



## 硫酸盐还原菌颗粒污泥去除 U(VI) 的影响因素及稳定性

谢水波<sup>1,2</sup>, 陈 胜<sup>1</sup>, 马华龙<sup>1</sup>, 唐振平<sup>1</sup>, 曾涛涛<sup>1</sup>, 凌 辉<sup>1</sup>, 吴宇琦<sup>1</sup>

- (1. 南华大学 污染控制与资源化技术湖南省重点实验室, 衡阳 421001;
2. 南华大学 铀矿冶生物技术国防重点学科实验室, 衡阳 421001)

**摘 要:** 探讨 U(VI) 初始浓度、COD、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^0$  等对硫酸盐还原菌颗粒污泥(SRBGS)去除 U(VI) 的影响, 讨论其去除 U(VI) 的稳定性, 并利用 XPS 分析 U(VI) 还原产物的形态特征。结果表明: 当 COD 为 300~1500 mg/L 时, 随着 COD 浓度的升高, U(VI) 的去除速率加快;  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度低于 1500 mg/L 对 U(VI) 的去除有促进作用;  $\text{Cu}^{2+}$  浓度低于 100 mg/L 时, U(VI) 还原未受显著影响, 但当其增至 200 mg/L 时, U(VI) 还原受到完全抑制; 投加铁粉大大提高了 U(VI) 的去除速率, 20 h 内, U(VI) 的去除率达到 100%。SRB 颗粒污泥能够长期使用, 最佳水力停留时间 12.5 h,  $\text{NO}_3^-$  能使已还原的 U(VI) 再氧化。XPS 分析表明, 颗粒污泥表面沉积或吸附了铀, 且以 U(IV) 为主。  
**关键词:** SRB 颗粒污泥; U(VI); 影响因素; 稳定性

中图分类号: X703.5

文献标志码: A

## Influence factors and stability of U(VI) removal by sulfate reducing bacteria granular sludge

XIE Shui-bo<sup>1,2</sup>, CHEN Sheng<sup>1</sup>, MA Hua-long<sup>1</sup>, TANG Zhen-ping<sup>1</sup>, ZENG Tao-tao<sup>1</sup>, LING Hui<sup>1</sup>, WU Yu-qi<sup>1</sup>

- (1. Hunan Provincial Key Laboratory of Pollution Control and Resources Technology, University of South China, Hengyang 421001, China;
2. Key Discipline Laboratory of National Defence for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy, University of South China, Hengyang 421001, China)

**Abstract:** The effect of initial U(VI) concentration, COD,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^0$  on U(VI) removal by sulfate reducing bacteria granular sludge (SRBGS) for U(VI) removal was investigated. The removal stability was analyzed, then the deposit valence of uranium was studied. The results show that U(VI) reduction prefers a higher COD and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration at the range of 300–1500 mg/L. U(VI) removal is accelerated with increasing COD concentration and can be promoted when  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration is less than 1500 mg/L. The existing of  $\text{Cu}^{2+}$  do not affect U(VI) removal appreciably when its concentration is less than 100 mg/L, but U(VI) removal can not be inhibited completely while its concentration reaches 200 mg/L. Adding iron greatly improves U(VI) removal rate, U(VI) removal rate reaches 100% within 20 h. The SRBGS sludge can be long-term used, and the optimal hydraulic stay time(HRT) is 12.5 h. U(VI) can be reoxidized by  $\text{NO}_3^-$ . XPS analysis results indicate that the deposition of U element on SRBGS in main valence of U(IV).

**Key words:** sulfate reducing granular sludge; U(VI); influencing factor; stability

铀是具有放射性的重金属, 是国防和核电发展重要战略性物质<sup>[1]</sup>。在铀矿冶和铀的使用过程中会产生含铀废水。铀不仅具有化学毒性, 还具有放射性, 对

人体造成双重毒害<sup>[2]</sup>。如何有效处理含铀废水, 是当前研究热点<sup>[3]</sup>。我国铀矿冶废水中铀浓度约为 5 mg/L<sup>[4]</sup>, 在地浸采铀结束后, 残留于浸出区的铀浓度

最高约为 20 mg/L<sup>[5]</sup>。铀的常见价态是六价和四价，U(VI)常以铀酰离子(UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>)形式存在，易迁移扩散，而U(IV)常以 UO<sub>2</sub> 形式存在，迁移能力有限。因而，如何将U(VI)转化为U(IV)是含铀废水处理或资源回收过程的关键。研究表明，硫酸盐还原菌(SRB)可通过酶促作用将水溶性 U(VI)还原为难溶性 U(IV)，达到铀污染控制目的<sup>[6-7]</sup>。但微生物还原产物不一定是稳定的沥青铀矿(UO<sub>2</sub>)，其仍存留在环境中，依然存在被环境重新氧化成 U(VI)的风险<sup>[8-11]</sup>。纯种细菌 U(VI)还原/沉淀法对温度、溶解氧以及防止杂菌污染等条件要求苛刻，菌种也易流失。RODRIGUEZ 等<sup>[12-13]</sup>用产甲烷颗粒污泥处理含 U(VI)废水，发现颗粒污泥具有稳定的 U(VI)还原去除能力，柱试验 U(VI)的去除率超过 99.8%；NANCHARAIH 等<sup>[14]</sup>用好氧颗粒污泥还原固定 U(VI)，U(VI)去除量达到 0.93 mmol/g 挥发性悬浮物(VSS)，颗粒污泥处理含 U(VI)废水已受到学者重视，但以 SRB 颗粒污泥处理含铀废水还未见报道。

