

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.10.012

维生素 B₁₂ 改性纳米零价镍去除 溶液中 U(VI) 的性能

付晓辉, 王昱莹, 何登武, 王杨, 李小燕, 曹小岗

(东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013)

摘要:采用液相还原法制备了维生素 B₁₂ 改性的纳米零价镍, 并用来去除溶液中的 U(VI)。探究了纳米零价镍和维生素 B₁₂ 质量比、溶液 pH、固液比、溶液中 U(VI) 的初始质量浓度以及温度和时间等对溶液中 U(VI) 去除的影响。结果表明: 在室温(25 ℃)下, 维生素 B₁₂ 与纳米零价镍质量比 1:1, 溶液 pH 为 5.0, 固液比 0.3 g/L, 反应时间 30 min 时, U(VI) 的去除率达到 98.54%, 去除量达到 85.36 mg/g。

关键词: 纳米零价镍; 维生素 B₁₂; 铀(VI); 去除

中图分类号: X523

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2021)10-0090-06

Removal of U(VI) from Solution by Nano-Zero-valent Nickel Modified by Vitamin B12

FU Xiao-hui, WANG Yu-ying, HE Deng-wu, WANG Yang, LI Xiao-yan, CAO Xiao-gang

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

Abstract: Nano-zero-valent nickel modified by Vitamin B₁₂ was prepared by liquid phase reduction method, which was used to remove uranium U(VI) from solution. Effects of mass ratio of nanometer zero-valent nickel to Vitamin B₁₂, pH value of solution, ratio of solid to liquid, initial mass concentration of U(VI) in solution, temperature, and time on removal of U(VI) in solution were investigated. The results show that removal rate of U(VI) is 98.54% and removal amount is 85.36 mg/g under the conditions including mass ratio of Vitamin B₁₂ to nano-nickel of 1:1, pH value of solution of 5.0, ratio of solid to liquid of 0.3 g/L, and reaction time of 30 min at room temperature (25 ℃).

Key words: nanometer zero-valent nickel; Vitamin B₁₂; uranium (VI); remove

随着核电事业的发展, 铀矿的开采和冶炼、核电站的运行以及乏燃料的后处理过程产生的一定的含铀放射性废水^[1-2], 如果这些废水不加以处理就直接排入环境, 将会对环境产生巨大的影响, 危害生态环境安全和人体健康^[3-4]。目前, 常用去除环境水溶液中铀离子的方法主要有: 蒸发浓缩法、化学沉淀法、吸附法、离子交换法、膜分离法、微生物处理法等^[5-6]。

纳米零价金属具有比表面积大、吸附能力强、反

应活性高和还原性强的特点, 在处理废水中的重离子有着较广泛的应用。刘学等^[7]采用石墨负载纳米零价铁去除溶液中 U(VI), 结果表明, 去除率和吸附容量分别达到 99.67% 和 43.2 mg/g。刘宸等^[8]研究了改性沸石负载纳米零价铁去除溶液中 U(VI) 的性能, 结果表明, U(VI) 的去除率和最大吸附量分别为 96.72% 和 48.55 mg/g。桑伟璇等^[9]采用液相还原法制备了玉米淀粉负载型纳米零价铁, 并进行去

收稿日期: 2021-06-02

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目(20171ACB2021); 国家自然科学基金资助项目(41761090, 11465002)

作者简介: 付晓辉(1996-), 男, 湖北宜昌人, 硕士研究生; 通信作者: 李小燕(1974-), 女, 甘肃镇原人, 博士, 教授

除溶液中 U(VI) 的研究, 结果表明, U(VI) 去除率为 95.05%, 去除量为 24.86 mg/g。

纳米零价镍作为一种中等强度的还原剂, 具有环境友好、价格低廉、易于制备等优点, 常用于和各种金属掺杂形成双金属体系, 以加强金属的催化活性^[10-12]。刘晴晴等^[13]研究表明, 在 25 °C、pH 为 3.5 的条件下, Fe/Ni 双金属去除溶液中 U(VI) 的效果最好, 饱和吸附量达到 161.91 mg/g。陈玉洁等^[14]研究了纳米零价镍对溶液中 U(VI) 的去除性能, 结果表明, 纳米零价镍对 U(VI) 的去除率达到 98.44%, 去除量达到了 182.372 mg/g。

