

# U(VI)的还原固定研究进展

闫增元<sup>1,2</sup>, 习海玲<sup>1</sup>, 袁立永<sup>2</sup>, 石伟群<sup>2,\*</sup>

1. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205; 2. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049

**摘要:**铀是重要的天然放射性元素,也是最重要的核燃料。在铀矿选冶、核能发电及乏燃料后处理等过程中会产生一定量的含铀废水,对生态环境和人类健康造成潜在威胁。将易溶的 U(VI)还原为难溶的 U(IV)是处理含铀废水的常用方法之一。本文综述了三种常见的 U(VI)还原方法,即零价铁还原、微生物还原及光催化还原,比较了三种方法的优缺点并对其未来应用前景进行了展望。

**关键词:**含铀废水;还原固定;零价铁;微生物还原;光催化还原

**中图分类号:** TL941.1    **文献标志码:** A    **文章编号:** 0253-9950(2019)02-0186-08

**doi:** 10.7538/hhx.2019.41.02.0186

## Recent Progress on Reduction-Induced Immobilization of U(VI)

YAN Zeng-yuan<sup>1,2</sup>, XI Hai-ling<sup>1</sup>, YUAN Li-yong<sup>2</sup>, SHI Wei-qun<sup>2,\*</sup>

1. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China;  
2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Uranium is an important naturally radioactive element and a typical nuclear fuel. In the process of uranium mining, nuclear power generation, and spent fuel reprocessing, a large amount of uranium-containing wastewater may be released into the environment, causing a huge potential threat to the ecological environment and human health. Reduction of soluble U(VI) to insoluble U(IV) oxide has been considered to be an important approach to eliminate radioactive pollution associated with uranium. This review summarizes the common reduction methods, such as zero valent iron reduction, microbial reduction, and photocatalytic reduction for the treatment of uranium-containing wastewater. The advantages and drawbacks of these methods are compared and the related future perspectives are also given.

**Key words:** uranium-containing wastewater; reduction-induced immobilization; zero valent iron; microbial reduction; photocatalytic reduction

铀(U)是目前核能系统中的主要燃料。在铀矿选冶、核能发电及乏燃料后处理等过程中不可避免地会产生一定量的含铀放射性废水<sup>[1]</sup>。铀具

有长期化学毒性和放射毒性,对生态环境和人类健康会造成潜在威胁。无论从环境安全还是铀资源高效利用角度出发,均需要对含铀废水进行处

收稿日期:2018-11-19;修订日期:2018-12-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21777161,21471153)

作者简介:闫增元(1993—),男,河南周口人,硕士研究生,环境工程专业,E-mail: yanzy@ihep.ac.cn

\* 通信联系人:石伟群(1976—),男,湖北黄梅人,研究员,放射化学专业,E-mail: shiwq@ihep.ac.cn

理以分离回收其中的铀。

含铀废水的传统处理工艺包括离子交换法、吸附法、化学沉淀法等。离子交换法处理含铀废水具有较高的去除率,但失效的树脂具有较强放射性,处理成本高,且利用该法处理较高浓度含铀废水时,可能存在临界风险;吸附法操作简单,但吸附的铀易发生解析,迁移后易造成二次污染;沉淀法成本低、操作简单、沉淀产物易回收处理,但不同的沉淀剂适用的铀浓度具有局限性,且沉淀产物易引发二次污染。

与传统的含铀废水处理方法相比,还原法能够将易溶、高毒性的 U(VI) 还原为难溶、低毒性的 U(IV) 沉淀。该法是将 U(VI) 从废水中分离回收或长期固定最理想的途径之一。科研工作者对还原法处理含铀废水进行了大量的研究,结果表明:U(VI) 可与众多还原剂发生还原反应,包括有机化合物(如乳酸盐、醋酸盐等)<sup>[2]</sup>、还原性硫化物<sup>[3]</sup>、亚铁类物质<sup>[4]</sup>、零价铁<sup>[5]</sup>等,其中零价铁以其高活性、低成本、制备简单等优点,已被应用于真实含铀废水的处理<sup>[6]</sup>;一些微生物对 U(VI) 同样有较强的还原作用<sup>[7]</sup>,如金属还原细菌(DMRB)、硫酸盐还原细菌(SRB)等,它们在还原法处理含铀废水中也有一定的潜在应用价值;此外,光催化还原法成本低、二次污染小、操作简单,在处理含铀废水方面也有很好的应用前景<sup>[8]</sup>。

