

STPP-nZVI 修复铀污染地下水的性能及机理研究

贺桂成, 崔佳欣, 张 辉, 张沈平

(南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 铀是一种重要的战略资源, 同时也是一种具有化学毒性和放射性毒性的重金属元素。目前, 对铀矿山地下水中铀的高效修复仍是环境保护和生态安全面临的巨大挑战。采用三聚磷酸钠对纳米零价铁改性, 成功制备了三聚磷酸钠改性纳米零价铁(STPP-nZVI), 研究了溶液 pH、STPP-nZVI 用量、温度、时间、U(VI) 浓度和干扰离子对 STPP-nZVI 修复地下水中 U(VI) 的影响, 并采用 FTIR、SEM-Mapping 和 XPS 探讨了 STPP-nZVI 修复铀污染地下水的机理。结果表明, STPP-nZVI 适合处理弱酸性和碱性铀污染地下水, 在 pH=5.0 时, STPP-nZVI 对 U(VI) 的最大吸附量达 102.72 mg/g, 对 U(VI) 的吸附为自发的吸热过程, STPP-nZVI 对铀的去除主要归功于吸附和还原作用。STPP-nZVI 材料对于处理弱酸性和碱性铀污染地下水具有一定的应用前景。

关键词: 纳米零价铁; 三聚磷酸钠; 铀; 地下水; 地下水修复

中图分类号: X591; TL941 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2024)03-0074-12

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2024.04.03

铀矿开采过程会造成大量重金属 (Pb、Ni、Cd、Cr、Hg、Zn) 和放射性核素 (^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra) 等析出; 并且在提铀过程中采用的酸、碱、防垢剂、助渗剂等, 也会造成大量的化学物质残留^[1]。原地浸出工艺是一种用于砂岩型铀矿床的快速溶浸技术, 其对地表生态环境危害不大, 但对地下水环境影响较为严重^[2]。其产生的地下水污染物主要来源于人工加注的化学试剂和含矿层中其他伴生矿物发生化学反应而释放的各种离子组分。地浸采铀也会导致在采区及其周围的含矿含水层中形成较强的地浸渗流场, 改变原地下水流场及化学成分, 造成长期甚至不可恢复的放射性污染^[3]。

目前, 常用的铀污染地下水修复技术包括自然衰减技术、微生物修复技术、原位化学修复技术和抽出一处理技术等^[4]。自然衰减技术修复周期长, 需长期监测、成本较高^[5]。微生物修复技术修复成本低, 受环境影响较小, 操作简单; 但微生物修复技术周期长、碳源供给不足、修复效果稳定性差^[6-7]。原位化学修复技术引入的化学药剂可能

会给地下水造成二次污染^[8]。抽出一处理技术是将污染的地下水抽至地表, 在地表通过反渗透、电渗析、吸附或离子交换等技术去除水中污染物, 之后将清洁地下水重新注入地下的过程。抽出一处理技术操作简单、适用范围广、修复效率高, 已经在地下水修复工程中得到广泛应用; 其中吸附法被认为是最有效的地表处理方法之一, 目前有多种吸附剂(包括黏土矿物、生物质基材料、金属氧化物、有机聚合物、有机-无机杂化材料等)被用于含铀废水的处理^[9]。

纳米零价铁 (nZVI) 因其粒径小、比表面积大、还原性强、反应活性高等特点, 在铀污染水体治理中得到广泛研究与应用^[10-11]。在实际应用中, 发现 nZVI 还存在以下问题: 1) 强磁效应和高表面能会加剧 nZVI 粒子的聚集, 限制其流动性, 大大降低其氧化还原性能; 2) nZVI 粒子具有较高的化学活性, 容易被氧化和钝化; 3) nZVI 的非选择性还原反应(即 H_2O 还原)会导致其还原能力的丧失^[12-13]。针对这些问题, 提出了表面改

收稿日期: 2024-04-02

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2902104); 国家自然科学基金项目(51974163, 52274127)。

第一作者简介: 贺桂成(1977—), 男, 湖南衡阳人, 教授, 博士研究生导师, 从事溶浸采铀方面的科研与教学工作。

通信作者简介: 张辉(1987—), 男, 湖南衡阳人, 实验师, 硕士研究生导师, 从事铀矿采冶及相关环境影响研究。

性^[14]、纳米双金属负载^[15]等 nZVI 的修饰改性方法。三聚磷酸钠(STPP)是一种广泛应用的磷酸化试剂,其电负性比 PO_4^{3-} 更高,对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 及 UO_2^{2+} 有特殊的配合能力,能形成稳定的配合结构^[16]。此外,STPP 也是一种多价负电荷的电解质胶束,具有良好的分散、pH 缓冲能力,及对表面活性剂的协同增效作用。

因此,本研究拟通过硼氢化钠液相还原法^[17],采用不同比例的 STPP 对 nZVI 进行改性,降低纳米零价铁的团聚性能,增强其分散性,合成 STPP-nZVI;并将其用于 U(VI) 的去除,探究 STPP-nZVI 对 U(VI) 的去除机制,以期采用 STPP-nZVI 治理铀污染地下水提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 试验原料

试剂:三聚磷酸钠($\text{Na}_3\text{P}_5\text{O}_{10}$)、硼氢化钠(NaBH_4)、七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、硝酸铀酰($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、阴阳离子标准液(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cl^-)、 HCl 、 NaOH ,以上原料均为分析纯,可直接使用。将硝酸铀酰溶于超纯水中,配制 1 g/L 的 U(VI) 储备液。试验用水均为超纯水。

1.2 STPP-nZVI 的制备

分别将 2.780 5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解于不同浓度(2.0%、4.0%、8.0%、10.0%,质量百分比浓度)的三聚磷酸钠溶液(400 mL)中,将溶解好的溶液转移到三颈烧瓶中,充分混合搅拌 30 min;然后逐滴加入 NaBH_4 (0.526 mol/L) 溶液 50 mL,继续搅拌 1 h;最后通过磁性分离获得固体样品。用乙醇将收集的固体样品洗涤 3 次,洗涤后的样品在真空干燥箱中 80 °C 下烘干 24 h,最终得到 STPP-nZVI。用类似方法制备 nZVI,但制备 nZVI 时不添加三聚磷酸钠。

1.3 静态批量试验

将 1 g/L 的 U(VI) 储备液稀释得到不同浓度(2.5~20 mg/L)的 U(VI) 溶液。采用静态批量试验研究 STPP-nZVI 材料对去除 U(VI) 的吸附及影响因素,主要考察溶液 pH、反应时间、反应温度、初始 U(VI) 浓度、材料投加量,及地下水中常见阴/阳离子等因素,对 STPP-nZVI 材料去除 U(VI) 性能的影响。

将适量的 STPP-nZVI 材料加入到初始 pH 为 3~8、U(VI) 质量浓度为 10 mg/L 的 U(VI) 溶液(50 mL)中,置于恒温培养振荡器中在不同温度(15~35 °C)下进行吸附反应,振荡反应一段时间后,取上清液,用 0.22 μm 膜过滤,采用 Br-PADAP 法测定上清液中的 U(VI) 浓度。所有试验均在相同条件下平行进行 3 次,采用标准差法分析试验之间的差异。

