

引用本文: 邹景兰, 练紫欣, 滑熠龙. 纳米零价铁氮掺杂碳纳米纤维电化学脉冲法分离废水中的铀 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(3): 181-189.

Citation: ZOU Jing-lan, LIAN Zi-xin, HUA Yi-long. Separation of Uranium from Wastewater by Electrochemical Pulsing with Nano Zero-Valent Iron on Nitrogen Doped Carbon Nanofibers[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(3):181-189.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)03-0181-09

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2025030181

纳米零价铁氮掺杂碳纳米纤维电化学脉冲法分离废水中的铀*

邹景兰, 练紫欣, 滑熠龙**

(南华大学资源环境与安全工程学院, 衡阳 421001)

摘要: 纳米零价铁 (nZVI) 具有反应活性强、选择性好、易功能化的特点, 是一种优良的铀吸附剂, 但其在矿区含铀废水的处理中仍然面临着易氧化、稳定性差和活性位点有限的问题。为了提高其稳定性, 同时增加其活性位点, 本研究制备了纳米零价铁氮掺杂碳纳米纤维 (nZVI@NCNFs), 并结合更有利的电化学供电方法, 优化操作参数来提升其除铀性能。结果表明, 本研究所制备的 nZVI@NCNFs 的抗氧化性和稳定性明显提高; 采用电化学脉冲法时, 在频率为 100 Hz、电位为 -0.8 V 和 0 V 交替的条件下, 实现了矿区废水中铀的高效提取, 6 h 内电化学脉冲法的铀去除率可达 95%, 其吸附速率是同等条件下电化学恒电位法的 3 倍, 是物理化学吸附法的 6 倍; 且 nZVI@NCNFs 具有良好的长期稳定性, 15 次循环实验后 nZVI@NCNFs 材料的铀吸附容量可达 729 mg/g。本研究提供了一种电极材料和高效电化学技术相结合的策略, 也为其他金属资源的回收提供了参考。

关键词: 纳米零价铁, 碳纳米纤维, 铀废水, 电化学脉冲

中图分类号: X52 **文献标志码:** A

1 前言

核污染严重威胁人类生命安全, 其最主要的污染成分是铀 (U)^[1]。我国北方砂岩型铀矿主要采用地浸方式采冶, 产生的地浸尾液中铀的质量浓度为 1~7 mg/L, 南方硬岩型铀矿主要采用池/堆浸工艺提取铀, 浸出液中铀质量浓度为 0.5~5.0 mg/L, 均远高于世界卫生组织的建议值 (2 μg/L)^[2-3]。铀废水具有放射性和毒性, 长期接触会对人体神经系统、血液循环系统和内分泌系统造成不可逆转的伤害^[4-5]。因此, 铀废水的处理具有紧迫性。

矿区产生的废水多呈碱性到中性, 废水中铀为六价态。处理含铀废水主要的方法有传统

物理吸附法和电化学法, 其中传统物理吸附法存在选择性差、效率低等局限性^[6], 电化学法因其吸附量大、操作简单而受到广泛关注。如何提高铀去除率、实现高催化稳定性, 是电化学法实际应用中面临的巨大挑战。

一方面, 电化学法中电极材料是影响除铀性能的关键因素。近年来, 纳米零价铁 (nanoscale Zero-Valent Iron, nZVI) 因其较大的比表面积、较强的反应活性而在铀废水污染治理领域展现出巨大的优势和潜能^[7]。但铀废水中离子环境复杂, nZVI 应用于废水除铀时还存在易被氧化、活性位点有限、稳定性差的问题^[9-11]。因此, 研究人员有必要对纳米铁进行合理的修饰与改性。Wang 等^[12]开发了表面硫酸化

* 收稿日期: 2024-10-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (基金号 12375311)。

作者简介: 邹景兰 (2000—), 硕士研究生。

**通信作者: 滑熠龙, E-mail: hylong789@sina.com.

纳米还原铁 (S-NRI), 用于电化学提取铀, 改善了铀提取的性能。Hua 等^[13]通过静电纺丝工艺制备了铁基纳米纤维电极, 提高了 Cu-Fe/Fe₃C@NCNFs 的转化动力学常数、选择性和电流效率。

另一方面, 对于电催化体系, 在供电侧也有很大的调控空间, 虽然大部分研究采用恒电位或恒电流的供电策略, 但一些研究已经证明, 实施周期性切换电位的脉冲供电策略, 也可在很大程度上提高电催化性能^[14-15]。Wei 等^[16]将电化学脉冲法用于苯酚的电化学氧化, 通过调控参数, 实现了污染物降解效率的提高和能耗的降低。Liu 等^[17]首次利用半波整流交流电化学法, 以偕胺脒修饰的功能化碳电极 (C-Ami) 从真实海水中提铀, 该方法的铀提取容量较传统的物理化学吸附法明显提高。