基于还原法在处理含铀废水方面具有良好的应用前景,本文对零价铁还原法、微生物还原法及光催化还原法三种常见的含铀废水处理方法的机

理、影响因素及应用实例做以综述,以便更好地理解和应用三种常见的还原方法修复环境中的铀污染。

## 1 零价铁还原法

### 1.1 零价铁还原去除 U(VI) 的作用机理

铁基材料具有高反应活性,能够有效去除废水中有机污染物和重金属离子<sup>[9]</sup>。在众多的铁基材料中,零价铁(zero valent iron, ZVI)以其高效、易制备、强还原性等优点,成为众多研究中的“明星”材料。目前,具有大比表面积、高反应活性、强去除能力的纳米零价铁(nZVI)的制备方法已经非常成熟,其中最常用的方法是在水溶液中以硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>)还原 Fe(III) 或 Fe(II)<sup>[10]</sup>。该方法合成的 nZVI 具有核壳结构,其表面覆盖有 FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及其氢氧化物<sup>[11-12]</sup>。

nZVI 对 U(VI) 的去除机理包括吸附、还原以及共沉淀作用等。核壳结构 nZVI 去除 U(VI) 机理示于图 1<sup>[13]</sup>。U(VI) 被还原去除的主要驱动力来源于 Fe<sup>0</sup> 的电化学腐蚀。由于  $E^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0.44 \text{ V}$ ,  $E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = -0.771 \text{ V}$ , 均小于  $E^{\ominus}(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2) = +0.67 \text{ V}$ , 因此  $\text{UO}_2^{2+}$  可直接被 Fe<sup>0</sup> 还原,也可被 Fe<sup>0</sup> 氧化过程中产生的 Fe<sup>2+</sup> 还原;同时 nZVI 较高的比表面积增强了其对 U(VI) 的吸附性能,使部分 U(VI) 通过吸附作用而被去除;Fe<sup>0</sup> 氧化后生成的 Fe(II) 和 Fe(III) 可与水反应生成氢氧化物, U(VI) 可与铁氢氧化物形成共沉淀而被去除。

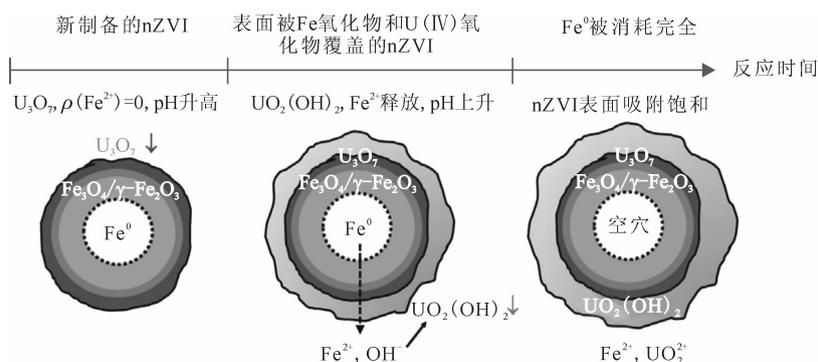


图 1 核壳结构 nZVI 去除 U(VI) 机理<sup>[13]</sup>

Fig. 1 Removal mechanism of U(VI) by core-shell structure of nZVI in water<sup>[13]</sup>

### 1.2 零价铁还原去除 U(VI) 的影响因素

在实际含铀废水处理中, pH 值、天然有机质、溶解氧等诸多因素均可能会对 U 的去除产生

影响。Li 等<sup>[13]</sup>研究了初始 pH 值对 nZVI 还原固定 U(VI) 的影响。在酸性条件下,随着 pH 值升高, U(VI) 去除率升高, pH=5.5 时 U(VI) 的去除

率达到最大值,但 pH 值超过 6.0 后去除率发生快速下降。这是因为  $H^+$  与  $U(VI)$  在 nZVI 表面的吸附行为存在竞争。溶液酸性较强时,过多的  $H^+$  降低了  $U(VI)$  在 nZVI 表面上的吸附,使  $U(VI)$  去除率降低;随着溶液的 pH 值增加,nZVI 对  $H^+$  的吸附能力减弱,对  $U(VI)$  的吸附能力增强,促进了 nZVI 还原  $U(VI)$  反应的进行;当溶液的 pH 值超过 6.0 时, $UO_2^{2+}$  水解生成氢氧化铀,氢氧化铀为固态难溶物,不易被还原,其涂覆在纳米零价铁表面<sup>[10]</sup>,此时吸附作用占据主导位置,使  $U(VI)$  去除率快速下降。

环境中普遍存在的天然有机质,如腐殖酸,具有较强络合  $U(VI)$  的能力,从而可能影响 nZVI 表面对  $U(VI)$  的吸附。Czerwinski 等<sup>[14]</sup> 探究了在  $pH = 4.0$  的  $NaClO_4$  溶液中,水生腐殖酸与  $U(VI)$  的相互作用。结果表明:腐殖酸与  $U(VI)$  发生了络合反应,且络合过程中未观察到  $U(VI)$  还原为  $U(IV)$ 。Zhao 等<sup>[15]</sup> 研究发现, $pH < 6$  时,溶液中的腐殖酸能够促进  $Fe_2O_3$  对铀的吸附, $pH > 6$  时则相反。这是由于  $pH$  较低时, $Fe_2O_3$  表面带正电荷,很容易吸引表面负电荷的腐殖酸,腐殖酸与  $U(VI)$  发生络合反应,进而提高了  $Fe_2O_3$  对  $U(VI)$  的吸附能力;随着  $pH$  升高, $Fe_2O_3$  表面电荷由正转负,与腐殖酸分子相互作用减弱,进而降低了  $Fe_2O_3$  对  $U(VI)$  的吸附。因此,腐殖酸不能将  $U(VI)$  还原为  $U(IV)$ ,但低  $pH$  条件下,腐殖酸有助于 nZVI 表面的  $Fe_2O_3$  对  $U(VI)$  的吸附去除。

