

零价铁腐蚀产物对硫酸盐还原沉淀铀的影响*

易正戟^{1,3}, 肖玉梅², 曹新星¹, 谢叶归¹

(1. 衡阳师范学院化学与材料科学系, 湖南 衡阳市 421008;

2. 衡阳财经工业职业技术学院电子信息系, 湖南 衡阳市 421002;

3. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要:通过血清瓶序批式实验研究了零价铁及腐蚀产物赤铁矿和针铁矿对硫酸盐还原菌生物还原沉淀 U(VI) 的影响。赤铁矿对 U(VI) 的生物还原过程具有明显抑制作用, 针铁矿对 U(VI) 生物还原过程抑制作用很微弱, 铀的生物还原速度跟赤铁矿的含量高低相关, 赤铁矿的含量越高, 其生物还原过程抑制作用越大。赤铁矿对 U(VI) 的生物还原过程具有竞争性抑制作用, 但零价铁和硫酸盐还原菌对 U(VI) 的去除仍具有协同增强作用。

关键词:零价铁; 硫酸盐还原菌; 赤铁矿; 针铁矿; U(VI)

硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, 简称 SRB) 原位生物修复技术和零价铁可渗透性反应墙技术(zerovalent-iron permeable reactive barrier, 简称 ZVI-PRB) 是目前处理地浸矿山放射性铀污染的两种主要方法^[1-4]。笔者尝试将两者结合起来, 根据钢铁腐蚀电化学原理^[5], 利用 ZVI 对 SRB 生长代谢进行强化, 协同转化和二次成铀矿, 从而达到去除铀的目的。本文主要通过室内研究探讨 ZVI 及其腐蚀产物铁氧化物对 SRB 生物还原沉淀铀的影响, 旨在为利用 ZVI-SRB 联合体系治理地浸采铀矿山地下水中的放射性铀污染提供理论依据。

1 实验部分

1.1 混合 SRB 菌群的驯化培养和铀贮备液的配制

自湖南衡阳某铀尾矿库 1 m 深处挖取黑色厌氧活性污泥, 该尾矿库为目前国内最大的铀尾矿库。按每升污泥加入 5 g 无水硫酸钠, 35℃ 振荡培养驯化 1 周。然后按照 5% 接种到热灭菌的 Postgate 培养基中, 在 35℃ 恒温密闭避光培养, 直到整个培养基完全变黑, 产生很浓的臭鸡蛋味, 以此作为硫酸盐还原反应发生的标准。按相同比例反复接种, 不断更换新鲜培养基进行培养, 直至得到 72 h 内能够全部变黑的活性较高的 SRB 菌液, 将此菌液接入培养基中, 放入密闭容器内 4℃ 冷藏避光保存到生化培养箱中备用。

铀贮备液(1 mgU/mL) 按照《中华人民共和国核工业部部颁标准(EJ 267.1-267.5-84)》提供的标准方法配制^[6]。

1.2 铀生物还原沉淀动力学实验

ZVI 腐蚀产物(赤铁矿和针铁矿)对 U(VI) 的硫酸盐生物还原沉淀的影响均在一系列体积为 600 mL 左右的血清瓶中进行, 维持液相所有组分的体积在 450 mL 左右。血清瓶中的测试液含有乳酸钠作为电子供体, U(VI) 作为目标污染离子。添加 Cys (3.0 g/L) 以除去溶液中的溶解氧, 加入刃天青(1 mg/L) 作为 Eh 指示剂, 防止测试液被分子氧污染。将前述细菌贮备液分装于一系列血清瓶中, 使每个血清瓶中最终细菌浓度为 0.97 g 干重/L, 最终乳酸钠浓度为 1000 mg/L, 实验中污染铀酰离子浓度范围的设置以新疆伊利盆地 512 大型铀矿床地浸终采地下水水质污染情况作为参照^[7], 大约在 10~100 mg/L 之间。各组测试实验具体如下。

(1) 赤铁矿和针铁矿共存条件下的 U(VI) 生物沉淀实验。将一定量的赤铁矿或针铁矿加入到血清瓶中, 以 NaHCO₃ (2.5 g/L) 作为缓冲剂维持溶液 pH (6.8~7.0), 并监测溶液中的液相铁离子浓度的变化。赤铁矿(Fe₂O₃) 和针铁矿(FeOOH) 为 ZVI 腐蚀产物铁锈的两种主要成分, 本实验中所用赤铁矿和针铁矿均为分析纯试剂。

