

零价铁固定 U(VI) 的反应动力学及反应机理研究

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 衡阳市 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:采用序批式实验研究了零价铁(ZVI)固定铀的反应动力学和反应机理。结果表明:pH越低,ZVI处理U(VI)的效果越好。ZVI固定铀的反应关于铀浓度之间为准一级反应;但是关于ZVI浓度之间,在较低的ZVI浓度下符合准一级反应动力学,在较高的ZVI浓度下符合零级反应。铀的去除过程是一个依赖于ZVI自身及其腐蚀过程中产生的新生态H化学还原沉淀成铀矿所致。

关键词:零价铁;铀;动力学;机理

原地浸出采铀因具有投资少、周期短和工作条件好等诸多优势,已经成为疏松砂岩型铀矿床的主要开采方法。但在浸出过程结束后,大量放射性铀和伴生重金属滞留于浸出区,如不及时加以处理,这些污染离子便会通过渗透扩散作用迁移到含矿含水层,从而威胁下游地下水资源。如何有效治理地浸废水中的放射性U污染已成为环境工作者面临的严峻问题。目前主要通过将污染液抽出至地表后采用理化方法净化(如石灰碱化或离子交换法),该方法不仅成本高,而且存在再生污染。众所周知,四价的 UO_2 为自然界铀最稳定的存在形式,因此将地浸废水中的U(VI)还原原位转化为U(IV),重新沉淀形成沥青铀矿,是消除铀污染的理想方法。粒状零价铁(ZVI)作为一种构建可渗透性反应墙(PRB)的活性材料,以前主要用于去除地下水中的有机卤素化合物,现已成为“原位化学修复技术研究”的热点。在我国关于ZVI-PRB技术才刚刚起步,目前仅限于室内研究。本文通过序批式试验对ZVI去除铀的反应动力学进行了初步探讨,旨在为地浸采铀井场废水的原位化学修复提供一定的参考依据。

1 实验部分

1.1 实验试剂

所用还原性零价铁粉均来源于天津福晨化学试剂厂,粒径为 $76\ \mu\text{m}$,分析纯。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,以除去表面杂志及氧化层,再用去离子水冲洗3次,洗去残留 H_2SO_4 和Fe(II),然后用乙醇洗净,干燥备用。

1 mg/mL铀标准溶液配制参照《中华人民共和国核工业部部颁标准(EJ267.2-84)》提供的标准方法配制。其它浓度的铀贮备溶液均由1 mg/mL的U(VI)标准溶液稀释而成。

1.2 ZVI固定和去除铀的动力学实验

在系列 $V=600\ \text{mL}$ 的锥形瓶中按照各种不同的配比,依次加入目标污染物U(VI)和还原性铁粉,液相总体积为300 mL左右, N_2 吹脱10 min驱除溶解氧。除非特别说明,均维持反应体系pH为3.0;室温 25°C 下进行。用橡胶塞密封,以提供还原条件,为消除表面反应的外传质阻力影响,锥形瓶放置于200 r/min的振荡器上摇晃。定期取样过滤后分析滤液中的铀浓度,直至反应体系中铀浓度不再发生变化(反应时间根据不同的反应条件而改变)。

1.3 样品测定和测试

U(VI)浓度参照上述标准EJ267.2-84提供的标准方法进行测定。反应完毕后,倾去上清液,将剩余残渣颗粒直接置于Philips XL30型环境扫描电镜样品室直接进行观察,对比反应前和反应后的表面形貌差异。

2 结果与讨论

2.1 pH值对铀去除效果的影响

由图 1 可见,溶液中铀的去除率随溶液的初始值的升高而降低。这是因为在(弱)酸性条件下,铀主要是以更适合被零价铁还原的铀酰离子 UO_2^{2+} 存在,而在接近中性或者呈碱性下,铀主要以 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 和 $UO_2(CO_3)_2^{4-}$ 络合物的形式存在,而这些络离子将阻止铀被零价铁还原沉淀。结果说明,酸性条件对于 ZVI 处理 U(VI) 效果更佳。酸法采铀结束后,滞留于浸出区的废水 pH 一般在 2~4,具有较强的酸性,因此对利用 ZVI 进行处理较为有利。