基于上述研究现状, 本研究通过静电纺丝技术, 构建了一种新型电催化剂——纳米零价铁氮掺杂碳纳米纤维 (nZVI@NCNFs), 以提高 nZVI 抗氧化性及稳定性。同时, 本研究采取脉冲电化学方法, 调控并优化供电侧参数; 实施周期性切换电位的脉冲供电策略, 提高其吸附速率及吸附容量。脉冲电催化仅通过调节输出电位形式, 实现了电催化性能的大幅提升, 打破了传统恒电位的静态吸附模式, 具有简单高效、速率快的优势。本研究进行了 15 个周期的除铀实验, 铀吸附容量达到 729 mg/g, 电化学脉冲吸附符合准二级动力学吸附模型, 且 6 h 内的吸附速率为 0.06 mg/h, 是电化学恒电位法 (0.02 mg/h) 的 3 倍, 是物理化学吸附法 (0.01 mg/h) 的 6 倍。电化学脉冲法比电化学恒电位法和物理化学吸附法具有更高的铀吸附效能。

2 实验部分

2.1 实验样品

实验水样均取自湖南某铀矿区, 采用真实矿区废水作为背景溶液, 加入不同浓度的铀酰离子配制成不同浓度的铀废水水样, 调节 pH 值至 7.0±0.1, 其他物质的含量保持不变。随后, 利用 0.2 μm 过滤器去除铀废水中的微生物及杂质。

2.2 实验试剂及相关仪器

主要试剂: 六水合硝酸铀酰 (UO₂(NO₂)·6H₂O)、硼氢化钠 (NaBH₄)、六水合三氯化铁

(FeCl₃·6H₂O)、聚丙烯腈 (C₃N₃N)、聚偏二氟乙烯 (CH₂CF₂)、N,N-二甲基甲酰胺 (C₃H₇NO)、偶氮砷 III, 均购自上海麦克林生化科技有限公司; 炭黑 (C)、氢氧化钠 (NaOH)、无水乙醇 (C₂H₅OH)、盐酸 (HCl), 均购自北京化工厂。

主要仪器: JEM 2100PLUS 型透射电子显微镜 (TEM) 以及 Regulus 8100 型扫描电子显微镜 (SEM), 用于观察 nZVI@NCNFs 的微观形貌; X 射线光电子能谱 (XPS, Escalab 250xi) 以及 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 ADVANCE), 用于分析材料表面的元素组成; 电催化实验通过电化学工作站 (Multi Autolab M204) 进行。在材料合成和相关数据测量时, 还用到了静电纺丝机、马弗炉、管式炉、紫外分光光度计、真空干燥箱、天平、pH 计。

2.3 nZVI@NCNFs 及 NCNFs 的制备

本研究采用 NaBH₄ 相还原法制备 nZVI。首先, 向 FeCl₃·6H₂O 溶液 (0.03 mol/L) 中通入 N₂ (99.999%) 30 min; 然后, 将 NaBH₄ 溶液 (0.2 mol/L) 逐滴加入 FeCl₃·6H₂O 溶液中制备 nZVI 颗粒。将 nZVI 颗粒 (1.0 g) 置于 N,N-二甲基甲酰胺溶剂 (20 mL) 中超声 30 min, 加入聚丙烯腈 (2.76 g), 在 60 °C 的油浴中搅拌 12 h 制备纺丝液。在静电纺丝机中, 控制电压为 12~13 kV、纺丝液流速为 0.6 mL/h、针头和硅油纸距离为 14.5 cm 制备 nZVI@NCNFs, 并将其在 60 °C 的真空烘箱里干燥 12 h。之后, 在马弗炉中 (260 °C, 升温速率为 5 °C/min) 预氧化 2 h, 在管式炉中于 H₂ 氛围 (500 °C, 升温速率为 5 °C/min) 煅烧 3 h, 得到 nZVI@NCNFs。

对照样不加 nZVI, 其余制备步骤一致, 命名为 NCNFs。

2.4 实验方法

2.4.1 无电压吸附法

取 4 mg 的 nZVI@NCNFs 置于容量为 50 mL 的锥形瓶中, 加入 10 mg/L 铀废水 (pH 为 7.0、温度为 25 °C), 静置 6 h。使用注射器快速取样, 所得溶液使用紫外分光光度计在 652 nm 的波长下测定铀浓度。实验中对铀去除率 R 、铀去除速率 v_a 以及平衡时吸附容量 Q_e 分别利用式 (1)~(3) 进行计算。

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

$$v_a = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (2)$$

$$Q_c = \frac{(C_0 - C_c) \times V}{m} \quad (3)$$

式中: C_0 为铀的起始浓度, mg/L; C_c 为铀的平衡浓度, mg/L; C_t 为铀在 t 时刻的浓度, mg/L; V 为反应体系的体积, L; m 为吸附材料的质量, mg。

2.4.2 电化学恒电位法

使用三电极体系, 以 nZVI@NCNFs 为工作电极, 铂片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极。电解液为 40 mL 铀废水, 初始 pH 值为 7.0、温度为 25 °C, nZVI@NCNFs 使用量为 4 mg, 施加恒定 -0.8 V 电压, 反应时间 6 h, 在特定时间点取样测定铀浓度。

2.4.3 电化学脉冲法

使用三电极体系, 以 nZVI@NCNFs 为工作

电极, 铂片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极。电解液为 40 mL 铀废水, 初始 pH 值为 7.0、温度为 25 °C, nZVI@NCNFs 使用量为 4 mg, 交替施加 -0.8 V 和 0 V 电压, 持续时间相等, 设置一定频率, 反应时间 6 h, 在特定时间点取样测定铀浓度。

