

# 蒙脱土/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /腐殖酸复合材料对 U(VI)的作用机制

Action mechanism of montmorillonite/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /  
humic acid composite on U(VI)

司子彦<sup>1</sup>, 谢水波<sup>1,2</sup>, 朱奥琦<sup>1</sup>, 王国华<sup>1</sup>, 刘迎九<sup>1,2</sup>, 莫官海<sup>1</sup>

(1 南华大学 土木工程学院, 湖南 衡阳 421000; 2 南华大学  
污染控制与资源化技术湖南省重点实验室, 湖南 衡阳 421000)

SI Zi-yan<sup>1</sup>, XIE Shui-bo<sup>1,2</sup>, ZHU Ao-qi<sup>1</sup>, WANG Guo-hua<sup>1</sup>,

LIU Ying-jiu<sup>1,2</sup>, MO Guan-hai<sup>1</sup>

(1 School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang  
421000, Hunan, China; 2 Hunan Provincial Key Laboratory of  
Pollution Control and Resources Technology, University of  
South China, Hengyang 421000, Hunan, China)

**摘要:** 通过水热法制备蒙脱土/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /腐殖酸复合材料(MFH), 探究 pH 值、MFH 的投加量、吸附时间、U(VI)初始浓度及温度等因素对 MFH 吸附 U(VI)的影响。结果表明: 在所选实验条件范围内, MFH 的投加量对其吸附 U(VI)的影响最大; 当 U(VI)初始浓度为  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 值为 6, MFH 投加量为  $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 温度为  $30^\circ\text{C}$  时, MFH 对 U(VI)去除在 30 min 后达到平衡, 此时去除率达到 97.7%; MFH 对 U(VI)的吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型; MFH 对 U(VI)的去除机理为络合作用和还原作用。再生实验表明, 经 5 次吸附-解吸后, MFH 复合材料对 U(VI)的吸附率仍在 90% 以上, 表明 MFH 对 U(VI)的去除效果较好且具有高效重复利用性。

**关键词:** 蒙脱土/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /腐殖酸复合材料; U(VI); 吸附剂; 吸附; 还原; 络合

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.001155

**中图分类号:** X591 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)03-0158-09

**Abstract:** The montmorillonite/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /humic acid composite (MFH) was prepared by hydrothermal method. The effects of pH value, MFH dosage, adsorption time, initial concentration of U(VI) and temperature on the adsorption of U(VI) by MFH were investigated. The experiment shows that the dosage of MFH has the greatest influence on the adsorption of U(VI) within the selected test conditions; when the initial concentration of U(VI) is  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the pH value is 6, and the dosage of MFH is  $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , and the temperature is  $30^\circ\text{C}$ , the removal of U(VI) by MFH reaches the adsorption equilibrium after 30 min, and the adsorption rate reaches 97.7%. The adsorption of U(VI) by MFH conforms to the quasi-second-order kinetic model and Langmuir model; the removal mechanism of MFH to U(VI) is complexation and reduction. The adsorption-desorption tests show that the adsorption rate of U(VI) by MFH composites is still as high as 90% after 5 cycles. The test shows that MFH has a good removal efficiency and efficient reusability for U(VI).

**Key words:** montmorillonite/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /humic acid composite material; U(VI); adsorbent; adsorption; reduction; complexation

铀矿的开采以及核工业的发展所产生的大量低浓度含铀废水, 已危害人类健康和生态环境<sup>[1]</sup>。目前, 处理溶液中铀的方法主要有物理法、化学法、生物法等, 但有些方法易产生二次污染<sup>[2-3]</sup>。由于吸附法具有成本低、效率高、不易造成二次污染等优点, 所以备受研

究者的青睐。但是吸附剂的选择至关重要, 目前国内常见的吸附剂有矿物类吸附剂(蒙脱石、高岭土等)、纳米材料(纳米零价铁)及炭类材料(生物炭)等<sup>[4]</sup>。

纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒是具有磁分离性, 且含丰富活性位点的一种潜力巨大的吸附材料。研究表明了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

对重金属离子具有较强的吸附能力<sup>[5]</sup>,但纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒易氧化,会导致磁性的损失。腐殖酸(HA)与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子之间具有很高的亲和力,包裹 HA 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子能够防止其被氧化,增强 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的稳定性和吸附能力<sup>[6]</sup>,如 Yang 等<sup>[7]</sup>采用化学共沉淀法合成了 HA 包覆 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子并进行了对 Eu(III) 的去除,吸附量达到了  $6.95 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ; Pallavi 等<sup>[8]</sup>研究 HA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 U(VI) 的去除效果,结果表明对 U(VI) 的最大吸附量达到  $10.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子具有易团聚<sup>[9]</sup>和难分散的缺点<sup>[10]</sup>,但是将纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒负载在蒙脱土(MMT)上可解决此问题<sup>[11]</sup>。万栋等<sup>[12]</sup>将蒙脱土(MMT)与磁性纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相结合,证实纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的分散性提高,可以解决易团聚的问题。

本研究将 HA 与 MMT、同时与纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合制备出 MMT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA 新型材料(MFH),既利用了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的高活性,又避免了其应用上的弊端。通过实验确定 MFH 对 U(VI) 的最佳吸附条件,探讨 MFH 复合材料对 U(VI) 去除机理,为处理低浓度含铀废水提供参考。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 主要试剂

六水合三氯化铁,硫酸亚铁,腐殖酸钠,钠基蒙脱土,氨水,乙醇,U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>,0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl;所有试剂均为分析纯(AR 级);实验室用水均为去离子水。

### 1.2 材料制备

制备 MFH 复合材料<sup>[13]</sup>:将 2.7962 g FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 1.9580 g FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O,一定量的腐殖酸钠和 0.3 g MMT 溶于体积比为 1:1 的乙醇水溶液中,超声处理 3 h,在 90 °C 下加入一定量的氨水。然后将悬浮液转移到 100 mL 的聚四氟乙烯的高压反应釜中,120 °C 下恒温 2 h 后自然冷却,用水和乙醇各洗涤 3 次,每次洗涤后在离心机中以 6000 r/min 离心分离 5 min,在 60 °C 的烘箱中干燥 6 h,收集,备用,记为 MFH。

