

草酸化纳米零价铁对铀污染地下水的 修复行为及机理研究

贺桂成¹, 王湘雷¹, 黄炳香², 张青林³, 李 德³, 马建洪¹

(1. 南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001;

2. 中国矿业大学 煤炭精细勘探与智能开发全国重点实验室, 江苏 徐州 221116;

3. 中核新疆矿业有限公司, 新疆 乌鲁木齐 830063)

摘要: 草酸盐修饰可抑制纳米零价铁(nZVI)团聚, 还可通过表面配合作用增强对 U(VI) 的吸附-还原协同效能, 是一种绿色高效的 nZVI 修饰方法。通过液相还原法制备了草酸钠改性纳米零价铁(OA-nZVI), 在纳米零价铁表面包覆草酸钠减少因磁相互作用与范德华力引起的团聚现象; 同时研究了草酸钠改性对 nZVI 形貌结构的影响, 并探讨了其对修复铀污染地下水的行为和内在机理。研究结果显示, 经过草酸钠改性后, nZVI 由不规则球形转变为更为规则的圆球状, 且 Fe^0 矿物相含量有所增加。在 $\text{pH}=5$ 的条件下, OA-nZVI 对 U(VI) 展现出最优的去除效率, 当投加量为 0.5 g/L 时便可实现高效去除。OA-nZVI 能够有效去除 U(VI), 得益于 OA 与 nZVI 的协同作用; 其中, 羧基配合作用增强了对铀酰的吸附, Fe^0 核则提供电子将 U(VI) 还原为 U(IV); 氧化生成的 FeOOH 的矿物相为针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$), 同时生成的 FeOOH 可通过羟基配位进一步固定铀。吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温模型, 最大理论吸附量可达 196.31 mg/g 。然而, 在实际应用过程中, 需要特别关注 Al^{3+} 和 HCO_3^- 的抑制作用。本研究可为开发高效的铀污染修复材料提供理论依据和技术参考。后续应针对复杂的地下水环境, 进一步探究包覆材料在高盐($\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 共存等)、宽 $\text{pH}(3\sim 10)$ 及腐殖酸作用下的稳定性, 并采用动态柱实验模拟地下水流速及离子交换对性能的影响, 以期将研究成果更好地应用于实际工程。

关键词: 纳米零价铁; 草酸钠; 铀; 地下水修复

中图分类号: X591; TL941 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2025)04-0100-12

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2025.03.13

铀作为核能工业的核心战略资源, 其开采、加工及核燃料循环过程导致大量高迁移性铀酰离子被释放到环境中, 形成半衰期长、生物毒性显著的放射性污染^[1]。研究表明, 全球铀矿区地下水中的铀浓度[如印度旁遮普省西南部地下水 $\rho(\text{U})=318.03 \mu\text{g/L}$ ^[2]、广东北部某铀尾矿地下水 $\rho(\text{U})=75.45 \mu\text{g/L}$ ^[3]]已普遍超过世界卫生组织(WHO)限值($30 \mu\text{g/L}$)^[4]。在水环境中, 铀主要以 U(IV) 与 U(VI) 呈现。U(IV) 溶解度低, 并且毒性较弱, 相对而言比较容易从水环境中被清除。

与之不同的是, U(VI) 大多以铀酰离子(UO_2^{2+})形式稳定存在, 它不但溶解性高, 而且毒性很强, 所以含铀废水除铀通常是指将 U(VI) 还原成 U(IV)^[5]。地下水铀污染不仅威胁生态系统安全, 还可通过食物链富集引发人类肾脏损伤和细胞癌变^[6]。因此, 开发高效、可持续的铀污染地下水修复技术已成为环境领域的迫切需求。

针对铀污染地下水, 研究者提出了自然净化、可渗透反应墙(PRB)、抽出一处理及原位修复等多种技术。原位修复技术通过注入化学/生物试

收稿日期: 2025-03-24

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(52474135, 52274127, 12105138); 博士后科学基金项目(2021M691485)。

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

通信作者简介: 马建洪(1992—), 女, 湖南邵阳人, 高级实验师, 硕士生导师, 从事铀污染环境修复及固体废物资源化研究。

剂或纳米材料直接实现铀的还原固定,具有成本低、扰动小的优势,是一种较为理想的铀污染地下水修复技术^[7-9]。纳米零价铁(nZVI)因其高比表面积和强还原活性,被视为铀污染原位修复的理想材料^[10-13]。然而,nZVI在实际应用中面临三重挑战:1)团聚效应。由于磁性相互作用和范德华力,nZVI颗粒易团聚(粒径>100 nm),降低迁移性和反应活性^[14]。2)表面钝化。核壳结构(Fe^0 内核/ Fe_3O_4 外壳)限制电子传递,导致还原能力衰减^[15]。3)寿命受限。反应过程中生成的铁(氢)氧化物覆盖活性位点,加速材料失活^[16]。为突破上述瓶颈,研究者通过表面氧化层调控(酸洗、弱磁场处理)和壳层成分修饰(硫化物、羧酸配体包覆)等手段对 nZVI 进行改性,其中草酸盐修饰因兼具配合强化和电子传递促进特性而备受关注^[17-18]。

草酸根($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)作为植物根系分泌的主要低分子有机酸之一,具有环境友好的特点,在 nZVI 的改性方法中具备一定的优势^[19]。草酸盐改性可极大地降低 Cr(VI) 在 ZVI 表面的吸附能,加速电子从铁核向表面的转移,产生更多的表面 Fe(II) ,促进 Cr(VI) 的还原去除^[20]。此外, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 可通过配体交换与铁氧化物形成稳定配合物,同时其共轭 π 键结构可促进 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 氧化还原循环^[21-22]。因此,草酸盐修饰 nZVI 不仅能抑制 nZVI 团聚(Zeta 电位由 +25 mV 降至 -35 mV),还可通过表面配合作用增强对 U(VI) 的吸附-还原协同效能,有望实现铀污染地下水的原位修复。然而,目前研究较多的草酸盐改性 nZVI 方法主要是浸渍法,一步液相还原法制备草酸盐改性 nZVI 的研究还较少^[23],且草酸盐改性 nZVI 对铀污染地下水的修复机制及其环境适应性尚不明确,特别是铀酰-草酸配合物形成与铁物种转化的关联机制亟待揭示。

本研究通过一步液相还原法制备草酸钠改性纳米零价铁,系统地考察溶液 pH、OA-nZVI 投加量、温度、时间、 U(VI) 浓度和干扰离子等因素对 OA-nZVI 去除水中铀酰离子效果的影响,并通过 FT-IR、SEM、TEM、XRD 和 XPS 等表征手段深入研究 OA-nZVI 修复铀污染地下水的的作用机理,为 OA-nZVI 在实际铀污染地下水修复中的应用提供科学依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 化学药品与试剂

