磷酸盐改性氮掺杂生物炭除铀效果及机制研究

熊芷毓,毛悦梅,李仕友,刘佳瑶,邓琪琪,曾涛涛

(南华大学 污染控制与资源化技术湖南省高效重点实验室,湖南 衡阳 421001)

摘要:研究了以板栗壳为原料,先用热解法制备原始生物炭(BC),再用氮掺杂和磷酸盐改性法制备磷酸盐改性氮掺杂生物炭(NP-BC)。考察了 BC 和 NP-BC 对废水中铀的吸附性能,通过 SEM、EDS、BET、FT-IR 和 XPS 等手段分析了 BC 和 NP-BC 的表面形貌和元素,探讨了 BC 和 NP-BC 对铀的吸附机制。结果表明:针对铀初始质量浓度 10 mg/L、初始 pH=4 的废水,在 NP-BC 投加量 0.2 g/L、反应温度 30 ℃条件下,U(Ⅵ)吸附去除率达 99.32%;共存阴、阳离子对 NP-BC 除 U(Ⅵ)的影响随离子浓度增大而增强;吸附过程更适宜用准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型描述;通过 FT-IR 和 XPS 分析得出,NP-BC 对铀的吸附机制为含氧官能团、含氮官能团和磷酸基团的配合作用及还原作用。

关键词:废水;铀;生物炭;氮掺杂;改性;吸附;机制

中图分类号:TL212;TQ424;X703　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2025)05-0635-10

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.05.008

铀具有化学毒性和放射性,在核能工业应用领域的大规模使用易产生含铀废水,如未经处理排放可能会给生态环境和人类健康带来潜在风险。目前,针对放射性核素的处理已有多种方法,其中,吸附分离法因操作简便、处理效果好,且对环境友好成为了广泛使用的方法之一[1]。吸附剂是吸附分离法的关键。生物炭因具有原料来源丰富、易制备等优点,已被广泛应用于从含铀废水中吸附去除铀[2-5],但其吸附性能仍有待提升。

农林废弃物的再循环利用是推动绿色发展的关键环节。目前,板栗在我国大面积人工种植,加工过程中会产生大量板栗壳。板栗壳表面富含有机物,热解后会形成多孔、表面官能团丰富的生物炭[6],成本较低且绿色环保。

氮掺杂是提高生物炭吸附性能和选择性的最有前景的手段之一。生物炭亲水性较差,而引入氮原子能明显改善其表面化学性质,增加吸附位点数量,从而提升吸附性能。关于氮掺杂生物炭对重金属的吸附研究已有一些,如在 NH_3 氛围下活化后的琼脂衍生生物炭,表面含氮官能团增多,对 Cr(Ⅵ)的吸附性能显著增强,最大吸附容量达 142.86 mg/g[7];氮掺杂能显著增加秸秆生物炭表面石墨态 N 的含量,使其对 Cu^{2+} 和 Cd^{6+} 的吸附性能比原始生物炭提高 4 倍,且在较宽 pH 范围(2~6)内能保持稳定的吸附率[8];在 240 ℃条件下制备的氮掺杂山茶生物炭对 Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)和 Cr(Ⅵ)的吸附容量分别达 43.98、83.91 和 94.69 mg/g[9]。氮掺杂生物炭对重金属虽有一定去除效果,但仍存在一些局限,如吸附率和吸附容量不高,经氮活化后的生物炭往往孔径较小,污染物分子在生物炭内的扩散较慢等[10]。为解决这些问题,有研究人员提出用磷酸盐对其进行改性处理。该法的优势在于两方面:一是引入磷酸盐能增加生物炭孔比表面积,扩大孔道结构;二是磷酸基团能与重金属发生配合或沉淀反应,使其对重金属的去除能力增强。如经磷酸改性后的水葫芦生物炭,其比表面积及其对 Cr(Ⅵ)的去除率和吸附容量均高于原始生物炭[11];用磷酸钾改性的秸秆生物炭对镉的最大吸附容量(149.24 mg/g)远高于原始生物炭(54.41 mg/g),还能更快达到吸附平

收稿日期:2025-03-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52170164);湖南省研究生科研创新项目资助(CX20240823)。

第一作者简介:熊芷毓(1999—),女,硕士研究生,主要研究方向为铀废水处理。

通信作者简介:曾涛涛(1985—),男,博士,教授,主要研究方向为环境生物技术。E-mail:biowater@126.com。

衡[12]；用废竹制备的磷酸盐改性生物炭，通过增大比表面积和磷酸盐活性位点，能实现低浓度含铀废水的高效吸附，吸附量达 157.79 mg/g[13]。改性生物炭吸附重金属的研究虽已经取得了一些成果，但针对废水中铀吸附效率更高、选择性更佳的吸附剂研发仍是当前重要研究方向。

试验先采用热解法制备板栗壳生物炭，再用磷酸盐和壳聚糖对其进行改性，研究制备了具有丰富的含氮、磷及高比表面积的磷酸盐改性氮掺杂生物炭（NP-BC），并用于去除废水中的铀。考察了溶液 pH、吸附剂投加量、吸附温度及时间、铀初始质量浓度、共存离子对 NP-BC 吸附 U(Ⅵ)性能的影响，并讨论了吸附动力学、等温线模型及热力学，旨在为含铀废水除铀提供一种低成本且高效的解决方案。

1 材料与方法

1.1 试验原料、试剂与仪器

模拟含铀溶液：用八氧化三铀配制 1 g/L 的 U(Ⅵ)溶液，用蒸馏水稀释得到试验所需不同质量浓度的 U(Ⅵ)。

共存离子溶液的配制：分别将 $CaCl_2$、$MgCl_2$、Na_2CO_3 和 Na_3PO_4 配制成 1 g/L 的溶液，用蒸馏水稀释得到试验所需不同质量浓度的共存离子溶液。

