

引文格式:马梦月,张益硕,杨仕仪,等. 新型铁基非晶纳米材料对溶液中 U(VI) 的高效去除[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(4):117-127.

MA Mengyue, ZHANG Yishuo, YANG Shiyi, et al. Removal of U(VI) from solution by amorphous nanomaterials with iron phosphate groups[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(4):117-127.

新型铁基非晶纳米材料对溶液中 U(VI) 的高效去除

马梦月¹, 张益硕¹, 杨仕仪², 唐丽¹, 李小燕¹

(1. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013;

2. 中广核苍南核电有限公司, 浙江 温州 325800)

[摘要] 目前常采用吸附法去除含铀溶液中铀,铁基磷酸盐吸附剂已被证明是捕获 U(VI) 的理想选择,本研究以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 KH_2PO_4 为原料,采用水热法制备了一种含铁磷基团的无定形态材料 FeP-ANM,并采用静态试验、吸附模型拟合及表征技术进行研究,考察 FeP-ANM 对 U(VI) 对含铀溶液中铀的去除情况,得到以下主要结论。在室温、溶液 U(VI) 初始浓度 10 mg/L、吸附时间 60 min、初始 pH=4.5、吸附剂投加量 0.1 g/L 的条件下,FeP-ANM 对溶液中 U(VI) 去除率可达 97.98%,有较强的抗干扰能力,且经过五次循环测试后对 U(VI) 的去除率仍能达到 80% 以上;FeP-ANM 对 U(VI) 的吸附模型拟合结果表明,吸附过程主要为单分子层的化学吸附,拟合最大吸附量为 224.91 mg/g,吸附过程为吸热过程;SEM、EDS、XRD 和 XPS 微观表征表明,FeP-ANM 去除溶液中 U(VI) 的机制主要为 $-\text{OH}$ 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 的络合作用及 Fe^{2+} 的还原作用。研究结果表明 FeP-ANM 可高效去除溶液中的 U(VI),且该材料制备方法简单、效率高,在含铀废水的净化方面具有良好的应用前景。

[关键词] 非晶纳米材料;铁磷基团;吸附;铀;机制;络合

[中图分类号] X758; TQ424 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)04-0117-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.04.013

0 引言

未经处理而排放的铀主要以铀酰离子(UO_2^{2+})的形式存在于环境水体中,具有高溶解度、高流动性、化学毒性及放射性,对生态环境和人类健康构成重大威胁^[1-2]。目前含铀废水的常用处理方法主要有化学沉淀法^[3]、离子交换法、蒸发浓缩法、萃取

法^[4]、光催化还原法^[5-7]、吸附法^[8-9]等。其中,吸附法因具有操作简单、可自发驱动、处理效率高且成本低等优势而受到广泛的研究与关注^[10]。

铁基吸附剂由于尺寸小和比表面积大而具有高反应活性和优异的去除性能,可以快速吸附水中的金属污染物^[11]。由于铀和磷酸盐之间的高亲和力以及铁(II)对具有不同氧化态铀的还原能力的特殊性,铁基磷酸盐吸附剂已被证明是捕获 U(VI) 的理想选择^[12]。据以往文献报道^[13-15],材料中非晶体的存在有利于吸附过程的进行,因为大多数非晶体材料具有缺陷特征,可以提供更多的活性位点、大孔径和孔体积。例如,将 Co 或 Fe 掺入到 Co/Fe-BDC 中,可对污染物的吸附量从 775 mg/g 提高至 1 936 mg/g,这归因于金属不均匀性形成非晶体材料所导致,由此可知,缺陷的存在可使材料产生更多的活性位点^[16]。因此,含磷酸铁基的无定形态非晶材料对铀的去除可研究性较高,应作为新型环境功

[收稿日期] 2025-05-24 [修订日期] 2025-06-23

[录用日期] 2025-06-28 [出版日期] 2025-08-01

[第一作者] 马梦月(2000—),女,硕士研究生,研究方向为辐射防护及环境保护。

[通信作者] 李小燕,女(1974—),博士,教授。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, 41662024);江西省自然科学基金项目(20242BAB26038);江西省重点研发计划重点项目(20212BBG71011);东华理工大学研究生科技创新项目(DHYC-202418)。

能材料而被开发与详细研究。

本研究采用水热法制备了一种含铁磷基团的无定形态材料 FeP-ANM, 采用静态试验、吸附模型拟合及表征技术进行研究, 考察 FeP-ANM 对 U(VI) 对含铀溶液中铀的去除情况。

1 试验介绍

1.1 试验试剂

试验用到的试剂包括超纯水、硫酸铁 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、盐酸 (HCl) 和氢氧化钠 (NaOH), 购

自西龙化工有限公司, 均为分析级; 用购自麦克林的 1 g/L U(VI) 的标准溶液稀释至适当浓度来模拟含铀废水。

1.2 材料制备

FeP-ANM 制备流程如图 1 所示。将 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 KH_2PO_4 按照一定的配比在 50 mL 去离子水中磁力搅拌 30 min , 用 NaOH 调节溶液 pH 值为 9.0 , 置于 150°C 的反应釜中反应 1 h ; 将所得黄色混合液置于离心机中离心 2 min , 倒掉上清液, 用去离子水对材料进行洗涤得到黄色材料, 在干燥箱中 60°C 条件下干燥 24 h , 即可得到铁磷非晶纳米材料 FeP-ANM。

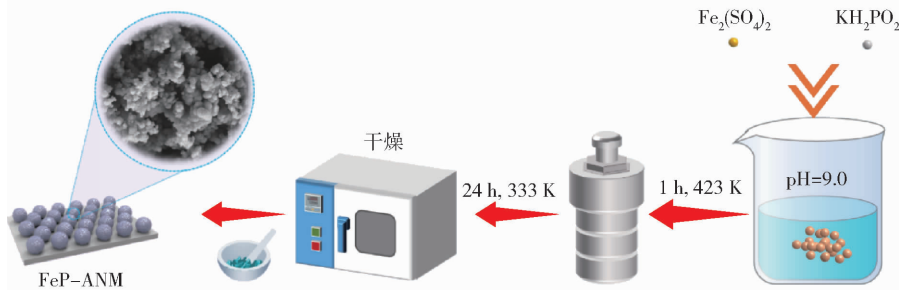


图 1 FeP-ANM 制备流程图

Fig. 1 Flowchart of FeP-ANM Preparation

1.3 材料表征

使用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, 德国布鲁克) 分析 FeP-ANM 的晶体学性质; 通过扫描电子显微镜观察反应前后 FeP-ANM 选定区域的表面形貌 (SEM, Tescan MIRA LMS, 捷克); 通过 X 射线光电能谱 (XPS, Thermo Axis Supra) 分析 FeP-ANM 的元素价态; 使用 Micromeritics ASAP 2460 仪器通过 N_2 吸附-脱附研究 FeP-ANM 的孔隙特性。

