

微电场耦合微生物修复地浸采铀酸性废水机制研究及条件优化

韩兆顺^{1,2}, 刘振中^{2,3}, 李春光^{2,3}, 李咏梅^{2,3}, 谭凯旋³, 张宇⁵, 刘龙成^{1,2,4}

(1. 南华大学 核科学技术学院, 湖南 衡阳 421001;

2. 南华大学 放射性废物处理处置与数学模型研发中心, 湖南 衡阳 421001;

3. 南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001;

4. 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149;

5. 秦皇岛天元五一五钴探有限公司, 河北 秦皇岛 066010)

摘要: 酸法地浸采铀过程中产生的酸性废水具有低 pH、高硫酸盐、含铀(VI)及重金属离子等特征, 对地下水环境构成威胁。针对微生物修复周期长、存活率低及电动修复稳定性不足的问题, 提出了一种微电场耦合硫酸盐还原菌(SRB)的酸性废水修复方法。通过模拟废水修复试验, 构建三室电化学装置(阳极室、废水室、阴极室), 结合电迁移作用与 SRB 的还原功能, 探究修复机制并优化关键参数。结果表明: 耦合修复体系显著提升了废水中铀(VI)的去除率(达 98%), 同时有效降低了 Ca、Mg、Al、Fe 等金属离子浓度(去除率 > 80%)及硫酸盐含量(去除率 > 90%); 铀酰离子在电场驱动下迁移至阴极区, 主要被 SRB 代谢产生的 S^{2-} 还原与共沉淀, 少量通过电极反应还原为 U(IV)。试验表明, 不同的电势梯度可导致阴极室的 pH 不同, 从而影响修复效果, 酸性条件(pH < 4)下 H^+ 导致 S^{2-} 逸失, 碱性条件(pH > 9)易形成可溶性铀配合物; 当电势梯度为 0.2~0.4 V/cm 时, 可兼顾修复效率(铀快速去除)、微生物活性及经济性。本研究为地浸采铀酸性废水的绿色高效修复提供了理论依据与技术支撑。

关键词: 微电场; 硫酸盐还原菌(SRB); 地浸采铀; 铀去除; 电迁移; 酸性废水

中图分类号: X523; TL212 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2025)03-0001-15

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2025.04.06

酸法地浸采铀技术是砂岩型铀矿开采的主流技术之一^[1], 在开采过程中通常会产生产酸性含铀废水, 该废水对采铀退役矿山地下水存在污染风险。目前, 对酸法地浸采铀退役矿山地下水的综合治理研究主要集中在降酸和去离子方面^[2]。中国某地浸采铀矿区生产结束, 初期地下水中的 pH 在 2.5 左右, 残留的氧化剂、黄铁矿可继续氧化硫化物并加重地下水酸化, 是 U(IV)及重金属离子共存和迁移的主要原因^[3]; 被污染地下水的修复主要采用将地下水抽出, 在地表通过中和法、自然蒸发法进行处理, 能耗较高^[4]; 若酸污染得不到及时修复, 会提高后期的治理费用^[5]。自 1991 年 Lovley 采用异化还原 Fe(III)的微生物 GS-15

对铀污染环境进行修复开始, 利用微生物还原作用修复铀污染水体的研究已近 30 年^[6], 发现的与 U(VI)还原相关的微生物有硫酸盐还原菌、铁还原菌等^[7]。微生物还原 U(VI)属原位修复技术, 一般通过添加电子供体来提高酶的活性, 从而提高酶将溶液中高迁移性的 U(VI)还原成低迁移性的 U(IV)的效率, 该方法需要持续供给碳源, 成本高, 亟需研究成本低的新方法。单一微生物还原产物通常为沥青铀矿或者非结晶态的 U(IV), 遇氧化条件易溶解; 采用其处理污染面积较大的区域, 修复周期长、环境复杂, 微生物的生存条件难以保证。电动修复技术分为多组分定向分离去除、电迁移和电渗析驱动分离等, 主要用于分离饱

收稿日期: 2025-04-10; **修回日期:** 2025-05-01

基金项目: 湖南省自然科学基金(2024JJ5332, 酸法地浸采铀退役矿山地下水中的同位素分馏机制研究)。

第一作者简介: 韩兆顺(2000—), 男, 山东聊城人, 在读硕士, 主要从事废水修复研究。

通信作者简介: 刘振中(1980—), 男, 湖南衡阳人, 博士, 副教授, 主要从事铀矿冶及安全研究。

和或非饱和土壤、淤泥、地下水等介质中的重金属和放射性核素等。Liu 发现电动过程主要去除的是可交换态、碳酸盐态和还原态重金属,对有机质结合态和残留态重金属的含量影响不大^[8]。电动修复技术的处理效果受 pH、缓冲性能、电极极化等因素的影响,但修复目标性较高、不引入新的污染物,将此技术与其他修复技术相结合应用于重金属污染治理、废水修复等方面,有极大的发展潜力。

地浸采铀退役采场地下水中的主要污染物有 SO_4^{2-} 、 H^+ 、 U(VI) 和重金属离子等,受厌氧、低 pH、放射性、共存离子等因素的影响,处理该污染物的成本高、耗时长且产物不稳定。微生物在厌氧、低 pH(2.5 左右)和放射性环境下的耐受性不强,易失活,须驯化适应极端环境的微生物群落。微电场可激发微生物活性和提供电子,有望解决碳源供给成本高的问题。因此,以某地浸采铀退役采场地下水为研究对象,利用在厌氧、放射性条件下驯化出的适应低 pH 和微电场环境的优势微生物与微电场耦合,旨在探明微电场耦合微生物修复酸性含铀地下水的修复规律和效果,揭示修复机制,并探讨效能优化方法。

1 试验部分

1.1 试验原料及仪器

某地浸采铀矿山酸性废水的 pH 为 1.68, $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为 4.68 g/L,其他主要元素质量浓度见表 1。以表 1 为基础,配制模拟废水:向 1 L 去离子水中加入 84 mg 六水合硝酸铀酰、1.304 g 氯化钙、5.166 g 硫酸镁、2.795 g 硫酸亚铁、8.033 g 氢氧化铝、2.73 mL 浓硫酸,搅拌均匀,备用。试验所用铀溶液均由一定质量的六水合硝酸铀酰和 0.1 mol/L 稀硫酸配制而成。

其他原料:试验所用的硫酸盐还原菌是以乳酸、乙酸等有机物为电子供体,以 SO_4^{2-} 为电子受体,在厌氧、放射性条件下驯化出的适应低 pH 和微电场环境的优势微生物,是一种严格厌氧菌。

Postgate C 培养基配制:将 0.5 g 磷酸氢二钾、1.0 g 氯化铵、1.0 g 硫酸钠、2.0 g 硫酸镁、0.1 g 氯化钙、1.0 g 酵母提取物、4 mL DL-乳酸钠、0.1 g 抗坏血酸、0.5 g 硫酸亚铁、0.1 g 巯基乙酸钠加入 1 L 蒸馏水中,混匀。

仪器:电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)(Avio200,PerkinElmer);梅特勒托利多参

数测试仪(S400-B,梅特勒托利多科技有限公司);离子色谱仪(IC6200,安徽皖仪科技股份有限公司)。

表 1 地浸采铀酸性废水主要元素质量浓度
Table 1 Content of major elements in acidic wastewater from in-situ leaching uranium

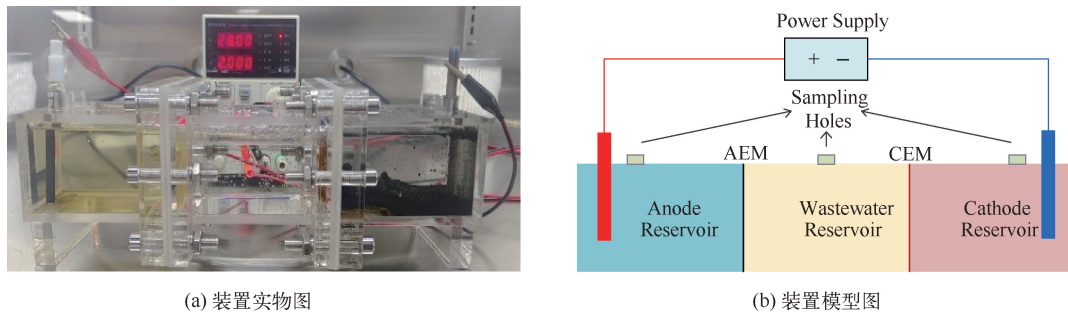
元素	质量浓度/(mg/L)	元素	质量浓度/(mg/L)
Al	900.19	Sr	4.473
Fe	563.67	Co	2.721
Mg	504.33	Li	1.769
Ca	469.96	Rb	0.684
Cs	105.96	C	0.603
K	64.37	Ga	0.286
U	41.82	Be	0.281

1.2 试验装置

该修复方法的主要原理是依靠电场的迁移作用,将废水中的阴阳离子向两极迁移,实现废水中离子的分离富集;并在阴极室利用硫酸盐还原菌的去除作用将有害离子从水中沉降下来,具体的机制需进一步研究。