溶液中的  $CO_2$  和  $O_2$  也会对  $U(VI)$  的还原去除产生影响。在低含氧条件下,Riba 等<sup>[16]</sup> 观察到  $U$  去除过程中的主要还原性沉淀是  $UO_2$ 。Dickinson 等<sup>[17]</sup> 在实验中比较了有氧和无氧条件下 nZVI 的反应活性,两种条件下,nZVI 对  $U$  的去除率没有明显差别,去除率均在 1 h 内达到 98.5%。但  $O_2$  的存在会影响反应产物的稳定性,在含有溶解氧反应体系中,反应 48 h 内,检测到 nZVI 表面大量的  $U$  重新释放到水中;而在无氧反应体系中观察到只有少于 2% 的  $U$  释放,这是因为在有氧条件下,还原后吸附在 nZVI 表面的  $U(IV)$  重新被氧化,并释放到水中,说明  $O_2$  的存在可能破坏  $U(VI)$  的还原产物的长期稳定性<sup>[18]</sup>。

$U(VI)$  还原过程中的共存离子也会对还原过程产生影响。Yan 等<sup>[19]</sup> 考察了  $HCO_3^-$  对  $U(VI)$  去除的影响,结果表明, $HCO_3^-$  降低了 nZVI 对铀

的去除率。Crane 等<sup>[20]</sup> 研究了  $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$  和  $HCO_3^-$  等对铀还原的影响,结果显示: $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$  和  $HCO_3^-$  同时存在时,nZVI 对铀的去除率几乎没有变化; $Ca^{2+}$  和  $HCO_3^-$  同时存在时,nZVI 对铀的去除率也没有明显变化;但当  $Ca^{2+}$  不存在、 $HCO_3^-$  单独存在时,铀的去除率与  $HCO_3^-$  浓度成正比。这是因为  $HCO_3^-$  能够与  $U(VI)$  形成稳定的络合物,降低  $U(VI)$  在零价铁表面的吸附,一定程度抑制了还原反应的发生,而  $Ca^{2+}$  与  $HCO_3^-$  相互作用更强,抑制了  $HCO_3^-$  与  $U(VI)$  的络合,使得  $Ca^{2+}$  与  $HCO_3^-$  两种离子共存时, $U(VI)$  的还原过程未受影响。

### 1.3 零价铁还原 $U(VI)$ 的实际应用

在过去的二十年里,nZVI 已经被应用于真实含铀废水的处理。Dickinson 等<sup>[17]</sup> 利用 nZVI 处理来自英国原子武器研究所(AWE)的含铀废水。在反应开始的 1 h 内,溶液中铀的浓度降至初始浓度的 1.5% 以下,且在反应 48 h 内,nZVI 表面的铀并未重新释放进入水中。Klimkova 等<sup>[21]</sup> 用 nZVI 处理铀矿浸矿酸性废水,结果表明:1 g/L 的 nZVI 2 h 内对铀的去除率达到 95% 以上。

表 1 总结了 nZVI 对不同来源含铀废水的还原处理条件与结果。nZVI 对铀的还原去除的影响因素很多,较高的去除率显示出了其在处理含铀废水中的潜在应用前景。尽管 nZVI 在含铀废水处理方面有着诸多优势,但同时其也存在一些缺点,如 nZVI 活性高、易聚集、不具有长期稳定性、反应受  $pH$  影响较大、材料不可重复利用等,这些因素严重制约了 nZVI 在含铀废水处理中的大规模应用。

## 2 微生物还原法

### 2.1 微生物还原 $U(VI)$ 的作用机理

早在 1991 年,Lovley 等<sup>[23]</sup> 发现地杆菌属能够以  $U(VI)$  为养料生长并将  $U(VI)$  还原为难溶的  $U(IV)$ 。目前为止发现的能够还原  $U(VI)$  的微生物主要有从铀矿土壤中收集的假单胞菌属、泛菌属、希瓦氏菌属和肠杆菌属<sup>[24]</sup>,以及从铀污染地点收集的地杆菌属<sup>[25-26]</sup> 和栖热菌属<sup>[27]</sup> 等。