1.4 材料的表征

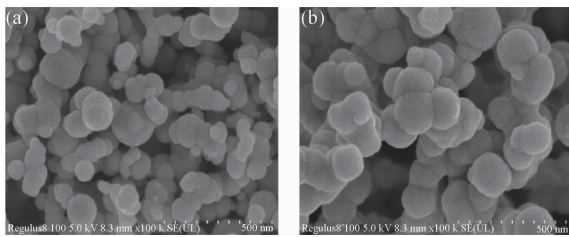
通过 SEM 表征 STPP-nZVI 与 U(VI) 反应前后的表面形貌,比较其表面特性和结构;采用 X 射线衍射(XRD)分析 STPP-nZVI 的物相组成;通过透射电子显微镜(TEM)获得 STPP-nZVI 的微观结构;通过能谱(EDS)获得 STPP-nZVI 表面的元素分布;利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和 X 射线光电子能谱(XPS)了解 STPP-nZVI 表面的元素和基团分布。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1a 和 1b 分别为 nZVI 和 8%-STPP-nZVI 材料的 SEM 图像。由图 1a 可看出,液相还原法制得的纳米零价铁为不规则的球形颗粒,其粒径基本在 100 nm 以下,平均粒径为 20~100 nm,与文献报道类似^[18-19];nZVI 呈现出链状团聚,这是由于其高表面能和范德华力所致,团聚使得 nZVI 与目标污染物接触的反应活性位点减少。图 1b 为经过 STPP 修饰后的 nZVI,经过表面修饰后的材料在微观形貌上发生了改变,与 nZVI 相比,8%-STPP-nZVI 呈现更为规则的圆球状,每个球形颗粒轮廓明显,粒径大小分布在 45~110 nm,无明显的链状团聚。从 8%-STPP-nZVI 的 Mapping 元素分析能谱可看出,P、O 元素分布相对均匀,且与 Fe 元素的分布高度吻合(图 2),可以说明 8%-STPP-nZVI 已合成。

TEM 图像显示 nZVI 颗粒具有良好的核壳结构,呈球形,表面光滑,纳米零价铁被一层薄的氧化层所包裹,直径 20~100 nm(图 3a)。8%-STPP-nZVI 相较于 nZVI,颗粒结构相似,通过 STPP 修饰在原来核-壳结构的颗粒外增加了一层清晰透明的薄层(图 3b),说明 STPP 已均匀包覆在 nZVI 颗粒表面^[20]。



(a)nZVI;(b)8%-STPP-nZVI。

图 1 nZVI 和 8%-STPP-nZVI 的 SEM 图像

Fig. 1 SEM image of nZVI and 8%-STPP-nZVI

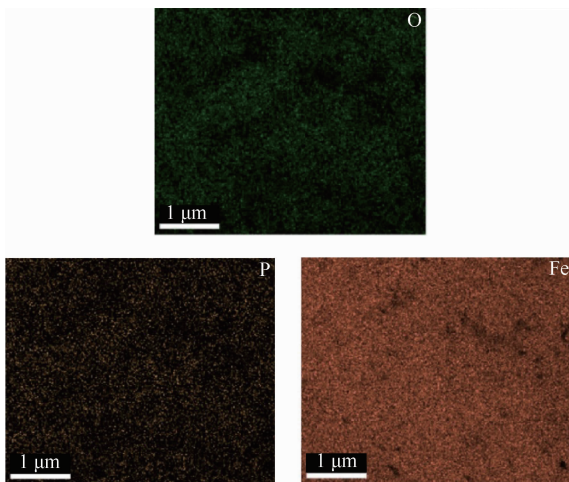
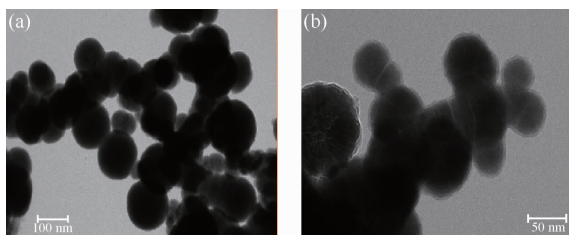


图 2 8%-STPP-nZVI 中 Fe、O、P 元素分布

Fig. 2 Distribution of the homogenous dispersion of Fe, O, P elements in 8%-STPP-nZVI



(a)nZVI;(b)8%-STPP-nZVI。

图 3 nZVI 和 8%-STPP-nZVI 的 TEM 图像

Fig. 3 TEM image of nZVI and 8%-STPP-nZVI

通过 X 射线衍射对 nZVI 和 8%-STPP-nZVI 材料表面的物相进行分析,结果见图 4。nZVI 和 8%-STPP-nZVI 分别在 $2\theta=44.59^\circ$ 和 $2\theta=44.85^\circ$ 处出现了 Fe^0 特征峰,改性后 nZVI 的 Fe^0 特征峰有轻微的位置偏移,且 8%-STPP-nZVI 的 Fe^0 特征峰大于 nZVI 的 Fe^0 特征峰。对于 8%-STPP-nZVI,分别在 $2\theta=65.18^\circ$ 和 $2\theta=82.43^\circ$ 处都出现了 Fe^0 特征峰^[21],由此可知,相较于 nZVI,8%-STPP-nZVI

结晶度更好, Fe^0 矿物相含量更高。此外,在样品表面未发现 FePO_4 峰,可能是因为形成了非晶态 Fe-PO_4 或 FePO_4 的浓度低于检测 XRD 限,这一结果与 SEM 的结果可以相互印证^[22]。

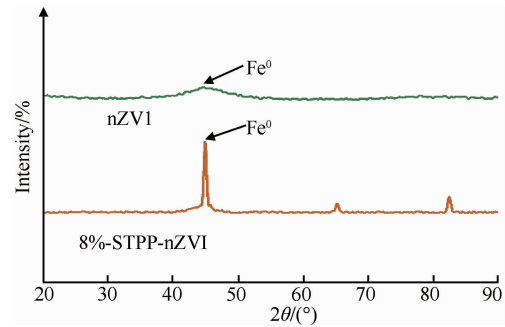


图 4 nZVI 和 8%-STPP-nZVI 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD spectra of nZVI and 8%-STPP-nZVI

nZVI、8%-STPP-nZVI 的傅里叶变换红外图谱见图 5。2 种材料都在宽谱带 $3145 \sim 3439 \text{ cm}^{-1}$ 产生—OH 的伸缩振动峰,这是由于材料表面吸附水产生的振动峰^[23],在 1630 cm^{-1} 附近出现中等强度的 O—H 弯曲振动。对于 nZVI 来说,在 1392.55 cm^{-1} 处的峰属于—COO—非对称拉伸振动。铁氧化物的峰值在 611 cm^{-1} 附近^[24]。从 8%-STPP-nZVI 的 FTIR 光谱中可以看出, 1114.08 cm^{-1} 对应 P=O 振动的弯曲和扩展,与其他研究的结果相似^[25]。 556.53 cm^{-1} 对应 O—P—O 的变形弯曲振动,这些吸收峰是样品中 PO_4^{3-} 的特征峰^[26]。此外,样品合成过程中可能会引入 SO_4^{2-} ,因此 1114.08 cm^{-1} 处吸收峰会含有 SO_4^{2-} 的反对称伸缩振动^[27]。

