

包覆型纳米零价铁去除溶液中 Pb(II) -210 的研究

王长柏 李小燕 刘义保 高国振

(东华理工大学核资源与环境省部共建国家重点实验室培育基地 南昌 330013)

摘要 用羧甲基纤维素(CMC)包覆的纳米零价铁(NZVI)来去除溶液中的 $^{210}\text{Pb(II)}$ 。考察溶液的 pH 值、包覆型纳米零价铁投加浓度、 $^{210}\text{Pb(II)}$ 初始放射性活度以及反应时间等因素对包覆型 NZVI/CMC 去除溶液中 $^{210}\text{Pb(II)}$ 效果的影响。通过扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)对反应前后包覆型 NZVI/CMC 进行了表征分析。结果表明,当 pH 值为 5.5, 包覆型 NZVI/CMC 投加浓度为 $0.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $^{210}\text{Pb(II)}$ 初始放射性活度为 $2.354\times 10^3\text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应 60 min 后 $^{210}\text{Pb(II)}$ 去除率达到 99.25%。反应前后包覆型 NZVI/CMC 的形态发生了较大的改变,其链球状的网状结构变为片状结构。包覆型 NZVI/CMC 对 $^{210}\text{Pb(II)}$ 仍有较好的去除效果。

关键词 羧甲基纤维素, 纳米零价铁, $^{210}\text{Pb(II)}$, 去除率

中图分类号 TL941

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2014.rj.32.030701

^{210}Pb 及其子体 ^{210}Po 是放射性铀系的放射性成员,都属于极毒的放射性核素,广泛存在于岩石和土壤中^[1]。在铀矿堆浸过程中,矿石中的放射性核素 U、 ^{230}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{210}Pb 和 ^{210}Po 都会浸出。除铀大部分被提取外,还有少量的铀和几乎全部的 ^{210}Pb 、 ^{210}Po 等核素进入尾矿贮存在尾矿库内,核素通过迁移进入食物链,最后进入人体,对人体造成严重危害^[2-4]。对于铀矿山及铀尾矿库废水的处理,国内外主要集中在去除废水中的铀和重金属的研究上,而对于去除废水中的 ^{210}Pb ,目前国内外研究的资料非常少。纳米零价铁在环境污染修复中得到广泛的应用,因为其粒径小,颗粒的比表面积和比表面能大,具有优越的吸附性能和还原活度^[5]。但是纳米零价铁粒径小,极易发生团聚和在空气中氧化,从而降低其活性。最常见的防止团聚和氧化的方法是在纳米零价铁表面包覆一层有机大分子^[7]。与纯的纳米零价铁相比较,包覆型 NZVI/CMC 因抗氧化性和不易发生团聚,所以容易制备和保存,其对溶液中 $^{210}\text{Pb(II)}$ 的去除也有比较好的效果。

羧甲基纤维素无毒、易生物降解,本实验用羧甲基纤维素来包覆纳米零价铁,研究包覆型 NZVI/CMC 对溶液中 $^{210}\text{Pb(II)}$ 的去除效果,为今后

处理放射性废水的研究提供参考,对铀矿山的和谐、可持续发展及保护矿山周围生态环境和人体健康具有非常重要的现实意义^[6]。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

氯化亚铁、硼氢化钾、无水乙醇、氢氧化钠、盐酸等均为分析纯。高纯锗 γ 能谱仪(美国 ORTEC)、JA1003 电子天平(上海垒固仪器有限公司)、THZ-320 台式恒温振荡器(江苏金坛仪器厂)、PHS-3C 型酸度计(上海雷磁仪器厂)。

1.2 包覆型 NZVI/CMC 的制备

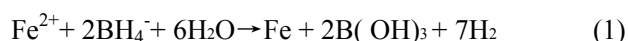
取一定量 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeCl_2 溶液于 50 mL 烧杯中,经过化学计量比计算,羧甲基纤维素与二价铁的质量比为 1:6 混合搅拌^[7],搅拌 10 min 后,按 $\text{BH}_4^-/\text{Fe}^{2+}$ 的物质的量比为 1:2 等体积配制 KBH_4 溶液^[8]。将 KBH_4 溶液逐滴匀速滴入到 FeCl_2 与 CMC 的混合溶液中反应,其反应如式(1)所示,搅拌完全反应后,分别用去离子水和无水乙醇洗涤数次,将其放入真空烘箱中烘 12 h,便得到干燥的包覆型 NZVI/CMC。

