



论 文

电催化末端产生 H_2O_2 诱导含铀酰(VI)废水生成纳米过氧化铀

张馨月, 雷新颖, 孙洪飞, 张生凯, 许敬轩, 文涛*

华北电力大学环境科学与工程学院, 资源环境系统优化教育部重点实验室, 北京 102206

*通讯作者, E-mail: twen@ncepu.edu.cn

收稿日期: 2024-10-13; 接受日期: 2024-11-13; 网络版发表日期: 2024-12-18

国家自然科学基金(编号: 22476046)资助项目

摘要 核能作为清洁、低碳、高效的基荷能源, 可以有效地解决传统化石能源所带来的环境污染问题. 但在铀矿选冶、乏燃料后处理等过程中产生的含铀废水对人类健康和生态环境造成了潜在的威胁. 过氧化氢(H_2O_2)作为一种环保、高效的氧化剂, 在许多领域中具有广泛应用. 工业上通常采用蒽醌法产生 H_2O_2 , 但传统的工业蒽醌工艺需要复杂的基础设施, 不适合小规模操作. 因此, 可通过光/电催化工艺小规模高效生产 H_2O_2 , 进而与六价铀(U(VI))发生反应生成过氧化铀, 实现含铀废水的高效处理. 本文主要针对电催化产生 H_2O_2 的后端应用, 系统地探究了不同环境介质对 H_2O_2 与 U(VI) 的反应影响因素. 通过静态批示法, 系统性地探究 H_2O_2 浓度、 U(VI) 的浓度、pH、温度、干扰离子等因素对 H_2O_2 与 U(VI) 的反应的影响. 结果表明, 在 $\text{pH} = 3.0$ 和 $\text{pH} = 6.0$ 条件下, 6.72 mM 的 H_2O_2 对高浓度 U(VI) 的去除率接近100%, 除 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 VO_3^- 外, 其它干扰离子存在下, 均能得到过氧化铀沉淀. 本文提出了一种可行性的电催化产生 H_2O_2 诱导含铀废水生成纳米过氧化铀的策略.

关键词 电催化, 过氧化氢, U(VI) , 过氧化铀, 核废水

1 引言

近几十年来, 随着世界人口的极速增长和各国人民生活水平的不断提高, 环境污染问题的日益严重和能源危机的日益加剧, 开发可持续的清洁能源来替代传统化石燃料已刻不容缓^[1]. 在“双碳”目标要求驱动下, 核能由于具有清洁环保、产能效率高、碳排放量低、能量密度高等优势长期以来被视为替代传统化石燃料能源的最佳选择^[2-4]. 铀作为核工业的关键基础资源, 它的开采和回收至关重要. 然而, 保守估计陆地上

已探明的铀储量约为450万吨, 这些铀资源只能维持核能发电到本世纪末, 同时伴随着大量的含铀废水的产生, 这些因素严重制约了核能的可持续发展. 铀矿开采、冶炼、提纯以及对乏核燃料后处理导致了大量含铀放射性废水^[5-7]. 这不仅对人类的健康构成严重威胁且导致铀资源流失. 因此, 从核废水中高效提取铀对于核能的长期可持续发展以及对生态环境和人类健康至关重要^[8].

目前, 已开发出多种铀的提取技术主要有膜分离法^[9]、离子交换法^[10]、化学沉淀法^[11]、吸附法^[12]、生

引用格式: Zhang X, Lei X, Sun H, Zhang S, Xu J, Wen T. Post electro-catalytically produced H_2O_2 induced the formation of nano-uranyl peroxide from uranyl(VI)-containing wastewater. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 495–504, doi: [10.1360/SSC-2024-0239](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0239)

物处理法^[13]、光催化法^[14]和电催化法^[15]等。传统的去除铀方法存在去除能力低、动力学慢、选择性差等局限性。近年来, 新兴的光催化或电催化技术, 因其较大的提取容量、快速的动力学以及杂质离子抗干扰等优点而受到越来越多的关注。Liu等^[3]采用半波整流电化学(HW-ACE)法, 偕胺肟功能化的碳电极为工作电极, 在外部电场作用下, 铀酰离子定向迁移到电极周围, 实现偕胺肟基团快速与铀酰配位, 对铀酰的吸附容量达到 $\sim 1932 \text{ mg/g}$, 是传统物理化学吸附法的9倍, 吸附动力学快了4倍。其光谱研究结果表明, 其生成了过氧化铀沉淀 $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。在太阳光诱导下, 可溶性的U(VI)还原成U(IV)沉淀。Wang等^[16]研究发现, 在可见光照射且无半导体光催化剂下, UO_2^{2+} 可与光诱导产生的过氧化氢(H_2O_2)发生反应生成过氧化铀沉淀, 对共存离子表现出良好的选择性。Gao等^[17]研究了在可见光照射下, 光生 H_2O_2 和吸附在亚胺基共价有机框架光催化剂上的 UO_2^{2+} 发生反应生成水丝铀矿 $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 纳米点, 并且在暴露的自然海水中12天后对U(VI)提取容量达到 $\sim 154.50 \text{ mg/g}$ 。因此, 利用光/电催化产生 H_2O_2 与铀酰离子形成过氧化铀, 这一策略在含铀放射性废水处理方面具有潜在的应用前景。

H_2O_2 是一种环境友好的氧化剂和还原剂, 被广泛应用于化工和能源环境领域。目前, 工业蒽醌工艺需

要复杂的基础设施, 不适合小规模操作^[18]。除此之外, 蒽醌法涉及使用大量有机溶剂, 产生有毒副产物, 并且容易导致催化剂失活, 导致高能耗和严重污染^[19]。尽管 H_2O_2 本身不可燃, 但其高氧化性使其成为一种危险的工业原料。特别是在密闭运输过程中, 高浓度的 H_2O_2 (超过74%)会导致温度快速升高, 可能导致气相爆炸^[17,20]。因此, 在去除铀的应用中受到限制。与此相反, 通过光催化或电催化工艺小规模生产 H_2O_2 , 产生的 H_2O_2 可以直接原位消耗, 与铀酰离子形成过氧化铀。可有效避免工业生产 H_2O_2 的缺点, 实现对铀的高效去除。因此, 本文提出了如图1所示的含铀放射性废水处理系统, 包括5个步骤: (1) 利用光/电催化产生 H_2O_2 水溶液; (2) 将生成的 H_2O_2 溶液加入到含铀放射性废水中, 充分搅拌混合; (3) 混合溶液通过过滤器, 生成的固体颗粒截留在滤膜上, 并且回收得到过氧化铀物质; (4) 溶液进一步流过四氧化三铁/碳材料的反应器, 残余的 H_2O_2 被淬灭; (5) 处理后的流体排放到环境中。

基于以上提出的含铀废水处理系统, 本文首先合成Fe(III)配位的5,10,15,20-四[(吡啶-9-基)苯基]卟啉(Fe-mTCPP)单体, 并以其为前驱体在碳基底上原位制备了Fe-mTCPP电极材料, 研究了Fe-mTCPP电极材料的电化学氧还原(ORR)产生 H_2O_2 的反应。针对于电催化产生 H_2O_2 的后端应用, 系统地探究了不同环境介质

