

综论

固体废弃物吸附含铀 (VI) 废水的应用及性能

于秀明, 朱文韬, 杨斌, 胡昊, 杨金辉*, 周书葵

(南华大学 土木工程学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 社会经济的和人类活动的进行导致固体废弃物数量和种类不断增加, 固体废弃物资源化成为世界范围内的热点话题。在双碳背景下, 重视循环经济的发展, 废弃物资源化有较大的提升空间。核工业核技术的迅速发展产生了含铀放射性废水, 利用固体废弃物制成吸附材料对含铀 (VI) 废水处理可达到“以废治废”的目的, 缓解环境污染问题, 利于可持续发展。归纳了一些主要的可应用在除铀方面的固体废弃物材料, 如农林业固体废弃物、工业固体废弃物以及城市固体废弃物; 介绍了固体废弃物吸附材料的制备和改性方法以及除铀机理; 并对今后铀吸附材料的研究方向进行了展望, 指出今后铀吸附材料应向高效吸附、绿色环保、高附加值方向发展。

关键词: 铀 (VI); 废水; 吸附; 固体废弃物; 改性; 机理

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 12-2553-12

Application and properties of solid waste for aqueous uranium (VI) removal

YU Xiuming, ZHU Wentao, YANG Bin, HU Hao, YANG Jinhui*, ZHOU Shukui

(School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China)

Abstract: The number and variety of solid wastes have increased as a result of socioeconomic growth and human activity, and resourcization of solid wastes has become a hot research topic at home and abroad. There is significant room for improvement in waste resourcization in the context of dual carbon, which emphasizes the growth of the circular economy. Treatment of uranium (VI)-containing radioactive wastewater, produced by the nuclear industry with a rapid advancement of nuclear technology, with adsorbent materials made of solid waste could achieve the goal of "treating waste with waste", alleviate environmental pollution issues and facilitate sustainable development. Herein, main solid waste adsorbents, such as agricultural and forestry solid waste, industrial solid waste and municipal solid waste that can be used for uranium removal were summarized, followed by introduction on the synthesis and modification methods of solid waste adsorbents as well as uranium removal mechanism. Finally, it was pointed out that the uranium adsorption materials should be developed in the direction of high efficiency adsorption, environmental protection and high added value.

Key words: uranium (VI); wastewater; adsorption; solid wastes; modification; mechanism

人类在生产、消费、生活和其他活动中产生了大量固体废弃物, 中国每年新增固体废弃物约 1×10^{10} t, 历史堆存量高达 $6 \times 10^{10} \sim 7 \times 10^{10}$ t^[1], 且种类复杂, 对人民身心健康造成了威胁, 使中国环保治理面临考验。填埋、焚烧、堆肥技术等是使用较为广泛的传统处理方式, 因处理周期长且产生二次污染, 不能

产生经济价值, 固废资源化技术亟待加强。实际上, 固体废弃物是一种“放错位置的资源”, 利用固体废弃物处理含铀废水具有很高的应用前景。

由于铀对生物及环境的危害性, 所以从含铀废水、土壤等提取铀一直受到研究者的广泛关注。除南极洲外, 所有大陆都存在传统铀生产造成的铀污染,

收稿日期: 2022-11-15; 定用日期: 2023-04-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221032

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21177053、51174117); 湖南省研究生科研创新项目 (CX20200940)

作者简介: 于秀明 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 3046646475@qq.com。联系人: 杨金辉 (1964—), 女, 教授, E-mail: 842893915@qq.com。

全球尾矿量超过 $9 \times 10^8 \text{ m}^3$, 覆盖面积近 $6 \times 10^7 \text{ m}^2$, 并伴随着土壤、沉积物和地下水的污染^[2]。铀矿开采和加工过程中产生大量“三废”, 而且铀被广泛应用于国防、工业、科研中, 核电站泄漏、核武器的实验及使用、核燃料的制备等产生的含铀废水进一步加剧了环境污染情况, 给农业、林业、渔业造成损失的同时, 也严重威胁着人类的健康^[3]。铀有 5 种氧化状态: +2、+3、+4、+5、+6 价, 其中废水中铀主要是以 U(IV) 和 U(VI) 两种价态形式存在。由于 U(IV) 能与无机碳形成稳定的络合物沉淀, 去除简单, 而 U(VI) 以稳定的 UO_2^{2+} 的形式存在, 溶于水, 迁移性强^[4], 不易去除。

含铀废水的处理方法主要有混凝沉淀法^[5]、离子交换法^[6]、过滤法^[7]、膜处理法^[8]、吸附法^[9]等。在所有方法中, 吸附法具有操作简单、去除效果好、材料具有选择性和可再生性, 克服了生物过程吸附容量有限的缺点^[10], 被认为是废水除铀的一种经济有效的方法。固体废弃物是广泛易得、廉价、可循环的资源, 改性前材料比表面积小、吸附率不高,

改性后比表面积增大、活性位点增加、孔隙增多增大, 从而有利于提高其吸附效率^[11]。在双碳背景下, 重视循环经济, 固体废弃物资源化有较大的提升空间, 在处理含铀废水方面可达到“以废治废”的目的。因此, 研究者将目光投向农林业固体废弃物、工业固体废弃物和城市固体废弃物上, 并取得了一定的成果。

本文简单介绍了农林业固体废弃物、工业固体废弃物、城市固体废弃物的综合利用现状及特性, 总结了 3 类固体废弃物中常用的作为铀吸附材料的制备和改性的方法, 并对未来铀吸附材料的发展方向进行了展望。

1 固体废弃物的来源及综合利用现状

随着资源的开发和利用, 产生的废物种类越来越丰富, 按来源可分为农林业固体废弃物、工业固体废弃物和城市固体废弃物, 3 类固体废弃物的性能如表 1 所示。

表 1 3 类固体废弃物性能对比

	优缺点	主要组成	改性方法	对铀酰离子的吸附容量	吸附机理	循环再生
农林业固体废弃物	具有表面粗糙、再生周期短、可生物降解的优势; 但存在官能团单一、选择吸附性能差、部分难分离难回收问题	纤维素、半纤维素、木质素等	酸/碱改性、磁改性、基团修饰改性、其他金属氧化物复合改性	中、高吸附容量	主要是含氧官能团的配位络合和静电吸引	经 3 次吸附-解吸实验, 部分材料对 U(VI) 的吸附效率能够保持在 80% 以上, 循环效果好
工业固体废弃物	价格低廉、来源丰富; 一般水溶液呈强碱性, 难从溶液中分离	成分复杂, 部分含有 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 等金属氧化物	酸碱改性、盐改性、煅烧改性、修饰改性、复合改性	低吸附容量	主要是离子交换、静电吸引和沉淀反应	部分材料吸附不可逆, 大部分材料 3 次吸附-解吸实验对 U(VI) 的吸附效率能够保持在 60% 以上, 循环效果较好
城市固体废弃物	污泥易得, 通过简单的方法使其具有吸附能力; 污泥会造成环境污染	重金属、有机残片、细菌菌体、胶体等	酸改性、氧化改性、复合凝胶改性	中、高吸附容量	主要是含氧官能团的配位络合和静电吸引	经 3 次吸附-解吸实验, 部分材料对 U(VI) 的吸附效率能够保持在 80% 以上, 循环效果好

农林业生产、加工过程中产生大量农林固体废弃物, 包括果皮、甘蔗渣、茶叶渣、稻壳、花生壳、椰壳、丝瓜络、木屑动物粪便等, 经处理后可用于制作肥料、加工饲料、生产能源^[12]。农林固体废弃物含有纤维素、半纤维素、木质素等成分, 具有羰基、羧基、羟基、酚羟基、酸酐和氨基等多种活性官能基团, 对金属离子具有很强的亲和力^[13], 可用于吸附金属离子。

电力、热力生产业, 金属冶炼和采矿业等行业产生大量工业固体废弃物, 包括采矿废石、废渣、各种煤矸石、炉渣及金属碎屑、建筑用砖、瓦、石块等。赤泥是氧化铝工业生产过程中产生的工业固

体废渣, 主要成分是 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 等, 因含有大量的氧化铁成分而显示赤色。根据提炼工艺的不同可将赤泥分为拜耳法赤泥、烧碱法赤泥和拜耳-烧碱联合法赤泥。每生产 1 t Al_2O_3 约产出 1.0~2.0 t 赤泥^[14], 不仅占用了大量的土地, 其高碱性也会造成地下水污染。粉煤灰主要成分以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主, 是燃煤电厂产生的固体废弃物, 历史积累量已达 $3 \times 10^9 \text{ t}$ 以上, 利用率占年总量的 70%^[15]。粉煤灰颗粒内孔丰富、比表面积较大, 具有较高的吸附活性。煤矸石是煤炭开采和清洗过程中产生的固体废弃物, 主要成分是 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 K_2O 、 SO_3