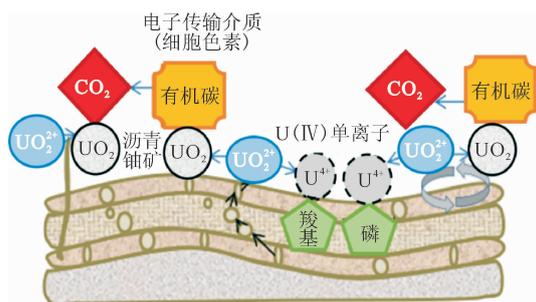
微生物还原  $U(VI)$  过程中,细胞到  $U(VI)$  的电子转移机制仍存在争论。尽管  $U(VI)$  在多数环境下溶解性良好,可以通过扩散与细胞直接接触进行电子传递。但某些情况下,细菌也能够将电子转移到固体电子受体,如环境中以固态形式存

表1 nZVI对不同来源含铀废水的还原处理

Table 1 Reduction treatment of uranium-containing wastewater from different sources by nZVI

U的来源	pH	$\rho(\text{U})/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$\rho(\text{nZVI})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	t/min	去除率/%	参考文献
来自英国原子武器研究所废水	7.8	0.60	0.125	60	98.5	[17]
	7.2	0.05		60	98.5	
硝酸铀酰	5.5	15	0.3	180	98.8	[16]
		20			97	
		25			95.2	
		30			94.6	
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.0	333	0.08	1 440	99.9	[13]
铀矿废水	9.5	0.5	0.5	4 020	99.9	[18]
浸矿酸性废水	2.5	9.7	1	102	98.5	[21]
	3	4.83	1	102	95.2	
富含碳酸氢盐铀矿废水	7.8	642	0.5	5 760	76	[22]

在的U(VI)。科研人员认为不同物种可能存在不同的电子转移机制。例如已经形成共识的是希瓦氏菌属还原U(VI)过程中不一定需要直接接触电子受体U(VI),而地杆菌属则是与电子受体U(VI)直接接触后进行电子转移。细菌能够通过代谢将电子从细胞中心传递到细胞质、细胞膜、周质、外膜甚至细胞外。电子传递过程中的载体可能为细胞色素<sup>[28]</sup>或细胞表面具有优良导电性的附属物,如菌毛<sup>[29]</sup>。目前,微生物还原U(VI)的机制尚未定论,尤其是菌毛等在其中所起的作用仍不明确。其次,U(VI)到U(IV)的还原需要转移两个电子,尚未证实微生物能否直接将U(VI)还原为U(IV)。有研究指出,地杆菌属还原U(VI)过程中,U(VI)首先被还原为不稳定的中间体U(V),随后歧化生成U(IV)<sup>[30]</sup>。

图2 地杆菌属还原U(VI)示意图<sup>[31]</sup>Fig. 2 Reduction mechanism of U(VI) by Geobacter<sup>[31]</sup>

## 2.2 微生物还原U(VI)的影响因素

诸多外部环境因素,如添加的有机底物类型、pH、盐度等,均会对还原U(VI)的主导微生物群落产生影响<sup>[32-34]</sup>。美国能源部在田纳西州橡树岭进行了综合实地研究,通过对比不同区域的实验

结果证实了上述结论<sup>[35]</sup>。在低pH、高硝酸盐度的“区域3”,基因分析显示:金属还原性细菌如脱硫弧菌属、地杆菌属、希瓦氏菌属和厌氧粘细菌菌落比较丰富,其中脱硫弧菌、厌氧菌和脱硫孢子菌为系统内的主要微生物<sup>[36]</sup>;在中性pH、低硝酸盐度的“区域2”中,加入含有<sup>13</sup>C的乙醇促进微生物的新陈代谢,发现在U(VI)还原活动中,放线菌门是最活跃的微生物<sup>[37]</sup>;其它利用橡树岭地区沉积物进行的实验研究表明,添加的给电子体有机物类型极大地影响着还原过程中占优微生物的种类。与橡树岭地区复杂的微生物群落相反,美国能源部在科罗拉多州的铀污染地下水中观察到一个相对简单的微生物群落。采用基因序列分析技术对微生物种类进行确认,发现在U(VI)还原过程中,地杆菌属的特异RNA序列含量高达90%<sup>[25]</sup>。

利用微生物还原U(VI)进而阻止其迁移已被证明是短期内从受污染的水中去除铀的有效策略。然而,这种方法的长期有效性仍不确定,反应过程中所涉及的机理以及这些反应对地球化学循环的影响仍不明确。利用分子生物学手段对某些微生物的关键基因组序列进行分析,并与其他先进生物技术相结合,如同位素示踪、光谱分析、扫描电镜、原子力显微镜等,有望在这一领域研究取得突破性进展。当然,这一技术离实际应用还有相当距离,对于如还原效率、大规模应用的可能性、技术经济性分析等问题还需进行大量的研究工作。

