

综合利用与环保

引文格式:石瀚晋,张益硕,唐丽,等.生物炭负载纳米零价锰对铀(VI)的去除性能及机理研究[J].中国有色冶金,2025,54(3):149-160.

SHI Hanjin, ZHANG Yishuo, TANG Li, et al. Removal performance and mechanism of uranium(VI) by biochar loaded with nano zero-valent manganese[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(3):149-160.

生物炭负载纳米零价锰对铀(VI)的 去除性能及机理研究

石瀚晋,张益硕,唐丽,马梦月,李小燕

(东华理工大学核资源与环境国家重点实验室,江西 南昌 330013)

[摘要] 吸附法被广泛应用于含铀废水的处理,而生物炭因其成本低、无二次污染、稳定性好、比表面积大等优势被用于制作吸附剂。有多位学者采用核桃壳制备生物炭用于去除水体中污染物,但原始生物炭由于结合位点有限且吸附速率缓慢,其对放射性核素的吸附能力有限,需采用复合材料的技术来提升生物炭吸附能力。本文采用具有较强还原性的零价锰对核桃壳生物炭进行改性,制备了生物炭负载纳米零价锰复合材料(nZVMn-WBC),并通过条件试验考察了其对于铀的去除能力,通过吸附动力学、还原动力学和等温吸附模型及现代表征技术 SEM、XPS 和 XRD 等探讨了该复合材料的除铀机理,得到以下主要结论。在试验最佳条件 pH 值 5.5、材料投加量 0.01 g、吸附时间 90 min、初始铀浓度 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 及室温下, nZVMn-WBC 最大吸附容量达到了 $473.48\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,表明其对 U(VI) 的高效去除具有良好的应用前景;稳定性试验表明, nZVMn-WBC 具有优异的抗干扰性能,前 4 次除铀性能较好,第 5 次除铀性能下降可能是因为试验过程中材料损耗及解析剂对表面官能团的破坏,实际应用中可通过增大投加量来弥补这一影响;分析 nZVMn-WBC 吸附铀前后理化性质的变化,认为对铀的去除过程主要依赖于化学吸附,属于表面单层吸附方式并存在还原过程,且伴有静电吸附及 Mn-OH 与 U(VI) 的表面络合作用。

[关键词] 含铀废水;零价锰;生物炭;核桃壳;复合吸附材料;化学吸附;静电吸附;表面络合

[中图分类号] TF88; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)03-0149-12

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.03.016

0 引言

铀是一种典型的放射性核素,半衰期较长,是金

属类型的环境污染物,在铀矿区附近的地下水和地表水中存在^[1],而且在铀矿的开采和核技术的应用过程中,不可避免地会产生大量的低浓度含铀废水^[2]。铀具有迁移性,可在水介质中溶解、运输和沉淀,导致环境污染;铀也可通过食物链,对动物和人类的健康造成损害。从含铀水溶液中高效快速且廉价的去除铀,对资源循环利用和环境保护均具有重要意义。

在处理含铀废水的技术中,吸附法因其易于实施、成本低、适应性广而成为最成熟的方式^[3]。生物炭、黏土矿物、纳米零价金属及有机材料已被用于

[收稿日期] 2025-05-22

[第一作者] 石瀚晋(2000—),男,硕士研究生,主要研究方向为生物炭系材料及含铀废水的高效处理。

[通信作者] 李小燕(1974—),女,教授,博士生导师,主要研究方向为辐射防护及环境保护。

[基金项目] 江西省自然科学基金(20242BAB26038);江西省重点研发计划重点项目(20212BBG71011);东华理工大学研究生创新基金资助(DHYC-202418)。

去除水中的 U(VI) [4-6]。其中,生物炭因其成本低、无二次污染、稳定性好、比表面积大等特性而被广泛用于去除水中的污染物 [7-10]。有诸多学者利用核桃壳制备生物炭用于去除水体中的污染物,并取得了一定成果。燕翔等 [11] 已采用壳聚糖/磁性核桃壳生物炭复合材料对于高浓度 Pb(II) 废水进行处理、张钰等 [12] 发现硫铁改性生物炭在 Hg^{2+} 去除方面具备的较大潜力、潘国宇等 [13] 利用纳米零价铁改性的核桃壳生物炭去除水体中硝酸盐。但以往的研究发现,原始生物炭由于结合位点有限且吸附速率缓慢,其对放射性核素的吸附能力有限 [14]。因此,采用复合材料的技术提高原始生物炭对铀的去除性能对核工业的可持续发展至关重要。

传统的纳米零价铁因其优异的还原性而被广泛用于金属污染物的去除 [15,16],锰在元素周期表中位于铁左侧,因此零价锰比零价铁具有更强的还原性,且 Mn(OH)_2 的溶解度高于 Fe(OH)_2 ,因此由于氢氧根沉淀而导致的钝化效应对 Mn^0 的影响低于 Fe^0 [17]。此外,锰是第二大常见的氧化还原活性金属,成本低且供应广泛,目前,已有报道指出零价锰可作为有效的环境功能材料,用于从水溶液中去除砷 [18]、铜 [19]、铬 [20]、铈 [21] 和铀 [22]。然而,纳米零价金属颗粒具有易于团聚的共性问题,可将其与分散性良好的生物炭复合以改善其团聚性,而纳米零价锰可提升生物炭的去除能力,两者的复合是一种协同效应。

本研究通过硼氢化物还原合成了生物炭负载纳米零价锰复合材料 (nZVMn-WBC),旨在探讨其对铀 (U(VI)) 的去除性能。为了阐明其去除 U(VI) 的详细过程,本文考察了不同制备参数对 nZVMn-WBC 除铀性能的影响,对 nZVMn-WBC 除铀的动力学、吸附等温线进行了分析,并对反应前、后的 nZVMn-WBC 进行表征,探究了 nZVMn-WBC 的除铀机理,研究结果为含铀废水的处理提供一个新思路。

1 试验部分

1.1 试验试剂

本试验用到的主要试剂有 MnCl_2 、 NaOH 、 HCl 、 NaBH_4 、 CaCl_2 、乙醇、生物炭,除生物炭为自制外,其余试剂均购自西陇化工股份有限公司,所有化学试剂均为分析纯;用超纯水稀释 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铀标准溶液,配置不同浓度 ($5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、

$20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 等)的模拟含铀废水。

1.2 材料制备

称取一定量的原始核桃壳,用超纯水清洗,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重后,将核桃壳放入管式炉中,在通 N_2 条件下于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h ,冷却至室温取出,所得生物炭用超纯水洗涤,并去除灰分,后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干即可制备出核桃壳生物炭 (WBC)。

将适量的 MnCl_2 与 WBC 加入到超纯水和乙醇的混合溶液中,充分搅拌记为溶液 A;将足量的 NaBH_4 溶于超纯水中并搅拌充分,缓慢滴加到溶液 A 中,超声并真空干燥得到生物炭负载纳米零价锰 (nZVMn-WBC)。

1.3 表征

采用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能谱仪 (EDS , Nova Nano SEM 450) 探究 nZVMn-WBC 的形貌与元素组成;采用 X 射线衍射仪 (XRD , X'Pert PRO MPD) 分析 nZVMn-WBC 的物相;采用 X 射线光电子能谱 (XPS , Thermo Kalpha) 研究材料表面的元素组成和价态;采用氮气吸附脱附仪 (BET , 麦克 ASAP2460) 研究材料的比表面积及孔结构。