本文作者通过控制环境条件，先制备以 SRB 为优势菌属的颗粒污泥，并探讨了 U(VI)初始浓度、COD、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>0</sup> 等对 SRB 颗粒污泥去除 U(VI)的影响，通过抗氧化性试验、长期运行试验、流动柱试验探讨其去除 U(VI)的稳定性，利用 XPS 谱探讨铀在颗粒污泥上的沉积形态，以揭示其去除 U(VI)的机理。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂与仪器

主要试剂：活性颗粒污泥采自湖南某柠檬酸厂，模拟含铀废水采用 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 根据 GBW04201 配制而成，驯化培养基成分：3300 mg/L 葡萄糖，4437 mg/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，230 mg/L NH<sub>4</sub>Cl，65 mg/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>，1250 mg/L NaHCO<sub>3</sub>，500 mg/L 酵母浸膏，32 mg/L FeSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O，38 mg/L CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O，42 mg/L MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O。上述试剂均为市售分析纯。

主要仪器：扫描电子显微镜(FEI Quanta-200，美国 FEI 公司生产)；紫外可见分光光度计(T6，北京普析通用仪器有限责任公司生产)；火焰原子吸收分光光度计(岛津 AA-6300，日本)；X 射线光电子能谱仪(Thermo Scientific ESCALAB 250Xi，美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产)。

### 1.2 SRB 颗粒污泥去除 U(VI)的影响因素试验

取铀标准溶液 20 mL 与高温灭菌的驯化培养基 10 mL 置于 150 mL 血清瓶中，用去离子水定容至 100

mL，此时培养液 U(VI)浓度为 20 mg/L。将驯化后的颗粒污泥淘洗两遍并快速称取质量、转移至血清瓶，用 1.0 mol/L NaOH 和 HCl 溶液调节 pH 为 6.0，于 35 °C 下振荡培养，污泥投加量以挥发性悬浮固体(VSS)计，为 0.612 g/L。定时取样，以 8000 r/min 离心 10 min，测定上清液中 U(VI)浓度。U(VI)的浓度采用 5Br-PADAP 分光光度法测定。试验主要考察 U(VI)初始浓度的影响(5、10、20、30 mg/L)、葡萄糖投加量(以化学需氧量 COD 计，0、300、600、1500 mg/L)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度(0、50、100、300、600、1500 mg/L)、Cu<sup>2+</sup>浓度(0、20、50、100、200 mg/L)、投加还原铁(Fe<sup>0</sup>)对 U(VI)去除性能的影响。

### 1.3 动态柱试验

在自制上流式厌氧反应器中开展动态试验，实验柱直径 3 cm，高 40 cm，有效容积 200 mL，其构造如图 1 所示。柱中充填 25 g 湿 SRB 颗粒污泥，通过蠕动泵从实验柱底部注入含铀培养液，培养液按上述比例配置。

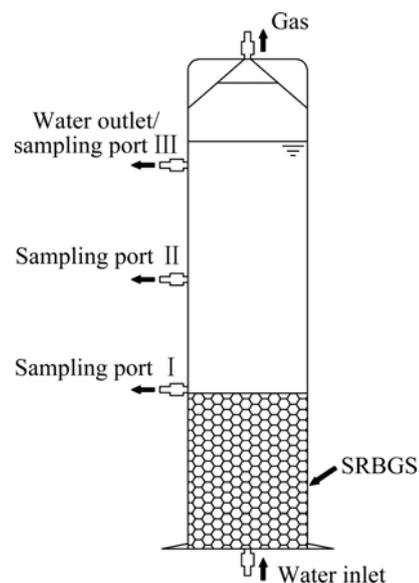


图 1 上流式厌氧反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of upflow anaerobic sludge blanket

## 2 结果与讨论

### 2.1 SRB 颗粒污泥的形貌表征

实验用 SRB 颗粒污泥照片及环境扫描电子显微镜(ESEM)照片如图 2 所示。颗粒污泥粒径为 0.5~3 mm，其表层团簇着大量的微生物，主要以球状菌为主，部分为杆状菌(见图 2(b))；内核主要以杆状菌为主，微生物的粒径大多数在 2 μm(见图 2(c))。

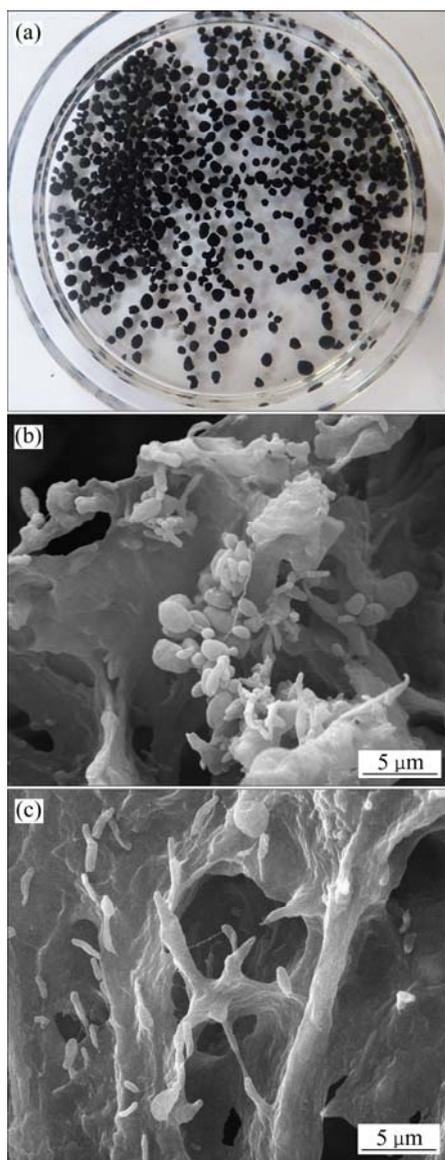


图 2 实验用 SRB 颗粒污泥形貌

Fig. 2 Morphologies of sulfate reducing bacteria granular sludge: (a) Image of SRBGS; (b) ESMS observation of surface of SRBGS; (c) ESMS observation of inner layer of SRBGS