等, 煤矸石堆放会产生有机污染物多环芳烃, 有致癌风险^[16]。钢渣是炼钢厂产生的工业固废, 主要由钙、硅、铁、铝和锰的氧化物以及一些碱性物质组成。2021 年, 中国钢渣产生量 $>1.2 \times 10^8$ t, 社会积存的钢渣已达 8×10^8 t^[17]。中国有近 80% 的钢渣没有被合理利用^[18], 对大气、土壤、水环境造成环境污染。工业固废在总固体废弃物中占比最大, 传统的资源利用化技术包括道路建设、生产水泥和混凝土等, 从工业固废中回收提取有用的组分如金属渣中提取铁、铜、金、银等金属, 赤泥中提取有价金属, 粉煤灰中提取玻璃微珠等都是有效利用的途径。新兴资源化利用技术如土壤修复、含重金属废水处理附加值高^[19], 大量研究展现了利用赤泥^[20]、粉煤灰、煤矸石、钢渣^[21]等处理废水的可行性。

城市固体废弃物, 即城市生活垃圾。其中污泥是城市市政排水系统所产生的副产品, 包括排水管道、泵站和污水处理厂的污泥。随着城市生活水平的提高, 人们对水质要求也不断提高, 污水处理规模日益提升, 污泥产量相应增加。到 2022 年, 中国处理城市及工业污水产生的污泥量已达 7.29×10^7 t/a^[22]。传统处置污泥的方式有填埋、焚烧发电, 填埋虽简单, 但会造成土壤污染和土地资源的浪费, 焚烧发电虽利用了资源, 但受运输成本的制约; 日本新型处理方式纯臭氧分解成本较高。污泥处置是城市污水处理的最后环节, 如果处理处置不当, 会腐化发臭, 造成生态环境二次污染和社会负担。污泥中含有大量重金属、有机物及营养物质, 既是污染源, 又是可利用的资源^[23]。

2 固体废弃物改性在吸附含铀废水中的应用

2.1 农林业固体废弃物吸附废水中的铀

未经改性处理的农林业废弃物吸附剂表面粗糙, 有利于表面改性和化学修饰^[24], 同时这种吸附剂具有再生周期短、可生物降解等优点, 将低成本的农业废弃物制成生物炭, 不仅是一个废水处理的可持续解决方案, 更是一种很有前景的生物质废弃物利用方法。相对较高的热解温度产生的生物炭是通过增加比表面积、微孔和疏水性来有效吸附污染物; 而在低温下获得的生物炭更适合通过含氧官能团、静电吸引和沉淀去除无机或极性有机污染物^[25]。但生物炭在实际应用中存在官能团单一、选择吸附性差、难分离难回收问题^[26], 对环境造成的二次污染也是不可忽视的, 需要对生物炭进行改性, 将生物炭通过物理、化学等方法进行修饰或负载一些无机或有机物, 从而提高生物炭的吸附性能。对农林业固体废弃物的改性主要分为酸/碱改性、磁改性、基团修饰改性、其他金属氧化物复合改性等。

2.1.1 酸/碱联合改性的农林业固体废弃物吸附废水中的铀

相较于磁改性、基团修饰、复合改性, 对预处理后的农林业固体废弃物进行酸/碱改性是最简单可行的改性方法。酸/碱改性能促进有机部分水解反应生成更多的羧基和羟基, 提高与铀的结合能力。酸/碱改性会使活性物质的含量降低, 也影响生物质表面电荷, 进而影响吸附能力。

ŠABANOVIĆ 等^[27]将硝酸和 NaOH 溶液改性柠檬皮与未改性的柠檬皮作吸附含铀废水的对比, 发现低 pH (pH=3) 下, 铀能与未改性柠檬皮所含的活性物质结合, 且强酸改性使柠檬皮表面带大量正电荷, 与铀酰离子相斥, 因此未改性的柠檬皮吸附容量反而更高。在 pH=3~10 范围内, 改性后的柠檬皮上生成了更多的羧基和苯酚基团, 吸附容量增大, 且吸附容量总是大于未改性的柠檬皮, pH=8 时, 最大吸附容量为 24.39 mg/g, 比未改性的增加了 4 倍, 过酸过碱都不利于铀的吸附。张晓峰等^[28]采用丁二酸对茶油树木屑改性, 丁二酸一端的羧基与木屑的醇羟基酯化缩合使茶油树木屑增加了羧基和酯基; 通过 SEM 图 (图 1) 可以看出, 碱化和酯化后的茶油树木屑呈褶皱叶片状, 比表面积增大, 增加了铀的吸附位点, 有利于铀的吸附。经改性后, 铀的吸附适应 pH 范围更宽, pH=2~7 对铀均有一定的吸附效果, pH=4 时最大吸附容量为 31.5 mg/g。

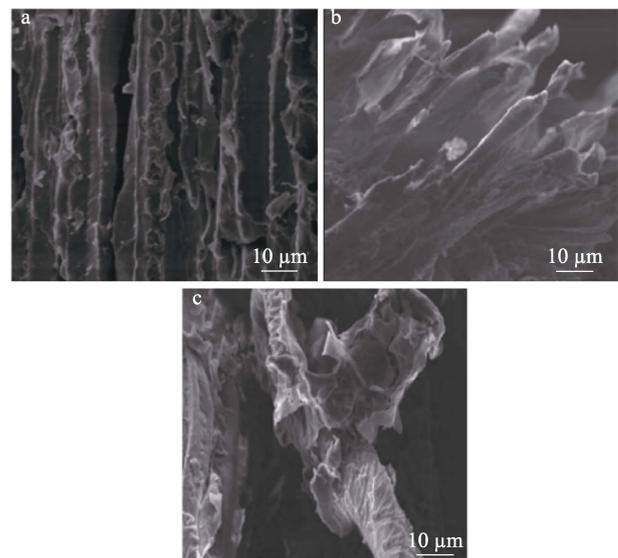


图 1 茶油树木屑 (a) 及其碱化 (b) 和酯化 (c) 改性后的 SEM 图^[28]

Fig. 1 SEM images of tea oil tree chips (a) and their modification by alkalization (b) and esterification (c)^[28]

JIN 等^[29]以稻壳 (WH) 为生物质在 450 °C 下制备了生物炭 (WHB), 然后用 HNO₃ 进行氧化, 得到硝酸氧化稻壳生物炭 (WHB-AO)。与硝酸氧化

前生物炭相比, WHB-AO 除孔隙增大外, 表面—COOH 基团含量也增多, 如图 2 所示。COO—的亲水性使 WHB-AO 对废水中铀的吸附容量增大, 在 pH=4.5 时, WHB-AO 的最大吸附容量为 355.6 mg/g, 是 WHB 的 40 倍。可见, 改性可大幅提高生物炭的吸附能力。



图 2 硝酸氧化生物炭表面基团^[29]

Fig. 2 Surface groups of nitrate oxidized biochar^[29]

酸/碱改性生物质的优势是操作简单、消耗化学试剂少、成本低, 适用于处理大规模含铀废水。

2.1.2 磁性/磁性复合改性的农林业固体废弃物吸附废水中的铀

吸附材料通过研磨可增大比表面积, 提高吸附效率, 但小粒径颗粒分散在溶液中, 不易进行液相分离, 且生物炭吸附剂含有不同程度的金属和多环芳烃, 可能导致二次污染的问题, 研究者运用磁性介质颗粒将生物质赋磁, 制备出磁性生物炭吸附剂。利用铁及铁的氧化物, 例如: Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[30]、 FeCl_3 ^[31]等, 通过化学共沉淀法、水热法以及浸渍法、热解法等制备磁性颗粒。浸渍法是将生物质浸入铁盐溶液, 而后烘干得到磁性生物炭; 热解法是将生物质和含铁物质混合后进行热解, 得到磁性生物炭; 化学共沉淀法是将生物质浸入铁盐溶液中, 通过调节 pH 将形成的金属沉淀负载在生物质表面与孔隙中, 经过滤、洗涤、干燥等得到磁性生物炭, 此方法因制备周期短、成本低等优势被广泛应用于赋磁改性中; 水热法是将铁盐溶液中滴加碱性物质调节 pH 形成氢氧化铁沉淀, 加水稀释微波处理形成悬浮液, 用水冲洗至悬浮液中性, 加入生物质并水浴加热使之充分反应, 从水浴中取出烧杯, 用水冲洗至中性, 干燥后得到磁性生物炭, 此方法也较为常用, 较前面三种方法相对繁琐。

YANG 等^[32]以 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、废茶渣 (TW) 为原料, 采用共沉淀法制备了磁性材料, 用稀氨水调节溶液 pH, 使溶液充分反应, 经过滤、洗涤、干燥制备出磁性茶渣 (MTW); 用同样的方法, 具体操作如图 3 所示, 加入优异吸附能力的氧化石墨烯 (rGO), 制备了磁性复合材料 ($\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TW}$), 比较 TW、MTW、 $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TW}$ 吸附废水中铀 (VI) 的性能。结果发现, 磁性复合材料的加入使吸附速率明显提高, MTW 的最大吸附容量为 79.46 mg/g, 比 TW 的最大吸附容量 (97.70 mg/g) 有所下降, 但

$\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TW}$ 磁性复合材料最大吸附容量增大, 为 103.84 mg/g, 且吸附速率提高。

