

综合利用与环保

引文格式: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, LYU Xinyi, GONG Yi, et al. Removal of uranium from water by new iron-barium bimetallic hydroxide [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(2): 114-124.

新型铁钡双金属氢氧化物对水中铀的去除

张益硕, 吕欣怡, 龚逸, 马梦月, 辛燕, 石瀚晋, 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] 采用吸附技术处理含铀废水具有操作简单、绿色清洁、去除性能优异等优点,开发高效且制备简单的新型吸附材料是该领域的重要研究课题。双金属氢氧化物具有合成简单、吸附性能优异等特点,成为高效处理含金属离子废水的潜在吸附材料,但文献报道的钴镁双金属氢氧化物对铀的最大吸附量仅为 $9.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 且成本昂贵。本研究采用一步合成法简易制备出新型铁钡双金属氢氧化物吸附材料,对其进行表征与分析,并进行单因素条件试验考察优化工艺参数,得到以下主要结论:Fe-Ba 双金属氢氧化物为不规则的类颗粒结构并存在一定的孔隙,主要由 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 BaCO_3 所组成,含有丰富的羟基和碳酸根,羟基和碳酸根对铀的络合为主要的吸附机理;该吸附材料去除废水中 $\text{U}(\text{VI})$ 的较优条件为温度 25°C 、 $\text{pH}=5.5$ 、固液比 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、时间 50 min ,该条件下对含 $\text{U}(\text{VI}) 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 废水中铀去除率为 96.52% ;该吸附材料受干扰离子和腐殖酸的影响较小,处理含 $\text{U}(\text{VI}) 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 废水对铀具有一定的选择性;吸附模型分析表明,该吸附材料对铀的去除以单层和化学吸附为主,最大吸附量可达 $163.93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该吸附材料适合处理含铀 $5 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 废水,且具有制备简单、无二次污染及成本低的优势,具有工业应用价值。

[关键词] 含铀废水;吸附材料;双金属氢氧化物;铁钡双金属氢氧化物;钴镁双金属氢氧化物;吸附机理;干扰离子

[中图分类号] [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)02-0114-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.02.012

0 引言

核能作为绿色清洁能源,已逐渐成为传统化石能源的主要替代品^[1]。然而,铀矿的不当开采、核

燃料制造、乏燃料后处理及军事活动等,使铀成为地表水、土壤和地下水的常见金属型污染物。铀具有化学毒性及较长的半衰期,如不经任何处理直接排放,易对生态环境和人类健康产生严重威胁^[2]。因此,高效处理水中的铀成为亟需解决的环境工程问题。目前,水中铀去除的主要方法有化学沉淀法、膜过滤法、离子交换法、还原法及吸附法等^[3],其中吸附技术由于操作简单、绿色清洁,去除性能优异等优点,其已成为去除水中铀的主要水处理技术。吸附材料中黏土矿物具有环境友好的优势,但去除效果较差^[4-7];纳米零价金属和金属有机框架的性质不稳定且易受外界干扰^[8];碳纳米管和石墨烯具有丰富的吸附官能团和较优的去除效果,但其制备较

[收稿日期] 2024-12-20 [修订日期] 2025-02-06

[录用日期] 2025-02-09 [出版日期] 2025-04-01

[第一作者] 张益硕(1998—),男,博士研究生,主要研究方向为绿色吸附材料及含铀废水高效处理。

[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] 国家自然科学基金(41761090);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(YC2024-B208, YC2024-S472)。

复杂且成本高^[9]。因此,继续开发高效且制备简单的新型吸附材料应成为水处理技术中的重要课题。

单金属氢氧化物材料已被用于金属离子的去除,但单金属氢氧化物材料存在吸附速率慢及去除能力有限等局限性^[10-11];双金属氢氧化物由于绿色环保,比表面积大,来源广泛,优异的吸附能力及分散性,已成为高效处理含金属离子废水的潜在吸附材料^[12]。另外,双金属氢氧化物性质稳定及制备简单,其作为有效的吸附剂,用于去除水中的重金属离子,相比单金属氢氧化物显著提升了污染物的去除能力。李冠超^[13]等成功合成了钴镁双金属氢氧化物,在最佳吸附条件下,可使稀土冶炼放射性废水中的 U(VI) 高效去除,去除率为 98.1%,处理后的铀含量达到《稀土工业污染物排放标准》(GB 26451—2011)排放标准要求。可见双金属氢氧化物在铀废水处理方面具有良好的应用前景。但钴镁双金属氢氧化物对铀的最大吸附量仅为 $9.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 且成本昂贵,另外,钴元素会引起水体的二次污染使人类患“硬质合金病”,因此研究吸附量高,价格低廉及对环境二次污染小的新型双金属氢氧化物具有重要的意义。

本研究采用一步合成法,简易制备一种新型的 Fe-Ba 双金属氢氧化物吸附材料,其主要由 Fe(OH)₃ 与 Ba(OH)₂ 的物相组成并含有丰富的吸附官能团,具有去除水中铀的能力。采用 SEM、EDS、XRD、FTIR 及 XPS 等分析方法对 Fe-Ba 双金属氢氧化物进行理化性质分析,通过单因素试验和吸附模型考察 Fe-Ba 双金属氢氧化物对铀的去除能力,并探究吸附机理,以期对水中铀的高效去除提供一种高效且经济的新型双金属氢氧化物吸附材料。

1 试验部分

1.1 试验试剂

本试验用到的主要试剂有 BaCl₂·2H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O、NaOH、HCl、C₂H₅OH,所有化学试剂均为分析纯,购自西陇化工股份有限公司;用 1 g/L 的铀标准溶液,配置不同浓度的模拟含铀废水。

1.2 材料制备

采用一步共沉淀法简易制备 Fe-Ba 双金属氢氧化物吸附材料。首先称取适量的 BaCl₂·2H₂O 与 Fe(NO₃)₃·9H₂O,并溶于超纯水中,再加入氢氧化钠生成沉淀,搅拌一定的时间,随后将沉淀水洗及醇

洗数次,放入真空干燥箱内烘干,研磨均匀后即可得到 Fe-Ba 双金属氢氧化物。

1.3 表征

扫描电镜(SEM, Scanning Electron Microscope)和 X 射线能谱仪(EDS, Nova NanoSEM 450)用于探究 Fe-Ba 双金属氢氧化物的形貌与元素组成,X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO MPD)分析 Fe-Ba 双金属氢氧化物的物相组成,X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Kalpha)用于研究材料表面的元素组成和价态。傅立叶变换红外光谱(FTIR, Nicolet iS 10)用于研究材料所含主要官能团。