试剂：八氧化三铀（U_3O_8）、三乙醇胺、丙酮等，均为分析纯，购于上海麦克林生化科技有限公司。

仪器：101-3 型电热鼓风干燥箱，SX2-2.5-10NP 型电阻炉（马弗炉），IS-RDS6C5 型叠加式恒温振荡器，T6 型分光光度计等。

1.2 BC 的制备及改性

BC 的制备：板栗壳（CS）在限氧、350 ℃的马弗炉中热解 2 h，之后洗涤，在 60 ℃下干燥 24 h，过 80 目筛，记为 BC。

NP-BC 的制备：取 10.0 g 的板栗壳生物质粉末和 2.5 g 壳聚糖，置于坩埚中并压实，用锡箔纸对坩埚进行包裹；在缺氧环境下设置马弗炉升温速率为 10 ℃/min，升温至 400 ℃，恒温热解 2 h；待自然降温后取出过 80 目筛，记为 N-BC；取 2.0 g Na_2HPO_4 溶于 50 mL 去离子水中得到 Na_2HPO_4 溶液，将 N-BC 置于 Na_2HPO_4 溶液中，搅拌24 h，之后离心、干燥并收集，记为 NP-BC。

1.3 吸附试验

1.3.1 单因素试验

分别探究初始 pH（2～7）、NP-BC 投加量（0.05～0.40 g/L）、反应时间（0～720 min）、温度（25～35 ℃）、U(Ⅵ)初始质量浓度（10～60 mg/L）、共存离子等因素对 NP-BC 吸附 U(Ⅵ)的影响，并计算 U(Ⅵ)吸附率和吸附容量。

1.3.2 吸附动力学试验

在初始 pH＝4、NP-BC 投加量 0.15 g/L、U(Ⅵ)初始质量浓度 10 mg/L、吸附温度 30 ℃条件下，考察吸附时间（0～12 h）对 NP-BC 吸附去除 U(Ⅵ)的影响。采用准一级、准二级动力学模型及颗粒扩散模型对试验数据进行拟合。3 种模型的表达式如下：

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \tag{1}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}; \tag{2}$$

$$q_t = k_{di} t^{\frac{1}{2}} + C_i。 \tag{3}$$

式中：q_e—吸附平衡时 U(Ⅵ)吸附容量，mg/g；q_t—吸附 t 时间时的 U(Ⅵ)吸附容量，mg/g；t—吸附时间，min；k_1—准一级动力学速率常数，min^{-1}；k_2—准二级动力学速率常数，g/(mg·min)；k_{di}—为颗粒内扩散速率常数，$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5}$；$C_i$—为边界层常数。

1.3.3 吸附等温线试验

在初始 pH＝4、NP-BC 投加量 0.15 g/L、吸附时间 3 h 条件下，考察温度（25～35 ℃）和 U(Ⅵ)初始质量浓度（10～70 mg/L）对 NP-SBC 除 U(Ⅵ)的影响。采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对试验数据进行拟合。2 种模型的表达式如下：

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L}; \tag{4}$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n}\ln \rho_e + \ln k_F。 \tag{5}$$

式中：ρ_e—吸附平衡时溶液中 U(Ⅵ)质量浓度，mg/L；q_e—吸附平衡时 U(Ⅵ)吸附容量，mg/g；q_m—最大 U(Ⅵ)吸附容量，mg/g；k_L—Langmuir 等温吸附常数，L/mg；k_F—Freundlich 等温吸附常数，$mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$；$n$—吸附强度指数。

吸附热力学常数由下列热力学方程计算得到：

$$k_d = \frac{q_e}{\rho_e}; \tag{6}$$

$$\Delta G = -RT\ln k_d; \tag{7}$$

$$\ln k_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}。 \tag{8}$$

式中：ρ_e—吸附平衡时溶液中 U(Ⅵ)质量浓度，mg/L；q_e—吸附平衡时 U(Ⅵ)的吸附容量，mg/g；k_d—不同温度下的分配因子，L/g；R—理想气体常数，8.314 J/mol；T—热力学温度，K；$\ln k_d$—吸附平衡常数；ΔG—吉布斯自由能变，kJ/mol；ΔH—焓变，kJ/mol；ΔS—熵变，J/(mol·K)。

1.3.4　吸附-解吸试验

收集吸附 U(Ⅵ)材料，加入到 0.05 mol/L 的 HCl 配制液中，在摇床中解吸 3 h；之后将材料进行过滤，洗涤，干燥，收集。重复上述吸附-解吸试验，并计算每次 U(Ⅵ)吸附率。

1.4　材料的表征

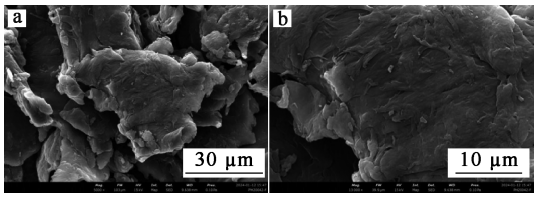
通过扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能谱仪(EDS)分析 BC 和 NP-BC 的表面形貌和元素；通过 BET 比表面积分析仪测定 BC 和 NP-BC 的比表面积；通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、X 射线光电子能谱仪(XPS)探讨 NP-BC 对铀的吸附机制。

2　试验结果与讨论

2.1　材料的表征分析结果

2.1.1　SEM-EDS 分析

利用 SEM 对 NP-BC 的微观表面形貌进行表征，结果如图 1 所示。可以看出：NP-BC 表面较粗糙，有明显的孔道结构，孔隙结构较丰富，且表面含有不规则的小颗粒，说明热解过程中 N 元素成功掺杂在生物炭上。



a—放大 5 000 倍；b—放大 13 000 倍。

图 1　NP-BC 的 SEM 图像

Fig. 1　SEM images of NP-BC

通过 EDS 对 BC 和 NP-BC 的元素进行分析，结果见表 1。可以看出：BC 和 NP-BC 中 C、N、O、P 元素质量百分比分别为 62.91%、0.91%、20.32%、0%和 50.04%、16.69%、20.88%、0.4%，NP-BC 中 N 和 P 元素质量百分比较 BC 明显增加，说明改性使得这 2 种元素成功负载在生物炭上。

表 1　BC 和 NP-BC 的表面元素分析结果

Table 1　Surface elementals analysis results of BC and NP-BC　%

吸附剂	C	N	O	P	其他
BC	62.91	0.91	20.32	0.00	15.86
NP-BC	50.04	16.69	20.88	0.40	11.99

2.1.2　BET 比表面积分析

为确定 BC、NP-BC 的表面积、孔隙体积，利用 N_2 吸附-脱附试验测定样品的孔隙变化。使用比表面积分析仪对 BC 和 NP-BC 进行分析，结果见表 2。与 BC 相比，改性后 NP-BC 的比表面积明显增大，说明磷酸盐改性氮掺杂对生物炭的活化效果明显。

