

零价铁强化生物还原法处理模拟地浸采铀废水

易正戟^{1,2}, 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 421008;

2. 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: 利用硫酸盐还原菌 (SRB)、零价铁 (ZVI) 和 SRB+ZVI 三个不同的反应体系设计血清瓶序批式实验和连续流动柱式反应器实验对模拟地浸采铀废水进行处理。在此基础上探讨 ZVI 对于硫酸盐生物还原法处理废水的强化作用。厌氧序批式实验结果表明, SRB 和 ZVI 对铀的固定具有明显的协同增强作用, 当反应时间 $t=2$ 、 4 h 时, SRB+ZVI 联合体系的铀去除效率比两对照组之和仍分别高出 29.9% 和 13.4%。柱式反应器实验结果显示, SRB+ZVI 复合反应器比未充填铁粉的单一 SRB 生物反应器在碱化废水 pH 值、提高脱硫效率和固定铀的能力方面效果更佳。

关键词: 硫酸盐还原菌; 零价铁; 地浸采铀; 脱硫

中图分类号: X799.3

文献标识码: A

文章编号: 1673—0313(2009)03—0061—04

硫酸法原地浸出采铀技术已成为层间氧化带砂岩型铀矿床的主要开采方法,但在浸出过程结束后,地下水水质特征表现为较低的 pH 值,并且放射性核素铀(以六价态的铀酰离子形式存在)、 SO_4^{2-} 和一些重金属等组分浓度严重超标,如何对井场地下水污染进行治理并使其恢复到溶浸前的状态成为环境工作者面临的严峻问题。原位 SRB 生物修复技术和零价铁可渗透性反应墙 (ZVI-PRB) 技术均为处理地下水污染的前沿课题,本文将微生物代谢性富集转化和环境友好材料 ZVI 结合起来,根据钢铁电化学腐蚀基本原理^[1],尝试利用 ZVI 对 SRB 的生长代谢进行促进和强化,使废水中的污染组分进行协同转化和二次成(铀)矿,进而达到消除污染的目的。笔者主要通过室内血清瓶和柱式反应器实验,探讨 SRB+ZVI 联合体系在治理地浸采铀矿山地下水污染中的应用前景,为地浸废水的原位修复提供技术思路 and 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 米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。厌氧活性污泥是以 SRB 为主的许多种微生物混杂共生的体系。考虑到所采细菌主要应用于对含放射性铀的地浸废水的处理,活性污泥来自于铀尾矿库,而非象常规一样采自臭水沟或下水道,目的使所得微生物对放射性环境具有一定的适应性和耐受性。为使 SRB 在微生物群体中占优势地位,加入适合 SRB 生长的 Postgate(改进型)液体培养基进行富集培养,其组成如下 (g/L): KH_2PO_4 , 0.5; 柠檬酸钠, 3.5; NH_4Cl , 1.0; 酵母浸膏, 1.0; Na_2SO_4 , 1.0; 抗坏血酸, 0.1; CaSO_4 , 1.0; 半胱氨酸, 0.1; $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2.0; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.5; 70% 的乳酸钠, 0.5; 刃天青, 1.0。以 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节 pH = 7.0; Cys 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 培养前加入。将实验中所有培养基置于高压灭菌锅内进行高压蒸汽灭菌,灭菌条件为 0.1 MPa, 121℃, 15~20min。将污泥按每升污泥加入 5g 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

收稿日期: 2009—03—06

基金项目: 国家自然科学基金项目(40773069); 衡阳师范学院科学基金资助(08B07); 中国科学院地球化学研究所博士后基金; 湖南省重点学科建设项目资助; 衡阳师范学院精品课程资助项目(2008)

作者简介: 易正戟(1972—), 男, 湖北宜昌人, 中国科学院地球化学研究所在读博士后, 讲师。研究方向: 溶浸采铀地球化学动力学和地下水污染的生物修复技术。

培养基进行培养,直至得到72h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(1mgU/ml)按照中国核工业部部颁标准(EJ 267.1—267.5—84)^[2]提供的标准方法配制。