试剂:草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、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+} 、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^-)、HCl、 NaHCO_3 ,均为分析纯,可直接使用。试验用水均为去离子水。

1.2 草酸化纳米零价铁制备

将 2.78 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 300 mL 去离子水中,溶解完全后将溶液转移至三颈烧瓶中,通入氮气搅拌 30 min;然后向三颈烧瓶中逐滴加入 0.06 mol/L NaBH_4 溶液 50 mL,再向三颈烧瓶中逐滴加入 0.01 mol/L $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 50 mL,滴加完成后继续搅拌 1 h,待反应完全;最后通过磁性分离获得固体样品。将收集的固体样用无氧乙醇和去离子水各洗涤 3 次,洗涤后的样品在温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 12 h,干燥完成后厌氧密封保存,得到草酸化纳米零价铁,命名为 OA-nZVI^[24]。用上述制备流程制备 nZVI,但制备 nZVI 时不添加草酸钠。

1.3 静态批量试验

将硝酸铀酰溶于超纯水中,配制 1 g/L 的 U(VI) 储备液。将 1 g/L 的 U(VI) 储备液稀释得到不同质量浓度(5~100 mg/L)的 U(VI) 溶液。采用静态批量试验研究 OA-nZVI 材料对去除 U(VI) 的吸附及影响因素,主要开展溶液 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 OA-nZVI 材料去除 U(VI) 性能的影响研究。

将适量的 OA-nZVI 材料加入到初始 pH 为 2~8、 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进行吸附反应。振荡反应一段时间后,取上清液,用 0.22 μm 水系滤膜过滤,采用 Br-PADAP 法测定上清液中的 U(VI) 浓度^[25],反应 45 min 后,将溶液置于紫外分光光度计中,在 578 nm 波长处测量吸光度,根据标准曲线进行浓度换算。每批试验重复进行 3 次。

1.4 材料的表征

采用扫描电子显微镜(SEM,蔡司 Sigma300),取 10 mg 左右样品用导电胶固定在

样品台上,因 nZVI 材料带强磁性,首先选取约 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的区域进行喷金处理 60 s,将喷金后的样品均匀涂布在铜网上,制成电镜式样,观察材料的形貌和微观结构,表征材料的表面结构及形态变化。采用透射电子显微镜 (TEM, JEM2100PLUS),将样品悬浮于除氧无水乙醇中,超声处理 5 min 后,滴加至 200 目铜网,氮气吹干后进行分析,观察材料的形貌和粒径大小。采用红外光谱仪 (FTIR, Thermo Fisher) 表征材料的表面官能团变化。本试验采用压片法,将吸附材料与溴化钾粉末均匀粉碎后压成透明片状,使用红外光谱仪对片状吸附材料-溴化钾进行扫描,FTIR 扫描范围在 $4\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 之间。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 ADVANCE),以 $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 1.541\ 78\text{ \AA}$) 为辐射源,工作电压 40 kV、电流 40 mA;样品在 2θ 角 $10 \sim 90^\circ$ 范围内以 $1^\circ/\text{min}$ 速率扫描,每步停留 0.2 s;单色 X 射线穿透样品时,晶体结构使射线衍射,检测器记录衍射花样。通过与标准数据库比对,确定 nZVI 的晶型结构、晶格常数等参数,并采用 Jade6 软件匹配 XRD 图谱,表征材料的晶体结构变化。采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, K-Alpha) 表征材料的化学特性变化^[26]。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

nZVI 和 OA-nZVI 的 SEM 图像见图 1。从图 1(a)可以看出,液相还原法制得的 nZVI 为形状不规则的球形颗粒结构,粒径范围为 $20 \sim 100\text{ nm}$,球形颗粒之间团聚现象严重,并表现出链状结构^[27-29]。从图 1(b)中可以看出,在液相还原法制备 nZVI 过程中引入草酸钠修饰后,OA-nZVI 呈现出更为规则的纳米球状,说明液相还原过程中草酸钠是通过包裹 nZVI 达到修饰效果的。与草酸钠浸渍改性的结构不同,草酸钠浸渍改性后在纳米零价铁表面覆盖着许多棒状颗粒^[30]。

nZVI 和 OA-nZVI 的 TEM 图像见图 2。可以看出,nZVI 颗粒具有良好的核壳结构,呈球形,表面被一层薄的氧化层所包裹。OA-nZVI 相较于 nZVI,在原来核-壳结构的颗粒外增加了一层清晰透明的薄层,这是由于草酸根配体的羧基与 nZVI 上丰富的活性位点之间重新形成化学键而

产生的覆盖膜状薄片,说明草酸钠已均匀包覆在 nZVI 颗粒表面^[31]。

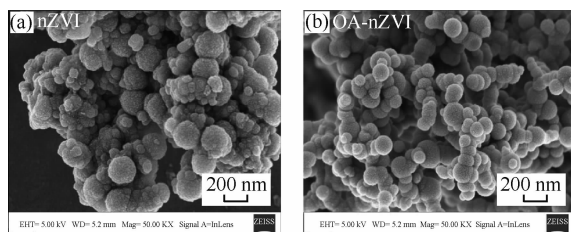


图1 材料的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of nZVI and OA-nZVI

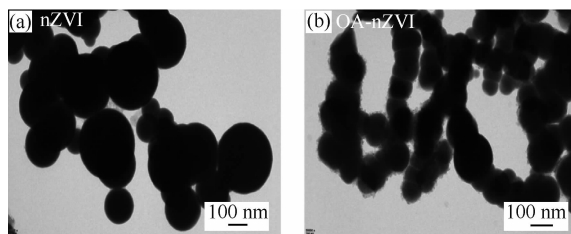
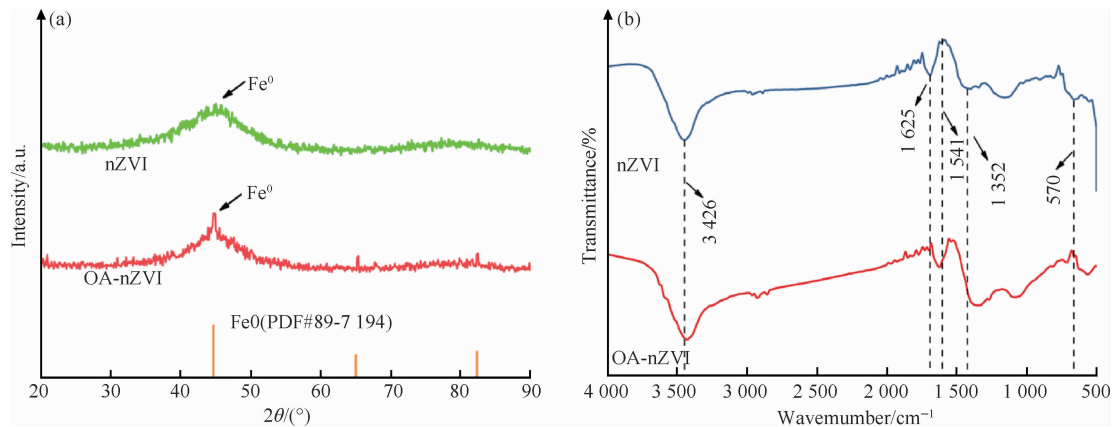