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 Fe-Ba 双金属氢氧化物并在水浴中振荡一定时间。离心及过滤后,取上清液,用 ICP-OES 测定溶液中 U(VI) 的浓度;根据文献[5]中的去除率和吸附量公式验证材料的吸附能力,见式(1)(2)。

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: C_0 为 U(VI) 初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为材料吸附平衡时 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 吸附试验结果与讨论

2.1 初始溶液 pH 值对吸附结果的影响

固定试验条件温度 25 ℃、U(VI) 初始浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、固液比 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附时间 60 min,考察初始溶液 pH 值对 Fe-Ba 双金属氢氧化物除铀性能的影响,结果见图 1。

由图 1 可知,在 pH 值较低时,Fe-Ba 双金属氢氧化物对溶液中 U(VI) 的去除性能较差,这可能是因为 pH 值较低时溶液中 H^+ 较多,易与 UO_2^{2+} 产生竞争吸附,且在强酸的条件下材料可能会受到酸的腐蚀,对 U(VI) 的去除率较低;pH 值过高时,Fe-Ba 双金属氢氧化物对铀的去除性能也呈下降趋势,这可能是因为 pH 值过高时溶液中铀以较大离子半径且稳定的水合物存在,这些水合物吸附亲和力较低。本研究选择 pH=5.5 为最佳参数。

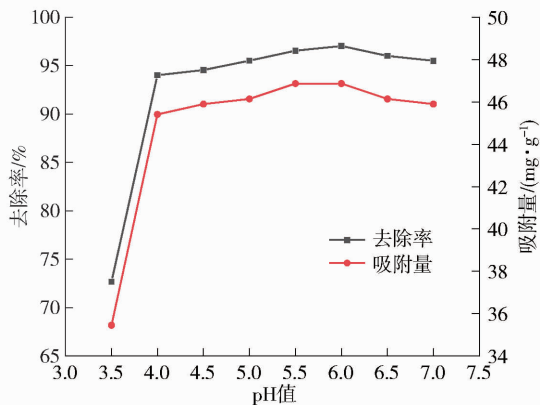


图1 pH值的影响

Fig. 1 Effect of pH

2.2 固液比对吸附结果的影响

固定试验条件温度 25 ℃、pH = 5.5、U(VI) 初始浓度 10 mg·L⁻¹、吸附时间 60 min, 考察固液比对 Fe-Ba 双金属氢氧化物除铀性能的影响, 结果见图 2。

由图 2 可知, 当固液比增加时, 铀去除率先增加后平衡, 而吸附量呈下降趋势。这可能是因为溶液体积一定时, 材料的固液比增加相当于增大材料与溶液的接触面积, 有效增加了活性位点, 提高了去除率; 但当固液比过大时, 即使提供了更多的活性位点, 溶液中的 U(VI) 已基本被吸附, 因此去除率趋于平衡; 而固液比过度增大时提供的更多活性位点无法被有效利用, 导致材料在单位质量上的吸附量下降。本研究选择最优固液比为 0.2 g·L⁻¹。

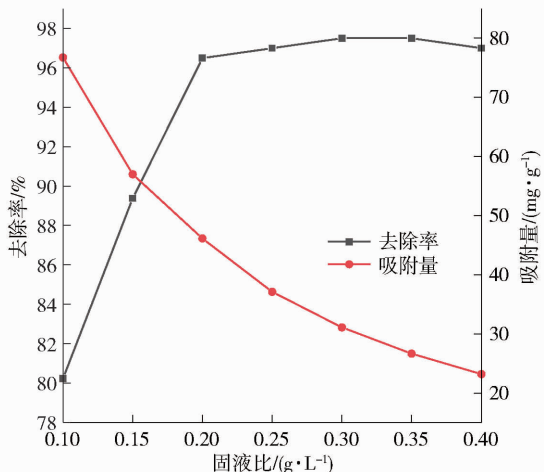


图2 固液比的影响

Fig. 2 Effect of solid-liquid ratio

2.3 吸附时间对吸附结果的影响

固定试验条件温度 25 ℃、pH = 5.5、U(VI) 初始

浓度 10 mg·L⁻¹、固液比 0.2 g·L⁻¹, 考察吸附时间对 Fe-Ba 双金属氢氧化物除铀性能的影响, 结果如图 3 所示。

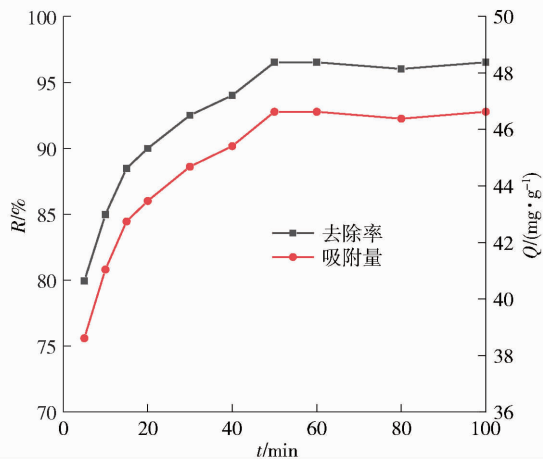


图3 时间的影响

Fig. 3 The influence of time

由图 3 可知, 随着时间的延长, Fe-Ba 双金属氢氧化物对溶液中 U(VI) 的去除率先提高后平衡, 这可能是因为反应初期材料拥有足够的活性位点, 能够充分有效地吸附溶液中大部分的 U(VI); 吸附 20 min 后, 随着时间的继续延长, 材料与 U(VI) 反应的活性位点逐渐减少, 溶液中 U(VI) 浓度也降低, 导致反应速率变慢; 超过 50 min 后, 溶液中 U(VI) 已基本被去除, 吸附达到动态平衡。本研究选择最优吸附时间为 50 min。

2.4 初始 U(VI) 浓度对吸附结果的影响

固定试验条件温度 25 ℃、pH = 5.5、固液比 0.2 g·L⁻¹、时间 50 min, 考察溶液初始 U(VI) 浓度对 Fe-Ba 双金属氢氧化物除铀性能的影响, 结果见图 4。