1.2 铀酰离子的还原沉淀序批式动力学实验

U(VI)的SRB生物还原、ZVI化学还原以及SRB+ZVI两者共同作用均在一系列体积为600ml左右的血清瓶中进行,添加改进型Postgate培养基以维持液相最终体积在450ml。室温下实验分A、B、C三组进行,A组为单一SRB体系,B组为单一ZVI体系,C组为SRB+ZVI联合体系,每组设置3个平行样。有ZVI添加的B和C组以铁粉的形式加入,铁粉粒径为76 μ m,纯度为94.5%,维持ZVI的最终浓度为2g/L(w/v)。试验中U(VI)初始浓度均设定为20mg/L。所有血清瓶均以高纯N₂吹脱10min,依次用橡胶塞和铝盖压紧。三个体系恒温一定时间后,定期用精密注射器采集上清液,用孔径为0.22 μ m的微滤膜过滤,滤液中U(VI)的浓度采用动力学磷光分析仪(型号为KPA-11)进行测定,检测限为0.1mg/L。比较几组实验铀的最终去除率。

1.3 柱式反应器实验

(1)砂岩铀矿残渣的制备。选取PVC管,高1180mm,内径64mm,有效容积为3600ml的反应器,PVC管示意图见图1。砂岩铀矿浸出残渣通过下列途径获得,从新疆512层间氧化带砂岩型铀矿床的1#钻孔获取砂岩铀矿岩样,以装样器将样品装置于上述PVC管中,管的最上端和最下端各充填8cm高的沙石(粒径约2~4mm)。以5~20g/L的H₂SO₄从柱的上端点滴注浸出,定期采集底部浸出液,测定铀浓度,当底部铀浓度最终<0.5mg/L时,停止滴注。从柱中倒出砂岩铀矿残渣,自然晾干待用。

(2)柱式反应器模拟地浸废水的生物修复实验。仍在上述PVC管反应器内进行。反应器件中填充上述砂岩铀矿浸出残渣和约为总体积15%的铁屑(二者混匀充填),管的最上端和最下端各充填8cm高的粒径约2~4mm的沙石。粗沙和铁屑先用自来水冲洗干净,再用10%的稀硝酸浸泡48小时。然后用去离子水彻底冲洗。反应器上端设进水口,下端设出水口。另外设置一组对照,不加铁粉,以总体积15%的细沙(粒径 \leq 0.5mm)代替铁粉,其它均一致。出水流速为0.3~0.7ml/min。运行温度为室温27 \pm 3℃。共运行30天,定期采集水样,测定出水pH、U(VI)浓度和SO₄²⁻浓度。SO₄²⁻浓度用美国Dionex 500离子色谱仪进行测定,检测限为0.1ppm。采用pHS-25型酸度计测定pH。

(3)反应器处理模拟地浸废水的水质特征。反应器起始进水为Postgate培养基,出水流速为0.3~0.7ml/min,温度为室温27 \pm 3℃,培养四周,生物膜长成,反应器正式启动。待处理废水为人工配制的模拟地浸废水,水质特征如下(g/

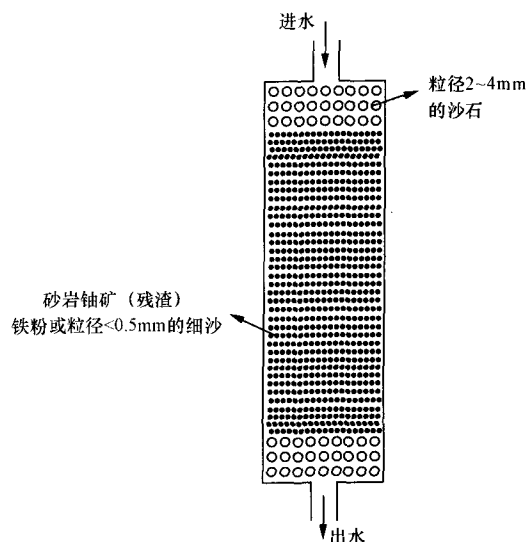


图1 柱式反应器处理模拟地浸废水示意图

Figure 1 Schematic diagram of treatment of simulated wastewater from in situ leach uranium mining using a column reactor