### 1.3 性能测试

#### 1.3.1 静态吸附实验

将含有一定浓度铀的溶液装在 150 mL 锥形瓶中,加入 MFH 复合材料,调节 pH 值,在 30 °C, 160 r/min 的恒温空气浴摇床中震荡 1 h 进行吸附实验。通过滤纸孔径为 2 μm 的慢速滤纸过滤,取上清液采用 5-二乙氨基苯酚(5-Br-PADAP)分光光度法<sup>[14]</sup>,计算剩余 U(VI) 浓度,按式(1)计算 U(VI) 的吸

附量  $q(\text{mg/g})$  和去除率  $\eta(\%)$ :

$$q = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $C_0$  为 U(VI) 初始浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_t$  为吸附平衡时溶液中 U(VI) 的浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V$  为吸附溶液的体积, L;  $m$  为吸附剂的质量, g。

#### 1.3.2 吸附动力学实验

在温度为 30 °C, pH 值为 6, MFH 复合材料投加量为  $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , U(VI) 初始浓度分别为 5, 10, 15  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的条件下,在 30 °C 的恒温振荡器中进行吸附,分别于 3, 5, 10, 30, 60, 120, 180 min 和 240 min 取样并过滤。分别用准一级动力学模型(3)、准二级动力学模型(4)以及颗粒内扩散模型(5)对其吸附过程进行拟合,动力学模型方程如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

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

$$q_t = k_p t^{1/2} C \quad (5)$$

式中: $q_t$  为  $t$  时刻吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_1, k_2$  分别为准一级和准二级动力学吸附常数;  $t$  为反应时间, min;  $q_e$  为平衡吸附容量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_p$  为颗粒内扩散常数;  $C$  为边界层常数。

#### 1.3.3 吸附等温线实验

在温度为 30 °C, pH 值为 6, MFH 复合材料投加量为  $0.3 \text{ g/L}$  的条件下,分别在 30, 40 °C 和 50 °C 的恒温振荡器中吸附 1 h,考察吸附温度及 U(VI) 初始浓度(0~30  $\text{mg/L}$ )等因素对 U(VI) 吸附去除的影响。本研究采用了 Langmuir 模型(式(6))和 Freundlich 模型(式(7))来进行拟合<sup>[15]</sup>。表达公式如下:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

式中: $C_e$  为吸附平衡后溶液中 U(VI) 的浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $b$  为 Langmuir 吸附平衡常数,  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ;  $q_{\max}$  为最大吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_F$  为 Freundlich 吸附平衡常数,  $\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $n$  为吸附指数。

#### 1.4 MFH 复合材料吸附-解吸实验

将在温度为 30 °C, MFH 投加量为  $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , U(VI) 初始质量浓度  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和吸附时间为 120 min 的条件下吸附 U(VI) 达到平衡后的 MFH 加入 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中, 30 °C 的恒温摇床中下震荡 120 min, 取一定体积的吸附液在 6000 r/min 转速下离心,测定上清液中 U(VI) 浓度。将解吸后的 MFH

用蒸馏水多次洗涤,在真空干燥箱内烘干后重复进行吸附-解吸实验,循环 5 次,记录 U(VI)的解吸率 $w(\%)$ :

$$w = \frac{q_0}{q} \times 100\% \tag{8}$$

式中: $q_0$  为 U(VI)的解吸量,mg/g; $q$  为 U(VI)的吸附量,mg/g。

2 结果与分析

2.1 MFH 复合材料的表征

2.1.1 材料复合前后 BET 分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  与 MFH 复合材料的比表面积分析结果见表 1。从表 1 可知,将  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  负载于蒙脱土上,比表面积在一定程度上增大,这可能是因为纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  颗粒分布在蒙脱土表面,改善了其孔隙结构,从而增大了比表面积。孔体积从  $0.619\text{ cm}^3/\text{g}$  增大到  $0.685\text{ cm}^3/\text{g}$ ,而孔径从  $1.22\text{ nm}$  减小到  $1.06\text{ nm}$ 。

表 1 比表面积分析数据

Table 1 Specific surface area analysis data

| Material                          | Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | Bore diameter/nm |
|-----------------------------------|---|--|------------------|
| $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ | 84.65   | 0.619  | 1.22             |
| MFH                               | 110.07  | 0.685  | 1.06             |

2.1.2 材料复合前后 FTIR 分析

图 1 为样品的 FTIR 图谱,可知,在 HA 的  $3456\text{ cm}^{-1}$  处对应为 O—H 拉伸振动,证实了可能是醇/酚以及羧酸的存在<sup>[16-17]</sup>。 $1576\text{ cm}^{-1}$  处对应 C=O 伸缩振动, $1382\text{ cm}^{-1}$  处对应—CH<sub>2</sub>—。而在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  上  $3456\text{ cm}^{-1}$  的峰发生了偏移,同时  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  在  $564\text{ cm}^{-1}$  出现了 Fe—O 的拉伸振动,说明 HA 成功包裹在了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上,同时又保留 HA 中的—OH( $3413\text{ cm}^{-1}$ ), C=O( $1626\text{ cm}^{-1}$ ) 及—CH<sub>2</sub>—( $1388\text{ cm}^{-1}$ ) 振动峰。在 MMT 中, $3448\text{ cm}^{-1}$  与  $1639\text{ cm}^{-1}$  对应的是一 OH

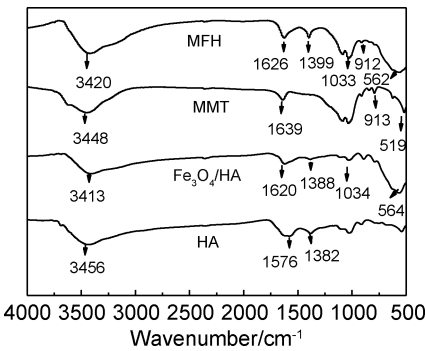


图 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ , HA, MMT, MFH 的 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ , HA, MMT and MFH

