

酵母菌吸附锶离子后沉淀物的减量化处理

王 岩,代群威*,韩林宝

西南科技大学 环境与资源学院,四川 绵阳 621010

摘要:为了探讨酵母菌吸附 Sr^{2+} 后沉淀物的处理及 Sr^{2+} 浓缩条件,在不同焚烧温度和不同焚烧时间下对絮凝后的样品进行焚烧处理,同时对焚烧产物进行了 X 射线衍射(XRD)、X 射线荧光光谱(XRF)、扫描电镜-能谱(SEM-EDS)、热重(TG-DTG)分析;并对焚烧产物中的 Sr^{2+} 进行了进一步的酸浸提取、浓缩。研究结果显示:焚烧温度 1 200 $^{\circ}\text{C}$,焚烧时间 1.0 h,样品减容率和减量率分别为 92.9%和 91.0%;生成了较为稳定的 Al_2O_3 、 AlPO_4 、 $\text{Sr}_5\text{Al}_2\text{O}_8$ 等主要物质;TG-DTG 分析显示样品热解温度主要集中在 800 $^{\circ}\text{C}$ 以下,质量损失约达 90.0%;在硝酸浓度为 3 mol/L、固液比为 1:75、浸取时间为 60 min 的条件下, Sr^{2+} 的浸取率为 98.1%,浓缩率为 86.1%。

关键词:酵母菌; Sr^{2+} ;沉淀物;减量化处理;富集与浓缩

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2016)04-0232-06

doi:10.7538/hhx.2016.38.04.0232

Reduction Treatment of Precipitation Generating From Adsorption of Strontium Ions by Yeast

WANG Yan, DAI Qun-wei*, HAN Lin-bao

School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract: In order to investigate the treatment of yeast precipitate after the adsorption of Sr^{2+} and the secondary use of Sr^{2+} , the flocculate was burned under different burning temperature and burning time, then the products of incineration were analyzed through X-ray diffraction(XRD), X-ray fluorescence(XRF), scanning electron microscope/energy dispersion spectrum(SEM-EDS) and thermal gravity(TG-DTG). The burning products of Sr^{2+} were further dealt with acid leaching extraction and concentration. The results show that: the temperature is 1 200 $^{\circ}\text{C}$; the incineration time is 1.0 h; the sample volume reduction ratio and quality reduction ratio are 92.9% and 91.0% respectively. The burning products are mainly composed of Al_2O_3 , AlPO_4 , $\text{Sr}_5\text{Al}_2\text{O}_8$. When the pyrolysis temperature is mainly concentrated below 800 $^{\circ}\text{C}$, the quality loss ratio is about as high as 90.0%. In the experiment of nitrate leaching Sr^{2+} , when the nitric acid concentration is 3 mol/L and the leaching time is 60 min, the leaching rate of Sr^{2+} is 98.1%, and the concentration ratio is 86.1%.

收稿日期:2016-06-03;**修订日期:**2016-06-14

基金项目:国家自然科学基金重点项目(41130746);国家自然科学基金资助项目(41102212)

作者简介:王 岩(1990—),男,吉林长春人,硕士研究生,环境科学与工程专业

* **通信联系人:**代群威(1978—),男,河南漯河人,教授,从事新生污染的安全与调控研究,E-mail: qw_dai@163.com

Key words: yeast; Sr^{2+} ; precipitate; reduction process; enrichment

核能被认为是一种可大规模地代替化石燃料的清洁能源,是实现本世纪能源结构调整和可持续发展的的重要途径之一^[1-2]。但核能的开发利用在给人类带来巨大经济社会效益的同时,不可避免的会产生放射性废气、废液,对环境造成一定的危害^[3-4]。特别是铈元素,作为核爆、核事故等引起的全球性沉降中危害最大的核素之一,其污染更具有隐蔽性和滞后性^[5]。