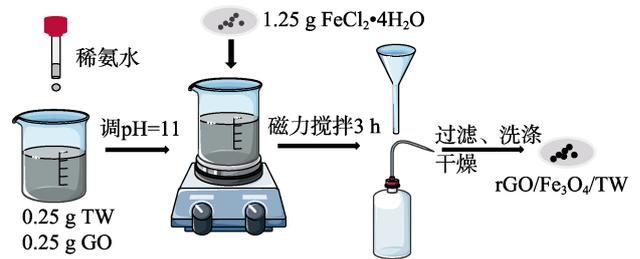


图 3 共沉淀法制备 $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TW}$ 的示意图^[32]

Fig. 3 Schematic diagram of preparation of $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TW}$ by coprecipitation^[32]

由此可见, 对生物质直接赋磁未必会增大其吸附容量, 需要根据实际情况使用多种改性方法, 虽然操作复杂化, 磁性复合材料吸附容量大幅增大的优势使磁改性更具研究潜力, 在回收再利用方面呈现出良好的应用前景。

WANG 等^[33]以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 500 °C 制备的稻壳生物炭为原料, 利用水热法制备了磁性稻壳生物炭, 制备示意图如图 4 所示。将稻壳生物炭与 FeSO_4 磁性悬浮液在恒温水浴下彻底混合后干燥。在混合过程中, 产生的 Fe_3O_4 沉降在生物炭表面上或沉降到生物炭的孔结构中。最后, 将干燥材料重新研磨, 以获得小颗粒。改性后生物炭表面粗糙, 含有大量的微球和矿物颗粒, 为 U (VI) 提供了大量的吸附位点, 显著提高生物炭对 Pb (II) 和 U (VI) 的吸附能力, 其对应最大吸附容量分别为 129 和 118 mg/g。另外, 发现共存阴离子 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对铀的吸附有促进作用。虽然通过吸附-解吸循环后, 吸附容量有所下降, 但磁性生物炭材料仍具有高吸附性和重复利用性。

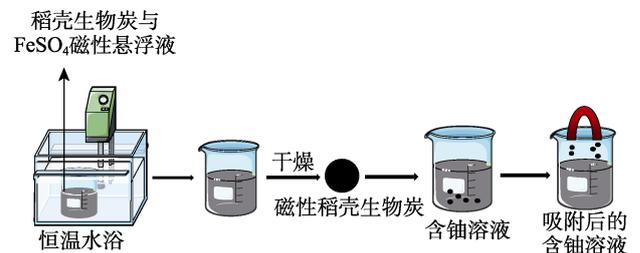


图 4 水热法制备磁性生物炭示意图^[33]

Fig. 4 Schematic diagram of preparation of magnetic biochar by hydrothermal method^[33]

LI 等^[34]则是用天然矿石菱铁矿将稻壳生物炭赋磁, 由于菱铁矿成分主要是 Fe_2O_3 , 因此可代替试剂作为改性物质。500 °C 下煅烧得到的稻壳生物炭与 NaOH 溶液充分反应后洗至中性, 向悬浮液中添加菱铁矿, 经搅拌, 干燥后得到的固体物质在厌氧条件下 550 °C 热解, 最终获得磁性稻壳生物炭。由

图 5 可知, 框内 Fe_3O_4 纳米粒子附着在生物炭表面。吸附后, U 附着在磁性生物炭表面。此材料对铀的吸附容量达到了 52.63 mg/g 。虽然利用菱铁矿改性生物炭不如运用纯度较高的化学试剂赋磁所得的生物炭吸附容量大, 但菱铁矿廉价易得, 节约了化学试剂, 使成本更低。

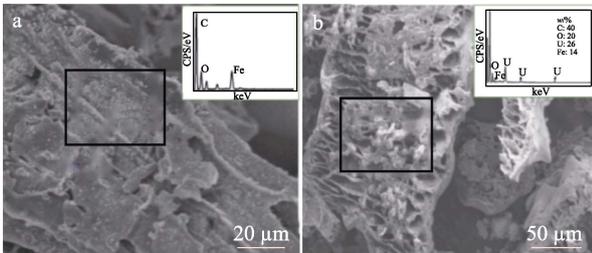


图 5 磁性生物炭吸附前 (a)、后 (b) 的 SEM 图^[34]
Fig. 5 SEM images of magnetic biochar before (a) and after (b) adsorption^[34]

纳米金属材料在环境修复中应用广泛, 比表面积更大, 反应活性更高, 吸附性能更强。纳米零价铁 (nZVI) 是由外部氧化层和内部零价铁核组成的核壳结构, 主要通过内球络合和氧化还原反应将废水中的 $\text{U}(\text{VI})$ 还原为 $\text{U}(\text{IV})$, 可部分将 $\text{U}(\text{VI})$ 沉淀。生物炭可为 nZVI 提供负载位点^[35], 防止团聚, 效果如图 6 所示。

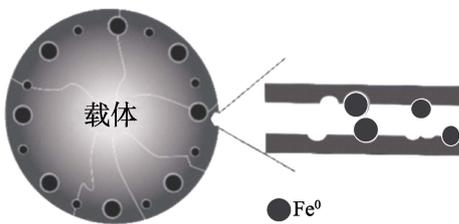


图 6 nZVI 负载改性效果图^[35]
Fig. 6 Effect diagram of modification of nZVI^[35]

PANG 等^[36]将竹荪生物炭悬浮液与 FeSO_4 溶液混合, 边搅拌边滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和过量 NaBH_4 的混合溶液, 利用 nZVI 固有的磁性, 分离生物炭负载硫化纳米零价铁 (BC-SnZVI), 并在 N_2 气氛下烘干研磨。nZVI 结构表面形成了 FeS_x 壳层, 减少氧化, 限制团聚, 而 BC-SnZVI 表现出比 SnZVI 更好的分散性及抗氧化性, 并提供更多的活性位点。BC-SnZVI 复合材料通过吸附和还原反应的协同作用, 对 $\text{U}(\text{VI})$ 的最大吸附容量为 300.2 mg/g 。刘清等^[37]利用向日葵叶提取液与残渣分别制得纳米铁粒子 (GN-FeNPs) 和生物炭 (BC), 并将 GN-FeNPs 负载到 BC 上制得了生物炭负载纳米铁粒子 (GN-FeNPs/BC)。由于 GN-FeNPs 比表面积大、反应活性高、疏松多孔、官能团丰富, GN-FeNPs/BC

既发挥了两者优点, 又利用了生物炭增强纳米铁粒子的稳定性。在 $\text{pH}=5$ 时, 最大吸附容量为 96.43 mg/g 。

磁性生物炭通过外加磁场回收, 比传统的过滤、离心操作更简单。在制备磁性生物炭吸附材料时, 应注意生物炭与铁纳米粒子的比例, 过量的生物炭抑制铁纳米粒子对铀的吸附, 过量的 nZVI 会堵塞生物炭孔隙。磁改性方法制得的吸附材料较为稳定, 适合大规模生产。

2.1.3 基团修饰改性的农林业固体废弃物吸附废水中的铀

生物炭表面官能团单一, 选择性及吸附差等缺点使原始生物炭对特定金属的吸附效率低, 往往达不到预期的效果。研究者将生物炭表面官能团修饰改性, 开发出一 NH_2 ^[38-39]、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ ^[40]、 $\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$ ^[41]等基团修饰的生物炭材料。

胡世琴等^[38]以烟叶生物炭、浓氨水和环氧氯丙烷为原料, 经水浴、油浴加热反应、洗涤、干燥后得到了氨基化烟叶生物炭 (ATC), ATC 合成路线如图 7 所示。由图 7 可见, 生物炭上修饰了氨基和羧基。氨基改性有利于烟叶生物炭与铀的配位能力的提高和表面反应吸附位点的增加, ATC 对 $\text{U}(\text{VI})$ 的最大理论吸附容量为 495.04 mg/g , 5 次吸附-解吸实验后, 吸附率仍在 86.71% 以上。

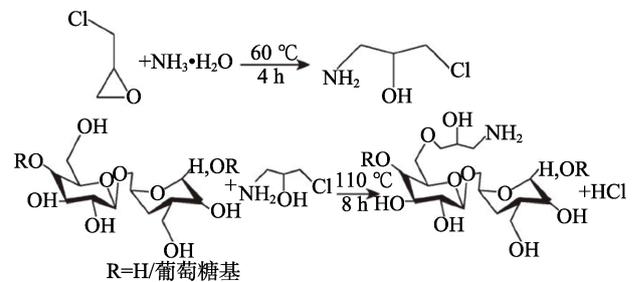


图 7 ATC 的合成^[38]
Fig. 7 Synthesis of ATC^[38]

TAN 等^[40]将甘草渣浸入 ZnCl_2 溶液加热搅拌直至得到糊状物, 烘干后用微波活化, 制得甘草渣活性炭 (AC), 随后进行 HNO_3 改性, 活性炭 AC 具有更多的含氧基团。向含有硫代乙酰胺 (TAA) 的甲醇溶液中加入含氧 AC, 超声分散使其均匀混合, 逐滴加入甲醛和乙酸, 合成了硫代乙酰胺改性甘草渣生物炭 (TAA-AC), 合成路线如图 8 所示。TAA 中含有的 $\text{C}=\text{S}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 基团能通过甲醛缩合反应修饰甘草渣生物炭的表面, 有利于铀的结合。