1.4 试验方法

取模拟铀废水于锥形瓶中,用 HCl 和 NaOH 调节溶液的 pH 值,然后加入适量的 nZVMn-WBC 并在水浴中振荡一定时间;离心及过滤后,取上清液,用 ICP-OES (美国 Agilent 5100) 测定溶液中 U(VI) 的浓度;根据文献 [23] 中式 (1) (2) 计算去除率和吸附量。

$$R(\%) = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e(\text{mg/g}) = V \times (C_0 - C_e) / m \quad (2)$$

式中: C_0 为 U(VI) 初始质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_e 为 nZVMn-WBC 吸附平衡时 U(VI) 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为吸附材料体积 L ; m 为材料用量, g 。

2 结果与讨论

2.1 预试验

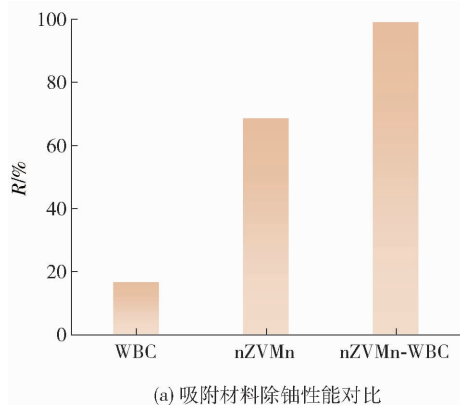
探究 WBC 、 nZVMn 和 nZVMn-WBC 对铀的吸附性能。试验条件为 pH 值 4.0、初始铀浓度 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶液体积 25 mL 、室温、吸附材料投加量 0.01 g 、反应时间 120 min ,结果如图 1(a) 所示。

图 1(a) 表明,无论是 WBC 还是 nZVMn ,对铀的去除性能均低于 nZVMn-WBC ,这可能是由于单

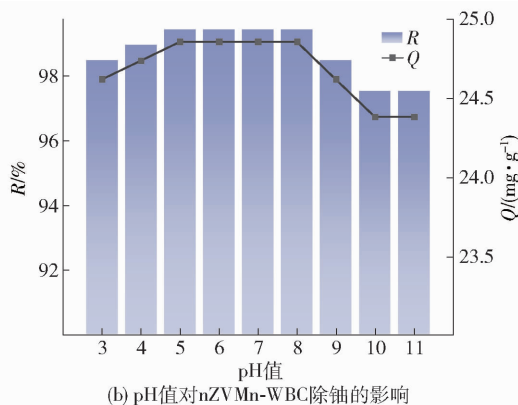
独 WBC 活性位点较少及 nZVMn 易团聚所导致。因此,本文重点研究 nZVMn-WBC 对铀的去除及机理。

2.2 初始溶液 pH 值的影响

探讨溶液的 pH 值对 nZVMn-WBC 吸附铀的影响。



(a) 吸附材料除铀性能对比



(b) pH 值对 nZVMn-WBC 除铀的影响

图 1 吸附材料除铀性能对比及 pH 值对 nZVMn-WBC 除铀的影响

Fig. 1 Comparison of uranium removal performance of adsorption materials and the effect of pH on uranium removal by nZVMn-WBC

由图 1(b) 可知, nZVMn-WBC 对铀的去除性能随 pH 值的增加呈现先增大后减小最后趋于平稳的小幅变化趋势, 在试验 pH 值范围内均能够高效去除铀, 表明 nZVMn-WBC 具有抗酸碱的能力。在 pH = 3.0 时, UO_2^{2+} 是优势物种, 而 nZVMn-WBC 材料表面因质子化而带正电, 产生静电排斥作用, 导致去除效果轻微下降。此时, nZVMn-WBC 可通过溶解表面存在的氧化锰来提高溶液的 pH 值, 静电排斥最终随着溶液 pH 值的升高而减弱, 并最终在 pH = 5.5 附近转化为静电吸引力。因此, 本研究选取 pH 值 5.5 为最佳值。然而, pH > 8 时去除率下降, 可能由于亲和性较差的阴离子 U 物种的出现而引起的 U(VI) 去除率下降, 直至趋于平稳。基于上述结果, 去除过程可能涉及静电相互作用和还原。

2.3 固液比的影响

探究 nZVMn-WBC 用量对除铀性能的影响, 固液比范围为 0.1 ~ 2.0 g·L⁻¹, 固定试验条件为初始铀浓度 10 mg·L⁻¹、室温、溶液体积 25 mL、反应时间 90 min, 结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 当 nZVMn-WBC 用量增加时, 铀去除率先增加后平衡, 而吸附量呈下降趋势。这是由于材料与溶液的固液比越大, 材料与 U(VI) 的接触面积就越大, 有效增加了活性位点, 提高了去除率; 当用量 > 0.4 g·L⁻¹ 时, 材料的活性位点数目多于铀

响, pH 值范围为 3.0 ~ 11.0。固定试验条件为初始铀浓度 10 mg·L⁻¹、室温、溶液体积 25 mL、nZVMn-WBC 投加量 0.01 g、反应时间 90 min, 结果如图 1 所示。

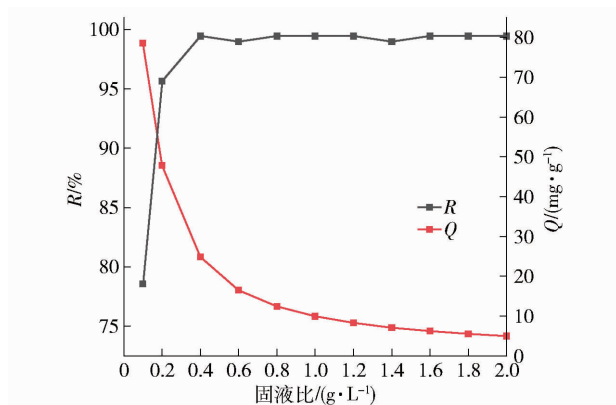


图 2 固液比对 nZVMn-WBC 吸附铀的影响

Fig. 2 Effect of solid-liquid ratio on the adsorption of uranium by nZVMn-WBC

酰离子的数目, 溶液中的 U(VI) 已基本去除, 进一步增加固液比不仅对去除效率的提升没有影响, 而且会造成活性位点的冗余, 导致 nZVMn-WBC 在单位质量上的吸附量下降。因此, 本研究选取 nZVMn-WBC 用量 0.01 g 进行后续试验。

2.4 时间及温度的影响

探究时间及温度对 nZVMn-WBC 除铀性能的影响, 温度范围为 25 ~ 45 °C, 反应时间范围为 0 ~ 250 min, 固定试验条件为 pH 值 5.5、初始铀浓度 10 mg·L⁻¹、溶液体积 25 mL、材料投加量 0.01 g, 结