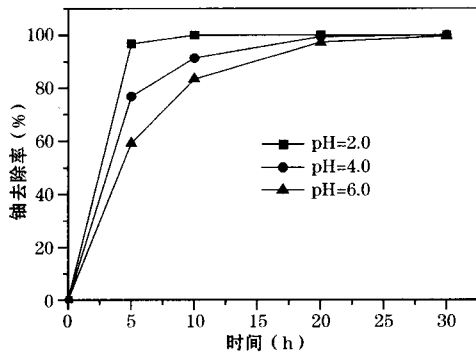


图 1 初始 pH 值对铀去除的影响

2.2 ZVI 粉用量对铀去除效果的影响

图 2 反映了不同 ZVI 用量和浓度对固定浓度的铀的去除效果。由图 2 可见,铀的去除均比较迅速,一般在 60 h 以内均可被完全去除,而且铀去除速度随着 ZVI 浓度的升高而加快。对不同初始 ZVI 浓度下的铀去除动力学曲线数据进行线性回归,作出 $\ln C_t/C_0 - t$ 关系曲线,所得直线斜率 k_1 值(即反应速率常数)列于表 1。结果表明,不同 ZVI 用量和浓度对固定浓度的铀的去除反应均符合准一级反应动力学,当 ZVI 浓度从 1.0% 增加到 30.0% 时,反应速率常数 k_1 增加了近 10 倍(由 0.0812 增加到 0.9148)。

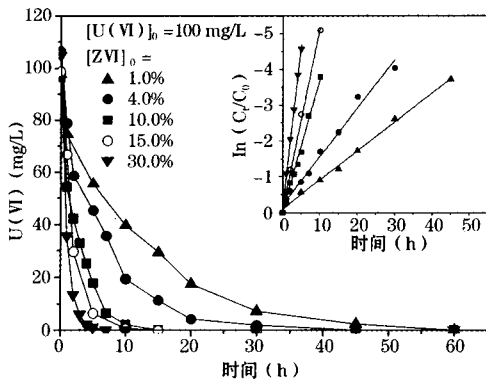


图 2 不同 ZVI 浓度和固定铀浓度下动力学曲线和 $\ln C_t/C_0 - t$ 关系曲线

表 1 不同 ZVI 浓度和固定铀浓度条件下反应动力学常数

ZVI 浓度 (w/v, 按固液比计算)	U(VI) 浓度 (mg/L)	ZVI : U(VI) 摩尔比	k_1 (h^{-1})	R^2
1.0%	97.83	429	0.0812	0.998
4.0%	106.36	1578	0.1359	0.992
5.0%	96.55	4346	0.3703	0.994
15.0%	98.61	6383	0.5151	0.998
30.0%	104.85	12007	0.9148	0.997

2.3 ZVI/U(VI) 摩尔比固定的条件下对铀去除的影响

图 3 反映了在 ZVI/U(VI) 摩尔比为定值,但初始 U(VI) 浓度和 ZVI 浓度不同的条件下铀的去除效果。4 组实验的 ZVI/U(VI) 初始摩尔比均设定为 1200, ZVI 的浓度在 1.7% ~ 10.2% 之间变化。由图 3 可见,铀的去除均比较迅速,一般在 35 h 以内均可以被完全去除。对几组铀去除动力学曲线数据进行线性回归,作出 $\ln C_t/C_0 - t$ 关系曲线,所得直线斜率 k_1 值(即反应速率常数)列于表 2。图 3 表明,4 组铀去除反应均符合准一级反应动力学,并且在 ZVI/U(VI) 摩尔比固定条件下,反应速率常数也基本相同,大致在 0.145 ~ 0.170 之间变化。