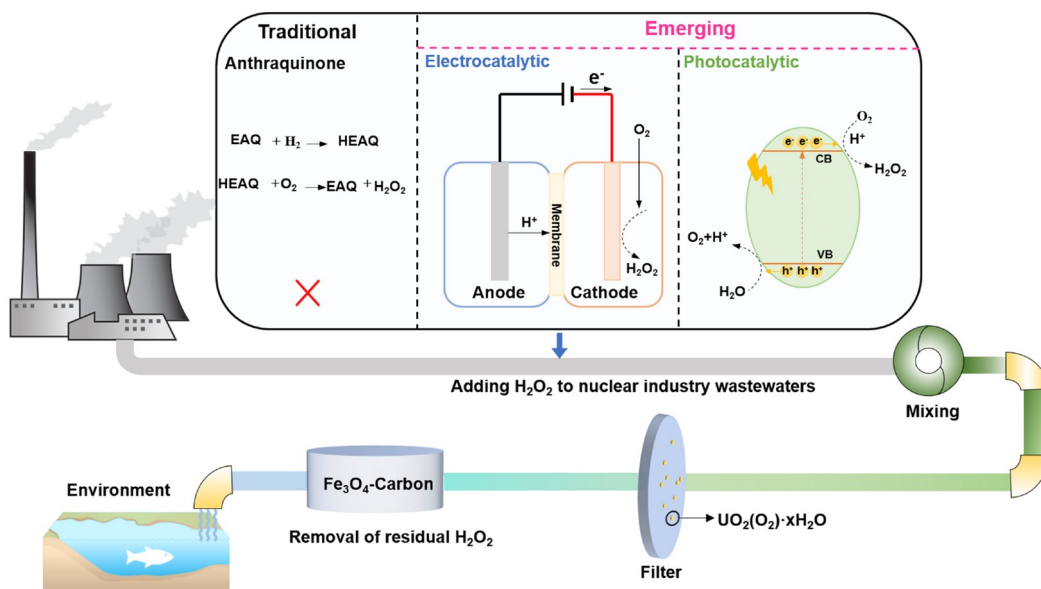


图1 (网络版彩图)含铀放射性废水处理系统

Figure 1 (Color online) Uranium-containing wastewater treatment system.

对 H_2O_2 与 U(VI) 的反应影响因素. 通过X射线光电子能谱(XPS)、粉末X射线衍射(PXRD)和扫描电子显微镜(SEM)对反应产物进行了表征, 同时, 研究了我们检测了 $\text{U(VI)} + \text{H}_2\text{O}_2$ 反应体系中羟基自由基的衍变.

2 实验部分

2.1 材料和试剂

30%过氧化氢溶液购自上海麦克林生化科技股份有限公司(中国); *N*-(4-苯甲醛基)-咪唑、吡咯、丙烯酸、氢氧化钠、碳酸钠、硫酸钠、氯化钠、偏钒酸钠、六水合硝酸铀酰均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司(中国); 硝酸镍、硝酸镁、硝酸钾、硝酸钙、六水合硝酸锌、六水合硝酸钴、九水合硝酸铁、三水合硝酸铜均购自北京伊诺凯科技有限公司(TCI)(中国). 上述试剂纯度均为分析纯, 使用时无需进一步纯化.

2.2 表征仪器

实验用到的仪器包括粉末X射线衍射仪(PXRD, SmartLab SE, 日本 Rigaku公司)、电子顺磁共振波谱仪(EPR, EMX nano 259 spectrometer, 德国Bruker公司)、X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi spectrometer, 美国Thermo Fisher Scientific公司)、扫描电子显微镜(SEM, Quattro-S, 美国Thermo Fisher Scientific公司)和电化学工作站(CHI760E, 中国上海辰华仪器有限公司).

2.3 电极材料制备

Fe(III)配位的Fe-mTCPP的制备. 将*N*-(4-苯甲醛基)-咪唑(352.7 mg, 1.3 mmol)和吡咯(82.7 mg, 1.3 mmol)加入10 mL的丙烯酸溶液中, 避光回流反应12 h. 反应结束后冷却至室温, 通过减压蒸馏后得到紫黑色固体粉末. 将上述反应得到的紫黑色粉末(0.1 mmol)和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol)分散在10 mL二甲基甲酰胺(DMF)中, 120℃回流反应6 h, 加入15 mL H_2O , 过滤得到沉淀用5 mL H_2O 清洗两次, 分散到 CHCl_3 , 用1 M HCl清洗三次, 最后在有机相中加入无水 MgSO_4 , 过滤蒸干溶液得到产物Fe-mTCPP.

导电碳布上原位电聚合Fe-mTCPP. 将 1.5×10^{-5} M的Fe-mTCPP和0.1 M的四丁基六氟磷酸铵加入到20 mL的 CH_2Cl_2 中. 电聚合的电位范围设定为

0~1.4 V, 扫描速率为0.1 V/s. 电聚合过程结束后, 用大量 CH_2Cl_2 清洗所得材料(命名为Fe-mTCPP/CCs)以去除未反应的前体和支持电解质, 然后在真空烘箱中干燥.

2.4 实验方法

Fe-mTCPP/CCs电化学氧还原产生 H_2O_2 的反应. 实验开始前向电解液中预通氧气30分钟, 使溶液中的氧气达到饱和状态, 电解过程中持续向阴极室提供氧气, 空气可以作为氧气的来源. 使用计时电流法进行实验, 以0.05 M的 HClO_4 溶液作为电解液, Fe-mTCPP/CCs做工作电极, 铂片做对电极, Ag/AgCl为参比电极. 将电位转换为可逆氢电极(RHE)归一化, 公式(1)如下:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.197 + 0.059 \times \text{pH} \quad (1)$$

H_2O_2 浓度测定. 利用 H_2O_2 将黄色 Ce^{4+} ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$)溶液还原为无色 Ce^{3+} 的机理(公式(2)). 将已知浓度的 H_2O_2 溶液与0.1 mM $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 混合, 标定 H_2O_2 浓度-吸光度曲线. 在 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中加入适量反应后的电解液, 用紫外分光光度法测定 Ce^{4+} 浓度, 测量波长为316 nm, 并计算相应的 H_2O_2 浓度.



