



石墨负载纳米零价铁去除溶液中 U(VI)

刘 学, 李小燕, 陈玉洁, 桑伟璇, 陈 蓉

(东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013)

摘 要:以液相还原法制备纳米零价铁, 将其负载于石墨表面制备负载型纳米零价铁复合材料(G-nZVI), 并用来去除溶液中的 U(VI), 考察初始溶液的 pH、反应温度、反应时间、U(VI)的初始浓度以及固液比等因素对复合材料(G-nZVI)去除 U(VI)影响。用扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)技术对反应前后的材料进行表征, 分析其去除 U(VI)的机理。结果表明: 纳米零价铁颗粒分散在石墨粉的表面, 没有产生团聚。反应后溶液中主要生成 UO_2 和 U(IV)氢氧化物沉淀。石墨负载型纳米零价铁对 U(VI)有很好的去除效果, 在 pH 为 4.0, 温度为 30 °C, 反应时间为 60 min, 固液比为 0.25 g/L, 初始 U(VI)浓度为 10 mg/L 条件下, U(VI)的去除率和吸附容量分别达到 99.67%和 43.2 mg/g, 说明该复合材料(G-nZVI)在含铀放射性废水的处理与环境修复中具有潜在的应用价值。

关键词: 石墨; 纳米零价铁; 负载; 铀; 去除

文章编号: 1004-0609(2020)-08-1967-07

中图分类号: X703

文献标志码: A

能源问题是当今世界所有国家面临的主要问题, 我国“十三五”核能发展规划中明确提出, 要安全高效的发展核电。但是在整个核燃料循环与核设施的生命周期当中, 会产生一定量的放射性废物, 如何安全妥善地处理这些放射性废物是我们当今所面临的一个紧迫问题^[1]。含铀等放射性废水在放射性废物中占有很大比例, 如果这些废水不经过有效处理就排入环境, 将会给人类健康和生态环境造成巨大的影响, 因此, 放射性废水的妥善处理对核工业的可持续发展和核能安全开发至关重要^[2-3]。含铀放射性废水的主要来源有 4 类, 分别是铀选冶过程、核设施运行、乏燃料后处理及放射性同位素应用等过程^[4], 在前三个来源中铀占据主要成分。铀在溶液中主要以 U(VI)和 U(IV)形态存在, 其中 U(IV)易于形成稳定络合物沉淀, 而 U(VI)可溶性好, 移动性强, 对生态环境和人体健康影响较大, 因此, 去除溶液中的铀主要是去除 U(VI)^[5]。目前, 去除溶液中 U(VI)方法有多种, 但最主要的是离子交换法^[6]和吸附法^[7]。

纳米零价铁作为一种新型吸附材料, 具有比表面积大、粒径小、反应活性高、很强的还原性和优越的

吸附能力等特点^[8], 在环境治理中得到了广泛的应用。但是由于纳米零价铁本身所具有的铁磁性以及高比表面能, 容易团聚成微米材料, 降低其比表面积、反应活性和流动性, 同时纳米零价铁在空气中稳定性差, 易被氧化^[9]。为了防止纳米零价铁颗粒的团聚, 增强其反应活性, 需要对纳米零价铁进行修饰和改性, 常用的改性方法有双金属修饰^[10]、表面改性^[11]和固体负载^[12]等方法。石墨作为一种廉价、具有良好化学稳定性的材料, 用其负载金属制备的复合材料在去除重金属方面已有一些报道。魏英祥等^[13]采用高分子辅助的浸渍还原法, 制备得到膨胀石墨负载的纳米钯催化剂, 研究其在六价铬还原反应中的活性, 结果表明, 该催化剂对六价铬还原反应具有良好的催化性能, 可将六价铬完全转化为三价铬。董军等^[14]研究表明, 利用石墨制备的氧化石墨烯负载纳米零价铁对地下水中高毒性的 Cr(VI)具有很好的去除效果。而目前用石墨负载纳米零价铁去除 U(VI)尚未见报道。本实验采用液相还原法制备纳米零价铁, 并将其负载于石墨表面, 制备石墨负载纳米零价铁(G-nZVI)的复合材料, 研究其去除溶液中 U(VI)的性能和机理, 该研究结果可以为

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41761090, 11465002); 江西省自然科学基金资助项目(20171ACB2021); 核资源与环境国家重点实验室资助项目(NRE1608)