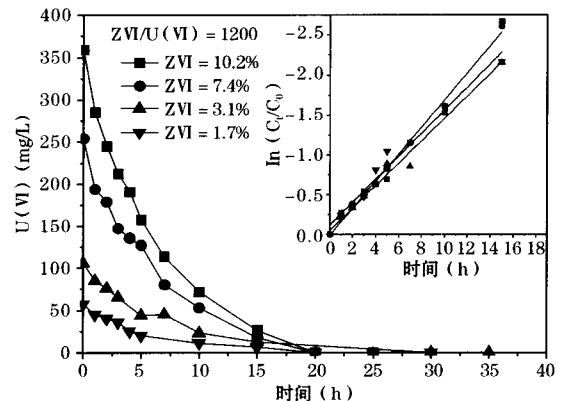


图 3 固定摩尔比 ZVI/U(VI) 条件下的动力学和 $\ln C_t/C_0 - t$ 关系曲线

表 2 ZVI 和 U(VI) 摩尔比固定情形下各反应动力学常数

ZVI 浓度 (w/v, 按固液比计算)	U(VI) 浓度 (mg/L)	ZVI : U(VI) 摩尔比	k_1 (h^{-1})	R^2
1.7%	57.22	1247	0.1452	0.987
3.1%	106.26	1224	0.1551	0.999
7.4%	254.22	1221	0.1694	0.994
10.2%	359.11	1191	0.1696	0.998

2.4 初始铀浓度 U(VI) 对铀去除的影响

图 4 反映了 ZVI 浓度固定的条件下,初始铀浓度高低对 U(VI) 去除效果的影响。每组实验 ZVI 初始浓度设定为 2.0% 时,铀的初始浓度在 50 ~ 300

mg/L 之间变化。由图 4 可见,初始铀浓度越高,铀被彻底去除所需要的时间则越长。对铀去除动力学曲线数据进行线性回归,作出 $\ln C_t/C_0 - t$ 关系曲线,所得直线斜率 k_1 值(即反应速率常数)列于表 3。结果表明,不同初始铀浓度和 ZVI 浓度固定条件下的铀去除反应均符合准一级反应动力学,当初始铀浓度从 50 mg/L 增加到 300 mg/L 时,反应速率常数降低了 10 倍(由 0.017 增加到 0.1761)。该结果还说明,ZVI 去除铀的反应速率跟 ZVI 表面的活性位点的数目密切相关,ZVI/U(VI) 的初始摩尔比是影响反应速率快慢的一个重要因素。

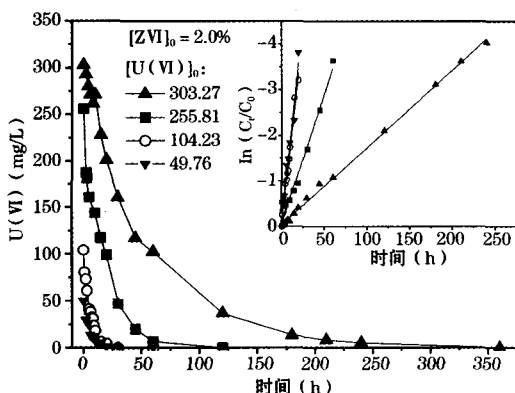


图 4 固定 ZVI 浓度下不同初始铀浓度动力学和 $\ln C_t/C_0 - t$ 关系曲线

表 3 固定量的 ZVI 和不同量的 U(VI) 反应的动力学常数

ZVI 浓度 (w/v, 按固液比计算)	U(VI) 浓度 (mg/L)	ZVI : U(VI) 摩尔比	k_1 (h^{-1})	R^2
2.0%	49.76	1687	0.1761	0.986
2.0%	104.23	805	0.1663	0.993
2.0%	255.81	328	0.0569	0.994
2.0%	303.27	277	0.017	0.999