通过静态批示法, 在室温(298 K)下, 将上述电催化制备得到的 H_2O_2 溶液中加入 U(VI) 的水溶液, 用1和0.1 M的NaOH或1和0.1 M HNO_3 调节至所需pH, 在恒温摇床中振荡, 反应结束后, 溶液在8000 r/min下离心5 min得到上清液, 通过偶氮胂III分光光度法在650 nm测定反应后上清液中 U(VI) 的浓度. 具体实验方案为: 在50 mL离心管中加入不同浓度的 H_2O_2 (0.20~30 mM)以及 U(VI) 浓度为0.21 mM, 加去离子水定容至20 mL, 振荡6 h后测定上清液中 U(VI) 的浓度. 为研究pH对 U(VI) 与 H_2O_2 反应的影响, 在6.72 mM H_2O_2 和0.21 mM U(VI) 混合溶液中调节pH为2.0~11.0, 振荡6 h后, 测定上清液中 U(VI) 的浓度. 为研究 U(VI) 与 H_2O_2 反应动力学过程, 在50 mL烧杯中加入6.72 mM H_2O_2 和 U(VI) 溶液(0.034~0.84 mM)共20 mL, 调节pH为 6.0 ± 0.1 , 搅拌不同时间(0.5~6 h), 测定不同接触时间下上清液中 U(VI) 浓度. 为研究初始 U(VI) 浓度对 U(VI) 与 H_2O_2 反应的影响, 在50 mL离心管中加入不同浓度 U(VI) (0.034~0.84 mM)以及 H_2O_2 浓度为6.72 mM, 调节pH为 6.0 ± 0.1 , 振荡6 h, 测定上清液中 U(VI) 的浓度. 为研究干扰离子对 U(VI) 与 H_2O_2 反应的影响, 6.72 mM的

H₂O₂, 0.84 mM U(VI)和2000 ppm的干扰离子M (K⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Fe³⁺、CO₃²⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、VO₃⁻), 调节pH为6.0 ± 0.1, 振荡6 h后, 测定上清液中U(VI)浓度.

3 结果与讨论

3.1 电催化产生H₂O₂及其和U(VI)的反应

我们在碳布上通过原位电聚合得到电极材料Fe-mTCPP/CCs, 其分子结构如图2a所示. 对Fe-mTCPP/CCs进行了SEM和能量色散谱仪(EDS)测试(图2b), 在光滑的碳布上长满了颗粒状的聚合物, 其中Fe的含量约为3.9%为电催化产生H₂O₂提供而丰富的活性位点. 在N₂或O₂饱和溶液中进行Fe-mTCPP/CCs的循环伏安(cyclic voltammogram, CV)测试(图2d), 在O₂饱和溶液中~0.46 V处观察到了明显的还原峰, 而在N₂饱和溶液中没有观察到明显的峰, 说明其具有电催化O₂还原

活性. 我们进一步测试了Fe-mTCPP/CCs电化学氧还原性能(图2e), 其表现出优异的H₂O₂生产性能, 随着反应时间的增加, H₂O₂浓度逐渐累积, 在反应20 h时, H₂O₂产率就可以达~2.7 mol/g (实验装置如图2c所示).

如图2f所示, 我们研究了在不同H₂O₂浓度(0.20~30 mM)对U(VI)的去除率, U(VI)的去除率随着H₂O₂浓度的增加而增加, 在H₂O₂浓度为6.72 mM时, U(VI)的去除率达到了~91.2%. 当H₂O₂浓度加倍后U(VI)的去除率~100%, 达一个峰值. 在U(VI) + H₂O₂反应体系中, 会发生如公式(3)所示的可逆反应, 而且H₂O₂呈弱酸性, OOH⁻的生成不可忽略, 即在水溶液会同时存在公式(4)的反应, 所以过量的H₂O₂会导致生成的沉淀发生溶解, 这与之前的文献报道结果相一致^[16,21]. 从经济环保的角度, 本实验中选择H₂O₂浓度为6.72 mM以研究不同环境介质对U(VI) + H₂O₂反应的影响.

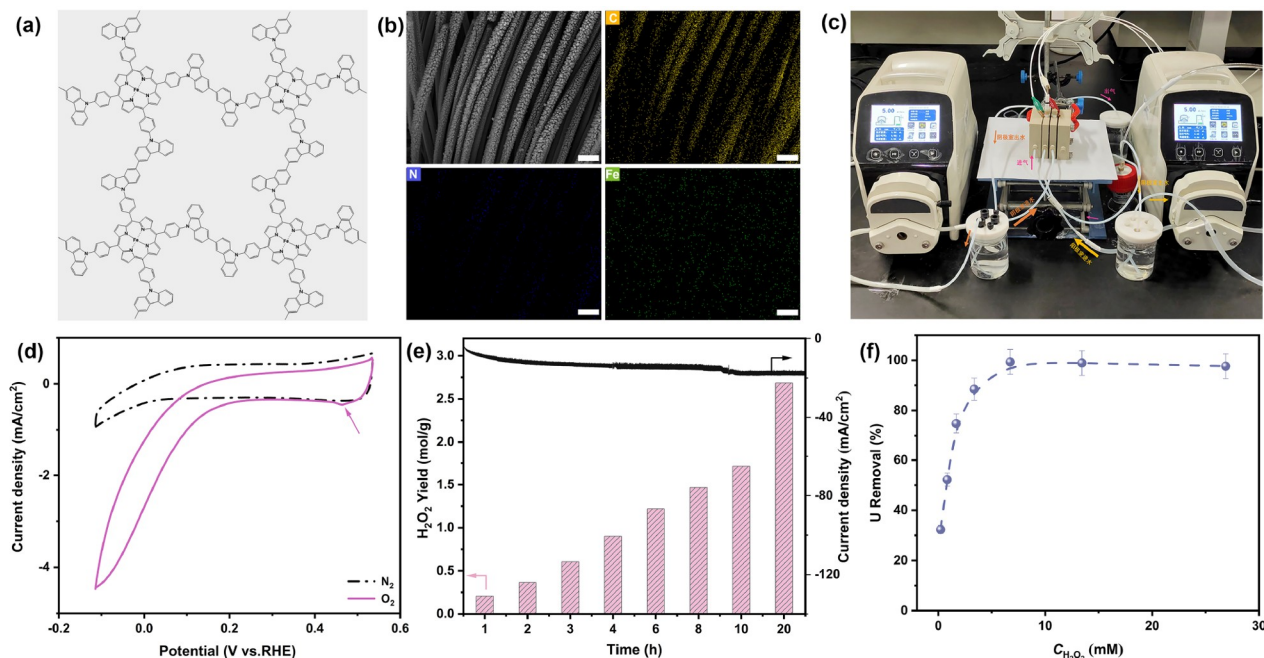


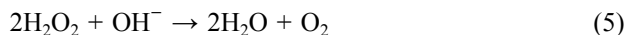
图2 (网络版彩图) Fe-mTCPP/CCs的分子结构示意图(a), SEM和EDS图像(比例尺均为25 μm) (b); (c) H₂O₂产生装置; (d) Fe-mTCPP/CCs在N₂或O₂饱和溶液中扫描速率为0.1 V/s的CV曲线; (e) Fe-mTCPP/CCs产生H₂O₂的能力(电压 = -0.33 V vs. RHE, 0.05 M HClO₄); (f) 不同初始浓度的H₂O₂对U(VI)与H₂O₂反应的影响(C_{U(VI)} = 0.21 mM, pH = 6.0 ± 0.1, V = 6 mL, T = 298 K, t = 6 h)

Figure 2 (Color online) (a) Schematic diagram of the molecular structure, (b) SEM and EDS images (scale bar: 25 μm) of Fe-mTCPP/CCs; (c) equipment used for H₂O₂ production; (d) CV curves of Fe-mTCPP/CCs in N₂- or O₂-saturated with a scan rate of 0.1 V/s; (e) H₂O₂ production of Fe-mTCPP (applied potential = -0.33 V vs. RHE, 0.05 M HClO₄); (f) effect of different initial concentrations of H₂O₂ on the reaction of U(VI) with H₂O₂ (C_{U(VI)} = 0.21 mM, pH = 6.0 ± 0.1, V = 6 mL, T = 298 K, t = 6 h).