### 2.2 U(VI) 初始浓度对 U(VI) 去除的影响

地浸与堆浸渗出废水中铀的浓度一般在 5 mg/L 以下, 在余酸较多或存在凸镜体时, 坑道渗出液中铀的浓度有时可达 25mg/L。故在 U(VI) 的初始浓度对其去除率的影响试验中, 设置铀浓度为 5~30 mg/L, 溶液 pH 值为 6.0, 污泥 VSS 投加量为 0.612 g/L 时, 其结果如图 3 所示。SRB 颗粒污泥对不同浓度的 U(VI) 溶液去除效果不一样, 从去除率上看, 铀浓度为 20、30 mg/L 时, 去除率最高达到 98.90% 左右, 而铀浓度为 5、10 mg/L 时, 去除率分别为 94.63%、97.06%, 但这并不能说明低浓度铀的去除效果差, 由于在铀浓

度为 5、10、20 mg/L 时, 铀最终剩余量相当, 都在 0.26 mg/L 左右, 该残余量并没有达到排放标准。由于 U(VI) 浓度为 20 mg/L 的实验结果已经能反映该体系去除铀的特性, 故其他实验选定 U(VI) 浓度为 20 mg/L。

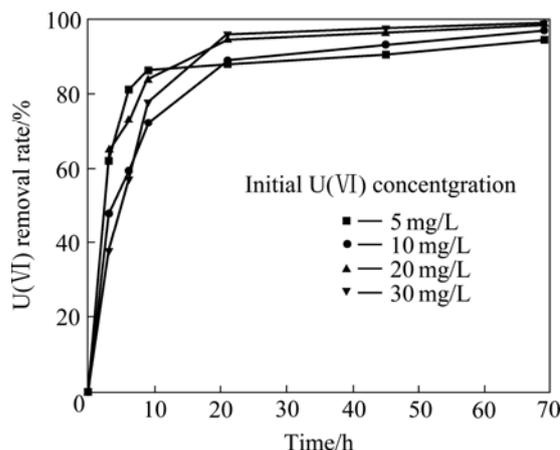


图 3 U(VI) 初始浓度对其去除率的影响

Fig. 3 Effect of initial U(VI) concentration on U(VI) removal rate

### 2.3 COD 浓度对 U(VI) 去除的影响

在溶液初始 U(VI) 浓度为 20 mg/L、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度为 300 mg/L 条件下, 研究葡萄糖投加量(以 COD 计)对 U(VI) 去除的影响, 其结果如图 4 所示。由图 4 可知, 当 COD 浓度为 300、600、1500 mg/L 时, 随着 COD 浓度的升高, U(VI) 的去除速率也加快, COD 浓度为 1500 mg/L 时, 颗粒污泥在 21 h 内基本完成了对 U(VI) 的去除; 45 h 后, 三者 U(VI) 去除率基本一致, 最终去除率均达到 97% 以上; 而 COD 浓度为 0 mg/L 时, U(VI) 的去除速率较缓慢, 21 h 后, 基本稳定, 最终去除率仅为 80% 左右。实验中选用葡萄糖作为碳源和电子供体, 随着葡萄糖(COD)浓度的升高, 碳源和电子供体充足, SRB 颗粒污泥表现出较快的铀去除率, 而无 COD 实验组 U(VI) 的去除可能是一方面颗粒污泥表面上的羧基、羟基、磷酸基等活性基团对铀有吸附去除作用, 另一方面附着于颗粒污泥上的有机物充当电子供体, 短时间内维持微生物活性, 保证了铀的还原。据此推测, SRB 颗粒污泥去除废水中 U(VI) 可表示为如下反应过程:



其中反应式(1)为吸附、解吸反应, 反应式(2)为还原、沉淀反应。

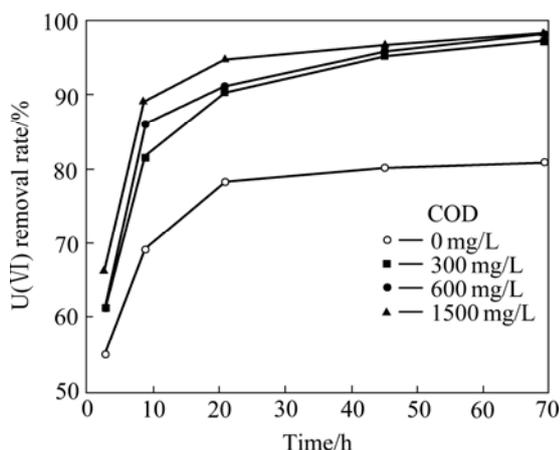
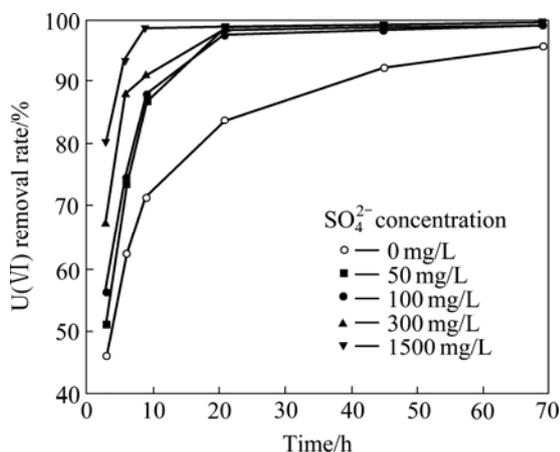