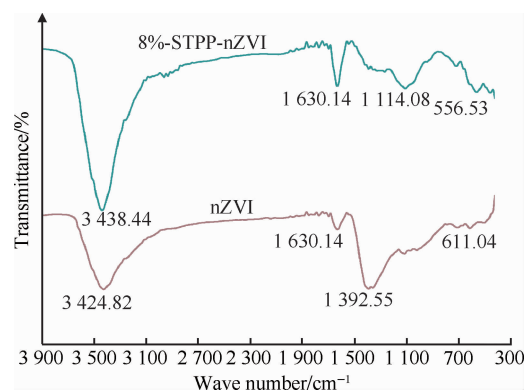


图 5 nZVI 和 8%-STPP-nZVI 的红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectra of nZVI and 8%-STPP-nZVI

2.2 STPP-nZVI 的除铀效果研究

2.2.1 Fe/STPP 质量比及初始 pH 对 U(VI) 去除效果的影响

STPP 和 Fe 的质量比可能会改变溶液的 pH,进而通过改变材料属性、溶液中离子的存在形态等方式对 U(VI) 的去除效果造成影响。不同 Fe/STPP 质量比对 U(VI) 去除效果的影响见图 6。可以看出,STPP-nZVI 对 U(VI) 的去除率随着 STPP/Fe 质量比的增大而增大,其中 8%-STPP-nZVI 对 U(VI) 的去除率达 98.48%。这主要是因为三聚磷酸钠在一定程度上改善了纳米零价铁的团聚,增加了吸附位点。从其对铀的去除效果和经济绿色角度考虑,选取 8%-STPP-nZVI 进行后续研究。

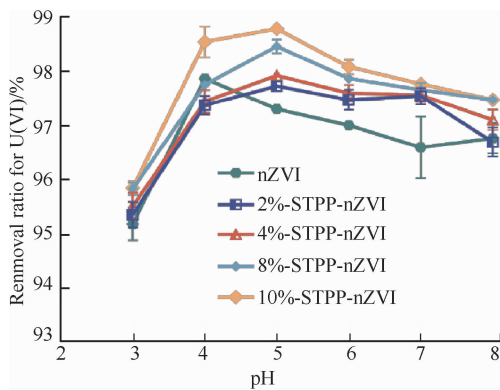


图 6 初始 pH 对 STPP-nZVI 去除 U(VI) 的影响
Fig. 6 Effect of initial pH on the removal of U(VI) by STPP-nZVI

pH 是影响溶液中 U(VI) 去除效果的重要因素,它不仅会对吸附剂表面电荷造成影响,同时也会影响溶液中 U(VI) 的存在形式。从图 6 可看出,STPP-nZVI 在较宽的 pH 范围(3~8)内对 U(VI) 具有较高的去除率。弱酸性环境(pH=5)最有利于 U(VI) 的去除。在碱性条件下,nZVI 表面容易形成氢氧根和氧化层,影响了其还原过程。当 pH<5.0 时,STPP-nZVI 复合材料对溶液中 U(VI) 的去除率随 pH 的增加而增加;这是因为在强酸性环境下,H⁺ 会与 UO₂²⁺ 竞争 STPP-nZVI 表面的活性位点,沉积在 STPP-nZVI 表面的 H⁺ 使得材料带正电,同种电荷间的静电斥力抑制了 STPP-

nZVI 对 UO₂²⁺ 的还原和吸附。当 pH>5.0 时,STPP-nZVI 对 U(VI) 的去除率有所下降;这是由于在中性或弱碱性溶液中,UO₂²⁺ 易水解生成 [UO₂(OH)]⁺、[(UO₂)₂(OH)₂]²⁺、[(UO₂)₃(OH)₅]⁺ 等配合物,同时易与 CO₃²⁻ 生成 [UO₂(CO₃)₂]²⁻ 和 [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻,配合物阻碍了 STPP-nZVI 对 U(VI) 的吸附以及还原作用,降低了 U(VI) 的去除效果。

2.2.2 STPP-nZVI 投加量对 U(VI) 去除效果的影响

在温度 25 °C、反应初始 pH 为 5、初始 U(VI) 浓度为 10 mg/L 的条件下,探究 8%-STPP-nZVI 投加量对 U(VI) 去除率的影响,结果见图 7。

总体来说,随着 8%-STPP-nZVI 投加量的增加,8%-STPP-nZVI 去除 U(VI) 的反应速率逐渐加快,对 U(VI) 的去除率也逐渐增高。8%-STPP-nZVI 投加量为 0.3 g/L 时,U(VI) 去除率为 96.34%;当投加量增加到 2.0 g/L,其对 U(VI) 的去除率达 99.83%。这是因为 nZVI 的有效活性位点大于 U(VI) 吸附所需的活性位点,U(VI) 之间的竞争性吸附较小,导致反应快速平衡。考虑反应速率和经济因素,选择 8%-STPP-nZVI 投加量为 0.6 g/L 进行后续试验。

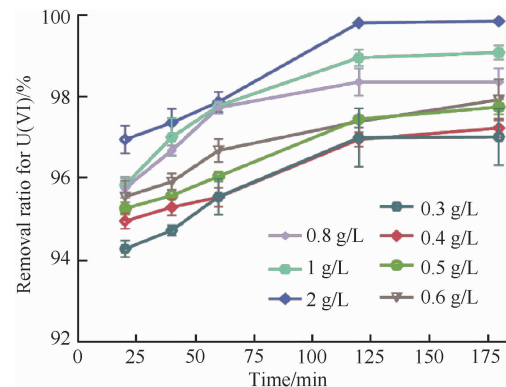


图 7 投加量对 8%-STPP-nZVI 去除 U(VI) 的影响
Fig. 7 Effect of dosage on the removal of U(VI) by 8%-STPP-nZVI