表 2　BC 和 NP-BC 的比表面积和孔径结构

Table 2　Specific surface area and pore structure of BC and NP-BC

吸附剂	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径/nm
BC	2.369	0.004	6.949
NP-BC	246.153	0.113	1.843

2.2　各因素对 NP-BC 吸附 U(Ⅵ)的影响

2.2.1　初始 pH 对 NP-BC 吸附 U(Ⅵ)的影响

溶液 pH 作为影响金属离子吸附性能的重要参数之一，可直接影响吸附剂表面电荷性质和结合位点数量[14]。在 NP-BC 投加量为 0.2 g/L、吸附时间 120 min、吸附温度 30℃条件下，考察溶液初始 pH 对 NP-BC 吸附 U(Ⅵ)的影响，结果如图 2 所示。

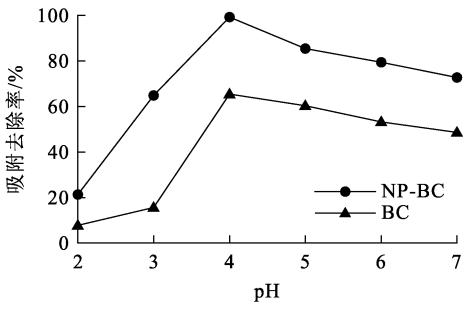


图 2　溶液初始 pH 对 NP-BC 吸附 U(Ⅵ)的影响

Fig. 2　Effects of initial solution pH on adsorption of U(Ⅵ) by NP-BC

由图 2 可知，溶液 pH 变化对 NP-BC 吸附U(Ⅵ)的影响显著：在 pH 较低条件下，NP-BC 对 U(Ⅵ)的去除率较低，推测原因是，在强酸性溶液中，高浓度带正电的氢离子与铀酰离子产生竞争吸附，限制了 NP-BC 对 U(Ⅵ)的吸附[1]；pH 升至 4 时，溶液中氢离子浓度逐渐降低，更多的 UO_2^{2+} 离子可以与 NP-BC 表面的位点结合，此时去除率达最大；pH 大于 4 后，U(Ⅵ)吸附去除率又逐渐降低，这是因为此时溶液中的 UO_2^{2+} 离子会大量水解形成氢氧化物沉淀[15]，堵塞吸附剂表面结合位点，从而对 NP-BC 吸附 UO_2^{2+} 离子产生负面影响[16]。综合分析，溶液 pH 应以 4 为宜。

2.2.2 NP-BC 投加量对吸附 U(Ⅵ)的影响

在溶液 pH 为 4、吸附时间 120 min、吸附温度 30 ℃ 条件下，考察 NP-BC 投加量对吸附 U(Ⅵ)的影响，结果如图 3 所示。可知：NP-BC 投加量从 0.05 g/L 增至 0.2 g/L 时，U(Ⅵ)吸附去除率从 75.50% 升至 99.32%；投加量继续增至 0.4 g/L，U(Ⅵ)吸附去除率基本保持不变。推测原因是，当溶液中加入更多 NP-BC 时，其吸附位点数量相应增加，因此 U(Ⅵ)吸附去除率也相应升高；而溶液中铀酰离子数量有限，当吸附达到平衡后，再继续增大 NP-BC 投加量，U(Ⅵ)吸附去除率反而会降低。由图 3 还可看出：U(Ⅵ)吸附容量随NP-BC投加量增加而下降，NP-BC投加量从 0.05 g/L 增至 0.4 g/L，U(Ⅵ)吸附容量从 149.60 mg/g 降至 24.80 mg/g。这是因为随 NP-BC 投加量增加，易发生团聚现象，导致有效吸附面积减小，且会在结合位点之间产生干扰，即投加量过大会在其表面造成堵塞，导致单位吸附剂的 U(Ⅵ)吸附量减小[17]。为避免堵塞现象发生，提高吸附剂利用率，以 NP-BC 投加量为0.2 g/L进行后续试验。

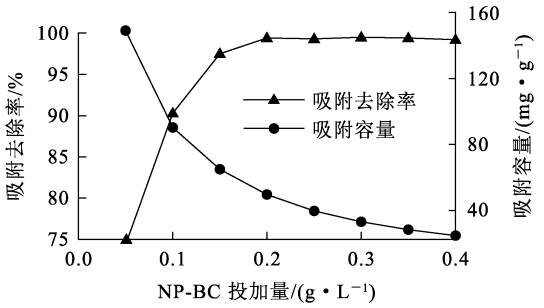
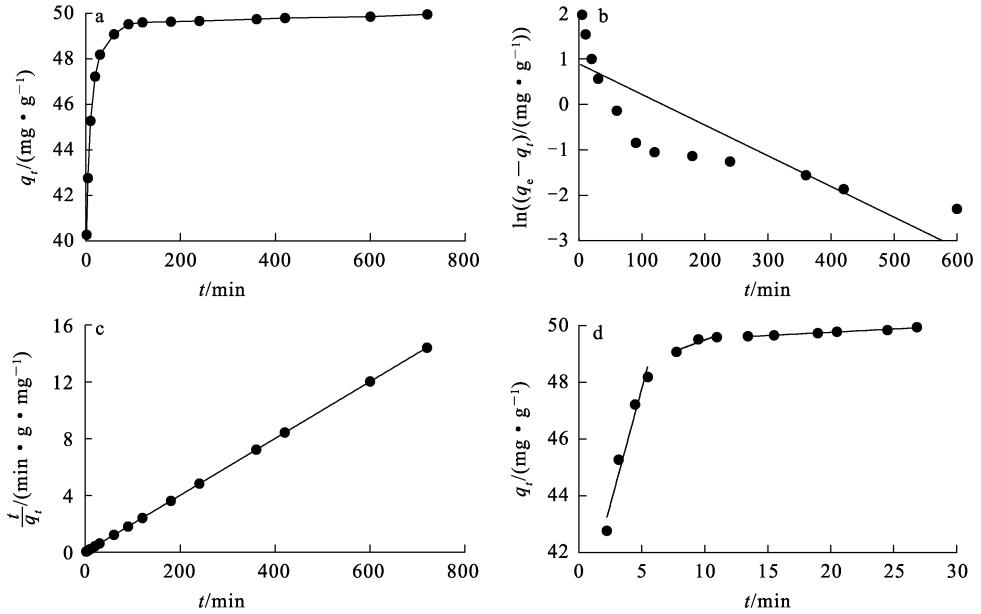