(2) ZVI 和 SRB 共同作用去除 U(VI) 的实验。

* 基金项目:衡阳师范学院科学基金项目(08B07)。

室温下实验分 A、B、C 3 组进行, A 组为单一 SRB 体系, B 组为单一 ZVI 体系, C 组为 ZVI + SRB 混合体系。三个体系恒温一定时间后, 比较 U(VI) 的最终去除率。实验中所用分析纯的还原性零价铁粉粒径为 76 μm。铁粉预处理方法如下: 称取一定量的铁粉置于锥形瓶中, 用 5% 的硫酸清洗 3 次, 以除去表面杂质及氧化层, 再用去离子水冲洗 3 次, 洗去残留 H₂SO₄ 和 Fe(II)。干燥备用。

以上(1)~(2)所有血清瓶均以高纯 N₂ 吹脱 10 min, 用橡胶塞塞紧, 铝盖压紧。继续振荡培养若干天, 定期用注射器采集上清液, 用孔径为 0.22 μm 的微滤膜过滤, 测定滤液中 U(VI) 浓度和总 Fe 浓度的变化。

1.3 溶液中 U(VI) 和总铁含量的测定

溶液中 U(VI) 浓度采用《中华人民共和国核工业部部颁标准 EJ267.2-84》进行测定^[6], 可溶性铁采用 WXY-402 型原子吸收分光光度法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 赤铁矿(α-Fe₂O₃) 和针铁矿(α-FeOOH)

对铀生物沉淀过程的影响

ZVI 腐蚀产物的主要成分为赤铁矿(α-Fe₂O₃), 其次为针铁矿(α-FeOOH)。考虑到利用 SRB 协同处理废水的过程中, 它们覆盖在 ZVI 的表面可能会影响反应墙运行的长效性, 因此研究二者对铀的生物沉淀过程具有重要意义。图 1 反映了分别加入赤铁矿和针铁矿后对 U(VI) 的生物还原过程的影响。对于热灭菌组, U(VI) 浓度始终未见明显变化。对于不含矿物质组和针铁矿组, 溶液中的 U(VI) 浓度在 72 h 之内下降到小于 5%, 并且针铁矿组曲线稍滞后于不含矿物质的空白组。相反, 对于含赤铁矿组, 反应 72 h 后, 52% 的铀尚残余在溶液中, 反应 144 h 后约有 35% 的 U(VI) 残余在溶液中。图 1 结果说明, 针铁矿对铀的生物还原过程抑制作用很微弱, 而赤铁矿对 U(VI) 的生物还原过程具有明显的抑制作用。显然以赤铁矿形式存在的固相 Fe(III) 作为电子受体对 U(VI) 存在强烈的竞争作用, 前者可能在竞争电子供体方面存在有优势。从图 1 还可以看出, 赤铁矿和针铁矿组的 t=0 h 时的 U(VI) 浓度下降了 13.7% 和 9.3%, 表明铁氧化物具有一定的吸附铀酰离子的作用。

2.2 不同比例的赤铁矿和针铁矿对铀生物沉淀过程的影响

当不同比例的针铁矿和赤铁矿(两种矿物中所含有的总铁维持恒定为 560 mg/L)被加入到溶液中后, U(VI) 的生物还原动力学过程见图 2。由图 2 可知, 铀的生物还原速度和还原程度跟所含赤铁矿的比例呈负相关, 受赤铁矿的比例影响较大; 也就是说, 赤铁矿的含量越高, 对铀的生物还原过程抑制作用越大。反应 144 h 后, 混合矿物组溶液中剩余的铀浓度分别比纯针铁矿组高出大约 2 倍(1:1)、3 倍(3:1)和 4 倍(9:1)。图 2 结果还显示, 只要有微量的赤铁矿存在, 铀的还原性去除就会受到显著的抑制作用。由于赤铁矿比针铁矿具有更大的表面积, 结果含赤铁矿组的比例高的一组铀的去除速度反而较慢, 说明铀的去除主要依靠生物还原机理来完成, 而非物理吸附机理来实现。