果如图 3 所示。

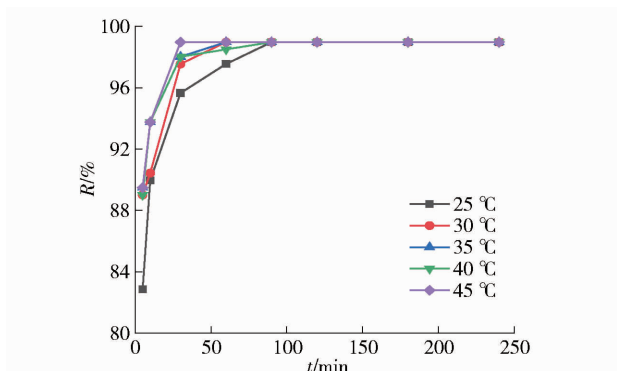


图 3 时间及温度对 nZVMn-WBC 吸附铀的影响

Fig.3 Effect of time and temperature on the adsorption of uranium by nZVMn-WBC

由图 3 可知,随着时间的延长,nZVMn-WBC 对铀的去除率先升高后趋于平稳,不同温度下的除铀反应先后在不同时间达到反应平衡。这可能是由于 nZVMn-WBC 反应初期的活性位点较为充足,且铀溶液浓度较高,能快速有效去除大部分 U(VI),但随着时间的推移,溶液中 U(VI) 浓度逐渐降低,并且部分 nZVMn-WBC 的活性位点被占据,以致反应速率减慢,直至达到动态平衡。在反应前 60 min,可以看出温度对材料去除 U(VI) 影响是十分明显的,在同一时间下,随着温度升高,去除率也相应升高,当时间达到 30 min 时 45 °C 试验组率先达到平衡,直至 90 min 时最后一个 25 °C 试验组达到平衡,由此可知温度越高反应速率越快。这是由于温度变化使得铀的无规则运动加强,使 U(VI) 更易与 nZVMn-WBC 表面活性位点相接触,从而令反应快速进行。到了反应后期,温度对去除效果无明显影响。综合考虑加热能耗及除铀效率,选取 25 °C 和 90 min 为后续试验条件。

2.5 初始 U(VI) 浓度的影响

探究溶液初始 U(VI) 浓度对 nZVMn-WBC 除铀性能的影响,初始铀浓度范围为 0 ~ 300 mg·L⁻¹,固定试验条件为 pH 值 5.5、室温、溶液体积 25 mL、材料投加量 0.01 g、反应时间 90 min,结果如图 4 所示。

如图 4 所示,随着 U(VI) 初始质量浓度的升高,去除率逐渐下降,但吸附量逐渐上升。这可能是因为,在投加量一定时,nZVMn-WBC 材料所能提供的活性位点也是一定的,在 U(VI) 浓度较低时,材料

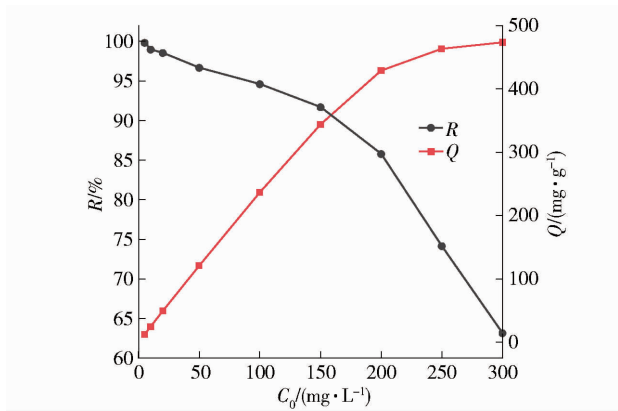


图 4 初始浓度对 nZVMn-WBC 吸附铀的影响

Fig.4 Effect of initial concentration on uranium adsorption by nZVMn-WBC

能去除大部分的 U(VI) 进而呈现出较高的去除率,然而在 U(VI) 浓度不断提升时,有限的活性位点逐渐被大量的 U(VI) 所占据,因为 U(VI) 浓度较高,部分 U(VI) 难以去除,因此出现了去除率逐渐下降的趋势。而吸附容量出现逐渐上升直至平衡的现象,可能是因为随着 U(VI) 浓度的升高,材料的活性位点被迅速有效利用,以致 nZVMn-WBC 材料单位质量的吸附量有所上升,最终达到饱和状态吸附量并逐渐平衡。

3 吸附模型

3.1 吸附动力学

为了探究 nZVMn-WBC 材料去除溶液中 U(VI) 的动力学行为,描述 nZVMn-WBC 材料吸附溶质的速率,推测反应的宏观机理,本研究采用文献常用的准一级和准二级动力学模型进行动力学分析,拟合方程见式(3)(4)^[24]。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中: Q_e 、 Q_t 为反应平衡时的吸附量和 t 时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级动力学常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min^{-1} 。

图 5 为 nZVMn-WBC 去除铀的动力学拟合过程,由图 5 计算得到 nZVMn-WBC 的相应动力学参数见表 1 所示。由图 5 与表 1 可知,在准二级吸附动力学模型数据中,相关系数 R^2 高达 0.999 9,拟合计算所得理论最大吸附量与试验所得吸附量相较于

准一级动力学模型更为接近实测吸附量, 因此 nZVMn-WBC 对 U(VI) 的吸附过程更符合准二级动

力学,nZVMn-WBC 去除 U(VI) 的整个过程以化学吸附为主导。

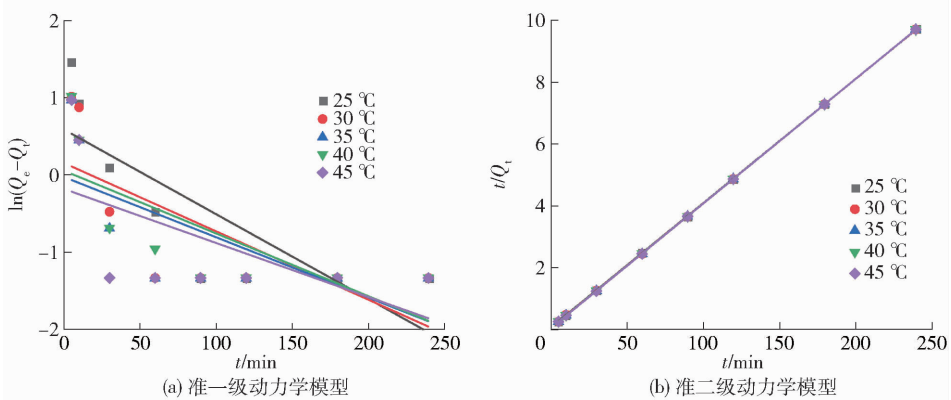


图 5 吸附动力学拟合模型
Fig. 5 Adsorption kinetic fitting model kinetic model

表 1 吸附动力学参数
Table 1 Adsorption kinetic parameters

温度/℃	$Q_{e,exp}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	准一级动			准二级动		
		$Q_{e,cal}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$Q_{e,cal}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_2/min^{-1}	R^2
25	24.74	1.79	0.011 0	0.609 2	24.87	0.041 4	0.999 9
30	24.74	1.16	0.008 9	0.437 7	24.81	0.076 4	0.999 9
35	24.74	0.97	0.007 8	0.407 6	24.80	0.107 3	0.999 9
40	24.74	1.05	0.008 1	0.473 3	24.80	0.092 1	0.999 9
45	24.74	0.83	0.007 0	0.273 8	24.78	0.131 8	0.999 9

3.2 还原动力学

为了进一步了解反应机理及证明还原能力的存在,需进行与还原过程相关的动力学分析。绘制还原速率曲线,从而展示反应随时间的变化。同时采用还原动力学模型研究分析还原过程,拟合方程如(5)所示^[16]。结果如图 6 所示。

$$\ln(C_t/C_0) = -K_{obs}t \tag{5}$$

式中: C_t 为时间 t 时溶液中 U(VI) 的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_0 为初始溶液中 U(VI) 的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_{obs} 为观察到的速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min 。