目前, 纳米零价镍虽然在废水处理方面得到了一定的应用, 并取得了较好的效果, 但在研究中也发现, 纳米零价镍容易团聚, 表面易氧化且电子传递能力不强。本文采用电子转移介体(ETM)维生素 B₁₂ 来改性纳米零价镍, 以改善纳米零价镍的团聚现象, 并且加强体系内的电子传递^[15-16], 促进反应的进行。

1 试验材料和方法

1.1 试剂与仪器

分析纯试剂: 硝酸、盐酸、偶氮胂 III、八氧化三铀、2-4-二硝基酚、硼氢化钾、氯化镍、氢氧化钠、无水乙醇、维生素 B₁₂。

主要仪器: CP124C 型电子天平; pH S-3C 型实验室 pH 计; DZF-6020 型真空干燥箱; KQ-100DE 型数控超声波清洗器; 85-2 数显恒温磁力搅拌器; SHZ-82A 型气浴恒温振荡器; TDL-40B 离心机; 722 可见分光光度计。

1.2 改性纳米零价镍的制备

称取 2.025 g NiCl₂ · 6H₂O 溶于 50 mL 去离子水中, 加入一定量的 VB₁₂ 混合搅拌均匀, 然后超声 10 min 使 VB₁₂ 彻底溶解。反应前通入氮气去除溶解氧的影响, 往上述溶液中缓缓加入等体积的 1.7 mol/L KBH₄ 溶液, 直至不产生气泡为止(说明反应已经完全)^[14]。将所得黑色沉淀分别用去离子水和无水乙醇洗涤, 离心分离后置于真空干燥箱内 70 °C 烘干 10 h, 取出研磨得到维生素 B₁₂ 改性型纳米零价镍(B₁₂-nZVNi)材料。

1.3 静态吸附试验

向 100 mL 锥形瓶中加入 25 mL 浓度为 10 mg/L 的 U(VI) 溶液, 溶液 pH 用稀盐酸和稀氢氧化钠溶液调节^[9], 再加入一定量的 B₁₂-nZVNi, 在恒温振荡箱中一定温度下振荡一定时间, 将样品取出至 50 mL 离心管中, 再置于离心机中以 4 000 r/min 的转速离心

2 min, 用偶氮胂 III 分光光度法测量上清液中剩余 U(VI) 的浓度, B₁₂-nZVNi 材料对 U(VI) 的去除量以及去除率计算公式如下:

$$Q = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, Q 为 B₁₂-nZVNi 材料对 U(VI) 的去除量(mg/g); C₀ 为 U(VI) 的初始质量浓度(mg/L); C_e 为反应平衡后上清液中 U(VI) 的浓度(mg/L); V 为 U(VI) 溶液体积(L); m 为 B₁₂-nZVNi 材料投加量(mg); R 为 U(VI) 的去除率(%)。

2 结果与讨论

2.1 CS-NZVI 材料的 SEM 表征分析

图 1 分别为 B₁₂-nZVNi 以及与初始浓度为 25 mg/L U(VI) 溶液反应 30 min 后反应产物的 SEM 图像。从图 1a 可以看出, B₁₂-nZVNi 材料整体分散性较好, 这说明维生素 B₁₂ 的改性可以有效抑制纳米零价镍的团聚, 从而增大了其反应的比表面积, 使材料表面的活性位点增多, 增强了其吸附性能。由图 1b 可见, B₁₂-nZVNi 去除 U(VI) 后的反应产物珠状结构消失, 反应后的材料相比反应前粒径增大较多, 由不规则块状碎片堆积而成。