图4 COD浓度对U(VI)去除的影响

Fig. 4 Effect of COD concentration on U(VI) removal rate

## 2.4 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度对U(VI)去除的影响

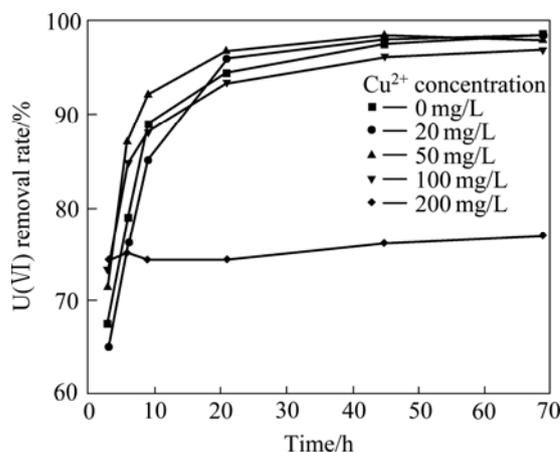
$\text{SO}_4^{2-}$ 作为SRB所产生电子的最终受体,其浓度大小对SRB有一定刺激作用。在溶液初始U(VI)浓度为20 mg/L、COD浓度为300 mg/L条件下,考察不同 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度对U(VI)去除的影响,其结果如图5所示。由图5可知,随着 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度的升高,初期(3 h),颗粒污泥对U(VI)的去除率呈显著递增趋势;9 h后, $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度为1500 mg/L的实验组已基本完成对U(VI)的去除,而 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度为0、50、100、300 mg/L的实验组,U(VI)的去除率分别为71.42%、87.13%、87.91%、90.95%。这可能是由于 $\text{SO}_4^{2-}$ 作为SRB电子受体对SRB有一定刺激作用,其浓度增加微生物活性增强,故U(VI)的生物还原/沉淀速率增大,且U(VI)在热力学上较 $\text{SO}_4^{2-}$ 具有更强的竞争电子能力<sup>[15-16]</sup>,当 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度低于1500 mg/L时,并不影响SRB对U(VI)生物还原过程。许雅玲等<sup>[17]</sup>研究表明,当 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度低于

图5  $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度对U(VI)去除的影响Fig. 5 Effect of  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration on U(VI) removal rate

2000 mg/L,  $\text{Cu}^{2+}$ 去除率随 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度的增加而升高,这一结论与本研究中的结果类似。

## 2.5 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度对U(VI)去除的影响

铀矿冶废水中常含有其他重金属离子,其中 $\text{Cu}^{2+}$ 对SRB有较强的活性抑制作用<sup>[18]</sup>。本实验在溶液初始U(VI)浓度20 mg/L、COD和 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度均为300 mg/L条件下考察 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度对U(VI)去除的影响。图6和7所示分别为不同 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度下SRB颗粒污泥去除U(VI)和 $\text{Cu}^{2+}$ 的情况。由图6可知,当初始 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度低于100 mg/L时,U(VI)还原动力学曲线与空白对照组差异较小,70 h后,U(VI)去除率可达98%左右,说明 $\text{Cu}^{2+}$ 在0~100 mg/L范围内时,对U(VI)还原影响很小。当初始 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度升高至200 mg/L时,U(VI)浓度在初期(前3 h)下降后保持稳定,最终去除率仅为77%左右,表明U(VI)还原受到抑制。JALALI等<sup>[19]</sup>研究发现, $\text{Cu}^{2+}$ 对SRB的致死浓度为150 mg/L。可能是 $\text{Cu}^{2+}$ 与呼吸链末端脱氢酶的FeS蛋白的活性中心相结合,破坏了蛋白的活性中心,从而使该蛋白质失去氧化电子供体的能力,抑制了U(VI)的生物还原效率<sup>[20]</sup>。而在开始的3 h内,随着反应时间的延长,U(VI)的去除率反而升高,可能是由于颗粒污泥结构密实,对溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ 有一定的缓冲作用,延迟了 $\text{Cu}^{2+}$ 对SRB还原活性的抑制作用。同时,SRB还原 $\text{SO}_4^{2-}$ 产生的 $\text{H}_2\text{S}$ 与 $\text{Cu}^{2+}$ 生成 $\text{Cu}_2\text{S}$ 沉淀对U(VI)有絮凝去除作用。由图7可知, $\text{Cu}^{2+}$ 离子初始浓度为20、50、100、200 mg/L时,处理后 $\text{Cu}^{2+}$ 残余浓度分别为0.071、0.089、0.108、5.419 mg/L。当 $\text{Cu}^{2+}$ 初始浓度低于50 mg/L时, $\text{Cu}^{2+}$ 去除率在99.5%以上;当 $\text{Cu}^{2+}$ 初始浓度为100 mg/L时, $\text{Cu}^{2+}$ 去除率也达到了97.1%。可见,在U(VI)和 $\text{Cu}^{2+}$ 共存条件下, $\text{Cu}^{2+}$ 初始浓度低于100 mg/L时,SRB颗粒污

图6  $\text{Cu}^{2+}$ 对U(VI)去除的影响Fig. 6 Effect of  $\text{Cu}^{2+}$  on U(VI) removal rate