近年来,微生物吸附法在去除废水中的放射性元素 Sr^{2+} 方面因其效率高、耗能少且在特定条件下可重新释放核素、有利于核素二次利用等特点而备受关注^[6-11],在此方法的后续处理中多采用化学离心法或是更具有科学性、可行性的絮凝剂沉降法^[12-15]分离吸附 Sr^{2+} 后的菌体与溶液。絮凝剂沉降法一般采用添加化学絮凝剂的方式使分散于溶液中的吸 Sr^{2+} 菌体自动沉降,再通过物理过滤实现固液分离,但此种方式获得的菌体沉淀物体积较大,若将其直接填埋处置会增加填埋的土地空间及成本,所以在最终处置前对其进行减量化处理十分必要。

针对目前未有对菌体沉淀物减量化处理的报道,本研究以在前期“酵母菌吸附-絮凝 Sr^{2+} ”研究获得的菌体沉淀物^[16-18]为原料,探讨高温焚烧条件对菌体沉淀物的减量化效果,获得减量化最优化工艺条件,并重点研究不同焚烧温度阶段所获得产物的物相、焚烧前后产物成分和形貌等属性,并结合焚烧过程中菌体的热重变化,揭示菌体沉淀物减量化过程的主要反应阶段,同时对减量化产物进行酸浸处理,验证减量化产物中 Sr^{2+} 可被二次提取利用的可能性,对微生物“吸附-絮凝”废水中大量核素及重金属的后期处理具有一定的理论指导意义。

1 实验

1.1 试剂及仪器

实验所用生物吸附菌为灭活的啤酒酵母菌,来自绵阳市雪花啤酒厂。 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、聚合氯化铝(PAC)、NaOH、 HNO_3 等均为市售分析纯试剂。

Axios 波长色散型 X 射线荧光光谱仪、X’pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司;SDT Q600 同步热分析仪,美国 TA 仪器公司;S440 型扫描电子显微镜分析仪,德国蔡司;DHG-

9140A 型电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 实验步骤

1) 吸附 Sr^{2+} 后啤酒酵母菌收集
根据文献^[16-18]提供的酵母菌“吸附-絮凝” Sr^{2+} 的较佳实验条件收集啤酒酵母菌体,将收集好的菌体放在干燥箱中干燥 24 h,烘干后取出用粉碎机进行研磨至粉末状,以待后续减量化处理。

2) 减量化实验
称量磨细的吸附沉淀物样品质量为 m_1 ($m_1=20\text{ g}$),测量其体积为 V_1 ,将其放入陶瓷坩埚中并置于电炉上不断搅拌加热,此过程为碳化处理,碳化初期会放出大量黑烟。待加热至无烟状态时,将坩埚置于马弗炉中,在不同温度(600、800、900、1 000、1 100、1 200、1 300 $^{\circ}\text{C}$)下(由于铈的沸点为 1 380 $^{\circ}\text{C}$,为了避免铈的挥发,因此实验温度最高设置为 1 300 $^{\circ}\text{C}$)煅烧一定时间(0.5、0.75、1.0、1.5、2.0、4.0 h),煅烧结束后获得减量化产物,对减量化产物进行质量和体积测量,按照公式(1)和(2)计算得到减量率 α 和减容率 β 。

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1 - m_0}{m_1} \times 100\%$$
 (1)

$$\beta = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100\%$$
 (2)

式中: m_0 为空坩埚质量,mg; m_1 为样品质量,mg; m_2 为烧后样品+坩埚质量,mg; V_1 为样品体积,mL; V_2 为烧后样品体积,mL。

3) 酸浸提取 Sr^{2+} 实验

称取 5 g 减量化产物于锥形瓶中,采用 HNO_3 作为浸取剂,按照 1 : 75 的固液比向减量化产物中添加 3 mol/L HNO_3 溶液,在此阶段所用 HNO_3 的体积设为 V_a ,常温常压下振荡反应一定时间(10~1 440 min),每组做 3 个平行样。反应结束后过滤获得滤液和滤渣,采用德国蔡司生产的 S440 型扫描电子显微镜分析仪测定滤液中浸出的 Sr^{2+} 含量,取均值,设为 w_a ,按照公式(3)和(4)计算 Sr^{2+} 的浸取率(L)和浓缩率(E)。

$$L = \frac{w_a}{w_b} \times 100\%$$
 (3)

$$E = \frac{V_a}{V_b} \times 100\%$$
 (4)