3.2 pH对U(VI) + H₂O₂反应的影响

在pH = 2.0~11.0范围内, 研究了水溶液pH值的变化对U(VI) + H₂O₂反应的影响. 如图3a所示, 在pH = 3.0时, U(VI)的去除率达到~99.6%, 而当pH降低至2.0时, 铀的去除率仅为~7.3%, 这是由于生成的(UO₂)O₂·xH₂O在低pH值下不稳定造成的. 当pH从3.0升至4.0和5.0时, U(VI)的去除率也明显有所下降. 同时, pH = 6.0时U(VI)的去除率高于pH = 5.0时U(VI)的去除率, 呈现出不同的结果. 造成这种复杂的现象可能与不同pH值下U(VI)的存在形态不同有关, 如图3b所示. U(VI)的溶解度和形态主要由聚合羟基物种决定^[22]. 在较低pH下, 溶液中铀酰离子会与水分子配位形成UO₂(H₂O)₅²⁺, 随着pH值的升高, OH⁻与铀酰离子的结合力比水强, 生成铀U(VI)-羟基络合物. 在pH = 3.0~6.0范围内, U(VI)的物种主要为UO₂²⁺, (UO₂)₃(OH)₅⁺和(UO₂)₄(OH)₇⁺. 通常四聚体络合物的能隙低于三聚体络合物^[23], 且三聚体配合物(UO₂)₃(OH)₅⁺倾向于环状结构, 四聚体络合物(UO₂)₄(OH)₇⁺倾向于线性结构, 环状结构比线性结

构更稳定^[16]. 因此, 四聚体(UO₂)₄(OH)₇⁺会表现出更高的化学反应活性, 所以, 在pH = 6.0时U(VI)的去除率大于pH = 4.0和5.0的去除率. 当pH > 7.0时, U(VI)会与OH⁻反应形成强U(VI)-羟基络合物. 其次, H₂O₂在碱性环境中不稳定, 会分解生成H₂O和O₂, 如下公式(5)所示, 因此, 碱性环境介质不利于U(VI)和H₂O₂反应, 致使U(VI)的去除率低.



在此基础上, 我们进一步研究了在pH = 3.0、6.0和9.0时H₂O₂与U(VI)反应的时间动力学, 得到的曲线如图3c所示, 在pH = 3.0和pH = 6.0的条件下, 反应360 min内, U(VI)的去除率最终都能达到~90%以上, 并且在pH = 3.0条件下反应速率更快. 而pH = 9.0时, U(VI)去除率很低且随着反应时间的增加没有太大的变化. 为了进一步评价反应动力学, 通过拟一阶反应动力学模型对不同pH下的U(VI) + H₂O₂反应过程进行描述如图3d所示, 方程式(6)如下:

$$-\ln(C_t/C_0) = -\ln(A_t/A_0) = kt \quad (6)$$

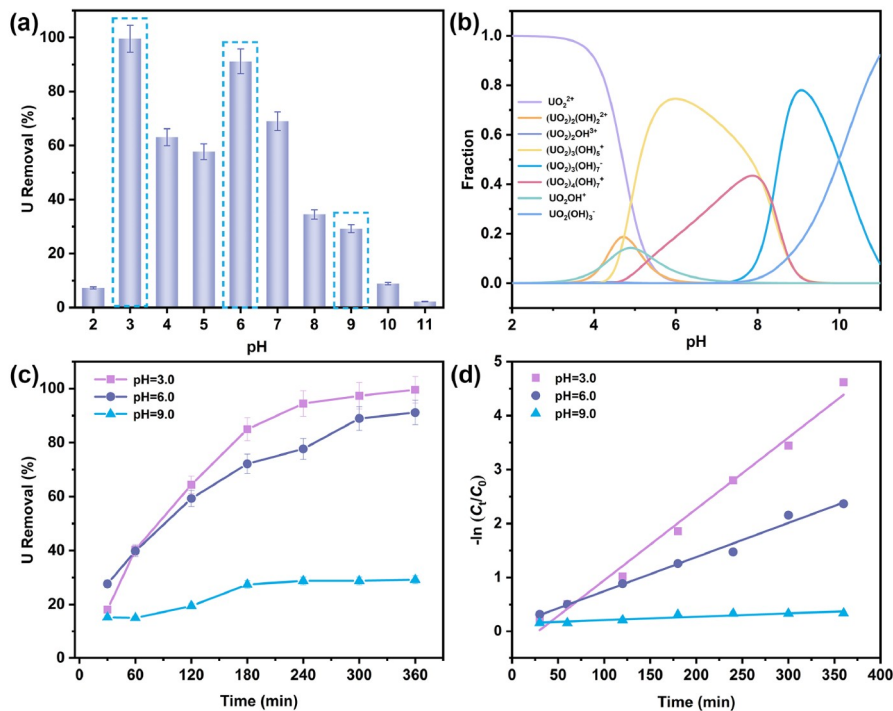


图3 (网络版彩图) (a) 不同pH对U(VI) + H₂O₂反应的影响; (b) 不同pH值下U(VI)的形态分布; (c) H₂O₂与U(VI)反应的时间动力学曲线; (d) 拟一阶反应动力学拟合曲线($C_{\text{U(VI)}} = 0.21 \text{ mM}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6.72 \text{ mM}$, $V = 20 \text{ mL}$, $T = 298 \text{ K}$)

Figure 3 (Color online) (a) Effect of pH on U(VI) + H₂O₂ reaction; (b) the species distribution of uranium at different pH values; (c) the reaction kinetic curves of H₂O₂ with U(VI); (d) fitting curves of pseudo-order kinetic model ($C_{\text{U(VI)}} = 0.21 \text{ mM}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6.72 \text{ mM}$, $\text{pH} = 6.0 \pm 0.1$, $V = 20 \text{ mL}$, $T = 298 \text{ K}$).