微电场耦合微生物修复装置见图 1。箱体材质为透明的聚甲基丙烯酸甲酯,装置尺寸为 5.5 cm×5.5 cm×30 cm,分为阳极室、废水室和阴极室 3 部分。每个室的长度均为 10 cm,容积为 302.5 mL。分布在左右电极室的电极孔相距 28 cm,用于安装电极。阳极室与废水室、阴极室与废水室分别用阴离子、阳离子交换膜隔开,阳极采用石墨电极,阴极采用 Ti 电极,电极为直径 6 mm、长度 9 cm 的圆柱型电极,在 30 °C 条件下采用直流电源装置供电。用注射器向废水室加入模拟废水 300 mL,向阳极室加入 0.1 mol/L 的 KCl 电解液 300 mL,向阴极室加入液体菌液 300 mL(稳定生长初期的饱和菌液, $\text{OD}_{600}=0.55$)。

试验在米开罗那手套箱中进行,向箱内泵入高纯氩气,箱内环境氛围 H_2O 、氧含量 $< 0.1 \times 10^{-6}$ mg/L。通 5.6 V 直流电,用一次性巴士滴管分别在通电 0、4、8、12、24、36、48、60、72、84、96、108、120 h 后在各室取样孔取样 2 mL,并用 0.22 μm 滤头过滤,检测滤液的 pH 及离子浓度。待通电结束后,收集阴极室的沉淀物,使用超纯水清洗 3 遍,经离心机固液分离后,冷冻干燥 48 h。



(a) 装置实物图

(b) 装置模型图

图1 微电场耦合微生物修复装置

Fig. 1 Microelectric field coupled microbial remediation device

1.3 试验方法

1.3.1 修复机制试验

向等量的铀溶液中加入不同体积梯度(3、4、5、6、7、8、9、10 mL)的细菌菌液,分析其对溶液中铀的去除效果。发现当菌液体积低于7 mL时,随着加入菌液体积的增加,铀的去除率升高;当菌液体积 ≥ 7 mL时,菌液体积的增加并不影响铀的去除率;由此判断,当菌液加入量 ≥ 7 mL时,菌液为足量。

在6个锥形瓶中分别加入100 mL质量浓度均为10 mg/L的U溶液,用1 mol/L的NaOH和HCl调节其pH分别为2、3、4、5、6、7。置于恒温摇床中,在30 °C、120 r/min条件下反应1 h后,待溶液体系稳定,取样5 mL,并用0.22 μm 滤头过滤,向锥形瓶中加入10 mL细菌菌液(足量),继续反应2 h后,取样5 mL并过滤,用紫外可见分光光度计分别检测调节pH后、加入菌液反应后的铀质量浓度。

在锥形瓶中分别加入100 mL质量浓度为10 mg/L的U溶液,用1 mol/L的NaOH和HCl调节pH分别为2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12。置于恒温摇床中,在30 °C、120 r/min条件下反应1 h,待溶液体系稳定,取样5 mL,并用0.22 μm 滤头过滤;向锥形瓶中分别加入5 mL菌液、5 mL菌液上清液,继续反应2 h后,取样5 mL并过滤;用紫外可见分光光度计分别检测调节pH后、加入菌液反应后的铀质量浓度。

利用循环伏安法^[9-10]对电场修复机制进行研究。分别将40、80、120、160 mg/L的铀溶液作为电解液,为了确保反应过程中所涉及的物质的反应峰全部包含在内,设置起始电位为0.5 V,最高电位为0.5 V,最低电位为-1.5 V,终止电位为0.5 V,扫描速率10 mV/s;选择石墨作为工作电极和对电极、Ag/AgCl作为参比电极进行循环伏安曲线扫描。依次用丙酮、乙醇、超纯水超声清洗工作电极后,进行

高温高压灭菌,采用静态挂膜法对石墨电极进行生物膜接种;将Postgate C培养基分装至100 mL厌氧瓶中,并将5 mL菌液接种至厌氧瓶中培养,待 OD_{600} 达到0.3~0.5时,将工作电极浸入菌液中,30 °C下静置24 h,使硫酸盐还原菌吸附至电极表面;移除旧培养基,加入新鲜培养基,在厌氧条件下继续培养,每隔24 h更换培养基,持续7 d,生物膜成熟至0.14 mm厚;然后将菌液和铀溶液分别作为电解液,在电化学工作站进行3圈线性循环伏安曲线扫描,判断反应的可逆性和消除偶然性。

1.3.2 条件优化试验

电势梯度对硫酸盐还原菌的生长具有复杂的影响,不同的电位条件可以显著改变其代谢活性和生长行为。在实际应用中,需要根据具体的环境条件和目标来调节电势梯度,以优化硫酸盐还原菌的生长和硫酸盐还原效率。在正常培养操作基础上,在培养瓶中插入电极,分别施加0、0.1、0.2、0.4、0.6、1.0 V/cm的电势梯度,每隔一定时间取样一次,检测 OD_{600} ,绘制生长曲线。

使用耦合修复装置,在阴极室、阳极室和废水室中液体种类及浓度不变的前提下,在修复过程中分别施加0、0.1、0.2、0.4、0.6、1.0 V/cm的电势梯度,根据电势梯度的不同,适当改变取样时间间隔,分别从各极室取样2 mL,检测各极室的离子浓度变化和pH;并实时检测电流变化,计算能耗。

2 结果与讨论

2.1 废水修复效果

各室pH及主要离子浓度变化见图2。可以发现,废水室和阴极室的pH呈上升趋势,阳极室的pH呈下降趋势,废水室的pH从1.68提升至2.10,且废水室内的Ca、Mg、Al、Fe等主要金属离子的去除率均在80%以上,U(VI)的去除率达

98%, $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 也从 1 200 mg/L 降至 100 mg/L, 去除率达 90%。废水室的 SO_4^{2-} 主要受电迁移作用, 透过阴离子交换膜迁移至阳极室, SRB 的耦合作用主要体现在将电迁移至阴极室的铀等阳离