2.2.3 初始 U(VI) 浓度对 U(VI) 去除效果的影响

U(VI) 初始浓度会影响单位体积溶液中离子的含量和扩散速度,进而影响去除率。在初始温度 25 °C、初始 pH 为 6、8%-STPP-nZVI 投加量

为 0.6 g/L 条件下,探究初始 U(VI) 浓度对 STPP-nZVI 去除 U(VI) 的影响,结果见图 8。可以看出,在初始 U(VI) 质量浓度为 2.5 mg/L 和 5.0 mg/L 时,8%-STPP-nZVI 在 10 min 内可将 U(VI) 从溶液中基本完全去除。当 U(VI) 初始浓度为 10 mg/L 和 20 mg/L 时,120 min 内 U(VI) 的去除率分别为 97.63% 和 86.43%。当 U(VI) 初始质量浓度低于 10 mg/L 时,U(VI) 的去除率随初始浓度的增大而增大,此时,8%-STPP-nZVI 拥有足量用于吸附和反应的活性位点;提高 U(VI) 初始质量浓度,使得 8%-STPP-nZVI 与 U(VI) 的接触机会增加,因而提高了反应速率。当 U(VI) 初始质量浓度高于 10 mg/L 时,等体积溶液中 U(VI) 含量增加,而 8%-STPP-nZVI 所含活性位点是一定的,当活性位点被完全占据后,U(VI) 无法被有效固定,因而 U(VI) 的去除率随着初始浓度的增加而变慢。

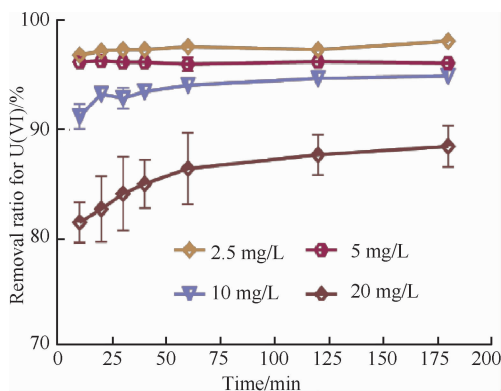


图 8 U(VI) 初始浓度对 8%-STPP-nZVI 去除 U(VI) 的影响

Fig. 8 Effect of initial U(VI) concentration on the removal of U(VI) by 8%-STPP-nZVI

2.3 不同阴阳离子对 U(VI) 去除效果的影响

在实际工程应用中,废水的组分复杂,存在多种阴阳离子,阴离子容易与 U(VI) 形成多种带电性质不同的配合物,导致铀的电子供体在被还原过程中发生变化,还可能改变吸附材料的结构特征;阳离子会占据材料表面的活性位点,影响 U(VI) 的吸附。在去除铀的最佳条件下,探究了不同阴阳离子对 8%-STPP-nZVI 去除 U(VI) 效果的影响,其中阴阳离子浓度均为 100 mg/L,结果见图 9。可以看出, Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、

Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 对 U(VI) 去除的影响甚微,其中, Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Pb^{2+} 对 U(VI) 的去除有轻微不利影响。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会与 OH^- 发生反应,形成的沉淀附着在 8%-STPP-nZVI 表面,阻碍 U(VI) 的去除^[28]。与 Ca^{2+} 相比, Mg^{2+} 在 8%-STPP-nZVI 表面形成氢氧化物沉淀的机会更大,这是因为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度常数明显低于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^[29]。因此, Mg^{2+} 的抑制作用比 Ca^{2+} 的抑制作用更明显。此外, Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 对 U(VI) 去除的影响大于其他干扰离子,这主要是因为 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 与 U(VI) 存在较强的竞争吸附。阴离子对 U(VI) 去除的抑制作用归因于与 U(VI) 阴离子相同的电学性质所引起的竞争^[30]。 Cl^- 是一种亲和力差、流动性强的离子,与 U(VI) 的竞争能力较弱^[31]。从上述结果可知,8%-STPP-nZVI 可以作为一种有效的 U(VI) 选择性吸附材料用于铀污染地下水的处理。

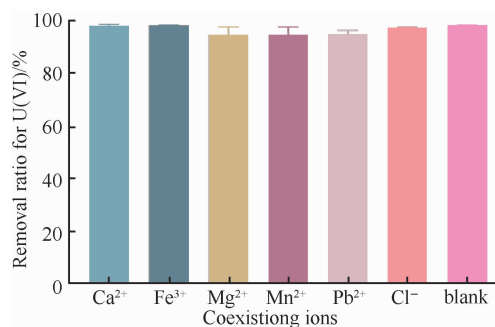


图 9 共存离子对 8%-STPP-nZVI 去除 U(VI) 的影响
Fig. 9 Effect of coexisting ions on the removal of U(VI) by 8%-STPP-nZVI

2.4 STPP-nZVI 去除 U(VI) 的动力学和热力学

2.4.1 动力学研究

8%-STPP-nZVI 对 U(VI) 的吸附量随着时间的变化曲线见图 10。可以看出,随着时间的延长,8%-STPP-nZVI 对 U(VI) 的吸附量逐渐增加。在开始接触 30 min 内吸附量迅速增加,说明在吸附开始阶段,8%-STPP-nZVI 上的吸附位点被不断占据;经过 2 h 接触后表面的吸附位点趋于饱和,导致反应逐渐平衡。为进一步探讨 8%-STPP-nZVI 对 U(VI) 的去除过程,采用准一阶和准二阶动力学模型描述 8%-STPP-nZVI 对 U(VI) 的吸附过程,数学模型见式(1)~式(2)。

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t, \quad (1)$$

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

式中: k_1 为准一阶动力学反应常数, min^{-1} ; k_2 为准二阶动力学反应常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; q_e 和 q_t 分别为吸附平衡时和 t 时刻的吸附量, mg/g 。对试验数据进行准一阶动力学拟合和准二阶动力学拟合(图 10),动力学各参数拟合结果见表 1。 $R_2^2 > R_1^2$,且准二阶平衡吸附量为 64.54 mg/g ,与试验结果比较吻合;表明 8%-STPP-nZVI 对 U(VI)的吸附更符合准二阶动力学模型,其对 U(VI)的吸附去除过程主要由化学吸附控制。

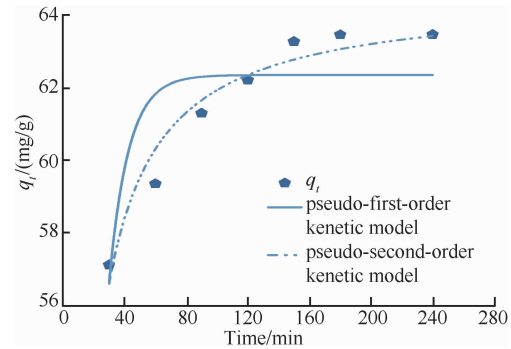


图 10 采用准一级和准二级模型模拟 8%-STPP-nZVI 的动力学

Fig. 10 Simulation of kinetics data of 8%-STPP-nZVI by pseudo-first order and pseudo-second order model

表 1 8%-STPP-nZVI 对 U(VI) 吸附动力学的拟合参数

Table 1 Kinetic model parameters for remove of U(VI) by 8%-STPP-nZVI

Elements	Pseudo-first order model			Pseudo-second order model		
	$q_e/(\text{mg}/\text{g})$	k_1/min^{-1}	R_1^2	$q_e/(\text{mg}/\text{g})$	$k_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	R_2^2
U(VI)	62.347 5	0.079 5	0.635 37	64.542 4	0.003 7	0.940 96