2.2 维生素 B₁₂ 与纳米零价镍质量比对 U(VI) 去除效果的影响

按照质量比为 1:1、1:2、2:1、3:2 和 2:3 分别准确称取 7.5 mg 维生素 B₁₂ 和纳米零价镍, 加入装有 25 mL U(VI) 初始浓度为 25.0 mg/L 的 100 mL 锥形瓶中, 调节 pH = 5.0, 探究不同质量比的 B₁₂-nZVNi 对去除 U(VI) 的影响, 结果如图 2 所示。从图 2 可看出, 不同质量比的 B₁₂-nZVNi 对 U(VI) 去除效果的影响较大, 当镍的含量较多时, 对 U(VI) 有着很好的去除率。当镍的含量降低时, U(VI) 的去除率下降, 说明在 B₁₂-nZVNi 体系去除 U(VI) 的试验中, 镍占主导地位, 负责提供电子还原 U(VI)。因此, 综合考虑经济性和去除率, 选用 1:1 质量比进行后续研究。

2.3 pH 对 U(VI) 去除效果的影响

在 U(VI) 初始浓度 25.0 mg/L、维生素 B₁₂ 和纳米零价镍的质量比为 1:1、固液比 0.3 g/L, 反应时间 30 min, 温度 25 °C 时, 探究不同 pH 对去除溶液中 U(VI) 的影响, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, pH 对溶液中 U(VI) 的去除有较大的影响。在强酸条件下, 有部分 B₁₂-nZVNi 被溶解, 同时维生素 B₁₂

的结构被破坏,传递电子的能力下降,而且强酸条件下,溶液中大量 H^+ 会与 Ni 、 UO_2^{2+} 竞争反应活性位点,对 UO_2^{2+} 产生静电斥力,阻碍其向活性位点靠近^[9];在弱酸条件下,溶液中的 OH^- 与维生素 B_{12} 反应生成羟基 B_{12} ,传递电子的能力进一步加强,加快反应的完成,对 Ni 还原 $U(VI)$ 产生很好的催化作用。零价

镍失去电子将维生素 B_{12} 中的 Co^{3+} 还原为 Co^+ , Co^+ 失去电子能力更强,变为 Co^{3+} ,同时将 $U(VI)$ 还原为 $U(IV)$ ^[16]。而当溶液呈碱性时,溶液中的 $U(VI)$ 以 $UO_2(OH)^+$ 、 $UO_2(OH)_2$ 、 $UO_2(OH)_3^-$ 、 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 等络合离子的形态存在^[9],使得 $nZVNi$ 去除 $U(VI)$ 难度加大,去除率和去除率下降。故选取 pH 为 5.0。