子从水相中去除, 该方法对地浸采铀酸性废水表现出了良好的修复效果。耦合修复过程中, 阴极电极-沉淀界面物质组分见图 3, 主要为氢氧化物沉淀和硫化物沉淀等。

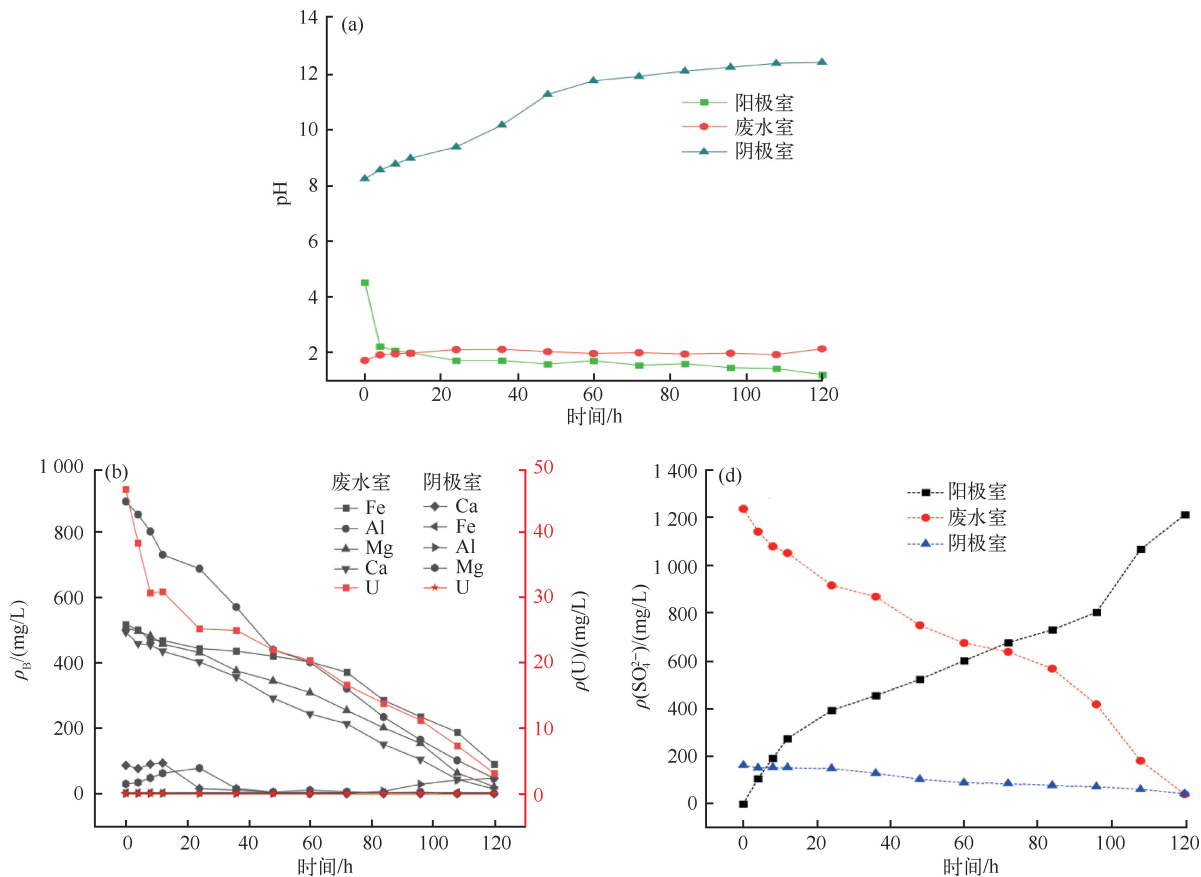


图 2 各室 pH 及主要离子浓度变化

Fig. 2 Changes in pH and major ion concentrations chamber

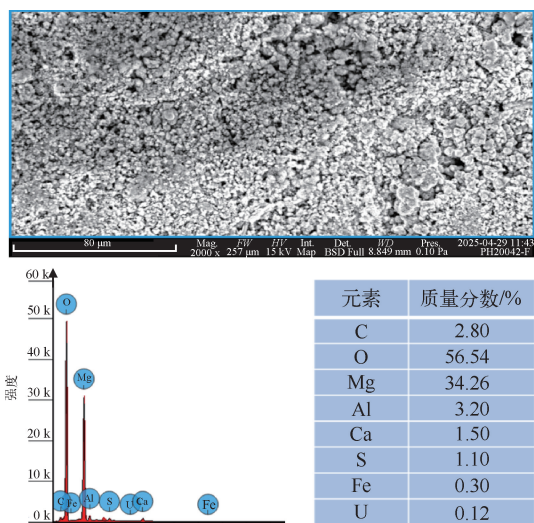


图 3 阴极电极-沉淀界面物质组分

Fig. 3 Components of the cathode electrode-precipitation interface material

2.2 修复机制分析

2.2.1 电极反应机制

循环伏安法 CV 曲线见图 4。从图 4(a)可以观察到 2 个明显的峰位, 一个氧化峰位于 0.07 V 附近, 一个还原峰位于 -0.8 V 附近, 且峰值随着铀质量浓度的升高而增大。由此推测得出, 当电位负扫时, UO_2^{2+} 在电极上还原为 UO_2 ; 当电位正扫时, UO_2 被氧化为 UO_2^{2+} ; 电极对 U(VI) 有氧化还原作用。从图 4(b)可以看到, 与纯 U 溶液相比, 生物膜的存在使 -1.0 V 出现了硫酸根的还原峰, 主要的过程可能是硫酸盐还原为硫化物; 而在 U+SRB 的图中出现了较为平缓的还原峰, 主要为 U 还原峰和硫酸盐还原峰拟合的结果, 同时也看出 SRB 相较于 U+SRB, 氧化峰偏左且更强。其主要原因可能是 UO_2^{2+} 和 S^{2-} 结合生成铀

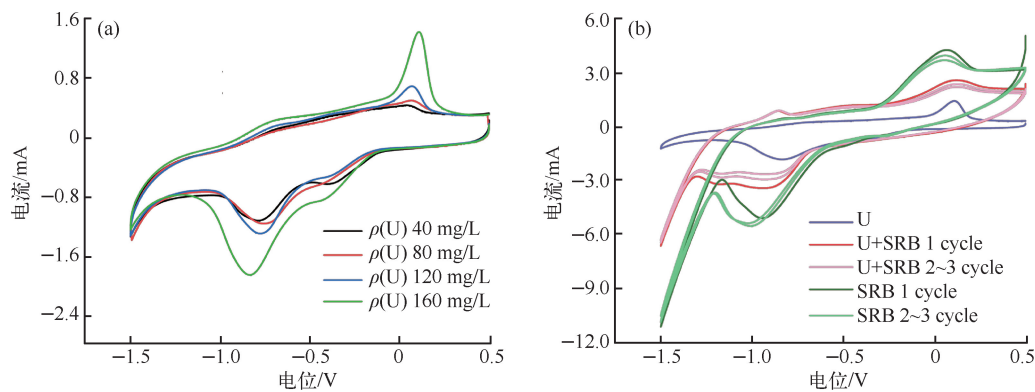
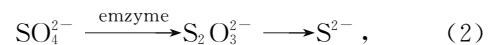
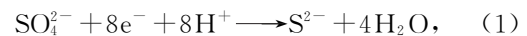
硫化物沉淀,附着于电极上,硫化物被氧化为单质硫,U(IV)被氧化为U(VI),而SRB中只有硫化物被氧化,无竞争离子;同时当电极表面附着物增多时,电极的有效面积受影响,使氧化峰和还原峰强度降低。

综上,通过外加电场,电极附近铀、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 等均会发生电极反应,表明在修复过程中,铀在电极表面被还原为更加稳定的U(IV);但生物活动会影响电极反应的进行,一定程度上抑制电极反应的发生。

2.2.2 微生物修复机制

硫酸盐还原菌是一种能够通过异化作用将硫酸盐作为有机物的电子受体进行硫酸盐还原的厌

氧菌,若在含有二价铁的培养基中培养,则溶液全部变黑,主要原理见式(1)~式(3)^[11]。若反应发生在酸性条件下,见式(1),该细菌将有机物氧化为二氧化碳和水,来获取能量,释放出电子;这些电子通过呼吸链传递给 SO_4^{2-} ,将其还原为 S^{2-} ^[12]。若反应发在碱性条件下,见式(2),硫酸盐还原菌通过酶系统将 SO_4^{2-} 转化为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 或S,然后进一步还原为 S^{2-} , S^{2-} 和培养基中的 Fe^{2+} 发生反应,生成黑色沉淀(FeS)。



(a)不同铀质量浓度下 CV 曲线;(b)U 溶液、U+SRB、SRB 作为电解液的 CV 曲线。

图4 循环伏安法 CV 曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry CV curve

在试验过程中,将 10 mg/L 铀溶液的 pH 分别调节至 2、3、4、5、6、7,然后加入菌液。不同 pH 下铀质量浓度随菌液的变化见图 5。可以看出,随着 pH 的增大,溶液中的铀质量浓度逐渐降低,主要原因是 OH^- 增多,存在于溶液中的 UO_2^{2+} 先水解成 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$,再生成 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ 沉淀^[13],不同 pH 下的铀去除率分别为 0.01%、0.39%、4.38%、8.42%、12.00%、12.84%;当加入菌液后,溶液中铀质量浓度大幅下降,去除率分别为 4.55%、7.88%、97.80%、97.99%、98.38%、98.24%,计算方法见式(4)。

$$R = 1 - \frac{C_2(V_1 + V_2)}{C_1 \cdot V_1} \times 100\%, \quad (4)$$

式中: R 是铀的沉淀率或去除率,%; C_1 是原溶液调节 pH 后的铀质量浓度,mg/L; V_1 是原溶液调节 pH 后的体积,L; V_2 是加入细菌菌液的体积。

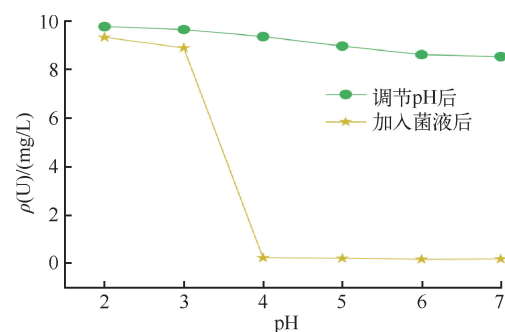


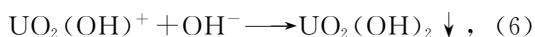
图5 不同 pH 下铀质量浓度随菌液的变化

Fig. 5 Variation of uranium concentration with bacterial fluids at different pH

硫酸盐还原菌对铀的去除机制主要包括生物还原作用^[14],硫酸盐还原菌通过生理代谢过程中产生的还原性物质(主要为 S^{2-}),将可溶性的

U(VI)还原为不溶性的 U(IV),从而降低其迁移性;同时,代谢产生的 S^{2-} 可与 U(VI)反应,生成难溶的铀硫化物,如 U_xS_y , UO_2S 等,硫酸盐还原菌的细胞壁及胞外聚合物丰富的功能基团(如羧基、磷酸基、氨基),可通过吸附或配合固定 U(VI)。

不同 pH 下,加入 5 mL 菌液或菌液上清液后溶液中铀质量浓度的变化见图 6。可以看出,当菌液不足时,溶液中的 S^{2-} 不过量,铀没有被完全去除时, S^{2-} 与细菌及菌液中的沉淀物质在修复过程中的差异即可体现;随着 pH 增大,溶液中的 OH^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子与铀酰离子配合形成不溶性沉淀,使铀质量浓度逐渐降低。调节 pH 后加入上清液,当 $pH \geq 4$ 时,溶液中的铀浓度大幅降低;经过查阅文献分析可断定,主要是易溶态的 U(VI)被还原性物质(主要是 FeS)还原为难溶态 U(IV)^[15]。所涉及的主要化学反应为



菌液内的电子供体主要为 S^{2-} ,当 pH 不同时,U(VI)的还原率不同。当 $pH \geq 4$ 时, S^{2-} 能发挥较好的还原作用;当 $pH < 4$ 时, H^+ 浓度高, S^{2-} 与 H^+ 发生二级反应,生成的 H_2S 气体逐渐从水中逸出^[16],反应正向进行,导致溶液内的还原物质(S^{2-})不足,还原效果降低,反应方程式如下:

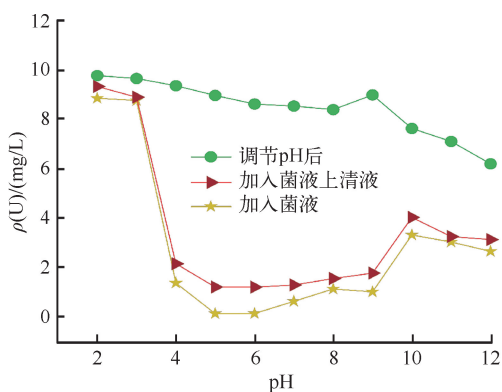


图 6 不同 pH 下菌液和菌液上清液对溶液中铀的去除效果影响

Fig. 6 Effect of bacterial solution and supernatant at different pH on the removal of uranium from solution