图 3 NP-BC 投加量对吸附 U(Ⅵ)的影响

Fig. 3 Effects of NP-BC addition amount on adsorption of U(Ⅵ) by NP-BC

2.3 NP-BC 吸附 U(Ⅵ)的动力学分析

吸附动力学能有效描述固液界面的吸附速率，反映吸附的快慢，并揭示吸附机制。试验采用准一级、准二级和颗粒内扩散动力学模型拟合吸附试验数据，结果如图 4 和表 3 所示。



a—吸附时间对 NP-BC 去除 U(Ⅵ)的影响；b—准一级动力学拟合曲线；c—准二级动力学拟合曲线；d—颗粒内扩散拟合曲线。

图 4 吸附时间对 NP-BC 去除 U(Ⅵ)的影响及 3 种动力学模型拟合曲线

Fig. 4 Effect of adsorption time on U(Ⅵ) removal by NP-BC and three kinetic fitting curves

表 3　NP-BC 对 U(Ⅵ)的吸附动力学拟合参数

Table 3　Adsorption kinetic fitting parameters of NP-BC on U(Ⅵ)

$q_{e,试验}$/(mg·g^{-1})	准一级动力学模型			准二级动力学模型			颗粒内扩散模型								
	$q_{e,理论}$/(mg·g^{-1})	k_1/min^{-1}	R^2	$q_{e,理论}$/(mg·g^{-1})	k_2/min^{-1}	R^2	k_{d1}/(mg·g^{-1}·min$^{-0.5}$)	C_1	R^2	k_{d2}/(mg·g^{-1}·min$^{-0.5}$)	C_2	R^2	k_{d3}/(mg·g^{-1}·min$^{-0.5}$)	C_3	R^2
49.660	3.320	0.007	0.701	49.950	0.019	0.999	1.641	39.560	0.958	0.165	47.850	0.894	0.023	49.310	0.981

从表 3 可知，准一级动力学相关系数 $R^2=0.701$，理论平衡吸附量 q_e 与试验值相差较大；而准二级动力学相关系数 $R^2=0.999$，高于准一级，表明相关性很强，且其理论平衡吸附量 q_e 与试验值很接近。综上说明，准二级动力学模型比准一级动力学更适宜描述 NP-BC 对 U(Ⅵ)的吸附过程，表明该吸附过程主要是化学吸附[18]。

从图 4(d)、表 3 中颗粒内扩散模型拟合曲线及各阶段拟合参数看出：整个吸附过程分为 3 个阶段：第 1 阶段斜率较大，表明 U(Ⅵ)快速附着于 NP-BC 表面，为初始快速表面吸附阶段；第 2 阶段斜率明显变小，可能是吸附位点逐渐减少，导致 U(Ⅵ)向 NP-BC 扩散的速率减缓，吸附过程表现为以颗粒内扩散为主的阶段；第 3 阶段斜率趋近于零，说明吸附位点被占满，此时吸附已达到平衡[19]；3 个阶段均未经过零点，表明吸附不是单一受颗粒内扩散控制，始终受多个步骤控制[20]；在整个吸附过程中，U(Ⅵ)吸附容量随时间延长而增大，吸附前 10 min 快速增大，超过总吸附量的 80%发生在这一阶段，说明第 1 阶段的吸附速度非常快，因为吸附开始时 NP-BC 表面的结合位点较多，吸附速度更快[21]。

2.4　NP-BC 吸附 U(Ⅵ)的热力学分析

Langmuir 等温吸附模型假设吸附剂表面位点能量均一且吸附能力相同，适用于单层吸附。Freundlich 等温吸附模型描述表面的多层吸附[22]。为进一步描述 NP-BC 的吸附特性，试验采用 Langmuir 和Freundlich等温吸附模型对不同温度条件下NP-BC对 U(Ⅵ)的吸附试验数据进行拟合，结果如图 5 和表 4 所示。热力学相关参数见表 5。

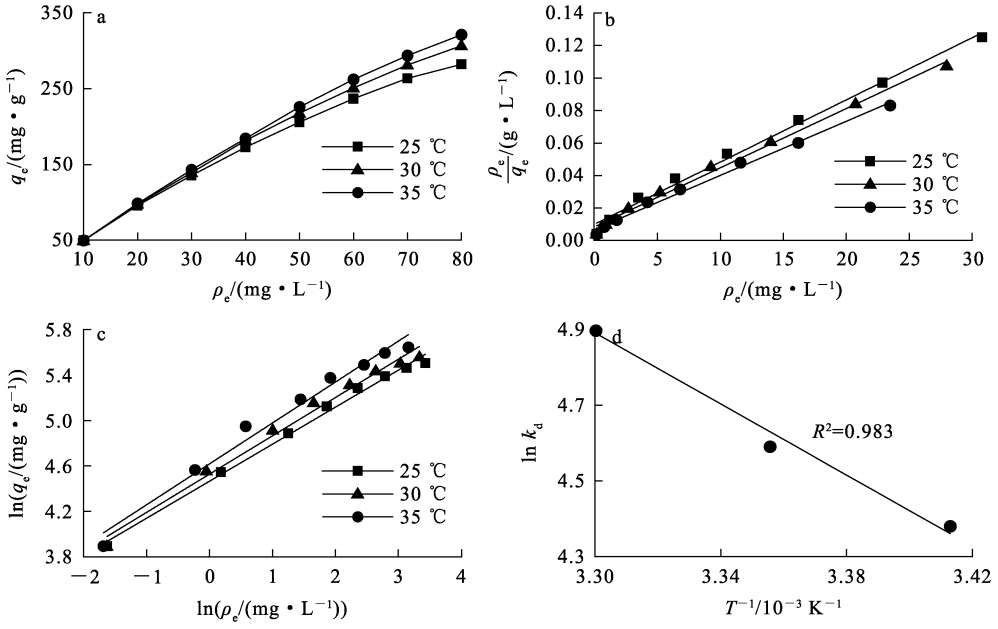


图 5　温度对 NP-BC 去除 U(Ⅵ)的影响(a)、Langmuir 吸附等温线(b)、Freundlich 吸附等温线(c)、ln k_d 与 $T^{-1}/10^{-3}$的线性拟合曲线(d)