## 3 光催化还原法

### 3.1 光催化还原U(VI)的作用机理

光催化还原U(VI)的机理可由能带结构理论简单说明。半导体光催化材料的外层轨道中含有

价带和导带。价带是由充满电子的轨道构成,导带则是相对应的空轨道,价带与导带之间存在禁带宽度  $E_g$ 。当半导体材料受到光辐照且辐照能量大于禁带宽度能量即  $h\nu \geq E_g$  时,价带中的电子受到激发跃迁至导带中的空轨道。此时 U(VI) 与光催化剂表面接触时,会与催化剂的光生电子接触并发生反应,从而实现 U(VI) 的光催化还原去除。

### 3.2 光催化还原固定 U(VI) 的应用

**3.2.1 TiO<sub>2</sub> 还原去除 U(VI)** TiO<sub>2</sub> 及其相关复合物是一类重要的光催化剂<sup>[38-39]</sup>。TiO<sub>2</sub> 光照下结构稳定,且有较宽的 pH 工作范围,同时在紫外光下有着优异的光响应性能,这使其成为了一种难以超越的经典光催化材料。早在 1999 年,Chen 等<sup>[40]</sup> 利用 TiO<sub>2</sub> 对 U(VI)/乙二胺四乙酸(EDTA) 溶液进行光还原处理,结果发现,对 U(VI) 的去除率达到 53%。Litter 等以 TiO<sub>2</sub> 为催化剂,在 U/HCOOH 体系中对铀进行还原去除,研究发现,在 1 mmol/L HCOOH 条件下,光照后 U(III)、U(IV)、U(V) 同时共存,这是首次报道 TiO<sub>2</sub> 光催化还原铀过程中有 U(III) 生成<sup>[41]</sup>。Wang 等<sup>[42]</sup> 研究了甲酸钠对 TiO<sub>2</sub> 吸附还原 U(VI) 的影响。结果表明:甲酸钠能够提高 U(VI) 在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附,同时还使 U(VI) 的去除率从 18% 提高到 96%。其还原机理可解释为:未加甲酸盐时,光照下 TiO<sub>2</sub> 价带电子跃迁至导带,产生光生电子。由于  $E^\ominus(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2) = +0.67 \text{ V}$ , 高于 TiO<sub>2</sub> 导带电位  $-0.5 \text{ V}$ , 因此光生电子可以还原 U(VI), 但效率较低。加入甲酸盐后,甲酸盐被空穴( $h^+$ ) 或  $\cdot\text{OH}$  氧化生成强还原性的  $\cdot\text{COO}^-$  ( $E^\ominus(\cdot\text{COO}^-/\text{CO}_2) = -1.8 \text{ V}$ )<sup>[42]</sup>, 后者可将 U(VI) 还原为 U(IV), 因而还原效率大大提高。从以上结果可以看出, TiO<sub>2</sub> 作为光催化剂还原 U(VI) 的过程中,适当和适量的添加剂能够有效提高光催化还原效率。TiO<sub>2</sub> 作为光催化材料虽有诸多优点,但其只能被紫外光激发,在可见光区域并无吸收,这大大限制了其大规模实际应用。

**3.2.2 铁氧化物还原去除 U(VI)** 铁氧化物也是典型的光催化材料。铁氧化物制备简单、成本低且具有良好的光响应性能,这些优点使其从众多的光催化材料中脱颖而出。Li 等<sup>[43]</sup> 制备了 TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与石墨烯的复合物并以此作为催化剂在紫外光下催化还原 U(VI)。该复合物的光催化活性是 TiO<sub>2</sub> 的 19.3 倍。推测反应机制可能是

光催化还原过程中有 Fe<sup>0</sup> 和 Fe(II) 的产生。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 价带电位和导带电位均低于 TiO<sub>2</sub>, 光生空穴和电子会从 TiO<sub>2</sub> 向 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 传递,其中的电子能够将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中的 Fe(III) 还原为 Fe(II) 和 Fe<sup>0</sup>。石墨烯能够有效地接收 TiO<sub>2</sub> 的光生电子,这大大减少了电子向 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的传导,从而有效减少了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的溶解,增强了光催化剂的稳定性。Wang 等制备了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-氧化石墨烯复合材料用于光催化还原 U(VI)<sup>[44]</sup>。石墨烯的引入能够加速材料表面 Fe(II) 和 Fe(III) 之间的转换循环,这是 U(VI) 还原的决速步骤。同时,石墨烯的引入能够增加 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面积,提高其对 U(VI) 的吸附能力。反应中石墨烯表现出电子受体作用,将 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的导带电子快速传递到石墨烯表面,提高材料的电荷分离效率,进而提高了其对 U(VI) 的还原效率。铁氧化物的稳定性欠佳,在实际应用中往往需要将其制备成复合材料,以增强材料稳定性,同时提高材料的光催化活性。