收稿日期: 2019-09-11; **修订日期:** 2019-12-12

通信作者: 李小燕, 教授, 博士; 电话: 18070046515; E-mail: 372040739@qq.com

含 U(VI) 废水的处理提供一定的借鉴。

1 实验

1.1 实验试剂

过氧化氢、稀盐酸、六水合三氯化铁、氯乙酸、2,4-硝基苯酚、偶氮胂 III、八氧化三铈、石墨粉, 药品均为分析纯。试验过程中所用水均为实验室自制蒸馏水。

U(VI) 标准液配制: 精确称取 0.1179 g 八氧化三铈与 50 mL 烧杯中, 加入 10 mL 王水, 在电炉上加热溶解至蒸干。冷却后用 pH<2 的硝酸溶解定容至 100 mL 摇匀, 配制质量浓度为 1 g/L 的标准铈储备液。

1.2 石墨-纳米零价铁复合材料的制备

称取一定量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL (80 mL 去离子水+20 mL 乙醇) 溶液中, 缓慢加入 1 g 石墨粉在溶液中混合均匀, 在氮气的保护下, 将等体积的 0.5 mol/L KBH_4 溶液在磁力搅拌下缓慢加入混合溶液中, 持续通气并搅拌 1 h, 将所得固液混合物在 4000 r/min 的转速下离心 2 min, 以蒸馏水和无水乙醇分别清洗固体 3 次, 于 65 °C 真空干燥箱内干燥 10 h, 经研磨得到石墨-纳米零价铁复合材料(G-nZVI)。

1.3 复合材料(G-nZVI)吸附行为探究

准确称取一定质量的复合材料于 40 mL、质量浓度为 10 mg/L 的 U(VI) 溶液中, 调节 pH 值至所需值, 在恒温振荡箱中振荡一定时间后, 以 4000 r/min 的转速下离心 2 min, 取上层清液 1 mL 于比色管中, 用分光光度法^[15]测量溶液中剩余 U(VI) 的浓度, 并按照式(1)和式(2)分别计算 U(VI) 的去除率 R 和 t 时刻的吸附容量 Q_t (mg/g)。

$$R = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为去除率, %; Q_t 为 t 时刻样品对 U(VI) 的吸附量, mg/g; c_0 为铈初始浓度, mg/L; c_t 为 t 时刻铈的浓度, mg/L; V 为体积, L; m 为样品投加量, mg。

2 结果与分析

2.1 复合材料(G-nZVI)的表征分析

2.1.1 扫描电子显微镜(SEM)表征结果

对石墨粉、纳米零价铁及复合材料(G-nZVI)进行 SEM 表征分析, 结果如图 1 所示, 从图 1(a)中可以看

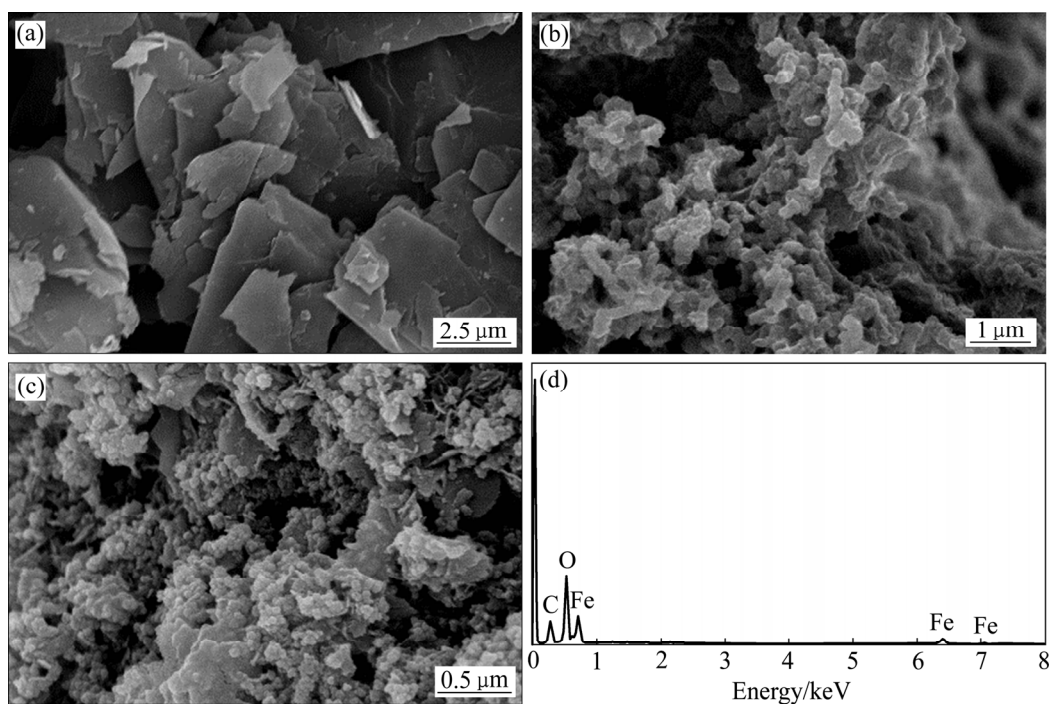


图 1 石墨粉、nZVI 和 G-nZVI 的 SEM 像以及 G-nZVI 的 EDS 分析

Fig. 1 SEM images of graphite powder(a), nZVI(b), G-nZVI(c) and EDS analysis of G-nZVI(d)