与 $4 \leq pH \leq 9$ 时铀的去除率相比,当 $pH > 9$

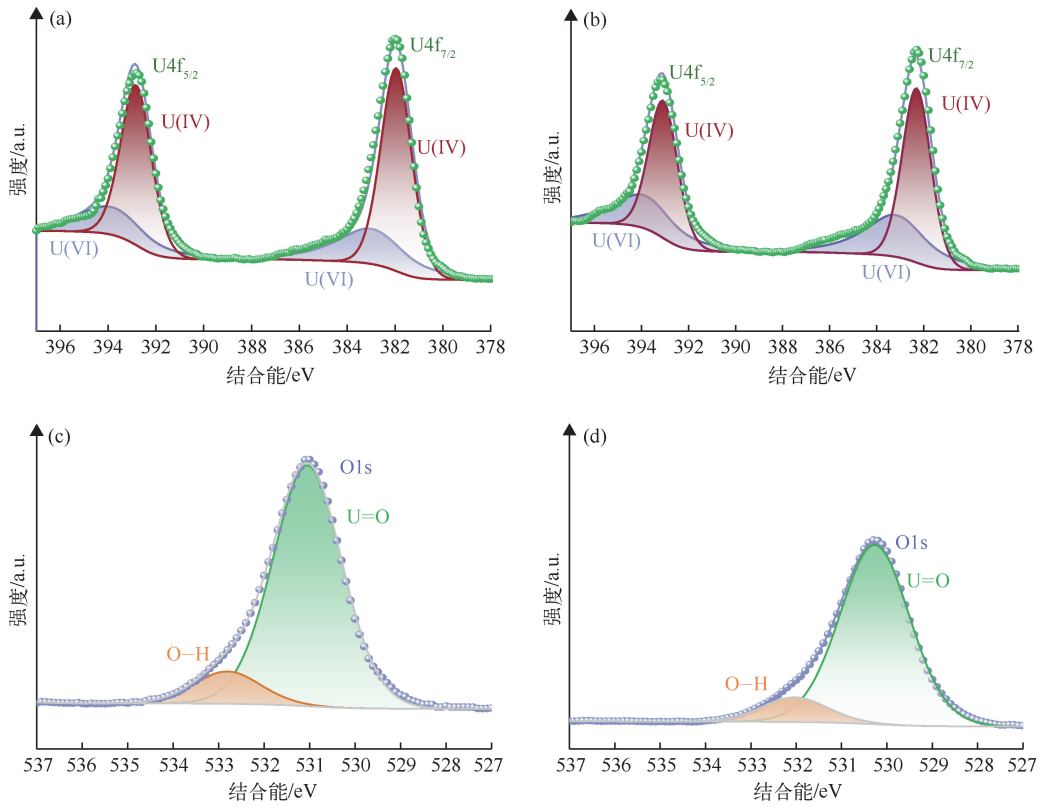
时,在加入菌液和上清液后,溶液中铀的去除率均较低;与加入上清液相比,加入菌液时,U(VI)的去除率更高。由此推测,U(VI)的去除机制除了溶液中 S^{2-} 的还原作用,菌液中的细菌和沉淀物质也参与了去除过程,由于细菌生长代谢较慢,其主要是通过微生物吸附和共沉淀作用($FeS-UO_2$ 复合物)实现 U(VI)的有效去除。

分别将 $pH=7$ 、 $pH=12$ 摇瓶中的溶液进行离心分离,收集离心得到的沉淀进行 XPS 测试,见图 7。图 7(a)、图 7(c)为 $pH=7$ 时沉淀的 U4f 和 O1s 谱图,分峰之后,U4f 主要有 4 个峰,分别为位于 381.99 eV 和 392.84 eV 的 U(IV)以及位于 383.02 eV 和 393.87 eV 的 U(VI)。图 7(b)、图 7(d)为 $pH=12$ 时生成沉淀的 U4f 和 O1s 谱图,分峰之后,U4f 主要有 4 个峰,分别为位于 383.16 eV 和 393.86 eV 的 U(IV)以及位于 382.30 eV 和 393.08 eV 的 U(VI)^[17]。可以看出,沉淀中的铀以 U(IV)和 U(VI)形式存在,U(IV)形式占比 60%以上,主要是由于 S^{2-} 的还原作用将 U(VI)还原为 U(IV);而沉淀中的 U(VI)主要是 S^{2-} 与 UO_2^{2+} 生成不溶性铀硫化合物,其次是 OH^- 与 UO_2^{2+} 配合生成沉淀,同时还伴有共沉淀及生物吸附作用。当 $pH=12$ 时,392.84 eV 的 U(IV)峰高明显降低,主要原因可能是当 pH 增大时溶液中生成了可溶性铀酰羟基配合物(如 $UO_2(OH)_3^-$),无法与 S^{2-} 结合生成不溶性沉淀铀硫化合物。通过还原作用去除的 U(VI)占比增大,同时从峰高和峰面积可以看出,沉淀中的铀含量降低,可见当 pH 较大时,不利于菌液对 U(VI)的去除。

综上分析,得出其主要修复机制见图 8。硫酸盐还原菌通过自身的生物代谢,首先将营养物质分解,产生能量、二氧化碳、水和电子;然后消耗能量和电子,将 SO_4^{2-} 还原为 S^{2-} 并产生 OH^- ,同时硫酸盐还原菌胞外聚合物中的有机基团还可以与铀酰离子键合,通过 S^{2-} 与铀酰离子配合生成铀酰硫化物沉淀及矿物共沉淀($FeS-UO_2$ 复合物)等多途径协同固定铀。外加电场可以将废水中分散的离子通过电迁移作用,快速地聚集在阴极,阴极的电极反应可以产生电子和 OH^- ,U(VI)得到电子变成 U(IV), OH^- 可以和部分金属离子结合生成沉淀。在碳源充足的前提下,硫酸盐还原菌可以持续地通过生物代谢,产生还原

性物质和碱性物质,抵消掉部分反酸过程产生的

影响,所以修复稳定性更好。



(a) pH=7 时,沉淀物的 U4f 轨道谱图;(b) pH=12 时,沉淀物的 U4f 轨道谱图;
(c) pH=7 时,沉淀物的 O1s 轨道谱图;(d) pH=12 时,沉淀物的 O1s 轨道谱图。

图 7 沉淀物 XPS 分析

Fig. 7 XPS analysis of sediment

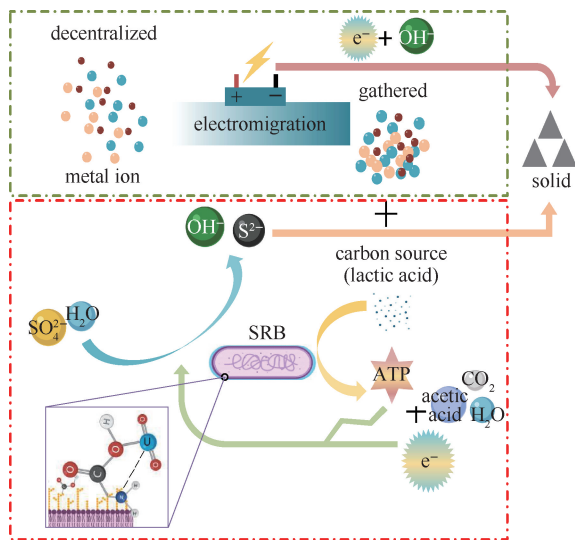


图 8 耦合修机制图

Fig. 8 Coupled restoration mechanism diagram

2.3 优势电势梯度探究

2.3.1 电势梯度对细菌生长的影响

电势梯度对硫酸盐还原菌生长的影响见图 9。通过细菌生长的 OD_{600} 变化可以看出,硫酸盐还原菌的生长受电场强度的影响显著。当电势梯度为 $0 \sim 0.4 \text{ V/cm}$ 时,电势梯度对细菌的生长有促进作用。主要原因可能是加电可驱动细菌细胞膜内外的电子传递,提高氧化还原反应的效率;电势梯度也可通过影响膜电位,间接调节质子梯度,从而增强 ATP 合成酶的活性^[18],阴极区 Eh 降低,还原性增强可促进硫酸盐还原菌生长,提高细菌活性。但电势梯度过高也会对细菌的生长产生抑制作用,由于电极反应的存在,阳极产生的氢离子、电极附近的氧化还原电位升高,均不利于硫酸盐还原菌的生长,故在实际应用中,要充分考虑电势梯度对细菌生长的影响,精确选择和控制在电势