2.5 ZVI 浓度变化对铀去除效果的影响

由前面的讨论可知,ZVI 固定 U(VI) 的反应可能涉及到表面反应,金属的表面积对铀的还原动力学应该会产生显著的影响。由于可参加反应的活性位点的数目多少将会直接影响 U(VI) 的去除速率,所以增加溶液中 ZVI 的浓度可能会增加更多的反应活性位点,进而加快反应速度。为了深入探讨更宽范围的 ZVI 浓度对 U(VI) 的去除效果的影响,固定初始铀浓度为 300 mg/L, ZVI 浓度在 0~40.0% 之间变化,按照前述同样的方法计算出反应速率常数 k_1 ,并以 k_1 对 ZVI 浓度作图,进行非线性拟合(见图 5)。

图 5 的拟合结果表明,ZVI 固定铀的反应动力学常数 k_1 跟 ZVI 浓度之间近似符合下列酶促反应

动力学模型:

$$k_1 = \frac{k_{\max} [ZVI]}{k_0 + [ZVI]}$$

其中, $k_{\max} = 2.758 h^{-1}$, $k_0 = 9.14\%$ 。

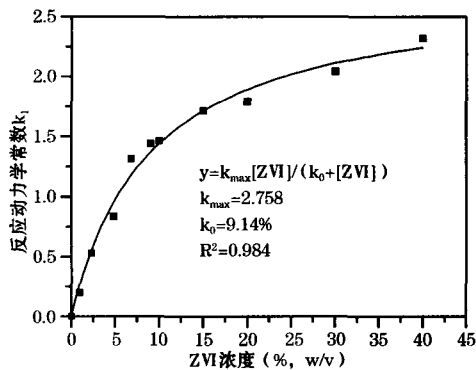


图 5 ZVI 浓度对铀固定的反应动力学常数的影响

在上述公式中, $[ZVI]$ 表示 ZVI 的初始浓度(按照固液比计算), k_1 (h^{-1}) 表示准一级反应动力学常数,回归系数 k_{\max} 代表最大反应速率常数, k_0 类似于米曼氏方程式中的 K_m 。 k_0 在这里表示的含义是:达到最大反应速率常数一半时的底物 ZVI 的浓度。结合上述公式和米曼氏酶促反应动力学本身的含义,可以得出下面的结论:ZVI 固定铀的反应关于铀浓度之间为准一级反应;但是关于 $[ZVI]$ 之间,在较低的 $[ZVI]$ 下符合准一级反应动力学,在较高的 $[ZVI]$ 下符合零级反应。也就是说,当溶液中 $[ZVI]$ 的浓度和位点足以饱和所有的 U(VI) 时,继续增加 $[ZVI]$ 不会使反应速度进一步提高。这也说明,铀的固定并非单纯的物理吸附所引起,而是由 ZVI 表面参与催化的化学反应。对于表面催化反应而言,反应速率跟催化表面的活性位点和固相溶质的浓度有关,催化表面活性位点跟催化剂的表面积成正比,同时与催化剂的浓度也有关。

2.6 动态条件下零价铁处理溶液中 U(VI) 的可能机理分析

图 6(a) 和图 6(b) 为还原性铁粉固定铀的反应时,反应前和反应后的环境扫描电镜 (ESEM) 的对照图。从图中可以看出,反应前的零价铁粉较为分散,表面较为平滑,然而反应后变得紧凑,说明反应过程发生了铁表面的腐蚀,有新的物质生成并沉积在还原性铁粉的表面上。从图 6(b) 中可发现,反应后的铁粉表面有一个非常明显的变化,有大量微米级沥青铀矿 (UO_2) 沉淀形成。实际上在动态振摇过程中,可以使次生腐蚀产物从 ZVI 表面剥离开来,裸