1.4 试验方法

准确取 25 mL 一定质量浓度的 U(VI) 溶液于 50 mL 锥形瓶中, 通过稀盐酸和氢氧化钠溶液调节 U(VI) 溶液的 pH 值, 随后用天平称量一定质量的 FeP-ANM 材料加入 U(VI) 溶液中; 将含有 FeP-ANM 和 U(VI) 的锥形瓶置于反应器中反应一定时间, 然后用 ICP-OES 测量溶液中 U(VI) 的浓度。通过式 (1) (2) 分别计算 FeP-ANM 对 U(VI) 的去除率 (R) 及吸附量 (Q)。

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

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

式中: C_0 为反应前 U(VI) 的浓度, mg/L ; C_e 为反应后 U(VI) 的浓度, mg/L ; V 为溶液体积, L ; m 为 FeP-ANM 质量, g 。

2 结果与讨论

2.1 含铀溶液初始 pH 值的影响

铀在溶液中的存在形态受到 pH 值的影响, 利用 Visual MINTEQ 软件可以模拟出 U(VI) 在溶液中不同 pH 值下的形态分布图, 如图 2(a) 所示^[17-18]。反应前, U(VI) 浓度为 10 mg/L , 在 FeP-ANM 材料投加量 0.1 g/L 、反应时间 5 min 、反应温度 25°C 的条件下, 考察不同初始 pH 值对 FeP-ANM 材料吸附 U(VI) 的影响, 结果如图 2(b) 所示。由图 2(b) 可知, 当 $\text{pH} < 3.5$ 时, FeP-ANM 材料对于 U(VI) 的去除率和吸附量都非常低, 这可能是由于强酸环境下 FeP-ANM 发生化学侵蚀, 吸附活性位点遭到严重破坏, 且结合图 2(a) 可知此时铀大部分以 UO_2^{2+} 的形式存在, 由于 H^+ 竞争作用, 导致材料不易吸附 U(VI) 。随着 pH 值的升高, H^+ 的竞争作用也相对减弱, 导致吸附能力增加; $\text{pH} = 4.5$ 时, FeP-ANM 对于 U(VI) 的吸附效果达到最佳, 去除率为 56.52% ,

吸附量为 50.79 mg/g; 当 pH 值大于 4.5 时, FeP-ANM 对铀的吸附能力开始下降, 这可能是由于铀的形态分布发生改变, 此时铀主要以 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 等比 UO_2^{2+} 更大的离子半径和更低吸附亲和力离子的形式存在^[19], 且溶液中大量的 OH^- 与 UO_2^{2+} 共存时, 会对吸附造成空间位阻^[20], 导致去除效果下降。因此, 选取 pH 值为 4.5 进行后续试验。

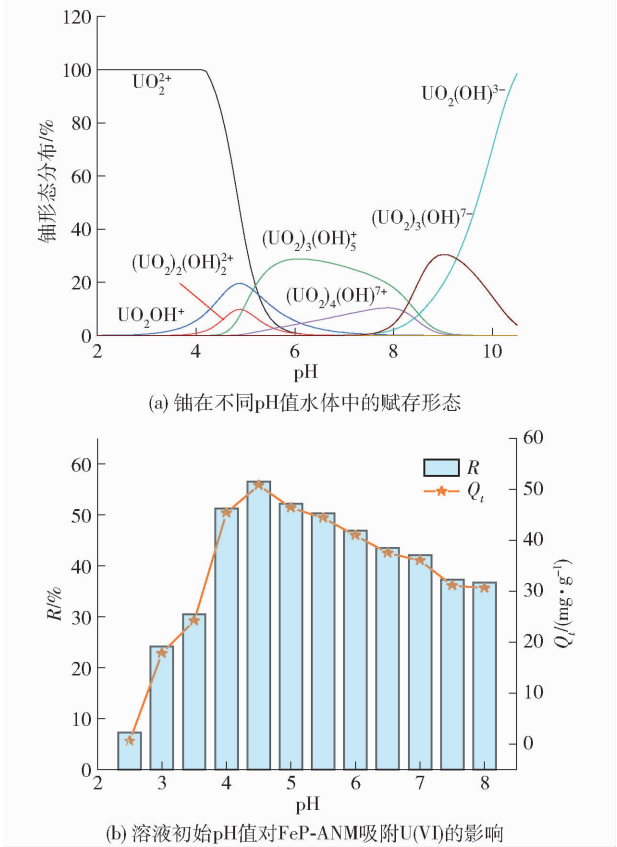


图2 溶液初始 pH 值对铀赋存形态及 FeP-ANM 吸附 U(VI) 的影响

Fig.2 Effect of initial solution pH on uranium speciation and FeP-ANM adsorption of U(VI)

2.2 FeP-ANM 投加量的影响

为探究投加量对 FeP-ANM 吸附效果的影响, 在室温、溶液 U(VI) 浓度 10 mg/L、初始 pH = 4.5、反应时间 5 min 的条件下, 考察不同 FeP-ANM 投加量对 U(VI) 的吸附效果的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 铀去除率 R 随着 FeP-ANM 投加量的增加而升高, 当 FeP-ANM 投加量达到 0.2 g/L 时, 去除率 R 迅速增加到 90.86%, 而后趋于平稳; 铀吸附量 Q 随着投加量的升高一直在减少, 这可能是因为更

多的 FeP-ANM 虽然能有效增加活性位点, 但是未被利用的空余活性位点也随之增加, 导致单位吸附量下降。考虑到本试验的反应时间是 5 min, 还未达到平衡时间, 后续采用 0.1 g/L 的 FeP-ANM 投加量进行试验。

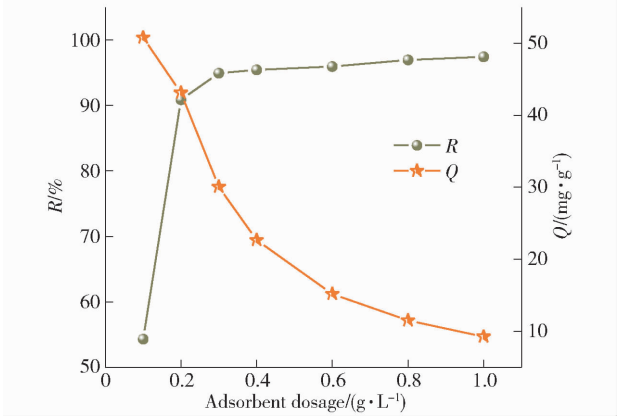


图3 投加量对 U(VI) 吸附效果的影响

Fig.3 Effect of dosage on the adsorption of U(VI)