图 4 表明, 随着溶液中 U(VI) 初始浓度增加, 铀去除率整体呈下降趋势, 但吸附量呈上升趋势。这可能是因为固液比不变时材料提供的活性位点是一定的, U(VI) 浓度较低时, 材料可以去除大部分的 U(VI), 但随着初始浓度的不断升高, 有限的活性位点被大量的 U(VI) 占据, 但溶液中仍存在未被吸附的 U(VI), 因此去除率整体呈下降趋势。吸附量上升的原因可能是随着溶液初始浓度的升高, 活性位点被迅速有效利用及占据, 因此单位质量材料的吸附量上升; 当初始浓度继续增加, 材料逐步达到吸附饱和状态, 吸附量上升趋势逐渐减

缓。Fe-Ba 双金属氢氧化物,可在铀浓度为 5 ~ 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内高效除铀,适用于低浓度含铀废水的高效处理。

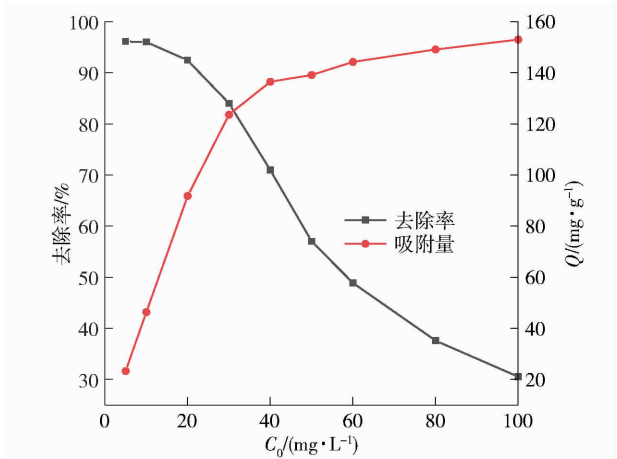


图 4 初始浓度的影响

Fig. 4 Effect of initial concentration

2.5 温度对吸附结果的影响

固定试验条件溶液 pH = 5.5、U(VI) 初始浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、固液比 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、时间 50 min,考察溶液温度对 Fe-Ba 双金属氢氧化物除铀性能的影响,结果见图 5。

由图 5 可知,温度的变化对 Fe-Ba 双金属氢氧化物去除溶液中 U(VI) 的性能存在一定的影响,适当提高温度,材料的除铀性能得到提升。这可能是因为适当提高温度,溶液中分子运动剧烈,溶液中铀的扩散率增高,因此温度适当提升有利于吸附的进行。

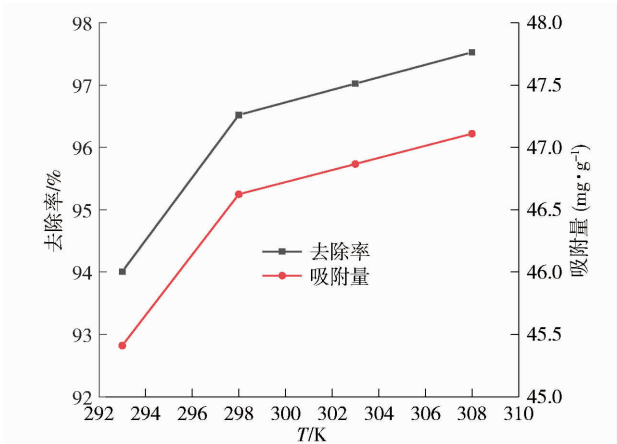


图 5 温度的影响

Fig. 5 Effect of temperature

3 吸附模型

3.1 吸附动力学

吸附动力学研究可描述吸附材料吸附溶质的速率,从而推测反应的宏观机理。采用准一级和准二级动力学模型进行动力学分析,拟合方程如(3)(4)所示^[4]。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中: Q_t 为材料在时间 t 下对 U(VI) 的去除量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_e 为反应平衡时的去除量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_1 为准一级动力学速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级动力学速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min 。

图 6 为 Fe-Ba 双金属氢氧化物去除铀的动力

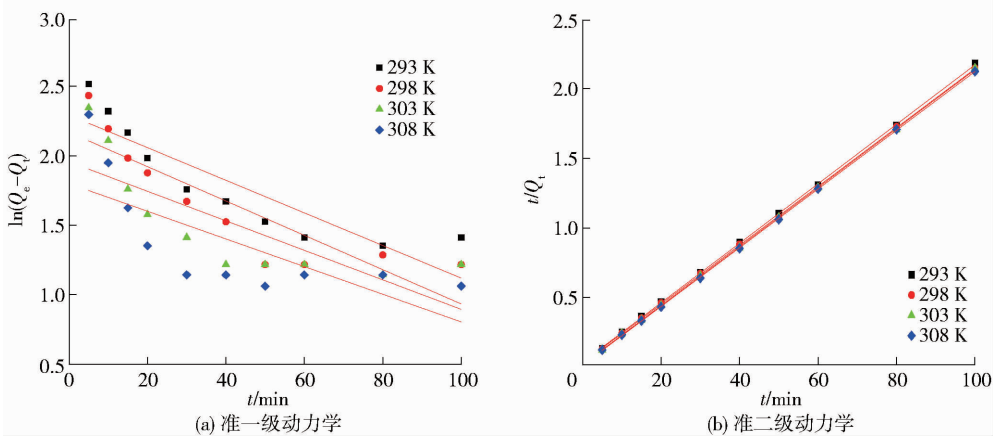


图 6 吸附动力学分析

Fig. 6 Adsorption model analysis

学拟合,由图6 计算出,Fe-Ba 双金属氢氧化物的准
二级动力学相关系数更接近于 1(表 1),且拟合最

大吸附量与实际吸附量更为接近,因此,Fe-Ba 双
金属氢氧化物去除铀的过程以化学吸附为主^[14]。

表 1 吸附动力学参数
Table 1 Dynamic parameters

T/K	准一级动力学			准二级动力学		
	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_1/min^{-1}	R^2	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_2/min^{-1}	R^2
293	9.893 9	0.011 7	0.771 1	46.882 3	0.012 5	0.999 8
298	8.740 3	0.012 3	0.736 8	47.393 4	0.014 2	0.999 8
303	7.069 1	0.010 6	0.580 2	47.281 3	0.022 4	0.999 2
308	6.043 4	0.010 0	0.478 2	47.483 4	0.028 8	0.999 3

3.2 吸附等温线

研究等温吸附能更有效了解使用材料的结构、界面状态,并且有助于分析吸附剂的吸附性能。
为探究 Fe-Ba 双金属氢氧化物与 U(VI)的作用机制,进行 Langmuir、Freundlich 两种等温吸附模型拟合。Langmuir、Freundlich 方程如式(5)(6)所示。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max}K_L}$$
 (5)