梯度、作用时间及其他因素的协同影响。

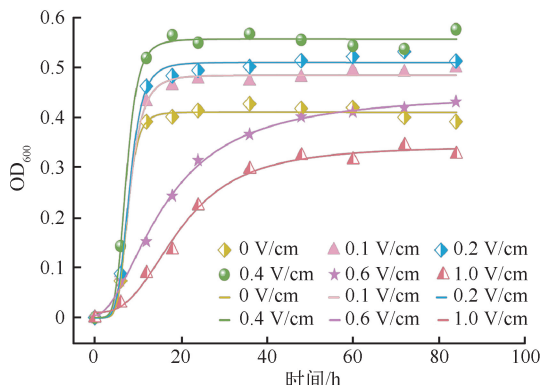


图9 电势梯度对硫酸盐还原菌生长的影响

Fig. 9 Effect of potential gradients on the growth of sulfate-reducing bacteria

2.3.2 电势梯度对修复效果的影响

不同电势梯度下各室 pH 变化见图 10。可以看出,电势梯度不同,各室 pH 的变化规律不同。阳极室 pH 呈下降趋势,主要原因是电极反应的存在,发生析氧反应,产生氧气和氢离子,导致 pH 降低;所以当电势梯度越大时,电极反应越剧烈,pH 下降越快,最终 pH 越低。阴极室的 pH 受电极反应-析氢反应的影响,产生氢气和氢氧根,导致 pH 升高^[19],当电势梯度越大时,电极反应越剧烈;但与阳极室不同的是,由于废水室内的地浸采铀酸性废水中含有大量氢离子,在电迁移作用下,氢离子向阴极迁移,导致 pH 降低,图 10 (b)中,当电势梯度为 0.1、0.2 V/cm 时,析氢反应所产生的氢氧根离子数量小于电迁移至阴极室的氢离子数量,导致 pH 呈下降趋势;当电势梯度 ≥ 0.4 V/cm 时,电迁移至阴极室的氢离子的数量小于析氢反应所产生的氢氧根离子数量,导致 pH 升高;通过图 10(c)也可得出此结论。可以看出,当电势梯度小于 0.4 V/cm 时,废水的 pH 在 96 h 内更高;当电势梯度大于 0.4 V/cm 时,电势梯度越大,废水的 pH 上升幅度越大。这些现象产生的主要原因可能和电解池中离子的迁移率有关。当电势梯度较小时,电场强度较小,离子所受迁移力变小,离子本身的物理性质(如离子大小、水合半径等)对其迁移的速率影响优先级更高,因为氢离子的水合半径越小,迁移率越高,速度更快,优先级更高;当电场强度增大时,所有离子的迁移

速率均会增加,且高电荷离子的迁移率增大的较多,导致迁移优先级发生改变,最终导致氢离子的迁移受到影响,从而 pH 上升幅度较小^[20]。

利用微电场耦合微生物修复地浸采铀酸性废水,既要保证酸性废水中重金属离子、硫酸根离子等的有效去除,也要缓解水体的强酸环境;选择较低的电势梯度条件可有效缓解废水的酸性条件,保证微生物的生物活性和生物作用。当电势梯度较低时,阴极室的弱酸性环境相较于高电势梯度下的碱性环境,更适合经过驯化的硫酸盐还原菌存活;同时微生物的生物代谢可以提供碱性物质,一定程度上缓解酸性环境。但在选择电势梯度时,应同时考虑其他金属离子的迁移和去除效果。

在外加电场条件下,废水中的铀酰离子在电迁移的作用下迁移至阴极室^[21],U(VI)通过接受电子被还原为不溶性的 U(IV),阴极产生的 S^{2-} 参与 U(VI)的还原反应,阴极表面的生物膜或矿物(如 FeS)吸附固定铀,硫酸盐还原菌代谢产生的 S^{2-} 与 U(VI)生成 UO_2S 沉淀,并将 U(VI)还原为 U(IV)。由于阴极会发生析氢反应,在低电势条件下,阴极产生 OH^- ,导致阴极室的 pH 升高;在电迁移作用下,使废水室中的 H^+ 向阴极迁移,导致 pH 降低,而硫酸盐还原菌生长的最适宜 pH 为 7~8,故通过调节电势梯度,改变电迁移中离子的迁移速率和电极反应的强度,使阴极室的 pH 可维持在硫酸盐还原菌适宜的生存环境,提高该修复方法的适用性和可持续性;pH 过高和过低均会引发副反应,影响铀的还原效果。

通过图 10 可知,当电势梯度小于 0.2 V/cm 时,电迁移对氢离子的迁移速率大于电极反应生成的氢氧根离子速率,pH 处于弱酸性;当电势梯度大于 0.2 V/cm 时,电极反应强度大于电迁移速率,致使溶液的 pH 处于强碱性,不利于硫酸盐还原菌的生长。高 pH (>8.0)有利于 UO_2 的稳定,避免再氧化;但 pH 过高 (>9.5)可能生成可溶性铀配合物(如 $UO_2(OH)_3^-$),导致达不到预期的修复效果,影响修复稳定性。

不同电势梯度下,废水室和阴极室中 U(VI)浓度变化见图 11,溶液中其他金属阳离子浓度变化见图 12。对不同电势梯度下主要金属阳离子的去除效果来看,当电势梯度小于 0.2 V/cm 时,随着修复速率的降低,修复效果变差,修复周期变长;当电势梯度大于 0.2 V/cm 时,随着修复速率

变快,修复效果变好。综合来看,电势梯度对地浸采铀酸性废水的修复效果以及 pH 的影响是相反的,当电势梯度达到一定值之后,继续增大电势梯度,废水的修复效果并没有变得更好,且废水的酸性环境也没有得到更好地缓解;相较于个别低电势梯度条件下,pH 的提升更小。故需要根据试验数据选择一个合适的电势梯度条件。从废水室和阴极室中主要金属离子浓度变化可知,当电势梯度大于 0.2 V/cm 时,Ca 的去除速率显著提

高;当电势梯度大于 0.4 V/cm 时,Ca、Mg、Al、Fe 去除速率显著提升,U(VI) 的去除速率随着电势梯度的增大而增大;且从阴极室的离子浓度变化来看,当电势梯度为 0.1、0.2 V/cm 时,电极反应不剧烈,阴极室的 pH 降低,溶液呈弱酸性,离子沉淀减少,且 S^{2-} 难以发挥作用,导致阴极室离子浓度随着迁移作用而上升。故适当提高电势梯度可提高离子的去除速率,同时可保证阴极室离子的稳定,缩短修复周期。

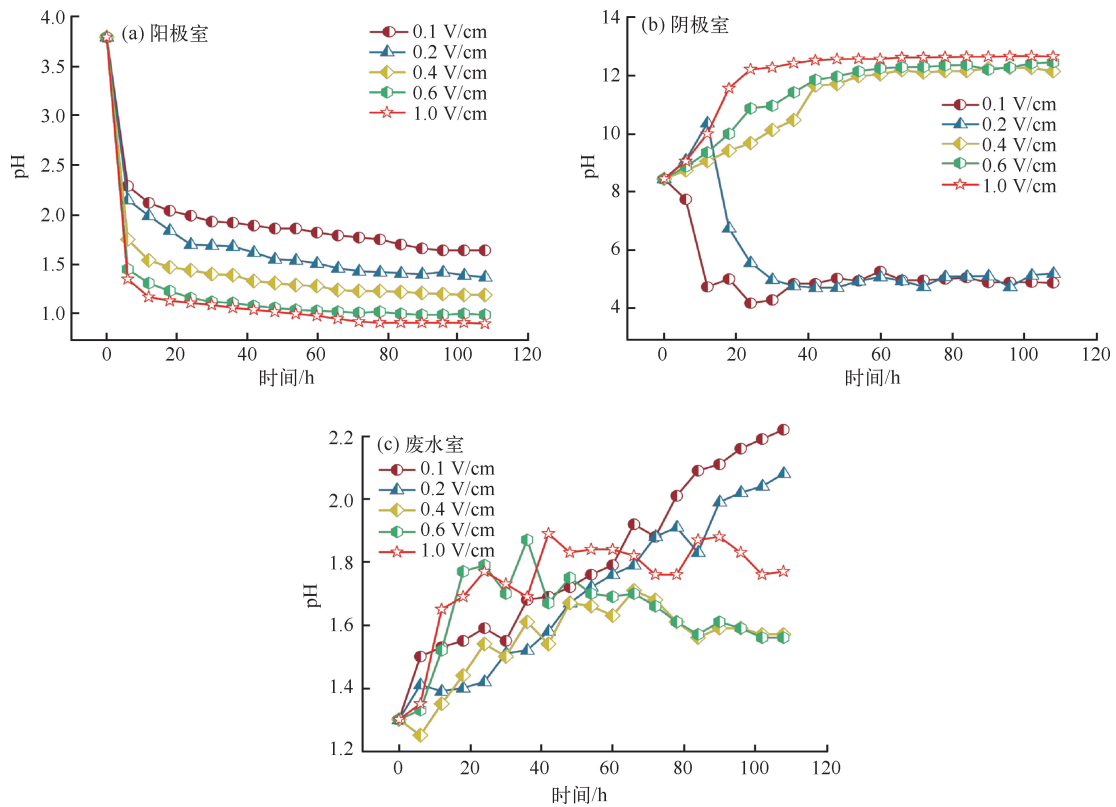


图 10 不同电势梯度下各室 pH 变化

Fig. 10 Changes in pH in the chambers with different potential gradients

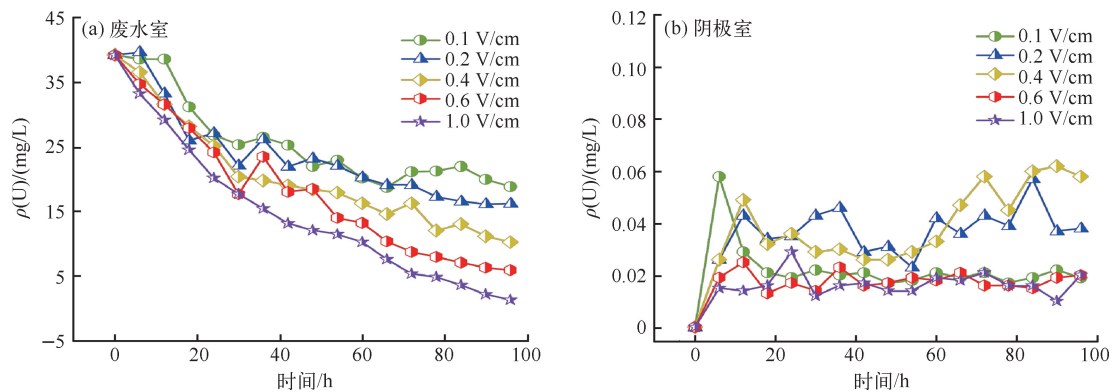


图 11 不同电势梯度废水室和阴极室中 U(VI) 浓度变化

Fig. 11 Variation of U(VI) concentration in wastewater and cathode chambers with different potential gradients