2.3 温度的影响

在 U(VI) 浓度 10 mg/L、初始 pH = 4.5、FeP-ANM 投加量 0.1 g/L 以及反应时间为 5 min 的条件下, 考察不同温度对 FeP-ANM 吸附 U(VI) 效果的影响。结果见图 4。从图 4 可以看出, FeP-ANM 材料对 U(VI) 的吸附效果随着反应温度的升高而提高, 这可能是温度变化使得粒子无规则运动加强, U(VI) 更易于与 FeP-ANM 表面活性位点相接触, 使得吸附效率更加优异。

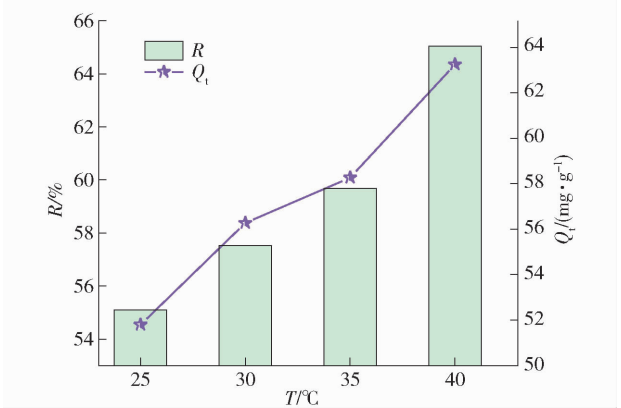


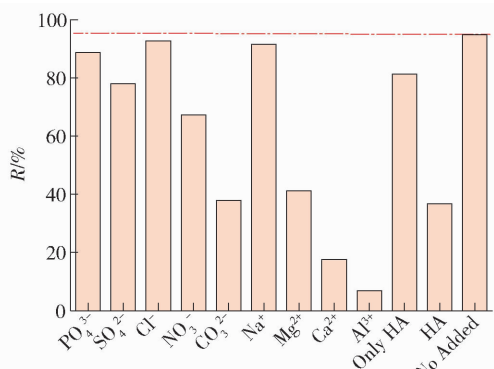
图4 不同反应温度对 U(VI) 吸附效果的影响

Fig.4 Effect of different reaction temperature on the adsorption of U(VI)

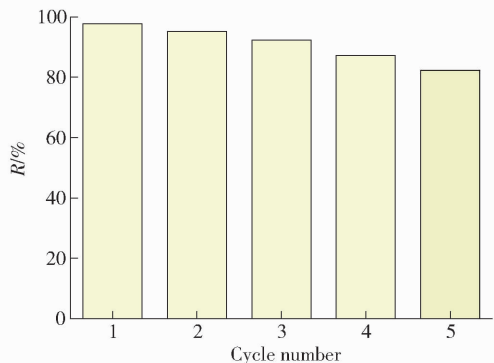
2.4 选择性和循环性试验

由于自然水体中存在多种其他干扰离子及有

机物,极大可能会与 FeP-ANM 材料结合或与 U(VI) 相互作用形成竞争吸附,进而阻碍吸附反应的进行。因此,需进行选择试验,在上述优化试验条件下,加入阳离子 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} , 阴离子 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- , 有机物腐殖酸 HA, 考察 FeP-ANM 吸附 U(VI) 的抗干扰性能, 结果如图 5 所示。



(a) 杂质 FeP-ANM 吸附 U(VI) 的影响



(b) FeP-ANM 吸附 U(VI) 的循环使用性能测试

图 5 杂质对 FeP-ANM 吸附 U(VI) 的影响及 FeP-ANM 的循环使用性能测试

Fig. 5 Effect of different impurities on the adsorption of U(VI) and cyclic performance testing of FeP-ANM

从图 5 可以看出, CO_3^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 对 U(VI) 的吸附效果影响较为明显, 其他影响较小。这可能是由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 具有更高的价态, 可与 UO_2^{2+} 产生较强的竞争性吸附且易与被吸附的 UO_2^{2+} 发生离子交换^[9,21-22], 从而影响去除效率。 CO_3^{2-} 易与 UO_2^{2+} 形成 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 复合物对 U(VI) 吸附造成空间位阻, 导致去除率降低^[23]。根据以往文献的报道^[24-25], NO_3^- 会与 UO_2^{2+} 发生配位交换, 占据 FeP-ANM 表面活性位点, 降低去除效率; 文

献[26]报道, 磷酸盐有利于铀的转运, 导致较低的铀截留率, 可知 PO_4^{3-} 易与铀反应进而降低去除效果。选取腐殖酸 HA 作为有机物来探究其对 FeP-ANM 吸附铀的影响, 为排除腐殖酸自身对铀去除的影响, 设置在 U(VI) 溶液中只添加腐殖酸 (only HA) 以及添加 HA 和吸附材料 FeP-ANM (HA) 两组试验, 试验结果发现, 腐殖酸的加入对吸附性能会产生一定的影响, 这可能是由于腐殖酸富含丰富的羧基和羟基官能团, 其可与 FeP-ANM 材料中的金属离子形成络合物覆盖在 FeP-ANM 材料表面, 进而阻碍吸附反应的进行^[27]。通过选择性试验发现, Na^+ 和 Cl^- 对 FeP-ANM 吸附 U(VI) 效果几乎无影响, CO_3^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 对吸附效果影响最大, 其他试验干扰物质对吸附效果的影响较小。

为探究吸附剂的可循环使用性, 在室温下, 设置铀初始浓度为 10 mg/L、溶液初始 pH = 4.5、FeP-ANM 投加量为 0.1 g/L、反应时间为 60 min, 进行五次循环试验 (采用碳酸钠进行解吸), 结果见图 5(b)。由图 5(b) 可知, FeP-ANM 显示出较好的可循环使用性, 5 次循环后, 仍然可达 82.32% 的较高吸附率, 这可能与 FeP-ANM 特殊的无定形结构及其孔隙特性有关^[28]。