式中: w_b 为样品中 Sr^{2+} 含量,mg/g; V_b 为含 Sr^{2+} 滤液的体积,mL。

2 结果与讨论

2.1 焚烧条件对絮凝沉淀物减量化效率的影响

2.1.1 焚烧温度对减容、减量率的影响 图 1 为温度对减容、减量率的影响。由图 1 可见,随着焚烧温度的升高,絮凝沉淀物的质量和体积发生明显的降低,特别是当温度小于 1 000 ℃时,沉淀物的质量和体积随焚烧温度的增加呈指数的下降,相应的减容、减量率不断增加。当焚烧温度为 1 000 ℃时,相比于焚烧初期,沉淀物的质量降低了 90.8%,体积降低了 89.6%;当焚烧温度大于 1 000 ℃时,质量和体积依旧呈不断下降的趋势,但下降速率开始趋于平缓,当温度为 1 200 ℃时,减量率和减容率仅比 1 000 ℃时降低了 0.4%和 2.9%。因此,仅由样品减容、减量率分析可初步确定焚烧的温度范围为 1 000~1 200 ℃。

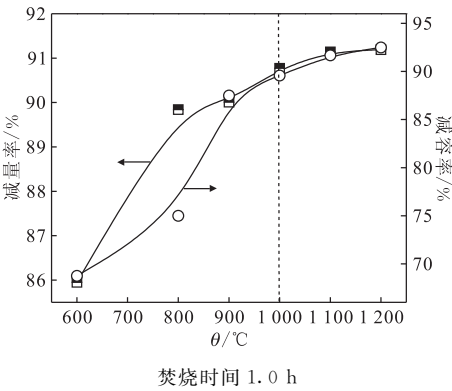


图 1 焚烧温度对减容、减量率的影响
Fig. 1 Effect of burning temperature on the rate of reduce capacity

2.1.2 焚烧时间对减容、减量率的影响 图 2 为焚烧时间对减容、减量率的影响。由图 2 可见,当

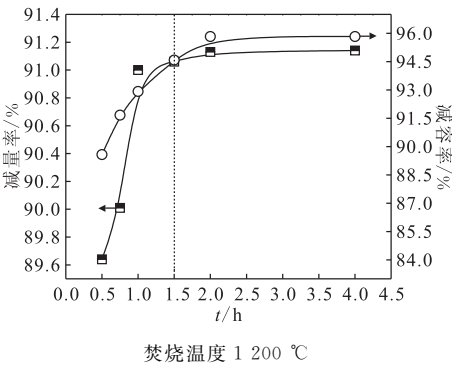


图 2 焚烧时间对减容、减量率的影响

Fig. 2 Effect of burning time on the rate of reduce capacity

焚烧时间为 0.5~1.5 h 时,沉淀物的质量和体积均呈下降趋势,相应的减量、减容率明显上升,当焚烧时间达 1.5 h 时,相比于焚烧初期,沉淀物的质量降低了 91.1%,体积降低了 94.6%。当焚烧时间大于 1.5 h 时,沉淀物的质量、体积下降速率开始趋于平缓,减容减量化效果已不明显。当焚烧时间为 2.0 h 时,样品减容、减量率分别为 95.8%和 91.1%,焚烧时间 4.0 h 时减容率和减量率分别为 95.8%和 91.1%,几乎无变化。综合以上分析可初步确定焚烧时间为 0.5~2.0 h。