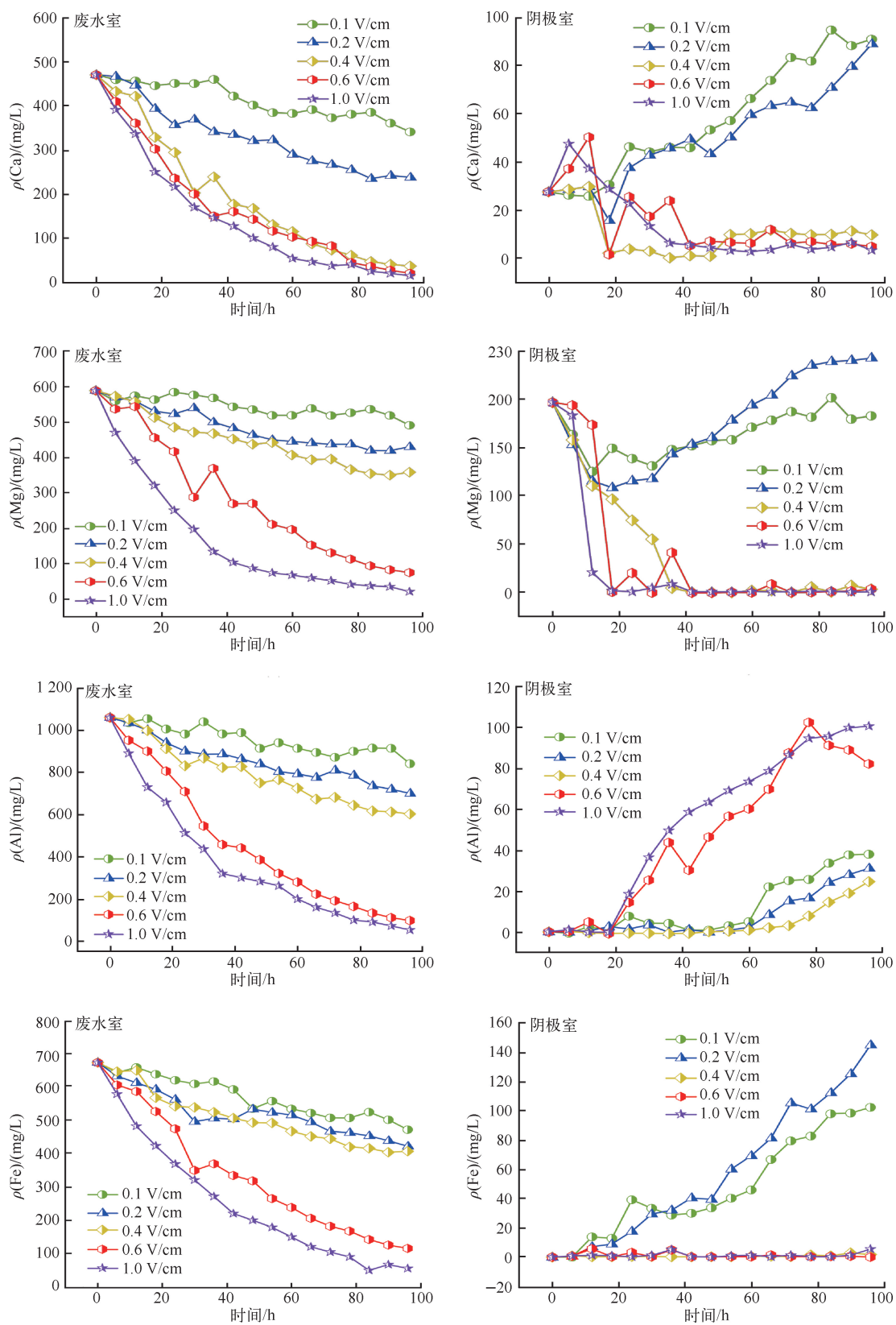


图 12 不同电势梯度下溶液中其他金属阳离子浓度变化

Fig. 12 Changes in the concentration of other metal cations in solution with different potential gradients

2.3.3 不同电势梯度下的能耗探究

不同电势梯度下各极室及总电导率变化见图 13。通过电导率的变化可推测,电势梯度越大,离子迁移速率越快,溶液中的电导率变化越快^[22];废水室、阴极室、阳极室的电导率均受电迁移作用的影响,阴极室和阳极室的电导率还受电极反应的影响。当电势梯度为 0.1 V/cm 时,电极反应不强烈,电导率增加不明显,废水室中的金属阳离子迁移至阴极室后,在阴极的还原和沉淀等作用下,导致溶液中的离子浓度降低,总电导率呈下降趋势;图 14 中的电流变化趋势与该推论基本一致。当电势梯度为 0.2、

0.4、0.6、1 V/cm 时,电极反应剧烈,阴极室、阳极室溶液中的离子总数变多,反应过程中离子的增加速度高于废水室中离子减少的数量,导致总电导率变大;但图 14 (b)~(e)中的电流变化趋势并未随着电导率的增大而增大,反而随着电导率的增大呈现缩小的趋势,导致该现象的主要原因是浓差极化^[23]。由于电极反应的存在,阴极室、阳极室电极附近的离子浓度与溶液中的离子浓度差较大,产生反向电动势,导致有效电压降低,电流减小;由于阴极室的离子沉淀后粘附于阴极表面,降低了电极表面的有效导电面积,增大接触电阻,导致电流降低。

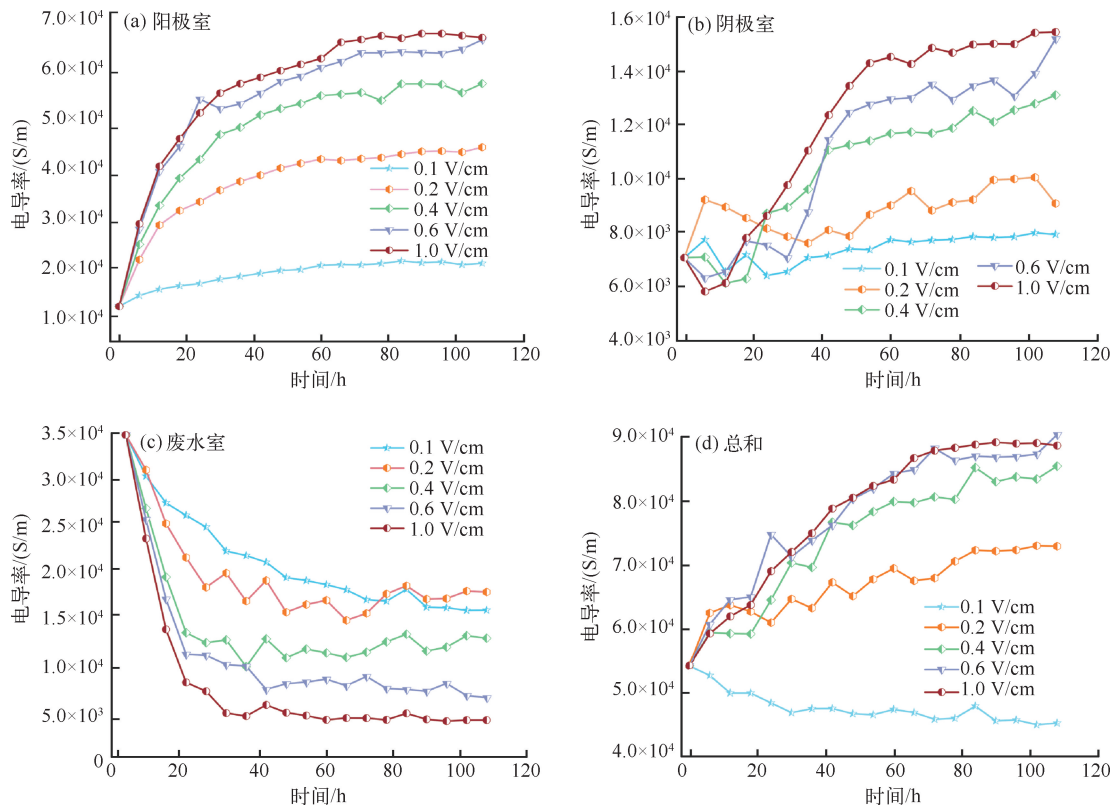


图 13 不同电势梯度下各极室及总电导率变化

Fig. 13 Variation of polar chambers and total conductivity under different potential gradients