图2 nZVI 和 OA-nZVI 材料的 TEM 图像

Fig. 2 TEM images of nZVI and OA-nZVI

nZVI 和 OA-nZVI 的 XRD 谱图见图 3(a)。nZVI 出现 1 个衍射峰,其 2θ 位于 44.59° ,对应 Fe^0 特征峰;OA-nZVI 则出现 3 衍射峰,其 2θ 分别位于 44.85° 、 65.18° 和 81.80° 。以上结果表明,相较于 nZVI,OA-nZVI 中 Fe^0 矿物相含量更高^[32]。此外,在样品表面未发现 FeCO_3 峰,可能是因为形成了非晶态 FeCO_3 或 FeCO_3 的浓度低于 XRD 检测限。

nZVI 和 OA-nZVI 的 FTIR 图谱见图 3(b)。nZVI 和 OA-nZVI 在位于宽谱带 $3\ 426$ 、 $1\ 625$ 、 $1\ 541$ 、 $1\ 352\text{ cm}^{-1}$ 处均存在吸收峰,其中 $3\ 426\text{ cm}^{-1}$ 为材料表面吸附水产生的 $-\text{OH}$ 振动峰^[33], $1\ 625\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 541\text{ cm}^{-1}$ 为铁氧化物特征峰, $1\ 352\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰^[34-35]。与 nZVI 相比,OA-nZVI 材料在位于 $3\ 426\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 352\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰增强,归因于草酸钠改性在 nZVI 表面引入的羧基官能团,表面羟基化程度提高,证实草酸钠通过化学键成功修饰至 nZVI 表面,该结果与 TEM 观察到的表面包覆层形成机制相互印证。



(a)nZVI 和 OA-nZVI 的 XRD 谱图;(b)nZVI 和 OA-nZVI 的 FTIR 谱图。

图3 nZVI 和 OA-nZVI 材料的 XRD 和 FTIR 谱图

Fig. 3 XRD and FTIR spectra of nZVI and OA-nZVI

2.2 OA-nZVI 对铀污染地下水的修复行为

2.2.1 溶液 pH 影响

pH 是影响 OA-nZVI 去除 U(VI) 性能的关键环境参数,其不仅会影响吸附剂表面的电荷状态,也会影响 U(VI) 在溶液中的存在形式。在反应温度 25 ℃、反应时长 12 h、材料投加量 0.5 g/L、初始 U(VI) 质量浓度 10 mg/L 条件下,溶液 pH 对 OA-nZVI 去除 U(VI) 的影响见图 4。

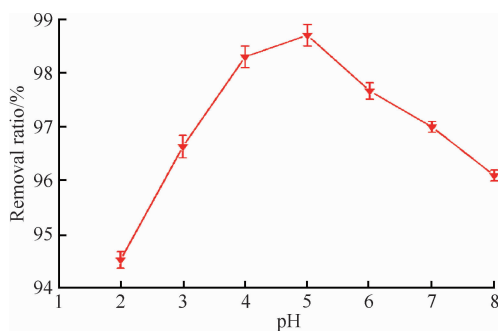


图4 溶液 pH 对 OA-nZVI 去除 U(VI) 的影响

Fig. 4 Effect of initial pH on the removal of U(VI) by OA-nZVI

从图 4 可看出,在 pH 2~8 范围内 OA-nZVI 对 U(VI) 展现出显著的去除效能,其中最优去除效率出现在 pH=5。当 pH≤3 时,溶液中 U(VI) 主要以 UO_2^{2+} 形态存在,OA-nZVI 表面则因高浓度 H^+ 吸附形成正电荷层, H^+ 与 UO_2^{2+} 在 OA-nZVI 表面活性位点发生离子交换竞争;同时材料

表面正电荷与 UO_2^{2+} 间也存在一定静电排斥作用,抑制了 U(VI) 的去。当 pH 升至 4~5 时, H^+ 浓度的降低有效缓解了上述抑制作用,同时 UO_2^{2+} 开始发生水解,生成 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 等单核羟基配合物,其较弱的正电性有利于在材料表面富集,从而促进还原-吸附协同作用。在 pH=5 时,溶液中 U(VI) 主要以电中性配合物 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形式存在,既避免了静电排斥效应,又维持了较高的配合物反应活性,使得表面还原反应与化学吸附达到最佳平衡状态。当 pH>5 时,U(VI) 进一步羟基化形成带负电的 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 及多核配合物,其与材料表面负电荷产生的静电斥力使去除效率呈现下降趋势。

2.2.2 材料投加量影响

在反应温度 25 ℃、反应初始 pH=5、初始 U(VI) 质量浓度 10 mg/L 条件下,探究 OA-nZVI 投加量对 U(VI) 去除率的影响,结果见图 5。总体而言,随着 OA-nZVI 投加量的增加,OA-nZVI 对 U(VI) 的去除率逐渐提高。这是因为随着 OA-nZVI 投加量的增加,反应体系中 OA-nZVI 的表面积和活性位点增多,从而提高了其与 U(VI) 反应的有效面积,并促进了 U(VI) 的去除。同时,增加 OA-nZVI 投加量能够提供更多还原位点。OA-nZVI 的还原位点超过 U(VI) 吸附所需的还原位点,从而使 U(VI) 与 H^+ 之间在竞争还原位点时占优势。此外,增大的表面积也增强了对 U(VI) 的吸附能力。考虑到成本问题,后续试验采用的投加量为 0.5 g/L。