2.2 焚烧产物的物相结构变化

2.2.1 物相变化 图 3(a)为不同焚烧温度下焚烧产物的 X 射线衍射(XRD)分析。从图 3(a)可以看出,衍射峰伴随着焚烧温度的升高而增强或者消失。当焚烧温度为 800 ℃时,相比 0 ℃菌体原样,在 $2\theta=29.20^\circ$ 处的衍射峰消失,这很可能是由于有机物分解所致;当焚烧温度达到 900 ℃时,图谱中新增很多衍射峰,随着温度的进一步升高,各衍射峰越尖锐,说明其物质结晶程度越来越好;当温度为 1 200 ℃时,各不稳定物质已完全分解,经分析生成的物质主要为 Al_2O_3 、 AlPO_4 、 $\text{Sr}_5\text{Al}_2\text{O}_8$;但当温度为 1 300 ℃时,部分物质已经变成了熔融状态且在 1 200 ℃和 1 300 ℃时,峰的尖锐程度相差不太大,从而说明物质结晶情况大致相同,结合上文从经济等方面综合考虑确定焚烧温度为 1 200 ℃。图 3(b)为不同焚烧时间下焚烧产物物相分析,从图 3(b)可以看出,焚烧时间对衍射峰的尖锐程度有一定的影响,对比焚烧时间 1.0 h 和 0.75 h $2\theta=43.32^\circ$ 处和 $2\theta=46.46^\circ$ 处的衍射峰发现,焚烧时间 1.0 h 的衍射峰的尖锐程度比焚烧时间 0.75 h 的衍射峰的尖锐程度明显增大,说明其代表的物质 AlPO_4 和 Al_2O_3 的结晶程度越来越好。焚烧时间为 1.5 h 和焚烧时间为 1.0 h 时衍射峰的尖锐程度相差无几,说明其物质结晶程度几乎相同,所以从经济方面考虑确定焚烧时间为 1.0 h。当焚烧温度 1 200 ℃,焚烧时间 1.0 h 时,样品的减容、减量率分别为 92.9%和 91.0%。

2.2.2 化学成分分析 表 1 为酵母菌在焚烧温度 1 200 ℃、焚烧时间 1.0 h 下焚烧前后 X 射线荧光光谱(XRF)分析。从表 1 可以看出,焚烧前酵母菌是由 Sr、Al、P、Cl、S、Ca、Si 等几种主要元素组成,对比焚烧前,焚烧后样品中 Cl、S、Ca 等元素相对含量明显减少甚至消失,这可能是有机物在高温分解、生成相应气体流失到空气中或絮

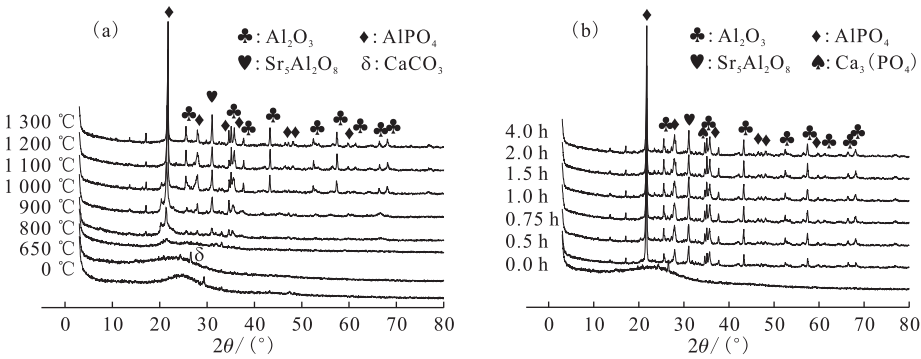


图 3 不同焚烧温度(a)和焚烧时间(b)下焚烧产物的 XRD 分析

Fig. 3 XRD patterns of the roasting products at different temperature(a) and time(b)