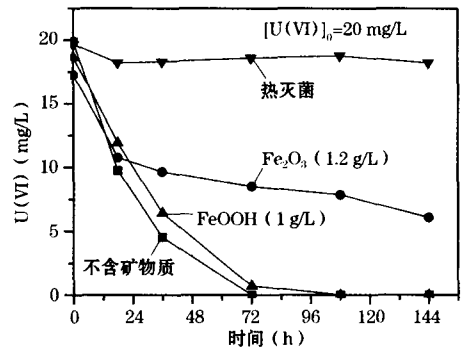


图 1 赤铁矿和针铁矿共存时铀生物沉淀过程的影响

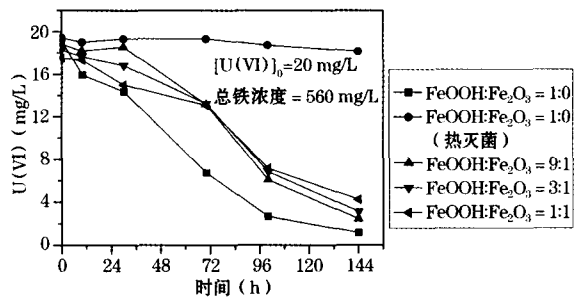


图 2 不同赤铁矿和针铁矿比例条件下的铀生物沉淀动力学曲线

以 $\ln C_t/C_0 - t$ 作图, 得出关于铀浓度的对数衰减曲线(见图 3)。在最初反应的 72 h 以内, 针铁矿和赤铁矿按照 1:1, 3:1, 9:1 进行混合后所得到的混合组的 U(VI) 生物还原速度明显低于单一针铁矿组, 但 3 个混合组不同含量的 U(VI) 还原速度差异不大。图 4 反应了反应过程中溶液铁浓度的变化。从该图可见, 释放到溶液中的可溶性铁浓度跟赤铁矿含量高低呈正相关, 在单纯的针铁矿组也有少量铁释放到溶液中, 明显表明赤铁矿固相 Fe(III)

作为电子受体参与了微生物还原作用,并且比针铁矿 Fe(III) 占有优势,赤铁矿跟针铁矿相比,除了产生更多的能量之外,赤铁矿具有更大的表面积,在增加自身还原反应活性方面可能会产生重要作用。

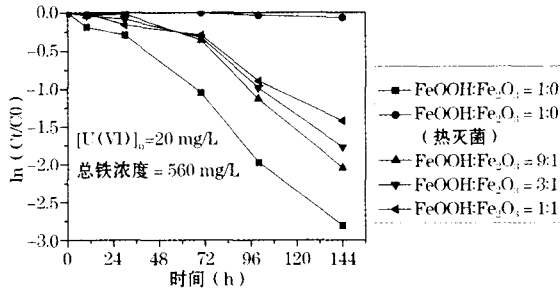


图3 不同赤铁矿和针铁矿比例条件下铀生物沉淀过程 $\ln C_t/C_0 - t$ 关系

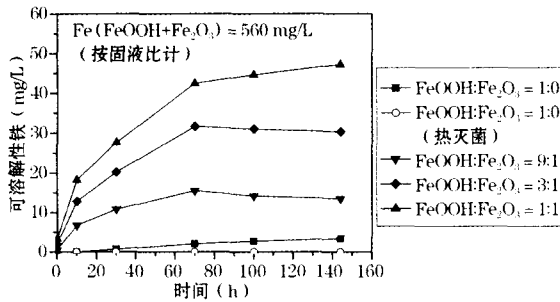


图4 不同赤铁矿和针铁矿比例条件下铀生物沉淀过程中总铁浓度的变化

结合图3和图4还可以发现,反应72h以后, U(VI)还原速度增加,增加的幅度随着赤铁矿的含量多少呈负相关。72h以后含赤铁矿体系 U(VI)还原速率的增加跟溶液中铁的产生速度降低相吻合。仅仅当 Fe(III) 氧化物对于细菌还原过程无法利用时, U(VI) 才可以成为占优势的电子受体。有研究表明,铁氧化物表面的位点被铁所饱和的过程会限制铁还原菌还原 U(VI) 过程的发生^[8]。本实验利用 SRB 跟 Roden 等人用铁还原菌的研究结果有相似之处。

由图3和图4还可见,由于在 U(VI) 生物沉淀过程中,有铁释放到溶液中,说明铀的沉淀过程与 Fe(III) 的还原过程始终同时进行。固相 Fe(III) 的去除可能依赖于两个途径:

- (1) Fe(III) 被硫酸盐代谢产物 H_2S 还原为 Fe(II), Fe(II) 进一步和 H_2S 作用生成黄铁矿;
- (2) SRB 利用有机乳酸盐为电子供体,以 Fe(III) 作为电子受体并将其还原为 Fe(II)^[9]。在含有固相 Fe(III) 的氧化性环境中,铀的生物沉淀过程