2.4.2 等温吸附与热力学

为探究反应温度对 U(VI) 去除效果的影响,在反应温度分别为 299 K 和 309 K 下,对初始浓度为 2.5~25 mg/L 的 U(VI) 进行吸附去除,得到的等温线见图 11。可以看出,材料对 U(VI) 的吸附量随着温度升高而增加,这是由于温度的上升加快了溶液中分子的运动速度,促进 STPP-nZVI 对 U(VI) 的吸附。同时,采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型对数据进行非线性拟合,以探究材料的吸附机理,相关数据通过式(3)~式(4)计算。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m}, \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (4)$$

式中: k_L 和 k_F 分别为 Langmuir 常数和 Freundlich 常数; q_e 和 q_m 分别代表平衡吸附量和最大吸附量, mg/g ; C_e 为 U(VI) 吸附平衡后的质量浓度, mg/L ; n 为无量纲数。拟合结果见表 2($R_1^2 > R_2^2$),Langmuir 模型能够更好地描述材料对

U(VI) 的吸附去除过程,说明水溶液中均匀分散的 STPP-nZVI 能与 U(VI) 更充分地接触,并且是单层吸附,其在 299 K 和 309 K 时理论最大吸附量分别为 100.75 mg/g 和 102.72 mg/g 。

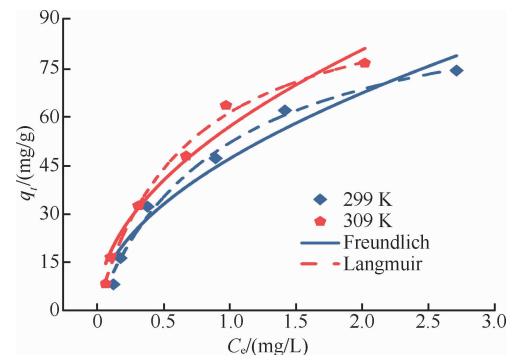


图 11 8%-STPP-nZVI 在不同温度下对 U(VI) 的去除等温线

Fig. 11 Removal isotherms of U(VI) by 8%-STPP-nZVI under different temperatures

表 2 8%-STPP-nZVI 对 U(VI) 吸附等温线的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherms for U(VI) on 8%-STPP-nZVI

T/K	Langmuir model			Freundlich model		
	$Q_m/(mg/g)$	$k_L/(L/mg)$	R^2	$k_F/(mg^{1-n} \cdot L^n/g)$	n	R^2
299	100.75	1.059 3	0.988 69	46.900 8	1.919 8	0.945 82
309	102.72	1.475 2	0.990 01	56.878 8	1.981 0	0.959 13

利用热力学计算探究材料的热力学性质。由热力学公式(式 5、式 6)计算不同温度下的热力学数据,其拟合结果见表 3。

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K, \quad (5)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta S^\ominus}{R}, \quad (6)$$

式中: ΔG^\ominus 为吉布斯自由能, kJ/mol; ΔH^\ominus 为焓变, kJ/mol; ΔS^\ominus 为熵变, J/(mol · K), R 为理想气体常数, 8.314 J/(K · mol); T 是热力学温度, K; $\ln K$ 是 $\ln K_d - C_e$ 的函数截距, $K_d = q_e / C_e$ 。从表 3 可看出, $\Delta H^\ominus > 0$ 和 $\Delta S^\ominus > 0$, 表明该反应是吸热和熵增的过程; 随着反应温度升高, ΔG^\ominus 逐渐降低, 说明温度升高可以提高 STPP-nZVI 对 U(VI) 的去除效果。

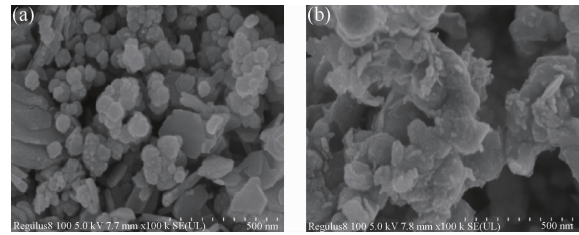
表 3 不同温度下的热力学拟合参数
Table 3 Thermodynamic parameters at different temperatures

T/K	$\Delta G^\ominus/(kJ/mol)$	$\Delta S^\ominus/[J/(K \cdot mol)]$	$\Delta H^\ominus/(kJ/mol)$
299	-11.609 6	128.99	26.931 5
309	-12.898 6		

2.5 STPP-nZVI 修复铀污染地下水的机理研究

2.5.1 SEM 分析

对吸附铀后的 nZVI (以 nZVI-U 表示) 和 8%-STPP-nZVI (以 8%-STPP-nZVI-U 表示) 进行了 SEM 表征分析, 结果见图 12。值得注意的是, 在与 U(VI) 反应后, STPP-nZVI 的 EDS 谱图中出现了 U 的峰 (图 13), 说明 U(VI) 与 8%-STPP-nZVI 反应并粘附在 STPP-nZVI 上。8%-STPP-nZVI 与 U(VI) 反应后的 Mapping 图显示 U 元素均匀分布在 8%-STPP-nZVI 表面 (图 14)。以上结果表明 8%-STPP-nZVI 能够吸附溶液中的 U(VI)。



(a) nZVI-U; (b) 8%-STPP-nZVI-U。

图 12 nZVI-U 和 8%-STPP-nZVI-U 的 SEM 图像

Fig. 12 SEM image of nZVI-U and 8%-STPP-nZVI-U

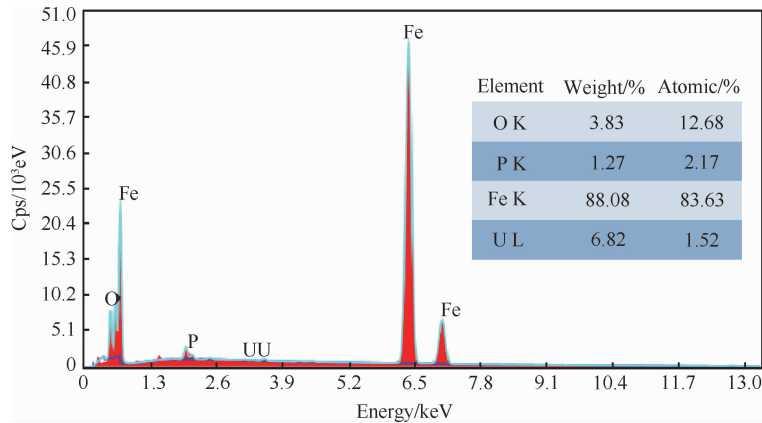


图 13 8%-STPP-nZVI-U 的 EDS 能谱分析

Fig. 13 EDS energy spectrum of 8%-STPP-nZVI-U

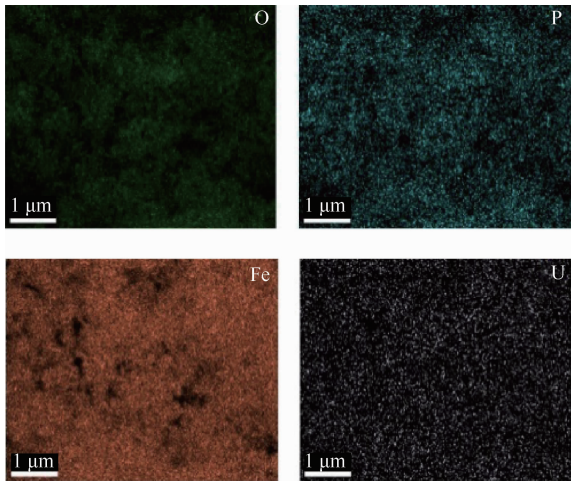


图 14 8%-STPP-nZVI-U 中 Fe, O, P, U 元素分布
Fig. 14 Distribution of the homogenous dispersion of Fe, O, P, U elements in 8%-STPP-nZVI-U