出, 石墨表面较为光滑, 整体结构为片状松散堆积。从图 1(b)可以看出, 新制备的 nZVI 呈现球型, 团聚比较明显, 部分呈现链状。从图 1(c)可以看出, 加入石墨以后, 纳米零价铁的链状形态消失, 以球形疏松分布在石墨的表面, 团聚程度降低。从图 1(d)可以看出, 新制备的样品主要由 C、Fe 和 O 元素组成, 其中的 O 元素来自样品表面少量的 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的氧化层。

2.1.2 X 射线衍射(XRD)表征分析

将复合材料(G-nZVI)反应前后产物进行 XRD 表征分析如图 2 所示, 从图 2 可以看出, 在反应前 G-nZVI 有 4 个较为强烈的特征衍射峰, 分别位于 2θ 为 26.38° 、 35.24° 、 44.9° 、 54.54° 处。对比 PDF#41-1487 发现, $2\theta=26.38^\circ$ 和 54.54° 与标准卡一致, 为石墨的特征衍射峰, 其中主峰 $2\theta=26.38^\circ$ 为 (002) 面衍射峰, 晶面间距为 $3.376 \text{ \AA}$, 半高宽(FWHM)为 0.212, 表明石墨具有六方晶体结构^[16]。 2θ 为 44.9° (110) 特征衍射峰证明了 G-nZVI 中存在着 Fe^0 ($\alpha\text{-Fe}^0$), 同时, 在 $2\theta=35.24^\circ$ 处存在较弱的氧化亚铁晶相, 表明纳米零价铁内核为 Fe^0 , 表面为铁氧化物的双层结构^[17]。同时, 根据 Scherrer 公式^[18], 计算出石墨负载的纳米零价铁晶体平均尺寸为 10.7 nm 。从图 2(b)中可以看出, G-nZVI 与 U(VI) 发生反应后, 石墨衍射峰强度减小, $2\theta=44.9^\circ$ 处纳米零价铁特征衍射峰几乎消失。同时在 2θ 为 30.08° 、 35.44° 、 43.68° 、 56.96° 、 62.54° 形成新的特征衍射峰。对照 PDF#74-0748、89-4139 等标准卡, 所产生的特征衍射峰与标准卡完全一致, 其主要成分为磁铁矿 Fe_3O_4 晶体。由此可以推断, 由于 Fe^0 被氧化和腐蚀产生 Fe(II) , 在溶液中进一步被氧化成 Fe(III) , 逐渐在样品表面形成 U(VI) 氢氧化物沉淀^[19]。

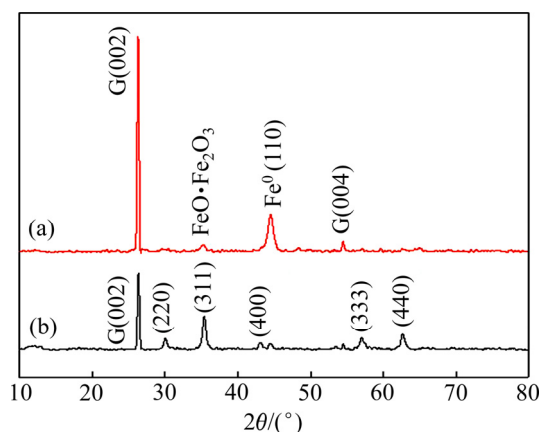


图 2 复合材料反应前、反应后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of composite before(a) and after(b) reaction

2.2 复合材料对 U(VI) 的吸附实验

2.2.1 铀在溶液中的存在形态

溶液中 U(VI) 的存在形态分布与溶液的 pH 有着很大的关系, 通过 VisualMINTEQ 3.1 软件模拟分析 U(VI) 在溶液 pH 为 2.5~7.5 之间的形态分布, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 随着溶液 pH 的升高, 溶液中 U(VI) 的存在形态由 UO_2^{2+} 开始逐步水解形成 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_3^+$ 、 $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_4^+$ 。在溶液 $\text{pH} < 7$ 时, 溶液中 U(VI) 的形态主要以带正电荷的阳离子形式存在, 这种阳离子存在形态会与纳米零价铁被腐蚀后表面所产生的 FeO^- 之间产生静电吸引^[20], 从而促进溶液中的铀被去除。