**3.2.3 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 还原去除 U(VI)** 近年来, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 以其稳定性高、成本低、光催化活性强等优点,在光催化领域备受关注。Song 等制备了硼掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 高效光催化剂(表示为 B-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sup>[45]</sup>。结果表明:硼掺杂的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 带隙变窄,对可见光的吸收增强,同时 B-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结构与石墨烯相似,是一种优良的电子受体和导体,光生电子能够很快地传导至材料表面参与还原反应,光生空穴则留在价带上与溶液中添加的甲醇发生氧化反应。他们还把掺杂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶格中的氮用硫代替来改变其电子结构(表示为 S-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sup>[46]</sup>。其光催化还原 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 反应和电荷转移机理示于图 3<sup>[46]</sup>。结果显示:S 掺杂也能够使 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 价带与导带之间的带隙变窄,同时还可提高其电子空穴分离效率和载流子迁移率。在可见光催化下, S-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的光催化还原效率是 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 1.86 倍,是 N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的 32 倍。Wang 等制备了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合材料,在模拟太阳光的照射下,实现了对 U(VI) 的高效光催化还原<sup>[47]</sup>。异质结构化的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 水溶液中光催化还原 U(VI) 和氧化 As(III) 的可能机理示于图 4<sup>[47]</sup>。可能的机理为:光照下,复合材料价带中的电子(e<sup>-</sup>) 被激发至导带, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 的价带中留下相同量的空穴(h<sup>+</sup>)。由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的导带电位较小, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 激发至导带中的电子会流入 TiO<sub>2</sub> 导带中, TiO<sub>2</sub> 的导带电位为  $-0.41 \text{ V}$ , 低于

$E^\ominus(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2) = +0.67 \text{ V}$ , 因此光生电子能够还原 U(VI)。同时光生空穴及其反应产生的活性自由基完成对溶液中 As(III) 的氧化。

综上,  $\text{TiO}_2$ 、铁氧化物、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  是三种较为常用的光催化剂。从制备成本、材料稳定性、光催化效率来考虑, 三种光催化剂各有优缺点, 实际应用中通常要对其进行一定的改性或复合以

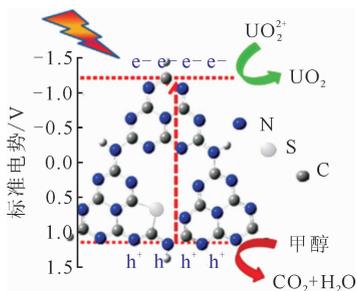


图 3 S-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化还原 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 反应和电荷转移机理<sup>[46]</sup>  
 Fig. 3 Photocatalytic reduction UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> reaction and charge transfer mechanism of S-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst<sup>[46]</sup>

改善其光催化性能和材料稳定性。

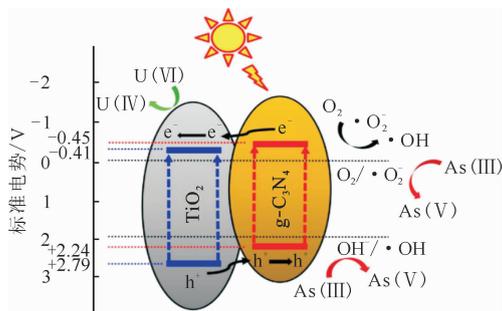


图 4 异质结构化的  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  水溶液中光催化还原 U(VI) 和氧化 As(III) 的可能机理<sup>[47]</sup>  
 Fig. 4 Proposed mechanism of simultaneously photoreduction of uranium(VI) and photooxidation of arsenic(III) in aqueous solution by heterostructured  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  catalyst<sup>[47]</sup>

#### 4 总结与展望

不同还原方法优缺点对比列入表 2。

表 2 不同还原方法优缺点对比

Table 2 Comparison of advantages and drawbacks of different reduction methods

还原方法	优点	缺点
零价铁还原法	还原效率高, 成本低	材料不可重复使用, 反应后沉淀物易引发二次污染, 反应易受外部条件影响
微生物还原法	微生物种类繁多、适应环境能力强, 方法适用范围广	还原机理不明确, 长期有效性有待考究
光催化还原法	操作简单, 成本低, 催化剂可重复使用	光利用率较低, 缺乏新型高效催化剂

(1) nZVI 还原法成本低、材料制备简单、还原效率高, 已被应用于真实的含铀废水处理。但 nZVI 活性高、不稳定、不可重复利用、反应易受外部因素影响, 且反应后的沉淀物易产生二次污染, 这一定程度上限制了其在含铀废水处理中的应用推广。在未来 nZVI 大规模应用于含铀废水处理的道路上, 还有许多问题需要解决, 如 nZVI 对 U(VI) 详细的去除机理仍然未知; 溶液中共存离子对 nZVI 去除 U(VI) 的影响如何消除; U 在 nZVI 表面的长期稳定性如何保持等。

(2) 微生物还原法是处理含铀放射性废水环境友好且有效的策略之一, 该方法的难点在于培养和优化微生物, 且该方法涉及的机理过于复杂, 长期有效性有待考究, 对于如还原效率、大规模应用的可能性、技术的经济实用性等问题还需进行

大量的研究工作。

(3) 光催化还原法是一种绿色、操作简单的方法, 但多数光催化材料电荷分离效率较低, 对太阳光利用率低, 该方法目前还未能应用于真实含铀废水的处理。在光催化还原法未来发展道路上, 开发新型高效的可见光催化剂是主要需要解决的问题。

三种常见的 U(VI) 还原方法各有优缺点, 在未来的实际应用中, 可以根据实际情况合理地选择适用方法或者多方法联用以实现 U(VI) 的高效还原去除或固定。

#### 参考文献:

[1] Li J, Zhang Y. Remediation technology for the uranium contaminated environment: a review[J]. Procedia Environ Sci, 2012, 13(3): 1609-1615.