L); KH₂PO₄, 0.5, NH₄Cl, 1.0, 酵母浸膏, 1.0, CaCl₂·6H₂O, 0.1, MgSO₄·7H₂O, 2.0, FeSO₄·7H₂O, 0.002, 70%的乳酸钠0.5。废水的pH为4.66, U(VI)浓度为41.3mg/L, 硫酸根浓度为4017mg/L(以Na₂SO₄调节最终浓度)。废水中的重要污染参数的设定主要以新疆伊利益地512铀矿山1#矿井终采地下水污染晕的水化学特征作为参照^[3]。

2 结果与讨论

2.1 ZVI和SRB共同作用对U(VI)去除效果的影响

ZVI或SRB单独作用均具有去除放射性核素U(VI)的能力,前者主要通过化学还原过程固定铀,后者主要依赖生物催化途径使铀酰离子还原转化为沥青铀矿(UO₂)^[4-5]。Sani^[6]等人的研究表明,活性反应墙的介质零价铁表面电化学腐蚀产物赤铁矿(α -Fe₂O₃)和针铁矿(FeOOH)对SRB生物沉淀铀过程具有阻碍作用。因而探讨SRB+ZVI联合体系作用于铀酰离子时,两者对U(VI)的去除表现为简单加和作用、拮抗作用还是协同增强作用具有重要意义。血清瓶序批试验显示,恒温反应2h或4h后,SRB+ZVI联合体系去除U(VI)的效率要明显大于SRB和ZVI两个单一体系去除率之和,去除率分别提高了29.9%和13.4%;当t=4h,SRB和ZVI单一体系中铀均只有部分被去除,而SRB+ZVI联合体系几乎完全被去除(见表1)。该结果显然表明,ZVI和SRB对U(VI)的去除具有协同增强作用,进而说明ZVI对铀的生物沉淀作用比其电化学腐蚀产物产生的负面拮抗作用大。

表1 SRB、ZVI和SRB+ZVI三个体系
铀去除效果之间的比较

Table 1 Comparison of U(VI) removal efficiency
for SRB, ZVI, SRB+ZVI systems

反应时间	不同的血清瓶反应体系的铀去除率(R)				
	R(SRB)	R(ZVI)	R(SRB+ZVI)	R(SRB)+R(ZVI)	R(SRB+ZVI)-[R(SRB)+R(ZVI)]
t=2h	9.6%	42.3%	81.8%	51.9%	29.9%
t=4h	17.4%	67.3%	98.1%	84.7%	13.4%

2.2 柱式反应器的出水 pH 变化

图2反映了SRB和SRB+ZVI两组柱式反应器运行期间,模拟废水出水pH值的变化。由图可见,反应器运行30d内,两个反应器基本处于生长所需要的厌氧环境,它们之间的差别说明ZVI更有利于SRB的代谢生长,两组反应器运行前几天随运行时间的增加pH值逐渐上升,这是因为进水没有用N₂吹脱,这几天是SRB混合菌群对进水条件的适应期。经过一段时间的反应,SRB反应器的pH值基本上维持在6.5~7.0之间,SRB+ZVI反应器的pH基本上在7.2~8.0之间,说明ZVI可以让反应器具有更高的pH值,原因是ZVI能够将水还原为H₂,释放出OH⁻,使pH上升。