在 pH 为 2~6 范围内铀的去除效率高, 最大吸附容量为 340 mg/g , 适用于低浓度铀的吸附, 且具有选择吸附性。

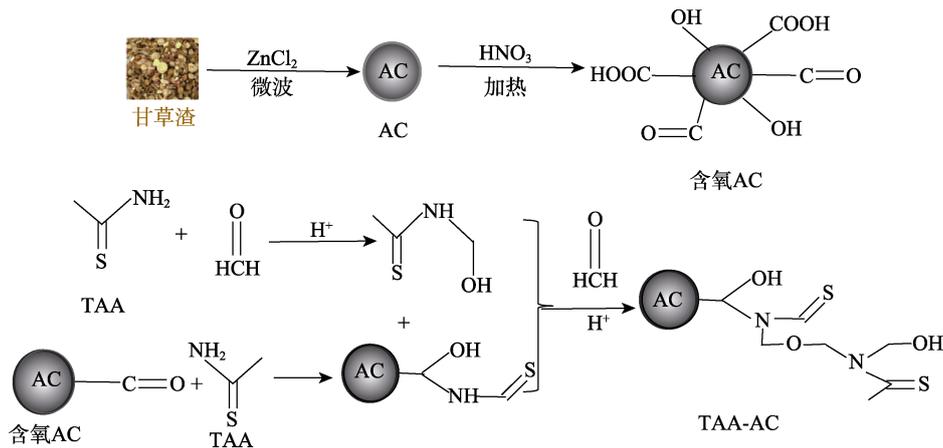


图 8 TAA-AC 的合成路线示意图^[40]
Fig. 8 Schematic diagram of synthetic route of TAA-AC^[40]

2.1.4 其他金属氧化物复合改性的农林业固体废弃物吸附废水中的铀

各种金属氧化物，如氧化锰、氧化锌和氧化铁已成功用于制备生物炭基复合材料，磁性生物炭即铁的氧化物负载于生物炭上，吸附剂对重金属的吸附能力因金属氧化物负载而显著增强。金属氧化物复合材料增加了含 O 基团，易与铀形成络合物，从而增加吸附容量。

DAI 等^[42]以橘皮生物炭 (OPC) 为生物质，先通过超声分散的方式将 OPC 与 MnSO₄ 充分混合形成悬浊液，然后将 KMnSO₄ 溶液和 NaOH 溶液滴入，制得的选悬浮液经加热、搅拌、清洗、冷冻干燥、煅烧后，成功将 MnO₂ 负载到橘皮生物炭上，原位沉积技术制得了 MnO₂/OPC。MnSO₄ 和 KMnSO₄ 之间的氧化还原反应不仅导致金属氧化物微粒在 OPC 表面和通道内壁上生长，而且还起到了造孔剂的作用，使橘皮生物炭表面孔隙更大，从而提高了对铀的吸附能力。在 pH=5.5 时，对铀的最大吸附容量为 246.3 mg/g。

双金属氧化物改性吸附剂由于具有良好的污染物去除能力，在环境修复中受到越来越多的关注。LIU 等^[43]以废茶渣生物炭、FeCl₃·6H₂O、KMnSO₄ 为原料，将生物炭浸入 FeCl₃·6H₂O 和 KMnO₄ 混合溶液中，利用 KMnO₄ 的氧化性和 600 °C 下热解产生的 Fe₃O₄、Mn₃O₄、MnO₂ 制备了负载 Fe-Mn 双金属氧化物的废茶渣生物炭复合材料 (FMBC)。FMBC 孔隙丰富，铁、锰氧化物负载在其表面和孔隙中，FMBC 表面变得粗糙，增加了铀的吸附位点，还原性的铁、锰将 U (VI) 还原为 U (IV)。FMBC 因含铁，可通过磁场回收，重复利用性好。在 pH=5 时对铀的最大吸附容量为 510.8 mg/g。

2.2 工业固体废弃物吸附废水中的铀

中国工业固体废弃物资源的综合利用技术还处于

起步阶段，近年来，中国在政策方面加快产业结构调整 and 产业升级，但产生的固体废弃物的量仍处于增加态势。工业固体废弃物因价格低廉、来源丰富的优势成为废水处理领域研究的热点，具有非常广阔的应用前景和研究价值。但赤泥、钢渣、粉煤灰、煤矸石等水溶液呈碱性，会显著影响含铀废水的 pH，进而影响废水中铀的种类。改性前的工业固体废弃物因来源复杂，成分中含有重金属及放射性金属，碱性强，因此不能直接用于废水中。WU 等^[44]研究表明，在微酸 pH 和少量溶解钙的条件下，有利于 U (VI) 的吸附，一些常用的改性方法如酸碱改性、盐改性、煅烧改性、官能团修饰改性、复合改性可改善工业固体废弃物碱性、孔隙率低等缺点。

2.2.1 酸溶液/碱溶液/盐溶液改性的工业固体废弃物吸附废水中的铀

利用酸溶液、碱溶液或盐溶液对工业固废改性是一种最为简便的方法。

WU 等^[44]以拜耳法赤泥粉末为原料，分别用硝酸、硝酸铁、硝酸铝调节 pH 至中性，经分离、干燥、研磨及过筛后得到硝酸脱碱赤泥 (DRM)、硝酸铁改性赤泥 (FRM)、硝酸铝改性赤泥 (ARM)，酸溶液/盐溶液改性赤泥的流程图如图 9 所示。在 pH=3.5 时，DRM、ARM 和 FRM 的最佳吸附效率分别为 74.50%、95.56% 和 98.75%，最佳吸附容量分别为 1.24、12.74 和 32.92 mg/g，钙去除效率分别为 54.10%、31.53% 和 35.70%。虽然此改性赤泥材料碱度问题改善，吸附效果有所提高，但实验过程中，研究者通过使用 0.45 μm 注射器过滤器回收材料，存在材料难回收的问题。通过小孔径的滤纸过滤或者离心成本高、回收效率低，在实际应用方面仍受到限制。

CHEN 等^[45]利用硫酸改性钢渣以改变钢渣颗粒的大小和孔隙率，而且在改性后钢渣中引入了新的官能团，得到酸改性钢渣，再经过热处理，进一步

增大了比表面积, 促进了形成铁镁氧体。在 $\text{pH}=4$ 、 $\text{U}(\text{VI})$ 初始质量浓度为 10 mg/L 、改性钢渣用量为 0.30 g 的条件下, 最大吸附率为 98.5% , 吸附容量为 6.41 mg/g 。虽然酸化热化使钢渣的吸附容量有了微增, 但吸附容量低, 需要采取其他改性方法使之发挥更大的吸附作用。

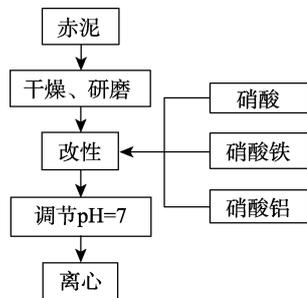


图 9 酸或盐溶液改性赤泥流程示意图^[44]

Fig. 9 Flow chart of red mud modified by acid or salt solution^[44]

GAO 等^[46]以燃烧后煤矸石 (CCG) 为吸附材料, 分别用 HCl 和 KOH 改性, 得到 HCl 活化的煤矸石 (HCG) 和 KOH 活化的煤矸石 (KCG)。与 CCG 相比, 化学改性后样品呈现出不规则的层状结构, 比表面积和孔隙体积显著增加, HCG 的比表面积增加的原因是金属离子的溶解, KCG 表面性质的改善可归因于钾长石的形成, 从而显著增强了对 $\text{U}(\text{VI})$ 的亲合力。在 $\text{pH}=6$ 时, 由于碱处理有利于铝的富集, 铝对 $\text{U}(\text{VI})$ 具有较高的亲合力, 因此具有较高 Al/Si 比 [$n(\text{Al}) : n(\text{Si})=1 : 1.26$] 的 KCG 具有更好的吸附性能, HCG 和 KCG 吸附容量分别为 46.8 和 140 mg/g 。

2.2.2 煅烧改性的工业固体废弃物吸附废水中的铀

赤泥中含有赤铁矿、一水硬铝石、方解石和钙矾石等矿物, 但方解石对铀的吸附不利。虽然酸溶液改性可以去除方解石, 但会使赤泥的活性成分损失, 简单易行的方法是用煅烧法去除方解石。WU 等^[47]分别在 500 、 600 、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下以铁和活性炭为还原剂煅烧赤泥 1 h , 赤泥、铁粉、碳粉混合质量比为 $5 : 1 : 1$, 添加还原剂目的是将赤泥中 Fe_2O_3 和 FeO 还原成 Fe_3O_4 , 以增强对铀的吸附能力。煅烧后比表面积增加了近 1 倍, 表面出现介孔, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下得到样品对铀表现出最高吸附容量 (59.45 mg/g), 而且吸附能力优于以上硝酸铁改性赤泥。该改性方法利用低煅烧温度和广泛可用的添加剂, 具有操作简单、成本低的优点, 可用于商业化除铀。