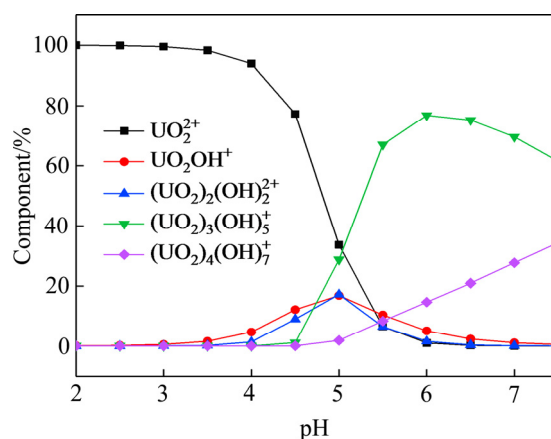


图 3 U(VI) 在溶液中不同 pH 时形态分布

Fig. 3 Distribution of aqueous U(VI) species as a function of pH values

2.2.2 初始溶液 pH 对 U(VI) 去除效果的影响

在溶液固液比为 0.25 g/L , U(VI) 质量浓度为 10 mg/L , 反应时间为 60 min , 反应温度为 25°C 条件下, 初始溶液 pH 对 G-nZVI 去除 U(VI) 的影响结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 溶液 pH 对 G-nZVI 去除 U(VI) 的影响很大, 在 $\text{pH} 2.0 \sim 4.0$ 范围内, 随着 pH 的增大, U(VI) 的去除率在不断的增大。当 $\text{pH}=4.0$ 时, G-nZVI 对 U(VI) 的去除率和吸附容量达到最大值, 分别为 96.4% 、 41.7 mg/g 。随后随着 pH 的增加, U(VI) 的去除率缓慢下降。

溶液 pH 既能影响 G-nZVI 的表面性质, 也能影响铀在溶液中的存在形态^[21]。石墨负载纳米零价铁去除溶液中的 U(VI) 包含如下几个作用:

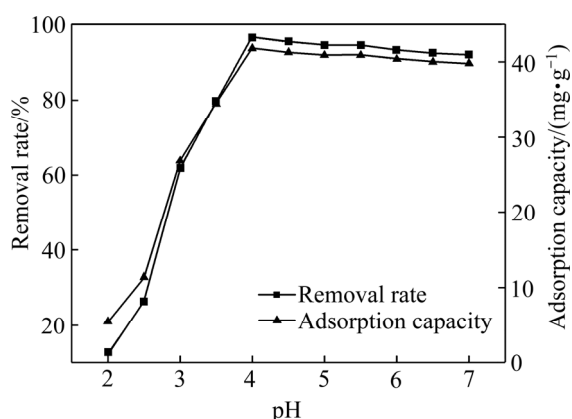


图 4 初始溶液 pH 对 G-nZVI 去除溶液中 U(VI) 的影响

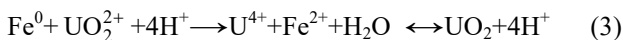
Fig. 4 Effect of initial solution pH on removal of U(VI) by G-nZVI

1) 吸附作用

石墨负载纳米零价铁具有较大的比表面积，在表面张力的作用下，溶液中的 UO_2^{2+} 被快速吸附到复合材料的表面。

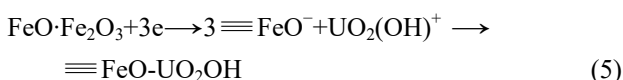
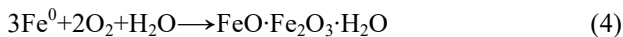
2) 还原作用

纳米零价铁对 UO_2^{2+} 的还原作用：



3) 络合沉淀作用：

纳米零价铁在还原 UO_2^{2+} 的同时，本身被氧化成 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ，与溶液中的 UO_2^{2+} 发生络合反应：



在溶液 $\text{pH} \leq 4$ 时，铀在溶液中主要形态为 UO_2^{2+} 和 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ，其浓度占比分别为 93.92% 和为 4.62%。由图 3 可知，在 $\text{pH}=4$ 时，G-nZVI 对 U(VI) 的去除率达到了最大值 96.4%，此时，铀主要以吸附和还原的方式被去除。随着 pH 的升高， UO_2^{2+} 在溶液中发生水解，在 $\text{pH} > 5.5$ 后，溶液中 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 进一步水解形成 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，不利于 G-nZVI 对 U(VI) 的吸附和还原。且在 pH 较高时，溶液中的 Fe^0 不断被腐蚀，导致材料表面产生氢氧化物使材料发生钝化^[22]，从而阻碍反应的进行，使得 U(VI) 的去除率和吸附容量缓慢下降。