图 6(a)表明,不同温度下的材料在 50 ~ 90 min 内的还原速率较快,之后还原速率趋于平衡接近于

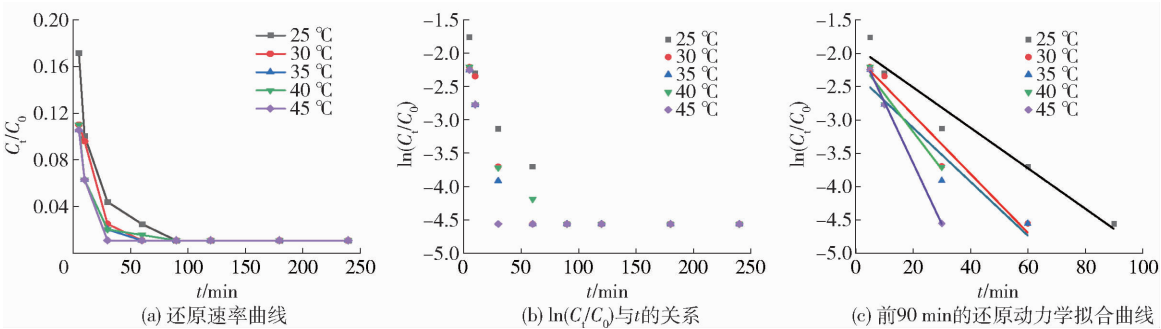


图 6 还原动力学拟合模型
Fig. 6 Reduction kinetics fitting model

0。这是由于,温度越高反应进行越快,因此在 50 ~ 90 min 内的不同时间点达到速率平衡接近于 0。此外这还说明 nZVMn-WBC 材料初期活性位点丰富,导致这一阶段反应迅速原因,能将 U(VI)快速吸附到表面,同时零价锰迅速与 U(VI)发生还原反应;50 ~ 90 min 后,还原速率接近零并保持不变,溶液中 U(VI)去除的主要机制转变为吸附过程。图 6(b)表明,在整个反应过程内,ln(C_t/C₀)与 t 未呈现线性相关关系,表明还原动力学模型在较宽的时间范围内不适用。分别对不同温度达到速率平衡的时间点以内的试验数据进行 ln(C_t/C₀)与 t 的线性拟合,结果如图 6(c)所示,所有温度下,还原动力学模型的相关系数(R²)均较高,进一步证明还原反应仅在此时间段发生。还原动力学得出 nZVMn-WBC 可通过还原和吸附的过程去除 U(VI)。

3.3 吸附等温线

对除铀过程的等温吸附线进行研究有利于了解 nZVMn-WBC 的界面状态并探明 nZVMn-WBC 对铀的吸附机理。为探究 nZVMn-WBC 与 U(VI)的作用机

制,进行 Langmuir、Freundlich 两种等温吸附模型拟合。Langmuir、Freundlich 方程见式(6)(7)^[25]。

C_e / Q_e = 1 / (K_L Q_m) + C_e / Q_m (6)

ln Q_e = ln K_F + 1/n ln C_e (7)

式中:C_e为反应平衡时 U(VI)质量浓度,mg·L⁻¹;Q_e、Q_m分别为平衡时的吸附量和最大吸附量,mg·g⁻¹;K_L、K_F为 Langmuir、Freundlich 平衡常数,L·mg⁻¹;n 为 Freundlich 常数。

图 7 为 nZVMn-WBC 去除铀的等温线拟合,nZVMn-WBC 的相应等温吸附参数如表 2 所示。由图 7 和表 2 可知,Langmuir 模型对试验结果的拟合程度较高,相关系数 R²值为 0.993 6,且拟合所得最大去除量(483.09 mg·g⁻¹)与实际(473.48 mg·g⁻¹)较为接近。由此可知该吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型,进一步说明吸附过程是表面单分子层吸附。在 Freundlich 模型中,1/n 小于 1,表明该吸附过程较易进行。

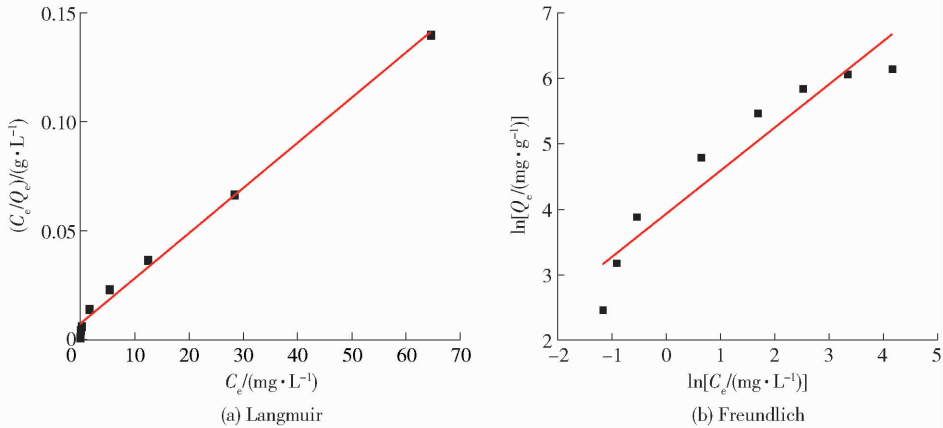


图 7 等温吸附拟合模型

Fig.7 Isothermal adsorption fitting model

表 2 等温吸附参数

Table 2 Isothermal adsorption parameters

材料	Langmuir			Freundlich		
	Q _m /(mg·g ⁻¹)	k _L /(L·mg ⁻¹)	R ²	k _F /(L·mg ⁻¹)	1/n	R ²
Mn ⁰ -WBC	483.09	0.297 8	0.993 6	50.50	0.658 6	0.903 3

4 稳定性和去除机理

4.1 稳定性

探究干扰离子和有机物对 nZVMn-WBC 除铀性

能的影响,干扰离子为阳离子 K⁺、Ca²⁺、Na⁺,阴离子 SO₄²⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻,有机物为腐殖酸。固定实验条件为初始铀浓度 10 mg·L⁻¹、室温、溶液体积 25 mL、材料投加量 0.01 g、反应时间 0 ~ 250 min,结

果如图 8(a)~(c)所示,图 8(d)为吸附材料的循环性能测试结果。

图 8(a)为阳离子对 nZVMn-WBC 除铀性能的影响。由图 8(a)可知, Ca^{2+} 对于 nZVMn-WBC 的除铀效果有着明显的影响。这可能是因为阳离子可发生水合反应形成具有不同半径的水合离子,而水合离子半径不同会导致其与材料的吸附亲和力不同,半径较小的这类离子竞争吸附位点的能力更强。 Ca^{2+} 的水合离子半径小于 K^+ 与 Na^+ ,能够与水环境体系中的 U(VI) 竞争材料的活性位点^[26],导致材料的除铀性能有所下降^[27]。

图 8(b)与(c)分别为阴离子和腐殖酸对 nZVMn-WBC 除铀性能的影响。由图可知,在多种阴离子和腐殖酸存在的情况下,nZVMn-WBC 仍具有对铀的强吸附能力,在 100 min 内去除率均达到 95% 以上。鉴于多数干扰物质对 nZVMn-WBC 除铀性能的影响有限,因此 nZVMn-WBC 对 U(VI) 有良好的选择性。

如图 8(d)为 nZVMn-WBC 除铀的循环稳定性测试结果。循环条件设立为初始铀浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、室

温、溶液体积 25 mL、材料投加量 0.01 g、反应时间 90 min,采用碳酸钠进行解吸,由图可知,前 3 次循环除铀性能均保持稳定在 90% 以上,第 4 次循环开始出现下降趋势,第 5 次循环除铀性能降至 72.02%,这可能是由于循环实验中离心、洗涤等过程造成的材料质量减少,以及解吸剂也可能影响材料表面的官能团,因此导致了第五次循环出现了明显的下降,鉴于这些因素的影响在实际应用中可增大材料的投加量以削循环性能下降的现象。