基金资助:国家自然科学基金项目(11205030, 41201500)、江西省高等学校科技落地计划项目(KJLD12076)、核资源与环境省部共建国家重点实验室培育基地项目(NRE1320)和放射性地质勘探与技术国防重点学科实验室项目(2011RG06, REGT1220)资助

第一作者:王长柏,男,1990年4月出生,2012年毕业于东华理工大学,现为东华理工大学硕士研究生,辐射防护与环境保护方向

通讯作者:刘义保,博士,教授, E-mail: wcb19900417@126.com

收稿日期:初稿 2013-12-09; 修回 2014-02-18



1.3 吸附实验

取 50 mL 放射性活度一定的 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 溶液加入到 250 mL 的锥形瓶中, 加入一定量的包覆型 NZVI/CMC, 调节 pH 值, 放到恒温振荡器中反应。反应后进行离心, 取 10 mL 上清液到 50 mL 的烧杯中, 再将其放到高纯锗 γ 能谱仪探头前测量其活度。利用(2)计算 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的去除率(R , %), (3)式计算单位质量包覆型 NZVI/CMC 上 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的放射性活度(Q , $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$), 用来衡量包覆型 NZVI/CMC 对溶液中 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的去除能力。

$$R = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$Q = \frac{(A_0 - A) \times V}{m} \quad (3)$$

式中, A_0 为溶液中 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的初始放射性活度,

$\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$; A 为反应后溶液中 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的放射性活度, $\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 溶液体积, L; m 为包覆型 NZVI/CMC 的质量, g。

2 结果分析与讨论

2.1 扫描电镜(SEM)结果分析

图 1 为反应前和反应后的包覆型 NZVI/CMC 的扫描电镜图。由图 1(a)可知, 反应前包覆型 NZVI/CMC 呈一定链球状的网状结构, 这主要是由于范德华力和磁性吸引作用的结果, 这样增加了包覆型 NZVI/CMC 的立体空间, 使其反应活性提高^[9]。由图 1(b)可以看出, 包覆型 NZVI/CMC 与溶液中 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 反应后, 呈现出不规则的片状结构, 这是由于大量的 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 被吸附在纳米零价铁表面以及纳米零价铁表面腐蚀所形成。

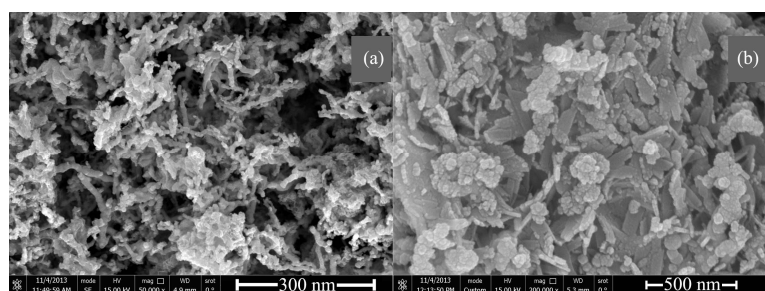


图 1 反应前(a)和反应后(b)包覆型 NZVI/CMC 的 SEM 图谱
Fig.1 SEM images of coated NZVI/CMC before (a) and after (b) reaction

2.2 X 射线衍射(XRD)表征结果分析

图 2 为反应前后包覆型 NZVI/CMC 的 X 射线衍射(XRD)图谱。

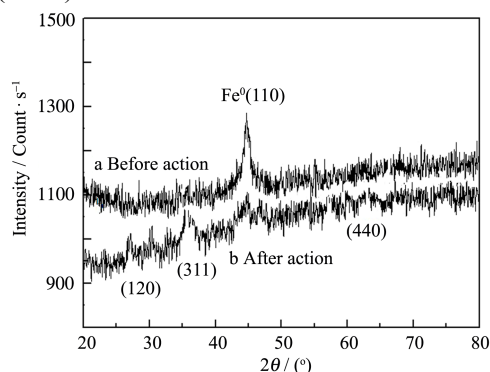


图 2 反应前(a)和反应后(b) 包覆型 NZVI/CMC 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of coated NZVI/CMC before (a) and after (b) reaction