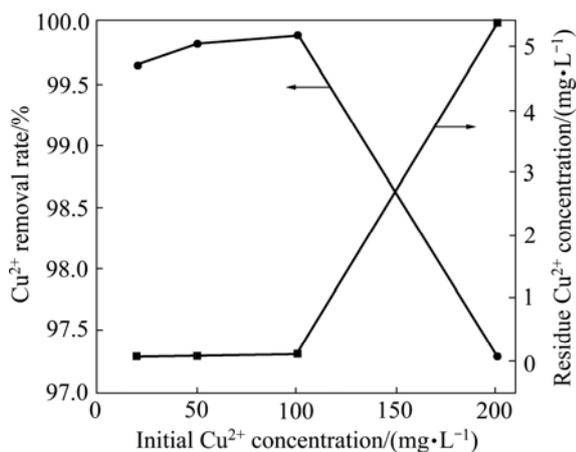


图 7 SRBGS 对 Cu<sup>2+</sup> 的去除效果

Fig. 7 Effect of SRBGS on Cu<sup>2+</sup> removal rate

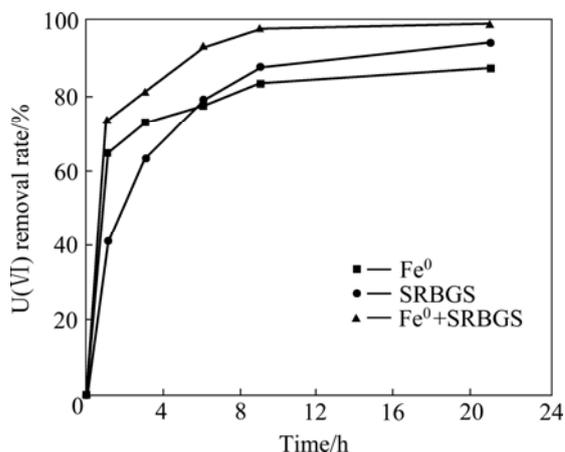


图 8 Fe<sup>0</sup> 对 U(VI) 去除的影响

Fig. 8 Effect of Fe<sup>0</sup> on U(VI) removal rate

泥对两种重金属都有较好的去除作用。

### 2.6 铁粉对 U(VI) 去除的影响

零价铁(Fe<sup>0</sup>)处理含 U(VI) 废水已经成为研究热点<sup>[20-22]</sup>。本实验中在溶液初始 U(VI) 浓度为 20 mg/L、COD 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度均为 300 mg/L 条件下, 投加 1 g/L 铁粉, 考察 Fe<sup>0</sup> 对 U(VI) 去除的影响, 其实验结果如图 8 所示。铁粉和微生物均可单独去除溶液中 U(VI), 其中颗粒污泥在 20 h 内对 U(VI) 的去除率约为 94%; 而铁粉在 9 h 内使 U(VI) 去除率达到约 83% 后, U(VI) 去除率便逐步趋于平稳, 20 h 后仍只有 88%。分析认为铁粉还原去除 U(VI) 是发生在铁粉表面的氧化还原反应, 其动力主要来源于 Fe(II)/Fe(III)<sup>[20]</sup>, 铁粉在水相中发生式(3)和(4)所示的反应, 生成 Fe(II), 当水相中 U(VI) 接触到铁粉表面并被吸附时, 便立即与 Fe(II) 发生反应(5), U(VI) 被还原为 U(IV) 后沉积于铁粉表面, 阻碍了铁粉与水相的接触以及水相中剩余 U(VI) 的还原。因此, 投加铁粉的实验组在反应初期, U(VI) 去除率较好; 而后期, 却趋于平稳不再增大。

相对来说, 同时投加铁粉和微生物的实验组, U(VI) 还原去除最快, 在 9 h 内, U(VI) 去除率就可达到 98%, 20 h 内, 达到 100%。结果表明: 铁粉和微生物在还原去除 U(VI) 时具有促进作用, 反应初始阶段, 水相中溶解一定 O<sub>2</sub>, 铁粉与 O<sub>2</sub> 发生反应(3), 为微生物还原创造了厌氧环境, 促进了 U(VI) 的还原。这与周泉宇等<sup>[23]</sup>利用 SRB 和零价铁协同处理含铀废水结果类似。



### 2.7 SRB 颗粒污泥去除 U(VI) 的稳定性

#### 2.7.1 抗氧化稳定性

U(VI) 的生物还原/沉淀过程需要在厌氧条件下进行, 自然环境变化, 如接触空气中, 或有氧化性物质存在, 可能使 U(IV) 重新氧化成 U(VI)。在溶液初始 U(VI) 浓度 20 mg/L、COD 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度均为 300 mg/L 条件下, 研究了已经被 SRB 颗粒污泥去除的 U(VI) 的抗氧化稳定性, 其实验结果如图 9 所示。从图 9 可以看出, 20 h 内, 3 个实验组对 U(VI) 的去除率基本一致, 在 21 h 对其中一组充入空气, 另一组添加 5mmol/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 与不作处理对照组相比, 充入空气组没有很大变化, 说明空气中 O<sub>2</sub> 对 U(VI) 的去除影响较小, 而添加 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 时, U(VI) 浓度有很大升高, 22.5 h, U(VI) 的去除率降低到 80% 左右, 说明部分已还原的 U(IV) 被重新氧化成 U(VI); 25 h 后, U(VI) 浓度又和对照组一致, 可能是被氧化的 U(VI) 又一次被 SRB 颗粒污泥吸

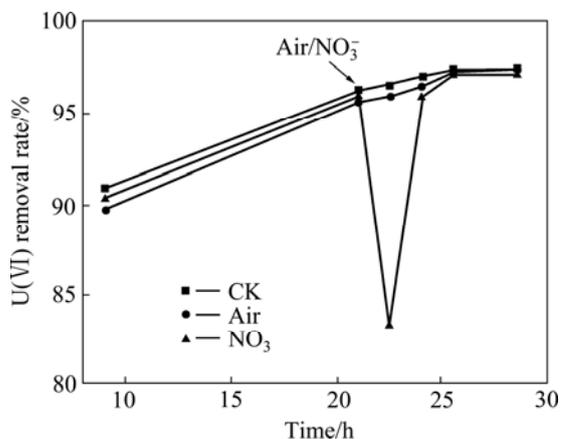


图 9 U(IV) 的抗氧化试验

Fig. 9 Experiment of Uranium resistance reoxidation

附/还原。SHARP 等<sup>[24]</sup>在探讨生物还原铀的稳定性实验中,将已原位固定化的铀在好氧条件下处理 2 个月,但没有造成实质性的铀再氧化,这与本实验充入空气的实验结果一致。总体来说,颗粒污泥对 U(VI) 的去除比较稳定。