式中, k (min^{-1})为拟一级动力学模型的速率常数, t (min)代表反应时间; C_0 (mg/L)和 C_t (mg/L)分别为反应开始和平衡后溶液中U(VI)的浓度; A_0 和 A_t 分别为反应开始和平衡后溶液中所测得吸光度. 通过拟一阶反应动力学模型计算得出pH分别为3.0、6.0、9.0时的 R^2 分别为0.987、0.985、0.824, 反应速率常数 k 分别为0.01322, 0.00632, 0.00063 min^{-1} . 由此说明了pH = 3.0时的反应速率比pH = 6.0和9.0时反应速率快得多, 其中pH = 9.0时的反应速率最慢. 将收集得到的黄色沉淀分别进行了SEM、PXRD和XPS形貌和图谱表征. 由于pH = 9.0时U(VI)去除率很低, 不能有效收集到大量的沉淀. 首先, 我们分别对在pH = 3.0和pH = 6.0时收集的沉淀进行了SEM图像进行了分析, 在pH = 3.0时所产生沉淀呈现出球型颗粒聚集在一起, 直径约为0.22 μm (如图4a). 相比之下, 在pH = 6.0时产生的沉淀呈松散的不规则片层堆积结构(如图4b). 用PXRD进一步探究产物的晶体结构(图4c, d), pH = 3.0时的产物

与 $(\text{UO}_2)(\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF#16-0207)标准图样相符, pH = 6.0时的产物则是 $(\text{UO}_2)(\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 $(\text{UO}_2)(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (标准图样PDF#49-1821)的混合物相, 这可能是由于 $(\text{UO}_2)(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 不稳定所造成的. 在pH = 3.0和pH = 6.0时所产生沉淀的U 4f的高分辨率XPS光谱(图4e, f), 可分U 4f_{7/2} (381.8 eV)和U 4f_{5/2} (392.6 eV)两个特征峰, 表明生成的沉淀主要以U(VI)的形式存在. 结果表明, 水溶液pH值对U(VI) + H_2O_2 反应影响比较明显, 在pH = 3.0和pH = 6.0条件下有利于过氧化铀的生成, 产物的晶体结构相似, 这对核工业中含铀废水处理中选择适当的pH环境具有指导意义.

3.3 不同初始U(VI)浓度对U(VI) + H_2O_2 反应的影响

如图5a所示, 在固定 H_2O_2 浓度为6.72 mM时, 研究了不同初始U(VI)浓度(0.034~0.84 mM范围内)对U(VI) + H_2O_2 反应的影响. 反应结束后, pH = 3.0 和pH = 6.0的U(VI) + H_2O_2 反应体系均呈现出U(VI)的去除率随着

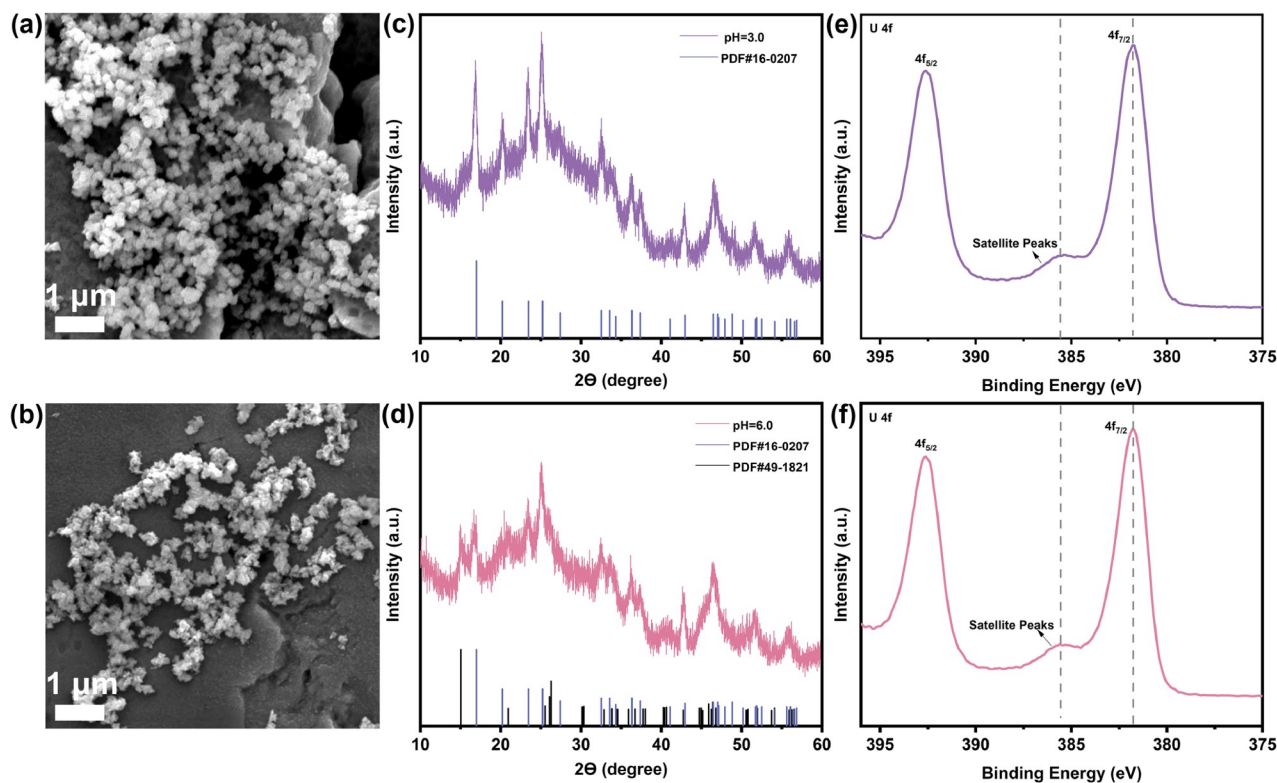


图4 (网络版彩图) pH = 3.0时沉淀的SEM (a), PXRD (c) 和 U 4f XPS (e) 图像; pH = 6.0时沉淀的SEM (b), PXRD (d), U 4f XPS (f)

Figure 4 (Color online) SEM image (a), PXRD pattern (c) and U 4f XPS (e) of the obtained product at pH = 3.0; SEM image (b), PXRD pattern (d) and U 4f XPS (f) of the obtained product at pH = 6.0.

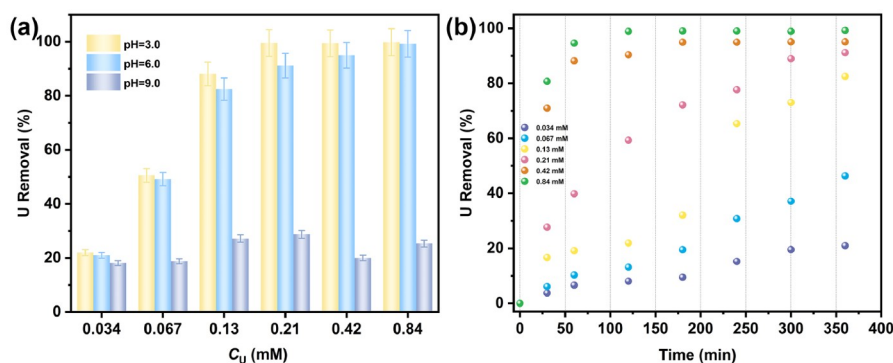


图 5 (网络版彩图) (a) 在 pH = 3.0、6.0、9.0 时, 不同初始 U(VI) 浓度的影响; (b) 在 pH = 6.0, 不同初始 U(VI) 浓度的动力学曲线 ($C_{U(VI)} = 0.034\sim 0.84$ mM, $C_{H_2O_2} = 6.72$ mM, $V = 20$ mL, $T = 298$ K)

Figure 5 (Color online) (a) Effect of different initial U(VI) concentrations at pH = 3.0, 6.0 and 9.0 and (b) kinetics curve at pH = 6.0 ($C_{U(VI)} = 0.034\sim 0.84$ mM, $C_{H_2O_2} = 6.72$ mM, $V = 20$ mL, $T = 298$ K).