3 结果与讨论

3.1 材料电化学性能分析

本研究制备了 NCNFs 和 nZVI@NCNFs 2 种材料。nZVI@NCNFs 纤维直径在 200~600 nm, nZVI 为 100~150 nm 链状, 均匀分布在碳化的纳米纤维中 (图 1(a)~(b))。nZVI@NCNFs 的 BET 比表面积为 2.68 m²/g, 孔径约为 1 nm (图 1(c))。XRD 图谱 (图 1(d)) 中, 44.67°、65.02° 和 82.33° 处的衍射峰对应 Fe 的 (110)、(200) 和 (211) 晶面, 表明成功制备了 nZVI@NCNFs。

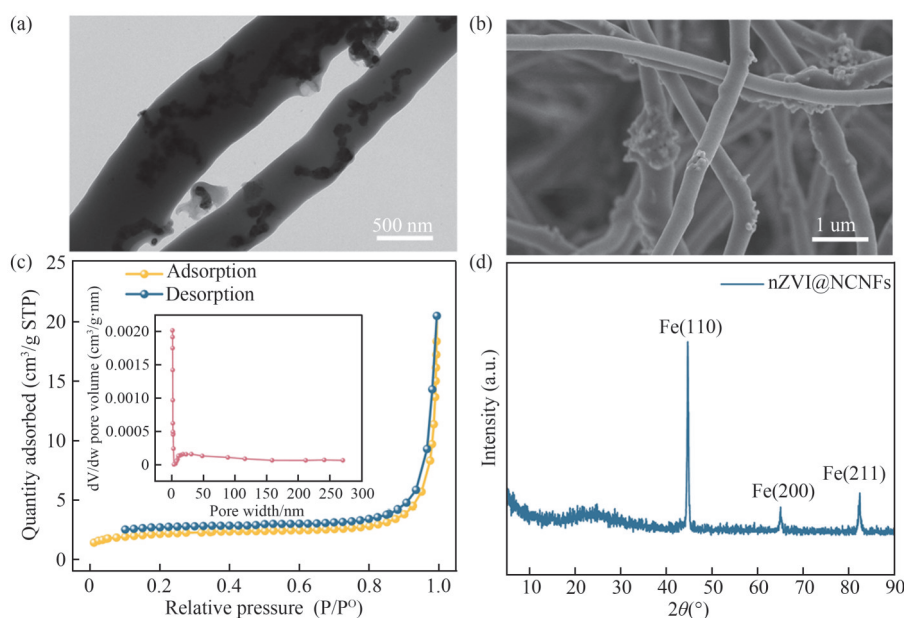


图1 nZVI@NCNFs材料的表征图: (a) TEM图; (b) SEM图; (c) 氮气吸脱附图(插图:孔径分布图); (d) XRD图谱。

Figure 1 Characterization diagram of nZVI@NCNFs: (a) TEM; (b) SEM; (c) N₂ adsorption-desorption isotherms and mesopore diameter distribution (inset); (d) XRD.

本研究首先通过三电极体系分析了 NCNFs 和 nZVI@NCNFs 在铀废水中的电催化性能。通过比较 nZVI@NCNFs 和 NCNFs 的线性扫描伏安法 (Linear Sweep Voltammetry, LSV) 曲线可知, nZVI@NCNFs 较 NCNFs 显示出更大的还原电流密度和更低的起始电位 (nZVI@NCNFs 的起始电位为 -0.67 V, NCNFs 的起始电位为 -0.8 V), 表

明 nZVI@NCNFs 材料的活性更高 (图 2(a)), 与 Liu 等^[18] 的结论一致。由图 2(b) 可知, nZVI@NCNFs 的 Tafel 斜率 (282 mV/dec) 远低于 NCNFs 的 (369 mV/dec), 表明 nZVI@NCNFs 的反应动力学更快, 具有更好的电催化性能。

其次, 通过电化学阻抗谱法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 评价 nZVI@NCNFs

和NCNFs的电子传递性能(开路电位, 频率范围为0.01 Hz~100 kHz)。测试结果采用由界面电荷转移电阻(R_{ct})、溶液电阻(R_s)和恒相元件(C_{dl})组成的等效电路图进行模拟分析。如图2(c)~(d)所示, NCNFs不存在warburg阻抗, 说明反

应主要由电荷转移过程控制; 且NCNFs的 R_{ct} (5798 Ω)远大于nZVI@NCNFs(10 Ω), 表明nZVI@NCNFs具有更快的电子传递效率。综上所述, nZVI@NCNFs相比于NCNFs对废水中的铀具有更好的电催化性能。