### 2.7.2 长期稳定性

为了考察 SRB 颗粒污泥长期处理 U(VI) 的稳定性,每隔 6 d 更换一次上述含铀培养液,共更换 4 次,实验结果如图 10(a) 所示。从图 10(a) 可知,与初次接种相比,以后更换培养液后,第一天的去除率为 85%,较初次降低了 10% 左右;但 3 d 后,去除率仍能达到 95%,与初次基本持平;第二更换周期,颗粒污泥由乌黑色变为土褐色,并伴有部分颗粒破碎。分析认为,一方面,同一周期,3 d 后,培养液碳源减少,有毒物质(如  $H_2S$  等)增加,同时,随着用同一批颗粒污泥不断进行 U(VI) 去除实验,沉积在污泥上的铀含量不断增加,对颗粒污泥生物活性有抑制作用,从而导致铀还原速率降低,颗粒污泥解体。与厌氧活性污泥长期除铀<sup>[25]</sup>相比,每个周期内平均去除率更高,稳定性更好。

### 2.7.3 动态柱处理条件下的稳定性

为了进一步考察 SRB 颗粒污泥处理 U(VI) 废水的稳定性,室温(平均 30 °C 左右)条件下,在自制向上流厌氧反应器(图 1 所示装置)中开展动态试验。试验共分 4 段, I 段水力停留时间(HRT)为 20 h, II 段为 10 h, III 段为 12.5 h, IV 段 HRT 为 12.5 h。同时,加入 4 mmol/L  $NO_3^-$ , 其试验结果如图 10(b) 所示。由图 10(b) 可知, I 段试验刚开始就有较好的 U(VI) 去除率,5 d 后,3 个取样口 U(VI) 去除率均达到 98% 以上; II 段 HRT 由 20 h 突然变为 10 h,铀去除率也骤然降低,最终去除率在 95% 左右; III 段反应体系比较稳定,没有明显波动; IV 段当加入  $NO_3^-$  后, U(VI) 去除率紧稳定在 85% 左右。在保证体系有效运行的情况下,减少 HRT 能提高体系的处理效率和负荷能力。总体来说,体系最佳 HRT 为 12.5 h,而  $NO_3^-$  能使已还原的 U(VI) 再氧化,影响 U(VI) 最终处理效果,因此,在实际铀废水处理中应先进行  $NO_3^-$  的处理。

## 2.8 U(VI) 在 SRB 颗粒污泥上沉积价态分析

为了进一步验证经过 SRB 颗粒污泥处理, U(VI) 被还原为 U(IV) 在颗粒污泥上沉积,本研究中采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪对反应后的 SRB 颗粒污泥进行 XPS 分析,其结果如图 11 所示。由图 11 可知,在结合能为 380~382 eV 和 392~393 eV 有两处显著的出峰,分别代表  $U4f_{7/2}$  和  $U4f_{5/2}$  轨道。