其初始浓度的增加而增加, 这与吸附剂存在的情况结果相反. 而 pH = 9.0 的 U(VI) + H_2O_2 反应体系 U(VI) 的去除率始终维持在 18%~30% 之间, 且无规律性, 这与 H_2O_2 在碱性条件下不稳定有关. 在 pH = 6.0 下, 不同初始 U(VI) 浓度的动力学过程如图 5b 所示, 初始浓度为 0.034、0.067、0.13 和 0.21 mM 时, 反应 1 h 后对 U(VI) 的去除率分别为 6.6%、10.3%、19.1%、39.8%. 而当溶液中初始 U(VI) 浓度增加到 0.42 和 0.84 mM 时, 反应速率大幅度提升, 反应 1 h 后 U(VI) 的去除率就达到了 88.2% 和 94.6%. 这与化学反应动力学相关, 即当反应物浓度增大时, 会提高反应物分子的有效碰撞次数, 反应发生的频率也增大. 这个研究结果表明 U(VI) + H_2O_2 反应体系适用于高浓度含铀废水的去除.

3.4 反应温度对 U(VI) + H_2O_2 反应的影响

温度对 U(VI) + H_2O_2 反应体系的影响如图 6 所示, 在三个不同 pH 反应体系下, 皆呈现出随着反应温度的升高, U(VI) 去除率反而降低. 其主要原因可能是 (1) H_2O_2 分解速率随着温度的增加而加快, 温度较高也会造成溶液中离子的分解加快, 致使 U(VI) 去除率降低; (2) 过氧化铀的生成反应本身为放热反应^[24], 升高温度不利于公式 (1) 向着正反应进行; (3) 温度过高, 可能会使过氧化铀在该条件下的溶解度增加. 因此, U(VI) + H_2O_2 反应体系适宜在常温下进行.

3.5 干扰离子对 U(VI) + H_2O_2 反应的影响

考虑到铀矿开采、乏燃料后处理以及核事故中,

不同的水体系中含有大量共存杂质离子, 我们进一步研究了各种金属阳离子 (K^+ 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+}) 和阴离子 (CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 VO_3^-) 对 U(VI) + H_2O_2 反应体系的干扰. 与不含干扰离子的情况相比, 在含有各种干扰离子的溶液中, 去除率都能达到 ~80% 以上 (图 7a). 在 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 存在下, U(VI) 的去除率都略微提高. 这是因为 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等阳离子水解能形成胶体吸附 U(VI), 进而导致 U(VI) 的去除率提升^[25].

我们进一步对比了 pH = 6.0 时, 在各种干扰离子下所产生沉淀的 SEM 图像和 PXRD 图像. 由图 7b~d 可以观察到, 在不同的干扰离子存在下其得到的沉淀形貌

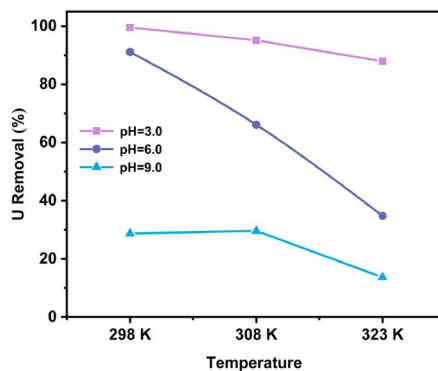


图 6 (网络版彩图) 温度对 U(VI) + H_2O_2 反应体系的影响 ($C_{U(VI)} = 0.21$ mM, $C_{H_2O_2} = 6.72$ mM, $V = 6$ mL, pH = 6.0 ± 0.1 , $t = 6$ h)

Figure 6 (Color online) Effect of temperature on U(VI) + H_2O_2 reaction system ($C_{U(VI)} = 0.21$ mM, $C_{H_2O_2} = 6.72$ mM, $V = 6$ mL, pH = 6.0 ± 0.1 , $t = 6$ h).

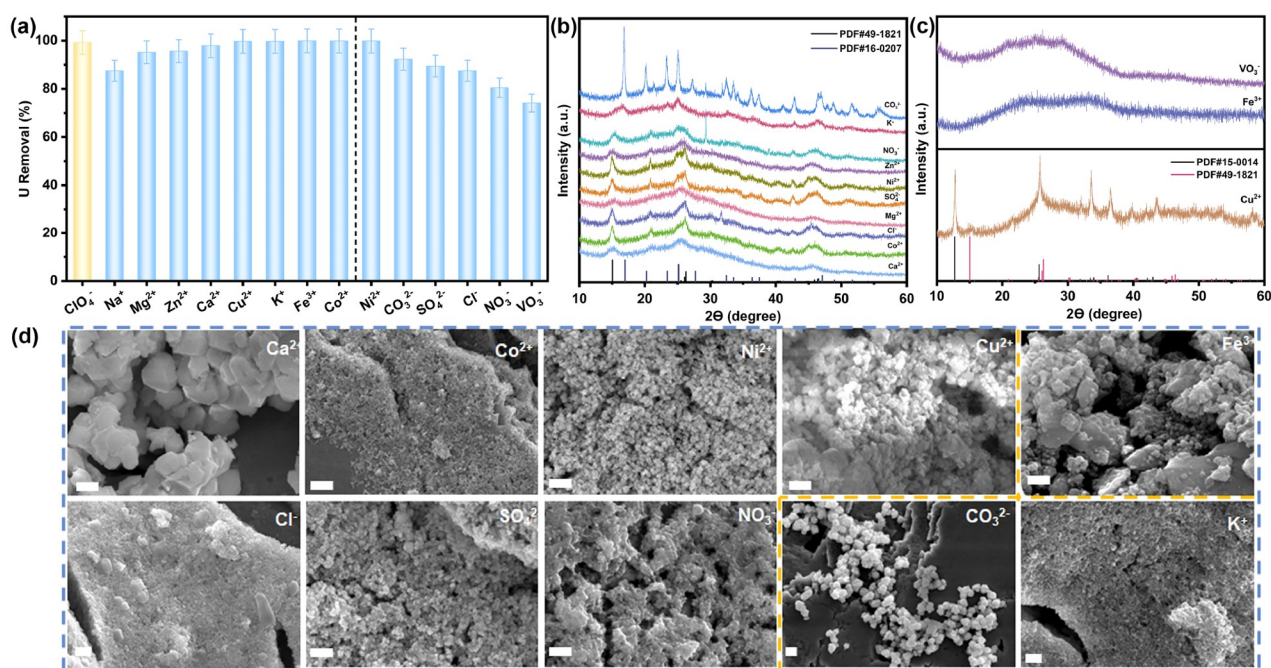


图7 (网络版彩图) (a) 不同种类的干扰离子(M)对U(VI) + H₂O₂反应的影响; 在各种干扰离子下所产生沉淀的PXRD (b, c)和对应的SEM (d) ($C_{U(VI)} = 0.84 \text{ mM}$, $C_M = 2000 \text{ ppm}$, $C_{H_2O_2} = 6.72 \text{ mM}$, $V = 20 \text{ mL}$, $pH = 6.0 \pm 0.1$, $T = 298 \text{ K}$, 比例尺均为1 μm)

