

# Batch Studies on Hexavalent Uranium Removal by Zerovalent Iron and Impact of Pyrite

Zhengji YI<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Key Laboratory of Functional Organometallic Materials, Hengyang Normal University, College of Hunan Province KLFOM, HNU, CHP, Hengyang, Hunan, China

<sup>2</sup> State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences SKLEG, IG, CAS, Guiyang, Guizhou, China  
Email: yizhengji2004@126.com

**Abstract:** Batch experiments were conducted under static and dynamic conditions respectively to explore the mechanism and kinetics of U(VI) immobilization by zerovalent iron (ZVI) and the impact of pyrite. The dynamic results suggest that the U(VI) immobilization reaction by ZVI shows pseudo-first order with respect to U(VI) concentration. When the initial U(VI) concentration increased from 50 to 300mg/L at a fixed ZVI loading (2%), the rate constantly decreased from 0.1776 h<sup>-1</sup> to 0.0177 h<sup>-1</sup>. The static results show that ZVI system removed U(VI) very quickly whereas the FeS<sub>2</sub> system did the most slowly. As for the ZVI+ FeS<sub>2</sub> system, the U(VI) immobilization process was significantly inhibited in the presence of pyrite. The fixation of U(VI) may chiefly rely on the chemical reduction under dynamic conditions, but on the coprecipitation with iron corrosion products under static conditions. The latter process was also associated with pyrite lowering the system pH and controlling the amount of iron oxide.

**Keywords:** zerovalent iron; pyrite; uranium; kinetics; coprecipitation

## 零价铁去除六价铀的批实验研究及黄铁矿的影响

易正戟<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 衡阳师范学院 功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室, 衡阳, 湖南, 中国, 421008

<sup>2</sup> 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, 贵阳, 贵州, 中国, 550002

Email: yizhengji2004@126.com

**摘要:** 本文采用序批式实验研究动静态条件下零价铁去除铀的动力学机理及黄铁矿的影响。动态实验结果表明, 该反应关于铀浓度之间为准一级反应, 当初始 ZVI 浓度恒定为 2.0%, 而初始铀浓度从 50mg/L 上升到 300mg/L 时, 速率常数 k 从 0.1761 减少到 0.017。静态结果显示, ZVI 体系去除铀的速度较快, ZVI+FeS<sub>2</sub> 体系铀去除速度慢于 ZVI 体系, FeS<sub>2</sub> 体系速度最慢, 显然说明 FeS<sub>2</sub> 对铀的去除具有明显抑制作用。铀的固定在动态条件下主要依赖于化学还原途径, 而在静态条件下可能主要依赖于 ZVI 腐蚀产物铁氧化物参与的包裹沉淀作用, 并与 FeS<sub>2</sub> 降低体系 pH 和控制铁氧化物量的多少有关。

**关键词:** 零价铁; 黄铁矿; 铀; 动力学; 包裹沉淀

### 1 引言

硫酸法原地浸出采铀过程结束后, 残存在采区的放射性 U 元素以铀酰离子(UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>)形式存在, 十分容易迁移, 给人类地下水资源形成了严重的危害和威胁。传统的石灰碱化法虽可以提高废水的碱度, 并将部分铀和其它重金属以氢氧化物的形式沉淀下来, 例如铀可以转化

基金项目: 中国博士后科学基金(No. 20100470537)和衡阳师范科学基金(No. 08B07)共同资助

为 UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, 但它们仍属于不稳定的存在形式。如何寻找经济有效的方法消除地下水中的放射性铀污染给环境工作者提出了非常严峻的挑战。粒状零价铁(zerovalent iron, 简称为 ZVI) 作为一种构建可渗透性反应墙(permeable reactive barrier)的活性材料, 早期通常被安装在羽状污染源的下流, 用于拦截并固定污染物, 尤其是用于去除地下水中的某些有机卤素化合物<sup>[1-2]</sup>。近年来, 人们开始注意到 ZVI 具有持续去除某些变价含氧