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$
 (6)

式中: C_e 为反应平衡时溶质浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Q_e 为反应平衡时单位吸附材料的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; $Q_{\max}$ 为 Fe-Ba 双金属氢氧化物的最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 结合常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 吸附系数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$;n 为 Freundlich 常数。
图 7 为 Fe-Ba 双金属氢氧化物去除铀的吸附等温线拟合过程。图 7 可计算出,Langmuir 吸附模型拟合程度更好(表 2),且计算出 Langmuir 吸附模型拟合得到的饱和吸附量($163.93\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)与实际吸附量($162.70\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)更接近,因此,Fe-Ba 双金

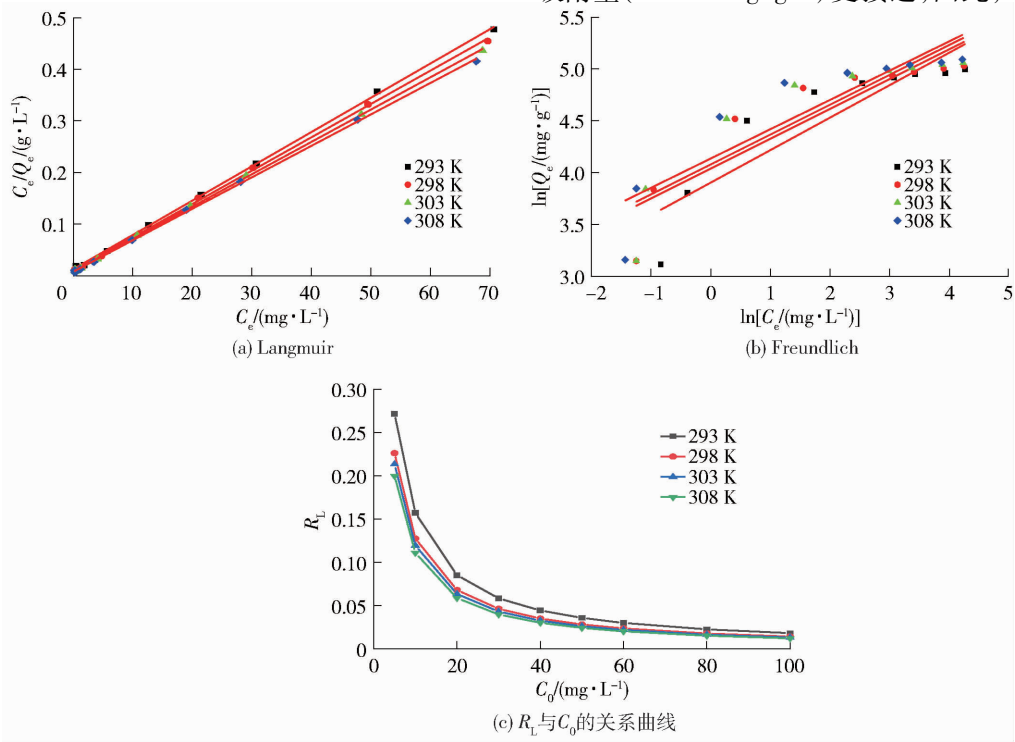


图 7 等温吸附模型拟合分析

Fig.7 Isothermal adsorption model fitting analysis

属氢氧化物对溶液中 U(VI) 的吸附是单层吸附^[15]。此外,计算出 Freundlich 常数 $1/n$ 在 0.2 ~ 0.4 之间,说明 Fe-Ba 双金属氢氧化物易吸附溶液中的 U(VI)。

采用无量纲分离因子 R_L ^[6, 7] 进一步说明 Fe-

Ba 双金属氢氧化物吸附铀的过程。图 7(c) 可看出,Fe-Ba 双金属氢氧化物对 U(VI) 有良好的吸附性能,当温度增加时, R_L 趋近于 0,说明温度升高更有利于 U(VI) 的去除,表明 Fe-Ba 双金属氢氧化物对铀的去除为吸热反应。

表 2 等温吸附参数

Table 2 Isothermal adsorption parameters

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	$K_F/(L \cdot g^{-1})$	$1/n$	R^2
293	150.38	0.5363	0.9994	49.62	0.3153	0.7773
298	154.56	0.6839	0.9994	56.82	0.2877	0.7859
303	159.49	0.7368	0.9996	59.13	0.2881	0.7742
308	163.93	0.8005	0.9995	62.60	0.2828	0.7736

4 选择性和吸附机理分析

4.1 溶液中阴阳离子和腐殖酸对材料吸附性能的影响

图 8(a) 为阳离子对 Fe-Ba 双金属氢氧化物除铀性能的影响。图 8(a) 表明,Na⁺、K⁺ 对其影响较小,而 Ca²⁺ 的影响较大。据报道^[16],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。水合阳离子半径大小顺序为 K⁺ > Na⁺ > Ca²⁺,因此,Ca²⁺ 的亲和力较好,其更易与活性位点接触,对吸附的影响相对更大,且 Ca²⁺ 易与 U(VI) 形成稳定的络合物,沉积在 Fe-Ba 双金属氢氧化物表面,造成材料的孔隙堵塞,进一步影响材料对 U(VI) 的吸附^[17]。

图 8(b) 为阴离子对 Fe-Ba 双金属氢氧化物除铀性能的影响。图 8(b) 表明,NO₃⁻ 对 Fe-Ba 双金属氢氧化物的吸附性能几乎不产生影响;SO₄²⁻ 有轻微的抑制作用;CO₃²⁻ 对吸附的抑制作用较为明显。溶液中的 SO₄²⁻ 会与 UO₂²⁺ 络合生成稳定系数小的 [UO₂(SO₄)₂]²⁻ 和 UO₂SO₄,进而轻微影响铀去除;CO₃²⁻ 对反应抑制作用明显,这可能是因为铀酰离子与 CO₃²⁻ 生成 [UO₂(CO₃)₂]²⁻ 及 UO₂CO₃ 等稳定络合物,从而阻碍吸附的进行^[18]。

图 8(c) 为腐殖酸对 Fe-Ba 双金属氢氧化物除铀性能的影响。图 8(c) 表明,在吸附 30 min 后,腐殖酸抑制了材料的去除能力,这可能是因为腐殖酸中含有的有机官能团易与溶液中的 UO₂²⁺ 生成络合物,从而阻碍铀的吸附^[19]。