- [2] Brooks S C, Fredrickson J K, Carroll J M, et al. Inhibition of bacterial U(VI) reduction by calcium[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 1850-1858.
- [3] Hua B, Deng B. Reductive immobilization of uranium(VI) by amorphous iron sulfide[J]. *J Environ Manage*, 2008, 42: 8703-8708.
- [4] Hyun S P, Davis J A, Kai S, et al. Uranium(VI) reduction by iron(II) monosulfide mackinawite[J]. *Sci Total Environ*, 2012, 46(6): 3369-3376.
- [5] Cantrell K J, Kaplan D I, Wietsma T W. Zero valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater[J]. *J Hazard Mater*, 1995, 42: 201-212.
- [6] 梁震,王焰新. 纳米级零价铁的制备及其用于污水处理的机理研究[J]. *工程与技术*, 2002(4): 14-16.
- [7] Dullies F, Lutze W, Gong W L, et al. Biological reduction of uranium: from the laboratory to the field[J]. *Sci Total Environ*, 2010, 408(24): 6260-6271.
- [8] Salomone V N, Meichtry J M, Zampieri G, et al. New insights in the heterogeneous photocatalytic removal of U(VI) in aqueous solution in the presence of 2-propanol[J]. *Chem Eng J*, 2015, 261: 27-35.
- [9] 杨姗也,王祥学,陈中山,等. 四氧化三铁基纳米材料制备及对放射性元素和重金属离子的去除[J]. *化学进展*, 2018, 30: 225-242.
- [10] Fu F L, Dionysiou D D, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review[J]. *J Hazard Mater*, 2014, 267(3): 194-205.
- [11] Jiang W J, Cai Q, Xu W, et al. Cr(VI) adsorption and reduction by humic acid coated on magnetite[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(14): 8078-8085.
- [12] Ivanov P, Griffiths T, Bryan N D, et al. The effect of humic acid on uranyl sorption onto bentonite at trace uranium levels[J]. *J Environ Monit*, 2012, 14(11): 2968-2975.
- [13] Li Z J, Wang L, Yuan L Y, et al. Efficient removal of uranium from aqueous solution by zero-valent iron nanoparticle and its graphene composite[J]. *J Hazard Mater*, 2015, 290: 26-33.
- [14] Czerwinski K R, Buckau G, Scherbaum F, et al. Complexation of the uranyl ion with aquatic humic acid[J]. *Radiochim Acta*, 1994, 65(2): 111-120.
- [15] Zhao D L, Wang X B, Yang S T, et al. Impact of water quality parameters on the sorption of U(VI) onto hematite[J]. *J Environ Radioact*, 2012, 103: 20-29.
- [16] Riba O, Scott T B, Ragnarsdottir K V, et al. Reaction mechanism of uranyl in the presence of zero-valent iron nanoparticles[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72(16): 4047-4057.
- [17] Dickinson M, Scott T B. The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 178(1): 171-179.
- [18] Crane R A, Scott T B. The removal of uranium onto nanoscale zero-valent iron particles in anoxic batch systems[J]. *J Nanomater*, 2014, 2014(6): 1-9.
- [19] Yan S, Hua B, Bao Z Y, et al. Uranium(VI) removal by nanoscale zerovalent iron in anoxic batch systems[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(20): 7783-7789.
- [20] Crane R A, Pullin H, Scott T B. The influence of calcium, sodium and bicarbonate on the uptake of uranium onto nanoscale zero-valent iron particles[J]. *Chem Eng J*, 2015, 277: 252-259.
- [21] Klimkova S, Cernik M, Lacinova L, et al. Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(8): 1178-1184.
- [22] Crane R A, Pullin H, Macfarlane J, et al. Field application of iron and iron-nickel nanoparticles for the ex situ remediation of a uranium-bearing mine water effluent[J]. *J Environ Eng*, 2015, 141(8): 12-16.
- [23] Lovley D R, Phillips E J P, Gorby Y A, et al. Microbial reduction of uranium[J]. *Nature*, 1991, 350(6317): 413-416.
- [24] Chabalala S, Chirwa E M N, Harrison S T L, et al. Removal of uranium(VI) under aerobic and anaerobic conditions using an indigenous mine consortium[J]. *Miner Eng*, 2010, 23(6): 526-531.
- [25] Lovley D R, Ueki T, Zhang T, et al. Geobacter: the microbe electric's physiology, ecology, and practical applications[J]. *Adv Microb Physiol*, 2011, 59: 1-100.
- [26] Prakash O, Gihring T M, Dalton D D, et al. *Geobacter daltonii* sp. nov., an Fe(III)- and uranium(VI)-reducing bacterium isolated from a shallow subsurface exposed to mixed heavy metal and hydrocarbon contamination[J]. *Int J Syst Evol Microb*, 2010, 60: 546-553.
- [27] Cason E D, Piater L A, Van H E. Reduction of U(VI) by the deep subsurface bacterium, *thermus scotoductus* SA-01, and the involvement of the ABC transporter protein[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(6):