WANG 等^[48]以不同粒度的粉煤灰 (CFA) 和魔芋胶 (KGM) 为材料, 制备了粉煤灰气凝胶 (CFAA), 制备过程如图 10 所示。将 CFA 的悬浮液中加入

KGM 持续搅拌, 获得的混合物悬浮液密封在玻璃瓶中, 并在 $-55 \text{ }^\circ\text{C}$ 下制备多孔 CFA/KGM 复合气凝胶, 随后 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧以完全去除 KGM 并获得纯多孔 CFAA。

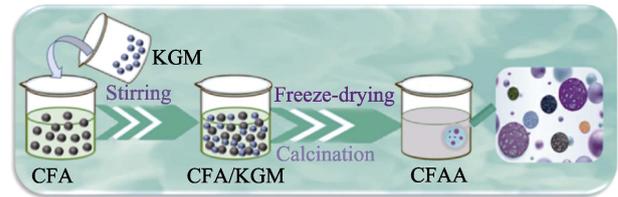


图 10 CFAA 的合成路线示意图^[48]

Fig. 10 Schematic diagram of synthesis of CFAA^[48]

LI 等^[49]则利用不同粒度 (325 、 600 、 1250 目) CFA 以同样的方法制备了 PCFAA-325、PCFAA-600 和 PCFAA-1250。PCFAA 主要由大量不同尺寸的球形颗粒和不规则颗粒组成。同时, 不规则颗粒分布在球形颗粒表面, 球形呈现多孔结构, 导致 PCFAA 的粗糙度增加, 为 $\text{U}(\text{VI})$ 的固定提供更多的活性位点, 有利于从水溶液中提取铀。铀能与 PCFAA 表面形成络合物, $\text{SiO}(\text{AlO})-\text{UO}_2-\text{SiO}(\text{AlO})$, 如图 11 所示。在 $\text{pH}=3.0$ 时, PCFAA-1250 对铀的最大去除率达到 96.5% , 最大吸附容量为 123.09 mg/g , 其优于大多数工业固废吸附剂。在第 5 个循环中, PCFAA-1250 对铀的去除率高达 87.5% , 表明 PCFAA-1250 具有良好的可回收性。

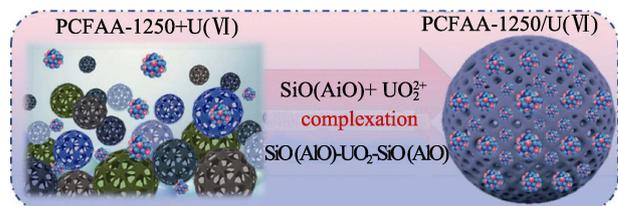


图 11 PCFAA-1250 中 $\text{U}(\text{VI})$ 的可能去除机制^[49]

Fig. 11 Possible removal mechanism for $\text{U}(\text{VI})$ of PCFAA-1250^[49]

2.2.3 官能团修饰改性的工业固体废弃物吸附废水中的铀

PANG 等^[50]使用聚乙烯亚胺 (PEI) 修饰粉煤灰 (CFA) 得到 CFA@PEI 复合材料, PEI 是一种具有代表性的水溶性多胺, 因其具有大量胺官能团的大分子链被应用于水溶液中吸附放射性核素方面。将 CFA 与 PEI 溶液分散在三羟甲基氨基甲烷盐酸盐 (Tris-HCl) 溶液中形成混合悬浮液, 经加热、搅拌、离心、洗涤、干燥后获得了 CFA@PEI 复合材料, 其模型图如图 12 所示, 材料表面接枝了较多胺官能团, 呈粗糙且不规则状, 比表面积增大, 胺基团与 $\text{U}(\text{VI})$ 发生化学反应, 为铀提供了更多的作用位点。在 $\text{pH}=5$ 时, CFA@PEI 复合材料对 $\text{U}(\text{VI})$ 的

最大吸附容量为 70.3 mg/g。与未改性粉煤灰相比, CFA@PEI 复合材料表现出较高的吸附容量, 循环再生能力强。该方法操作简单, 经济实用。

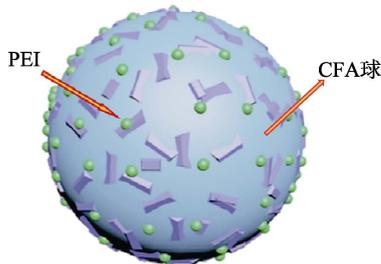


图 12 CFA@PEI 的模型图^[50]
Fig. 12 Model diagram for CFA@PEI^[50]

2.2.4 磁性复合改性的工业固体废弃物吸附废水中的铀

CHEN 等^[51]以粉煤灰 (CFA) 和铁盐为材料, 利用化学共沉淀法将 Fe_3O_4 涂覆至 CFA 球表面, 制得了 Fe_3O_4 /CFA 复合材料。改性后的 CFA 球状颗粒破碎, 表面变得粗糙, Fe_3O_4 的涂覆使复合材料含有更多的吸附位点, 增强了离子交换或表面络合能力, 从而增加 U (VI) 的吸附。在 pH=6~10 范围内 Fe_3O_4 /CFA 对铀吸附稳定, pH=7 时, 对铀的最高吸附容量为 324.3 mg/g。该材料在高 pH 下能有效地捕获 U (VI), 使 Fe_3O_4 /CFA 在实际应用时适应性更广。该材料解决了难分离的问题, 回收简单, 可循环使用, 在实际应用中减少了成本。

2.3 城市固体废弃物吸附废水中的铀

城市固体废弃物中的污泥由于廉价易得、含有大量的活性基团, 一些研究者将目光投向废水处理方面, 用于重金属 Cr (VI)^[52]、Pb (II)^[53] 等废水的吸附。利用污泥作为吸附材料具有操作方便等优点, 达到经济、社会和环境三重效益。处理废水时, 主要是将污泥制成生物炭。与植物类生物炭相比, 污泥基生物炭表面含氧官能团的数量相对较少, 影响对金属离子的吸附能力^[54]。通过对污泥基生物炭进行改性, 能提高吸附容量。

2.3.1 酸改性的城市固体废弃物吸附废水中的铀

莫官海等^[55]以城市污泥为原料, 通过热解形成的生物炭 (SSB)^[56]用硝酸浸渍, 经洗涤、烘干制备出酸改性污泥基生物炭 (SSB-AO), 用以吸附水中 U (VI)。硝酸改性后, SSB-AO 表面羟基等含氧官能团数量增加, —OH、C—O 及 C=O 等含氧官能团对铀的吸附起到促进作用。在 pH=6 时, SSB-AO 对 U (VI) 的理论最大吸附量为 80.34 mg/g, 约为 SSB 吸附容量的 1.5 倍, 且材料重复利用性强。

YU 等^[57]将活化后的污泥 (ES) 热解得到污泥基生物炭 (SBB), 然后进行醋酸改性得到醋酸改性生物炭 (ASBB)。如图 13 所示, 在醋酸的作用下,

ASBB 表面上呈现出更发达的孔隙结构、较大的比表面积和较多的含氧官能团 (—COOH) 的数量, 可以提供更多的反应位点来吸附 U (VI), 吸附后的材料为 ASBB-U。ASBB 的优势是吸附速率很快, 5 min 即可达到平衡, 大于常见的吸附材料的吸附速率。与 SBB 相比, ASBB 对铀的吸附率为 97.2%, 而 SBB 对铀的吸附率为 65% 左右, 可见醋酸改性使材料对铀的吸附性能显著提高。在 pH=6 时, 对 U (VI) 的最大吸附容量为 32.6 mg/g。

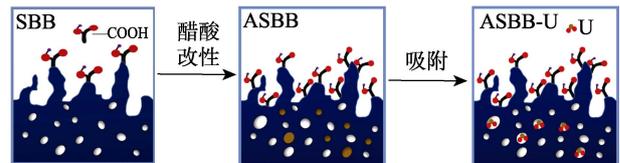
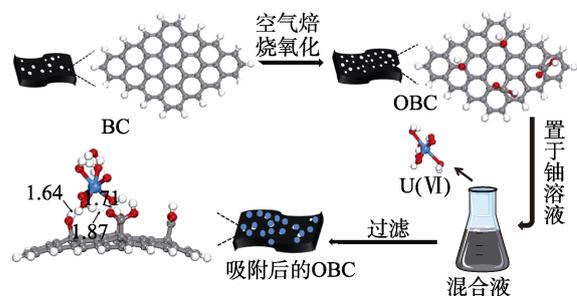


图 13 SBB 改性和 ASBB 吸附铀示意图^[57]
Fig. 13 Schematic diagram of SBB modification and uranium adsorbed by ASBB^[57]