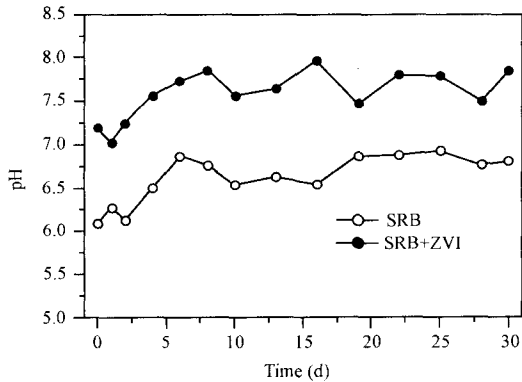


图2 柱式反应器出水pH随时间的变化
Figure 2 Effluent pH evolution as a function of time in the column reactors

2.3 柱式反应器的出水硫酸盐和U(VI)浓度的变化

图3和图4反映了SRB和SRB+ZVI两组柱式反应器运行期间,模拟废水中出水U(VI)和硫酸根浓度的变化。在反应器运行的初期(前7d以内),脱硫效果和U(VI)的去除效果较差,SRB反应器和SRB+ZVI平均硫酸盐还原率分别为12.7%和36.4%,U(VI)的去除率分别为43.9%和61.8%;在运行的中期和后期(运行9d后),两组反应器开始平稳运行,脱硫效果和U(VI)去除效果大大提高,SRB和SRB+ZVI平均硫酸盐还原率分别为75.3%和86.2%,U(VI)的去除效率分别为94.5%和99.4%。在反应初期,沉淀铀和硫酸盐还原活性受到一定程度的抑制,说明U(VI)作为放射性重金属对生物膜具有一定的毒害作用,反应器运

行过程中,SRB混合菌群中不能耐受高浓度U(VI)毒性的菌群的种类减少,而能耐受高浓度U(VI)毒性的SRB逐渐成为优势种群,该过程实质上是一个SRB驯化过程,因此反应器运行中期和后期硫酸盐还原活性和U(VI)的去除率明显提高。

从图3和4中还可见,SRB+ZVI反应器的脱硫效率和沉淀U(VI)的效率明显优于SRB反应器,原因可能跟下列因素有关:(1)ZVI在酸性介质中的还原作用消耗废水中的H⁺,提高了废水的pH值,使其更适合SRB的生长;(2)ZVI电化学腐蚀产生的阴极H₂为SRB提供了能源,大多数SRB可以利用H₂为电子供体,刺激了SRB的生长^[7];(3)ZVI腐蚀释放出Fe²⁺和Fe³⁺,与反应生成的H₂S形成沉淀,消除H₂S对SRB生长代谢的抑制作用^[8];(4)氢化酶及其催化的氢循环对于SRB体内电子传递和生物能的合成至关重要,铁是硫酸盐还原菌体内氢化酶的重要组成部分,充足的铁元素可促进该酶的合成^[9]。

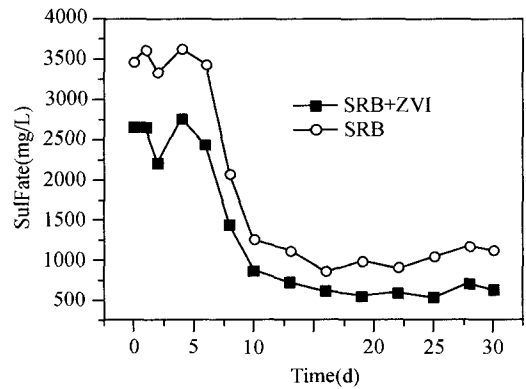


图3 柱式反应器出水硫酸根的浓度变化
Figure 3 Evolution of effluent sulfate concentration in the column reactors

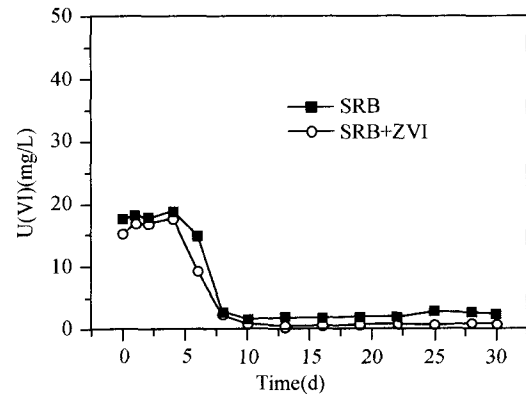


图4 两个柱式反应器的出水U(VI)浓度变化
Figure 4 Evolution of effluent U(VI) concentration in the column reactors