2.2.3 反应时间对 U(VI) 去除效果的影响

在溶液 $\text{pH}=4.0$ ，固液比为 0.25g/L，U(VI) 质量浓度 10.0 mg/L，反应温度 25 °C 条件下，反应时间对 G-nZVI 去除溶液中 U(VI) 的影响结果如图 5 所示。

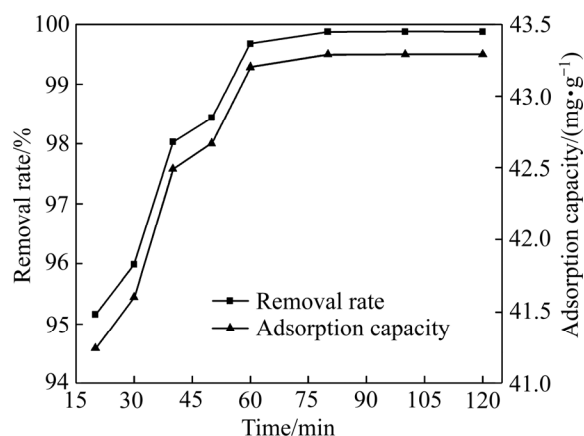


图 5 反应时间对 G-nZVI 去除溶液中 U(VI) 的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on removal of U(VI) by G-nZVI

从图 5 可以看出，在 60 min 之前，G-nZVI 对 U(VI) 的去除率和吸附容量随着时间的增加而急剧上升，60 min 后，G-nZVI 对 U(VI) 的去除率和吸附容量增加速度开始减慢，到 80 min 时，去除率和吸附容量均达到最大值，分别为 99.8%、43.3 mg/g，在 80 min 以后去除率和吸附容量基本保持平衡状态。在 80 min 之前，由于溶液中的 U(VI) 含量较高，随着反应的不进行，G-nZVI 表面的活性反应位点逐渐被消耗，溶液中的 U(VI) 被不断地被吸附和还原沉淀。在 80 min 之后，随着反应的进行，溶液中的 pH 在升高，材料表面的零价铁在溶液中生成氢氧化物，此时溶液中主要发生的是吸附和沉淀过程，反应体系很快达到平衡状态。

2.2.4 温度对 U(VI) 去除效果的影响

在溶液 $\text{pH}=4.0$ ，固液比为 0.25g/L，U(VI) 初始浓度为 10 mg/L，反应时间为 80 min 的条件下，不同温度对 G-nZVI 去除溶液中 U(VI) 的影响如图 6 所示。

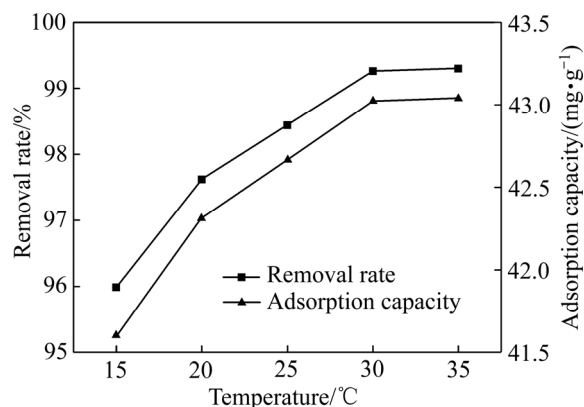


图 6 不同温度对 G-nZVI 去除溶液中 U(VI) 的影响

Fig. 6 Effect of different temperature on removal of U(VI) by G-nZVI

从图6可以看出,在30℃之前,随着温度的增加,溶液中U(VI)的去除率和吸附容量在不断地增加,表明升高温度有利于吸附反应的进行,该吸附反应为吸热反应。在反应温度达到30℃时,溶液中U(VI)的去除率和吸附容量达到最大值,分别为99.3%和43.0 mg/g,此时反应达到平衡,温度继续升高对吸附的影响程度减弱。因此,选择30℃的作为反应温度。