2.3.2 氧化改性的城市固体废弃物吸附废水中的铀

SUN 等^[58]以污泥为材料, 制备了生物炭 (BC) 后, 随后对 BC 采用空气焙烧氧化改性, 550 °C 下制得了氧化污泥基生物炭 (OBC), 用以吸附废水中 U (VI), U (VI) 吸附的几何结构图如图 14 所示。高温氧化后形成了羧基和羟基官能团, 含氧官能团的种类和数量增加, 对铀的吸附位点增多, 并且 OBC 具有较小的孔径及较高的孔体积, 可容纳更多的含氧官能团。在 pH=6 时, 达了最高吸附容量 (490.2 mg/g), 且 5 次循环使用仍能有一定的吸附容量。此外, 共存离子 NO_3^- 促进了 OBC 对 U (VI) 的吸附, 而 Fe^{3+} 略微降低其对 U (VI) 的吸附容量, 但影响不显著。OBC 对高浓度铀和低浓度铀废水都适用。此外, 相对于其他的生物炭材料, OBC 适用范围更加广泛。同时, 高温氧化改性减少了化学试剂的使用, 成本更低, 有大规模处理含铀废水的潜能。



注: 1.64、1.71 和 1.87 Å (0.1 nm) 分别为氢键的键距

图 14 U (VI) 的吸附的几何结构图^[58]

Fig. 14 Geometric structure of the adsorption of U (VI)^[58]

2.3.3 复合凝胶改性的城市固体废弃物吸附废水中的铀

LIU 等^[59]以壳聚糖 (CS) 和铝污泥 (AS) 为材

料, 制备出新型壳聚糖/铝泥复合气凝胶 (CS/ASca), 用以吸附废水中的铀。首先将 CS 溶解在乙酸中, AS 分散在碳酸氢铵溶液中, 将两液体混合并搅拌均匀, 经低温冷冻, 无水乙醇解冻后的材料用无水乙醇以及酸性溶液浸泡, 最后, 材料经过洗涤, 干燥, 制备了 CS/ASca, 其制备工艺及处理铀废水的机理如图 15 所示。由于 CS 表面有大量羟基和氨基官能团, 铝污泥表面含有大量羟基官能团, 因此将此材料用于含铀废水, 可充分利用官能团优势, 经共存离子检验, 发现 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 抑制了铀的吸附, 但材料仍能表现出高吸附性能。在 $pH=4$ 时, 对 U

(VI) 的最大吸附容量为 434.64 mg/g , 经 5 次循环实验后, 吸附率仍能达到 90% 以上。

雷增江^[60]利用铝污泥 (AS) 为基底, 采用滴定法制备了凝胶球, 其制备过程示意图如图 16 所示。在聚乙烯醇 (PVA) 溶液中加入海藻酸钠 (SA) 和预处理的铝污泥混匀, 用注射器将黏胶状的混合物挤入 $CaCl_2$ 溶液中磁力搅拌, 使之充分交联; 洗涤后通过冷冻干燥技术最终得到铝污泥-钙凝胶球 (AS-Ca-Gel)。所制得的水凝胶材料充分发挥海藻酸钠的性质及聚乙烯醇提高凝胶材料的优势, 解决了溶解问题, 提高了机械性能, 有利于铀的吸附。

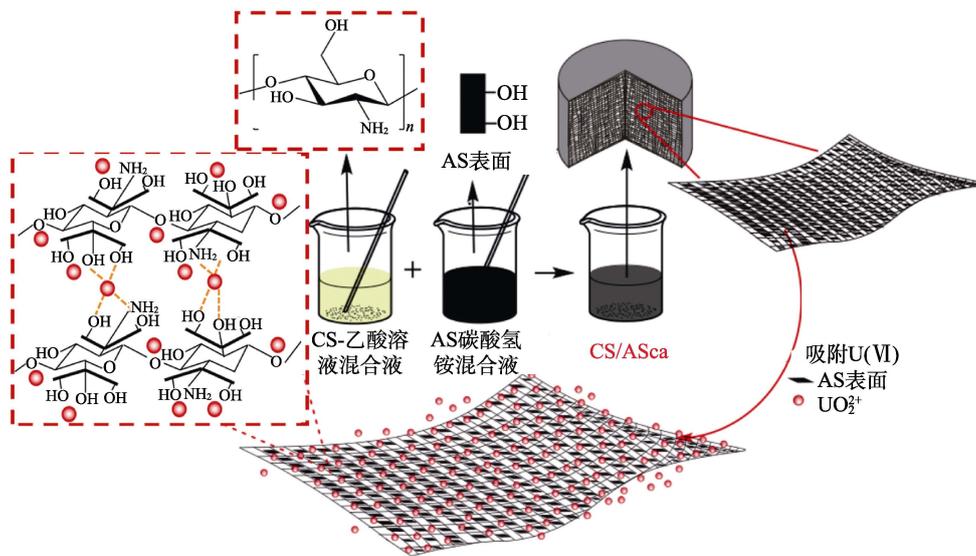


图 15 CS/ASca 的制备工艺及处理铀废水的机理^[59]

Fig. 15 Preparation process of CS/ASca and its mechanism of treating uranium wastewater^[59]

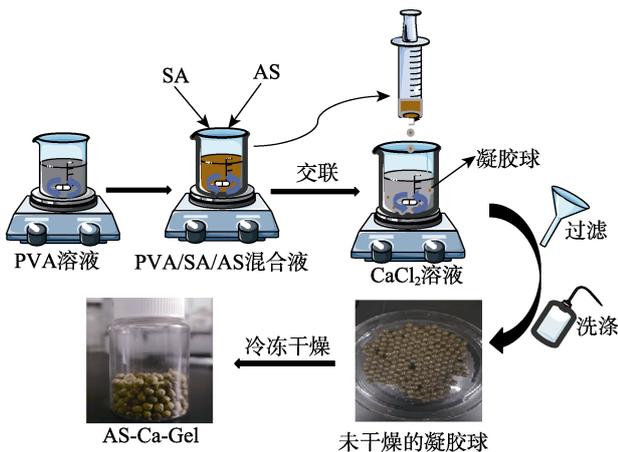


图 16 AS-Ca-Gel 的制备过程示意图^[60]

Fig. 16 Schematic diagram of preparation process of AS-Ca-Gel^[60]

凝胶复合方法操作简单、成本低, 解决了材料不易分离的问题, 相对环保, 但会降低比表面积, 需要选择合适的试剂使制备的凝胶具有蜂窝状的孔结构。凝胶材料在处理低浓度的含铀废水时表现出

广阔的应用前景。

农林业固体废弃物、工业固体废弃物、城市固体废弃物都可进行酸碱改性, 农林业固提废弃物和城市固体废弃物主要通过酸碱改性材料表面, 引入含氧官能团发生络合反应, 增加吸附能力, 而工业固体废弃物则主要是提高孔隙率, 改善碱性, 去除杂质。通过煅烧氧化改性, 农林业固体废弃物和城市固体废弃物主要是形成炭物质, 吸附性能更强, 而工业固体废弃物通过煅烧分解部分物质, 增加了比表面积。官能团修饰改性属于表面改性, 是在农林业固体废弃物和工业固体废弃物表面接枝官能团, 通过表面络合作用去除铀。通过负载改性 (磁性/磁性复合改性、其他金属氧化物复合改性), 农林业固体废弃物、工业固体废弃物、城市固体废弃物增加了活性位点, 金属/金属氧化物的加入可增加离子交换位点, 与重金属发生氧化还原反应, 铁的负载还可改善回收问题, 工业固体废弃物因本身所含的金属氧化物较为丰富, 对其进行磁改性较多, 其他金属氧化物负载较少。

3 机理分析

固体废弃物材料对铀的吸附可分为物理吸附、化学吸附。在废水处理过程中，往往是几种吸附共同作用的结果。农林业固体废弃物和城市固体废弃物与主要通过表面络合、离子交换、静电作用去除铀，工业固体废弃物主要通过离子交换、氧化还原反应、沉淀反应、静电作用去除铀，静电作用几乎一直存在。物理吸附是通过吸附材料与 U(VI) 分子之间的范德华力和静电力作用产生无选择性的吸附效果，吸附作用较弱；化学吸附主要依靠化学键作用，有选择性，吸附作用较强。离子交换吸附主要是靠静电引力，属于化学吸附。

3.1 静电作用

吸附剂在不同的 pH 下由于质子化而带不同的电荷，铀也会发生水解等而价态或形式发生变化。铀离子在水溶液中的形态有阳离子 UO_2^{2+} 、 UO_2OH^+ 、 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 等，阴离子 $(UO_2)_3(OH)_7^-$ 、 $UO_2(OH)_4^{2-}$ 等存在。在酸性条件下，若 pH 过低，即 $pH < pH_{pzc}$ ，吸附剂表面会附着 H^+ 和 H_3O^+ ，使吸附剂表面质子化，而铀离子多以阳离子〔如 UO_2^{2+} 、 UO_2OH^+ 、 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 〕形式存在，则铀离子与吸附剂之间发生静电排斥，不利于铀的吸附；随着 pH 的增大，吸附剂表面正电荷减少，溶液中含有铀离子阴离子〔 $(UO_2)_3(OH)_7^-$ 〕形式，与吸附剂静电吸引；碱性条件下，即 $pH > pH_{pzc}$ ，吸附剂表面带负电荷，铀离子多为阴离子形态，与吸附剂带同种电荷则发生静电排斥，吸附机理如图 17 所示。静电作用存在于大多数的反应中。