Fig. 5　Effect of temperature on adsorption of U(Ⅵ) by NP-BC (a), Langmuir adsorption isotherm (b), Freundlich adsorption isotherm (c), linear fitting curve of ln k_d to $T^{-1}/10^{-3}$ (d)

表 4 NP-BC 对 U(Ⅵ)的吸附等温线拟合参数

Table 4 Adsorption isotherm fitting parameters of NP-BC to U(Ⅵ)

温度/℃	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_m/(mg·g^{-1})	k_L/(L·g^{-1})	R^2	k_F/(mg$^{1-1/n}$·L$^{1/n}$·g^{-1})	n	R^2
25	261.10	0.383	0.993	101.49	2.780	0.980
30	274.73	0.455	0.994	92.76	2.980	0.987
35	300.30	0.498	0.993	86.49	3.070	0.992

表 5 热力学相关参数

Table 5 Relevant parameters of thermodynamics

T/K	ΔG/(kJ·mol^{-1})	ΔH/(kJ·mol^{-1})	ΔS/(J·mol^{-1}·K^{-1})
298	−11.48		
303	−12.33	39.067	169.615
308	−13.17		

由表 4 可知：Langmuir 等温吸附模型的 R^2 高于 Freundlich 等温吸附模型；在 35 ℃时，NP-BC 对 U(Ⅵ)的吸附容量达最大，为 300.30 mg/g，与试验实际值 321.00 mg/g(图 5(a))更接近，说明 NP-BC 对U(Ⅵ)的吸附过程更符合 Langmuir 等温吸附模型，主要为均匀的单层吸附过程。

由表 5 可知：ΔG 为负值，ΔH 为正值，表明 NP-BC 对 U(Ⅵ)的吸附是自发的吸热反应；ΔS 为正值，说明整个吸附过程的无序性升高[23]。

将本研究的磷酸盐改性氮掺杂生物炭与其他改性生物炭 NP-BC 对溶液中 U(Ⅵ)的吸附性能进行对比研究，结果见表 6。可以看出：适宜条件下，NP-BC 溶液中的 U(Ⅵ)的吸附容量高于其他改性生物炭，说明磷酸盐改性与氮掺杂可以有效提高生物炭对铀的吸附性能。

表 6 不同改性生物炭对 U(Ⅵ)的吸附性能对比

Table 6 Comparison of adsorption performance for U(Ⅵ) of different modified biochar

吸附剂	q_m/(mg·g^{-1})	文献
$MnFe_2O_4$和壳聚糖改性秸秆生物炭	19.57	[24]
磷酸改性水热生物炭	157.79	[13]
碱改性水热生物炭	270.95	[25]
氨基强化磷化生物炭	150.38	[26]
HNO_3修饰的稻草生物炭	242.65	[27]
磷酸盐改性氮掺杂生物炭	321.00	本研究

2.5 共存离子对 NP-BC 吸附 U(Ⅵ)的影响

共存离子通过改变 NP-BC 表面与 U(Ⅵ)之间的静电相互作用来影响吸附。在初始 U(Ⅵ)质量浓度 10 mg/L、pH＝4、NP-BC 投加量 0.2 g/L、吸附时间 120 min、吸附温度 30 ℃条件下，考察共存离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}、CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 对 NP-BC 吸附 U(Ⅵ)的影响，结果如图 6 所示。可以看出：当加入共存阳、阴离子时，NP-BC 对U(Ⅵ)吸附去除率下降，且随共存离子浓度增大，下降趋势均更加明显。推测原因是共存阳离子和 UO_2^{2+} 存在竞争吸附作用，加入的共存阳离子 Ca^{2+}、Mg^{2+} 与 NP-BC 表面的活性位点相互竞争，使得 NP-BC 上可吸附 U(Ⅵ)的结合点变少，抑制了 U(Ⅵ)吸附，导致 U(Ⅵ)吸附去除率下降；共存阴离子 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 易与 U(Ⅵ)形成可溶性配合物，从而导致 U(Ⅵ)吸附去除率下降。

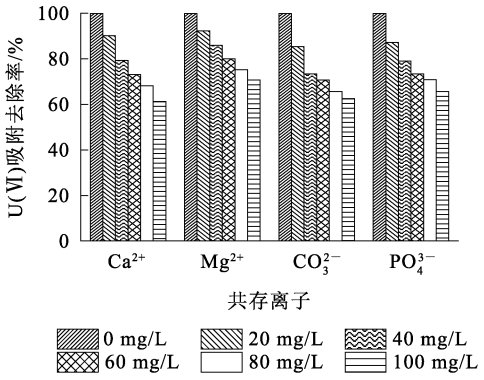


图 6 共存离子对 NP-BC 吸附 U(Ⅵ)的影响

Fig. 6 Effect of coexisting ions on adsorption of U(Ⅵ) by NP-BC

2.6 NP-BC 吸附 U(Ⅵ)的机制分析

2.6.1 FT-IR 分析

NP-BC 吸附铀前、后的 FT-IR 光谱如图 7 所示。可以看出：在 3 410、1 410、1 170、880 和570 cm^{-1}附近出现了一些清晰的峰，分别隶属于 O—H/N—H、碳骨架、PO_4^{3-}、P—O—P 和P═O[28]；NP-BC 吸附铀后(NP-BC+U)，3 410 cm^{-1}处的 O—H/N—H 键吸收峰减弱，说明 NP-BC 表面的羟基、含氮官能团与 UO_2^{2+} 发生了化学结合；1 450 cm^{-1}处的碳骨架吸收峰消失，推测原因是 NP-BC 中的碳骨架与 UO_2^{2+} 发生了阳离子-π键相互作用，880 cm^{-1}处的P—O—P和570 cm^{-1}处的P═O键特征峰减弱，说明磷酸基团参与了反应[29]。