从图 2(a)可以看出, 在 2θ 为 44.59° 处有一衍射峰, 通过对照铁的标准 PDF 卡, 2θ 为 44.59° 对应的是 $\alpha\text{-Fe}^0$ 的(110)晶面, 从而可以判断纳米零价铁为 $\alpha\text{-Fe}^0$ 。没有出现其它明显的特征衍射峰, 表明制得的包覆型 NZVI/CMC 比较纯, 氧化程度比较低^[10]; 从图 2(b)可以看出, FeOOH 、 Fe_3O_2 和 Fe_3O_4 对应的晶面(120)、晶面(311)和晶面(440)的衍射峰比较弱, 说明纳米零价铁被羧甲基纤维素包覆后, 其氧化程度降低。

2.3 pH 值对包覆型 NZVI/CMC 去除 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 效果的影响

暂定包覆型 NZVI/CMC 的投加浓度为 $0.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的初始放射性活度为 $2.354 \times 10^3\text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, 在室温下反应 60 min, 考察不同 pH 值对 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 去除效果的影响, 结果见图 3。

由图 3 可知, 溶液 pH 值对 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 去除率的影响比较大。pH 值在 3.0–5.5 的范围内, 随着溶液 pH 值的增大, $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 去除率也在增大, 当 pH=5.5 时, 去除率达到最大值, 再增加溶液 pH 值, 去除率开始下降。零价铁去除溶液中重金属的机理包括吸附、还原、混凝吸附及配合形成微溶物等过程。在 pH 值较低时, Fe^0 会与 H^+ 反应, 降低了 Fe^0 浓度, 不利于 Fe^0 将 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 还原为 $^{210}\text{Pb}^0$, 而且在 pH 值较低时不利于具有很强混凝吸附作用的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮状沉淀形成^[11]。此外, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 会与 H^+ 反应生成 $\alpha\text{-FeOOH}$, 其具有很强的吸附能力, 反应如式(4)所示。从式(4)可知, 较大的 pH 值不利于 FeOOH 的生成, 所以在 pH 值达到 5.5 之后再增大时其去除率在下降^[12]。

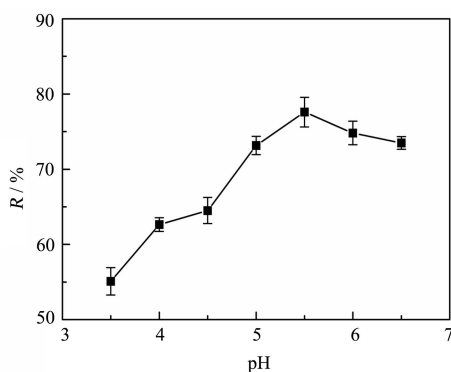
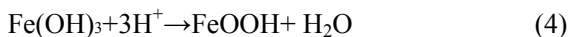


图 3 pH 值对 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 去除效果的影响
Fig.3 Effects of pH value on removal rate of $^{210}\text{Pb}(\text{II})$

2.4 包覆型 NZVI/CMC 的投加浓度对去除 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 效果的影响

在室温下反应 60 min, pH 值为 5.5, $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的初始放射性活度为 $2.354 \times 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$, 考察包覆型 NZVI/CMC 的投加浓度对去除效果的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 随着包覆型 NZVI/CMC 投加浓度的增加, $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的去除率也在增加, 当投加浓度为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 去除率达到最大值, 之后增大投加量, $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 去除率不再明显增加。而吸附量随着包覆型 NZVI/CMC 投加浓度的增加而逐渐降低。初始去除率随包覆型 NZVI/CMC 投加浓度增加而增大的原因是吸附材料用量的增加, 增加了吸附剂的表面积, 从而增加了吸附 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 离子的活性位。当吸附材料用量进一步增加时, 由于溶液中离子向吸附剂表面吸附受阻, 使吸附趋于平衡态, 所以去

除率基本保持不变。本实验选取包覆型 NZVI/CMC 最佳投加浓度为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