表 1 酵母菌焚烧前后组成成分

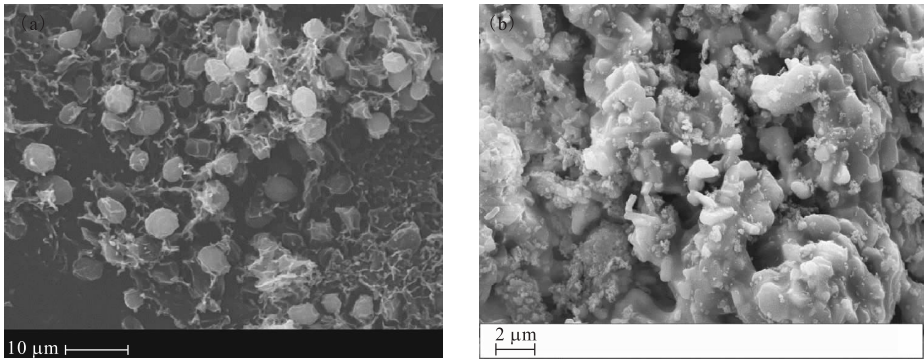
Table 1 Chemical composition of yeast before and after roasting

组分	w/%	
	焚烧前	焚烧后
SrO	5.14	5.32
P ₂ O ₅	26.41	29.05
Al ₂ O ₃	21.21	35.16
SO ₃	10.26	-
Cl	0.84	-
SiO ₂	15.24	17.54
CaO	11.97	7.39
其他	8.93	5.54

凝时停留在液相中所致;焚烧后样品中 Al、Si、P、Sr 等元素相对含量较焚烧前有明显增加,这可能是由于在高温作用下生成了较为稳定的化合物所致。经前文 XRD 分析得知样品在 1 200 °C 下焚烧后产物主要为 Al₂O₃、AlPO₄、Sr₅Al₂O₈,查其

性质得知在该温度下均为较为稳定的化合物(Al₂O₃:熔点 2 050 °C,常温下不溶于水;AlPO₄:熔点大于 1 500 °C,常温下不溶于水;Sr₅Al₂O₈:一种新型拥有高亮度、长余辉、稳定性较高的铝酸锶纳米棒荧光粉);与 XRD 分析相吻合。

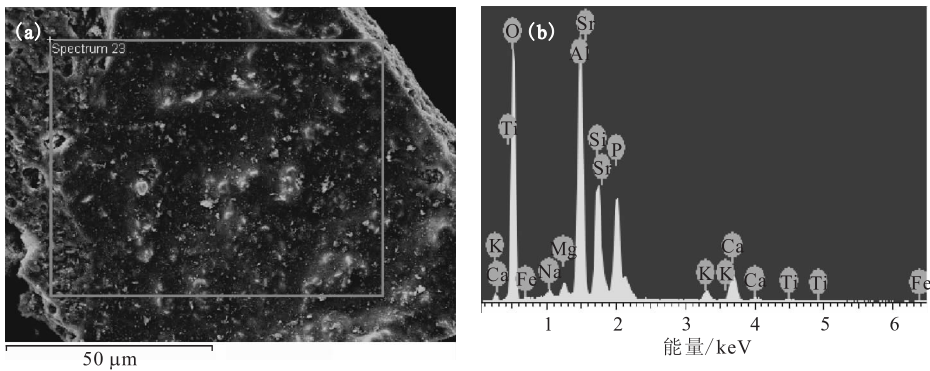
2.2.3 形貌分析 图 4 为酵母菌在焚烧温度 1 200 °C、焚烧时间 1.0 h 下焚烧前后焚烧产物的扫描电镜(SEM)图。从图 4(a)可以看出,吸附 Sr²⁺ 后的菌体由络合的圆球状物质组成;从图 4(b)可以看出,焚烧后样品变为由小颗粒状无规则形状颗粒组成,样品形貌发生了改变。图 5(a)为样品某部位扫描电镜图,对其进行相应的能谱(EDS)分析(图 5(b)),从图 5(b)可以看出,Al、P、Sr、O、Si 等物质的峰相对较强,说明其元素相对含量较高。通过归一化处理后得出 Al、P、Sr、O、Si 几种元素的质量分数相比其他元素较高,质量分数分别如下:Al 为 17.42%,O 为 48.62%,P 为 10.56%,Ca 为 4.66%,Sr 为 4.40%,Si 为 9.54%;与 XRF 分析相吻合。