3 去除机理分析

3.1 吸附动力学

吸附动力学模型可以提供有关吸附性能、吸附速率以及可能的宏观反应机制^[2]。在 U(VI) 初始浓度为 10 mg/L、溶液 pH 值为 4.5、固液比为 0.1 g/L、反应温度为 25 °C 条件下, FeP-ANM 材料对 U(VI) 的吸附效果随着接触时间的变化情况如图 6 所示。分析图 6 可得出, 随着接触时间的延长吸附量逐步上升, 在 60 min 时达到动态平衡, 此时吸附量达到 93.14 mg/g。这是由于反应前期溶液中 UO_2^{2+} 含量高, 且材料中吸附活性位点较多, 故去除速率较快, 反应后期, 溶液中 UO_2^{2+} 几乎被全部去除, 导致吸附效果无显著变化。对静态批试验数据进行准一级、准二级和 Elovich 动力学模型拟合, 拟合方程见式(3)~(5)^[22], 拟合结果见图 6 和表 1。数据表明, 相较于准一级动力学模型 (PFO) 和 Elovich 模型, 准二级动力学模型 (PSO) $R^2 = 0.9987$ 拟合度更好, 说明吸附过程存在化学吸附。

$$Q_t = q_e \times (1 - \exp(-k_1 \times t)) \quad (3)$$

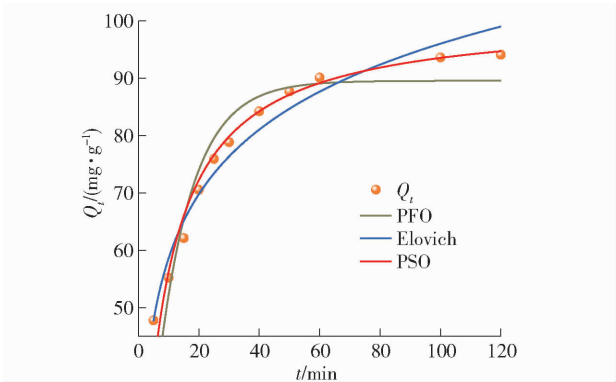


图 6 接触时间对 FeP-ANM 吸附 U(VI) 效果的影响及吸附动力学模型拟合

Fig. 6 Effect of contact time and adsorption kinetics model fitting

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

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \times b \times t) \quad (5)$$

式中： Q_t 为材料在 t 时间对 U(VI) 的去除量，mg/g； q_e 为反应平衡时的去除量，mg/g； k_1 、 k_2 为准一级和准二级动力学常数， min^{-1} ； α 为 Elovich 方程初始吸附速率， $\text{mg/g} \cdot \text{min}$ ； β 为 Elovich 方程解吸常数， g/min 。

表 1 吸附动力学拟合参数

Table 1 Kinetic adsorption fitting parameters

模型	参数	拟合值
准一级动力学模型 (PFO)	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	89.564 8
	k_1	0.087 5
	R^2	0.752 1
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	101.317 1
准二级动力学模型 (PSO)	k_2	0.001 2
	R^2	0.998 7
	$\alpha/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	56.458 4
Elovich	$\beta/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0.060 8
	R^2	0.935 1

3.2 吸附等温线

室温条件下，在溶液初始 pH = 4.5、FeP-ANM 投加量为 0.1 g/L、接触时间 60 min 时，考察溶液初始 U(VI) 浓度对 FeP-ANM 材料吸附 U(VI) 效果的影响，结果见图 7(a)。从图 7(a) 可以看出，随着 U(VI) 初始浓度的升高，FeP-ANM 材料对 U(VI) 的

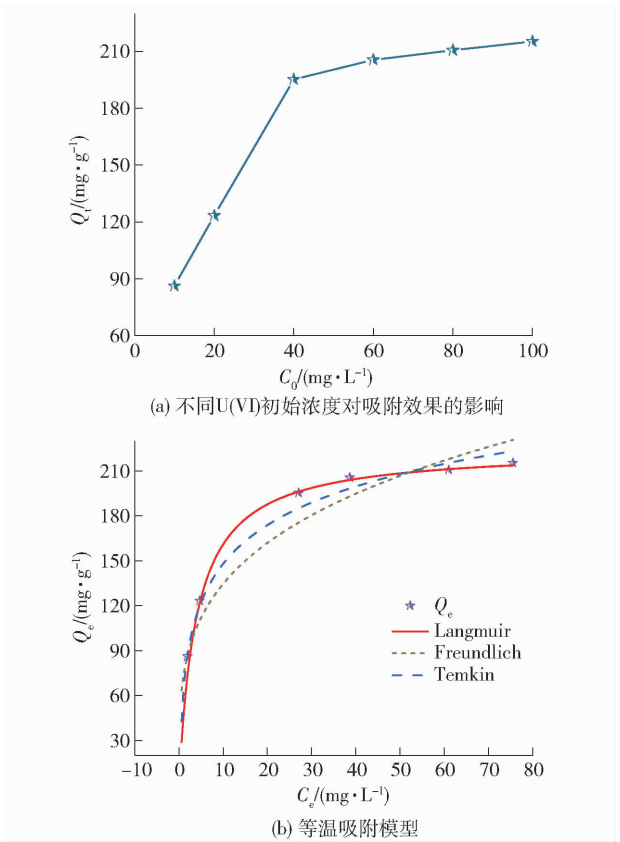


图 7 等温吸附试验及模型拟合结果

Fig. 7 Isothermal adsorption test and model fitting results

吸附效果呈增大趋势，然后趋于平缓。这是由于当 U(VI) 初始浓度不高时，FeP-ANM 上的吸附活性位点可充分与 UO_2^{2+} 结合而达到高效去除，因此吸附量增加的较快；随着 U(VI) 初始浓度的提升，水体中未被固定的 UO_2^{2+} 也在逐渐扩大，因而吸附量会有所增大，但因材料投加量一定，材料表面的反应活性位点数目也一定，最后吸附量会呈现出 UO_2^{2+} 将材料上的吸附活性位点占据完全而趋于平稳。对 FeP-ANM 吸附水体中 UO_2^{2+} 的过程进行拟合，拟合方程见式(6) ~ (8)^[29]，结果见图 7(b) 和表 2。数据表明，与 Freundlich 和 Temkin 模型相比，Langmuir 模型的拟合方差 R^2 更接近于 1，且 Langmuir 拟合最大吸附量为 224.91 mg/g，与试验得出的最大吸附量 215.29 mg/g 较为接近，这表明材料对 U(VI) 的吸附过程是单分子层吸附过程。

$$Q_e = \frac{K_L Q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K^T C_e) \tag{8}$$