伸缩振动和弯曲振动; $1034, 913, 519\text{ cm}^{-1}$  分别对应 Si—O 伸缩振动、羟基 O—H 的变形、Al—O—Si 的变形振动<sup>[18]</sup>。在 MFH 中, $1399\text{ cm}^{-1}$  出现了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  中—CH<sub>2</sub>—峰;MMT 中  $519\text{ cm}^{-1}$  对应 Al—O—Si 的变形振动,在复合后偏移到  $562\text{ cm}^{-1}$ ,说明成功引入 Fe—O 峰,证明了 MFH 合成成功。

2.1.3 材料复合前后 XRD 分析

图 2 为样品的 XRD 图谱,可知,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  在  $2\theta=30.1^\circ, 35.8^\circ, 62.6^\circ$  出现特征峰,对应  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 (220), (311), (440) 晶面衍射峰,其中  $35.8^\circ$  衍射峰最强,表示含有铁氧化物<sup>[19]</sup>。MMT 在  $2\theta=21.9^\circ$  出现特征峰,对应 MMT 的 (101) 晶面衍射峰<sup>[20]</sup>。在 MFH 复合材料的 XRD 图谱中,可以看到 MMT ( $2\theta=21.9^\circ$ ) 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  ( $2\theta=35.8^\circ$ ) 的典型衍射峰,且 MMT 的特征峰明显减弱,可能是  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  负载在 MMT 上所导致的<sup>[6]</sup>。

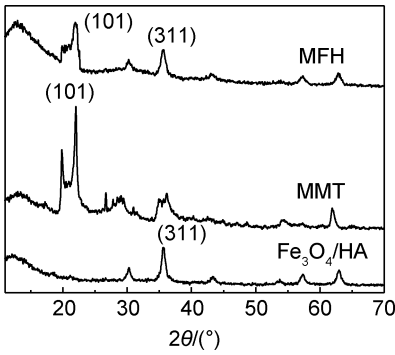


图 2 MFH, MMT,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of MFH, MMT and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$

2.1.4 材料复合前后 SEM-EDS 分析

图 3 为复合前后的 SEM 图,如图 3(a), (b) 所示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  是很细小的颗粒,而在加入 MMT 后, MFH 出现了明显的波纹结构,波纹结构为 MMT 的典型形貌<sup>[21]</sup>,在图 3(b) 中可以明显地看到分散良好的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  颗粒, MMT 有效地保护着附着在其表面的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  颗粒,改善了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  易团聚、易氧化等缺点。

图 4 为复合前后的 EDS 图谱,从图 4(a) 可见,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  中主要含有 C, O, Fe 等元素,而图 4(b) 中 MFH 中含有 C, O, Fe, Al, Si 元素,证明  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  与 MMT 成功复合, MFH 合成成功。

2.2 pH 值对 MFH 去除 U(VI) 的影响

在温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , MFH 投加量为  $0.2\text{ g/L}$ , U(VI) 初始质量浓度为  $5\text{ mg/L}$  和吸附时间为  $120\text{ min}$  的条件下,用  $0.1\text{ mol/L}$  的 NaOH 和 HCl 调节 pH 值分别为  $2\sim7$ , 研究 pH 值对 MFH 去除 U(VI) 的影响,结果

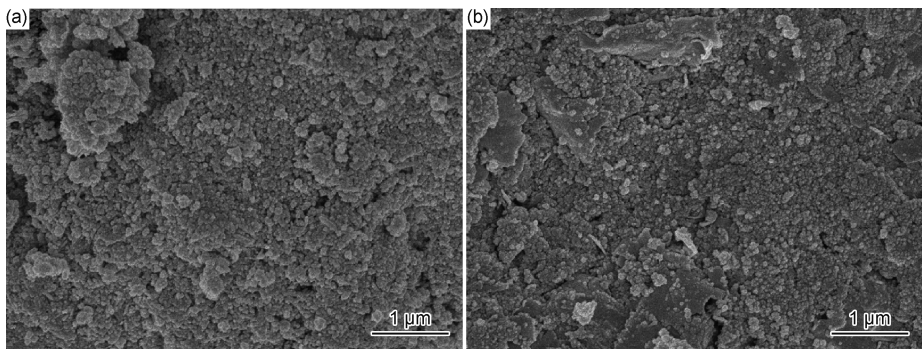


图 3 复合前后 SEM 图 (a)复合前  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ ;(b)复合后的 MFH  
Fig. 3 SEM image before and after recombination (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  before recombination;(b)MFH after recombination

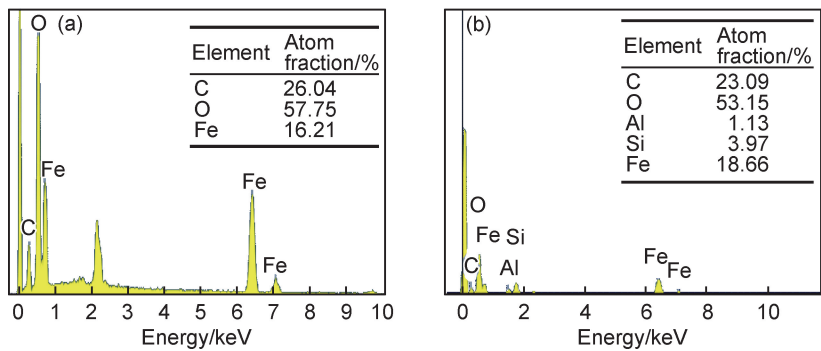


图 4 复合前后 EDS 图谱 (a)复合前  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ ;(b)复合后 MFH  
Fig. 4 EDS spectra before and after recombination  
(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  before recombination;(b)MFH after recombination