焚烧温度 1 200 °C,焚烧时间 1.0 h

图 4 焚烧前(a)、后(b)焚烧产物 SEM 图

Fig. 4 SEM of yeast before(a) and after(b) roasting



(a)——扫描电镜图(SEM),(b)——能谱图(EDS)

图 5 较佳条件下样品扫描电镜图及相应部位能谱图

Fig. 5 SEM-EDS picture of the sample in the best condition

2.2.4 焚烧过程分析 图 6 为样品的热重(TG-DTG)曲线。从图 6 可以看出,样品热解温度主要集中在 800 ℃ 以下,由此可以解释焚烧温度在 800 ℃ 时减量率约达到 90.0% 的原因。在 800 ℃ 以下在 DTG 曲线(TG 的一次微分曲线)上存在 4 个失重高峰,分别在 71.3、294.9、483、581.5 ℃,对比分析 TG(热重)曲线得出样品失重主要存在三个阶段:第一阶段 30~190 ℃,伴随着 12.05% 的质量损失,结合前文分析应为表面水分和 HCl 挥发阶段;第二阶段 190~420 ℃,伴随着 44.07% 的质量损失,应为部分有机物分级阶段和不稳定物质分解阶段,如: $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (300 ℃ 左右);第三阶段 420~800 ℃,伴随着 33.86% 的质量损失,剩余有机物和碳酸盐等不稳定无机盐分解阶段,如: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ (分解温度 420 ℃), $\text{Sr}(\text{OH})_2 = \text{SrO} + \text{H}_2\text{O}$ (分解温度 710 ℃)。

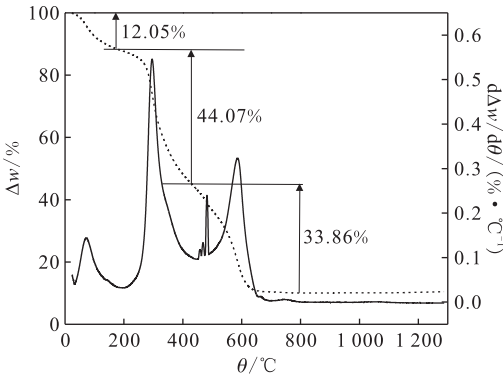


图 6 样品 TG-DTG 曲线

Fig. 6 TG-DTG curves of the sample

2.3 酸浸产物的物相变化

图 7 为酵母菌吸附 Sr^{2+} 后沉淀物在 3 mol/L 硝酸、固液比为 1 : 75、浸取时间为 60 min 条件下浸取前后物相分析图,在此条件下 Sr^{2+} 的浸取率为 98.1%,浓缩率为 86.1%。从图 7 可以明显看出,酸溶提取后部分衍射峰消失,说明其所代表的物质被提取到液相中。经分析得出 AlPO_4 、 $\text{Sr}_5\text{Al}_2\text{O}_8$ 衍射特征峰消失,从而说明 Sr^{2+} 被有效提取到酸溶液中去,说明 Sr^{2+} 可以被二次提取利用。酸溶提取后剩下 Al_2O_3 、 SiO_2 这二种难溶于酸的物质。

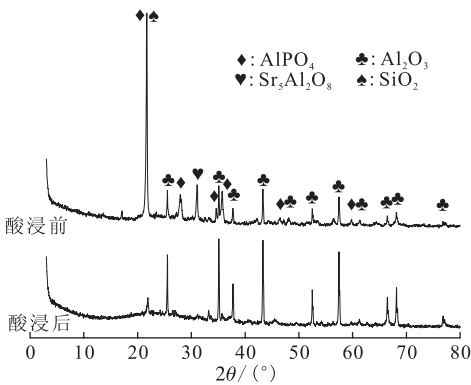


图 7 酸溶前后样品 XRD 分析

Fig. 7 XRD pattern of samples before and after acid leaching

3 结 论

(1) 经分析得出:当酵母菌吸附 Sr^{2+} 后沉淀物的焚烧温度为 1 200 ℃、焚烧时间为 1.0 h 时,在此焚烧条件下,样品减容率和减量率分别为

92.9%和91.0%;