式中: Q_e 、 $Q_{\max}$ 为平衡时去除量和最大 U(VI) 去除量,mg/g; C_e 为反应平衡时的 U(VI) 浓度,mg/L; K_L 、 K_F 为 Langumir、Freundlich 等温线常数,单位为 L/mg、 $[(\text{mg/g}) (\text{L/mg})]^{1/n}$; R 为气体常数,8.314 J/mol·K; T 为温度,K; b_T 、 K^T 为 Temkin 等温线常数,单位为 J/mol、L/g。

表 2 等温吸附模型拟合参数

Table 2 Isothermal adsorption model fitting parameters

模型	参数	拟合值
Langmuir	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	224.909 9
	K_L	0.251 7
	R^2	0.991 2
Freundlich	$K_F/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	72.871 7
	$1/n$	0.266 5
	R^2	0.946 7
Temkin	$b_T/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	66.591 9
	$K^T/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	5.339 6
	R^2	0.986 8

3.3 吸附热力学

为了进一步探究 FeP-ANM 材料去除水体中 UO_2^{2+} 的机理,对反应数据的热力学进行了研究计算^[30],结果见图 8 和表 3。

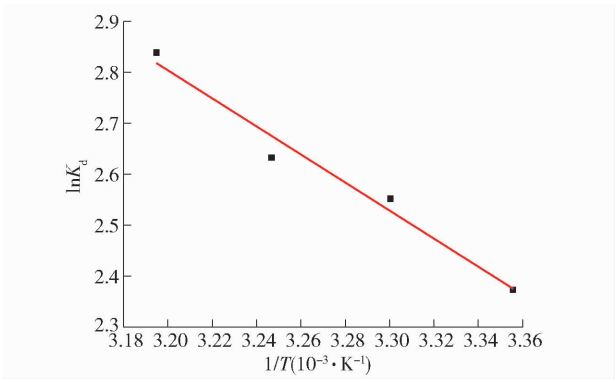


图 8 1/T 与 lnK_d 曲线

Fig. 8 1/T vs lnK_d curve

由表 3 可知,吸附反应 $\Delta H > 0$,表明 FeP-ANM 对铀的去除反应属于吸热反应,温度的提高可加快 FeP-ANM 对 UO_2^{2+} 的去除,这与温度对铀去除过程的试验

结果一致; $\Delta S > 0$,说明去除过程属于无序熵增的不可逆反应;在不同温度下 ΔG 均为负值,可以表示该吸附过程是自发进行的,此外, ΔG 随着温度的升高而减小,表明温度越高吸附过程自发程度越高^[31]。

表 3 热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters

T/K	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
298	-5.887 86	22.89	96.57
303	-6.370 71		
308	-6.853 56		
313	-7.336 41		

3.4 材料表征

3.4.1 反应前后材料形貌与元素组成分析

图 9(a)和(c)分别为 FeP-ANM 材料吸附铀前、后的扫描电镜。图 9(a)表明,吸附前的 FeP-ANM 材料呈现大量均匀分布的纳米级球形颗粒,且存在较多空隙,为 U(VI)的吸附提供有利条件。图 9(c)可观察到,吸附后的 FeP-ANM 材料变为块状结构,球形结构遭到破坏,这可能是吸附材料与 U(VI)相互作用所造成的。值得注意的是,反应后 FeP-ANM 的 EDS 能谱图出现了铀元素,结合 EDS 面扫(图 9(e)),表明 FeP-ANM 材料成功捕获了溶液中 U(VI)。

3.4.2 反应前后材料晶型分析

图 10 为 FeP-ANM 材料与铀反应前后的 XRD 图谱,通过对 FeP-ANM 的晶形结构分析发现,所测试的材料在性质上主要是无定形,且反应后材料仍为无定形态的非晶结构。

3.4.3 反应前后材料孔隙特性分析

为了评估 FeP-ANM 吸附铀前、后的比表面积,进行了吸附和脱附等温线分析。 N_2 吸附-解吸等温线以及反应前后材料孔径分布见图 11 和表 4。数据表明,铀在 FeP-ANM 表面的吸附导致比表面积降低,这种现象可归因于铀与 FeP-ANM 相互作用时形成络合物所致。

3.4.4 反应前后材料元素价态分析

进一步对 FeP-ANM 材料吸附 U(VI)前、后的元素价态进行 XPS 谱图分析,结果见图 12。由图 12(a)可以观察到,吸附后的 FeP-ANM 的 XPS 全谱图出现了铀的特征峰,这表明铀成功固定在 FeP-