3 结论

ZVI 和 SRB 单独作用均可以去除 U(VI), 但混合状态下对 U(VI) 的去除效率明显高于二者单独作用效果之和, ZVI 和 SRB 对 U(VI) 的固定具有明显的协同作用。SRB+ZVI 柱式反应器体系在碱化废水 pH 值、提高脱硫效率和固定 U(VI) 的能力方面均优于 SRB 柱式反应器, 零价铁对地浸废水的硫酸盐还原法生物修复具有强化作用。

参考文献:

- [1] Ilhan S E, Cansever N and Cotuk A. Microbial corrosion of galvanized steel by a freshwater strain of sulphate reducing bacteria (*Desulfovibrio* sp.) [J]. *Corrosion Science*, 2007, 49: 1097-1109.
- [2] 中华人民共和国核工业部第六研究所. 中华人民共和国核工业部铀矿石中铀的测定 (EJ 267. 1—267. 5—84)[S]. 衡阳: 中华人民共和国核工业部第六研究所, 1985.
- [3] 阙为民, 周星火. 中国核科技报告(原核工业部第六研究所)[R]. 衡阳: 中华人民共和国核工业部第六研究所, 1997.
- [4] Min M Z, Xu H F, Chen J. et al. Evidence of uranium biomineralization in sandstone-hosted roll-front uranium deposits, northwestern China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2005, 26: 198-206.
- [5] Benner S G, Herbertr B J, Blowes D W, et al. Geochemistry and microbiology of a permeable reactive barrier for acid mine drainage[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33: 2793-2799.
- [6] Sani R K, Peyton B M, Dohnalkova A, et al. Reduction of uranium(VI) under sulfate-reducing conditions in the presence of Fe(III)-(hydr)oxides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(12): 2639-2648.
- [7] Carepoa M, Baptistaa G, Fauqueb J, et al. Hydrogen metabolism in *Desulfovibrio desulfuricans* strain New Jersey (NCIMB8313)—comparative study with *D. Vulgaris* and *D. gigas* species [J]. *Anaerobe*, 2002, 8: 325-332.
- [8] 赵宇华, 叶央芳, 刘学东. 硫酸盐还原菌及其影响因素[J]. *环境污染与防治*, 1997, 19(5): 41-43.
- [9] 冯颖, 康勇, 范福洲, 等. 单质铁强化生物还原法处理硫酸盐废水[J]. *中国给水排水*, 2005, 21(7): 32-35.

Zerovalent Iron Enhanced Biotreatment of Simulated Wastewater from in Situ Leach Uranium Mining

YI Zheng-ji^{1,2}, CAO Xin-xing¹, XIE Ye-gui¹

(1. Department of Chemistry and Material Science,

Hengyang Normal University, Hengyang Hunan 421008, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang Guizhou 550002, China)

Abstract: Batch and continuous flow column experiments based on three different systems, namely, sulfate reducing bacteria (SRB), zero-valent iron (ZVI) and SRB+ZVI, were conducted to treat simulated U(VI)-containing wastewater from in situ leach uranium mining. On the basis of this, whether ZVI can augment biological treatment of wastewater was also investigated. Anaerobic batch tests suggest that the combination of ZVI with SRB can enhance the removal of U(VI) synergistically. The removal efficiency of U(VI) was obviously higher in the SRB+ZVI combining reactor than the total rate of two control groups with a difference value of 13.4% for t=2h and 29.9% for t=4h. Column experiments indicate that the integrated reactor filled with both iron filings and SRB biofilms was more effective than the SRB bioreactor in the aspect of wastewater basification, desulfurization and U(VI) fixation.

Key words: zero-valent iron (ZVI); sulfate reducing bacteria (SRB); in situ leach uranium mining; desulfurization