修复过程中不同电势梯度下的电流、功率变化及能耗差异见图 14。可以看出,当电势梯度为 0.6、1.0 V/cm 时,能耗增长幅度较大;但去除速率和去除效果并没有显著提升,造成了成本投入的浪费。从离子去除率角度来看,当电势梯度大于 0.6 V/cm 时,各离子的去除率在 96 h 内均达到了 80%。结合修复过程中 U 浓度的变化趋势,

可在低电势梯度条件下,通过延长修复周期,提高铀的去除率,减少能源消耗。

电势梯度不同,地浸采铀酸性废水的修复速率和修复效果不同。当电势梯度较大时,修复速率快,通电时间短,但功率大;当电势梯度较小时,修复速率慢,通电时间长。为达到合适的修复效果,需选择一个合适的电势梯度条件。

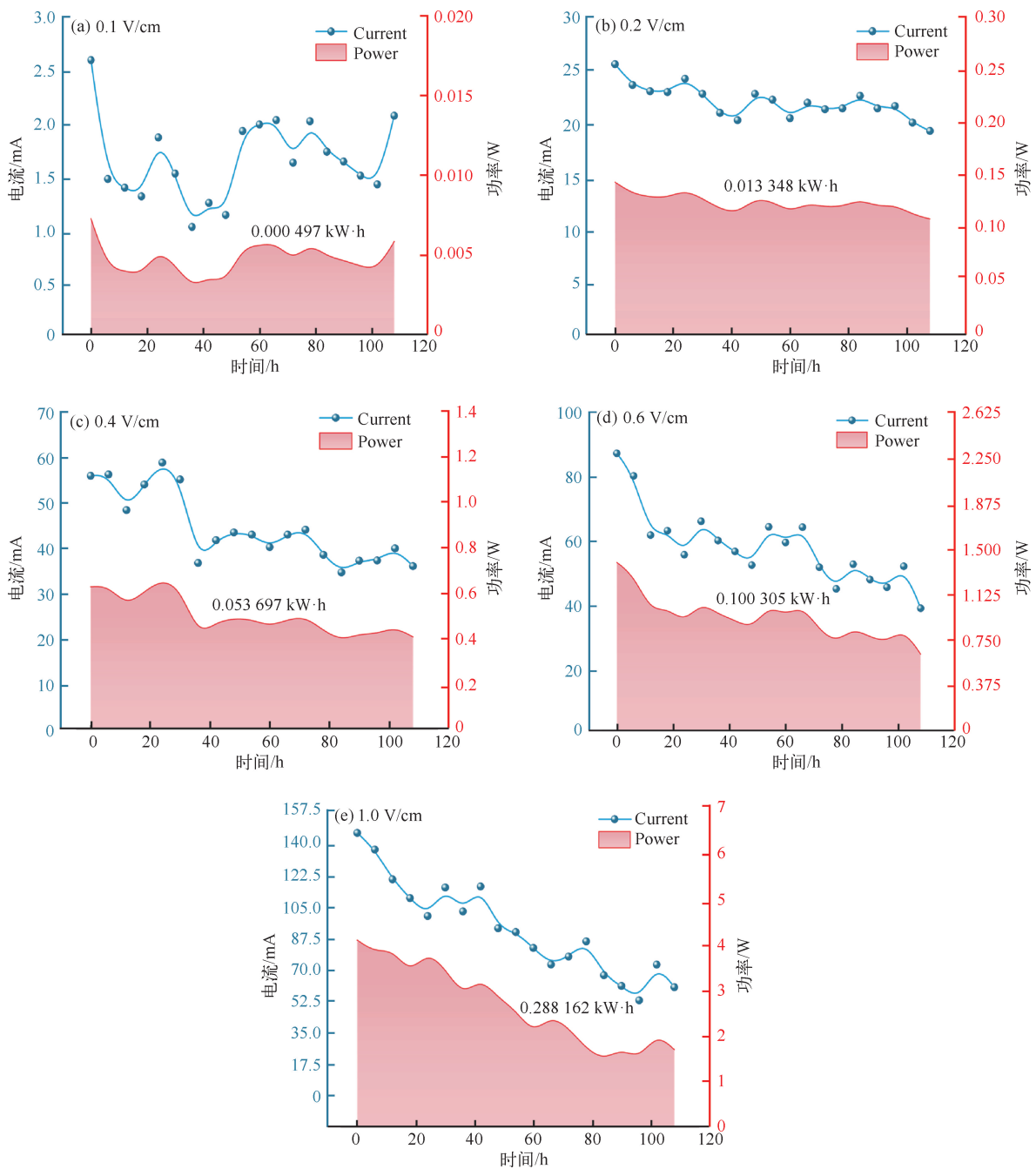


图 14 修复过程中不同电势梯度下的电流、功率变化及能耗差异

Fig. 14 Variations in current and power as well as discrepancies in energy consumption across different potential gradients during the restoration process.

2.3.4 阴极室沉淀物的 EDS 图谱

不同电势梯度下的阴极室沉淀物的元素组成及占比见图 15。结合图 12 中离子浓度变化可知,当电势梯度小于 0.2 V/cm 时,阴极室为弱酸性, Ca、Mg 离子不易沉淀,废水室溶液中 Ca、Mg

离子浓度较高;当电势梯度大于 0.2 V/cm 时,废水室内的 pH 升高,大部分金属离子发生沉淀反应,但随着 pH 的持续增大,部分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 重新溶解至水中导致溶液中的 Al 离子浓度大,沉淀物中 Al 离子占比小。

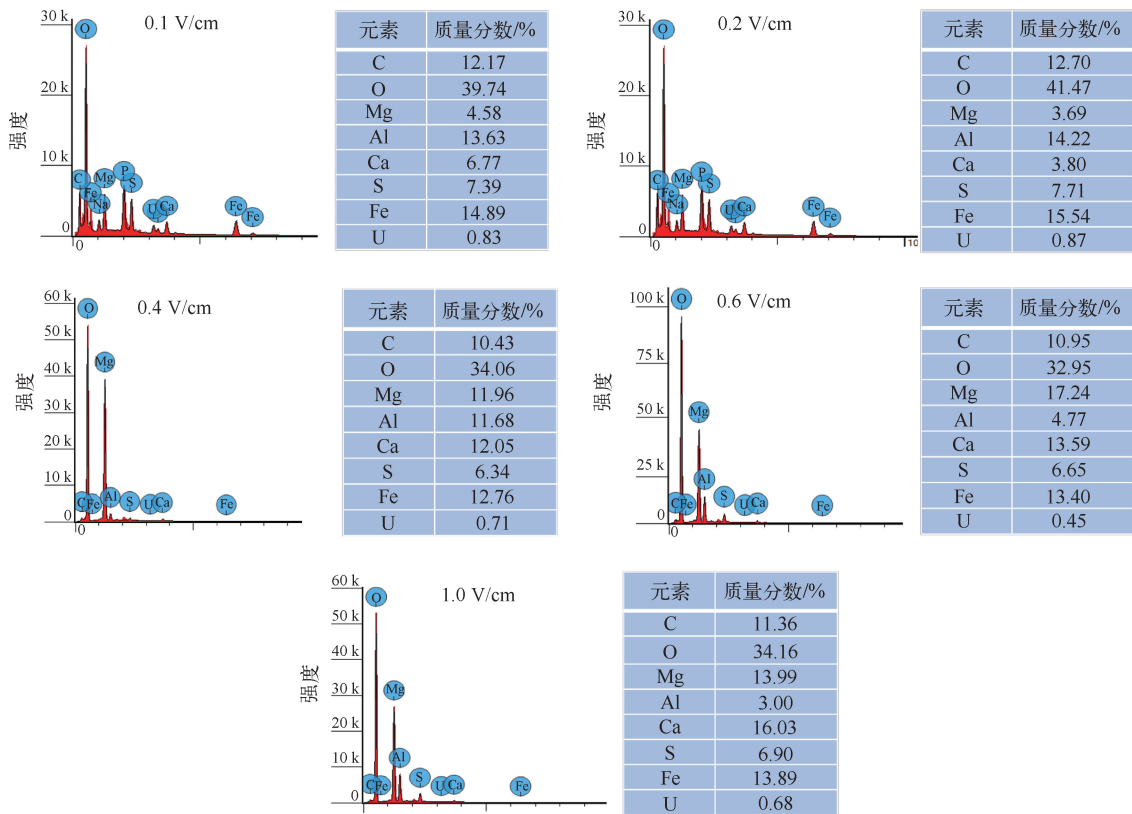


图 15 不同电势梯度下阴极室沉淀物的 EDS 图谱

Fig. 15 EDS spectra of cathode chamber precipitates under different potential gradients

3 结论

围绕微电场耦合微生物修复技术在地浸采铀酸性废水中的应用,通过多维度试验与分析,得到的主要结论如下:

1) 微电场耦合微生物修复地浸采铀酸性废水效果显著且稳定性好,对 $U(VI)$ 和 SO_4^{2-} 的短期去除率分别为 98.4% 和 90.0%。

2) 外加电场可大幅提高离子的迁移速率,弥补微生物修复周期长的缺点;电极反应和电迁移改变阴极室的 pH 环境,可缓解强酸性环境,有利于微生物存活。

3) 微生物修复利用自身的代谢特点,产生还原性和碱性物质,可显著提高外加电场修复的稳定性,有效抵抗反酸过程对沉淀物的溶出。

4) 耦合修复机制主要为电迁移、微电场+微生物还原、微生物吸附和矿物共沉淀作用,适用范围为 $4 \leq pH \leq 9$ 。当 pH 过低时,由于 H^+ 浓度过高导致硫化物(S^{2-})转化为 H_2S 气体逸出,显著

削弱还原能力;当 pH 过高时,由于可形成可溶性铀酰羟基配合物(如 $UO_2(OH)_3^-$),降低铀去除效率。

5) 当电势梯度为 0.2~0.4 V/cm 时,可兼顾微生物生存及生长、修复效率及效果和经济性。

参考文献:

[1] 乔鹏,熊盛青,葛良全,等.内蒙古二连盆地芒来铀矿床岩石矿物学特征及地浸采铀工艺试验[J]. 矿物岩石, 2024, 44(1):109-120.
QIAO Peng, XIONG Shengqing, GE Liangquan, et al. Petrology and mineralogy of in-situ leaching uranium process test of the Manglai uranium deposit in Erlian Basin, Inner Mongolia [J]. Mineralogy and Petrology, 2024, 44(1):109-120(in Chinese).