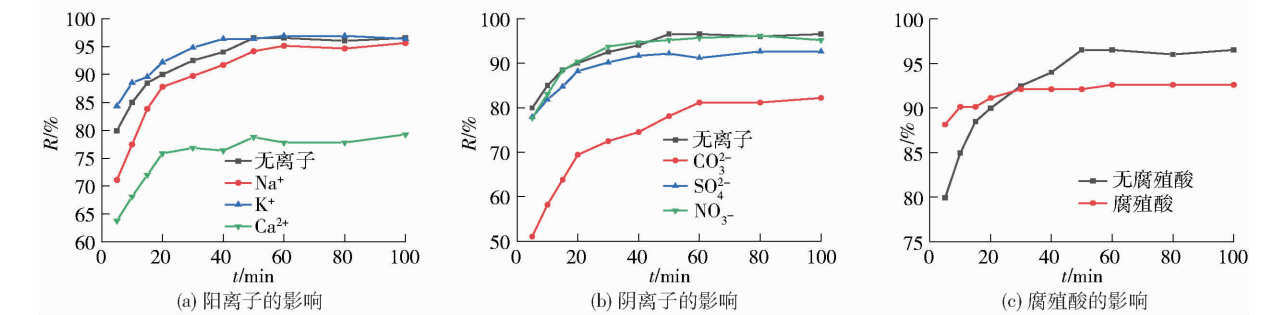


图 8 阴阳离子及腐殖酸对材料吸附性能的影响

Fig. 8 Effects of anions, cations and humic acid on adsorption properties of the material

4.2 吸附机理

图 9(a) 为 Fe-Ba 双金属氢氧化物的 SEM 分

析,图 9(b) 为 Fe-Ba 双金属氢氧化物的 EDS 元素映射分析。图 9(a) 表明,Fe-Ba 双金属氢氧化物

为不规则的类颗粒结构并存在孔隙;图 9(b)表明,Fe-Ba 双金属氢氧化物主要由元素 Fe 与 Ba 组成。图 9(c)为 Fe-Ba 双金属氢氧化物吸附铀后的 SEM 分析,图 9(d)为 Fe-Ba 双金属氢氧化物吸附铀后的 EDS 分析。图 9(c)表明,Fe-Ba 双

金属氢氧化物吸附铀后多数孔隙消失,这可能是由于 Fe-Ba 双金属氢氧化物吸附的铀将其包覆,充满其孔隙所致;图 9(d)表明,吸附后材料出现了 U 元素,表明 Fe-Ba 双金属氢氧化物成功吸附了铀。

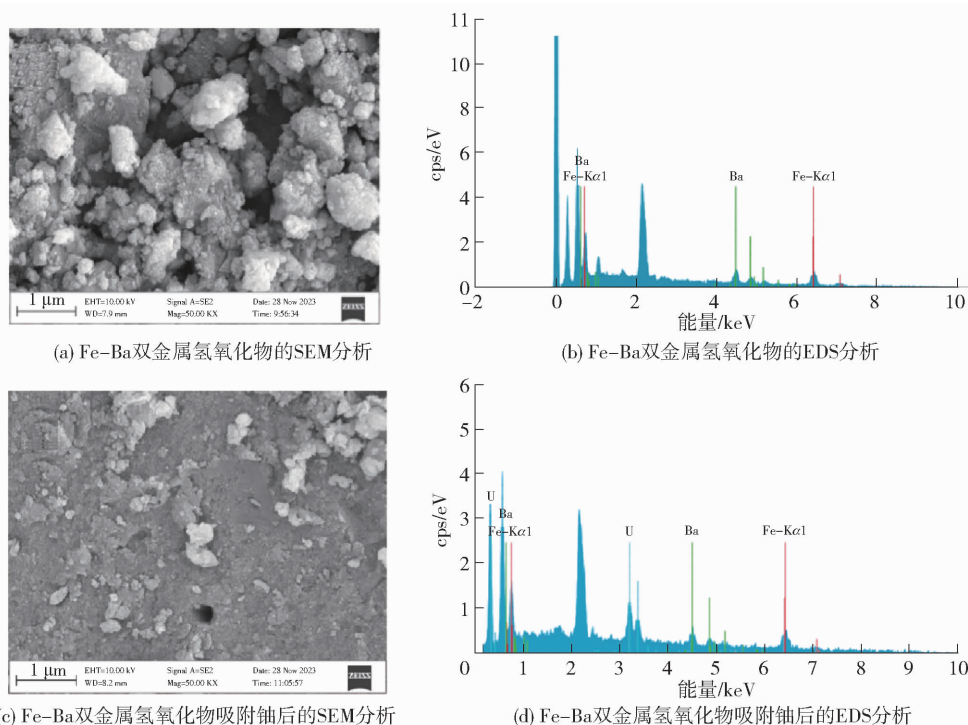


图 9 Fe-Ba 双金属氢氧化物吸附铀前后的 SEM 分析及 EDS 分析

Fig. 9 SEM analysis and EDS analysis of Fe-Ba bimetallic hydroxide before and after adsorption of uranium

图 10 为 Fe-Ba 双金属氢氧化物的 XRD 分析。图 10 表明,Fe-Ba 双金属氢氧化物出现 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (PDF#22-0346), $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (PDF#44-0585) 及 BaCO_3 (PDF#71-2394) 的物相,其衍射峰基线平稳,说明制备的 Fe-Ba 双金属氢氧化物结晶程度良好。 BaCO_3 的存在可能是材料制备过程中, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 与空气中的 CO_2 进行化学反应所致。Fe-Ba 双金属氢氧化物吸附铀后,其峰形发生了明显改变,大部分呈现无定形峰,这可能是因为吸附铀后材料结构被破坏,结晶性变差所致。

图 11 为 Fe-Ba 双金属氢氧化物吸附铀前后的 FTIR 分析。吸附前, $3\,381.60\text{ cm}^{-1}$ 处出现了羟基的伸缩振动峰^[20], $1\,437.17\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,382.65\text{ cm}^{-1}$ 处出现的不对称特征伸缩峰为材料所含的碳酸根^[21], $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的特征峰为材料的金属氧键(M-O)引起的伸缩振动^[22]。吸附铀后,羟基