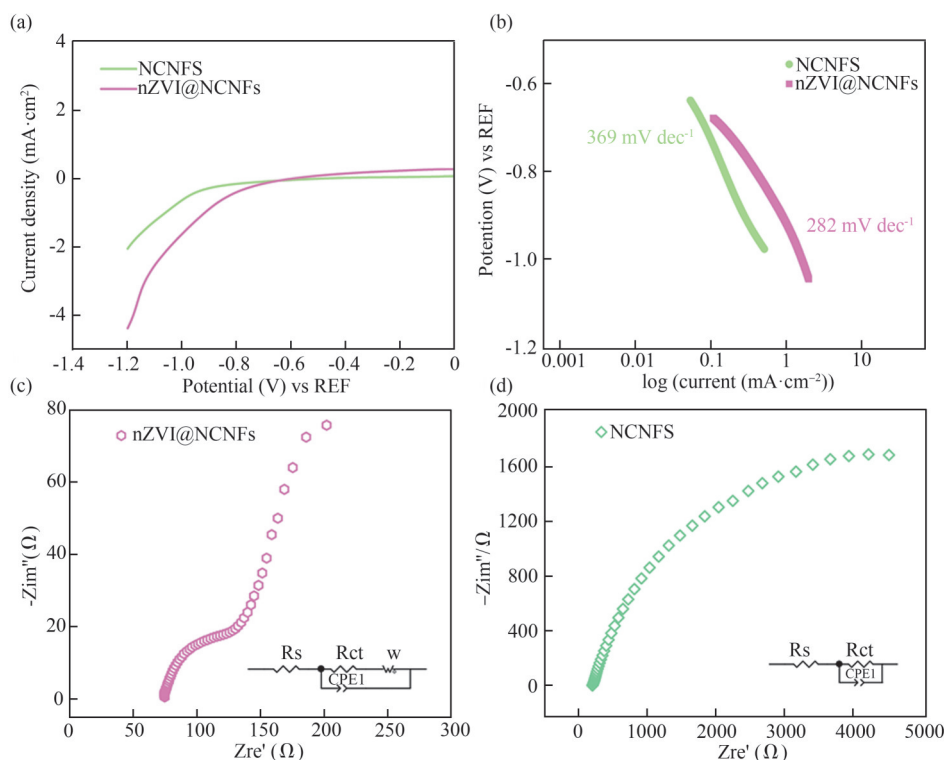


图2 nZVI@NCNFs和NCNFs的电化学性能: (a) LSV图; (b) Tafel图; (c), (d) EIS图。

Figure 2 Electrochemical performance of nZVI@NCNFs and NCNFs: (a) LSV; (b) Tafel; (c), (d) EIS.

3.2 电催化方式对铀去除率的影响

无电压(物理化学吸附法)、恒电位(电化学恒电位法)和脉冲电位(电化学脉冲法)条件下, nZVI@NCNFs去除铀废水中铀(10 mg/L, pH值为7, 6 h)的性能见图3。其中, 电化学恒电位的电位为-0.8 V; 电化学脉冲法的频率为100 Hz, 电位为-0.8 V和0 V交替且持续时间相等。如图3(a)所示, 脉冲电位条件下的铀去除率和吸附容量(73%, 94.7 mg/g)显著优于恒电位(26%, 23.7 mg/g)和无电压条件(9%, 7.5 mg/g)。

此外, 电化学脉冲法具有更快的提取动力学。前3 h内, 铀去除速率表现出电化学脉冲法($2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)>电化学恒电位法($1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)>静态吸附($0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。同时, 进一步采用准一级和准二级动力学模型分析3种电催化方式条件下nZVI@NCNFs去除铀废水中铀酰离子的动力学特征。研究结果表明, 无电压条件下, 2个

动力学模型都无法准确分析nZVI@NCNFs去除铀的性能; 而在恒电位及脉冲电位的条件下, nZVI@NCNFs去除铀呈现良好的准二级动力学特征($R^2=0.99$), 表明其为化学吸附。

这归因为无电压条件下, nZVI@NCNFs的含量少、活性位点有限, 且铀废水中的共存离子与铀酰离子竞争材料表面的吸附位点, 导致其对铀的吸附快速达到饱和; 恒电位时, 施加的电场促使铀酰离子定向移动, 铀酰离子在电极上吸附和还原, 铀去除率有所提升, 但由于溶液离子环境复杂, 铀酰离子与其他阴阳离子之间仍存在竞争关系, 电化学恒电位法依旧无法解决其他阴阳离子占据nZVI@NCNFs活性位点的问题; 脉冲电位时, 电位的交替使其他阴阳离子脱附, 释放活性位点, 铀酰离子与nZVI@NCNFs上的一OH特异性结合, 以电荷中性体的形式沉积, 提高了铀去除率^[17, 19-20]。

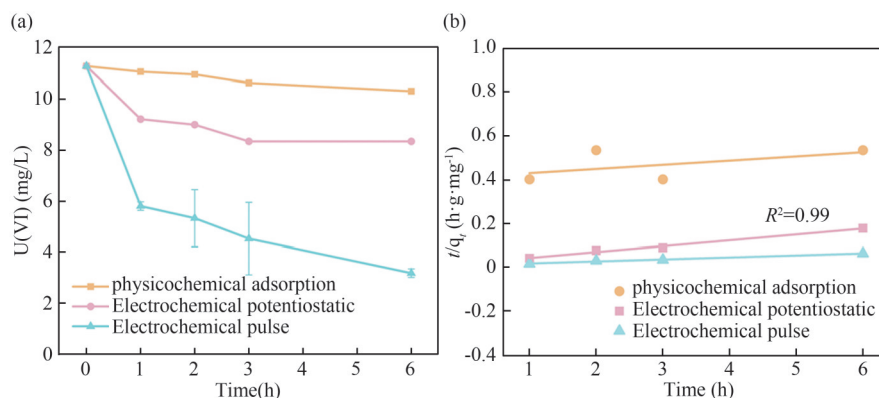


图3 不同电催化方式对铀去除率的影响: (a) 铀浓度随时间变化图; (b) 准二级拟合图.