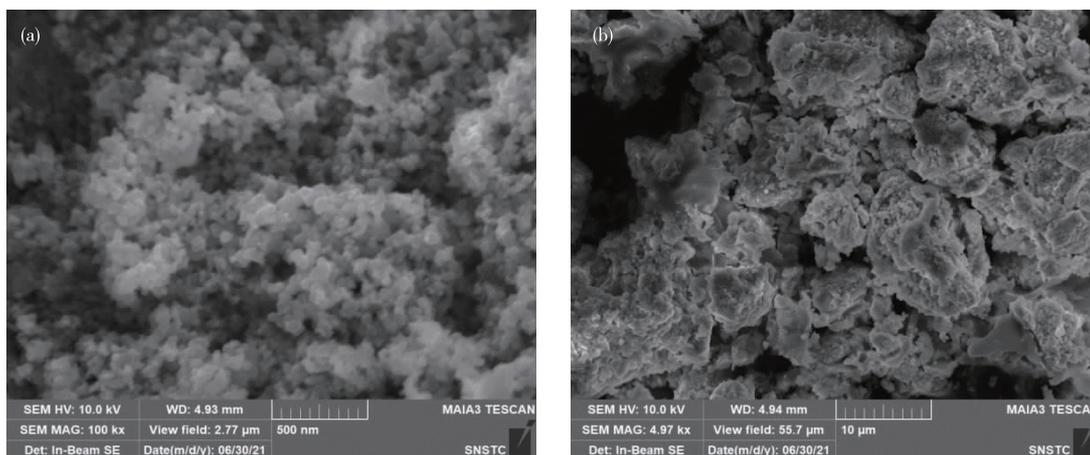


图 1 B_{12} - $nZVNi$ (a)及其反应产物(b)的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM images of B_{12} - $nZVNi$ (a) and its reaction product (b)

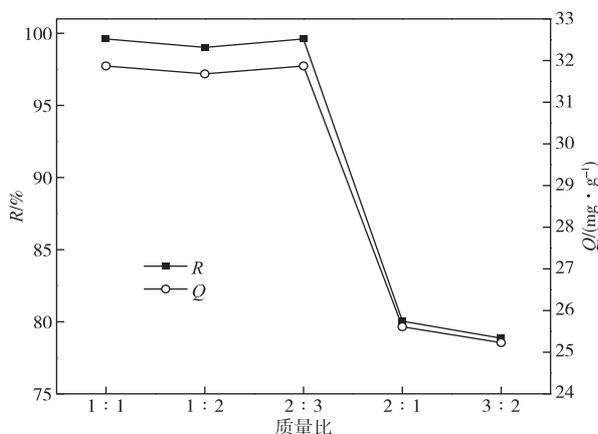


图 2 维生素 B_{12} 与纳米零价镍质量比对去除 $U(VI)$ 的影响

Fig. 2 Effects of mass ratio of VB_{12} to $nZVNi$ on removal of $U(VI)$

2.4 固液比对 $U(VI)$ 去除效果的影响

在 $U(VI)$ 初始浓度 25.0 mg/L、维生素 B_{12} 和纳米零价镍的质量比 1:1、反应时间 30 min,溶液 pH 为 5.0、温度 25 $^{\circ}C$ 时,探究固液比(质量体积比, g/L)对 $U(VI)$ 去除效果的影响,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, $U(VI)$ 的去除率随固液比的增大而增大,当固液比达到 0.3 g/L 时,去除率为 99.19%,去除量为 85.17 mg/g,此后随着固液比的继续增大,去

除率增加非常缓慢,而去除量急剧减小;当固液比为 0.6 g/L 时,去除率达 99.63%,去除量为 42.77 mg/g。这是由于,吸附反应在复合材料的表面进行,增大固液比即增大反应的接触面积,反应活性位点数量也更多,吸附反应可以进行得更快。当反应体系提供的反应活性位点能够完全去除 $U(VI)$ 时,再继续增大固液比不仅不能进一步加快反应进程,去除量反而不断减小。综合考虑去除率和去除量,最佳固液比为 0.3 g/L。

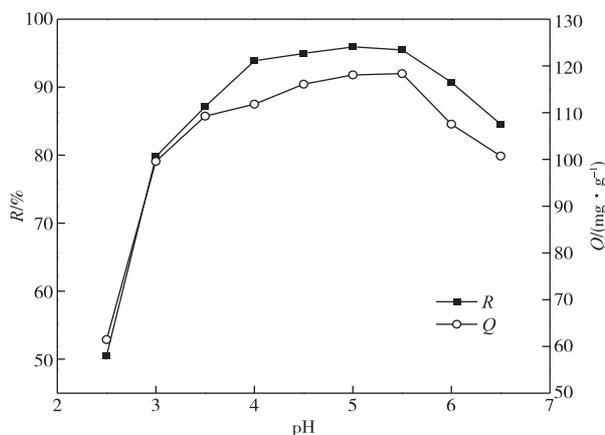


图 3 溶液 pH 对去除 $U(VI)$ 的影响
Fig. 3 Effects of pH value of solution on removal of $U(VI)$