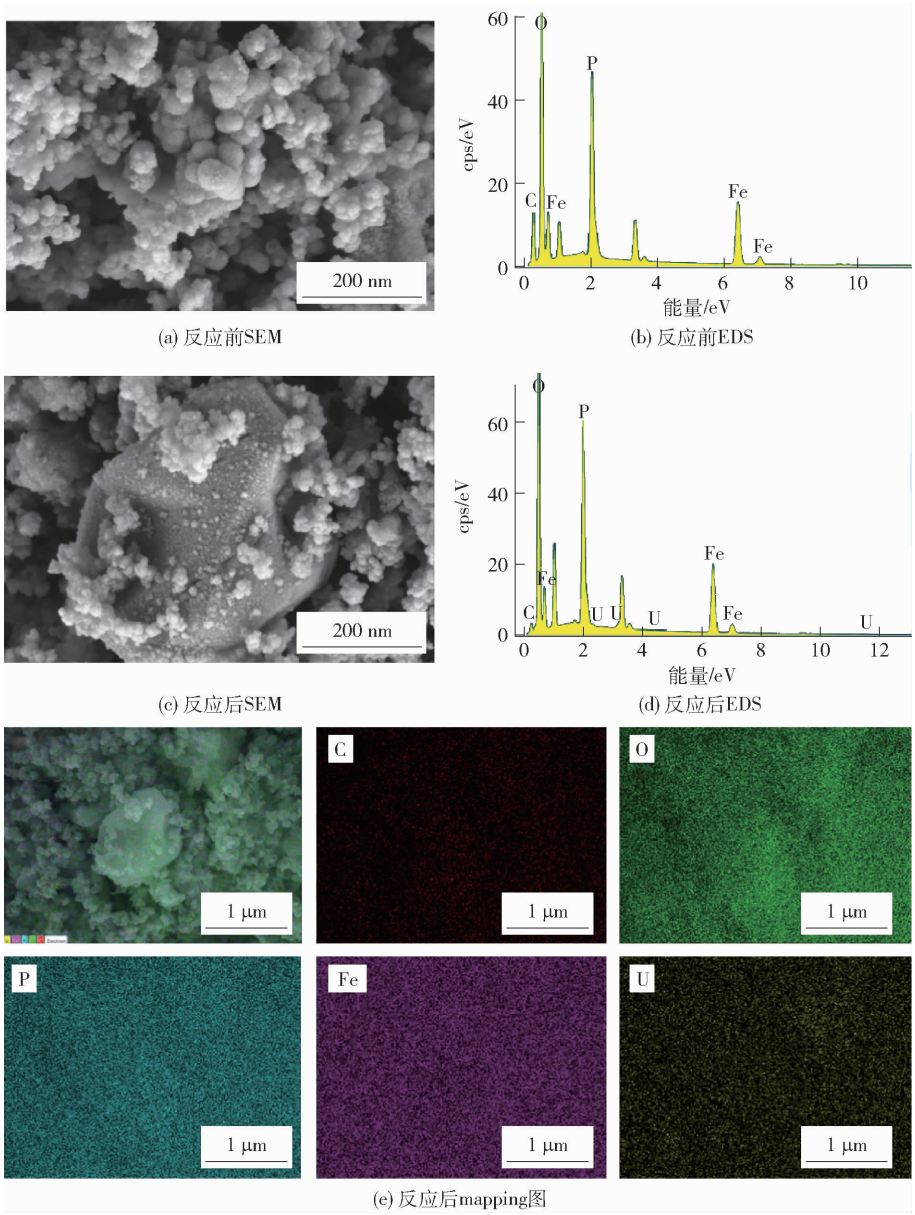


图9 FeP-ANM 反应前、后的 SEM 与 EDS 及反应后 mapping 图

Fig. 9 SEM-EDS before and after FeP-ANM reaction and mapping diagram after reaction

表4 反应前后孔隙结构参数

Table 4 Pore structure parameter of before and after reaction

分析样	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔 径/nm	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
吸附前 FeP-ANM	170.44	6.17	0.31
吸附后 FeP-ANM	103.56	7.47	0.26

ANM 表面。根据图 12(b) 可知，反应后 Fe^{2+} 和

Fe^{3+} 的峰位置均发生了偏移^[32]，且峰面积均有所减小，表明三价铁和二价铁均参与了铀的去除过程。从 O 1s 的精细谱图(图 12(c))可知，反应后—OH 与 CO_3^{2-} (可能是空气中的 C 留存在材料中形成，参考文献[1])的峰位向结合能更高的位置偏移^[1,30]，表明材料中的氧原子与铀发生紧密结合，—OH 和 CO_3^{2-} 可能与 UO_2^{2+} 发生络合，吸附至材料表面，从而达到去除效果。由图 12(d)可观察到，P 2p 的特征峰发生偏移，表明 PO_4^{3-} 与 UO_2^{2+} 发生相互作用^[22]。

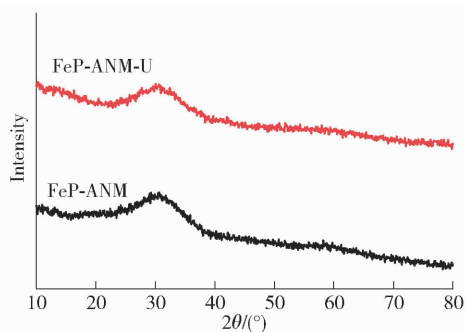


图 10 XRD 反应前后图谱

Fig. 10 XRD spectra before and after reaction

由图 12(e)可观察到,反应前只有 K 2s 的峰^[33],反应后出现 U^{6+} 和 U^{4+} 的特征峰,进一步证明 FeP-ANM 对 U(VI)进行了还原和吸附。

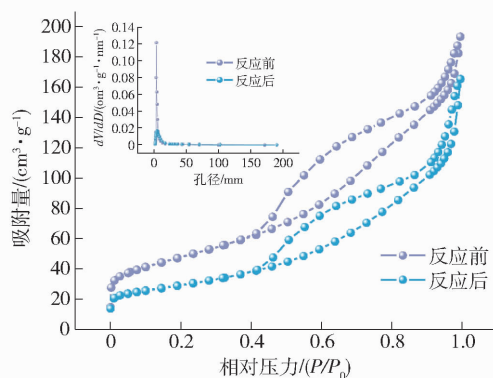
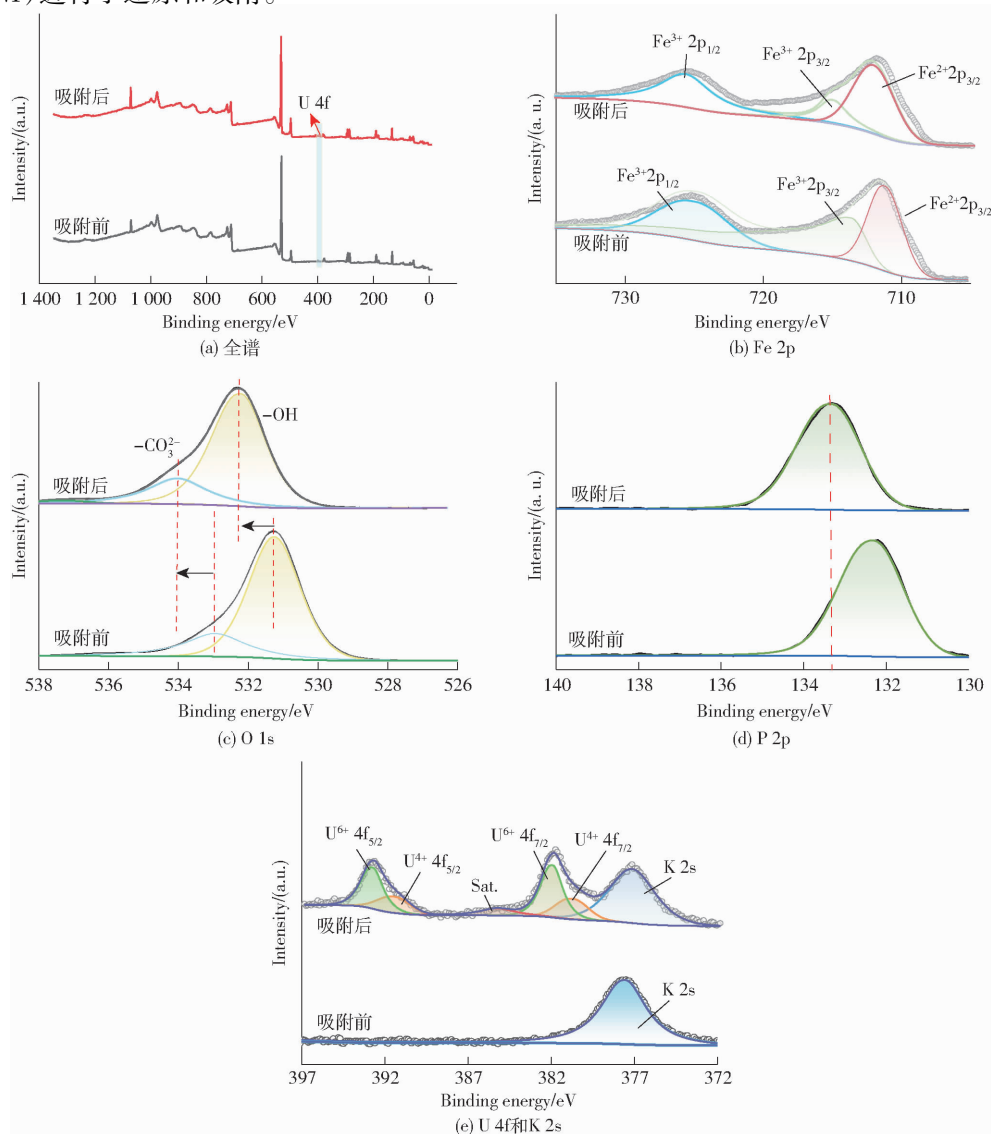
图 11 N_2 吸附-解吸曲线 (插图, 孔径分布)Fig. 11 N_2 adsorption-desorption curves (inset of pore size distributions)