2.5.2 XRD 分析

nZVI-U 和 8%-STPP-nZVI-U 的 XRD 衍射图谱见图 15。可以看出, Fe^0 的衍射峰较反应前有所削弱, 同时在 2θ 为 14.06° 、 27.09° 、 36.35° 和 46.87° 处出现了 FeOOH 的特征峰, 这表明 nZVI 和 STPP-nZVI 在吸附 U(VI) 过程中生成了 FeOOH 产物^[32]。这可能是因为 nZVI 和 8%-STPP-nZVI 在还原 U(VI) 过程中被氧化。这可以与图 5 中红外图谱中铁的氧化物相印证。

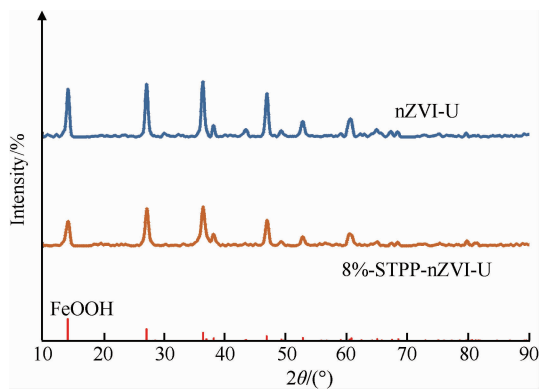


图 15 nZVI-U 和 8%-STPP-nZVI-U 的 XRD 图谱
Fig. 15 XRD spectra of nZVI-U and 8%-STPP-nZVI-U

2.5.3 FTIR 分析

nZVI-U 和 8%-STPP-nZVI-U 的傅里叶变换红外图谱见图 16。当 8%-STPP-nZVI 与 U(VI) 反应后, 556.53 cm^{-1} 处对应的 O—P—O 特征峰减弱甚至消失, 但在 474 cm^{-1} 处出现了 U—O 键峰, 同

时在 1114.08 cm^{-1} 处含磷键 (P=O) 的特征峰减弱, 这证明了这些键参与了 U(VI) 的吸附。

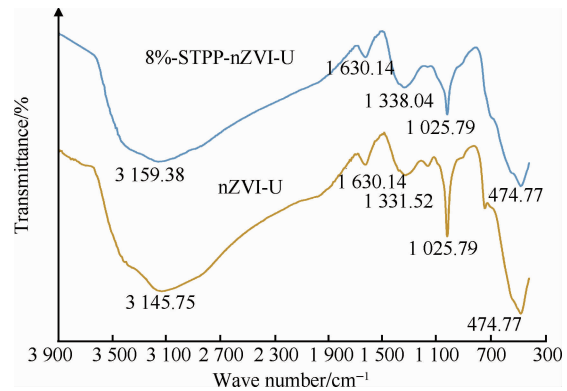


图 16 nZVI-U 和 8%-STPP-nZVI-U 的红外光谱图
Fig. 16 FTIR spectra of nZVI-U and 8%-STPP-nZVI-U

2.5.4 XPS 分析

图 17(a) 为 8%-STPP-nZVI 与 U(VI) 反应前后的 XPS 全谱图。反应前, 8%-STPP-nZVI 表面主要元素为 O、Fe 和 P; 而反应后, 8%-STPP-nZVI-U 全谱图中出现了 U 元素特征峰。这表明 8%-STPP-nZVI 在处理铀污染地下水过程中吸附了 U。为明确 8%-STPP-nZVI 中各基团对铀去除的贡献, 对 8%-STPP-nZVI 中 Fe2p、O1s、P2p 和 U4f 的窄谱图进行了分析。

从 Fe2p 反应前后的光谱图(图 17b)可知, 8%-STPP-nZVI 材料中存在 Fe^0 、Fe(II) 和 Fe(III), 其中 Fe^0 峰的结合能分别在 719.4 eV 和 706.2 eV 处, Fe(II) 峰的结合能分别在 709.9 eV 和 723.3 eV 处, Fe(III) 峰的结合能分别在 710.2 eV 和 726.0 eV 处^[33]。上述结果表明, 8%-STPP-nZVI 合成过程中部分被氧化生成了 Fe(II)/Fe(III) 的氢氧化物或氧化物。与 U(VI) 反应之后, Fe^0 的峰值消失, Fe(II) 的峰面积减少, Fe(III) 的峰面积增加, 并且 Fe(II) 和 Fe(III) 峰的结合能发生了偏移。这些结果可能归因于 8%-STPP-nZVI 中的 Fe^0 与 U(VI) 进一步发生了氧化还原反应, 生成了表面氢氧化物或 Fe(III)/Fe(II) 的氧化物, 如 FeOOH 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 Fe_3O_4 ^[34-37]。

图 17c 为反应前后 8%-STPP-nZVI 的 O1s 结合能, 在 529.4 、 530.5 、 531.2 eV 处出现了 3 个光电子峰, 分别对应于 O^{2-} 、—OH 和 H_2O , 表明 8%-STPP-nZVI 表面存在氧化物、—OH 官能团和结合水^[38]。8%-STPP-nZVI 与 U(VI) 反应后, O^{2-} 、—OH 和 H_2O 的峰分别移至 529.7 、