- 572-577.
- [28] Leang C, Qian X L, Mester T, et al. Alignment of the c-type cytochrome omcs along pili of geobacter sulfurreducens[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2010, 76(12): 4080-4084.
- [29] Malvankar N S, Lovley D R. Microbial nanowires: a new paradigm for biological electron transfer and bioelectronics[J]. *Chemsuschem*, 2012, 5(6): 1039-1046.
- [30] Renshaw J C, Butchins L J C, Livens F R, et al. Bioreduction of uranium: environmental implications of a pentavalent intermediate[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 5657-5660.
- [31] Newsome L, Morris K, Lloyd J R, et al. The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides[J]. *Chem Geol*, 2014, 363: 164-184.
- [32] Malvankar N S, Lovley D R. Microbial nanowires: a new paradigm for biological electron transfer and bioelectronics[J]. *Chemsuschem*, 2012, 5(6): 1039-1046.
- [33] Vishnivetskaya T A, Brandt C C, Madden A S, et al. Microbial community changes in response to ethanol or methanol amendments for U(VI) reduction[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2010, 76(17): 5728-5735.
- [34] Barlett M, Moon H S, Peacock A A, et al. Uranium reduction and microbial community development in response to stimulation with different electron donors[J]. *Biodegradation*, 2012, 23(4): 535-546.
- [35] Williams K H, Bargar J R, Lloyd J R, et al. Bioremediation of uranium-contaminated groundwater: a systems approach to subsurface biogeochemistry[J]. *Curr Opin Biotechnol*, 2013, 24(3): 489-497.
- [36] Cardenas E, Wu W M, Leigh M B, et al. Significant association between sulfate-reducing bacteria and uranium-reducing microbial communities as revealed by a combined massively parallel sequencing-indicator species approach[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2010, 76(20): 6778-6786.
- [37] Akob D M, Kerkhof L, Küsel K, et al. Linking specific heterotrophic bacterial populations to bioreduction of uranium and nitrate in contaminated subsurface sediments by using stable isotope probing[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2011, 77(22): 8197-8200.
- [38] 庞宏伟,王祥学,姚文,等.金属氧化物材料对放射性核素的去除及机理研究[J]. *中国科学:化学*, 2018,48(1):58-73.
- [39] 罗昭培,董发勤,何辉超,等.P25 半导体矿物光催化还原 U[J]. *核化学与放射化学*,2017,39(1):30-35.
- [40] Chen J, Ollis D F, Rulkens W H, et al. Photocatalyzed deposition and concentration of soluble uranium(VI) from TiO<sub>2</sub> suspensions[J]. *Colloid Surface A*, 1999, 151(1-2): 339-349.
- [41] Salomone V N, Meichtry J M, Litter M I. Heterogeneous photocatalytic removal of U(VI) in the presence of formic acid: U(III) formation[J]. *Chem Eng J*, 2015, 270: 28-35.
- [42] Wang G H, Zhen J, Zhou L M, et al. Adsorption and photocatalytic reduction of U(VI) in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions enhanced with sodium formate[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 304(2): 579-585.
- [43] Li Z J, Huang Z W, Guo W L, et al. Enhanced photocatalytic removal of uranium(VI) from aqueous solution by magnetic TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and its graphene composite[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(10): 5666-5674.
- [44] Guo Y D, Guo Y Q, Wang X G, et al. Enhanced photocatalytic reduction activity of uranium(VI) from aqueous solution using the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-graphene oxide nanocomposite[J]. *Dalton T*, 2017, 46(43): 14762-14770.
- [45] Lu C H, Chen R Y, Wu X, et al. Boron doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced photocatalytic UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> reduction performance[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 360: 1016-1022.
- [46] Lu C H, Zhang P, Jiang S J, et al. Photocatalytic reduction elimination of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> pollutant under visible light with metal-free sulfur doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 200: 378-385.
- [47] Jiang X H, Xing Q J, Luo X B, et al. Simultaneous photoreduction of uranium(VI) and photooxidation of arsenic(III) in aqueous solution over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructured catalysts under simulated sunlight irradiation[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 228: 29-38.