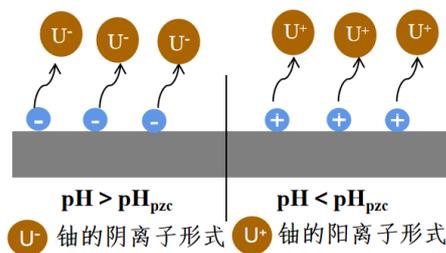


图 17 静电作用吸附机理

Fig. 17 Adsorption mechanism of Electrostatic action

3.2 离子交换

离子交换剂通过可交换基团与溶液中各种离子进行交换，达到分离的目的。吸附剂可通过离子交换为铀提供吸附位点，达到吸附的效果，吸附机理如图 18 所示。CHEN 等^[61]通过改变赤泥的粒径大小探究铀吸附效果，XRD 谱图表明，赤泥与 U(VI) 反应后，对应于 $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ 的峰明显消失， Ca^{2+} 与 UO_2^{2+} 发生离子交换。莫官海等^[55]通过 FTIR 分析

推测 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与铀离子发生交换，经测定反应平衡后钙镁离子浓度确定此吸附过程存在离子交换。合成树脂也常用于放射性废水处理中，阳离子交换树脂一般是以钠离子或氢离子置换溶液中的阳离子，通过离子交换树脂吸附铀选择性好，吸附效果优于废弃物制成的吸附剂。

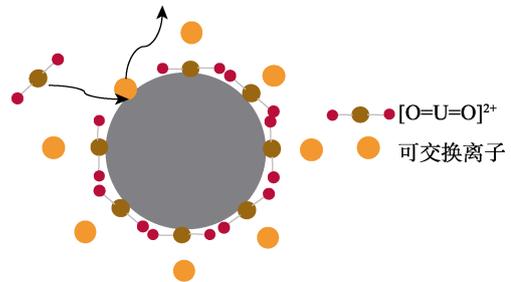


图 18 离子交换吸附机理

Fig. 18 Adsorption mechanism of ion exchange

3.3 络合作用

铀最稳定的价态为正六价，铀酰离子可与多种原子如 O、N、S、Cl、I 等配位，形成配合物。络合物在化学上被认为是高度配位化合物，活性基团如 $-NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-C(:NOH)NH_2$ 等在一定程度上能够利用本身电子对与溶液中的铀酰离子形成络合物，吸附机理如图 19 所示^[62]。HADJITTOFI 等^[63]活化改性仙人掌生物炭从水溶液中吸附 U(VI)，在 $pH=3$ 时 UO_2^{2+} 与羧基 ($-COOH$) 相互作用形成内球络合物 $COO-UO_2^+$ 。周书葵等^[64]发现，改性后的小麦秸秆生物炭主要通过羟基和羧基络合作用吸附土壤中的铀。

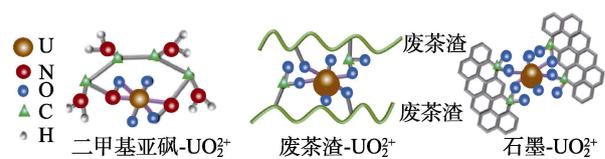


图 19 络合作用吸附机理^[62]

Fig. 19 Adsorption mechanism for complexation^[62]

3.4 氧化还原反应

溶液中 U(VI) 被具有还原性的吸附剂吸附，可能会发生氧化还原反应，将 U(VI) 还原为更低价态的铀。nZVI 和零价纳米铝 (nZVAL) 等纳米零价金属具有还原性，氧化还原反应是去除铀的主要机理，如图 20 所示。nZVI 的还原组分包括 Fe(0) 和 Fe^{2+} ，将 U(VI) 还原为 U(IV) 或 U(V)，还原产物为 UO_2 沉淀和 U_3O_7 等，nZVI 中 Fe 则氧化为 FeS 、 $Fe_3HO_8 \cdot 4H_2O$ 和 Fe_3O_4 等铁氧化物，受到不同因素的影响 nZVI 的氧化物也是不同的^[4]。刘清等^[37]通过 XPS 谱图发现，反应后 Fe(0) 和 Fe(II) 的峰面积减少，Fe(III) 的峰面积和强度都增加了，

证实了 nZVI 的还原性。桑伟璇^[65]发现, nZVAI 和零价纳米镍 (nZVNi) 复合材料 (nZVAI/Ni) 吸附铀后, Al(0) 和 Ni(0) 的特征峰面积减小, Al(OH)₃ 和镍的氧化物特征峰面积变大, 且出现了 U(IV) 的特征峰, 说明 nZVAI 和 nZVNi 将 U(VI) 还原。另外, 工业固体废弃物这类材料有些含有铁矿物, 如赤泥, 也可与 UO_2^{2+} 发生氧化还原反应, 将溶液中的部分 U(VI) 转化为 U(IV)。

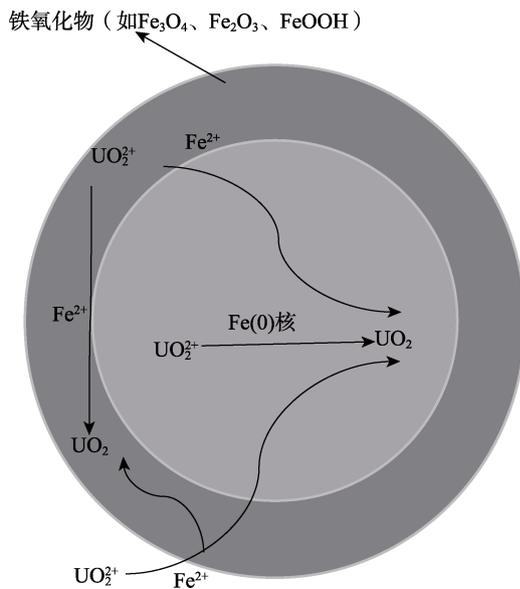


图 20 nZVI 还原 U(VI) 机理

Fig. 20 Mechanism of U(VI) reduction by nZVI

3.5 沉淀反应

UO_2^{2+} 可与呈碱性或中性溶液中的 OH^- 、 PO_4^{3-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等生成沉淀, 如 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等沉淀物一般吸附在材料表面, 沉淀反应吸附机理如图 21 所示。在工业固体废弃物中, 对铀的沉淀反应较多, 赤泥等材料中含有钙盐、铁盐、铝盐, 且水溶液呈碱性, 会生成氢氧化物沉淀。滑熠龙等^[4]研究发现, Ca^{2+} 能促进 UO_2^{2+} 在中性至碱性条件下沉淀的生成。

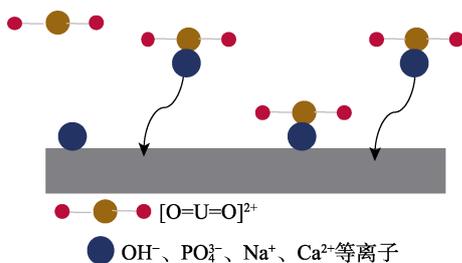


图 21 沉淀反应吸附机理

Fig. 21 Adsorption mechanism of precipitation reaction

4 结束语与展望

不同类型固体废弃物吸附剂在处理含铀废水中

存在优缺点。

农林业固体废弃物丰富易得, 但含活性组分少, 简单的改性可增大比表面积, 从而达到吸附铀的目的, 吸附效果增加不明显; 修饰改性或复合改性既增大了比表面积, 又增加了活性基团的数量, 吸附效果较改性前更明显。工业固体废弃物改性前的吸附容量很低、颗粒细, 难以固液分离, 易造成二次污染, 改性可增加铀吸附量, 材料易于分离。本文介绍的城市固体废弃物中的市政污泥, 制成污泥基生物炭后, 由于孔隙结构丰富、比表面积大、官能团丰富, 因此改性后的污泥除铀量更多。

固体废弃物吸附废水中的铀发展前景广阔, 但还存在以下问题:

现阶段研究多以吸附模拟含铀废水为主, 所考虑的共存离子干扰有限, 实际废水中可能存在大量干扰离子与铀竞争吸附, 铀的吸附量降低;

固体废弃物尤其是工业固体废弃物成分复杂, 有害杂质多, 易溶于水的有害成分和酸碱改性过程中浸出的有害成分会造成废水的二次污染, 导致废水处理更为困难, 成本升高;

在循环利用方面, 通过磁性改性和凝胶复合改性改变部分吸附剂的重复利用性, 但此种处理方式不当会影响再利用效果, 凝胶的形成也必然导致比表面积减小, 因此如何提高材料的重复利用性能也是未来需要解决的问题。

参考文献:

- [1] ZHAO H R (赵会茹), WANG X J (王学杰), SIQIN Z Y (斯琴卓娅). Day-ahead robust offering strategy of waste-to-energy combined heat and power plant considering multiple uncertainties[J]. Power System Protection and Control (电力系统保护与控制), 2023, 51(4): 104-113.
- [2] BHALAR P D, PUNETHA D, BALASUBRAMANIAN K. A review of potential remediation techniques for uranium(VI) ion retrieval from contaminated aqueous environment[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2(3): 1621-1634.
- [3] CHEN Y T (陈叶桐), QUAN Z Z (权珍桢), WANG W (汪卫), et al. Preparation and adsorption performance of Zn/Mn/PAA porous polymer for UO_2^{2+} [J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(5): 1004-1011, 1019.
- [4] HUA Y L (滑熠龙), LI D H (李冬涵), GU T H (顾天航), et al. Enrichment of uranium from aqueous solutions with nanoscale zero-valent iron: Surface chemistry and application prospect[J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 2021, 79(8): 1008-1022.
- [5] ZHANG T Y, GREGORY K, HAMMACK R W, et al. Co-precipitation of radium with barium and strontium sulfate and its impact on the fate of radium during treatment of produced water from unconventional gas extraction[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(8): 4596-4603.
- [6] ORREGO P, HERNANDEZ J, REYES A. Uranium and molybdenum recovery from copper leaching solutions using ion exchange[J]. Hydrometallurgy, 2019, 184: 116-122.
- [7] MONTANA M, CAMACHO A, SERRANO I, et al. Removal of radionuclides in drinking water by membrane treatment using ultrafiltration, reverse osmosis and electro dialysis reversal[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2013, 125: 86-92.
- [8] ZAHERI P, DAVARKHAH R. Selective separation of uranium from

- sulfuric acid media using a polymer inclusion membrane containing alamine336[J]. *Chemical Papers*, 2020, 74(8): 2573-2581.
- [9] XIE Y, CHEN C L, REN X M, *et al.* Emerging natural and tailored materials for uranium-contaminated water treatment and environmental remediation[J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 103: 180-234.
- [10] YANG J H, LI C S, YANG B, *et al.* Study on adsorption of chromium(VI) by activated carbon from cassava sludge[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, 128: 012017.
- [11] MO J H, YANG Q, ZHANG N, *et al.* A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 227: 395-405.
- [12] CONG H B (丛宏斌), ZHAO L X (赵立欣), MENG H B (孟海波), *et al.* High-efficiency recycling mode of agroforest wastes and its benefit analysis[J]. *Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报)*, 2019, 35(10): 199-204.
- [13] SUN Y F, QI S Y, ZHENG F P, *et al.* Organics removal, nitrogen removal and N₂O emission in subsurface wastewater infiltration systems amended with/without biochar and sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 57-61.
- [14] LI B (李彬), ZHANG B H (张宝华), NING P (宁平), *et al.* Present status and prospect of red mud resource utilization and safety treatment[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2018, 37(2): 714-723.
- [15] WANG J X (王建新), LI J (李晶), ZHAO S B (赵仕宝), *et al.* Research progress and prospect of resource utilization of fly ash in China[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐通报)*, 2018, 37(12): 3833-3841.
- [16] YANG Y, GAO R, YUE H F, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-containing soils from coal gangue stacking areas contribute to epithelial to mesenchymal transition (EMT) modulation on cancer cell metastasis[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 580: 632-640.
- [17] HE H P (何惠平), YUAN W X (袁伟霞). Suggestions to promote the resourceful and comprehensive utilization of steel slag[N/OL]. *China Metallurgical News (中国冶金报)*, 2022-03-12 (006).
- [18] YANG L Y (杨丽韞), CHEN J (陈军), YUAN P (袁鹏), *et al.* Research review of heavy metal ions removal from waste water by steelmaking slag[J]. *Iron and Steel (钢铁)*, 2017, 52(8): 1-9.
- [19] WU Y D (吴跃东), PENG B (彭犇), WU L (吴龙), *et al.* Review on global development of treatment and utilization of steel slag[J]. *Environmental Engineering (环境工程)*, 2021, 39(1): 161-165.
- [20] YI L S (易龙生), MI H C (米宏成), WU Q (吴倩), *et al.* Research progress on removing pollutants from water by red mud[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*, 2022, 32(1): 159-172.
- [21] WANG L H, FU P F, MA Y H, *et al.* Steel slag as a cost-effective adsorbent for synergic removal of collectors, Cu(II) and Pb(II) ions from flotation wastewaters[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 183: 107593.
- [22] QUAN C (全翠), ZHANG G T (张广涛), XU Y (许毓), *et al.* Recent advances on the speciation distribution of heavy metals in sludge pyrolysis residue[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2022, 73(1): 134-143.
- [23] DAI X H (戴晓虎), ZHANG C (张辰), ZHANG L W (章林伟), *et al.* Thoughts on the development direction of sludge treatment and resource recovery under the background of carbon neutrality[J]. *Water & Wastewater Engineering (给水排水)*, 2021, 57(3): 1-5.
- [24] ZHANG Y X (张云秀), CAO M H (曹明慧), ZHENG S D (郑少笛), *et al.* Recent advances in uranium adsorption by biomass based composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2022, 39(1): 111-125.
- [25] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, *et al.* Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 19-33.
- [26] WU M S (吴明山), MA J F (马建锋), YANG S M (杨淑敏), *et al.* Research progress of magnetic biochar composites[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2016, 47(7): 7028-7033.
- [27] ŠABANOVIĆ E, MUHIĆ-ŠARAC T, NUHANOVIC M, *et al.* Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution by citrus limon peels: Kinetics, equilibrium and batch studies[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, 319(1): 425-435.
- [28] ZHANG X F (张晓峰), CHEN D Y (陈迪云), PENG Y (彭燕), *et al.* Absorption of uranium with tea oil tree sawdust modified by succinic acid[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2015, 36(5): 1686-1693.
- [29] JIN J, LI S W, PENG X Q, *et al.* HNO₃ modified biochars for uranium(VI) removal from aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 256: 247-253.
- [30] ZHANG M, GAO B, VARNOOSFADERANI S, *et al.* Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal[J]. *Bioresource technology*, 2013, 130: 457-462.
- [31] SUN Y F (孙运飞), LI W W (李文文), WANG Y N (汪燕南), *et al.* Study on the preparation of magnetic biochar and its adsorbing capacity[J]. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 2016, 36(3): 54-58.
- [32] YANG A L, YANG S Y, ZHU Y K. Magnetic modification of used tea leaves for uranium adsorption[J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36(4): 821-826.
- [33] WANG S J, GUO W, GAO F, *et al.* Lead and uranium sorptive removal from aqueous solution using magnetic and nonmagnetic fast pyrolysis rice husk biochars[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(24): 13205-13217.
- [34] LI M X, LIU H B, CHEN T H, *et al.* Synthesis of magnetic biochar composites for enhanced uranium(VI) adsorption[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 1020-1028.
- [35] YANG J Y (杨竞莹), SHI W S (施万胜), HUANG Z X (黄振兴), *et al.* Research progress on the preparation of modified nano zero-valent iron materials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 42: 1-13.
- [36] PANG H W, ZHANG E Y, ZHANG D, *et al.* Precursor impact and mechanism analysis of uranium elimination by biochar supported sulfurized nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2): 107288.
- [37] LIU Q (刘清), XU Y W (许艺文), ZHAO G D (招国栋), *et al.* Biochar supported green nano-iron particles to remove U(VI) from water[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2022, 39(12): 5934-5945.
- [38] HU S Q (胡世琴), YANG B (杨斌), FAN J (范甲), *et al.* Adsorption behavior of amino-functionalized tobacco leaf biochar on U(VI) in wastewater[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2566-2585.
- [39] WANG S J (王淑娟), GUO W (郭伟), SHI J H (史江红), *et al.* Adsorption kinetics of uranium(VI) from aqueous solution by amino modified rice husk biochar[J]. *Research of Environmental Sciences (环境科学研究)*, 2019, 32(2): 347-355.
- [40] TAN Y, LI L, ZHANG H, *et al.* Adsorption and recovery of U(VI) from actual acid radioactive wastewater with low uranium concentration using thioacetamide modified activated carbon from liquorice residue[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, 317(2): 811-824.
- [41] FANG C L, TAO Q Q, DAI Y, *et al.* Amidoximated orange peel as a specific uranium scavenger[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, 326(3): 1831-1841.
- [42] DAI Y, PENG H, FAN J L, *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.
- [43] LIU J X, GE Y J, WANG G H, *et al.* Highly efficient removal of U(VI) in aqueous solutions by tea waste-derived biochar-supported iron-manganese oxide composite[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, 330(3): 871-882.
- [44] WU W Y, CHEN D Y, LI J W, *et al.* Enhanced adsorption of uranium by modified red muds: Adsorption behavior study[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(18): 18096-18108.
- [45] CHEN Q, WANG H Q, HU E M, *et al.* Efficient adsorption of uranium(VI) from aqueous solution by a novel modified steel slag adsorbent[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, 323(1): 73-81.