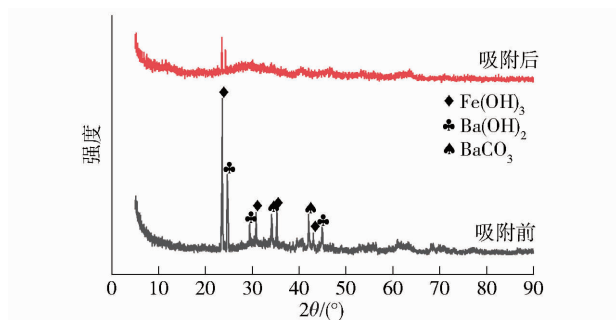


图 10 Fe-Ba 双金属氢氧化物吸附铀前后的 XRD

Fig. 10 XRD of Fe-Ba double hydroxides before and after adsorption of uranium

发生偏移且峰强减弱,说明羟基与溶液中的 $\text{U}(\text{VI})$ 发生了反应。碳酸根也发生偏移和峰强的改变,同样说明碳酸根与溶液中的 $\text{U}(\text{VI})$ 发生了相互作用^[23]。值得注意的是,吸附后在 888.34 cm^{-1} 处出

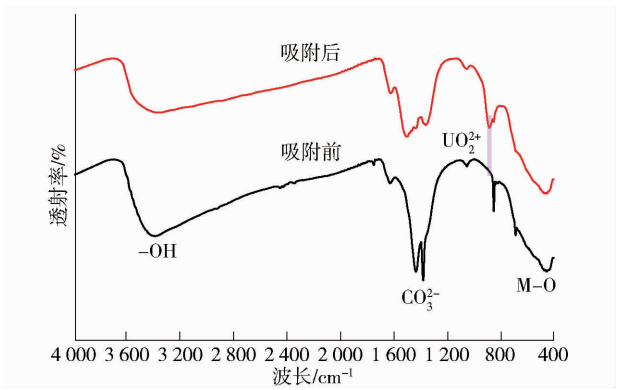


图 11 Fe-Ba 双金属氢氧化物吸附铀前后的 FTIR 分析

Fig. 11 FTIR analysis of Fe-Ba bimetallic hydroxide before and after adsorption of uranium

现了属于铀酰离子的特征峰,说明 Fe-Ba 双金属氢氧化物成功吸附了铀^[24]。

图 12(a) 为 Fe-Ba 双金属氢氧化物吸附铀前后的 XPS 全谱图。图 12(b) — (c) 分别为 Fe-Ba 双金属氢氧化物吸附铀后的 U 4f 及 O 1s 的精细谱。图 12(a) 表明,吸附后出现了 U 4f 特征峰,说明成功吸附了铀,佐证了 EDS 及 FTIR 的结果;图 12(b) 表明,结合能 392.60 eV、381.80 eV 处出现了 U (VI)

4f_{5/2} 与 U (VI) 4f_{7/2} 的特征峰,说明吸附的铀为六价形式^[25],不存在氧化还原反应;图 12(c) 表明,与吸附前相比,CO₃²⁻ 与—OH 的峰面积明显变小且发生偏移,这说明—OH 与 CO₃²⁻ 是参与反应的主要含氧官能团,羟基和 CO₃²⁻ 与铀酰离子发生了络合作用,从而对溶液中的 U (VI) 进行去除^[26],这也佐证了 FTIR 结果。

在性能试验和机理分析的基础上,可提出 Fe-Ba 双金属氢氧化物去除铀废水的工艺流程:①采用沉淀过滤的方式去除水中的悬浮物和大颗粒物质,为后续处理创造良好的条件;②采用混凝和特定的离子交换树脂去除水中的干扰离子;③将水体 pH 调节为 5.5,之后加入 0.2 g·L⁻¹ 的 Fe-Ba 双金属氢氧化物,吸附 50 min 左右,即可去除 96.52% 左右的铀;④通过纳滤和反渗透的方式进一步降低铀的浓度,使其浓度低于 0.3 mg·L⁻¹,满足铀矿冶辐射防护和辐射环境保护规定(GB 23727—2020);⑤将达标后水体的 pH 调节为中性继续用于工业生产以实现水资源的循环利用;⑥将吸附铀后的 Fe-Ba 双金属氢氧化物进行固化和稳定化处理,按照放射性废物的管理要求进行安全处置。

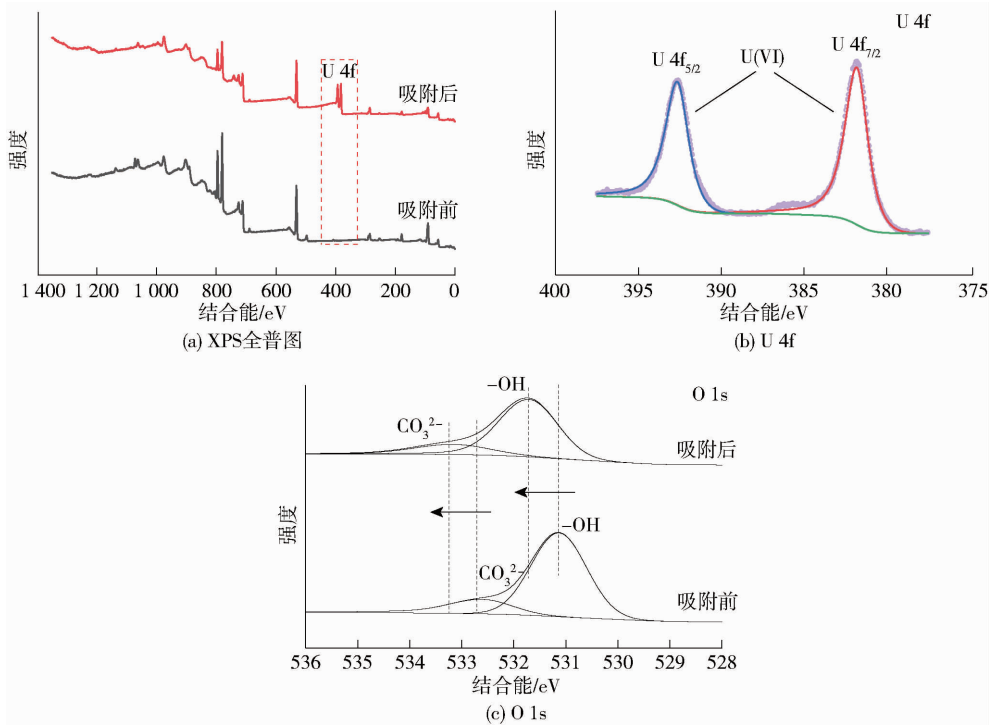


图 12 Fe-Ba 双金属氢氧化物吸附铀前后的 XPS 分析

Fig. 12 XPS analysis of Fe-Ba bimetallic hydroxides before and after adsorption of uranium