2.2.5 固液比对去除U(VI)效果的影响

在溶液pH=4.0,反应时间80 min,U(VI)初始浓度为10.0 mg/L,反应温度30℃,不同固液比对G-nZVI去除溶液中U(VI)的影响如图7所示。

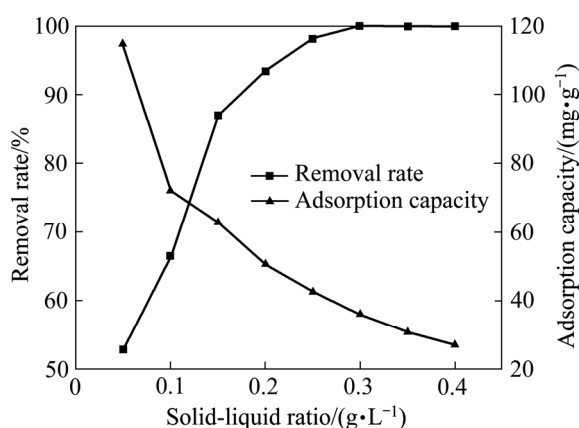


图7 不同固液比对G-nZVI去除溶液中U(VI)的影响

Fig. 7 Effect of different solid-liquid ratio on removal of U(VI) by G-nZVI

从图7可以看出,随着G-nZVI浓度的增加,U(VI)的去除率在不断增加,当固液比达到0.2 g/L时,去除率达到93.5%,吸附容量为50.67 mg/g,继续增加G-nZVI的投加量,去除率缓慢增加,吸附容量却呈线性下降。由于G-nZVI去除溶液中的U(VI)是发生氧化还原反应,G-nZVI中的参加反应的活性位点数量直接影响U(VI)的去除率,因此,增加G-nZVI的投加量会加快反应速率。当在溶液中G-nZVI提供的反应位点足以吸附和还原溶液中所有的U(VI)时,继续增加G-nZVI的浓度,不会使反应速度进一步提高^[23],同时单位质量的G-nZVI对U(VI)的吸附容量下降,影响材料使用的经济性。

2.2.6 初始质量浓度对去除U(VI)效果的影响

在溶液pH=4.0,固液比为0.25 g/L,反应时间为80 min,温度30℃的条件下,U(VI)初始质量浓度对G-nZVI去除U(VI)效果的影响如图8所示。

从图8可以看出,随着U(VI)初始质量浓度的升高,在初始质量浓度小于50 mg/L时,去除率缓慢下降,当U(VI)初始质量浓度大于50 mg/L之后,U(VI)

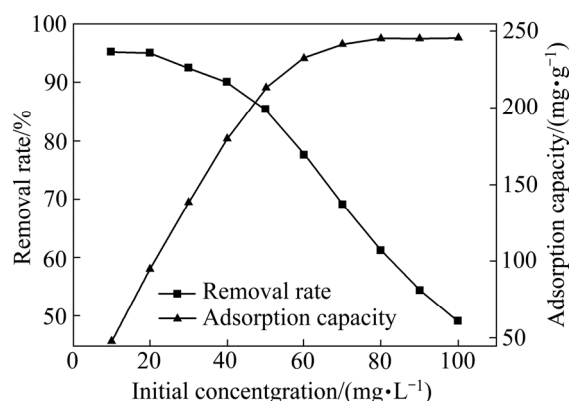


图8 初始质量浓度对G-nZVI去除U(VI)的影响

Fig. 8 Effect of initial mass concentration on removal of U(VI) by G-nZVI

的去除率快速下降,同时在U(VI)初始质量浓度大于50 mg/L之前,U(VI)的吸附容量快速增加,随着U(VI)初始质量浓度的增加,U(VI)的吸附容量缓慢增加直至达到平衡,在此过程中去除率急剧下降。表明随着溶液中 UO_2^{2+} 浓度不断增加,G-nZVI中的活性反应位点与 UO_2^{2+} 接触发生还原反应几率增加,吸附容量在不断增加。在固定质量的G-nZVI时,反应活性位点数量是一定的,随着反应活性位点的不断消耗,反应速率逐渐减缓并趋于平衡。同时,随着U(VI)初始质量浓度增加,溶液中U(VI)残余量也在增加,故去除率下降。

3 结论

1) 石墨负载纳米零价铁(G-nZVI)对溶液中U(VI)有着较好的去除作用,在pH为4.0,温度为30℃,反应时间60 min,固液比为0.25 g/L,初始U(VI)浓度为10.0 mg/L条件下,U(VI)的去除率和吸附容量分别达到99.67%和43.2 mg/g。

2) 复合材料的表征分析表明,纳米零价铁负载于石墨粉表面,能够减少纳米零价铁的链状堆积,同时增加了纳米零价铁的比表面积和反应活性位点。XRD表征结果表明,复合材料中石墨和纳米零价铁的晶体结构没有改变,反应后纳米零价铁被氧化,在溶液中生成了 UO_2 和U(IV)氢氧化物沉淀,并附着在G-nZVI表面,同时石墨的衍射峰的强度减小。