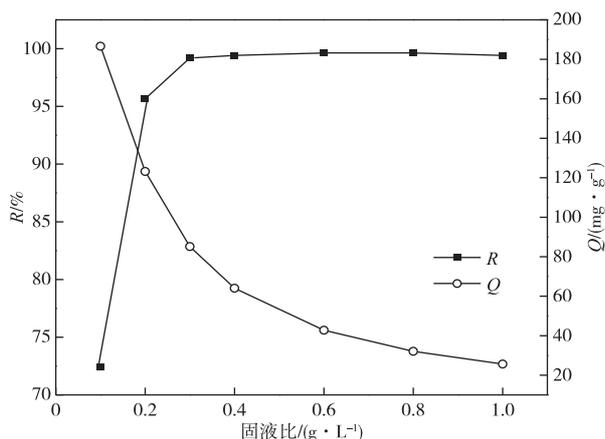


图4 固液比对去除U(VI)的影响

Fig. 4 Effects of ratio of solid to liquid on removal of U(VI)

2.5 温度与反应时间对U(VI)去除效果的影响

在U(VI)初始浓度25.0 mg/L、维生素B₁₂和纳米零价镍的质量比1:1、固液比0.3 g/L,溶液pH为5.0、温度20~35℃时,探究温度与反应时间对U(VI)去除效果的影响,结果如图5所示。从图5可以看出,随着反应时间的增加,反应迅速进行,溶液中U(VI)的去除率迅速上升,当反应时间达到30 min以后,各温度下的去除率基本保持平衡,再增加反应时间,去除率基本保持不变。在反应的初始阶段,溶液中的U(VI)浓度相对较高,同时B₁₂-nZVNi上的反应活性位点相对较多,反应速率较快。随着反应时间的增加,溶液中的U(VI)被还原成U(IV),去除率逐渐上升直至达到平衡。同时随着温度的上升,前期反应速率上升也较为明显,说明升高温度对反应有促进作用,该反应是吸热反应^[17]。本试验为了确保反应达到平衡状态,选取室温(25℃)下反应30 min为最佳条件。

2.6 初始U(VI)浓度对U(VI)去除效果的影响

在维生素B₁₂和纳米零价镍的质量比1:1、固液比0.3 g/L,溶液pH为5.0、温度25℃的条件下,初始U(VI)浓度对U(VI)去除效果的影响如图6所

示。从图6可见,B₁₂-nZVNi对溶液中U(VI)有较好的去除作用,U(VI)从5 mg/L到100 mg/L都保持较高的去除率,并且随着浓度的升高,去除率逐渐下降,而去除量则逐渐增大。当投入B₁₂-nZVNi材料固定时,溶液体系中的反应活性位点一定,随着浓度的增加,反应位点逐渐被氧化,去除率下降,但是由于溶液U(VI)浓度升高,和B₁₂-nZVNi材料的接触机会变大,所以去除量升高。

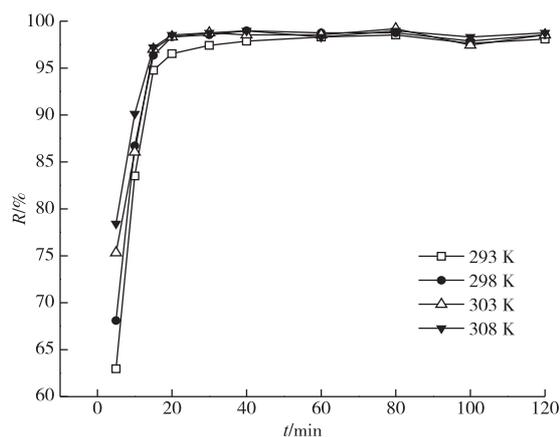


图5 温度与反应时间对U(VI)去除效果的影响

Fig. 5 Effects of temperature and reaction time on removal of U(VI)