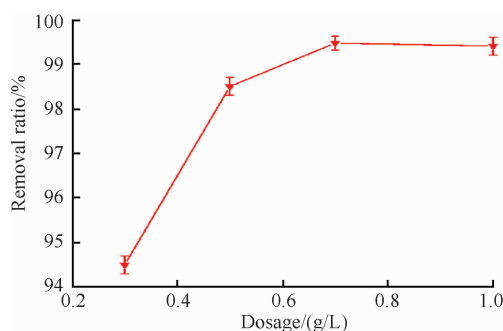


图5 投加量对 OA-nZVI 去除 U(VI) 的影响

Fig. 5 Influence of OA-nZVI dosage on the removal ratio of U(VI)

2.2.3 吸附动力学

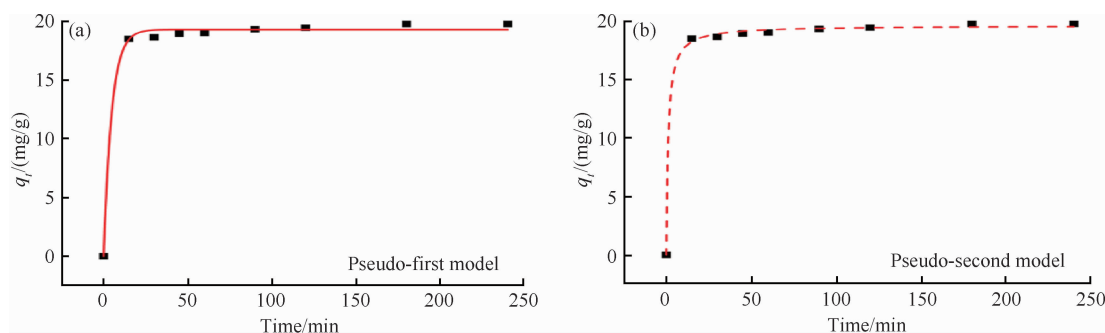
为了探究 OA-nZVI 对 U(VI) 的吸附动力学过程,在 U(VI) 初始质量浓度 10 mg/L、OA-nZVI 投加量 0.5 g/L、反应温度 25 ℃、反应时间 0~240 min 条件下,研究了反应时间对于 OA-nZVI 吸附 U(VI) 效果的影响。采用拟一级[式(1)]和拟二级动力学[式(2)]模型对吸附动力学数

据进行拟合,拟合曲线和拟合参数见图 6 和表 1。从图 6 可看出,吸附反应前 15 min,OA-nZVI 对 U(VI) 的吸附率达到了 90%;这主要归因于 OA-nZVI 表面含有丰富的官能团和较高反应活性的 nZVI 纳米粒子,为反应提供了大量吸附位点和还原位点。随着反应时间的延长,OA-nZVI 表面形成氢氧化物钝化层,占据了活性反应位点,导致吸附量提升较为变缓。从表 1 可看出, $R_2^2 > R_1^2$,准二级动力学模型比准一级动力学模型能更好的拟合,表明 OA-nZVI 去除 U(VI) 更符合拟二级动力学模型,其对 U(VI) 的吸附去除过程主要由化学吸附为主^[36]。

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

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

式中: k_1 为准一阶动力学反应常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学反应常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; q_e 和 q_t 分别为吸附平衡时和 t 时刻的吸附量, mg/g 。



(a) 拟一级动力学模型;(b) 拟二级动力学模型。

图6 OA-nZVI 对 U(VI) 的吸附动力学拟合曲线

Fig. 6 Simulation of kinetics data of OA-nZVI

表1 OA-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 OA-nZVI

Pseudo-first order model			Pseudo-second order model		
$q_e/(\text{mg}/\text{g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R_1^2	$q_e/(\text{mg}/\text{g})$	$k_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	R_2^2
19.26	0.209 1	0.996 4	19.59	1.123 0	0.998 8

2.2.4 等温吸附曲线

为探究反应温度对 U(VI) 去除效果的影响,在反应温度为 288、298、308 K 条件下,对不同浓度的 U(VI) 进行吸附去除,并采用 Langmuir

(式 3)和 Freundlich(式 4)等温线模型对数据进行非线性拟合,得到的非线性拟合曲线和拟合参数分别见图 7 和表 2。从图 7 可看出,OA-nZVI 对 U(VI) 的吸附量随温度升高而增加,这是由于

温度的上升加快了溶液中分子的运动速度,促进 OA-nZVI 对 U(VI) 的吸附。由表 2 可看出, $R_L^2 > R_F^2$, 表明 Langmuir 模型能更好地描述 OA-nZVI 对 U(VI) 的吸附去除过程, OA-nZVI 去除 U(VI) 基本上依赖于单层吸附。由 Langmuir 模型拟合结果可以得出, OA-nZVI 在 288、298、308 K 时对 U(VI) 的理论最大吸附量分别为 195.25、196.31、196.91 mg/g。

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

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

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理论最大吸附量, mg/g; C_e 为吸附平衡后 U(VI) 的质量浓度, mg/L; n 为无量纲数。

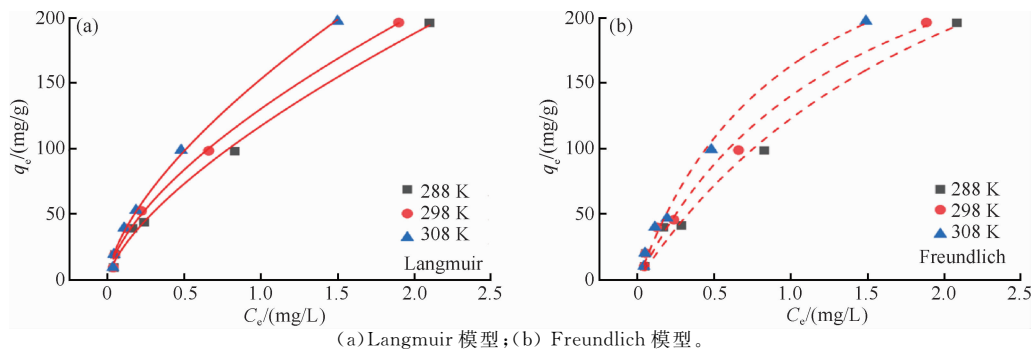


图 7 OA-nZVI 对 U(VI) 的等温吸附曲线

Fig. 7 Simulation of adsorption isotherms data of OA-nZVI

表 2 OA-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 OA-nZVI

Temperature/K	Langmuir			Freundlich		
	$q_m / (\text{mg/g})$	$k_L / (\text{L/mg})$	R_L^2	$k_F / (\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n / \text{g})$	n	R_F^2
288	195.25	0.423 6	0.995	117.47	1.479	0.978
298	196.31	0.699 6	0.995	130.44	1.583	0.980
308	196.91	0.978 3	0.996	153.06	1.599	0.991