4.2 材料表征

基于 SEM-EDS 分析,对材料表面微观结构和元素成分进行分析。图 9(a)~(c)分别为 WBC 空白及 nZVMn-WBC 对 U(VI) 作用前、后的 SEM 图像。

由图可知,原始核桃壳生物炭呈多孔的蜂窝状样貌(图 9(a));负载了零价锰的生物炭表面上出现新的物质,不规则的颗粒呈现出球形的纳米团簇,根据以往使用硼氢化钠还原法制备零价锰的研究可推测^[28],该样品是零价锰和氧化锰的混合物,零价锰和氧化锰的混合物覆盖并填充在基材的表面及孔道之中,导致 nZVMn-BC 的表面更加粗糙(图 9

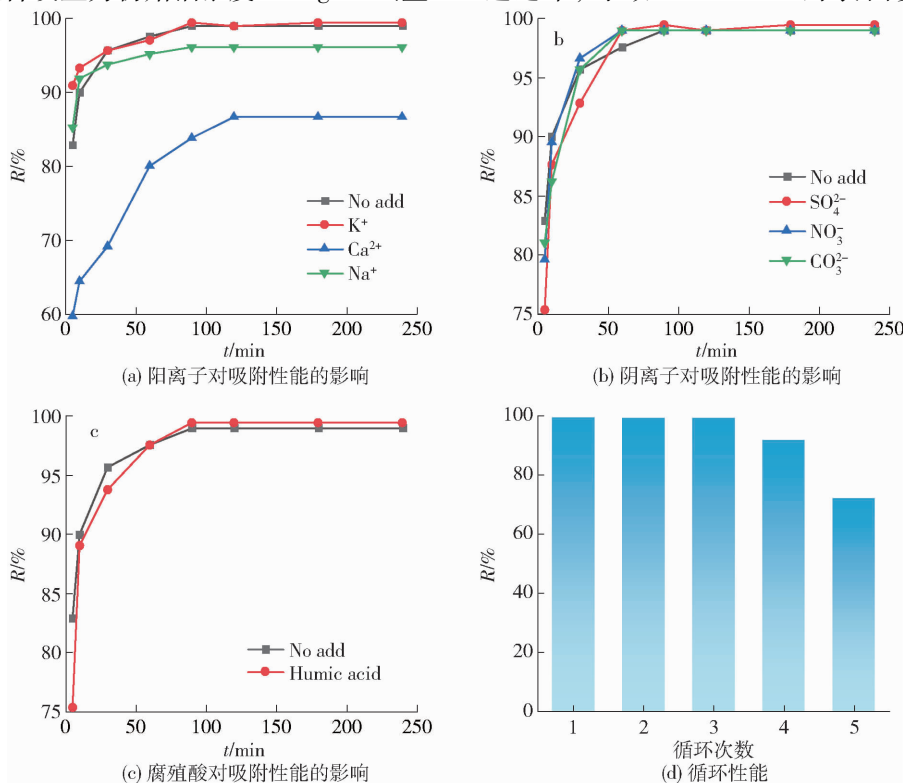


图 8 (a-c) 阴阳离子及腐殖酸对材料吸附性能的影响; (d) 循环性能
Fig.8 Effect of anion and humic acid on the adsorption properties of materials;
(d) Cycling performance

(b)),并增加了材料的比表面积,增强了材料对铀的去除性能;在含铀废水中反应后的 nZVMn-BC,从之前的不规则颗粒转变为均匀细腻的颗粒,分布于材料表面,这可能是反应之后铀颗粒均匀附着于材料表面而导致(图 9(c))。同时,EDS 能谱分析清楚显示,核桃壳生物炭的主要成分是碳、氧元素(图 9(d));相比之下,nZVMn-WBC 的主要成分是碳、氧

和锰(图 9(e)),与核桃壳生物炭相比,nZVMn-WBC 的相对碳含量降低,然而,其锰含量显著提高,表明成功地将锰元素负载到了核桃壳生物炭上。根据 nZVMn-WBC 反应前后的 EDS 图谱对比(图 9(f))可以看出在反应后出现了 U 元素,这表明 nZVMn-WBC 对溶液中 U(VI)有捕获作用,与 SEM 分析的结论一致。

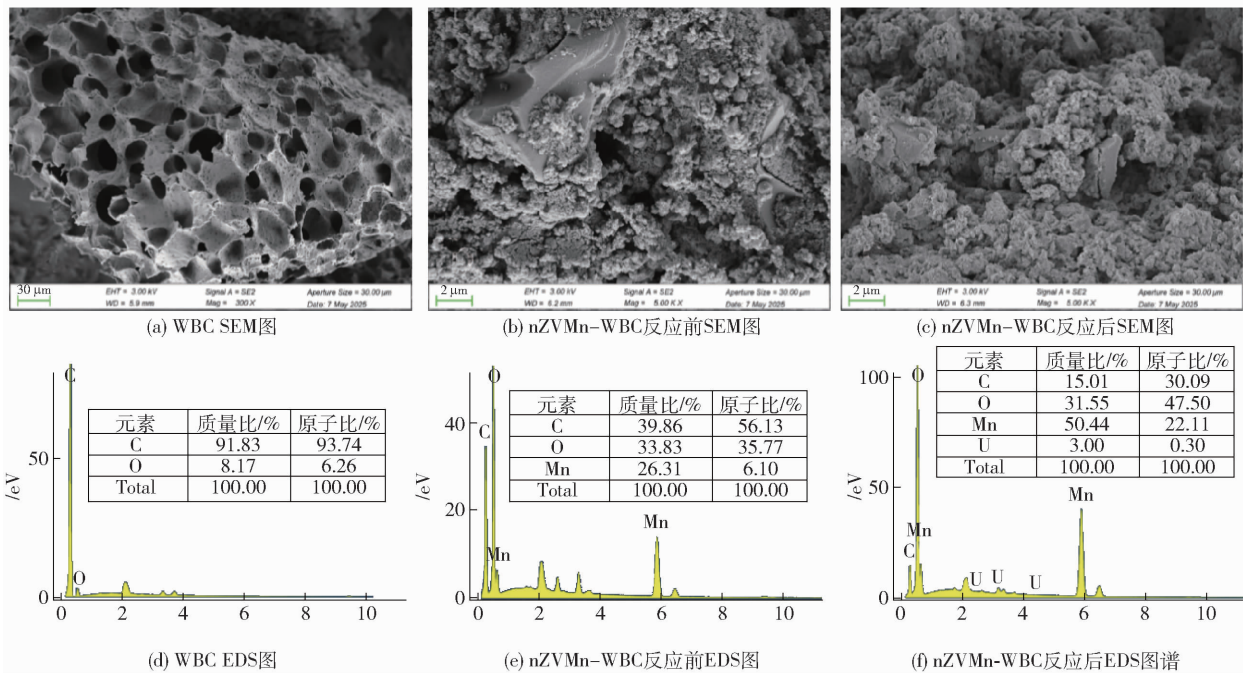


图 9 空白 WBC 及 nZVMn-WBC 反应前、后的 SEM 及 EDS 图

Fig. 9 SEM and EDS images of blank WBC and nZVMn-WBC before and after reaction

图 10 为材料的 XRD 分析。图 10 表明,原始生物炭 WBC 的衍射峰出现在 $2\theta = 26.6^\circ$ 、 43.45° 、 60.02° ,其与有序石墨(PDF#26—1076)一致^[29]。在负载纳米零价锰后,这些特征峰消失,表明负载后材料的结构有所改变,此外可以观察到 nZVMn-WBC 材料在反应前后 XRD 图像未发生明显改变,表明在反应后铀可能呈现非晶物象存在。另外 XRD 未见零价锰特征峰,这可能是由于零价锰的晶体结构受制备条件的影响,表明锰可能以非晶态微晶结构或非晶态分散在生物炭上^[30]。