Figure 3 The influence of different electrocatalytic methods on uranium removal efficiency: (a) Uranium concentration versus time diagram; (b) Pseudo-second-order fitting diagram.

电化学脉冲法 6 h 内的铀吸附速率为 0.06 mg/h, 是电化学恒电位法 (0.02 mg/h) 的 3 倍, 是物理化学吸附法的 6 倍。这与 Liu 等^[17] 研究结果一致, 他们利用偕胺肟功能化碳电极从海水中提取铀的结果表明, 半波整流交流电化学法比常规物理化学吸附法具有更快的铀吸附速率。上述结果表明, 相比于无电压及恒电位条件, 电化学脉冲法具有铀去除速率快、负荷高的显著优势。

3.3 脉冲频率对铀去除率的影响

nZVI@NCNFs 去除铀废水中铀 (10 mg/L, pH 值为 7, 6 h, 电位为 -0.8 V 和 0 V 交替) 时脉冲频率的影响如图 4 所示。在频率为 100 Hz 时, nZVI@NCNFs 在反应进行的前 1 h 左右即可达到 50% 的铀去除率, 随着反应时间的延长, 铀去除率逐渐提升且在 3 h 内达到稳定。nZVI@NCNFs 在频率为 100 Hz 时取得最佳去除铀的效果, 铀去除率达到 71%, 远高于频率为 10 Hz、1000 Hz 时

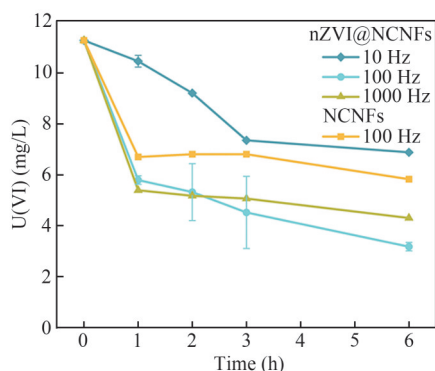


图4 不同频率下铀浓度随时间的变化图.

Figure 4 Time dependent variation of uranium concentration at different frequencies.

的铀去除率 (39%、60%)。

研究结果表明, 频率不宜过高也不宜过低。过低的频率意味着周期增长, 即电位施加时间较长, 此时电极-电解液界面浓差极化建立, 阻碍铀酰离子及其他阴阳离子向电极的扩散, 降低反应速率; 频率过高会导致催化还原反应未充分反应或还未开始反应就被中断, 阻碍反应进行^[14, 21]。另外, 在 100 Hz 的频率下, nZVI@NCNFs 的铀去除率高于 NCNFs (48%), 这与前文材料电化学性能差异结果相一致。

3.4 铀浓度对铀去除率的影响

nZVI@NCNFs 去除不同初始铀浓度 (pH 值为 7, 6 h, 电位为 -0.8 V 和 0 V 交替, 频率为 100 Hz) 铀废水中铀的性能见图 5。如图 5(a) 所示, 铀废水中铀浓度为 3、10、100 mg/L 时, 铀去除率分别为 20%、71%、95%, 铀废水中铀浓度越高, 铀去除率越高。

铀浓度影响铀去除率的原因可能是高浓度铀酰离子意味着更强的传质驱动力, 更有利于铀酰离子的吸附。为了验证这一猜想, 采用 EIS 评价了不同铀浓度废水的电子传递性能 (nZVI@NCNFs, 开路电位, 频率范围为 0.01 Hz ~ 100 kHz)。如图 5(b) 所示, 随着电解液中铀酰离子浓度增加, 溶液电阻稍有增大, 总体保持在 50~100 Ω。同时, nZVI@NCNFs 的 EIS 阻抗图中的半圆直径随铀浓度增大而减小, 表明铀酰离子浓度高时, nZVI@NCNFs 固液界面电荷转移过程更快, 这与除铀动力学结果一致。

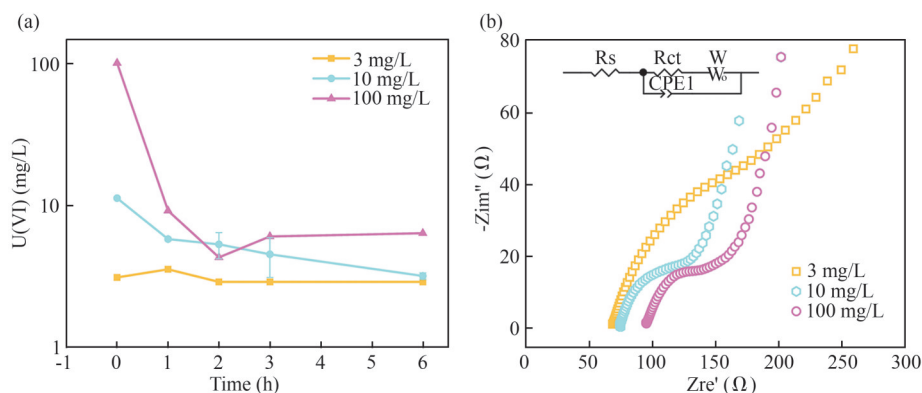


图5 不同初始铀浓度对铀去除率的影响: (a) 铀浓度随时间变化图; (b) EIS图.