2.2.5 共存离子影响

实际地下水的组成成分较为复杂,其中共存的阴阳离子可以通过占据 OA-nZVI 的活性位点和影响 U(VI) 的赋存形式,而影响 OA-nZVI 对 U(VI) 的去除效果。在初始 U(VI) 质量浓度 10 mg/L、OA-nZVI 投加量 0.5 g/L、反应温度 25 °C、溶液 pH=5、不同共存离子(阴阳离子浓度均为 100 mg/L)条件下,OA-nZVI 对 U(VI) 去除率见图 8。可以看出,除 Fe^{3+} 外,有其他离子共存时,OA-nZVI 对 U(VI) 的去除率均比空白对照组低。对比阳离子影响可发现, Al^{3+} 的影响较 Mg^{2+} 大,主要原因分析如下:1)与 Mg^{2+} 相比, Al^{3+} 具有更高的电荷密度,更易占据活性位点;2) Al^{3+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的配合能力远强于 Mg^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的配合能力;3) Al^{3+} 易水解生

成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体沉淀,覆盖于 OA-nZVI 表面,阻碍 Fe^0 核与 U(VI) 之间的电子传递,抑制 U(VI) 还原为 U(IV)^[37];4) Al^{3+} 的水合离子半径($\sim 4.75 \text{ \AA}$)小于 Mg^{2+} 的水合离子半径($\sim 8.0 \text{ \AA}$),更易于与 OA-nZVI 反应^[38]。对比阴离子影响可发现, HCO_3^- 的影响较 SO_4^{2-} 大,主要原因可能是 HCO_3^- 在水溶液中可通过质子化平衡形成 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 与 U(VI) 形成稳定的碳酸铀酰配合物[如 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$],使 U(VI) 难以被还原为 U(IV)^[39]。

2.3 OA-nZVI 对铀污染地下水的修复机理

2.3.1 SEM 与 TEM 分析

对吸附铀后的 OA-nZVI(OA-nZVI-U)进行了 SEM 和 TEM 表征分析,结果见图 9。吸附 U(VI) 后,OA-nZVI 的球体结构发生破碎,球体

发生膨胀、表面松散化,且草酸钠壳破损,这是由于部分 nZVI 与 $U(VI)$ 离子发生氧化还原反应形成的松散铁氧化物/铁氢氧化物破坏了原有结构^[40]。

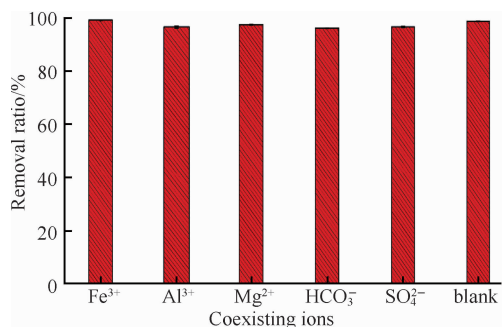
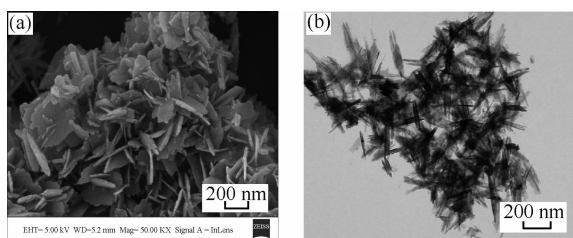


图8 共存离子对 OA-nZVI 去除 $U(VI)$ 的影响
Fig. 8 Effect of coexisting ions on the removal of $U(VI)$ by OA-nZVI



(a) SEM 图像; (b) TEM 图像。

图9 OA-nZVI-U 的 SEM 图像和 TEM 图像
Fig. 9 SEM image and TEM image of OA-nZVI-U

2.3.2 XRD 分析

OA-nZVI 和 OA-nZVI-U 的 XRD 谱图见图 10。可以看出,吸附 $U(VI)$ 后,OA-nZVI-U 的 XRD 谱图出现 FeOOH 的特征峰,表明 Fe^0 在反应过程中逐渐氧化为 Fe^{2+}/Fe^{3+} ,最终生成的 FeOOH 为针铁矿(α -FeOOH)^[41]。 Fe^0 作为强还原剂,可通过电子转移将 UO_2^{2+} 还原为 UO_2 ;但 OA-nZVI-U 的 XRD 未检测到 UO_2 特征峰,可能原因是铀以非晶态或低结晶度形式存在,或被铁氧化物包裹。

2.3.3 FTIR 分析

OA-nZVI 和 OA-nZVI-U 的 FTIR 谱图见图 11。OA-nZVI 与 $U(VI)$ 反应后,FTIR 谱图中 3 426、1 352 cm^{-1} 处的吸收峰强度减弱,在 3 146、1 320、1 023 cm^{-1} 处出现新的吸收峰。3 426 cm^{-1}

(O—H) 和 1 352 cm^{-1} (C—O) 处的吸收峰强度减弱,表明羧基和表面羟基官能团参与 $U(VI)$ 的去除,羟基(O—H)与铀酰离子(UO_2^{2+})形成内层配位($\equiv Fe-OH + UO_2^{2+} \rightarrow \equiv Fe-O-UO_2^+ + H^+$),导致自由羟基减少^[42]。3 146 cm^{-1} 处的新峰可能是反应后材料表面形成的配位羟基(U—O—H)的 O—H 振动峰。1 023 cm^{-1} 处出现的新吸收峰对应铀酰离子的 U—O 振动,表明 UO_2^{2+} 与 OA-nZVI 通过化学键结合,而不是单纯物理吸附^[43]。