可能跟原始状态下铀的成矿机理有关。有研究表明,外生及部分中低温热液铀成矿作用可能由黄铁矿和有机质等还原剂借助非生物作用还原 U(VI) 所致,黄铁矿与铀矿床共生表明它对早期促进 U(VI) 沉淀成矿过程起重要作用^[10]。还原力较弱的 Fe(II) 在该实验中虽然无法直接将铀酰离子还原转化为沥青铀矿,但 Fe(II) 可以通过消除溶液中的 H_2S 毒性作用,使硫酸盐还原代谢活动更加活跃并在环境中形成黄铁矿,其强还原性表面提供了一个易于发生铀沉淀反应的微环境,沉淀产物 UO_2 被吸附在黄铁矿表面后不易再被氧化。

2.3 赤铁矿和 U(VI) 的还原是否具有竞争性

在几种终端电子受体同时存在的情况下,考察不同电子受体之间是否存在优先权具有重要意义。前面研究表明:赤铁矿在竞争电子供体上比 U(VI) 占有优势,因此限制了铀还原的程度和速率。为了确定观察到的抑制作用是否具有相互竞争性的特点,赤铁矿浓度降低并保持在 5 mmol,铀浓度保持在 50 ~ 100 mg/L 之间变化,实验结果见图5、图6。在 U(VI) = 50 mg/L 的较低浓度下,含铁体系和不含铁体系铀的还原速度在最初一段时间是相同的;还原反应在 24 h 后,含铁体系被抑制。在 U(VI) = 100 mg/L 的较高浓度下,这种变化规律跟 U(VI) = 50 mg/L 是一致的。赤铁矿体系的铀还原速度在两种不同初始铀浓度下分别降低了 1.7 倍和 2.5 倍。铀浓度的增加降低和延迟了铁氧化物的抑制效应。表明铁氧化物可能是 U(VI) 还原过程的竞争性抑制剂,可能是由于 Fe(III) 和铀还原酶系统的可逆结合,也就是细菌矿物的结合作用。如果细胞粘附在铁矿物表面,细胞表面的微环境特征发生了改变,将阻止可溶性铀酰离子迁移到细胞表面。

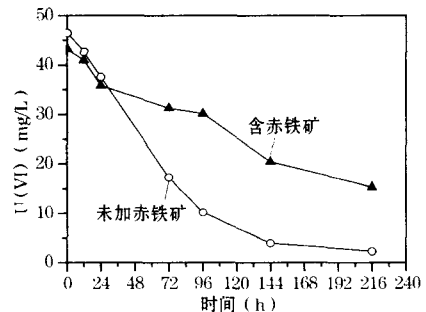


图5 赤铁矿对铀生物还原过程的影响 (初始铀浓度 = 50 mg/L)

图7反映了不同初始 U(VI) 浓度条件下赤铁矿

还原过程中释放的铁离子浓度的变化,反应了赤铁矿的还原速率。由图 7 可见,含 U(VI) 组和未加 U(VI) 的对照组铁离子释放的速率差异很小,说明 U(VI) 的还原并不能阻碍 Fe(III) 还原过程的进行,这与前面所得到的“赤铁矿会抑制 U(VI) 还原过程的进行”的结论相反。

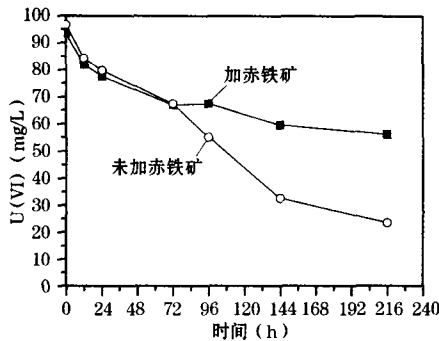


图 6 赤铁矿对铀生物还原过程的影响 (初始铀浓度 = 100 mg/L)