金属( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{TcO}_4^{2-}$ 等)离子的能力<sup>[3-4]</sup>, 因此 ZVI 被逐渐应用于消除废水中的放射性污染, 其中以 U(VI)最为常见。关于室外现场 ZVI 固定铀的反应机理和室内研究结果是否一致, 尚存在众多争议<sup>[5-6]</sup>。阐明野外反应墙中“ZVI 参与的化学还原机理”和“包裹沉淀机理(铀酰离子进入 ZVI 电化学腐蚀产物氧化物的内部被包裹而联合沉淀)”两种去除机理中究竟是前者还是后者占主导地位, 对于研究反应墙运行的长效性具有重要意义。本文通过血清瓶序批式试验, 在动态振荡条件下对 ZVI 去除铀的反应动力学和反应机理进行了探讨; 同时还在不加振荡的静态条件下, 将 ZVI 和黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )单独作用以及共同作用于铀酰离子, 监测反应过程中 pH、各种离子浓度的变化, 探讨静态条件下铀的可能固定机理和 ZVI 腐蚀产物以及  $\text{FeS}_2$  在铀去除过程中的作用。

## 2 实验部分

### 2.1 实验试剂

实验中所用还原性零价铁粉和八氧化三铀为市售分析纯试剂, 粒径为  $76 \mu\text{m}$ 。铁粉预处理如下, 称取一定量铁粉置于锥形瓶中, 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, 洗去残留硫酸和亚铁离子。然后用乙醇洗净, 干燥备用。实验中所需的  $1\text{mg/mL}$  的铀标准贮备溶液参照《中华人民共和国核工业部标准 (EJ 267.1-267.5-84)》提供的方法进行配制<sup>[7]</sup>, 其它浓度的铀溶液, 均由此标准溶液稀释而成。 $\text{FeS}_2$  由南华大学核资源与安全工程学院赠与, 破碎过筛后, 选取目数为 30-50 目(粒径为  $297\mu\text{m} < d < 590\mu\text{m}$ )的  $\text{FeS}_2$  进行实验。

### 2.2 铀去除动力学实验

首先进行动态实验, 选取若干容量为 600 mL 左右的血清瓶, 在反应温度为室温( $25^\circ\text{C}$ )的条件下进行 ZVI 还原转化铀的序批式实验。血清瓶中加入一定浓度的目标 U(VI) 污染物和一定浓度的还原性 ZVI 粉, 维持液相最终总体积为 500mL, 调节初始 pH 值为近中性 7.2 左右。然后以高纯  $\text{N}_2$  吹脱 10min, 盖上橡皮塞, 铝盖压紧密封以提供还原性条件, 所有血清瓶均放置在摇床上以 200 r/min 的转速振荡。定期取样分析上清液中的铀浓度, 确定反应动力学级数和动力学常数。然后进行静态试验, 设置 ZVI、 $\text{FeS}_2$  和 ZVI+ $\text{FeS}_2$  三个体系, 除了在静置(勿搅拌或振荡)条件下进行之外, 其他反应条件, 如反应的初始温度、pH 值和处理

方法均与前述动态实验一致。定期采集上清液, 测定上清液中的 U(VI)浓度, 并计算被固定的铀的百分含量, 同时测定其中的总铁浓度以及 pH, 通过考察各参数的演化规律和关联关系, 阐明自然状态下反应墙中零价铁固定铀的反应机理。铀浓度的分析参照《水中微量铀分析方法(GBT 6768—1986)》进行<sup>[8]</sup>, 总铁浓度采用原子吸收法进行测定, pH 用酸度计进行测定。

### 2.3 反应产物的 ESEM 测试

反应完毕后, 倾去上清液, 剩余残渣颗粒, 直接置于型号为 Philips XL30 的环境扫描电镜样品室进行观察, 对比反应前和反应后的表面形貌差异。样品测试由中南大学分析测试中心协助完成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 动态条件下铀去除动力学

利用 20g/L 的 ZVI 分别对初始铀浓度为 10-1000 mg/L 的铀进行了预去除实验。实验发现, 不同初始浓度的铀均可以被完全去除, 而且所需时间随着初始铀浓度的增加而相应延长, 一般从几小时到几天不等(数据未给出)。在较高的铀浓度下, 溶液中的铀仍可被完全去除, 表明铀的固定并非单纯的物理吸附所引起, 推测有化学还原反应过程发生。图 1 反映了当初始 ZVI 浓度固定一定, 改变初始铀浓度得到的动力学曲线。