露的 ZVI 表面有助于加速 U(VI) 的化学还原沉淀反应;同时振荡也会加快析氢腐蚀的速度,产生大量

新生态 H 原子。沥青铀矿 UO_2 的形成可能是由于 ZVI 本身和新生态氢共同参与还原铀酰离子的结果。

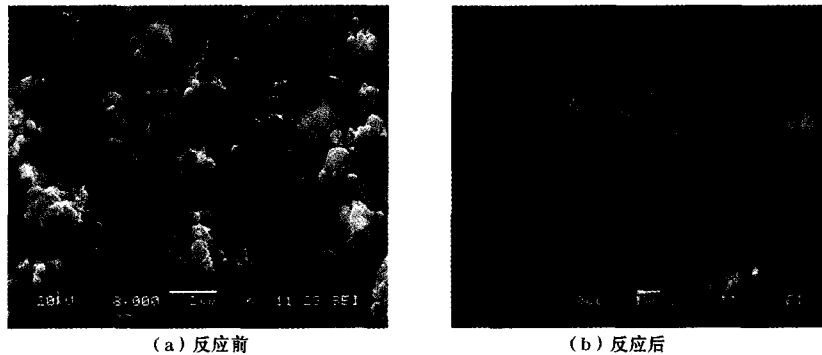


图 6 动态条件下反应前和反应后零价铁的环境扫描电镜 (ESEM) 照片

3 结 论

在 pH 越低的条件下,利用 ZVI 处理 U(VI) 的效果越佳。ZVI 固定 U(VI) 的反应关于铀浓度之间为准一级反应;但是关于 [ZVI] 之间,在较低的 [ZVI] 下符合准一级反应动力学,在较高的 [ZVI] 下符合零级反应。也就是说,当溶液中 [ZVI] 的浓度和位点足以饱和所有的 U(VI) 时,继续增加 [ZVI] 不会使反应速度进一步提高。铀的去除主要依靠 ZVI 自身及其腐蚀后产生的新生态氢化学还原铀酰离子沉淀和成矿所致。

参考文献:

- [1] 阙为民. 原地浸出采铀反应动力学和物质运移 [M]. 北京: 原子能科学出版社, 2002.

- [2] 胡丽娟,董晓丹,周 琪. 零价铁修复土壤及地下水的 PRB 技术 [J]. 环境保护科学, 2005, 31(130): 48 ~ 50.
- [3] 吴德礼,马鲁铭,王 铮,等. 零价金属及其化合物降解污染物的研究进展 [J]. 环境科学动态, 2005, (2): 32 ~ 35.
- [4] Abdelouas A, Lutze W, Nuttall H E. Chemical reduction of uranium in groundwater at a mill tailings site [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1998, 34: 343 ~ 361.
- [5] 沈 同,王镜岩. 生物化学 (第二版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1991.

(收稿日期: 2008 - 10 - 02)

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

(上接第 50 页)

现顶板原岩厚度较小, 应立即停止。

为保证人员设备安全施工, 在施工区域内建立地压活动监测点, 采用 YSSB 岩体声发射仪进行 24 h 不间断监测。划定警戒区域, 控制进入警戒区域的人员数量, 并制定应急撤离预案。

4 结 语

由于大量采空区的存在, 三道庄矿区自露采基建开始, 空区探测与处理工作就成为了日常剥采工作的重要组成部分。近年来通过各种探测方法的结合运用, 已经在矿区精确探测了大量的采空区, 并及时进行了处理。从 1998 年至 2007 年底, 洛钼集团矿山公司成功处理空区 149 次, 处理空区面积

412998 m^2 , 处理空区体积 4219059 m^3 。地下采空区的准确探测和安全有效治理, 使矿山资源得以合理开发利用, 确保了企业稳定、健康、持续发展, 使并取得了良好的经济效益, 同时为具有类似条件的工程积累了宝贵的经验。

参考文献:

- [1] 宋嘉栋, 王 坚. 地下采空区顶板矿体露天开采工艺 [J]. 有色金属, 2000, (5): 14 ~ 18.
- [2] 《采矿手册》编辑委员会. 采矿手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991.
- [3] 王春毅, 王永红, 程秀升. 露天矿境界内地下采空区探测实践 [J]. 采矿技术, 2008, (6).

(收稿日期: 2008 - 10 - 27)

作者简介: 谢九敬 (1970 -), 男, 河南栾川人, 采矿工程师, 主要从事于矿山安全管理及采空区处理。