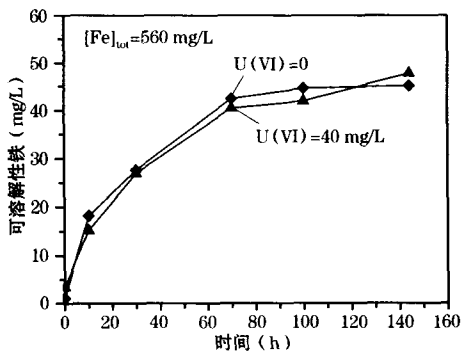


图 7 不同初始 U(VI) 浓度条件下赤铁矿还原过程中铁浓度变化

2.4 ZVI 和 SRB 共同作用对 U(VI) 去除效果的影响

由于 SRB 和 ZVI 均具有去除 U(VI) 的功能,但是 ZVI 的腐蚀产物 Fe_2O_3 和 $FeOOH$ 对 SRB 生物沉淀去除铀具有阻碍作用,因此讨论 ZVI 和 SRB 二者的混合对 U(VI) 的去除究竟是体现为简单加和作用、拮抗作用还是有协同增强作用具有重要意义。表 1 比较了二者单独作用和共同作用对铀的去除效果。从表 1 可以看出,在 $t = 6$ h 时,二者混合作用对 U(VI) 的去除率要明显大于单独去除率的总和;在 $t = 12$ h, SRB 和 ZVI 单一体系铀均只有部分去除,而 SRB + ZVI 体系的 U(VI) 去除接近 100%。它们显然说明:

- (1) ZVI 和 SRB 对 U(VI) 的去除具有协同增强作用;
- (2) ZVI 对 SRB 生物沉淀铀的正面促进作用要

比 ZVI 的电化学腐蚀产物对于 SRB 生物沉淀铀的负面拮抗作用要大一些。

表 1 SRB、ZVI 和 SRB + ZVI 3 个不同体系铀去除率比较

反应时间	不同的血清瓶反应体系的铀去除率		
	SRB	ZVI	ZVI + SRB
$t = 6$ h	9.6%	62.3%	81.8%
$t = 12$ h	15.4%	87.6%	98.1%

3 结论

本文通过序批式实验,研究了 ZVI 的主要腐蚀产物铁氧化物 ($Fe_2O_3/FeOOH$) 等对混合 SRB 菌群生物还原沉淀 U(VI) 的影响,结果表明:U(VI) 的生物还原速度受 ZVI 的腐蚀产物赤铁矿 (Fe_2O_3) 的抑制作用较大,受针铁矿 ($FeOOH$) 的影响则较小;ZVI 的腐蚀产物会抑制 U(VI) 的生物还原过程,但 ZVI 和 SRB 对 U(VI) 的去除仍然具有协同增强作用。

参考文献:

- [1] Gu B, Liang L, Dickey M J, et al. Reductive precipitation of uranium (VI) by zero-valent iron[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32: 3366 ~ 3373.
- [2] Gillham R W, Burris D R. Recent development in permeable in situ treatment walls for remediation of contaminated groundwater [P]; Subsurface restoration conference, June 21 - 24, 1992, Dallas, Texas.
- [3] Yi Z J, Tan K X, Tan A L. Influence of some key environmental factors on reductive uranium bioprecipitation by sulfate reducing bacteria[J]. International biodeterioration and biodegradation, 2007, 60: 258 ~ 266.
- [4] Lovley D R, Anderson R T. Interactions of microorganisms with radionuclides[M]. London: Elsevier Science Ltd, 2002.
- [5] Booth G H, Tiller A K. Cathodic characteristics of mild steel in suspensions of sulphate-reducing bacteria[J]. Corrosion Science, 1968, 8: 583 ~ 600.
- [6] EJ 267.1 - 267.5 84. 铀矿石中铀的测定[S].
- [7] 核工业部第六研究所. 中国核科技报告[R]. 北京: 中国核工业部第六研究所, 1997.
- [8] Roden E E, Zachara J M. Microbial reduction of crystalline Fe(III) oxides: influence of oxide surface area and potential for cell growth[J]. Environmental Science and Technique, 1996, 30: 1618 ~ 1628.
- [9] Coleman M L, Hearick D B, Lovley D R. Reduction of Fe(III) in sediments by sulfate-reducing bacteria[J]. Nature, 1993, 361 (4): 436 ~ 438.
- [10] Nakashima S. Precipitation kinetics of uranium by sedimentary organic matter under diagenetic and hydrothermal conditions [J]. Environmental Geology, 1999, 94(7): 993.

(收稿日期: 2008 - 12 - 28)

作者简介: 易正戟 (1972 -), 男, 湖北宜昌人, 在读博士后, 讲师, 主要研究溶浸采铀地球化学动力学和地下水污染生物修复技术, Email: yizhengji2004@126.com.