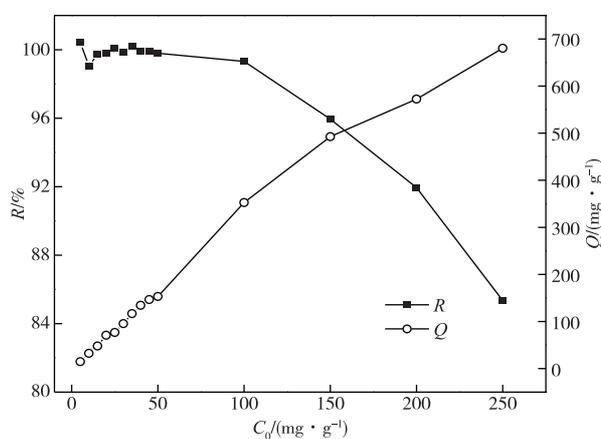


图6 U(VI)初始浓度对U(VI)去除效果的影响

Fig. 6 Effects of U(VI) initial concentration on removal of U(VI)

3 结论

在维生素 B₁₂ 和纳米零价镍的质量比 1 : 1、初始 U(VI) 质量浓度 25.0 mg/L、溶液 pH 为 5.0、固液比 0.3 g/L、室温 25 °C、反应时间 30 min 的条件下, B₁₂-nZVNi 对 U(VI) 的去除率为 98.54%, 去除量为 85.36 mg/g。B₁₂-nZVNi 材料对溶液中的 U(VI) 有着较好的去除效果。后续应从微观角度探寻其去除 U(VI) 的机理, 为该材料的进一步应用提供理论依据。