Figure 5 The effect of different initial uranium concentrations on uranium removal efficiency: (a) Time dependent graph of uranium concentration; (b) EIS.

3.5 nZVI@NCNFs 除铀的稳定性

电极稳定性是实现铀资源回收利用的关键参数之一, 通过15个周期的循环实验(1个周期为6 h, 铀浓度为10 mg/L, pH值为7, 电位为-0.8 V和0 V交替, 频率为100 Hz)研究nZVI@NCNFs处理铀废水的长期性能。如图6所示, 实验开始的第1个周期, 铀去除率为70%, 与之前实验结果一致。随周期的增加, 铀去除率逐渐降低, 表明nZVI@NCNFs的除铀性能下降, 这归因于nZVI@NCNFs的破坏和铀结合官能团的损失; 之后, 铀去除率保持基本稳定(40%左右), 表明nZVI@NCNFs稳定性良好, 可以重复用于铀的去除。此外, 铀吸附容量逐次累积, 在第15次循环, 铀吸附容量达到729 mg/g。nZVI@NCNFs的提铀性能优于已报道的多种吸附剂(表1)。上述结果表明,

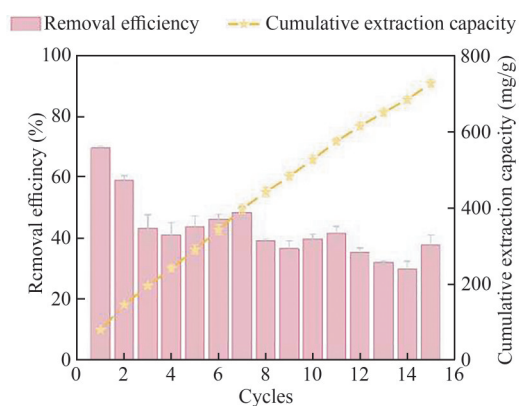


图6 nZVI@NCNFs电极连续15次去除铀废水中铀的性能.

Figure 6 Performance of the nZVI@NCNFs electrode for the continuous removal of uranium wastewater over 15 cycles.

nZVI@NCNFs应用于实际铀废水的处理时有极佳的提铀性能。

表1 不同吸附剂对铀的吸附容量.

Table 1 Adsorption capacity of different adsorbents for uranium.

吸附剂	吸附容量 (mg·g ⁻¹)	参考文献
PAN-Lys fiber	405	[22]
ZIF-62/Fe ₃ O ₄	175	[23]
PS@PAN-oxime	127	[24]
CPAO/CN	406.8	[25]
PAO/ZIF/MXene	740.8	[26]
nZVI@NCNFs	729	本研究

3.6 nZVI@NCNFs 去除铀的机理

为了研究nZVI@NCNFs去除铀的机理, 利用XRD和XPS表征了nZVI@NCNFs在铀提取之后的晶体结构和元素价态分布的变化。XRD结果表明, nZVI@NCNFs在44.67°处的Fe主晶衍射峰略微减弱, 但不存在铁氧化物衍射峰(图7(a))。同时, nZVI@NCNFs的高分辨率Fe 2p光谱确定了铁的化学价态为+3价、+2价和0价, 结合能中心分别为712.5、710.6和706.3 eV(图7(c))。XRD和XPS图谱表明, nZVI@NCNFs稳定性优越, NCNFs的包裹增加了nZVI的稳定性, 延缓了nZVI的氧化。XPS光谱(图7(b))在382.1 eV处显示出的新特征峰, 归因于铀4f_{7/2}。分析结果表明, 铀酰离子被成功吸附在nZVI@NCNFs纳米纤维上。如图7(d)所示, U 4f光谱结合能中心为382.2 eV, 表明吸附后的nZVI@NCNFs中存在铀。由此可知, 当采取电化学脉冲法, 交替施加-0.8 V和