由图 1 可见, 铀被彻底去除所需时间随着初始铀浓度的升高而延长。对图 1 中的铀去除动力学数据进行线性回归, 作出  $\ln C_t/C_0-t$  关系曲线见图 2, 所得直线斜率 k 值即为反应动力学速率常数。分析这些 k 值

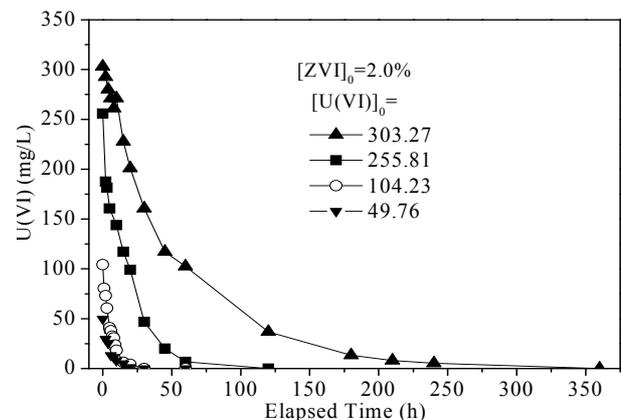


Figure 1. Kinetics of uranyl removal at varied initial uranyl levels  
图 1. 不同初始铀浓度下的铀去除动力学

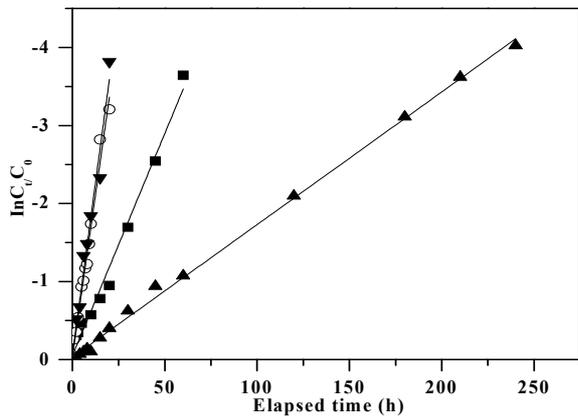
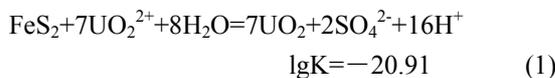


Figure 2. Relation curves between  $\ln C_t/C_0$  vs elapsed time  
图 2. 不同初始铀浓度下的  $\ln C_t/C_0-t$  关系曲线

不难发现, 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 50mg/L 增加到 300mg/L 时, 反应速率常数  $k$  从 0.1761  $\rightarrow$  0.1663  $\rightarrow$  0.0569  $\rightarrow$  0.017, 降低了接近 10 倍。

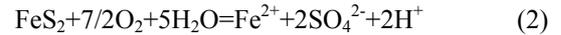
### 3.2 态下铀去除动力学和 pH 之间的关系

图 3 反映了几个体系血清瓶中铀去除动力学过程和 pH 值的变化规律。ZVI 体系去除 U(VI) 的速度最快,  $FeS_2$  体系去除 U(VI) 的速度最慢, 最终去除率小于 20%。这就说明,  $FeS_2$  吸附去除铀的能力有限, 或者  $FeS_2$  还原沉淀铀的能力较缓慢。 $FeS_2$  体系的铀去除率从第 14d 的 21% 变化到第 120d 的 16%, 基本保持恒定, 因而推测  $FeS_2$  在 14d-120d 之间去除铀的过程实质上是一个吸附达到动态平衡的过程。根据反应式(1)的平衡常数  $K$  数值很小可知, 逆反应即铀矿石的硫酸浸出过程的趋势很大, 可以自发进行; 而  $FeS_2$  还原沉淀 U(VI) 的趋势很小, 因此  $FeS_2$  去除铀主要依赖于物理吸附过程, 而不是化学还原反应。



该结果说明,  $FeS_2$  的存在不同程度的抑制或减缓 ZVI 去除 U(VI) 的速度, 进而推测铀的去除快慢以及受  $FeS_2$  的抑制程度可能跟  $FeS_2$  体系参与的酸化反应降低反应体系的 pH 以及控制着腐蚀产物铁氧化物的生成量多少有关。图 3 还反映了 ZVI、 $FeS_2$  体系和 ZVI+ $FeS_2$  三个体系在去除铀反应过程中的 pH 值变化。由图 3 可以看出, ZVI 体系的 pH 值从 7.2 增加到 7.6 附近后, 基本保持恒定。反应体系 pH 值的增加主要由 ZVI 的电化学腐蚀所致。 $FeS_2$  体系 pH 值从 7.2 降低到