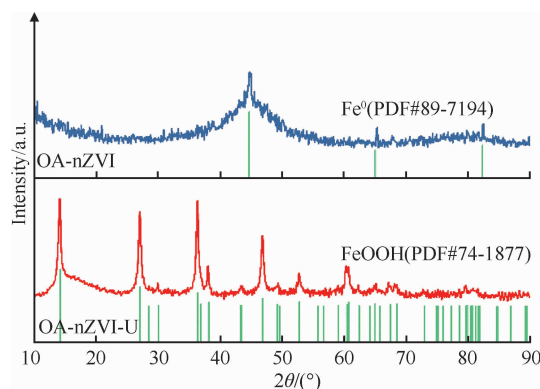


图10 OA-nZVI 和 OA-nZVI-U 的 XRD 谱图
Fig. 10 XRD spectra of OA-nZVI and OA-nZVI-U

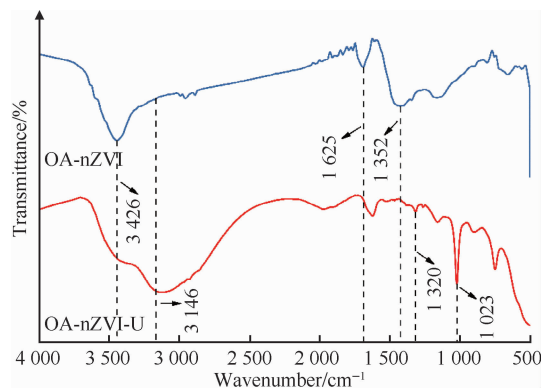


图11 OA-nZVI 和 OA-nZVI-U 的 FTIR 谱图
Fig. 11 FTIR spectra of OA-nZVI and OA-nZVI-U

2.3.4 XPS 分析

对吸附 $U(VI)$ 前后的 OA-nZVI 进行 XPS 表征,分析 OA-nZVI 去除 $U(VI)$ 的机理。从图 12(a) (全谱图)可看出,反应后 OA-nZVI-U 中出现了明显的 U 特征峰,表明 $U(VI)$ 被成功负载在 OA-nZVI 上。

图 12(b) 为反应后的 U4f 窄谱图,拟合出 6

个峰的结合能分别为 380.80、381.60、383.02、391.05、392.45、393.17 eV, 其中 380.80 eV ($U4f_{7/2}$) 和 391.05 eV ($U4f_{5/2}$) 的特征峰对应 U(IV), 381.60 和 392.45 eV 的特征峰归属于 U(VI) 的吸附态或部分还原中间态, 表明 U(VI) 可能被 OA-nZVI 还原为 U(IV) 并部分以配合形式存在^[44]。

吸附 U(VI) 前后 OA-nZVI 的 Fe2p 窄谱图见图 12(c)。对比反应前后的特征峰可以看出, 反应前 OA-nZVI 在 706.95 eV 处存在明显的 Fe^0 特征峰; 在反应后该特征峰消失, 并在 733.07 eV 处出现了 FeOOH 的特征峰。表明 Fe^0 完全氧化, 生成的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 氧化物(如 FeOOH), 与 XRD 表征结果一致^[45-46]。

图 12(d) 为反应后的 O1s 窄谱图。可以看出, OA-ZVI 样品的 Fe—O、Fe—OH 和 Fe—COO 分别出现在 529.81、531.21、532.40 eV 处^[47-48], Fe—COO 的出现表明草酸基可能取代羟基与壳表面的铁原子结合, 吸附后 Fe—O、Fe—OH 和 Fe—COO 分别出现在 529.64、530.84、531.80 eV^[49]。峰位置的变化佐证了 O 原子周围的化学环境发生了变化, 表面化学键重组, 可能是 U(VI) 与 OA 羧基或 FeOOH 的羟基形成了 U—O—Fe/U—O—C。上述结果表明, OA 与 nZVI 在 U(VI) 去除过程中起协同作用, 其中 OA 通过羧基配合增强铀酰的吸附效率, 同时 nZVI 内核提供电子将 U(VI) 还原为 U(IV), 而 Fe 氧化生成的 FeOOH 进一步通过表面羟基参与铀的固定^[50]。

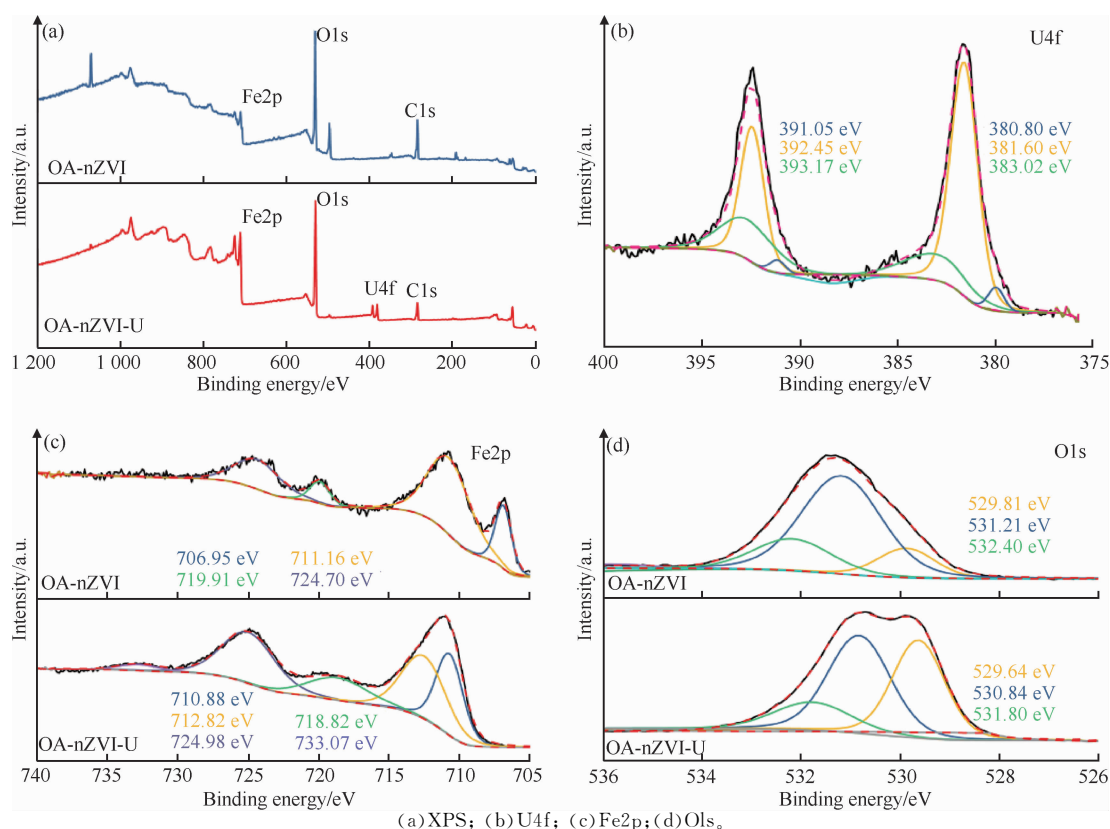


图 12 OA-nZVI 和 OA-nZVI-U 的 XPS 光谱

Fig. 12 XPS spectra of OA-nZVI and OA-nZVI-U

3 结论

通过液相还原法制备了 OA-nZVI, 并对 OA-nZVI 的形貌结构进行了表征, 研究了溶液 pH、OA-nZVI 投加量、反应温度、反应时间、U(VI) 浓

度和干扰离子等因素对 OA-nZVI 去除水中铀酰离子效果的影响, 并分析了 OA-nZVI 与 U(VI) 作用机理。得出以下主要结论:

1) 草酸钠可修饰 nZVI 将其变为更为规则的球状结构, 显著提升 Fe^0 相含量和表面羟基化程

度,为污染物捕获与电子传递提供结构基础。

2)OA-nZVI在pH 2~8范围内对U(VI)有显著的去除效果,最优pH为5,Al³⁺和HCO₃⁻对U(VI)去除有显著的抑制作用。

3)OA-nZVI对U(VI)的吸附过程符合准二级动力学模型($R^2 > 0.99$)和Langmuir等温模型,证实OA-nZVI去除水中铀酰离子的过程以化学吸附主导的单层反应为特征。

4)XPS与XRD表征结果揭示了OA与nZVI在U(VI)去除过程中的协同作用。草酸根通过羧基配合增强铀酰吸附,Fe⁰核提供电子将U(VI)还原为U(IV),同时氧化生成的FeOOH通过羟基配位固定铀。

参考文献:

- [1] QASEM N A A, MOHAMMED R H, LAWAL D U. Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review[J]. npj Clean Water, 2021, 4(1): 36-39.
- [2] BALA R, KARANVEER, DAS D. Occurrence and behaviour of uranium in the groundwater and potential health risk associated in semi-arid region of Punjab[J]. Groundwater for Sustainable Development, 2022, 17: 100731-100735.
- [3] 齐文, 高柏, 陈井影, 等. 某铀尾矿库周边水环境中铀的分布特征及评价[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(5): 53-56.
QI Wen, GAO Bai, CHEN Jingying, et al. Uranium distribution characteristics and evaluation in water environment surrounding uranium tailings[J]. Non-ferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(5): 53-56(in Chinese).
- [4] MA H L, SHEN M H, TONG Y, et al. Radioactive wastewater treatment technologies: A Review[J]. Molecules, 2023, 28(4): 1935-1939.
- [5] SANI R K, PEYTON B M, DOHNALKOVA A. Comparison of uranium(VI) removal by *Shewanella oneidensis* MR-1 in flow and batch reactors[J]. Water Research, 2008, 42(12): 2993-3002.
- [6] BRUGGE D, DE LEMOS J L, OLDMIXON B. Exposure pathways and health effects associated with chemical and radiological toxicity of natural uranium: A review[J]. Reviews on Environmental Health, 2005, 20(3): 177-193.
- [7] JURDA M, NEMEC M. Remediation of the uranium industry in the Czech Republic: Regulation aspects and main technologies[J]. Journal of Radiological Protection, 2022, 42(1): 010504.
- [8] 刘志阳. 地下水污染修复技术综述[J]. 环境与发展, 2016, 28(2): 1-4.
LIU Zhiyang. Review on remediation technology of groundwater[J]. Environment & Development, 2016, 28(2): 1-4(in Chinese).
- [9] 牛洁, 张学礼. 捷克 Straz 地浸铀矿山地下水恢复治理介绍[J]. 铀矿冶, 2016, 35(2): 110-117.
NIU Jie, ZHANG Xueli. Introduction to groundwater remediation after ISL mining of uranium at Straz pod Ralskem, Czech Republic[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2016, 35(2): 110-117(in Chinese).
- [10] DAI C, ZHOU Z, ZHOU X, et al. Removal of Sb(III) and Sb(V) from aqueous solutions using nZVI[J]. Water Air and Soil Pollution, 2014, 225(1): 1799.
- [11] WANG H, ZHONG D, XU Y, et al. Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution by nano-zero-valent iron supported by KOH activated sludge-based biochar[J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 651: 129697.
- [12] WANG R, LI M, LIU T, et al. Encapsulating carbon-coated nano zero-valent iron particles with biomass-derived carbon aerogel for efficient uranium extraction from uranium-containing wastewater[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 364: 132654.
- [13] MRIHOSSEININIA J, SABBAGHI S, MIRBAGHERI N S, et al. Treatment of As-contaminated drinking water using a nano zero-valent iron/copper slag nanocomposite[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 49: 103011.
- [14] DU Q, LI G, ZHANG S, et al. High-dispersion zero-valent iron particles stabilized by artificial humic acid for lead ion removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 383: 121170.
- [15] PAN Y, ZHOU M, WANG Q, et al. EDTA, oxalate, and phosphate ions enhanced reactive oxygen species generation and sulfamethazine removal by zero-valent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 391: 122210.
- [16] LIAO M, WANG X, CAO S, et al. Oxalate modification dramatically promoted Cr(VI) removal with zero-valent iron[J]. ACS ES&T Water, 2021, 1(9): 2109-2118.
- [17] KAR A K, ACHARYA A N, MUNDLAPATI V R,

- et al. Ligand substitution and electron transfer reactions of trans-(diaqua) (salen) manganese (III) with oxalate: An experimental and computational study [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(102):58867-58879.
- [18] NJOYA O, ZHAO S, QU Y, et al. Performance and potential mechanism of Cr(VI) reduction and subsequent Cr(III) precipitation using sodium borohydride driven by oxalate [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 275:111165.
- [19] JIANG J, CHAN A, ALI S, et al. Hydrogen sulfide-mechanisms of toxicity and development of an antidote [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:20831.
- [20] LIAO M, WANG X, CAO S, et al. Oxalate modification dramatically promoted Cr(VI) removal with zero-valent iron [J]. 2021, 1(9):2109-2118.
- [21] XIANG L, CHEN X T, YU P F, et al. Oxalic acid in root exudates enhances accumulation of perfluorooctanoic acid in lettuce [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(20):13046-13055.
- [22] ZHAN G, FANG Y, ZHANG M, et al. Oxalate promoted iron dissolution of hematite via proton coupled electron transfer [J]. *Environmental Science-Nano*, 2022, 9(5):1770-1779.
- [23] XU J, AVELLAN A, LI H, et al. Sulfur loading and speciation control the hydrophobicity, electron transfer, reactivity, and selectivity of sulfidized nanoscale zerovalent iron [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(17):1906910.
- [24] GUO Y, LI X, LIANG L, et al. Immobilization of cadmium in contaminated soils using sulfidated nanoscale zero-valent iron: Effectiveness and remediation mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420:126605.
- [25] 贺桂成, 崔佳欣, 张辉, 等. STPP-nZVI 修复铀污染地下水的性能及机理研究 [J]. *铀矿冶*, 2024, 43(3):74-85.
- HE Guicheng, CUI Jiaxin, ZHANG Hui, et al. Performance and mechanism study of STPP-nZVI for remediation of uranium-contaminated groundwater [J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 2024, 43(3):74-85 (in Chinese).
- [26] 张素伟, 姚雅莹, 高慧芳, 等. X 射线光电子能谱技术在材料表面分析中的应用 [J]. *计量科学与技术*, 2021(1):40-44.
- ZHANG Suwei, YAO Yaxuan, GAO Huifang, et al. Application of X-ray photoelectron spectroscopy in material surface analysis [J]. *Metrology Science and Technology*, 2021(1):40-44 (in Chinese).
- [27] CHENG Y, DONG H, HAO T. CaCO_3 coated nanoscale zero-valent iron (nZVI) for the removal of chromium(VI) in aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 257:117967.
- [28] DEHGHANI M H, SANAEI D, ALI I, 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.
- [29] LYU D, ZHOU X, ZHOU J, et al. Design and characterization of sulfide-modified nanoscale zero-valent iron for cadmium(II) removal from aqueous solutions [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 442:114-123.
- [30] LIAO M, ZHAO S, WEI K, et al. Precise decomplexation of Cr(III)-EDTA and in-situ Cr(III) removal with oxalated zero-valent iron [J]. *Applied Catalysis B-Environment and Energy*, 2023, 330:122619.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] CHEN Y, WANG Y, ZHANG H B, et al. Enhanced electromagnetic interference shielding efficiency of polystyrene/graphene composites with magnetic Fe_3O_4 nanoparticles [J]. *Carbon*, 2015, 82:67-76.
- [35] HUANG W, CHENG W, NIE X, et al. Microscopic and spectroscopic insights into uranium phosphate mineral precipitated by bacillus mucilaginosus [J]. *Acta Earth and Space Chemistry*, 2017, 1(8):483-492.
- [36] YANG S, ZONG P, REN X, et al. Rapid and highly efficient preconcentration of Eu(III) by core-shell structured Fe_3O_4 @humic acid magnetic nanoparticles