0 V 电压时, 铀酰离子和其他阳离子向阴极迁移, 电位的交替使其他阴阳离子脱附, 释放活性位

点, nZVI@NCNFs 吸附铀酰离子, 提高了铀去除率。

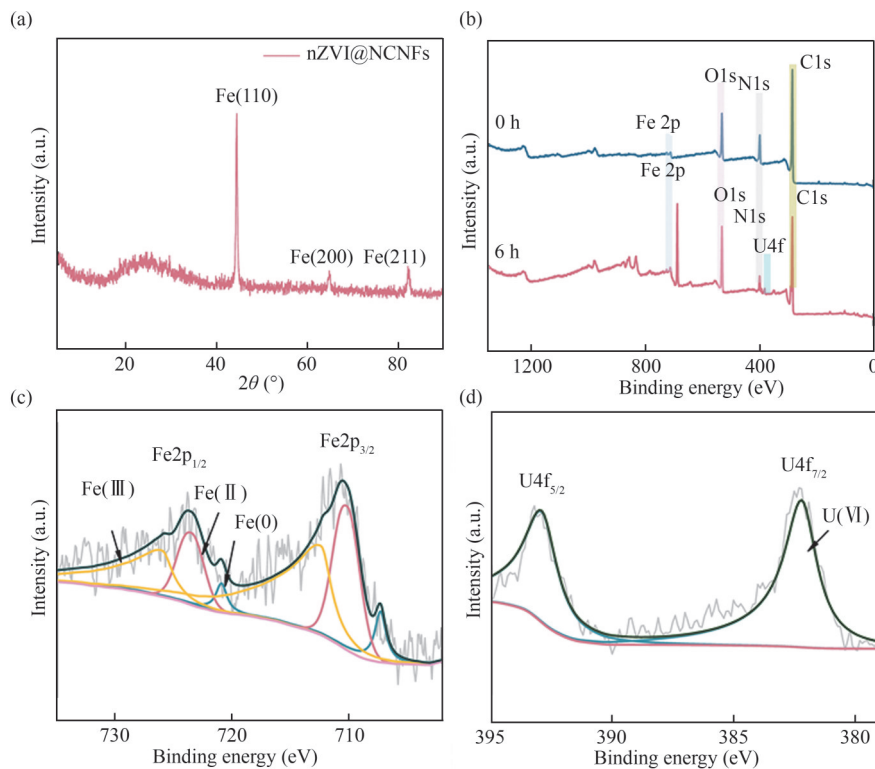


图7 (a) nZVI@NCNFs 提铀 6 h 后的 XRD 图; (b) nZVI@NCNFs 提铀前和提铀 6 h 后的 XPS 光谱; (c) (d) nZVI@NCNFs 提铀 6 h 后的 Fe 2p 图谱和 U 4f 图谱。

Figure 7 (a) XRD pattern of nZVI@NCNFs after 6 h of uranium extraction; (b) XPS survey spectra of nZVI@NCNFs before and after 6 h of uranium extraction; (c)(d) Fe 2p and U 4f spectra after 6 h of uranium extraction for nZVI@NCNFs.

4 结论

综上所述, 本研究使用 nZVI@NCNFs 材料, 通过电化学脉冲法实现了矿区铀废水的高效处理, 通过电化学测试证实 nZVI 提升了 nZVI@NCNFs 的电催化性能。nZVI@NCNFs 具有优异的稳定性、抗氧化性, 是去除矿区铀废水中铀的优良吸附剂。本研究还对脉冲电催化过程进行了参数优化, 施加电位 -0.8 V 和 0 V 交替,

持续时间相等, 调整频率为 100 Hz, 可很大程度地提高 nZVI@NCNFs 去除铀的性能。nZVI@NCNFs 在脉冲电催化中吸附铀, 铀去除率最高可达 95%, 同时铀去除速率是电化学恒电位法的 3 倍, 是物理化学吸附法的 6 倍。经过 15 个周期循环实验, nZVI@NCNFs 的铀吸附容量可达 729 mg/g, 具有良好的可重复使用性。这种电极材料和高效电化学技术相结合的策略, 为其他金属资源的回收提供了新思路。

参考文献

- 1 Yu S, Song G, Wang X, et al. Investigation on the efficient removal of U(VI) from water by sulfide nanoscale zero-valent iron [J]. *Acta Chimica Sinica*, **2021**, 79(10): 1265.
- 2 赵敏, 范富有, 孙亚楼, 等. 功能纳米材料用于含铀废水的净化处理[J]. *核化学与放射化学*, **2019**, 41(4): 311-327.
- 3 张金带. 主攻北方砂岩型铀矿的决策过程和历史经验启示[J]. *铀矿地质*, **2024**, 40(3): 587-590.
- 4 吴晓朦, 宫红, 王锐, 等. 氢氧化铈吸附铀酰离子及其吸附机理的研究[J]. *离子交换与吸附*, **2016**, 32(1): 54-61.
- 5 董韬, 王锐, 刘洪雪, 等. 新型吸附剂偏磷酸铈对铀酰的吸附性能研究[J]. *离子交换与吸附*, **2016**, 32(5):