(2) 综合 XRD、XRF、SEM-EDS 分析结果,确定样品焚烧后形貌发生了巨大改变,生成了较为稳定的 Al_2O_3 、 AlPO_4 、 $\text{Sr}_5\text{Al}_2\text{O}_8$ 等主要物质;TG-DTG 分析显示样品热解温度主要集中在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,质量损失约达 90.0%;

(3) 在 3 mol/L 硝酸、固液比为 $1:75$ 、浸取时间为 60 min 的条件下, Sr^{2+} 的浸取率为 98.1%,浓缩率为 86.1%;表明在此条件下不仅对 Sr^{2+} 进行了有效地提取,而且还进行了有效地浓缩。

参考文献:

- [1] 李虎.核废物处理途径的探讨[J].黑龙江科技信息,2012,17:73-74.
- [2] 杨波,沈海滨.中国核电发展现状及趋势[J].世界环境,2013(3):16-17.
- [3] 杨庆,侯立安,王佑君.中低水平放射性废水处理技术研究进展[J].环境科学与管理,2007,32(9):103-106.
- [4] 宋均轲,王静,高波.放射性废水处理技术研究进展[J].能源环境保护,2013,27(2):4-8.
- [5] Osmanlioglu A E. Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 37(1): 332-335.
- [6] 王建龙,刘海洋.放射性废水的膜处理技术研究进展[J].环境科学学报,2013,33(10):2639-2656.
- [7] 潘自强,钱七虎.我国高放废物地质处置战略研究[J].中国核电,2013(2):98-100.
- [8] Pan X L, Meng X L, Zhang D Y, et al. Biosorption of strontium ion by immobilised *Aspergillusniger*[J]. International Journal of Environment and Pollution, 2009, 37(2-3): 276-288.
- [9] Tsekova K, Todorova D, Dencheva V, et al. Biosorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillusniger*[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(6): 1727-1731.
- [10] Kleinübing S J, Silva E A, Silva M G C, et al. Equilibrium of Cu(II) and Ni(II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: competitiveness and selectivity [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(7): 4610-4617.
- [11] 张思伟,刘峙嵘.放射性核素吸附行为的研究综述[J].铀矿冶,2011,30(4):216-220.
- [12] He Wei, Zhu Yi, Xiao Qianghua, et al. Study of removal of water bloom cells by red earth modified with polyaluminium chloride and ferric chloride[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(3): 550-555.
- [13] 许小洁,吴纯德,董琪,等.联合硅藻土与 PAC 强化混凝处理含藻微污染原水[J].环境工程学报,2011,5(9):1979-1983.
- [14] 李英柳,雷春生.改性硅藻土复配聚合氯化铝对染料废水脱色的研究[J].工业水处理,2011,31(11):70-73.
- [15] 周瑜,梁震,王焰新,等.铝系絮凝剂深度处理酵母废水实验研究[J].环境科学与技术,2007,30(1):83-85.
- [16] 代群威,董发勤,李琼芳,等.面包酵母菌对铈的吸附行为及其机理研究[J].原子能科学与技术,2012,46(12):1423-1428.
- [17] 代群威,董发勤,张伟,等.灭活酵母对 Sr^{2+} 的吸附行为及其受 γ 辐照的影响[J].功能材料,2012,43(1):108-111.
- [18] 代群威,邓涛,王岩,等.吸附 Sr^{2+} 后酵母细胞的絮凝特性研究[J].环境科学学报,2015,35(6):1786-1791.