图 11 为 nZVMn-WBC 反应前后的 XPS 表征结果。图 11(a)为 nZVMn-WBC 吸附铀前后的 XPS 全谱图。全谱图分析表明,吸附后在 382 eV 的位置出现了新的峰,对应于 U4f 的特征峰,这可证明 nZVMn-WBC 成功捕获了铀;O1s 的相对强度在吸附后下降,表明含氧基团可能对 U(VI)的去除存在影

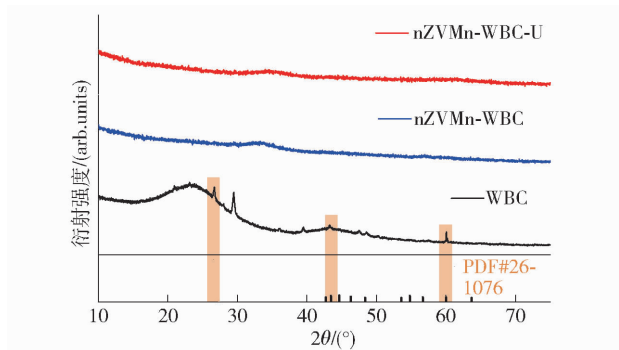


图 10 nZVMn-WBC 吸附铀前后的 XRD

Fig. 10 XRD of nZVMn-WBC before and after uranium adsorption

响。由图 11(b)可以观察到,反应之后有不同的结合能峰,这些峰分别与 U(IV)和 U(VI)有关^[31],这再次表明 nZVMn-WBC 可成功捕获铀酰离子,这也与 ESD 结果一致;此外可以在 381.75 eV 和

392.48 eV 看见属于 U(Ⅳ)) 的结合能峰,证实了 nZVMn-WBC 对 U(Ⅵ)具有还原能力,这也验证了还原动力学的结果。图 11(c)显示,Mn2p 光谱通过卷积可以分离出五个峰:Mn⁰(639.8 eV)、Mn(Ⅱ)(641.2 eV)、Mn(Ⅲ)(642.4 eV)和 Mn(Ⅳ)(643.5 eV),以及卫星峰^[32]。除 Mn⁰以外的其他价态峰是由于材料在保存与表征过程中被氧化出现的。此外观察到 Mn⁰峰相比于其氧化物峰更小,这可能是零价金属的核心-壳层结构导致的,该结构中心由零价金属组成,外层为金属氧化物涂层^[33],因此表面零价 Mn⁰含量较低,所表征出的峰相比较小。

并且在反应之后零价锰的峰完全消失,由此可判断其参与了还原 U(Ⅳ)的反应过程(式(8))。表面的 O1s 光谱(图 11(d))显示了三个峰:氧化层中 nZVMn 晶格中的氧(Mn—O),位于 530.4 eV;由于表面羟基化而产生的 Mn—OH,位于 531.6 eV;吸附剂表面吸附水的氧(Mn—O),位于 532.6 eV^[34]。值得注意的是,在去除铀后,在 529.8 eV 处出现了一个新的峰,这证实了 Mn—OH 与 U(Ⅵ)之间存在表面络合现象(式(9))^[35-36]。

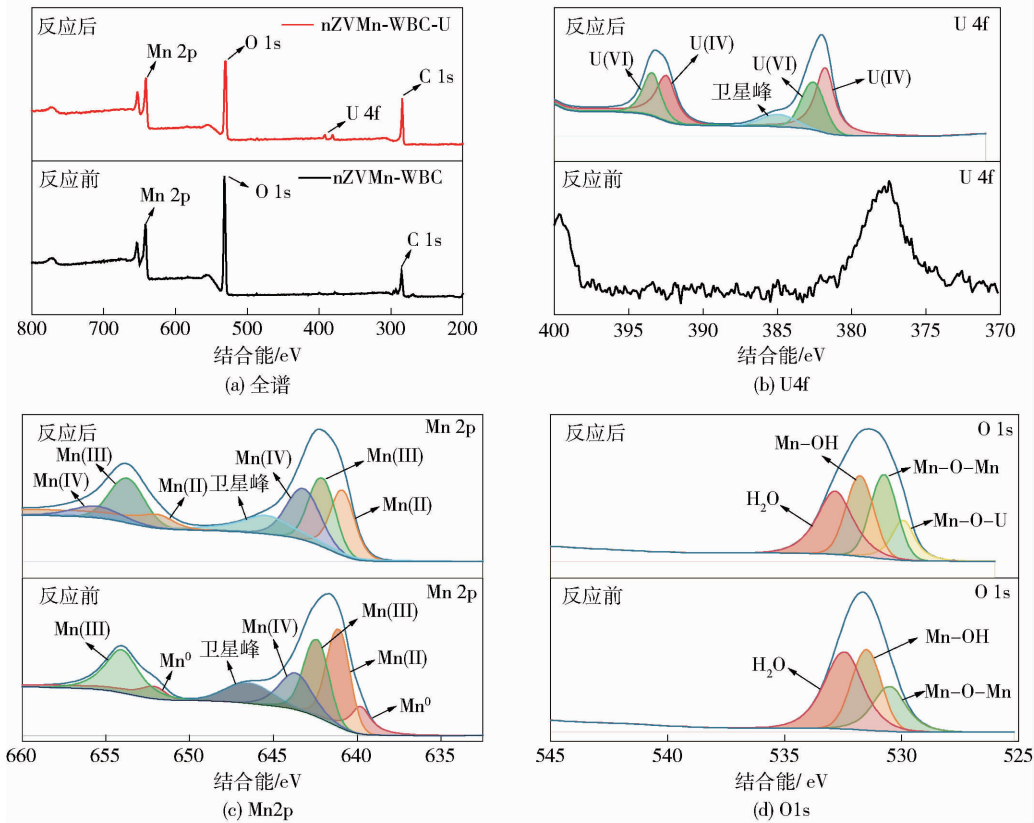
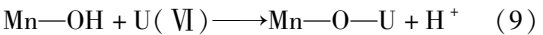
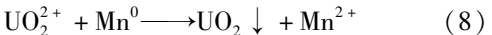


图 11 nZVMn-WBC 反应前后 XPS 分析

Fig. 11 XPS before and after nZVMn-WBC reaction

图 12 为 nZVMn-WBC 反应前后的 BET 结果。比表面积是决定材料吸附性能的关键要素。通过 BET 测试分析了 nZVMn-WBC 反应前后的比表面积及孔隙特征,以探究反应前后 nZVMn-WBC 在孔隙和比表面积上的变化。图 12(a)可以看出,反应前后的 N₂等温线均为Ⅳ型等温线;对反应前后的 nZVMn-WBC 进行 BET 分析,发现反应后比表面积由 128.801 1 m²/g 降低至 77.977 9 m²/g,这可能是由

于 nZVMn-WBC 吸附铀后堵塞了孔径所造成。图 12(b)为孔径分布图,可知反应前平均吸附孔径为 18.670 1 nm,而反应后平均吸附孔径为 6.157 9 nm,这可能是吸附的铀颗粒堵塞孔径所致。

综上所述,nZVMn-WBC 在捕获溶液中铀酰离子的过程涉及多种机制,主要表现为化学吸附、络合作用、静电吸引的物理吸附作用,以及 nZVMn-WBC 中的 nZVMn 将 U(Ⅵ)还原为不溶的 U(Ⅳ)。