图 12 FeP-ANM 吸附 U(VI) 前后的 XPS

Fig. 12 XPS of FeP-ANM before and after absorbing U(VI)

根据上述分析,归纳 FeP-ANM 去除 U(VI) 的机理,如图 13 所示,FeP-ANM 中的 Fe^{2+} 可将部分 U(VI) 还原为不溶性 U(IV),同时 $-\text{OH}$ 、 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 对 UO_2^{2+} 络合,将其固定在 FeP-ANM 材料表面,以达到高效去除的目的。

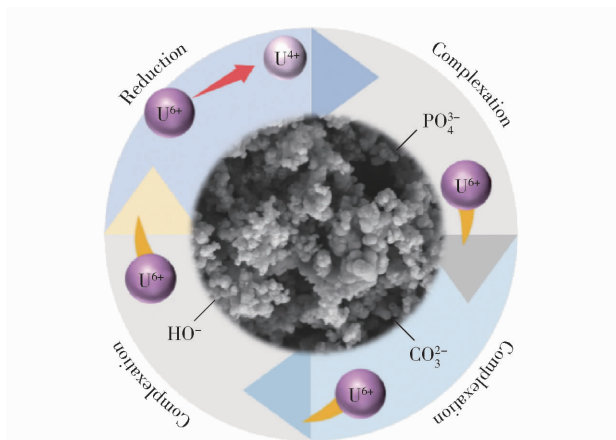


图 13 FeP-ANM 对 U(VI) 吸附机理图

Fig. 13 Mechanism of U(VI) removal by FeP-ANM

4 结论

针对含铀溶液中铀的去除,本研究采用水热法制备了一种含铁磷基团的无定形态材料 FeP-ANM,采用静态试验、吸附模型拟合及表征技术进行研究,考察 FeP-ANM 对 U(VI) 对含铀溶液中铀的去除情况,得到以下主要结论。

1) FeP-ANM 对溶液中 U(VI) 的吸附基本在 60 min 达到吸附平衡,对 U(VI) 的去除率和吸附量都是随着溶液 pH 值升高先升高再降低,在 pH = 4.5 时去除率和吸附量均达到最大值;增加吸附剂用量可提高去除率,但吸附量下降;随反应温度的增加去除率也在提升;增大初始 U(VI) 浓度,FeP-ANM 对 U(VI) 的吸附量增加。在室温、溶液 U(VI) 初始浓度 10 mg/L、吸附时间 60 min、初始 pH = 4.5、吸附剂投加量 0.1 g/L 的条件下,FeP-ANM 对溶液中 U(VI) 去除率可达 97.98%。

2) 抗干扰吸附试验表明,该吸附材料抗干扰能力较强,受部分离子半径较大的物质 CO_3^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 影响较为明显,其他离子影响较小;循环测试结果表明,五次循环后,该吸附材料对铀的去除率仍能达到 80% 以上,循环性能较好。

3) FeP-ANM 对铀的去除主要为化学吸附,且在

室温下 Langmuir 模型拟合得出最大吸附量为 224.91 mg/g,热力学分析结果表明该吸附过程为吸热、熵增过程,且自发进行。

4) FeP-ANM 可高效去除溶液中 U(VI),SEM-EDS、XRD、BET 和 XPS 和表征结果表明,反应后材料比表面积下降,FeP-ANM 对 U(VI) 去除机制为 Fe^{2+} 对 UO_2^{2+} 的还原作用,以及 $-\text{OH}$ 、 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 对 UO_2^{2+} 的络合作用。

[参考文献]

- [1] 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, LÜ 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.
- [2] MA Mengyue, SANG Weixuan, ZHANG Yishuo, et al. Removal of U(VI) from aqueous solution by AlO/NiO bimetallic material[J]. Research on Chemical Intermediates, 2024, 50(9): 4485-4501.
- [3] 孙婧怡. 光催化技术处理含铀废水的研究进展[J]. 有色设备, 2025, 39(1): 18-25.
SUN Jingyi. Research progress on photocatalytic treatment of uranium-containing wastewater[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2025, 39(1): 18-25.
- [4] XU Xiao, DING Xiaojun, AO Junxuan, et al. Preparation of amidoxime-based PE/PP fibers for extraction of uranium from aqueous solution[J]. Nuclear Science and Techniques, 2019, 30(2): 20.
- [5] 孙婧怡. 光催化技术处理含铀废水的研究进展[J]. 有色设备, 2025, 39(1): 18-25.
SUN Jingyi. Research progress on photocatalytic treatment of uranium-containing waste water[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2025, 39(1): 18-25.
- [6] WU Xingnong, ZHANG Yishuo, PENG Lingling, et al. Spatial microenvironment enhanced photocatalytic reduction of uranyl ions under solar light irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, 484: 136708.
- [7] 李小燕, 温馨, 张益硕, 等. 直接 Z 型异质结 $\text{BaCO}_3/\text{BaTiO}_3 @ \text{TiO}_2$ 光催化还原 U(VI) 性能与机理研究[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2025, 48(2): 192-200.
LI Xiaoyan, WEN Xin, ZHANG Yishuo, et al. Performance and mechanism of photocatalytic reduction on U(VI) by direct Z-scheme heterojunction $\text{BaCO}_3/\text{BaTiO}_3 @ \text{TiO}_2$ [J]. Journal of East China University of Technology (Natural Science), 2025, 48(2): 192-200.
- [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. Removal

