG was mainly via a combined effect of carboxyl and H₂O molecules, resulting in the coordination of O=C-OUO₂(OH).

Keywords: U(VI), biochar, spectroscopy analyses, sorption performance

doi: [10.1360/N032018-00143](https://doi.org/10.1360/N032018-00143)