REFERENCES

- [1] 黄永锋, 许紫洋. 放射性废物处置研究进展[J]. 化工设计

- 通讯, 2017, 43(2): 105, 122.
- HUANG Yong-feng, XU Zi-yang. Research progress of radioactive waste disposal[J]. Chemical Design Communications, 2017, 43(2): 105, 122.
- [2] KIENZLER B, GECKEIS H. Radioactive wastes and disposal options[C]// The European Physical Journal Conferences, 2018: 189.
- [3] 李小燕, 张叶. 放射性废水处理技术研究进展[J]. 铀矿冶, 2010, 29(3): 153–156.
- LI Xiao-yan, ZHANG Ye. Research advances in treatment technology of radioactive wastewater[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2010, 29(3): 153–156.
- [4] 骆枫, 冉洛东, 王力, 刘辰龙, 杨兰菊, 林力. 放射性废水来源及其处理方法概述与评价[J]. 四川环境, 2019, 38(2): 108–114.
- LUO Feng, RAN L-dong, WANG Li, LIU Chen-long, YANG Lan-ju, LIN Li. Overview and evaluation of the source and treatment techniques of radioactive wastewater[J]. Sichuan Environment, 2019, 38(2): 108–114.
- [5] PANG C, LIU Y H, CAO X H, LIU M, HUANG G L, HUA R, WANG C X, LIU Y T, AN X F. Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution by dead fungal biomass of penicillium citrinum[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(1): 1–6.
- [6] SINGH J, DUTTA P K. Preparation, circular dichroism induced helical conformation and optical property of chitosan acid salt complexes for biomedical applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2009, 45(4): 384–392.
- [7] 刘泽萍, 刘海燕. 吸附法从水体中去除铀的研究和发展[J]. 江西化工, 2019(2): 73–77.
- LIU Ze-ping, LIU Hai-yan. Research and development of adsorption method for removing oil from water[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2019(2): 73–77.
- [8] 阚连宝, 刘泽. 纳米零价铁制备与应用的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(6): 215–223.
- KAN Lian-bao, LIU Ze. Research progress in preparation and application of nano-zero-valentiron[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(6): 215–223.
- [9] ZOU Y, WANG X, KHAN A, WANG P Y, LIU Y H, ALSAEDI A, HAYAT T, WANG X K. Environmental Remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: A review[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(14): 7290–7304.
- [10] 刘晴晴, 李小燕, 秦启凤, 刘宸, 张梓晗, 刘学, 陈玉洁. 纳米铁镍双金属去除溶液中 U(VI)的性能研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(7): 74–78.
- LIU Qing-qing, LI Xiao-yan, QIN Qi-feng, LIU Chen, ZHANG Zi-han, LIU Xue, CHEN Yu-jie. Removal of U(VI) from aqueous solution with nanoscale Fe/Ni bimetal[J]. Nonferrous Metals(Extr Metal), 2018(7): 74–78.
- [11] DONG H, LO I M C. Influence of humic acid on the colloidal stability of surface-modified nano zero-valentiron[J]. Water Research, 2013, 47(1): 419–427.
- [12] 史德强. 纳米零价铁及改性纳米零价铁对砷离子的去除研究[D]. 昆明: 云南大学, 2016.
- SHI De-qiang. Removal of As(V) and As(III) from water using nanoscale zero-valent iron and modified ZVI(H-nZVI and D-nZVI)[D]. Kunming: Yunnan University, 2016.
- [13] 魏英祥, 涂伟霞. 膨胀石墨负载钯纳米颗粒催化六价铬还原反应[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(11): 2397–2402.
- WEI Ying-xiang, TU Wei-xia. Reduction of hexavalent chromium over the expanded graphite supported palladium nanocatalyst[J]. Journal of Chemistry of University, 2014, 35(11): 2397–2402.
- [14] 董军, 任黎明, 迟子芳, 胡文华. 氧化石墨烯负载纳米零价铁(rGO-nZVI)去除地下水中 Cr(VI)的 XPS 谱学表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(1): 250–255.
- DONG Jun, REN Li-ming, CHI Zi-fang, HU Wen-hua. Analysis of XPS in the removal of Cr(VI) from groundwater with rGO-nZVI[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(1): 250–255.
- [15] 杜浪, 李玉香, 马雪, 刘永刚. 偶氮膦III分光光度法测定微量铀[J]. 冶金分析, 2015, 35(1): 68–71.
- DU Lang, LI Yu-xiang, MA Xue, LIU Yong-gang. Determination of micro uranium by arsenazo III spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(1): 68–71.
- [16] 徐跃, 陶艳春, 郝兆印, 张作文. 粉状石墨的原材料与高温烧结微观结构研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2003(1): 56–59.
- XU Yue, TAO Yan-chun, HAO Zhao-yin, ZHANG Zuo-wen. Research on the microstructure of the raw material of graphite sintered at high temperature[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2003(1): 56–59.
- [17] LI Z J, WANG L, YUAN L Y, XIAO C L, MEI L, ZHENG L R, ZHENG J, YANG J H, ZHAO Y L, ZHU Z T, CHAI Z F, SHI W Q. Efficient removal of uranium from aqueous solution by zero-valent iron nanoparticle and its graphene composite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 290(15): 26–33.