如图 5 所示,随着 pH 值的增加,MFH 对  $\text{U(VI)}$  的吸附量先上升后缓慢下降,在 pH 值为 2~6 时,溶液中 MFH 对  $\text{U(VI)}$  的吸附量呈上升趋势,当 pH 值大于 6 时,呈下降趋势。这是因为在低 pH 值下,高浓度的  $\text{H}^+$  与  $\text{UO}_2^{2+}$  产生了竞争吸附,占据了吸附剂表面的羟基和羧基基团,减少了对  $\text{UO}_2^{2+}$  的吸附;随着 pH 值增加, $\text{H}^+$  减少,与  $\text{U(VI)}$  的竞争吸附减弱,促使吸附量增加<sup>[22]</sup>。当 pH 值继续升高, $\text{UO}_2^{2+}$  水解生成  $\text{UO}_2(\text{OH})^{3-}$  等离子,从而降低了其对  $\text{UO}_2^{2+}$  的吸附<sup>[23]</sup>。

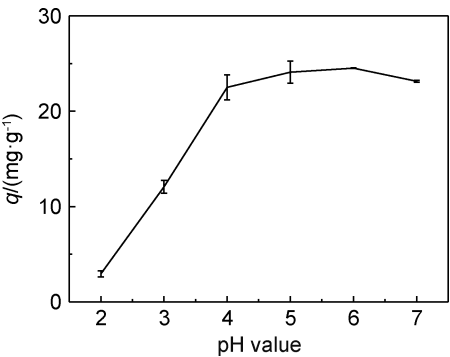


图 5 pH 值对 MFH 吸附  $\text{U(VI)}$  的影响

Fig. 5 Effect of pH value on  $\text{U(VI)}$  adsorption by MFH

在 pH 值为 6 时,MFH 对  $\text{U(VI)}$  的吸附量达到 24.15  $\text{mg/g}$ 。

2.3 MFH 投加量对去除  $\text{U(VI)}$  的影响

MFH 的投加量直接影响其与  $\text{U(VI)}$  的活性位点的结合数目,从而影响  $\text{U(VI)}$  的吸附效果<sup>[24]</sup>。在温度为 30  $^{\circ}\text{C}$ ,pH 值为 6, $\text{U(VI)}$  初始质量浓度为 5  $\text{mg/L}$  和吸附时间为 120 min 的条件下,研究不同投加量对 MFH 去除  $\text{U(VI)}$  的影响如图 6 所示,随着 MFH 投加量的增加,吸附率逐渐增加并趋向平衡,这是由于随着

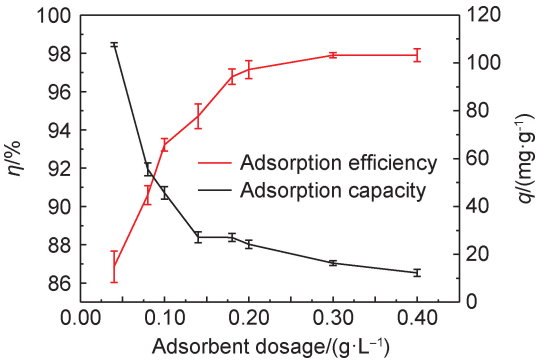


图 6 投加量对 MFH 吸附  $\text{U(VI)}$  的影响

Fig. 6 Effect of dosage on  $\text{U(VI)}$  adsorption by MFH



投加量的增加,吸附剂的活性位点数目相应增加<sup>[25]</sup>,增大了其与 U(VI)结合的机会,因此 U(VI)吸附率增加。当 MFH 的投加量为 0.3 g/L 时,吸附率达到了 97.7%,吸附量为 16.3 mg/g。

2.4 吸附动力学研究

吸附时间对 MFH 去除 U(VI)效果的影响如图 7 所示,在 U(VI)初始浓度为 5 mg/L,温度为 30 ℃,pH 值为 6,MFH 投加量为 0.3 g/L 下,MFH 对 U(VI)的去除在 30 min 下达到平衡,平衡时吸附量为 24.57 mg/g。

吸附动力学拟合图如图 8 所示,拟合参数见表 2,通过相关系数  $R^2$  的比较,可以得出准二级动力学方程 ( $R^2=0.999\sim 1$ )比准一级动力学方程 ( $R^2=0.443\sim 0.963$ )能够更好地反映 MFH 对 U(VI)的去除过程,说明 U(VI)与 MFH 之间作用主要受到表面吸附控制,且实际平衡吸附量与理论值接近<sup>[26]</sup>。颗粒内扩散

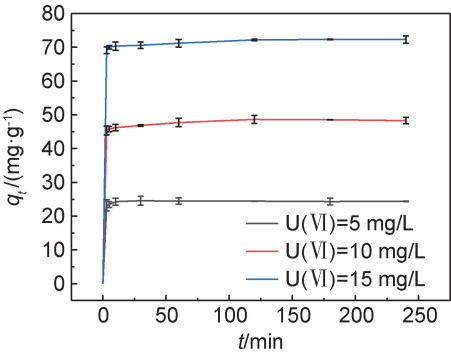


图 7 反应时间对 MFH 吸附 U(VI)效果的影响  
Fig. 7 Effect of reaction time on U(VI) adsorption by MFH

模型的拟合数据并不理想,表明 MFH 吸附 U(VI)的速率主要控制步骤不是颗粒内扩散,还可能涉及其他反应<sup>[27]</sup>(如化学氧化还原<sup>[28]</sup>),去除过程是由多种机制共同作用的。