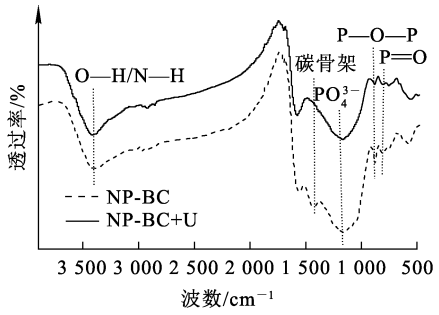
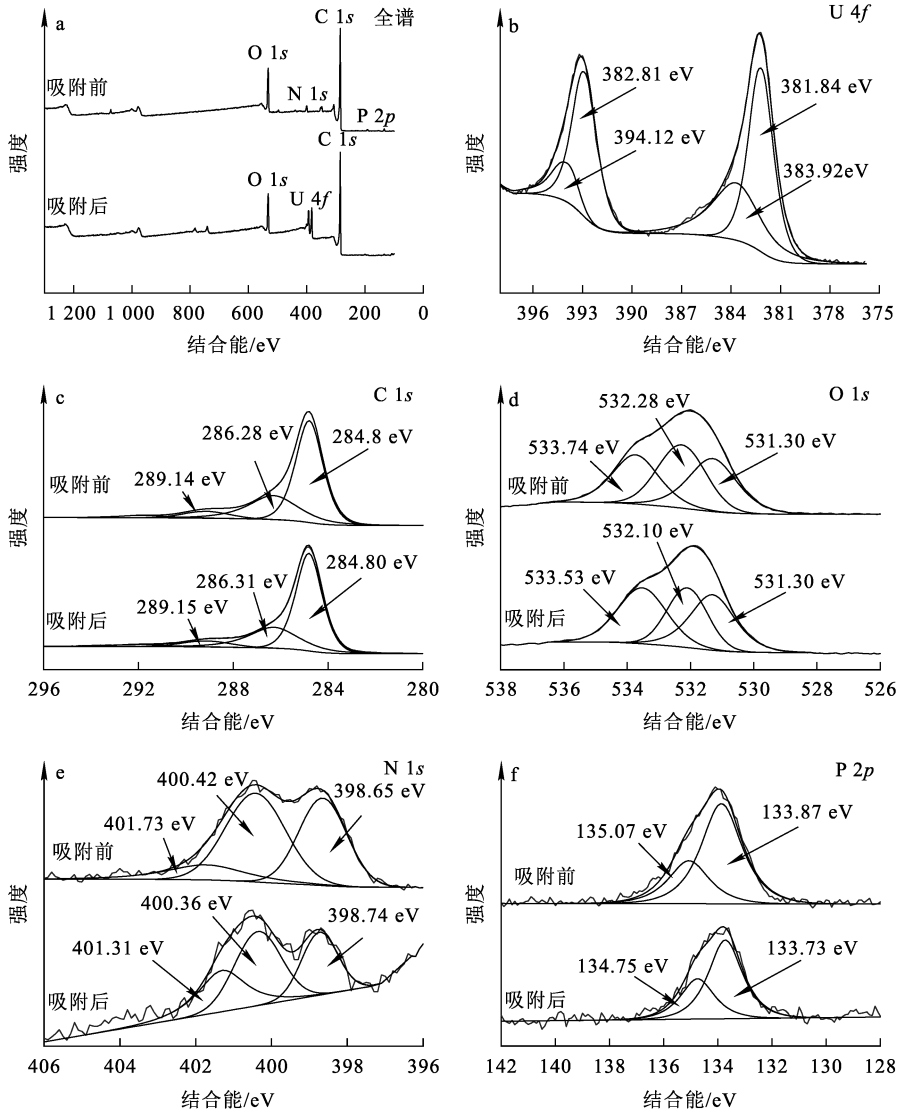


图 7　NP-BC 吸附 U(Ⅵ)前、后的 FT-IR 光谱

Fig. 7　FTIR spectra of NP-BC before and after adsorption of U(Ⅵ)

2.6.2　XPS 分析

利用 XPS 光谱分析了 NP-BC 吸附 U(Ⅵ)前、后的元素组成，结果如图 8 所示。由图 8(a)看出：NP-BC 中出现了 P 元素结合能峰，进一步证实了 BC 改性成功；NP-BC+U 中出现了 U 4*f* 的峰，说明 U(Ⅵ)被成功吸附。由图 8(b)看出：382.81、381.84 eV 处出现的双峰分别为 U $4f_{5/2}$ 和 U $4f_{7/2}$，U(Ⅵ)典型特征峰的出现进一步证实了 U(Ⅵ)的成功吸附；结合能为 394.12、383.92 eV处的特征峰归属于U(Ⅳ)，U(Ⅳ)的存在可能是源于 π 电子对 U(Ⅵ)的还原[30]。



a—全谱；b～f—U 4*f*、C 1*s*、O 1*s*、N 1*s*、P 2*p*，精细谱。

图 8　NP-BC 吸附 U(Ⅵ)前、后的 XPS 图谱

Fig. 8　XPS spectra of NP-BC before and after adsorption of U(Ⅵ)

由图 8(c)看出：吸附 U(Ⅵ)前的 C 1*s* 的峰分别归属于 284.80 eV 处的 C—C 峰、286.28 eV处的C—O峰和 289.14 eV 处的C═O峰；而吸附 U(Ⅵ)后的 C—C 峰的强度没有明显变化，C—O峰和C═O峰的强度略有变化。由图 8(d)看出：NP-BC 分别在结合能为 531.30、532.28 和 533.74 eV处出现了 C—O、C═O和O═C—O 的特征峰；吸附 U(Ⅵ)后的C═O峰的相对强度减弱，这可能是由于C═O与 U(Ⅵ)相互作用形成共价键所致。由图 8(e)看出：吸附 U(Ⅵ)前的 N 1*s* 精细谱图可分为 3 个峰，分别是位于 398.65 eV 处的 N—H 峰、400.42 eV 处的 C—N 峰和 401.73 eV处的 NH_4^+；吸附 U(Ⅵ)后的 C—N 峰和 N—H 峰的强度明显减弱，说明 C—N 和 N—H参与了反应[31]。由图 8(f)看出：在 P 2*p* 光谱中，P $2p_{3/2}$和 P $2p_{1/2}$的峰值分别出现在 133.87 和 135.07 eV 处，分别对应 P—O 和 P—C 键；吸附 U(Ⅵ)后，P $2p_{3/2}$和 P $2p_{1/2}$的峰强度发生明显变化，这是因为 P—O 和 P—C 参与了 U(Ⅵ)的吸附过程[1]。综上说明，NP-BC 中的 P—O、P—C、C—O、C—N、N—H 等参与了 U(Ⅵ)的吸附过程，进一步证实了吸附过程为化学吸附。