- [18] INGHAM B, TONEY M F. 1-X-ray diffraction for characterizing metallic films[J]. *Metallic Films for Electronic Optical & Magnetic Applications*, 2014, 433(3): 3–38.
- [19] XU J, LI Y, JING C, ZHANG H C, NING Y. Removal of uranium from aqueous solution using montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2014, 299(1): 329–336.
- [20] SUN Y B, DING C C, CHENG W C, WANG X K. Simultaneous adsorption and reduction of U(VI) on reduced graphene oxide-supported nanoscale zerovalent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 280: 399–408.
- [21] 李小燕. 溶液中 U(VI)、Th(IV)吸附材料的制备及吸附性能和机理研究[M]. 北京: 中国原子能出版社, 2014.
- LI Xiao-yan, In the solution U(VI) and Th(IV) adsorption materials preparation and adsorption performance and mechanism of the research[M]. Beijing: China Atomic Energy Press, 2014.
- [22] 刘宸, 李小燕, 刘晴晴, 秦启凤, 张梓晗. 用负载纳米零价铁的改性沸石从溶液中去 U(VI)试验研究[J]. *湿法冶金*, 2018, 37(4): 69–74.
- LIU Chen, LI Xiao-yan, LIU Qing-qing, QIN Qi-feng, ZHANG Zi-han. Removal of U(VI) from aqueous solution using nanoscale zero-valent iron loaded on modified zeolite[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2018, 37(4): 69–74.
- [23] 李小燕, 刘义保, 花明, 高柏. 纳米零价铁去除溶液中 U(VI)的研究[J]. *核动力工程*, 2013, 34(2): 160–163.
- LI Xiao-yan, LIU Yi-bao, HUA Ming, GAO Bai. Removal of U(VI) from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron[J]. *Nuclear Power Engineering*, 2013, 34(2): 160–163.

Removal of U(VI) in aqueous solution by graphite loading nano-zero-valent iron

LIU Xue, LI Xiao-yan, CHEN Yu-jie, SANG Wei-xuan, CHEN Rong

(State Key Laboratory Breeding Base of Nuclear Resources and Environment,
East China University of Technology, Jiangxi 330013, China)

Abstract: The nano-zero-valent iron was prepared by liquid phase reduction method and loaded on the surface of graphite powder to form graphite-loaded nano-zero-valent iron composite (G-nZVI). The materials were used to remove U(VI) from the solution. The effects of initial solution pH, reaction temperature and time, initial concentration of U(VI) and solid-liquid ratio on the removal of U(VI) from composite materials (G-nZVI) were investigated. The composites before and after the reaction were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) to analyze the mechanism of U(VI) removal. The research results show that nano-zero-valent iron particles are dispersed on the surface of graphite powder and there is no agglomeration phenomenon. Mainly components are UO_2 and U(IV) hydroxide precipitate in the solution after the reaction. Graphite-loaded nano-zero-valent iron has a good adsorption effect on U(VI). The removal rate and adsorption capacity of U(VI) reach 99.67% and 43.2 mg/g, respectively, when the conditions of pH value is 4.0, temperature is 30 °C, reaction time is 60 min, solid-liquid ratio is 0.25 g/L, initial U(VI) concentration is 10 mg/L. The result shows that the composite material (G-nZVI) has potential application value in the treatment and environmental restoration of uranium-containing radioactive wastewater.

Key words: graphite powder; nano-zero-valent iron; uranium; loading; removal

Foundation item: Projects(41761090, 11465002) supported by National Natural Science Foundation of China; Project(20171ACB2021) supported by Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China; Project(NRE1608) supported by State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, China

Received date: 2019-09-11; **Accepted date:** 2019-12-12

Corresponding author: LI Xiao-yan; Tel: +86-18070046515; E-mail: 372040739@qq.com

(编辑 王 超)