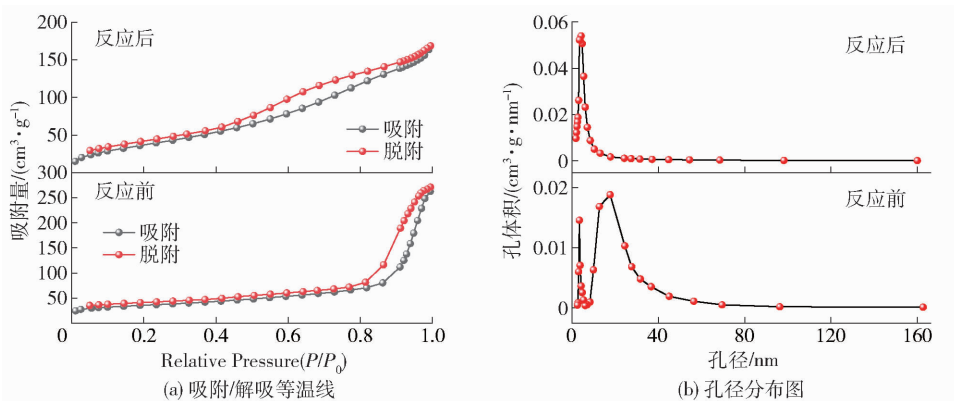


图 12 nZVMn-WBC 反应前后的 BET 分析

Fig. 12 BET analysis before and after nZVMn-WBC reaction

5 结论

本研究采用单因素吸附试验考察 nZVMn-WBC 去除溶液中 U(VI) 的性能, 确定该材料对 U(VI) 的最佳去除条件, 并建立动力学和吸附等温线模型, 进一步探究该材料对溶液中 U(VI) 的吸附行为, 还结合表征结果分析了材料的理化性质及吸附机理。

1) 在 pH = 5.5、nZVMn-WBC 投加量 0.01 g、时间 90 min、铀初始浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附温度 298.15 K 的条件下, nZVMn-WBC 对铀的最大去除量为 $473.48 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2) nZVMn-WBC 对铀的吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型, 为化学吸附过程的单层吸附方式。

3) SEM-EDS、XRD、XPS 和 BET 分析表明, nZVMn-WBC 呈现出不规则颗粒并呈现出球形的纳米团簇均匀覆盖并填充在生物炭的表面及孔道之中, 也证实材料成功捕获铀酰离子。反应前后材料结构未发生变化, 部分 U(VI) 还原为 U(IV) 附着在 nZVMn-WBC 表面。捕获后 nZVMn-WBC 比表面积有所下降。

4) 分析 nZVMn-WBC 吸附铀前后理化性质的变化, 认为对铀的去除过程主要依赖于化学吸附, 属于表面单层吸附方式并存在还原过程, 且伴有静电吸附及 Mn-OH 与 U(VI) 的表面络合作用。

5) 探究 nZVMn-WBC 除铀的循环稳定性测试, 前 3 次循环去除铀性能均保持稳定在 90% 以上, 第 4 次循环开始出现下降趋势, 第 5 次循环除铀性能降至 72.02%, 原因可能是试验过程中材料损耗及

解析剂对表面官能团的破坏, 实际应用中可通过增大投加量来弥补这一影响。

[参考文献]

- [1] 辛燕, 赵毅, 樊小磊. 一锅法一次性合成片状羟基磷灰石及其对废水中铀的去除性能及机理研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(1): 127–141.
XIN Yan, ZHAO Yi, FAN Xiaolei. One-pot one-time synthesis of lamellar hydroxyapatite and its removal performance and mechanism of uranium in wastewater [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(1): 127–141.
- [2] 马梦月, 杨仕仪. 含铀废水的危害及其重要处理技术研究进展[J]. 有色设备, 2024, 38(4): 34–43, 64.
MA Mengyue, YANG Shiyi. Hazards of uranium wastewater and its important treatment technology research progress [J]. Nonferrous Equipment, 2024, 38(4): 34–43, 64.
- [3] 张益硕, 周仲魁, 李龙祥, 等. 新型三元复合材料对低浓度含铀废水的去除性能及机制[J]. 稀有金属, 2024, 48(2): 196–213.
ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, LI Longxiang, et al. Removal performance and mechanism of novel ternary composites for low concentration uranium-containing wastewater [J]. Rare Metals, 2024, 48(2): 196–213.
- [4] LIAO Jun, HE Xiaoshan, ZHANG Yong, et al. Bismuth impregnated biochar for efficient uranium removal from solution: adsorption behavior and interfacial mechanism[J]. Science of The Total Environment, 2022, 819: 153145.
- [5] CHEN Xinchun, XIA Hongtao, LV Jiang, et al. Magnetic hydrothermal biochar for efficient enrichment of uranium(VI) by embedding Fe_3O_4 nanoparticles on bamboo materials from “one-pot” strategy[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023b, A 658: 130748.
- [6] GONG Li, ZHANG Lizhi. Oxyanion-modified zero valent iron with excellent pollutant removal performance[J]. Chem. Commun, 2023, 59: 2081–2089.
- [7] YUAN Peng, WANG Jianqiao, PAN Yijun, et al. Review of biochar for the management of contaminated soil: preparation,