参考文献

- [1] 王煦栋, 刘思金, 徐明. 地下水铀污染与饮用水中铀的健康风险[J/OL]. 环境化学, 2021: 1-12 [2021-06-03]. DOI: 10. 7524/J. ISSN. 0254-6108. 2021021804. WANG X D, LIU S J, XU M. Uranium pollution in groundwater and health risk of uranium in drinking water [J/OL]. Environmental Chemistry, 2021: 1-12 [2021-06-03]. DOI: 10. 7524/J. ISSN. 0254-6108. 2021021804.
- [2] 郭栋清, 李静, 张利波, 等. 核工业含铀废水处理技术发展[J]. 工业水处理, 2019, 39(1): 14-20. GUO D Q, LI J, ZHANG L B, et al. Progress of uranium-containing wastewater treatment technology in nuclear industry [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(1): 14-20.
- [3] SHI S F, TANG X H, YANG Y, et al. Biological effects of uranium in water, soil and rice in uranium deposits in southern China [J/OL]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2021, 328: 507-517. DOI: 10. 1007/S10967-021-07689-W.
- [4] BYRNE P, FULLER C C, NAFTZ D L, et al. Transport and speciation of uranium in groundwater-surface water systems impacted by legacy milling operations[J]. Science of the Total Environment, 2021, 761: 143314. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2020. 143314.
- [5] 黄齐金. 含铀废水处理技术比选方法研究[J]. 化学工程与装备, 2018(6): 269-272. HUANG Q J, Study on comparison and selection methods of uranium-containing wastewater treatment technology[J]. Chemical Engineering and Equipment, 2018 (6): 269-272.
- [6] 汪萍, 廖运璇, 孙宏图, 等. 含铀废水处理技术比选方法研究[J]. 现代化工, 2017, 37(12): 69-72. WANG P, LIAO Y X, SUN H T, et al. Study on comparison and selection methods of uranium-containing wastewater treatment technology[J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(12): 69-72.
- [7] 刘学, 李小燕, 陈玉洁, 等. 石墨负载纳米零价铁去除溶液中 U(VI) [J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(8): 1967-1973. LIU X, LI X Y, CHEN Y J, et al. Removal of U(VI) from solution by nano-zero-valent iron supported by graphite [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(8): 1967-1973.
- [8] 刘宸, 李小燕, 刘晴晴, 等. 用负载纳米零价铁的改性沸石从溶液中去 U(VI) 试验研究[J]. 湿法冶金, 2018, 37(4): 320-325. LIU C, LI X Y, LIU Q Q, et al. Experimental study on removing U(VI) from solution with modified zeolite loaded with nano-zero-valent iron[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(4): 320-325.
- [9] 桑伟璇, 陈蓉, 李小燕, 等. 玉米淀粉负载型纳米零价铁去除溶液中 U(VI) 研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(8): 92-98. SANG W X, CHEN R, LI X Y, et al. Study on removal of U(VI) from aqueous solution by cornstarch-loaded nanoscale zero-valent iron [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(8): 92-98.
- [10] SANG L, WANG G H, LIU L, et al. Immobilization of Ni(II) at three levels of contaminated soil by rhamnolipids modified nano zero valent iron (RL@nZVI): Effects and mechanisms [J]. Chemosphere, 2021, 276: 130139. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2021. 130139.
- [11] PATIL V P, KASHID A A, SOLANKI B S, et al. Bimetallic nano alloy architecture on a special polymer: Ni or Cu merged with Pd for the promotion of the Mizoroki - Heck reaction and the Suzuki-Miyaura coupling[J]. Journal of Chemical Sciences, 2021, 133: 8. DOI: 10. 1007/s12039-020-01870-6.
- [12] 阮霞. 镍对零价铁去除地下水中氯酚和重金属铬性能的增强机制研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2020. RUAN X. Study on the enhancement mechanism of nickel on the removal of chlorophenol and heavy metal chromium from groundwater by zero-valent iron[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2020.
- [13] 刘晴晴, 李小燕, 秦启凤, 等. 纳米铁镍双金属去除溶液中 U(VI) 的性能研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(7): 74-78. LIU Q Q, LI X Y, QING Q F, et al. Study on the performance of removing U(VI) from solution by nano-Fe-Ni bimetal[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(07): 74-78.

- [14] 陈玉洁,李小燕,刘学,等. 纳米零价镍去除溶液中 U(VI) 的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(2): 71-75.
CHEN Y J, LI X Y, LIU X, et al. Study on the removal of U(VI) from solution by nanometer zero-valent nickel[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(2): 71-75.
- [15] 巫秀玲,赵晓祥,孙铸宇. 金属材料协同 VB₁₂ 催化卤代有机物降解研究进展[J/OL]. 化工进展, 2021: 1-25 [2021-05-28]. DOI: 10. 16085/j. issn. 1000-6613. 2021-0481.
WU X L, ZHAO X X, SUN Z Y. Research progress of metal materials and VB₁₂ as catalysts for degradation of halogenated organic compounds [J/OL]. Chemical Engineering Progress, 2021: 1-25 [2021-05-28]. DOI: 10. 16085/j. issn. 1000-6613. 2021-0481.
- [16] 毕越,邱春生,张婷婷,等. 维生素 B12 协同纳米 Fe/Cu 双金属对 2,4-二氯苯酚的催化还原[J]. 天津城建大学学报, 2021, 27(1): 45-53.
BI Y, QIU C S, ZHANG T T, et al. Catalytic reduction of 2,4-dichlorophenol with Vitamin B₁₂ and nano Fe/Cu bimetal[J]. Journal of Tianjin Chengjian University, 2021, 27(1): 45-53.
- [17] 李小燕,刘义保,花明,等. 改性玉米芯吸附溶液中 U(VI) 的热力学特征[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1168-1172.
LI X Y, LIU Y B, HUA M, et al. Adsorption thermodynamic characteristics of U(VI) on modified corncob in aqueous solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1168-1172.