2.7 吸附-解吸试验

为探究 NP-BC 在实际应用中的稳定性和可重复使用性，进行吸附-解吸试验，结果如图 9 所示。可以看出：每次吸附后，NP-BC 对 U(Ⅵ)吸附去除率都呈现一定程度的下降趋势。这一现象可能与生物炭在吸附和解吸过程中微结构发生变化、吸附位点的部分损耗或解吸不完全等有关[32]；但在 4 次循环吸附后，U(Ⅵ)吸附去除率仍能保持在 80%以上，说明 NP-BC 具有较好的再生性能。

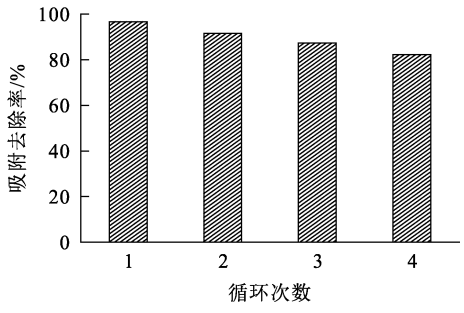


图 9 NP-BC 对 U(Ⅵ)的吸附-解吸试验结果

Fig. 9 Adsorption-desorption test results of U(Ⅵ) by NP-BC

3 结论

以板栗壳为原料，先采用热解法制备原始生物炭(BC)，再利用氮掺杂和磷酸盐改性法成功制备了磷酸盐改性氮掺杂生物炭(NP-BC)吸附材料。与 BC 相比，NP-BC 具有更大的比表面积和更丰富的含氮、磷基团，吸附位点也更多，能大大提高对废水中 U(Ⅵ)的吸附去除率。溶液 pH 对 NP-BC 吸附 U(Ⅵ)的影响较大，NP-BC 吸附过程更符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型，整个过程为自发的吸热反应。废水中共存阴、阳离子会通过竞争吸附位点及形成配合物等方式影响 NP-BC 对 U(Ⅵ)的吸附。经过 4 次吸附-解吸循环试验，NP-BC 对 U(Ⅵ)的吸附去除率仍保持在 80%以上，具有较好的循环再生性能。

NP-BC 对废水中的 U(Ⅵ)具有较高的吸附性能，但实际废水中，还有其他重金属离子存在，如何提高 NP-BC 对 U(Ⅵ)的选择性吸附能力还有待进一步研究。

参考文献：

[1] SUN Y B, YUAN N, GE Y L, et al. Adsorption behavior and mechanism of U(Ⅵ) onto phytic acid-modified biochar/MoS_2 heterojunction materials[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 294. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121158.

[2] XIONG X N, LIU J, XIAO T F, et al. Remediation of uranium-contaminated water and soil by biochar-based materials: a review[J]. Biochar, 2025, 7(1). DOI: 10.1007/s42773-025-00438-2.

[3] EMMANUEL S S, ADESIBIKAN A A, ORE O T, et al. A comprehensive review on biomass waste-derived biochar for sustainable adsorptive remediation of hazardous radio-contaminants[J]. Waste and Biomass Valorization, 2025, 16(5): 2029-2073.

[4] 唐林飞，唐东山，牛洁，等. 载铁花生壳炭的碳热还原法制备及其对铀的吸附性能[J]. 湿法冶金，2023，42(2)：155-162.
TANG Linfei, TANG Dongshan, NIU Jie, et al. Preparation of ferro-loaded peanut shell carbon by carbothermal reduction and its adsorption properties of uranium[J]. Hydrometallurgy of China, 2023, 42(2): 155-162.

[5] 宋鹏旺，付玉琴，周亮，等. 磁性多孔 MgO 的合成及其对U(Ⅵ)的吸附性能研究[J]. 湿法冶金，2024，43(6)：665-671.
SONG Pengwang, FU Yuqin, ZHOU Liang, et al. Preparation of magnetic and porous MgO and its adsorption performance for U(Ⅵ)[J]. Hydrometallurgy of China, 2024,

43(6)：665-671.

[6] 苏士瑞，代学玉，文雷，等. 农林废弃物吸附水体中重金属的研究进展[J]. 辽宁化工，2024，53(3)：426-428.
SU Shirui，DAI Xueyu，WEN Lei，et al. Research progress in adsorption of heavy metals from water by agricultural and forestry wastes[J]. Liaoning Chemical Industry，2024，53(3)：426-428.

[7] MIAN M M，LIU G J，YOUSAF B，et al. Simultaneous functionalization and magnetization of biochar via NH_3 ambiance pyrolysis for efficient removal of Cr(Ⅵ)[J]. Chemosphere，2018，208：712-721.

[8] YU W C，LIAN F，CUI G N，et al. N-doping effectively enhances the adsorption capacity of biochar for heavy metal ions from aqueous solution[J]. Chemosphere，2018，193：8-16.

[9] GUO S，WANG Y，WEI X，et al. Structural analysis and heavy metal adsorption of N-doped biochar from hydrothermal carbonization of camellia sinensis waste[J]. Environmental Science and Pollution Research，2020，27(15)：18866-18874.

[10] 左钧元，李欣彤，王星宇，等. 壳聚糖基生物炭的制备及其在储能与环境治理领域的应用研究进展[J]. 低碳化学与化工，2024，49(12)：47-59.
ZUO Junyuan，LI Xintong，WANG Xingyu，et al. Research progress on preparation of chitosan-based biochar and its applications in energy storage and environmental governance[J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering，2024，49(12)：47-59.

[11] SHARMILA D J S，DAVAMANI V，PARAMESWARI E，et al. Exploring the potential of biochar activated with phosphoric acid towards hexavalent chromium removal[J]. International Research Journal of Pure and Applied Chemistry，2020. DOI：10.9734/IRJPAC/2020/V21I2030278.

[12] 李子建，杨江峰，张华，等. 磷酸钾改性秸秆生物炭高效去除酸性矿山废水中的镉[J]. 有色金属(矿山部分)，2024，76(4)：156-165.
LI Zijian，YANG Jiangfeng，ZHANG Hua，et al. Efficient removal of Cd(Ⅱ) from acid mine wastewater by potassium phosphate modified straw biochar[J]. Nonferrous Metals (Mining Section)，2024，76(4)：156-165.