- performance and mechanism of new ternary composites for low concentration uranium containing wastewater [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2024, 48 (2): 196 – 213.
- [9] 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.
- [10] 樊小磊, 詹作泰, 高柏, 等. 重金属废水处理技术研究进展[J]. *中国有色冶金*, 2023, 52 (4): 112 – 127.
- FAN Xiaolei, ZHAN Zuotai, GAO Bai, et al. Treatment technology and principle of heavy metal wastewater [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2023, 52 (4): 112 – 127.
- [11] SHARMA Manish, DHIWARE Pranali, LADDHA Harshita, et al. Harnessing magnetically separable iron based adsorbents for enhanced uranium adsorption [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 508: 215766.
- [12] PAN Ning, TANG Jiao, HOU Dezhi, et al. Enhanced uranium uptake from acidic media achieved on a novel iron phosphate adsorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130267.
- [13] ZHOU Zhongben, ZENG Changfeng, ZHANG Lixiong, et al. MIL-101 (Fe)-derived porous amorphous materials for efficient Congo red adsorption [J]. *RSC advances*, 2025, 15 (20): 15940 – 15950.
- [14] YE Kang, ZHANG Yuqi, MOURDIKOUDES Stefanos, et al. Application of oxygen-group-based amorphous nanomaterials in electrocatalytic water splitting [J]. *Small*, 2023, 19 (42): 2302341.
- [15] TANG Henglong, QIAN Mingyue, LONG Zhu, et al. Design and preparation of non-porous amorphous PEI-based polymers and their adsorption properties for anionic dyes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 484: 136785.
- [16] LIU Yi, QIU Guangyao, LIU Yongfeng, et al. Fabrication of CoFe-MOF materials by different methods and adsorption properties for Congo red [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 360: 119405.
- [17] 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. The harm of uranium-containing wastewater and research progress of important processing technology [J]. *Nonferrous Metallurgical Equipment*, 2024, 38 (4): 34 – 43, 64.
- [18] REN Qi, WANG Yang, WANG Yun, et al. Construction of three-dimensional polyethyleneimine incorporated graphene oxide aerogels as high-capacity electrode for enhanced uranium (VI) electrosorption performance [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 352: 128191.
- [19] XIONG Ting, LI Qichen, LIAO Jun, et al. Highly enhanced adsorption performance to uranium (VI) by facile synthesized hydroxyapatite aerogel [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127184.
- [20] LIU Yuhui, LU Yaning, ZHANG Shuang, et al. Amphiphilic ligand in situ assembly of uranyl active sites and selective interactions of molybdenum disulfide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 130089.
- [21] YIN Yue, XU Gaoyang, XU Yuxing, et al. Adsorption of inorganic and organic phosphorus onto polypyrrole modified red mud: evidence from batch and column experiments [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131862.
- [22] ZHANG Yishuo, WU Xingnong, XIN Yan, 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.
- [23] XIONG Ting, JIA Lingyi, LI Qichen, et al. Highly efficient adsorptive extraction of uranium from wastewater by novel kaolin aerogel [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 842: 156916.
- [24] GE Yu, WANG Yue, CHEN Yanqi, et al. Electrically driven enhancement on selective adsorption of nitrate by microporous carbon from wastewater: Synergism of functional groups and micropores [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495: 153462.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] VERMA Mohit, LOGANATHAN Vijaya. U (VI) mitigation via forward osmosis: Elucidation of retention mechanisms and co-ion effects [J]. *Chemosphere*, 2024, 363: 142742.
- [28] FIGUEIREDO Pietro Serraglio, JAHN Sérgio Luiz, DOTTO Guilhermeluiz, et al. Amorphization of natural ilmenite for production of a potential porous adsorbent towards crystal violet dye removal from aqueous environment [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2024, 202: 517 – 527.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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: 1–11.
- [32] TANG Huiping, CHENG Wencai, YI Yunpeng, et al. Nano zero valent iron encapsulated in graphene oxide for reducing uranium [J]. Chemosphere, 2021, 278: 130229.
- [33] HE Xuanting, LI Jun, CHEN Ming, et al. Resistance of deliquescence and caking to enhance the effective utilization of potassium nitrate: a novel surface modification method by SDS [J]. Powder Technology, 2019, 356: 500–507.

Removal of U (VI) from solution by amorphous nanomaterials with iron phosphate groups

MA Mengyue¹, ZHANG Yishuo¹, YANG Shiyi², TANG Li¹, LI Xiaoyan¹

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

2. CGN Canganan Nuclear Power Co., Ltd., Wenzhou 325800, China)

Abstract: Currently, adsorption method is commonly employed for the removal of uranium from uranium-containing solutions, and iron-based phosphate adsorbents have been proven to be an ideal choice for capturing U(VI). In this study, an amorphous material containing iron-phosphorus groups, FeP-ANM, was prepared using the hydrothermal method. Static experiments, adsorption model fitting, and characterization techniques were employed to investigate the removal of U (VI) from uranium-containing solutions by FeP-ANM. The following main conclusions were obtained. Under the conditions of room temperature, initial U(VI) concentration of 10 mg/L, adsorption time of 60 min, initial pH of 4.5, and adsorbent dosage of 0.1 g/L, FeP-ANM achieved a U(VI) removal rate of 97.98% in the solution, and it has strong anti-interference ability. Furthermore, after five cycles of testing, the U(VI) removal rate remained above 80%. The fitting results of the adsorption model of FeP-ANM on U(VI) indicated that the adsorption process was primarily a monomolecular layer of chemical adsorption, with a fitted maximum adsorption capacity of 224.91 mg/g and the adsorption process was endothermic; microscopic characterization by SEM, EDS, XRD, and XPS indicated that the mechanism of U(VI) removal from solution by FeP-ANM primarily involved the complexation of —OH, CO₃²⁻, and PO₄³⁻ ions, as well as the reduction of Fe²⁺. The research results indicated that FeP-ANM could efficiently remove U(VI) from solution, and this material has a simple preparation method, high efficiency, and good application prospects in the purification of uranium-containing wastewater.

Key words: amorphous nanomaterials; iron phosphate group; adsorption; uranium; mechanism; complexation