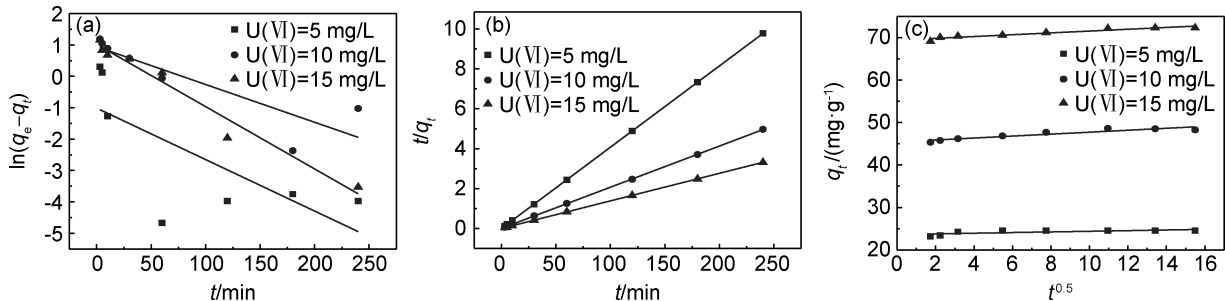


图 8 动力学拟合图 (a)准一级动力学拟合曲线;(b)准二级动力学拟合;(c)曲线颗粒内扩散模型  
Fig. 8 Kinetic fitting diagrams (a)fitting curves of quasi-first-order kinetic model;(b)fitting curve of quasi-second-order kinetic model;(c)fitting curves of intra-particle diffusion model

表 2 MFH 对 U(VI)的吸附动力学模型拟合参数

| Table 2 Fitting parameters of U(Ⅳ) adsorption dynamics model by MFH |  |                                 |                    |       |                                  |                    |       |                                |       |       |
|---|--|---------------------------------|--------------------|-------|----------------------------------|--------------------|-------|--------------------------------|-------|-------|
| $C_0/$<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )                       | $q_{e,\text{exp}}/$<br>( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | Quasi-first-order kinetic model |                    |       | Quasi-second-order kinetic model |                    |       | Intra-particle diffusion model |       |       |
|   |  | $k_1$                           | $q_{e,\text{cal}}$ | $R^2$ | $k_2$                            | $q_{e,\text{cal}}$ | $R^2$ | $C$                            | $k_p$ | $R^2$ |
| 5   | 24.569   | 0.016                           | 0.363              | 0.443 | 0.363                            | 24.563             | 1.000 | 23.647                         | 0.075 | 0.425 |
| 10  | 48.633   | 0.012                           | 2.566              | 0.725 | 0.045                            | 48.497             | 0.999 | 45.436                         | 0.230 | 0.852 |
| 15  | 72.322   | 0.020                           | 2.768              | 0.963 | 0.032                            | 72.411             | 0.999 | 69.399                         | 0.214 | 0.894 |

Note:  $q_{e,\text{exp}}$  is the actual adsorption capacity;  $q_{e,\text{cal}}$  is the theoretical adsorption capacity.

3 MFH 去除 U(VI)的机理分析

3.1 MFH 去除 U(VI)的表征

3.1.1 FTIR 分析

图 9 为 MFH 吸附 U(Ⅳ)前后的 FTIR 图谱,对比可知,吸附前后光谱变化不大,仅存在一些峰发生偏移和强度的变化,表明 MFH 的结构和表面官能团在吸附过程中没有被破坏。 $[\text{O}=\text{U}=\text{O}]^{2+}$ 吸收峰出现在  $922\text{ cm}^{-1}$  的位置,这表明 U(VI)成功地被 MFH 吸

附。吸附后  $3420\text{ cm}^{-1}$  的特征吸收峰移动到了  $3421\text{ cm}^{-1}$ ,说明—OH 基团参与了 U(VI)的吸附。 $1399\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C}=\text{C}$  吸收峰减弱,而  $912\text{ cm}^{-1}$  处的—OH 吸附 U(VI)后移动到  $922\text{ cm}^{-1}$ ,这可能是由于—OH 与 U(VI)发生络合<sup>[6]</sup>。 $526\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{Fe}-\text{O}$  吸附 U(VI)后移动到了  $554\text{ cm}^{-1}$ ,这可能是由于  $\text{Fe}-\text{O}$  与 U(VI)的相互作用<sup>[29]</sup>。从吸附前后可以得出,—OH,  $\text{Fe}-\text{O}$  等是 MFH 去除 U(VI)过程中起主要作用的官能团。

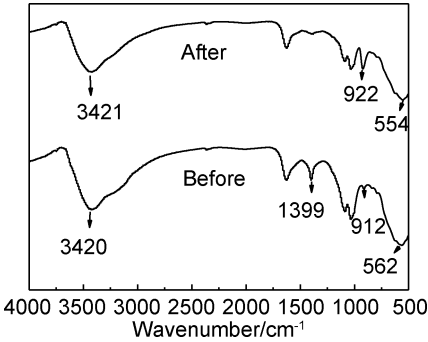


图 9 MFH 吸附 U(VI) 前后的 FTIR 图谱  
Fig. 9 FTIR spectra of MFH before and after adsorption of U(VI)

3.1.2 XPS 分析

图 10 为 MFH 中各元素吸附 U(VI) 前后 XPS 光谱图, MFH 去除 U(VI) 前后的 XPS 分析如图 10(a) 所示。MFH 的典型峰如 100.1 eV 时的 Si2p 峰、72.9 eV 时的 Al2p 峰和 285.0 eV 时的 C1s 峰等<sup>[30]</sup>。吸附 U(VI) 之后出现了 U4f 的特征峰, 说明 U(VI) 成

功地被去除。如图 10(b) 所示, 在结合能 380.4, 382.1 eV 的 U4f<sub>7/2</sub> 峰, 结合能在 391.5, 393.0 eV 的 U4f<sub>5/2</sub> 峰, 说明去除的铀不仅在氧化状态下以 U(VI) 的形式被检测到 (382.1 eV 和 393.0 eV), 而且在还原状态下以 U(IV) 的形式被检测到 (380.4 eV 和 391.5 eV), 表明 MFH 在去除 U(VI) 的过程中发生了化学还原<sup>[31]</sup>。如图 10(c) 所示, C1s 的高分辨率光谱中的 3 个峰 285.1, 284.4, 287.1 eV 分别对应 C—C/C—H, C—O 和 O—C=O 的特征峰, 吸附后这些官能团的结合能都向更高的结合能转变, 从而证明这些官能团参与了反应<sup>[13]</sup>。如图 10(d) 所示, 反应前在 711.0 eV 与 711.7 eV 处为 Fe2p<sub>3/2</sub> 的特征峰, 723.3 eV 与 724.8 eV 处为 Fe2p<sub>1/2</sub> 的特征峰, 该特征峰证明存在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 这与之前的结论一致。反应前后 Fe<sup>2+</sup> 面积从 41% 减少到 36%, Fe<sup>3+</sup> 面积从 59% 增加到 64%, 表明有少量 Fe<sup>2+</sup> 与 U(VI) 发生氧化还原反应, 将 U(VI) 还原为 U(IV), 这与 U4f 图谱相吻合。