- cles[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(12):6890-6899.
- [37] LU J, XU K, YANG J, et al. Nano iron oxide impregnated in chitosan bead as a highly efficient sorbent for Cr(VI) removal from water[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 173:28-36.
- [38] 李小燕, 张明, 刘义保, 等. 离子强度、阴阳离子和腐殖酸对纳米零价铁去除溶液中 U(VI) 的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(12):3505-3512.
LI Xiaoyan, ZHANG Ming, LIU Yibao, et al. Effect of ionic strength, anion, cation and humic acid on removal of U(VI) in aqueous solution by nanoscale zero-valent iron[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(12):3505-3512 (in Chinese).
- [39] CHEN K L, MYLON S E, ELIMELECH M. Aggregation kinetics of alginate-coated hematite nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(5):1516-1523.
- [40] ZHANG S, LYU H, TANG J, et al. A novel biochar supported CMC stabilized nano zero-valent iron composite for hexavalent chromium removal from water[J]. *Chemosphere*, 2019, 217:686-694.
- [41] 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.
- [42] TSAREV S, COLLINS R N, ILTON E S, et al. The short-term reduction of uranium by nanoscale zero-valent iron (nZVI): Role of oxide shell, reduction mechanism and the formation of U(V)-carbonate phases[J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(6):1304-1313.
- [43] 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.
- [44] XU L, ZHANG D, MA F, et al. Nano-MOF technique for efficient uranyl remediation[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(24):21619-21626.
- [45] HU B, GUO X, 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.
- [46] YU S, WEI D, 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.
- [47] LÓPEZ G P, CASTNER D G, RATNER B D J S, et al. XPS O 1s binding energies for polymers containing hydroxyl, ether, ketone and ester groups[J]. *Analytical Science Journals*, 1991, 17(5):267-272.
- [48] WOOD, J C. The Structure of iron-carboxylic acid surface films[J]. *Journal of Science & Engineering*, 1978, 34(2):70-72.
- [49] 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 electrode system (MLES)[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(5):972-979.
- [50] CHEN Z, WEI D, LI Q, et al. Macroscopic and microscopic investigation of Cr(VI) immobilization by nanoscaled zero-valent iron supported zeolite MCM-41 via batch, visual, XPS and EXAFS techniques[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 181:745-752.

Research Progress and Mechanism Analysis of OA-nZVI Remediation of Uranium Contaminated Groundwater

HE Guicheng¹, WANG Xianglei¹, HUANG Bingxiang², ZHANG Qinglin³, LI De³, MA Jianhong¹

(1. School of Resource Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. National Key Laboratory of Coal Fine Exploration and Intelligent Development, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

3. CNNC Xinjiang Mining Co., Ltd., Urumqi 830063, China)

Abstract: Oxalate modification represents an eco-efficient strategy to address nanoparticle aggregation in nano zero-valent iron (nZVI) systems while synergistically enhancing U(VI) removal through coupled adsorption-reduction mechanisms. This study synthesized sodium oxalate-modified nZVI (OA-nZVI) via liquid-phase reduction. The oxalate coating effectively suppressed particle agglomeration induced by magnetic interactions and van der Waals forces. Systematic investigations were conducted to elucidate the morphological evolution of nZVI post-modification and its mechanistic behavior in uranium-contaminated groundwater remediation. Characterization revealed that OA-nZVI exhibited a transformation from irregular spherical particles to well-defined spherical geometries, accompanied by an increased Fe^0 content in the mineral phase. Under optimized conditions ($\text{pH}=5$, $25\text{ }^\circ\text{C}$, dosage = 0.5 g/L), OA-nZVI demonstrated exceptional U(VI) removal efficiency. The enhanced performance originates from synergistic interactions: Carboxyl groups on oxalate ligands facilitated uranyl adsorption via surface complexation, and the Fe^0 core mediated electron transfer for U(VI) reduction to U(IV). Subsequent oxidation generated goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), which further immobilized uranium through hydroxyl coordination. The removal kinetics adhered to a pseudo-second-order model, while equilibrium data fitted the Langmuir isotherm, yielding a maximum theoretical adsorption capacity of 196.31 mg/g . Notably, competitive ions (Al^{3+} and HCO_3^-) exhibited significant inhibitory effects, necessitating consideration in field applications. This work provides critical insights for developing advanced uranium remediation materials. Future research directions should prioritize: Evaluating material stability under complex hydrogeochemical conditions (e.g., high salinity with coexisting $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$, $\text{pH}=3\sim 10$, and humic acid presence), and validating performance through dynamic column experiments simulating groundwater flow regimes and ion exchange processes. These investigations will bridge the gap between laboratory-scale achievements and practical engineering applications.

Key words: nanometer zero-valent iron; sodium oxalate; uranium; groundwater remediation