531.1、532.3 eV,这说明 OH^- 参与了 U(VI) 的去除反应。

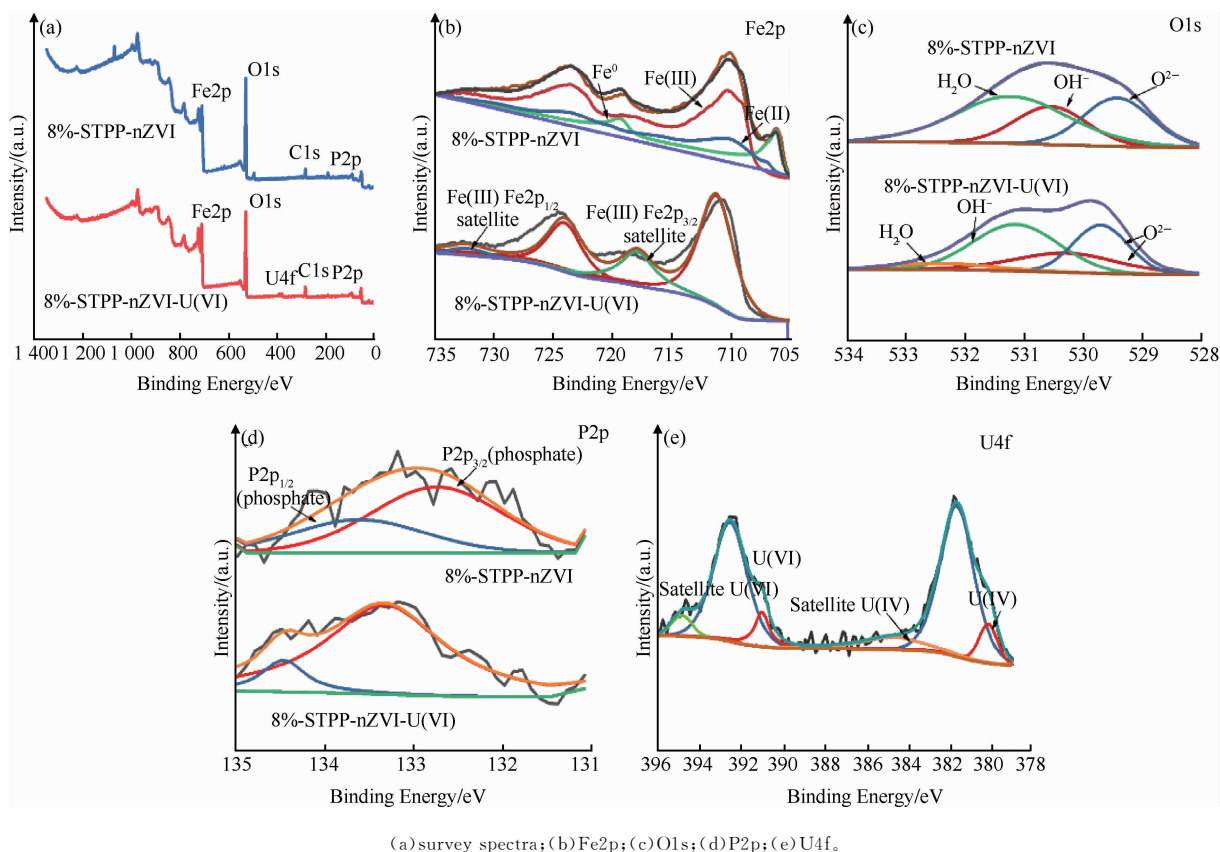


图 17 8%-STPP-nZVI 和 8%-STPP-nZVI-U 的 XPS 光谱

Fig. 17 XPS spectra of 8%-STPP-nZVI and 8%-STPP-nZVI-U

在图 17d 中, P2p 的结合能分别位于 132.78、133.69 eV 处;而 8%-STPP-nZVI 复合材料与 U(VI) 反应后,结合能分别升高至 133.33、134.45 eV;这可能是由于磷酸盐与 U(VI) 发生化学反应,导致磷酸盐中磷原子的化学环境发生了变化。

在图 17e 中, U4f 谱峰分别出现宽 U4f7/2 和 U4f5/2 线,分别位于 381.94、392.56 eV 处,两者之间的电位差为 10.82 eV; U(VI) 峰值出现在 381.9、392.5 eV 处, U(IV) 峰分别出现在 380.2、391.1 eV 处。同时,在 394.8、384.7 eV 处分别发现了 U(VI) 4f7/2 和 U(IV) 的卫星峰。

U 的窄谱图表明, 8%-STPP-nZVI 处理铀污染水体过程中生成了 U(IV) 产物, 8%-STPP-nZVI 能将 U(VI) 还原为 U(IV) [39]。以上结果表明, 8%-STPP-nZVI 在处理铀污染水体的过程

中,其表面的含氧、含磷官能基团可能参与了铀的吸附。

3 结论

通过液相还原法制备了 STPP-nZVI 材料,并对材料的微观形貌、化学组成、结晶度和纯度进行了表征,研究了不同因素(初始铀浓度、材料投加量、pH 等)对其去除 U(VI) 性能的影响。主要结论如下:

1) 当 U(VI) 的初始浓度为 10 mg/L、pH = 5.0、反应时间为 120 min、固液质量体积比为 0.6 g/L、反应温度为 25 °C 时, 8%-STPP-nZVI 对 U(VI) 的去除效果最好,去除率达 97.63%。

2) 8%-STPP-nZVI 对 U(VI) 的选择性高,在存在 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 等干扰离子的情况下,依然具有很好的吸附效果。

3)8%-STPP-nZVI对U(VI)的吸附过程符合准二级动力学模型及Langmuir吸附等温线模型,表明该作用过程自发且吸热,其对U(VI)的最大吸附量达102.72 mg/g。

4)8%-STPP-nZVI对铀的去除主要归功于吸附和还原作用,其在处理碱性铀污染水方面具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] PAN D Q, FAN Q H, FAN F Y, et al. Removal of uranium contaminant from aqueous solution by chitosan@ attapulgitite composite[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 177: 86-93.
- [2] WANG J S, BAO Z L, CHEN S G, et al. Removal of uranium from aqueous solution by chitosan and ferrous ions[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2011, 133(8):084502.
- [3] CHEN Z S, WANG J, PU Z X, et al. Synthesis of magnetic Fe₃O₄/CFA composites for the efficient removal of U(VI) from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320:448-457.
- [4] PANG H W, DIAO Z F, WANG X X, et al. Adsorptive and reductive removal of U(VI) by dictyophora indusiate-derived biochar supported sulfide NZVI from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366: 368-377.
- [5] WANG X X, CHEN L, WANG L, et al. Synthesis of novel nanomaterials and their application in efficient removal of radionuclides [J]. Science China (Chemistry), 2019, 62(8):933-967.
- [6] YU S J, WANG X X, YANG S T, et al. Interaction of radionuclides with natural and manmade materials using XAFS technique [J]. Science China (Chemistry), 2017, 60(2):170-187.
- [7] PASSARINI M R Z, MOREIRA J V F, GOMEZ J A M, et al. DNA metabarcoding of the leachate microbiota from sanitary landfill: potential for bioremediation process [J]. Archives of Microbiology, 2021, 203(8):1-12.
- [8] ASLI E Y, YAYAYÜRÜK O. Adsorptive performance of nanosized zero-valent iron for V(V) removal from aqueous solutions[J]. Journal of Chemical Technology & Bioethnology, 2017, 92(8): 1891-1898.
- [9] JING C, LI Y L, LANDSBERGER S. Review of soluble uranium removal by nanoscale zero valent iron[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2016, 164: 65-72.
- [10] MAGDALENA S, PATRYK O, YONG S O. Review on nano zerovalent iron (nZVI): from synthesis to environmental applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 287: 618-632.
- [11] ZHANG Q, ZHAO D L, FENG S J, et al. Synthesis of nanoscale zero-valent iron loaded chitosan for synergistically enhanced removal of U(VI) based on adsorption and reduction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 552:735-743.
- [12] CHEN A W, SHANG C, SHAO J H, et al. The application of iron-based technologies in uranium remediation: a review[J]. Science of the Total Environment, 2017, 575:1291-1306.
- [13] MANGAYAYAM M, DIDERIKSEN K, CECCATO M, et al. The structure of sulfidized zero-valent iron by one-pot synthesis: impact on contaminant selectivity and long-term performance [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(8): 4389-4396.
- [14] LIN Y H, TSENG H H, WEY M Y, et al. Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(10): 2260-2267.
- [15] NEL A, XIA T, MADLER L, et al. Toxic potential of materials at the nanolevel [J]. Science, 2006, 311(5761): 622-627.
- [16] NGAH W S W, FATINATHAN S. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 91(4):958-969.
- [17] 张永祥,杜伟,李雅君,等.纳米零价铁在水处理中的应用研究综述[J].中国环境科学,2022,42(11): 5163-5178.
- [18] MOHAMMAD H D, DARYOUSH S, IMRAN A, et al. Removal of chromium(VI) from aqueous solution using treated waste newspaper as a low-cost adsorbent: kinetic modeling and isotherm studies[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 215: 671-679.
- [19] CHENG Y J, DONG H R, HAO T W. CaCO₃ coated nanoscale zero-valent iron (nZVI) for the removal of chromium(VI) in aqueous solution[J]. Separation and Purification Technology, 2021,