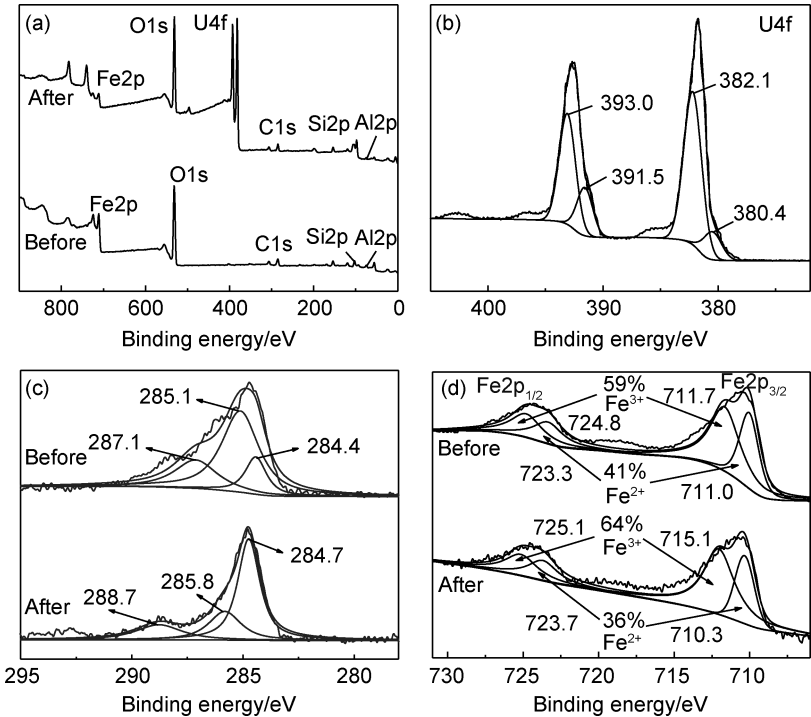


图 10 MFH 的 XPS 光谱图  
(a)MFH 吸附前后 XPS 图; (b)U4f 的 XPS 图; (c)C1s 吸附前后 XPS 图; (d)Fe 吸附前后 XPS 图

Fig. 10 XPS spectra of MFH  
(a)XPS spectra before and after MFH adsorption; (b)XPS spectra of U4f; (c)XPS spectra of C1s before and after adsorption; (d)XPS spectra of Fe before and after adsorption

3.2 吸附等温线研究

不同初始浓度对 MFH 去除 U(VI) 效果的影响如图 11 所示, 在不同温度下, 随着 U(VI) 初始浓度的增加, MFH 对 U(VI) 的吸附量增加, 但吸附率降低。这

是因为当 U(VI) 的浓度很低时, 由于 MFH 中存在大量的不饱和吸附位点以及疏松多孔的结构, 能够快速吸附 U(VI), 所以吸附率较高; 然而, 随着 U(VI) 含量的增加, MFH 的活性位点趋于饱和。因此, 过量的

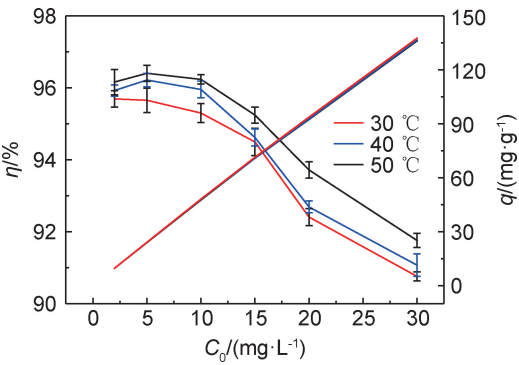


图 11 不同 U(VI) 初始浓度及温度对 MFH 吸附 U(VI) 的影响  
Fig. 11 Effects of initial U(VI) concentration and temperature on the adsorption of U(VI) by MFH

U(VI) 处于游离水合离子状态, 导致吸附速率降低。升高温度, 会使分子的运动速率升高, 导致传质速率和扩散系数增大, 吸附量也随之增加。

吸附等温线拟合图如图 12 所示, 拟合参数如表 3 所示, Langmuir 和 Freundlich 等温线模型均能很好地对吸附结果进行拟合, 表明 MFH 对 U(VI) 的去除过程不是单一的模式, 而是单层吸附和多层吸附相结合<sup>[32]</sup>。但  $R_1^2 > R_2^2$ , 则表明 MFH 对 U(VI) 的去除过程以 Langmuir 模型为主。在 Freundlich 等温线模型中, 反应吸附程度的特性系数  $k_F$  与吸附量呈正相关, 随着温度的升高,  $k_F$  增大, 说明升高反应温度有利于 MFH 对溶液中 U(VI) 的去除。