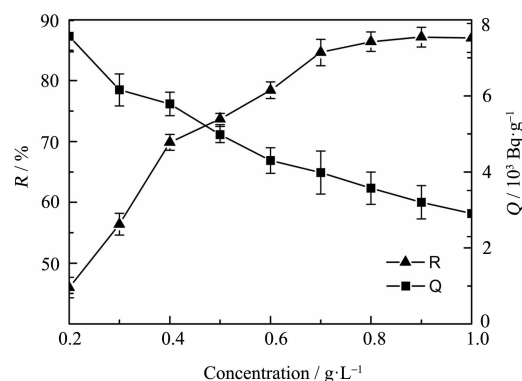


图 4 包覆型 NZVI/CMC 的投加浓度对 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 去除效果的影响

Fig.4 Effects of NZVI/CMC concentration on the removal of $^{210}\text{Pb}(\text{II})$

2.5 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的初始放射性活度对包覆型 NZVI/CMC 去除效果的影响

在室温下反应 60 min, pH 值为 5.5, 包覆型 NZVI/CMC 的投加浓度为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 考察 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的初始放射性活度对去除效果的影响如图 5 所示。

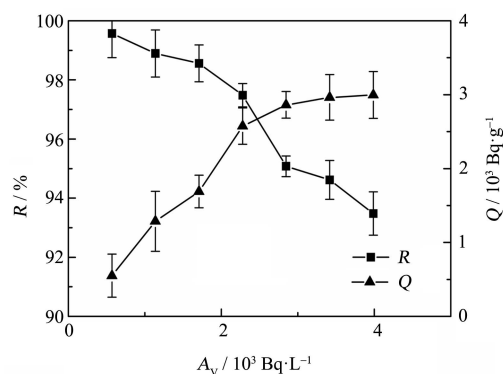


图 5 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的初始放射性活度对去除效果的影响
Fig.5 Effects of initial radioactive on the removal of $^{210}\text{Pb}(\text{II})$

由图 5 可知, 随着 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的初始放射性活度的增加, 其去除率一直在下降, 但其吸附量增加到一定量之后就趋近于饱和。这是因为 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的初始放射性活度较低时, $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 可以与包覆型 NZVI/CMC 充分接触并被吸附, 从而 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的去除率较高。当 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的初始放射性活度增加时, 溶液中未被吸附 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 就会增大, 所以去除率会降低。吸附量增加是因为随着 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的初始放射性活度增加, 溶液提供的 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 量也在增加, 这样就会使包覆型 NZVI/CMC 表面及内部孔内都吸附上

$^{210}\text{Pb}(\text{II})$, 使单位面积上吸附上 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的量增加, 从而使总吸附量增加^[13]。

2.6 反应时间对去除 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 效果的影响

在室温下, pH 值为 5.5, 包覆型 NZVI/CMC 和纯的 NZVI 的投加浓度都为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的初始放射性活度为 $2.354\times 10^3 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, 考察反应时间对 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 去除效果的影响, 结果如图 6 所示。

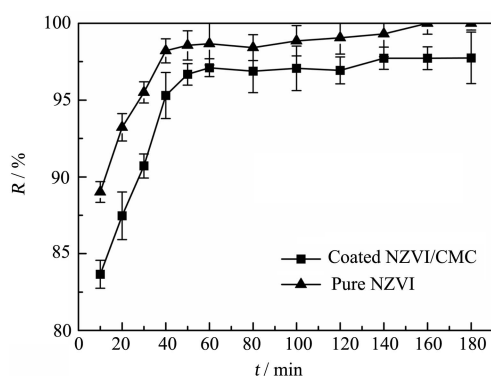


图 6 反应时间对 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 去除效果的影响
Fig.6 Effects of reaction time on the removal of $^{210}\text{Pb}(\text{II})$