3.5 附近后, 基本保持恒定, 反应体系 pH 值的减少主要由  $FeS_2$  的氧化所致(见反应式 2)。反应体系 pH 值降低到一定程度不再继续降低, 是由于溶解氧在密闭反应器中被全部消耗完后,  $FeS_2$  的氧化过程自行终止。



进一步考察 ZVI+ $FeS_2$  体系的 pH 变化可知, pH 值从 7.2 降低到 4.3 附近后不再发生明显变化。显然说明在静态条件下同样发生了酸化反应(见反应式 2), 消除了 ZVI 腐蚀所产生的碱度。由于体系 pH 值的变化主要由 ZVI 的电化学腐蚀和  $FeS_2$  的氧化两个因素共同决定, 说明在 ZVI+ $FeS_2$  体系中,  $FeS_2$  的氧化反应为占优势的反应。图 3 还显示, 对于 ZVI 和 ZVI+ $FeS_2$  体系, 铀的去除随着反应的进行, pH 的演化跟 y 轴几乎平行。该现象说明, 必然存在另一化学反应过程在相对稳定的 pH 下伴随着铀去除过程的进行, 推断该过程应为铁氧化物俘获铀酰离子进行包裹沉淀的过程, 而并非铀的化学还原过程。

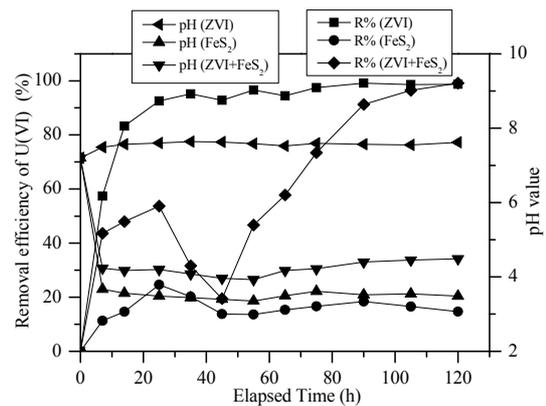


图 3. 不同反应体系之间的铀去除效果比较

Figure 3. Comparison of uranyl removal effect among different systems

### 3.3 静态下铀去除率和总铁浓度之间的关系

图4反映了ZVI、 $FeS_2$ 和ZVI+ $FeS_2$ 三个体系中总铁浓度和铀去除率之间的变化和关联关系。图4结果显示, 对于ZVI反应体系, 铁浓度始终小于3mg/L; 对于 $FeS_2$ 体系和ZVI+ $FeS_2$ , 铁浓度显著高于ZVI反应体系, 反应过程中最高时铁浓度可达到100mg/L左右, 对于ZVI+ $FeS_2$ 体系, 当反应时间达到55d后, 铁浓度出现明显下降趋势。

上述结果表明，溶液中的可溶性铁主要来自于 FeS<sub>2</sub>，而ZVI的作用和贡献较小。ZVI+FeS<sub>2</sub>体系后期溶液中铁浓度下降的同时，伴随着铀浓度的下降，铀的去除率从19.4%上升到91.3%，溶液中铀浓度和铁浓度的同时下降相互密切相关。据此现象可推断，铀酰离子可能被铁腐蚀产物铁氧化物捕获到内部，表现为包裹沉淀现象。

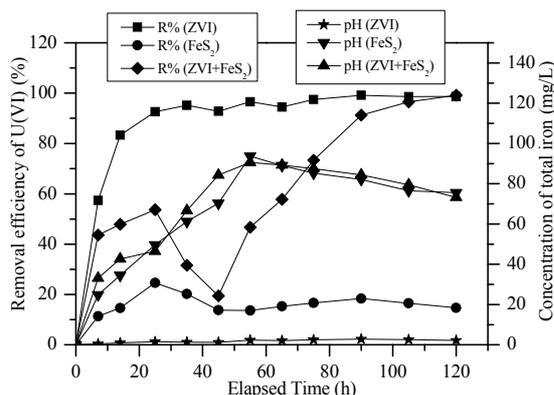


Figure 4. Evolution of total iron concentration and uranyl removal efficiency for three systems