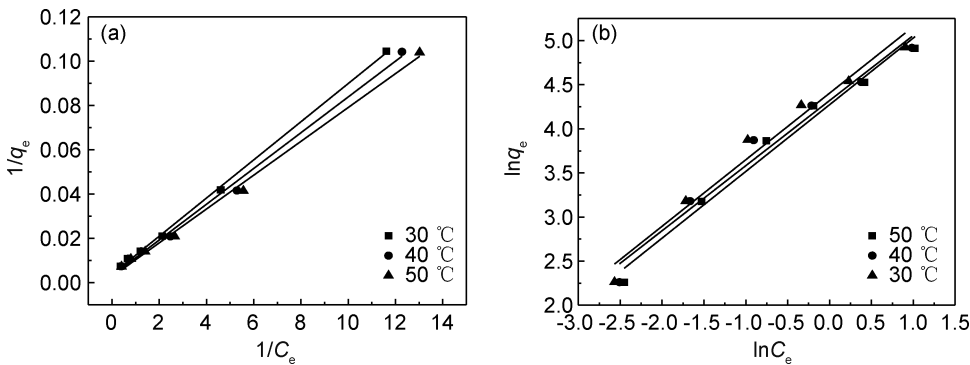


图 12 吸附等温线拟合图 (a) Langmuir 拟合图; (b) Freundlich 拟合图  
Fig. 12 Adsorption isotherm fitting diagrams (a) fitting curve of Langmuir; (b) fitting curve of Freundlich

表 3 MFH 对 U(VI) 的吸附等温线拟合参数

Table 3 Isotherm parameters of U(VI) adsorption on MFH

| T/K | Langmuir   |   |         | Freundlich |      |         |
|-----|--|---|---------|------------|------|---------|
|     | $q_{\max}/$<br>( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $b/$<br>( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) | $R_1^2$ | $k_F$      | $n$  | $R_2^2$ |
| 303 | 269.54   | 0.43  | 0.999   | 71.68      | 1.32 | 0.975   |
| 313 | 324.67   | 0.38  | 0.994   | 75.12      | 1.35 | 0.965   |
| 323 | 375.93   | 0.34  | 0.995   | 81.71      | 1.32 | 0.965   |

4 MFH 的吸附-解吸实验研究

吸附-解吸实验是为了了解材料的吸附行为及吸附剂的循环次数, 是吸附研究中的一个重要过程。由于在强酸条件下, 复合材料的吸附效率最低, 因此本实验采用 HCl 解吸 MFH 并考察其再生性能。MFH 对 U(VI) 的吸附-解吸结果如图 13 所示, 经过 5 次循环后, MFH 对 U(VI) 的去除率降低了 6.4%, 随着循环次数的增加, 去除率下降可能有吸附剂本身损耗、比表面积减少以及其官能团数量减少等原因, 但去除率仍在 90% 以上, 说明 MFH 具有较好的循环再生性能。

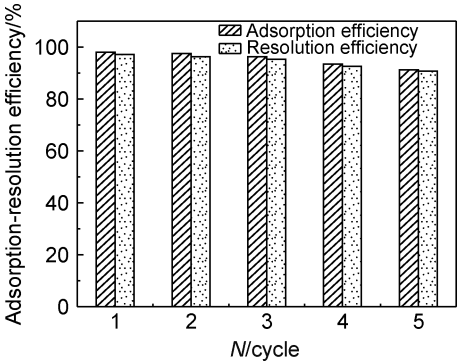


图 13 吸附-解吸次数对 MFH 吸附 U(VI) 的影响  
Fig. 13 Effect of adsorption-desorption times on adsorption of U(VI) by MFH

5 结论

(1) 利用水热法制备了 MFH, 通过考察不同因素对 MFH 去除 U(VI) 的影响, 在 U(VI) 初始浓度为 5 mg/L, pH 值为 6, MFH 投加量为 0.3 g/L, 温度为 30 °C, 吸附时间为 30 min 的条件下, MFH 对 U(VI) 的去除率达到了 97.7%, 最大吸附容量为 269.54 mg/g。

(2)MFH 对  $\text{U}(\text{VI})$  的吸附过程符合准二级动力学模型,说明吸附以化学反应控制;Langmiur 和 Freundlich 吸附等温线模型均能对吸附结果进行很好的拟合,但以 Langmiur 为主,说明吸附过程以单层吸附为主,同时也存在多层吸附。

(3)吸附前后的 FTIR 及 XPS 表征结果对比表明,—OH,Fe—O,含碳官能团等是 MFH 吸附  $\text{U}(\text{VI})$  过程中起主要作用的官能团,且主要去除机理为络合作用和还原作用。吸附-解吸实验表明 MFH 具有良好的循环再生性能。