- 461-471.
- 6 柯平超, 吴天楠, 刘亚洁, 等. 含铀废水处理技术进展[J]. 工业水处理, **2023**, 43(9): 20-31.
 - 7 刘下国, 周安益, 吴事典, 等. 响应面法优化硅藻土负载纳米零价铁去除水中Cr(VI) [J]. 离子交换与吸附, **2024**, 40(1): 91-98.
 - 8 柯平超, 钟婷婷, 吴天楠, 等. 磷酸盐矿物固铀法处理含铀废水研究现状与进展[J]. 工业水处理, **2024**, 44(6): 34-39.
 - 9 Zhang W X, Yang J, Li R, et al. Enrichment of uranium from aqueous solutions with nanoscale zero-valent iron: Surface chemistry and application prospect [J]. *Acta Chimica Sinica*, **2021**, 79(8): 1008.
 - 10 Zhang W, Liu Z, Liu J, et al. Advance of sulfidated nanoscale zero-valent iron: Synthesis, properties and environmental application [J]. *Acta Chimica Sinica*, **2022**, 80(11): 1536.
 - 11 Bashir A, Pandith A H, Qureshi A, et al. Catalytic propensity of biochar decorated with core-shell nZVI@Fe₃O₄: A sustainable photo-Fenton catalysis of methylene blue dye and reduction of 4-nitrophenol [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2022**, 10(9): 107401.
 - 12 Wang Y, Song M, Wei J, et al. Strengthening Fe(II)/Fe(III) dynamic cycling by surface sulfation to achieve efficient electrochemical uranium extraction at ultralow cell voltage [J]. *Environmental Science & Technology*, **2023**, 57: 13258.
 - 13 Hua Y, Song N, Wu Z, et al. Cu-Fe synergistic active sites boost kinetics of electrochemical nitrate reduction [J]. *Advanced Functional Materials*, **2024**, 34(21): 2314461.
 - 14 王金格, 周伟, 李佳轶, 等. 脉冲电催化的研究进展及性能强化机制[J]. 化学学报, **2022**, 80(11): 1555-1568.
 - 15 Wang J, Yao J, Wang L, et al. Multivariate optimization of the pulse electrochemical oxidation for treating recalcitrant dye wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, **2020**, 230: 115851.
 - 16 Wei J, Zhu X, Ni J. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode in pulse current mode [J]. *Electrochimica Acta*, **2011**, 56(15): 5310-5315.
 - 17 Liu C, Hsu P C, Xie J, et al. A half-wave rectified alternating current electrochemical method for uranium extraction from seawater [J]. *Nature Energy*, **2017**, 2(4): 1-8.
 - 18 Liu M, Chen H, Tang X, et al. Synthesis of uranium single atom from radioactive wastewater for enhanced water dissociation and hydrogen evolution [J]. *Small*, **2022**, 18(11): 2270054.
 - 19 Wang Y Y, Wang Y J, Song M L, et al. Electrochemical-mediated regenerable Fe(II) active sites for efficient uranium extraction at ultra-low cell voltage [J]. *Angewandte Chemie*, **2023**, 62(21): e202217601.
 - 20 Liu T, Yuan J, Zhang B, et al. Removal and recovery of uranium from groundwater using direct electrochemical reduction method: Performance and implications [J]. *Environmental Science & Technology*, **2019**, 53(24): 14612.
 - 21 Li X, Zhang M, Liu Y, et al. Removal of U(VI) in aqueous solution by nanoscale zero-valent iron (nZVI)[J]. *Water Quality, Exposure and Health*, **2013**, 5: 31-40.
 - 22 Li W T, Liu Q, Liu J Y, et al. Removal U(VI) from artificial seawater using facilely and covalently grafted polyacrylonitrile fibers with lysine [J]. *Applied Surface Science*, **2017**, 403(1): 378-388.
 - 23 杨闯, 朱丹丹, 陈乐, 等. 原位法合成磁性沸石咪唑酯骨架材料及其对UO₂²⁺的吸附[J]. 离子交换与吸附, **2020**, 36(4): 306-315.
 - 24 Hu L, Yan X, Yao C, et al. Preparation of amidoximated coaxial electrospun nanofibers for uranyl uptake and their electrochemical properties [J]. *Separation and Purification Technology*, **2016**, 171: 44-51.
 - 25 Xu Y C, Zhu J H. Biomimetic porous cellular foam with space thermal domains for efficient uranium extraction from seawater [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2023**, 21: 11264-11271.
 - 26 Wang S, Qin S, Shang X, et al. Electrospun polyamidoxime nanofibers for efficient photo-assist reduction and immobilization of uranium (VI) [J]. *Separation and Purification Technology*, **2023**, 327: 124750.

Separation of Uranium from Wastewater by Electrochemical Pulsing with Nano Zero-Valent Iron on Nitrogen Doped Carbon Nanofibers

ZOU Jing-lan, LIAN Zi-xin, HUA Yi-long *

(School of Resource Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract Nano-zero-valent iron (nZVI) is an excellent uranium adsorbent due to its outstanding reactivity, selectivity, and tunable functionalizational structure. However, the reactive sites of nZVI particle will be occupied and oxidized by co-existed ions which short its longevity during the treatment of uranium mining wastewater. To address these issues, we encompassed nZVI with nitrogen doped carbon fibers (nZVI@NCNFs) and optimize the parameters of the pulse electrocatalytic method to boost the reactivity of nZVI. The results show that nZVI@NCNFs exhibited remarkable resistance to oxidation and enhanced stability. For example, nZVI@NCNFs performed high uranium extraction reactivity at 100 Hz within the voltage range -0.8 V and 0 V. Under the optimized pulse electrocatalytic parameters condition, 95% uranium was immobilized by nZVI@NCNFs within 6 h, which was three or six times higher than that of the constant potential electrochemical method or the physicochemical adsorption processes, respectively. Furthermore, the uranium adsorption capacity by nZVI@NCNFs was 729 mg/g after 15 cycles. This study provides a valuable reference for the recovery of other metal resources.

Keywords Nanoscale zero-valent iron, Carbon nanofibers, Uranium wastewater, Electrochemical pulse

* Corresponding author: HUA Yi-Long, E-mail: hylong789@sina.com.