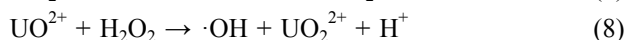
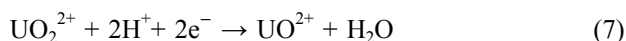
Figure 7 (Color online) (a) Effect of various interfering ions on U(VI) removal by H₂O₂; PXRD patterns (b, c) and SEM images (d) of the obtained precipitates under various interfering ions ($C_{U(VI)} = 0.84 \text{ mM}$, $C_M = 2000 \text{ ppm}$, $C_{H_2O_2} = 6.72 \text{ mM}$, $V = 20 \text{ mL}$, $pH = 6.0 \pm 0.1$, $T = 298 \text{ K}$, scale bar: 1 μm).

有较大差异. 进一步用PXRD探究产物的晶体结构, 在Co²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Fe³⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻存在下所产生的沉淀都能与UO₂(O₂)·4H₂O标准卡片相匹配, 但是在K⁺、CO₃²⁻存在下所产生的沉淀与UO₂(O₂)·2H₂O标准卡片相对应. 值得注意的是, 在Fe³⁺或者VO₃⁻干扰下, 产物PXRD图谱中没有发现过氧化铀的特征峰, 说明其在Fe³⁺或者VO₃⁻存在下, 生成了无定形的物质. 在Cu²⁺离子的存在下的产物PXRD既有Cu₂(OH)₃NO₃ (PDF#15-0014) 的特征峰, 又有(UO₂)(O₂)·4H₂O的特征峰, 这可能是由于在用NaOH调节pH时与Cu(NO₃)₂反应所导致的, 由此可能导致包埋共沉淀导致了U(VI)的去除率提升.

3.6 反应中自由基的测定

同时, 我们检测了U(VI) + H₂O₂反应体系中羟基自由基的衍变. 将6.72 mM的H₂O₂溶液分别调节pH = 3.0、6.0、9.0, 分别测试了其·OH-5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO)信号以及与0.21 mM U(VI)混合10 min后的·OH-DMPO信号, 如图8a所示, 在pH分别

为3.0、6.0、9.0的6.72 mM H₂O₂溶液中都检测到了微弱的羟基自由基的信号^[26], 其中pH = 3.0下的信号最强, pH为6.0和9.0下的强度不相上下但比pH = 3.0弱. 在pH = 3.0时H₂O₂与U(VI)混合10 min后, 相比不混合U(VI), ·OH-DMPO信号明显增强. 而pH = 6.0和pH = 9.0时, 将H₂O₂与0.21 mM U(VI)混合10 min后, ·OH-DMPO信号没有明显变化. 这很有可能是酸性较强的情况下, U(VI)与H₂O₂可能发生类芬顿反应从而促进H₂O₂分解生成羟基自由基. Hamilton等^[27]研究证明了U(VI)与H₂O₂反应会发生如公式(7)和(8)的类芬顿反应, 从而会促进产生·OH. 因此, 我们可以推测出在pH = 2.0下U(VI)的去除率低的原因: (1) pH值较低时, 溶液中存在的大量氢离子能够与H₂O₂中的过氧根离子发生反应, 促使H₂O₂分解为水和氧气. (2) U(VI)与H₂O₂在酸性条件下发生类芬顿反应.



紧接着我们研究了在弱酸性的条件下(pH = 6.0 ± 0.1), 延长H₂O₂与U(VI)的反应时间是否会促进羟基自

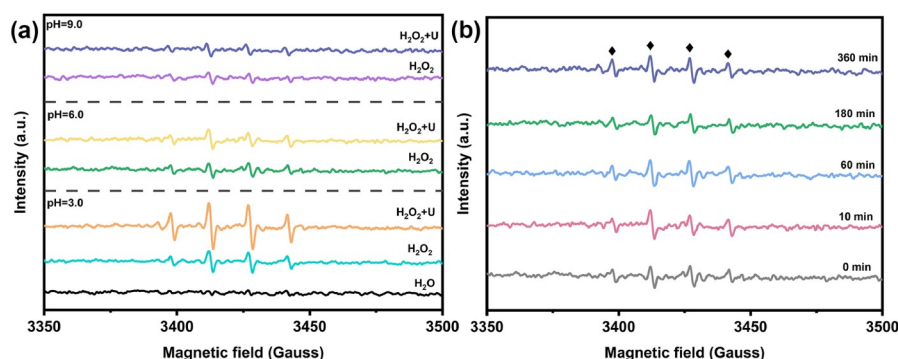


图 8 (网络版彩图) (a) 在不同条件下所测得的EPR光谱; (b) 在 $\text{pH} = 6.0$ 时与 U(VI) 反应不同时间所测得的EPR光谱($C_{\text{U(VI)}} = 0.21 \text{ mM}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6.72 \text{ mM}$, $V = 6 \text{ mL}$, $T = 298 \text{ K}$)

Figure 8 (Color online) (a) EPR spectra of different conditions; (b) EPR spectra of different reaction time with U(VI) at $\text{pH} 6.0$ ($C_{\text{U(VI)}} = 0.21 \text{ mM}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6.72 \text{ mM}$, $V = 6 \text{ mL}$, $T = 298 \text{ K}$).

由基的产生. 如图8b所示, 在反应的10~360 min内 $\cdot\text{OH}$ -DMPO信号并没有发生明显的变化.

4 结论

综上所述, H_2O_2 浓度在 $0.20\sim 30 \text{ mM}$ 范围内, U(VI) 的去除率呈现出先增加后下降的趋势. 出于经济环保的角度将 H_2O_2 的浓度设置为 6.72 mM . 通过对反应温度的研究, U(VI) 与 H_2O_2 反应在室温下进行为宜. 结论

表明 pH 对 U(VI) 与 H_2O_2 反应影响较大, 在酸性的条件下对 U(VI) 有较高去除率. 通过EPR测试研究了 U(VI) + H_2O_2 反应体系中羟基自由基的变化, 发现 U(VI) 与 H_2O_2 会发生类芬顿反应从而促进 H_2O_2 分解生成羟基自由基, 从而导致了较低的去除率. 除此之外, U(VI) + H_2O_2 反应在各种干扰离子的存在下表现出较高的 U(VI) 去除率. 本文所提出的含铀放射性废水处理系统可通过小规模的电催化氧还原制备 H_2O_2 诱导含铀废水生成纳米过氧化铀沉淀的生成实现.