5 结论

本研究采用单因素吸附试验考察 Fe-Ba 双金属氢氧化物去除溶液中 U(VI) 的性能, 确定该材料对 U(VI) 的最佳去除条件, 并建立吸附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) Fe-Ba 双金属氢氧化物去除溶液中 U(VI) 的最佳反应条件为温度 25 ℃、pH = 5.5、固液比 0.2 g·L⁻¹、时间 50 min, 该条件下材料对浓度为 10 mg·L⁻¹ 的 U(VI) 溶液去除率为 96.52%; 吸附模型分析得出, 该材料对铀的去除以单层和化学吸附为主, 最大吸附量可达 163.93 mg·g⁻¹。

2) SEM 分析表明, Fe-Ba 双金属氢氧化物呈现不规则的类颗粒结构并存在一定的孔隙。XRD 表明, Fe-Ba 双金属氢氧化物材料物相主要为 Fe(OH)₃、Ba(OH)₂ 和 BaCO₃。EDS 表明材料所含元素为 Fe、Ba; FTIR 表明材料含有具有吸附能力的含氧官能团。

3) 分析 Fe-Ba 双金属氢氧化物吸附铀前后理化性质的变化, 认为羟基和碳酸根对铀的络合为主要的吸附机理。

4) Fe-Ba 双金属氢氧化物可高效去除 5~10 mg·L⁻¹ 范围内的铀废水, 其相对化学沉淀法、电化学法、光催化法, 具有材料制备简单、无二次污染及成本低的优势, 因此, Fe-Ba 双金属氢氧化物适用于去除水环境中低浓度的铀。

[参考文献]

- [1] 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. Harm of uranium-containing wastewater and research progress of important processing technology[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(4): 34-43, 64.
- [2] LI Longxiang, ZHOU Zhongkui, WANG Guanghui, et al. Adsorption performance and its mechanism of uranium using rod-like hydroxyapatite by one-step hydrothermal method[J]. Physica Scripta, 2024, 99(8): 085944. DOI: 10.1088/1402-4896/ad5e05
- [3] LI Longxiang, ZHOU Zhongkui, WANG Guanghui, et al. Efficient removal of uranium (VI) by one-step synthetic environmentally friendly hydroxyapatite modified attapulgite composite material: adsorption properties and mechanism studies

- [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2025, 236(1): 1-16.
- [4] 王丝雨, 周仲魁, 张益硕, 等. 十二烷基三甲基溴化铵膨润土处理低浓度 U(VI) 废水试验研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(5): 128-136.
WANG Siyu, ZHOU Zhongkui, ZHANG Yishuo, et al. Removal of low concentration U(VI) in wastewater by dodecyl trimethyl ammonium bromide-modified bentonite[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(5): 128-136.
- [5] 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. Study on adsorption effect and mechanism of uranium by hydroxyapatite modified bentonite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(12): 6740-6755.
- [6] 张益硕, 周仲魁, 杨顺景, 等. KH550 改性膨润土对低浓度 U(VI) 的吸附[J]. 有色金属工程, 2022, 12(9): 154-164.
ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, YANG Shunjing, et al. Adsorption performance of KH550 modified bentonite at low concentrations of U(VI)[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(9): 154-164.
- [7] 张泽雨, 周仲魁, 张益硕, 等. CTAB 改性铁柱撑膨润土的制备及其对废水中低浓度铀(VI)的吸附性能研究[J]. 湿法冶金, 2023, 42(5): 522-531.
ZHANG Zeyu, ZHOU Zhongkui, ZHANG Yishuo, et al. Preparation of iron-pillared montmorillonite modified with CTAB and its adsorption properties for uranium(VI) adsorption from low-concentration wastewater[J]. Hydrometallurgy of China, 2023, 42(5): 522-531.
- [8] 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. The removal performance and mechanism of a new ternary composite material for low concentration uranium containing wastewater[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2024, 48(2): 196-213.
- [9] 龚逸, 李小燕, 张益硕, 等. 石榴皮炭负载 CaTiO₃ 复合材料去除溶液中 U(VI) 的性能与机制[J]. 复合材料学报, 2024, 41(3): 1327-1337.
GONG Yi, LI Xiaoyan, ZHANG Yishuo, et al. Performance and mechanism of U(VI) removal from solution by pomegranate peel carbon supported CaTiO₃ composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(3): 1327-1337.
- [10] 霍闪, 卿彬菊, 邓小川, 等. 氢氧化镁作为吸附剂的应用研究进展[J]. 盐湖研究, 2014, 22(4): 57-60, 66.
HUO Shan, QING Binju, DENG Xiaochuan, et al. Research progress on the application of magnesium hydroxide as an adsorbent[J]. Journal of Salt Lake Research, 2014, 22(4): 57-60, 66.
- [11] 唐丽. 重金属废水处理技术及设备的研究[J]. 有色设备,