由图 6 可知, 在反应前 60 min, 随时间的增加, $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 去除率也在增加, 当反应时间达到 60 min 时, 去除率达到最大为 97%, 反应时间超过 60 min 之后, $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 去除逐渐趋于平衡。主要原因是反应开始时, 包覆型 NZVI/CMC 表面的活性位比较多, 所以 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 去除率上升的较快, 反应超过 60 min 之后, 包覆型 NZVI/CMC 表面的活性位大部分被占据, 反应趋于饱和状态, 所以 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 去除率就基本保持不变, 故 60 min 为最佳反应时间。通过图 6 的包覆型 NZVI/CMC 与纯的 NZVI 反应时间-去除率曲线可以看出, 纯的 NZVI 对溶液中 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的去除效果要略优于包覆型 NZVI/CMC, 但由于纯的 NZVI 在环境中容易氧化和发生团聚, 影响其活性, 所以制备和保存比较困难。而用 CMC 包覆后, 可以很好的抑制 NZVI 的氧化和团聚问题, 制备和保存比较容易, 且对 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 仍有较好的去除效果。

3 结论与建议

包覆型 NZVI/CMC 与纯的纳米零价铁相比较而言, 包覆型 NZVI/CMC 因具有抗氧化性, 不易发生团聚, 更容易制备和保存, 对溶液中 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 也有比较好的去除作用。当溶液 pH=5.5, 包覆型 NZVI/CMC 的投加浓度为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的初始放射性活度为 $2.354\times 10^3 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间为 60 min

时, 包覆型 NZVI/CMC 对 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 的去除率达到 99.25%, 吸附量达到 $3365 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

通过扫描电镜和 X 射线衍射对反应前后的包覆型 NZVI/CMC 进行表征分析, 发现其反应前后包覆型 NZVI/CMC 的形态发生了较大的改变, 其链球状的网状结构变为片状结构。反应后的包覆型 NZVI/CMC 主要以 FeOOH 、 Fe_3O_2 和 Fe_3O_4 存在, 制备的包覆型纳米零价铁比较纯, 氧化程度比较低。

用包覆型 NZVI/CMC 与纯的 NZVI 去除溶液中 $^{210}\text{Pb}(\text{II})$ 效果相比较, 发现两者相差很小, 说明 CMC 的包覆对 NZVI 性能影响很小, 但会使其具有更好的抗氧化和抗团聚的性能。对于包覆型 NZVI/CMC 的粒度分布、包覆层厚度、包覆层性能、去除机理等问题有待进一步深入讨论。

参考文献

- 1 孙丽, 介冬梅, 濮励杰. ^{210}Pb 、 ^{137}Cs 计年法在现代海岸带沉积速率研究中的应用述评 [J]. 地理科学进展, 2011, 26(2): 67-74.
SUN Li, JIE Dongmei, PU Lijie. An overview on the application of ^{210}Pb and ^{137}Cs dating in the research of recent sediment accumulation rate of coastal zone [J]. Progress in Geography, 2011, 26(2): 67-74.
- 2 LI Xiaoyan, ZHANG Ming, LIU Yibao, *et al.* Removal of U(VI) in aqueous solution by nanoscale zero-valent iron (nZVI) [J]. Water Quality, Exposure and Health, 2013, 1007(10): 31-40.
- 3 孙博, 孙占学. 地浸采铀中的环境污染及保护 [J]. 铀矿冶, 2008, 27(3): 143-145.
SUN Bo, SUN Zhanxue. Environment pollution problems in in-situ leaching of uranium and protection measures to be taken [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2008, 27(3): 143-145.
- 4 俞秋蓉, 胡和平, 赵淑权. 香烟中 ^{210}Po 的含量 [J]. 辐射防护, 1993, 13(1): 73-76.
YU Qiurong, HU Hepin, ZHAO Shuquan. Studies on the content of ^{210}Po in cigarettes [J]. Radiation Protection, 1993, 13(1): 73-76.
- 5 李小燕, 刘义保, 花明, 等. 纳米零价铁去除溶液中 U(VI) 的研究 [J]. 核动力工程, 2013, 34(2): 160-163.
LI Xiaoyan, LIU Yibao, HUA Ming, *et al.* Removal of U(VI) from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron [J]. Nuclear Power Engineering, 2013, 34(2): 160-163.
- 6 盛夏, 刘振鹏, 杨琦, 等. 织布支撑 PVDF-纳米 TiO_2 共