[2] NAIDU G, RYU S, THIRUVENKATACHARI R, et al. A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage [J]. Environmental Pollution, 2019, 247:1110-1124.

[3] 孙占学,马文洁,刘亚洁,等.地浸采铀矿山地下水环境修复研究进展 [J]. 地学前缘, 2021, 28(5):

- 215-225.
SUN Zhanxue, MA Wenjie, LIU Yajie, et al. Research progress on groundwater contamination and remediation in in situ leaching uranium mines [J]. *Earth Science Frontiers*, 2021, 28 (5): 215-225 (in Chinese).
- [4] 张学礼, 徐乐昌. 地浸采铀地下水污染防治措施探讨[J]. *中国人口·资源与环境*, 2015, 25 (S2): 360-364.
ZHANG Xueli, XYU Lechang. Discussion on the groundwater pollution prevention and control of in-situ leaching of uranium [J]. *China Population, Resources and Environment*, 2015, 25 (S2): 360-364 (in Chinese).
- [5] 邵将, 赵星华, 方超鹏. 地下水污染修复技术分析与展望[J]. *山东化工*, 2024, 53(16): 275-277.
SHAO Jiang, ZHAO Xinghua, FANG Chaopeng, et al. Analysis and prospect of groundwater pollution remediation technology [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2024, 53(16): 275-277 (in Chinese).
- [6] XU G, LI X, LIU X, et al. Bibliometric insights into the evolution of uranium contamination reduction research topics: Focus on microbial reduction of uranium [J]. *The Science of the Total Environment*, 2024, 917: 170397.
- [7] PAN X H, CHEN Z, CHEN F B, et al. The mechanism of uranium transformation from U(VI) into nano-uramphite by two indigenous bacillus thuringiensis strains [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 297: 313-319.
- [8] LIU G N, LI X S, WANG J B, et al. Medium-scale ex situ electrokinetic remediation of Cd and Zn polluted soil enhanced by EDTA, tartaric acid, citric acid and acetic acid [C] // *Proceedings of the 2017 6th International Conference on Energy and Environmental Protection (ICEEP 2017)*. Dordrecht: Atlantis Press, 2017: 1348-1356.
- [9] 赵娟娟, 马小航, 訾振发. 《电化学原理》课程实验设计: 以循环伏安法在锌空气电池中应用为例 [J]. *广东化工*, 2024, 51(7): 155-157.
ZHAO Juanjuan, MA Xiaohang, ZI Zhenfa, et al. The experimental design of the course for Principles of Electrochemistry: Taking the application of cyclic voltammetry in zinc-air batteries as an example [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2024, 51(7): 155-157 (in Chinese).
- [10] 潘雨欣, 雷龙文, 董彦杰. 氧化石墨烯修饰玻碳电极循环伏安法检测污水中 Hg^{2+} [J]. *井冈山大学学报(自然科学版)*, 2022, 43(4): 15-20.
PAN Yuxin, LEI Longwen, DONG Yanjie, et al. Hg^{2+} determination in sewage by cyclic voltammetry with graphene oxide modified glassy carbon electrode [J]. *Journal of Jinggangshan University (Natural Science)*, 2022, 43 (4): 15-20 (in Chinese).
- [11] ZHANG Z, ZHANG C H, YANG Y, et al. A review of sulfate-reducing bacteria: Metabolism, influencing factors and application in wastewater treatment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 376: 134109.
- [12] COMARMOND M J, BROWN P L. The hydrolysis of uranium(VI) in sulfate media [J]. *Radiochimica Acta*, 2000, 88(9/11): 573.
- [13] LOVLEY D R, PHILLIPS E J P, GORBY Y A, et al. Microbial reduction of uranium [J]. *ChemInform*, 1991, 22(24): no-no.
- [14] 曹梦竺, 王铎, 马婷. SRB 的分离鉴定及其对酸性矿山废水的处理 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2024 (12): 157-166.
CAO Mengzhu, WANG Duo, MA Ting, et al. Isolation and characterization of SRB and its treatment of acid mine wastewater [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2024(12): 157-166.
- [15] POHL A. Removal of heavy metal ions from water and wastewaters by sulfur-containing precipitation agents [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, 231 (10): 57-65.
- [16] JIANG Z T, YI G Q, YAO X, et al. Durable and highly-efficient anion exchange membrane water electrolysis using poly (biphenyl alkylene) membrane [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467: 143442.
- [17] REIMUS P W, DANGELMAYR M A, CLAY J T, et al. Uranium natural attenuation downgradient of an in situ recovery mine inferred from a cross-hole field test [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(13): 7483-7493.
- [18] HU C, BAI Y X, HOU M, et al. Defect-induced activity enhancement of enzyme-encapsulated metal-organic frameworks revealed in microfluidic gradient mixing synthesis [J]. *Science Advances*, 2020, 6(5): 5785.
- [19] XUAN X T, WANG M M, AHN J, et al. Storage stability of slightly acidic electrolyzed water and circulating electrolyzed water and their property

- changes after application[J]. *Journal of Food Science*, 2016, 81(3): E610-7.
- [20] LAHIRI M M, SEAL B K, MUKHERJEE S K. Ionic mobility of some inorganic ions in mixed solvents from electromigration on paper[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1973, 46(5): 1408-1414.
- [21] 邓芊. 土壤重金属污染的电动力学高效修复技术研究[J]. *黑龙江环境通报*, 2024, 37(11): 136-138. DENG Qian. Study on electrodynamic efficient remediation of soil heavy metal pollution[J]. *Heilongjiang Environmental Journal*, 2024, 37(11): 136-138(in Chinese).
- [22] 王博, 王成, 左小华, 等. 电导率对电镀废水生物处理的影响分析[J]. *轻工科技*, 2023, 39(6): 164-167. WANG Bo, WANG Cheng, ZUO Xiaohua, et al. Analysis of the effect of conductivity on biological treatment of electroplating wastewater[J]. *Light Industry Science and Technology*, 2023, 39(6): 164-167(in Chinese).
- [23] GUO Y T, LI X H, GUO H J, et al. Visualization of concentration polarization in thick electrodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 51: 476-485.

Mechanism Study and Conditions Optimization of Microelectric Field Coupled Microbial Remediation of Acidic Wastewater from In-situ Leaching Uranium Mining

HAN Zhaoshun^{1,2}, LIU Zhenzhong^{2,3}, LI Chunguang^{2,3}, LI Yongmei^{2,3}, TAN Kaixuan³, ZHANG Yu⁵, LIU Longcheng^{1,2,4}

- (1. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China;
2. R&D Center of Radioactive Waste Treatment, Disposal and Modeling, University of South China, Hengyang 421001, China;
3. School of Resource Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;
4. Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China;
5. Qinhuangdao Tianyuan 515 drilling Co., Ltd., Qinhuangdao 066010, China)

Abstract: Acidic wastewater generated by in-situ leaching uranium poses a serious threat to the groundwater environment. Aiming at the problems of long microbial remediation cycle, low survival rate and insufficient stability of electrokinetic remediation, a remediation method of microelectric field-coupled sulfate-reducing bacteria (SRB) was proposed. Through simulated wastewater remediation experiments, a three-chamber electrochemical device was constructed to explore the remediation mechanism and optimize the key parameters by combining the electromigration effect with the reduction function of SRB. The results show that the coupled remediation system significantly enhanced the uranium (VI) removal rate (more than 98%), and effectively reduced the concentrations of Ca, Mg, Al, Fe and other metal ions (removal rate > 80%) and sulfate content (removal rate > 90%). Under the influence of an electric field, uranyl ions migrate to the cathode region, where they are predominantly reduced by S^{2-} generated through the metabolic activity of sulfate-reducing bacteria (SRB) and subsequently co-precipitated. A minor fraction is reduced to U(IV) via electrode reactions. Experiments show that the different potential gradients can lead to different pH in the cathode chamber, which affects the remediation effect, with H^+ leading to the escape of S^{2-} under acidic conditions ($pH < 4$) and the formation of soluble uranium complexes easily under alkaline conditions ($pH > 9$); with a potential gradient of 0.2~0.4 V/cm, the balancing remediation efficiency, microbial activity and energy economy. This study provides a theoretical basis and technical support for the green and efficient remediation of acidic wastewater from uranium extraction by in-situ leaching technology.

Key words: microelectric field; sulfate-reducing bacteria (SRB); in-situ leaching uranium; uranium removal; electromigration; acidic wastewater