- 2024, 38(3): 10–18.
- TANG Li. Research on heavy metal wastewater treatment technology and equipment [J]. *Nonferrous Metallurgical Equipment*, 2024, 38(3): 10–18.
- [12] 肖江, 周书葵, 刘星, 等. 层状双金属氢氧化物及其复合材料去除水体中重金属离子的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(3): 0502323–05031.
- XIAO Jiang, ZHOU Shukui, LIU Xing, et al. Research progress on removal of heavy metal ions from water by layered double hydroxides and its composites[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(3): 0502323–05031.
- [13] 李冠超, 徐志良, 温丽容, 等. 钴镁复合材料处理稀土冶炼放射性废水性能分析[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2024(12): 146–156.
- LI Guanchao, XU Zhiliang, WEN Lirong, et al. Performance analysis of cobalt—magnesium composite materials in treating rare earth smelting radioactive wastewater [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2024(12): 146–156.
- [14] 樊小磊. 十六烷基三甲基溴化铵/壳聚糖复合改性膨润土对含铀废水的去除与机理研究[J]. *中国有色冶金*, 2023, 52(2): 126–137.
- FAN Xiaolei. Removal and mechanism of uranium containing wastewater by cetyltrimethylammonium bromide/chitosan composite modified bentonite[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2023, 52(2): 126–137.
- [15] 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 synthesis of sheet-like hydroxyapatite and its removal performance and mechanism for uranium in wastewater [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2024, 53(1): 127–141.
- [16] 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.
- [17] CHEN Liang, ZHANG Kaisheng, HE Junyong, et al. Enhanced fluoride removal from water by sulfate-doped hydroxyapatite hierarchical hollow microspheres [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285: 616–624.
- [18] WANG Xiangyue, LIU Yang, PANG Hongwei, et al. Effect of graphene oxide surface modification on the elimination of Co(II) from aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 380–390.
- [19] LI Mingzhe, ZHANG Yishuo, LI Xiaoyan. Performance and mechanism of uranium (VI) removal from aqueous solution by zero-valent nickel@hollow glass particles (ZVNi@HGP) [J]. *Physica Scripta*, 2024. DOI 10.1088/1402–4896/ad5516.
- [20] ANIRUDHAN T, JALAJAMONY S. Ethyl thiosemicarbazide intercalated organophilic calcined hydrotalcite as a potential sorbent for the removal of uranium (VI) and thorium (IV) ions from aqueous solutions [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(4): 717–725.
- [21] LI Peng, CHEN Ping, LIU Zhipeng, et al. Highly efficient elimination of uranium from wastewater with facilely synthesized Mg–Fe layered double hydroxides: Optimum preparation conditions and adsorption kinetics [J]. *Annals of nuclear energy*, 2020, 140: 107140.
- [22] TANG Yongfu, LIU Yanyan, YU Shengxue, et al. Template-free hydrothermal synthesis of nickel cobalt hydroxide nanoflowers with high performance for asymmetric supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 161: 279–289.
- [23] CHEN Lei, WANG Youqun, CAO Xiaohong, et al. Effect of doping cation on the adsorption properties of hydroxyapatite to uranium [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2023, 317: 123687.
- [24] WANG Xiangyue, YU Shuqi, WU Yihan, et al. The synergistic elimination of uranium (VI) species from aqueous solution using bi-functional nanocomposite of carbon sphere and layered double hydroxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 342: 321–330.
- [25] LEI Jia, LIU Huanhuan, YUAN Changpeng. Enhanced photoreduction of U(VI) on WO₃ nanosheets by oxygen defect engineering [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129164.
- [26] GUO Yadan, GONG Zhiheng, LI Chenxi, et al. Efficient removal of uranium (VI) by 3D hierarchical Mg/Fe–LDH supported nanoscale hydroxyapatite: A synthetic experimental and mechanism studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123682.

Removal of uranium from water by new iron-barium bimetallic hydroxide

ZHANG Yishuo, LYU Xinyi, GONG Yi, MA Mengyue, XIN Yan, SHI Hanjin, LI Xiaoyan

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

Abstract: The treatment of uranium-containing wastewater by adsorption technology has the advantages of simple operation, green and clean, and excellent removal performance. The development of new adsorption materials with high efficiency and simple preparation is an important research topic in this field. Bimetallic hydroxides have the

characteristics of simple synthesis and excellent adsorption performance, and have become potential adsorption materials for efficient treatment of metal ion-containing wastewater. However, the maximum adsorption capacity of cobalt-magnesium bimetallic hydroxides for uranium reported in the literature is only $9.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and the cost is expensive. In this study, a new type of iron-barium bimetallic hydroxide adsorption material was prepared by one-step synthesis method. It was characterized and analyzed, and the single factor condition test was carried out to optimize the process parameters. The following main conclusions were obtained: The Fe-Ba bimetallic hydroxide is an irregular particle-like structure and has certain pores. It is mainly composed of $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ and BaCO_3 , and is rich in hydroxyl and carbonate. The complexation of hydroxyl and carbonate to uranium is the main adsorption mechanism. The optimum conditions for the removal of $\text{U}(\text{VI})$ in wastewater by the adsorbent were temperature of 25°C , $\text{pH} = 5.5$, solid-liquid ratio of $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, and time of 50 min. Under this condition, the removal rate of uranium in wastewater containing $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ U}(\text{VI})$ was 96.52%. The adsorption material is less affected by interfering ions and humic acid, and has certain selectivity for uranium in the treatment of wastewater containing $\text{U}(\text{VI}) 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The adsorption model analysis showed that the removal of uranium by the adsorbent was mainly monolayer and chemical adsorption, and the maximum adsorption capacity could reach $163.93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption material is suitable for the treatment of wastewater containing uranium $5 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and has the advantages of simple preparation, no secondary pollution and low cost, and has industrial application value.

Key words: uranium-containing wastewater; adsorption material; bimetallic hydroxides; Fe-Ba bimetallic hydroxide; cobalt-magnesium bimetallic hydroxides; adsorption mechanism; interfering ion

60% 依赖进口如何破解？昆明理工与天丞铝业共建铝基新材料研发高地

4月8日,由昆明理工大学和广西天丞铝业有限公司(以下简称“天丞铝业”)共同组建的铝基新材料联合研究中心在广西壮族自治区来宾市成立。该中心聚焦铝基新材料关键共性技术研发与产业化应用,旨在通过校企优势互补,破解我国高端铝材“大而不强”的产业痛点,为新能源汽车、航空航天等战略领域提供技术支撑。

当前,全球铝基新材料产业迎来高速发展期。新能源汽车轻量化对高强度铝合金的需求年增长率超15%,航空航天领域耐高温铝锂合金进口依赖度高达60%,5G通信基站散热材料等仍面临“卡脖子”问题。然而,我国铝加工行业高端产品自给率不足30%,科研成果转化率低于40%。在此背景下,昆明理工大学与天丞铝业的合作,成为产学研深度融合的重要实践。

据了解,昆明理工大学拥有金属先进凝固成形及装备技术国家地方联合工程研究中心等国家级平台,在铝熔体净化、多尺度计算模拟等领域取得50余项国家级、省部级科研成果。同时,天丞铝业作为西南地区铝加工龙头企业,具备年产20万t高端铝材能力,产品覆盖汽车、航空等领域。双方通过共建研究中心,推动高校技术成果与企业生产线无缝对接。

该中心将全链条布局,打通“研发—中试—产业化”路径,划分为研发实验区、中试生产区和办公会议区等三大功能区。其中,研发实验区聚焦材料合成与性能检测,中试生产区承担核心技术产业化验证,办公区为学术交流与日常管理提供服务。未来,双方将围绕稀土铝合金、免热处理铝硅合金等方向开展联合攻关,并计划申报国家重大科技项目,共建共享数据库,推动数字化协同创新。

(资料来源:中国有色金属报)