- 混膜在 MBR 中抗污染性能研究 [J]. 水处理技术, 2012, **38**(3): 36-39.
- SHENG Xia, LIU Zhenpeng, YANG Qi, *et al.* Study on anti-fouling performance of pvdf-tio₂ nano blending membrane supported by nylon fabric in MBR [J]. Technology of Water Treatment, 2012, **38**(3): 36-39.
- 7 成岳, 焦创樊, 文井, 等. 包覆型纳米零价铁的制备及其去除水中的活性艳蓝 [J]. 环境工程学报, 2013, **7**(1): 53-57.
- CHENG Yue, JIAO Chuang Fan, WEN Jing, *et al.* Preparation of coated nanoscale zero-valent iron and its application [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, **7**(1): 53-57.
- 8 任蓉, 马邕文, 万金泉. 包覆型纳米铁的制备及对氯酚类化合物的降解研究 [J]. 工业水处理, 2012, **32**(10): 54-56.
- REN Rong, MA Yongwen, WAN Jinquan. Preparation of silica coated nano-scale zero-valent iron and research on the degradation of chlorophenols [J]. Industrial Water Treatment, 2012, **32**(10): 54-56.
- 9 姬航, 何娴, 曹茜, 等. 羧甲基纤维素稳定纳米铁去除水中六价铬的研究现状 [J]. 现代地质, 2013, **27**(6): 1484-1488.
- JI Hang, HE Xian, CAO Xi, *et al.* Removal of chromium (VI) in water by carboxymethyl cellulose stabilized nano zero-valent iron [J]. Geoscience, 2013, **27**(6): 1484-1488.
- 10 武甲, 田秀君, 王锦, 等. 应用纳米零价铁处理模拟含 Cr(VI)无氧地下水 [J]. 环境科学, 2010, **31**(3): 645-651.
- WU Jia, TIAN Xiujun, WANG Jin, *et al.* Treatment of Cr(VI) in deoxygenated simulated groundwater use nanoscale zero-valent iron [J]. Environment Science, 2010, **31**(3): 645-651.
- 11 汪婷, 高滢, 金晓英. 纳米四氧化三铁同步去除水中的 Pb(II) 和 Cr(III) 离子 [J]. 环境工程学报, 2013, **7**(9): 3477-3481.
- WANG Ting, GAO Ying, JIN Xiaoying, *et al.* Simultaneous removal of Pb(II) and Cr(III) from wastewater by magnetite nanoparticles [J]. Chinese Journal of Environment Engineering, 2013, **7**(9): 3477-3481.
- 12 张鑫. 纳米零价铁去除水中重金属离子的研究进展 [J]. 化学研究, 2010, **23**(3): 97-100.
- ZHANG Xin. Research progress on removal of heavy metal ions from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron [J]. Chemical Research, 2010, **23**(3): 97-100.
- 13 李钰婷, 张亚雷, 代朝猛, 等. 纳米零价铁颗粒去除水中重金属的研究进展 [J]. 环境化学, 2012, **31**(9): 1530-1534.
- LI Yuting, ZHANG Yalei, DAI Chaomeng, *et al.* The advance on removal of heavy metals in water by nanoscale zero-valent iron [J]. Environmental Chemistry, 2012, **31**(9): 1530-1534.

Study on removal of Pb(II)-210 from aqueous solution by coated nanoscale zero-valent iron

WANG Changbai LI Xiaoyan LIU Yibao GAO Guozhen

(State Key Laboratory Breeding Base of Nuclear Resources, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China)

ABSTRACT Nanoscale zero-valent iron coated with carboxymethyl cellulose was used to remove ²¹⁰Pb(II) from aqueous solution. The effects on removal result of coated NZVI/CMC concentration, solution pH value, initial ²¹⁰Pb(II) radioactivity, and contact time were investigated. The characterization of coated NZVI/CMC before and after reaction was analyzed by SEM and XRD. The results show that the removal rate or absorption capacity reaches 99.25% with the pH value of 5.5, the initial ²¹⁰Pb radioactivity of $2.354 \times 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$, the coated NZVI/CMC concentration of $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, and the contact time of 60 min. Great changes occur to coated NZVI/CMC has after reaction, and the hammer throw reticular structure turns to lamellar structure. Coated NZVI/CMC still has rather good removal effects on ²¹⁰Pb(II) in aqueous solution.

KEYWORDS Carboxymethyl cellulose, Nanoparticle zero-valent iron, ²¹⁰Pb(II), Removal rate

CLC TL941