### 参考文献

- [1] DAN H, LU Y C, QIANG X, et al. Tailored synthesis of SBA-15 rods using different types of acids and its application in adsorption of uranium[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 210:491-496.
- [2] ZHONG S C, JIAN W, ZENG X P, et al. Synthesis of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /CFA composites for the efficient removal of  $\text{U}(\text{VI})$  from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320: 448-457.
- [3] 刘红娟,谢水波,张希晨,等. 氧化石墨烯复合材料吸附铀的研究进展[J]. 材料工程, 2018,46(5):11-21.  
LIU H J, XIE S B, ZHANG X C, et al. Research progress of graphene oxide composite materials for uranium adsorption[J]. Journal of Materials Engineering, 2018,46(5):11-21.
- [4] 刘红娟,吴仁杰,谢水波,等. 氧化石墨烯及其复合材料对水中放射性核素的吸附[J]. 材料工程, 2019,47(10):22-32.  
LIU H J, WU R J, XIE S B, et al. Graphene oxide and its composites for adsorption of radionuclides in water[J]. Journal of Materials Engineering, 2019,47(10):22-32.
- [5] CALI E, QI J, PREEDY O, et al. Functionalised magnetic nanoparticles for uranium adsorption with ultra-high capacity and selectivity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(7): 3063-3073.
- [6] KOESNARPADI S, SANTOSA S J, SISWANTA D, et al. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticle coated humic acid ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HA)[J]. Procedia Environmental Sciences, 2015, 30:103-108.
- [7] YANG S T, ZONG P F, REN X M, et al. Rapid and highly efficient preconcentration of  $\text{Eu}(\text{III})$  by core-shell structured  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @humic acid magnetic nanoparticles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012,4(12):6891-6900.
- [8] PALLAVI S H, JHA S K, PANDEY S P, et al. Rapid extraction of uranium from sea water using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and humic acid coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 335:152-161.
- [9] KALANTARI K. Size-controlled synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles in the layers of montmorillonite[J]. Journal of Nanomaterials, 2015,21:181-190.
- [10] ZHANG P, MO Z L, HAN L J, et al. Preparation and photocatalytic performance of magnetic  $\text{TiO}_2$ /montmorillonite/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014,53(19):8057-8061.
- [11] MAHDAVINIA G R, HASANPOUR S, BEHROUZI L. Study on adsorption of  $\text{Cu}(\text{II})$  on magnetic starch-g-polyamidoxime/montmorillonite/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposites as novel chelating ligands[J]. Starch-Starke, 2015,68(3):188-199.
- [12] 万栋,王光华,李文兵,等. 不同改性膨润土负载纳米磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的制备及表征[J]. 工业安全与环保, 2014,40(9):27-29.  
WAN D, WANG G H, LI W B, et al. Preparation and characterization of supported  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with different modified bentonite[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2014,40(9):27-29.
- [13] LU H J, WANG J K, LI F, et al. Highly efficient and reusable montmorillonite/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /humic acid nanocomposites for simultaneous removal of  $\text{Cr}(\text{VI})$  and Aniline[J]. Nanomaterials, 2018,8(7):537-552.
- [14] 高翔,谢水波,刘迎久,等. 壳聚糖-生物炭复合材料对  $\text{U}(\text{VI})$  的吸附性能试验研究[J]. 原子能科学技术, 2019,53(8):1350-1358.  
GAO X, XIE S B, LIU Y J, et al. Experimental study on adsorption properties of chitosan biochar composite for  $\text{U}(\text{VI})$  [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2019,53(8):1350-1358.
- [15] SONG W C, LIU M C, HU R, et al. Water-soluble polyacrylamide coated- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic composites for high-efficient enrichment of  $\text{U}(\text{VI})$  from radioactive wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2014,246:268-276.
- [16] LI Y J, CHEN H, WU J, et al. Preparation and characterization of APTES modified magnetic MMT capable of using as anisotropic nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2018,447:393-400.
- [17] LI L, WEI Z, LI Z Y, et al. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of  $\text{U}(\text{VI})$  onto humic acid[J]. Desalination & Water Treatment, 2015,54(9):2541-2545.
- [18] XU Z X, LV F Z, ZHANG Y, et al. Synthesis and characterization of CPC modified magnetic MMT capable of using as anisotropic nanoparticles[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 215:755-762.
- [19] ZHAO D L, ZHANG Q, XUAN H, et al. EDTA functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /graphene oxide for efficient removal of  $\text{U}(\text{VI})$  from aqueous solutions[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2017, 506:300-307.
- [20] 陈宇飞,楚洪月,汪波涛. 改性蒙脱土/双马来酰亚胺复合材料微观形貌及力学性能[J]. 复合材料学报, 2018,35(6):53-59.  
CHEN Y F, CHU H Y, WANG B T. Micro-morphology and mechanical properties of modified montmorillonite/bismaleimide composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018,35(6):53-59.
- [21] HUO M Y, GUO H G, JIANG Y S, et al. A facile method of preparing sandwich layered  $\text{TiO}_2$  in between montmorillonite sheets and its enhanced UV-light photocatalytic activity[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2018,358:121-129.
- [22] EL-MAGHRABI H, YOUNES A A, SALEM A, et al. Magnetically modified hydroxyapatite nanoparticles for the removal of



- uranium(VI): preparation, characterization and adsorption optimization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 378: 120703-120713.
- [23] LI X L, SONG Q, LIU B J. Adsorption of uranium by carbon materials from aqueous solutions[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(7): 1446-1453.
- [24] ZHANG R, CHEN C L, LI J, et al. Preparation of montmorillonite@carbon composite and its application for U(VI) removal from aqueous solution[J]. Applied Surface Science, 2015, 349: 129-137.
- [25] AYTAS S, YURTLU M, DONAT R. Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 172(2/3): 667-674.
- [26] YANG L F, LIU S R, QIU Y. Preparation of iron-loaded activated carbon and its adsorption properties of uranium ions in aqueous solution[J]. Journal of Engineering, 2016, 16(4): 706-713.
- [27] ZHU K R, CHEN C L. *In-situ* carbothermal reduction synthesis of Fe and reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331: 395-405.
- [28] WU J, ZHU H S, LIU G, et al. Fabrication of core-shell CMNP@PmPD nanocomposite for efficient As(V) adsorption and reduction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(5): 4399-4407.
- [29] ZONG P F, WANG S F, ZHAO Y L, et al. Synthesis and application of magnetic graphene/iron oxides composite for the removal of U(VI) from aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 220: 45-52.
- [30] ZHENG X M, DOU J F, YUAN J, et al. Removal of Cs<sup>+</sup> from water and soil by ammonium-pillared montmorillonite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 56(6): 12-24.
- [31] KUSHWAHA S, SREEDHAR B, PADMAJA P. XPS, EXAFS, and FTIR as tools to probe the unexpected adsorption-coupled reduction of U(VI) to U(V) and U(IV) on *Borassus flabellifer*-based adsorbents[J]. Langmuir, 2012, 28(46): 16038-16048.
- [32] 于长江, 董心雨, 王苗, 等. 海藻酸钙/生物炭复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能和机制[J]. 环境科学, 2018, 39(8): 3719-3728.
- YU C J, DONG X Y, WANG M, et al. Preparation and characterization of a calcium alginate/biochar microsphere and its adsorption characteristics and mechanisms for Pb(II)[J]. Environment Science, 2018, 39(8): 3719-3728.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11475080)

收稿日期: 2019-12-01; 修订日期: 2020-07-10

通讯作者: 谢水波(1964—), 男, 教授, 博士, 研究方向为水处理理论与技术, 联系地址: 湖南省衡阳市蒸湘区红湘街道常胜西路 28 号南华大学(421000), E-mail: xiesbmr@263.net

(本文责编: 高磊)