- application and prospect [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 659: 473–490.
- [8] GUO Lijun, PENG Liangqiong, LI Jiheng, et al. Highly efficient U(VI) capture from nuclear wastewater by an easily synthesized lignin-derived biochar: adsorption performance and mechanism [J]. *Environmental Research*, 2023, 223: 115416.
- [9] YE Tianzhen, HUANG Bin, WANG Yun, et al. Rapid removal of uranium (VI) using functionalized luffa rattan biochar from aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, A 606: 125480.
- [10] AHMED, Waqas, MEHMOOD Sajid, QASWAR Muhammad, et al. Oxidized biochar obtained from rice straw as adsorbent to remove uranium (VI) from aqueous solutions [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 105104.
- [11] 燕翔, 杨建东, 韩丽, 等. 壳聚糖/磁性核桃壳生物炭的制备及其对高浓度 Pb(II) 的吸附 [J]. *中国有色冶金*, 2023, 52(5): 135–145.
- YAN Xiang, YANG Jiandong, HAN Li, et al. Preparation of chitosan/magnetic walnut shell biochar and its adsorption of high concentrations of Pb(II) [J]. *China Nonferrous Metals*, 2023, 52(05): 135–145.
- [12] 张钰, 钟顺清. 硫铁改性核桃壳生物炭对汞的吸附性能研究 [J/OL]. *环境保护科学*, 1–14 [2025–06–19].
- ZHANG Yu, ZHONG Shunqing. Study on the adsorption performance of sulfur-iron modified walnut shell biochar on mercury [J/OL]. *Environmental Protection Science*, 1–14 [2025–06–19].
- [13] 潘国宇. 纳米铁改性的核桃壳生物炭对硝酸盐氮的去除 [J]. *辽宁化工*, 2025, 54(5): 771–773.
- PAN Guoyu. Removal of nitrate nitrogen by nano-iron-modified walnut shell biochar [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2025, 54(5): 771–773.
- [14] CHEN Quan, CHENG Xiangmei, LIU Shengsheng, et al. Multi-heteroatom self-doped microporous biochar derived from fish scale for boosting uranium immobilization performance [J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 136: 110052.
- [15] WHITE Robin J, LUQUE Rafael, BUDARIN Vitaliy L, et al. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(2): 481–494.
- [16] SHI Hanjin, ZHANG Yishuo, MA Mengyue, et al. Research on the removal of uranium from aqueous solution by corn starch-loaded nano zero-valent iron materials [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2025, 334(5): 3471–3481.
- [17] PANDA Amulya Prasad, ROUT Priyank, JENA Kishore K, et al. Core-shell structured zero-valent manganese (ZVM): a novel nano-adsorbent for efficient removal of As(III) and As(V) from drinking water [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(16): 9933–9947.
- [18] DADA Adewumi O, ADEKOLA Folahan A, ODEBUNMI Ezekiel O. Liquid phase scavenging of Cd(II) and Cu(II) ions onto novel nanoscale zerovalent manganese (nZVMn): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. *Environmental nanotechnology, monitoring & management*, 2017, 8: 63–72.
- [19] LONG Jianyou, ZHENG Yiji, ZHA Shuxiang, et al. Freshly formed elemental sulfur-sulfidated zero-valent manganese for enhanced chromium (VI) removal from wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 144714.
- [20] SHI Zhengqin, ZHANG Ping, LI Xiaohan, et al. Thallium removal from wastewater using sulfidized zero-valent manganese: Effects of sulfidation method and liquid nitrogen pretreatment [J]. *Chemosphere*, 2023, 318: 137971.
- [21] LI Xiaohan, HUANG Juanxi, SHI Zhangqin, et al. Reduction and adsorption of uranium (VI) from aqueous solutions using nanoscale zero-valent manganese [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 342: 118088.
- [22] 张益硕, 周仲魁, 李龙祥, 等. 羟基磷灰石改性膨润土对铀的吸附效果及其机制 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(12): 6740–6755.
- ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, LI Longxiang, et al. Adsorption effect of hydroxyapatite-modified bentonite on uranium and its mechanism [J]. *Journal of Composite Materials*, 2023, 40(12): 6740–6755.
- [23] MON Phyu Phyu, CHO Phyu Phyu, Vidyasagar Devthade, et al. Synergistic sorption: Enhancing arsenic (V) removal using biochar decorated with cerium oxide composite [J]. *Materials Today Sustainability*, 2024, 25: 10.
- [24] 张益硕, 吕欣怡, 龚逸, 等. 新型铁钡双金属氢氧化物对水中铀的去除 [J]. *中国有色冶金*, 2025, 54(2): 114–124.
- ZHANG Yishuo, LU Xinyi, GONG Yi, et al. Removal of uranium from water by a novel iron-barium bimetallic hydroxide [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2025, 54(2): 114–124.
- [25] ZHANG Y, WU X, XIN Y, et al. Rapid removal of uranyl ions from acidic wastewater by hydrophilic and dual surface negative charge composite materials [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 365: 132742.
- [26] CAI Huaming, LIN Xiaoyan, QIN Yao, et al. Hydrothermal synthesis of carbon microsphere from glucose at low temperature and its adsorption property of uranium (VI) [J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2017, 311(1): 695–706.
- [27] TANG Li, LI Mingzhe, ZHANG Yishuo, et al. Metal oxide assisted magnetic NiFe₂O₄ for efficient recovery of uranium from solution [J]. *Physica Scripta*, 2025, 100(4): 045948.
- [28] LI Xiaohan, HUANG Juanxi, SHI Zhengqin, et al. Reduction and adsorption of uranium (VI) from aqueous solutions using nanoscale zero-valent manganese [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 342: 118088.
- [29] YING Dai, HONG Peng, FAN Jiali, et al. Removal of uranium using MnO₂/orange peel biochar composite prepared by activation and in-situ deposit in a single step [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2020, 142: 105772.
- [30] FENG Xiangdong, LIU Shanjian, YUE Kang, et al. Insight into the promotional effect of Mn-modified nitrogenous biochar on the NH₃-SCR denitrification activity at low temperatures [J].

- Energy, 2023, 285: 129323.
- [31] CHEN Junjie, WU Hui, SHENG Guodong, et al. Graphene oxide-mediated the reduction of U(VI), Re (VII), Se (VI) and Se (IV) by Fe (II) in aqueous solutions investigated via combined batch, DFT calculation and spectroscopic approaches [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133844.
- [32] LI Xian, CHENG Hefa. Mn-modified biochars for efficient adsorption and degradation of cephalexin: Insight into the enhanced redox reactivity [J]. Water Research, 2023, 243: 120368.
- [33] MORTAZAVIAN Soroosh, AN Hyeunhwan, CHUN Dongwon, et al. Activated carbon impregnated by zero-valent iron nanoparticles (AC/nZVI) optimized for simultaneous adsorption and reduction of aqueous hexavalent chromium: Material characterizations and kinetic studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 781–795.
- [34] WU Zhijing, LI Xiangping, LI Huosheng, et al. Facile synthesis of novel tremella-like MnO @ Mn₂O₃ and its exceptional performance on removal of phosphate [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105635.
- [35] ZHANG Xiaowen, ZHANG Lijiang, LIU Yong, et al. Mn-substituted goethite for uranium immobilization: a study of adsorption behavior and mechanisms [J]. Environmental Pollution, 2020, 262: 114184.
- [36] WANG Zimeng, LEE Sung-Woo, CATALANO Jeffrey G, et al. Adsorption of uranium (VI) to manganese oxides: X-ray absorption spectroscopy and surface complexation modeling [J]. Environmental science & technology, 2013, 47(2): 850–858.

Removal performance and mechanism of uranium(VI) by biochar loaded with nano zero-valent manganese

SHI Hanjin, ZHANG Yishuo, TANG Li, MA Mengyue, LI Xiaoyan

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

Abstract: Adsorption methods are widely used in the treatment of uranium-containing wastewater, and biochar is used to make adsorbents due to its advantages of low cost, no secondary pollution, good stability, and large specific surface area. Several scholars have used walnut shells to prepare biochar for removing pollutants from water bodies. However, due to limited binding sites and slow adsorption rates, the adsorption capacity of raw biochar for radionuclides is limited. Therefore, composite material technology is required to enhance the adsorption capacity of biochar. This study utilized zero-valent manganese (nZVMn) with strong reducing properties to modify walnut shell biochar, preparing biochar-loaded nano-zero-valent manganese composite material (nZVMn-WBC). The uranium removal capacity of the composite material was investigated through experimental conditions. The uranium removal mechanism of the composite material was explored using adsorption kinetics, reduction kinetics, isothermal adsorption models, and modern characterization techniques such as SEM, XPS, and XRD, leading to the following main conclusions. Under optimal experimental conditions of pH 5.5, material dosage of 0.01 g, adsorption time of 90 min, initial uranium concentration of 300 mg·L⁻¹, and room temperature, the maximum adsorption capacity of nZVMn-WBC reached 473.48 mg·g⁻¹, indicating its promising application prospects for the efficient removal of U(VI). Stability tests show that nZVMn-WBC has excellent anti-interference performance. The first four uranium removal performances are good, but the fifth uranium removal performance decreases, possibly due to material loss during the test and the destruction of surface functional groups by the resolving agent. In practical applications, this effect can be compensated for by increasing the dosage. The changes in the physical and chemical properties of nZVMn-WBC before and after uranium adsorption were analyzed, and it was concluded that the uranium removal process mainly relied on chemical adsorption, which was a surface monolayer adsorption method accompanied by a reduction process, as well as electrostatic adsorption and surface complexation between Mn-OH and U(VI).

Key words: uranium-containing wastewater; zero-valent manganese; biochar; walnut shells; composite adsorbent materials; chemical adsorption; electrostatic adsorption; surface complexation