参考文献

- Liu T, Gu A, Wei T, Chen M, Guo X, Tang S, Yuan Y, Wang N. *Small*, 2023, 19: 2208002
- Chu S, Majumdar A. *Nature*, 2012, 488: 294–303
- Liu C, Hsu PC, Xie J, Zhao J, Wu T, Wang H, Liu W, Zhang J, Chu S, Cui Y. *Nat Energy*, 2017, 2: 17007
- Zhang H, Liu W, Li A, Zhang D, Li X, Zhai F, Chen L, Chen L, Wang Y, Wang S. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 16110–16114
- Chen L, Hang J, Chen B, Kang J, Yan Z, Wang Z, Zhang Y, Chen S, Wang Y, Jin Y, Xia C. *Chem Eng J*, 2023, 454: 140378
- Gutorova SV, Matveev PI, Lemport PS, Trigub AL, Pozdeev AS, Yatsenko AV, Tarasevich BN, Konopkina EA, Khult EK, Roznyatovsky VA, Nelyubina YV, Isakovskaya KL, Khrustalev VN, Petrov VS, Aldoshin AS, Ustynyuk YA, Petrov VG, Kalmykov SN, Nenajdenko VG. *Inorg Chem*, 2022, 61: 384–398
- Zhang P, Li H, Wang Y, Song J, Huang J, Li P. *J Cleaner Production*, 2023, 425: 138796
- Xue Y, Cao M, Gao J, Gui Y, Chen J, Liu P, Ma F, Yan Y, Qiu M. *Separation Purification Tech*, 2021, 255: 117753
- Luo W, Xiao G, Tian F, Richardson JJ, Wang Y, Zhou J, Guo J, Liao X, Shi B. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 607–614
- Manos MJ, Kanatzidis MG. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16441–16446
- Dimiropoulos V, Katsoyiannis IA, Zouboulis AI, Noli F, Simeonidis K, Mitrakas M. *J Water Process Eng*, 2015, 7: 227–236
- Yang S, Wu G, Song J, Hu B. *Separation Purification Tech*, 2022, 297: 121568
- Kou S, Yang Z, Sun F. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 2035–2039
- Li P, Wang J, Wang Y, Liang J, He B, Pan D, Fan Q, Wang X. *Chem Eng J*, 2019, 365: 231–241
- Zhang X, Lei X, Sun H, Ke H, Xu J, Yang Y, Zhang S, Wen T, Ji Z, Wang X. *Chem Bio Eng*, 2024, cbe.4c00141

- 16 Wang Z, Li B, Shang H, Dong X, Huang L, Qing Q, Xu C, Chen J, Liu H, Wang X, Xiong XG, Lu Y. *Green Chem*, 2022, 24: 7092–7099
- 17 Gao P, Hu Y, Shen Z, Zhao G, Cai R, Chu F, Ji Z, Wang X, Huang X. *Nat Commun*, 2024, 15: 6700
- 18 Deng M, Zhang X, Zong B. *Sci Sin-Chim*, 2021, 51: 896–904
- 19 Campos-Martin JM, Blanco-Brieva G, Fierro JLG. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 6962–6984
- 20 Liao Y, Guo L, Gong LL, Zhang QY, Zhao D, Jia Y, Hua R, Luo F. *Nano Lett*, 2024, 24: 3819–3825
- 21 Planteur S, Bertrand M, Plasari E, Courtaud B, Gaillard JP. *CrystEngComm*, 2013, 15: 2305–2313
- 22 Tsushima S, Rossberg A, Ikeda A, Müller K, Scheinost AC. *Inorg Chem*, 2007, 46: 10819–10826
- 23 Grabias E, Majdan M. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017, 313: 455–465
- 24 Ren Y, Zheng Y, Zhou Z, Zhang H, Ye K, Cao L. *Uranium Min Metall*, 2022, 41: 48–52 (in Chinese) [任燕, 郑英, 周志全, 张海燕, 叶开凯, 曹令华. 铀矿冶, 2022, 41: 48–52]
- 25 Liang M, Hong Y, Di H, Yang K, Zhang L. *Langmuir*, 2024, 40: 13167–13176
- 26 Gao C, Chen S, Quan X, Yu H, Zhang Y. *J Catal*, 2017, 356: 125–132
- 27 Hamilton MM, Ejnik JW, Carmichael AJ. *J Chem Soc Perkin Trans 2*, 1997, 2491–2494

Post electro-catalytically produced H₂O₂ induced the formation of nano-uranyl peroxide from uranyl(VI)-containing wastewater

Xinyue Zhang, Xinying Lei, Hongfei Sun, Shengkai Zhang, Jingxuan Xu, Tao Wen*

2.MOE Key Laboratory of Resources and Environmental System Optimization, College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

*Corresponding author (email: twen@ncepu.edu.cn)

Abstract: Nuclear energy is widely regarded as one of the most clean, low-carbon and highly efficient baseload energies, which can effectively solve for environmental pollution issues from traditional fossil energy sources. However, uranium-containing wastewater associated with the development of nuclear energy, such as mining, refining and spent fuel reprocessing, poses a potential threat to the health of human beings and environmental ecosystems. Hydrogen peroxide (H₂O₂) is an environment-friendly and efficient oxidant with a wide range of applications in many fields. The traditional industrial anthraquinone process for H₂O₂ requires complex infrastructure and is not feasible for small-scale operations. Therefore, developing high-performance catalysts for the small-scale and efficient production of H₂O₂ by photo/electro-catalytic processes can be straightforwardly consumed with hexavalent uranyl ions (U(VI)) for uranium-containing wastewater treatment. In this paper, aiming to the post electro-catalytically produced H₂O₂, we utilized the electrochemical H₂O₂ products to systematically investigate the influences of different environmental media on between the reaction of H₂O₂ and U(VI), including H₂O₂ concentration, initial U(VI) concentration, temperature, pH and interfering ions through the batch experiments. The results show that the removal efficiencies of high U(VI) concentration by 6.72 mM H₂O₂ were up to 100% at pH = 3.0 and pH = 6.0, and nano-uranyl peroxide were formed in the majority of interfering ions except (Cu²⁺, Fe³⁺, VO₃⁻) ions. This study demonstrates the great potential of electrocatalytic production of H₂O₂ to induce the formation of nano-uranyl peroxide from uranium-containing wastewater.

Keywords: electrocatalysis, H₂O₂, U(VI), UO₂(O₂)·xH₂O, nuclear wastewater

doi: [10.1360/SSC-2024-0239](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0239)