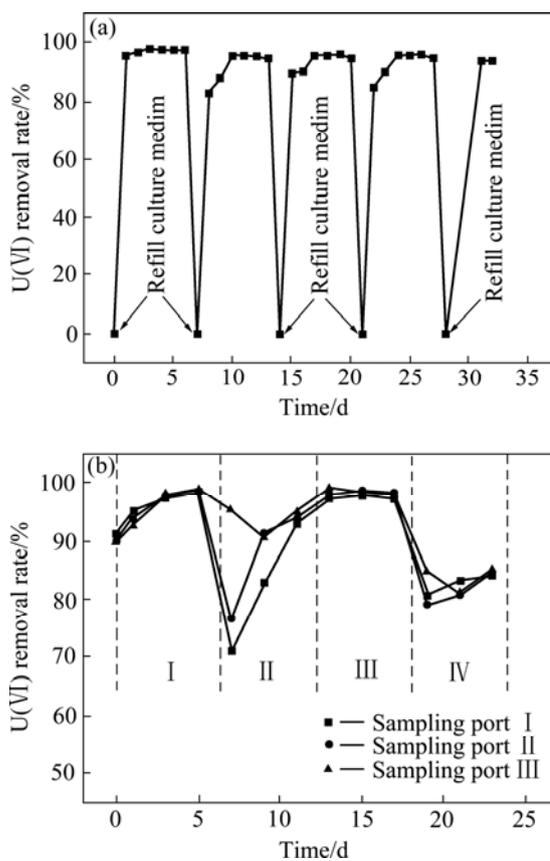


图 10 SRB 颗粒污泥去除 U(VI) 的持续性实验

Fig. 10 Persistent experiment of U(VI) removal by SRB granular sludge

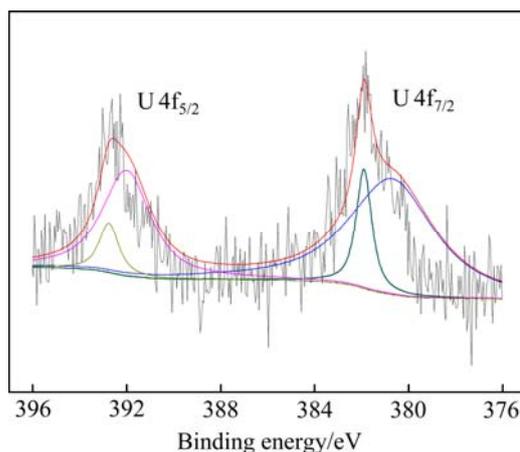


图 11 SRB 颗粒污泥中铀的 XPS 谱

Fig. 11 XPS spectra of uranium in SRB granular sludge

参考 XPS 手册,  $U4f_{7/2}$  轨道处的峰由  $UO_2$ (U(IV)) 在  $(380.3 \pm 0.4)$  eV 处的峰和  $UO_3$ (U(VI)) 在  $(381.6 \pm 0.3)$  eV 处的峰叠加而成,其含量比约为 5:1;  $U4f_{5/2}$  轨道的结合能比  $U4f_{7/2}$  轨道高 10.8 eV 左右。 $U4f_{5/2}$  轨道处的出峰由  $U_3O_8$  在 392 eV 处的峰和  $UO_3$ (U(VI)) 在

(392.65±0.15) eV 处的峰叠加而成,其含量比约为 5:1。由此可知,处理后铀主要是形成了稳定 U(IV);同时,也还残留部分 U(VI),该部分可能是菌体吸附所致。

### 3 结论

1) COD 浓度在 300~1500 mg/L 范围内,随着 COD 浓度升高,U(VI)的去除速率加快,当 COD 浓度为 1500 mg/L 时,颗粒污泥在 21 h 内基本完成了对 U(VI)的去除。

2)  $\text{SO}_4^{2-}$  作为 SRB 电子受体对 SRB 有一定刺激作用,随着其浓度的增加,微生物的活性随之增强, $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 1500 mg/L 的实验组 9 h 后, U(VI)的去除已基本完成。

3)  $\text{Cu}^{2+}$  对 SRB 的活性有抑制作用,当初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 200 mg/L 时, U(VI)最终去除率仅为 77%左右,同时, SRB 颗粒污泥对  $\text{Cu}^{2+}$  也有很好的去除作用。铁粉一方面自身能够还原 U(VI),另一方面可加速消耗水中溶解氧,促进 SRB 对 U(VI)还原。

4) 持续性试验表明,随着培养周期的增加, U(VI) 的去除率有所下降,同时, SRB 颗粒污泥有解体破碎的迹象。动态试验表明,体系最佳 HRT 为 12.5 h,而  $\text{NO}_3^-$  能使已还原的 U(VI)再氧化,影响 U(VI)最终处理效果,这与抗氧化试验结果一致,因此,在实际铀废水处理中,应先进行  $\text{NO}_3^-$  的处理。

5) SRB 颗粒污泥去除 U(VI) 过程中吸附和还原作用同时存在,铀在颗粒污泥上主要以稳定 U(IV)形式沉积,同时残留部分 U(VI)。

### REFERENCES

[1] 彭国文,丁德馨,胡南,杨雨山,王晓亮. 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  负载啤酒酵母菌对铀的吸附性能与机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 604-610.  
PENG Guo-wen, DING De-xin, HU Nan, YANG Yu-shan, WANG Xiao-liang. Adsorption properties and mechanism of *Saccharomyces cerevisiae* loaded by nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  on uranium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 604-610.

[2] 李小燕,刘义保,花明,李金轩,高柏. 改性玉米芯吸附溶液中 U(VI)的热力学特征[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1168-1172.  
LI Xiao-yan, LIU Yi-bao, HUA Ming, LI Jin-xuan, GAO Bai. Adsorption thermodynamic characteristics of U(VI) on modified corn cob in aqueous solution[J]. The Chinese Journal of

Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1168-1172.

[3] 陈华柏,谢水波,刘金香,肖拾红,曾涛涛,凌辉,王劲松. 厌氧颗粒污泥吸附铀(VI)的特性与机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2418-2425.  
CHEN Hua-bai, XIE Shui-bo, LIU Jin-xiang, XIAO Shi-hong, ZENG Tao-tao, LING Hui, WANG Jin-song Characteristics and mechanism of uranium(VI) absorbed by anaerobic granular sludge[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(9): 2418-2425.

[4] WANG J L, CHEN C. Biosorption of heavy metal by *Saccharomyces cerevisiae*: A review[J]. Biotechnology Advances, 2006, 24(5): 427-451.

[5] HU K G, WANG Q L, TAO G Q, WANG A H, DING D X. Experimental study on restoration of polluted groundwater from in situ leaching uranium mining with sulfate reducing bacteria and ZVI-SRB[J]. Procedia Earth and Planetary Science, 2011, 2: 150-155.

[6] BEYENAL H, RAJESH K S, BRENT M P, ALICE C D, JAMES E A, ZBIGNIEW L. Uranium immobilization by sulfate-reducing biofilms[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(7): 2067-2074.

[7] BOONCHAYAANANT B, KITANIDIS P K, CRIDDLE C S. Growth and cometabolic reduction kinetics of a uranium and sulfate-reducing *Desulfovibrio/clostridia* mixed culture: temperature effects[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2008, 99(5): 1107-1119.

[8] 谢水波,王水云,张浩江,刘迎九,王劲松. 硫酸盐还原菌还原 U(VI)的影响因素与机理[J]. 环境科学, 2009, 44(24): 9456-9462.  
XIE Shui-bo, WANG Shui-yun, ZHANG HAO-jiang, LIU Ying-jiu, WANG Jin-song. Efficiency and mechanism on reduction of U(VI) by sulfate reducing bacteria[J]. Environmental science, 2009, 44(24): 9456-9462.