图 4. 三个体系的总铁浓度和铀去除率之间的变化

### 3.4 动态下铀固定机理分析

收集动态条件下铁粉固定铀反应结束后的产物进行环境扫描电镜(ESEM)拍照，结果如图 5 所示。

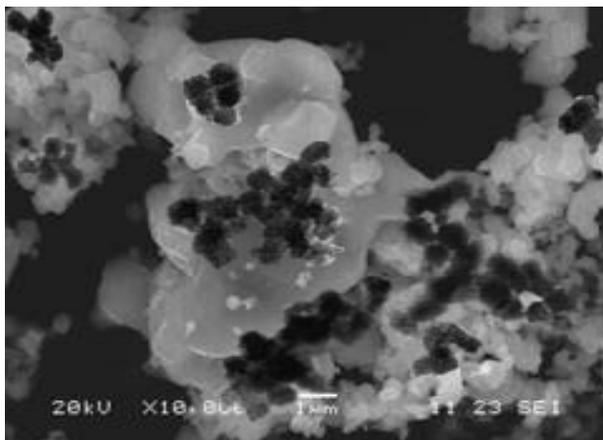


Figure 5. Image of uranyl removal by ZVI

图 5. 动态条件下反应后零价铁的环境扫描电镜(ESEM)照片

从图 5 中容易发现，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<sub>2</sub>)沉淀形

成。这可能是由于在动态振摇过程中，可以使次生腐蚀产物从 ZVI 表面剥离开来，裸露的 ZVI 表面可以加速 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，产生大量新生态氢原子。总之，沥青铀矿 UO<sub>2</sub>的形成可能是由于 ZVI 自身和新生态氢原子共同参与还原铀酰离子的结果。

### 4 结论

- 动态条件下的铀去除反应符合准一级反应动力学。在添加固定量的 ZVI(2.0%)条件下，当初始铀浓度从 50mg/L 增加到 300mg/L 时，反应速率常数 k 由 0.1761 增加到 0.017。铀的固定可能主要依赖于化学还原过程。
- 静态实验研究结果表明，三个体系铀去除速率为：ZVI>ZVI+FeS<sub>2</sub>> FeS<sub>2</sub>。FeS<sub>2</sub>的存在可以对 ZVI 去除铀的过程产生抑制作用。铀的固定可能主要依赖于 ZVI 腐蚀产物铁氧化物参与的包裹沉淀机理。

### References (参考文献)

- [1] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zerovalent iron[J]. Ground Water, 1994, 32(6), 958-967.
- [2] Helland B R, Alvarez P J J and Schnoor J L. Reductive dechlorination of carbon tetrachloride with elemental iron[J]. J Hazard Mater, 1995, 41(2-3), 205-216.
- [3] Olga Riba, Thomas B Scott, K Vala Ragnarsdottir, et al. Reaction mechanism of uranyl in the presence of zero-valent iron nanoparticles[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72(16), 4047-4057.
- [4] Thilo Behrends and Philippe Van Cappellen. Competition between enzymatic and abiotic reduction of uranium(VI) under iron reducing conditions[J]. Chem Geol, 2005, 220(3-4), 315-327.
- [5] Missana T, Maffiotteb C and Garcia-Gutierrez M. Surface reactions kinetics between nanocrystalline magnetite and uranyl[J]. J Colloid Interf Sci, 2003, 261(1), 154-160
- [6] Burghardt D, Simon E, Knoller K, et al. Immobilization of uranium and arsenic by injectible iron and hydrogen stimulated autotrophic sulphate reduction[J]. J Contam Hydrol, 2007, 94(3-4), 305-314.
- [7] Sixth Research Institute of China Nuclear Industry Corporation. Determination of uranium in uranium ores[S]. China Nuclear Industry Standard (EJ 267.1-267.5-84). 1985. 中国核工业部核六研究所. 铀矿石中铀的测定[S]. 中国核工业部标准 (EJ 267.1-267.5-84). 1985.
- [8] Duff M C, Coughlin J U and Hunter D B. Uranium coprecipitation with iron oxide minerals[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2002, 66(20), 3533-3547.