[13] CHEN X，MA X，JIANG J. Phosphate-modified hydrothermal biochar：green and efficient uranium adsorption[J]. Materials Letters，2024，377. DOI：10.1016/j.matlet.2024.137363.

[14] LIAO J，XIONG T，DING L，et al. Design of a renewable hydroxyapatite-biocarbon composite for the removal of uranium(Ⅵ) with high-efficiency adsorption performance[J]. Biochar，2022，4(1)：29.

[15] 冯子豪，吕建奇，汪洋，等. 聚乙烯亚胺功能化的生物炭气凝胶对铀的吸附性能研究[J]. 湿法冶金，2024，43(5)：543-550.
FENG Zihao，LYU Jianqi，WANG Yang，et al. Adsorption properties of polyethylene imine-functionalized biochar aerogel for uranium[J]. Hydrometallurgy of China，2024，43(5)：543-550.

[16] GUO X J，ZHANG M F，YANG L J，et al. Influence of thermal air oxidation on the chemical composition and uranium binding property of intrinsic dissolved organic matter from biochar[J]. Chemosphere，2023，317. DOI：10.1016/j.chemosphere.2023.137896.

[17] XU Z，XING Y，REN A，et al. Study on adsorption properties of water hyacinth-derived biochar for uranium(Ⅵ)[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry，2020，324(3)：1317-1327.

[18] YU Y H，WAN Q Y. Adsorption of uranium(Ⅵ) in aqueous solutions by phosphorylated absorbent resin porous carbon[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry，2023，332(10)：4201-4211.

[19] WANG X，FENG J H，CAI Y W，et al. Porous biochar modified with polyethyleneimine (PEI) for effective enrichment of U(Ⅵ) in aqueous solution[J]. Science of the Total Environment，2020，708. DOI：10.1016/j.scitotenv.2019.134575.

[20] LI M，LIU H，CHEN T，et al. Synthesis of magnetic biochar composites for enhanced uranium(Ⅵ) adsorption[J]. Science of the Total Environment，2019，651：1020-1028.

[21] ZHANG Z B，CAO X H，LIANG P，et al. Adsorption of uranium from aqueous solution using biochar produced by hydrothermal carbonization[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry，2013，295(2)：1201-1208.

[22] OU M，LI W，ZHANG Z，et al. Adsorption of uranium(Ⅵ) with a novel AMPS-modified thermostable β-cyclodextrin biosorbent[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry，2023，332(1)：23-32.

[23] BAI Y X，WANG C，LU W，et al. Exploration of the performance and mechanism of uranium adsorption by a covalent organic framework possessing the thiazole structure[J]. Langmuir，2023，39(45)：16163-16173.

[24] YUAN Y D，XIA H X，GUO W J，et al. The modified biochar from wheat straw by the combined composites of $MnFe_2O_4$ nanoparticles and chitosan Schiff base for enhanced removal of U(Ⅵ) ions from aqueous solutions[J]. Environmental Science and Pollution Research，2023，30(60)：126045-126056.

[25] HUANG M，LI R，WU M，et al. Preparation of alkali-modified amino-functionalized magnetic loofah biochar and its adsorption properties for uranyl ions[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry，2023，332(8)：3079-3092.

[26] ZHANG N，LI J，TIAN B F，et al. The preparation of amino-reinforced phosphorylated biochar for efficient uranium adsorption[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry，2023，332(8)：3305-3315.

[27] AHMED W, MEHMOOD S, QASWAR M, et al. Oxidized biochar obtained from rice straw as adsorbent to remove uranium(Ⅵ) from aqueous solutions[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(2). DOI: 10.1016/j.jece.2021.105104.

[28] PENG H, GAO P, CHU G, et al. Enhanced adsorption of Cu(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) by phosphoric acid-modified biochars [J]. Environmental Pollution, 2017, 229: 846-853.

[29] XU W Z, ZHONG D, CHEN R, et al. Boron phenolic resin/silica sol coating gives rigid polyurethane foam excellent and long-lasting flame-retardant properties[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(10): 4029-4040.

[30] CHU B, AMANO Y, MACHIDA M. Preparation of bean dreg derived N-doped activated carbon with high adsorption for Cr(Ⅵ)[J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 586. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.124262.

[31] 陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 等. 改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果[J]. 环境科学, 2019, 40(4): 1842-1848.
CHEN Tan, ZHOU Zeyu, MENG Ruihong, et al. Characteristics and heavy metal adsorption performance of sewage sludge-derived biochar from co-pyrolysis with transition metals[J]. Environmental Science, 2019, 40(4): 1842-1848.

[32] LIAO J, HE X S, ZHANG Y, et al. The construction of magnetic hydroxyapatite-functionalized pig manure-derived biochar for the efficient uranium separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 457. DOI: 10.1016/j.cej.2023.141367.

Removal Effect and Mechanism of Phosphate-modified Nitrogen-doped Biochar for Uranium

XIONG Zhiyu, MAO Yuemei, LI Shiyou, LIU Jiayao, DENG Qiqi, ZENG Taotao

(*Hunan Province Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse Technology, University of South China, Hengyang* 421001, *China*)

Abstract: The original biochar (BC) was prepared by pyrolysis using chestnut shells as raw materials, and then the phosphate-modified nitrogen-doped biochar (NP-BC) was prepared by nitrogen doping and phosphate modification methods. The adsorption performance of BC and NP-BC for uranium in wastewater was investigated. The surface morphology and elements of BC and NP-BC were analyzed by means of SEM, EDS, BET, FT-IR and XPS, and the adsorption mechanism of BC and NP-BC for uranium was discussed. The results show that for the wastewater with an initial mass concentration of uranium of 10 mg/L and initial pH of 4, under the conditions of NP-BC dosage of 0.2 g/L and reaction temperature of 30 ℃, the adsorption removal rate of U(Ⅵ) can reach 99.32%. The influence of coexisting anions and cations on the division of U(Ⅵ) in NP-BC increases with the increase of ion concentration. The adsorption process is more suitable to be described by the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isothermal adsorption model. It is concluded through FT-IR and XPS analysis that the adsorption mechanism of uranium by NP-BC is the coordination effect and reduction effect of oxygen-containing functional groups, nitrogen-containing functional groups and phosphate groups.

Key words: wastewater; uranium; biochar; nitrogen doping; modification; adsorption; mechanism