- 257;117967.
- [20] XU J, WANG Y, WENG C, et al. Reactivity, Selectivity, and long-term performance of sulfidized nanoscale zerovalent iron with different properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(10):5936-5945.
- [21] XU J, CAO Z, ZHOU H, et al. Sulfur dose and sulfidation time affect reactivity and selectivity of post-sulfidized nanoscale zerovalent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(22): 13344-13352.
- [22] ZHANG H Y, YUE X P, LI F, et al. Preparation of rice straw-derived biochar for efficient cadmium removal by modification of oxygen-containing functional groups [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631:795-802.
- [23] GAO J F, LI H Y, PAN K L, et al. Green synthesis of nanoscale zero-valent iron using a grape seed extract as a stabilizing agent and the application for quick decolorization of azo and anthraquinone dyes [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(27): 22526-22537.
- [24] XU J, CAO Z, WANG Y, et al. Distributing sulfidized nanoscale zerovalent iron onto phosphorus-functionalized biochar for enhanced removal of antibiotic florfenicol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 359:713-722.
- [25] ALIZADEH M, SALEHI S, TAVAKOLI M, et al. PDGF and VEGF-releasing bi-layer wound dressing made of sodium tripolyphosphate crosslinked gelatin-sponge layer and a carrageenan nanofiber layer[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 233:123491.
- [26] WANG N, GAO H Y, ZHANG J, et al. Anticorrosive waterborne epoxy (EP) coatings based on sodium tripolyphosphate-pillared layered double hydroxides (STPP-LDHS)[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 135:74-81.
- [27] LO IRENE M C, LAM CHESTER S C, LAI KEITH C K. Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero valent iron for Cr(VI) removal[J]. *Water Research*, 2006, 40(3):595-605.
- [28] LU J B, XU K, YANG J M, et al. Nano iron oxide impregnated in chitosan bead as a highly efficient sorbent for Cr(VI) removal from water[J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 173:28-36.
- [29] ZHU Y E, LI H, WU Y, et al. Effects of surface-modified biochars and activated carbon on the transformation of soil inorganic nitrogen and growth of maize under chromium stress[J]. *Chemosphere*, 2019, 227:124-132.
- [30] CHEN K L, MYLON S E, ELIMELECH M, et al. Aggregation kinetics of alginate-coated hematite nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(5):1516-1523.
- [31] DANG T D, LE H, NGUYEN D A, et al. A magnetic hierarchical zero-valent iron nanoflake decorated graphene nanoplate composite for simultaneous adsorption and reductive degradation of rhodamine B[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(21): 9083-9089.
- [32] XIANG S, CHENG W, NIE X, et al. Zero-valent iron-aluminum for the fast and effective U (VI) removal[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 85: 186-192.
- [33] SIKDAR A, MAJUMDAR A, GOGOI A, et al. Diffusion driven nanostructuring of metal-organic frameworks (MOFs) for graphene hydrogel based tunable heterostructures: highly active electrocatalysts for efficient water oxidation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 9(12):7640-7649.
- [34] HWANG T Y, CHOI Y, SONG Y, et al. A noble gas sensor platform: linear dense assemblies of single-walled carbon nanotubes (LACNTS) in a multi-layered ceramic/metal electrodesystem (MLES) [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(5): 972-979.
- [35] HU B W, GUO X J, ZHENG C, et al. Plasma-enhanced amidoxime/magnetic graphene oxide for efficient enrichment of U (VI) investigated by EXAFS and modeling techniques [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 66-74.
- [36] YU S J, WEI D L, SHI L, et al. Three-dimensional graphene/titanium dioxide composite for enhanced U (VI) capture: insights from batch experiments, XPS spectroscopy and DFT calculation[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251: 975-983.
- [37] ZHANG L, LI Y, GUO H, et al. Decontamination of U (VI) on graphene oxide/Al₂O₃ composites investigated by XRD, FT-IR and XPS techniques [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248: 332-338.
- [38] SHENDEROVA O, PANICH A M, MOSEENK-

OV S, et al. Hydroxylated detonation nanodiamond: FTIR, XPS, and NMR studies [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(39): 19005-19011.

[39] XU L, ZHANG D, MA F Y, et al. Nano-MOF technique for efficient uranyl remediation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(24): 21619-21626.

Performance and Mechanism Study of STPP-nZVI for Remediation of Uranium-contaminated Groundwater

HE Guicheng, CUI Jiabin, ZHANG Hui, ZHANG Shenping

(School of Resource Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Uranium is an important strategic resource as well as a heavy metal element with chemical and radioactive toxicity. Currently, the efficient remediation of uranium in groundwater from uranium mines remains a huge challenge for environmental protection and ecological security. In this study, sodium tripolyphosphate was used to modify nano zero-valent iron (nZVI), successfully preparing STPP-nZVI. The effects of solution pH, STPP-nZVI dosage, temperature, time, U(VI) concentration, and interfering ions on the STPP-nZVI-mediated remediation of U(VI) in groundwater were investigated. FTIR, SEM-Mapping, and XPS were employed to explore the mechanism underlying STPP-nZVI's remediation of uranium-contaminated groundwater. The results indicate that STPP-nZVI is suitable for treating weakly acidic and alkaline uranium-contaminated groundwater. At a pH of 5.0, the maximum adsorption capacity of STPP-nZVI for U(VI) reached 102.72 mg/g, with U(VI) adsorption occurring as a spontaneous endothermic process. The removal of uranium by STPP-nZVI is primarily attributed to adsorption and reduction. STPP-nZVI materials demonstrate promising application prospects for treating weakly acidic and alkaline uranium-contaminated groundwater.

Key words: nano zero-valent iron; sodium tripolyphosphate; uranium; groundwater; groundwater remediation