[9] 唐振平,周帅,王文涛,谢水波,高媛媛,马华龙. 固定化硫酸盐还原菌微球的制备及其去除 U(VI)的性能研究[J]. 原子能科学技术, 2014, 30(7): 1962-1967.  
TANG Zheng-ping, ZHOU Shuai, WANG Wen-tao, XIE Shui-bo, GAO Yuan-yuan, MA Hua-long. Selective removal of U(VI) by immobilized sulfate-reducing bacteria[J]. Atomic energy science and technology, 2014, 30(7): 1962-1967.

[10] 魏广芝,徐乐昌. 低浓度含铀废水的处理技术及其研究进展铀矿冶[J]. 铀矿冶, 2007, 26(2): 90-95.  
WEI Guang-zhi, XU Le-chang. Treatment technology of low concentration uranium bearing wastewater and its research progress[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2007, 26(2): 90-95.

[11] 谢水波,张亚萍,刘金香,刘迎九,李仕友,王劲松,刘海燕. 腐殖质 AQS 存在条件下腐败希瓦氏菌还原 U(VI)的特性[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(11): 3285-3291.  
XIE Shui-bo, ZHANG Ya-ping, LIU Jin-xiang, LIU Ying-jiu, LI

- Shi-you, WANG Jin-song, LIU Hai-yan. Characteristics of reducing U(VI) by *Shewanella putrefaciens* in presence of anthraquinone-2-sulfonate (AQS)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(11): 3285–3291.
- [12] RODRÍGUEZ T A, VELASCO L A, FIELD J A, ALVAREZ R S. Anaerobic bioremediation of hexavalent uranium in groundwater by reductive precipitation with *Methanogenic granular sludge*[J]. Water Research, 2010, 44(7): 2153–2162.
- [13] RODRIGUEZ T A, TORDABLE V M, SUN W, JAMES A. REYES S A. Uranium bioremediation in continuously fed upflow sand columns inoculated with anaerobic granules[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2011, 108(11): 2583–2591.
- [14] NANCHARAI AH Y V, VENUGOPALAN V P, FRANCIS A J. Removal and biotransformation of U(VI) and Cr(VI) by aerobically grown mixed microbial granules[J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 38(1/3): 90–95.
- [15] 谢水波. 铀尾矿(库)铀污染控制的生物与化学综合截留技术[D]. 北京: 清华大学, 2007: 1–2.  
XIE Shui-bo. The composite interception technology of biochemistry for uranium pollution control at the uranium tailings[D]. Beijing: Tsinghua University, 2007: 1–2.
- [16] YI Z J, TAN K X, TAN A L, YU Z X, WANG S Q. Influence of environmental factors on reductive bioprecipitation of uranium by sulfate reducing bacteria[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2007, 60(4): 258–266.
- [17] 许雅玲, 伍健东, 周兴求.  $\text{SO}_4^{2-}$ 对SRB颗粒污泥性能的影响[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(9): 164–168.  
XU Ya-ling, WU Jian-dong, ZHOU Xing-qiu. Effect of  $\text{SO}_4^{2-}$  on performance of SRB granular sludge[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(9): 164–168.
- [18] XIE S B, LIU Y L, LING H, WANG W T, LI S Y, LIU Y J. Influence and mechanism of  $\text{Cu}^{2+}$  on removal of U(VI) by sulfate reducing bacteria[J]. Advanced Materials Research, 2011, 236: 903–908.
- [19] JALALI K, BALDWIN S A. The role of sulphate reducing bacteria in copper removal from aqueous sulphate solutions[J]. Water Research, 2000, 34(3): 797–806.
- [20] CRANE R A, DICKINSON M, POPESCU I C, POPESCU B, SCOTT T B. Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water[J]. Water Research, 2011, 45(9): 2931–2942.
- [21] 邵小宇, 王冬杰, 盛国栋, 李益民. 零价铁去除 U(VI)的作用机理及其影响因素[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(1): 1–7.  
SHAO Xiao-yu, WANG Dong-jie, SHENG Guo-dong, LI Yi-min. Mechanism and influence factors of uranium remediation from wastewater by zero-valent iron[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2013, 35(1): 1–7.
- [22] YAN Sen, HUA Bao, BAO Zheng-yu, YANG John, LIU Chong-xuan, DENG Bao-lin. Uranium (VI) removal by nanoscale zerovalent iron in anoxic batch systems[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(20): 7783–7789.
- [23] 周泉宇, 谭凯旋, 曾 晟, 刘 栋. 硫酸盐还原菌和零价铁协同处理含铀废水[J]. 原子能科学技术, 2009, 43(9): 808–812.  
ZHOU Quan-yu, TAN Kai-xuan, ZENG Sheng, LIU Dong. Synergetic treatment of uranium-bearing wastewater with sulfate reducing bacteria and zero-valent iron[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2009, 43(9): 808–812.
- [24] SHARP J O, LEZAMA-PACHECO J S, SCHOFIELD E J, JUNIERA P, ULRICH K U, CHINNID S, VEERAMANIA H, CAMILLE M R, WEBB S M, TEBOD B M, DANIEL E, GIAMMAR C, BARGARB J R, RIZLAN B L. Uranium speciation and stability after reductive immobilization in aquifer sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(21): 6497–6510.
- [25] 苑士超, 谢水波, 李仕友, 刘金香, 刘迎九, 唐振平. 厌氧活性污泥处理废水中的 U(VI)[J]. 环境工程学报, 2013, 7(6): 2081–2086.  
YUAN Shi-chao, XIE Shui-bo, LI Shi-you, LIU Jin-xiang, LIU Ying-jiu, TANG Zhen-ping. U(VI) removal from wastewater by anaerobic sludge[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(6): 2081–2086.

(编辑 李艳红)