

生物合成 FeS 及其稳定性柱迁移研究

任霞, 严宁珍, 刘璟

(西南大学 资源环境学院, 重庆 400716)

摘要: 金属纳米硫化亚铁 (FeS) 在重/类金属修复上具有广阔的应用前景。使用嗜酸性铁还原菌 (JF-5) 和硫酸盐还原菌 (SRB) 合成生物纳米 FeS, 探讨其自然沉降规律, 并使用羧甲基纤维素钠 (CMC) 作为稳定剂, 探讨 CMC-FeS 在石英砂柱中的迁移特性。结果表明, SRB 和 JF-5 菌液在一定比例下混合即能生成纳米 FeS, 且当混合菌液中 $n(\text{Fe})/n(\text{S}) = 0.2$ 时 FeS 生成量最多, 颗粒物浓度达 2 400 mg/L; FeS 的自然沉降速率在 0.1% CMC 溶液中得到有效减缓。对流扩散模型能很好地描述 CMC-FeS 悬浮颗粒在石英砂柱中的迁移行为, 相比于纯水-FeS 体系 ($R^2 = 0.20$), 其模型相关性最高达 0.85; 在 90、180 和 360 mL/h 这 3 种输入流速下, 中等流速 180 mL/h 能够获得最佳渗透性, 其渗透系数平均值为 243.97 cm/h。实验结果表明, CMC-FeS 的稳定性和迁移性较纯水-FeS 均得到加强, 可为土壤污染修复提供理论参考。

关键词: 生物合成 FeS; 沉降; 柱迁移

中图分类号: P578.2; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)01-0117-08

Biosynthesis of FeS and its stability column migration study

REN Xia, YAN Ning-zhen and LIU Jing

(School of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract: Metal nano ferrous sulfide (FeS) has broad application prospects in heavy/metalloid remediation. Using *Acidiphilum cryptum* iron-reducing bacteria (JF-5) and sulfate-reducing bacteria (SRB) to synthesize biological nano-FeS, to explore its natural sedimentation law, and to use sodium carboxymethyl cellulose (CMC) as a stabilizer to explore CMC-FeS mobility characteristics in quartz sand columns. The results showed that the nano-FeS could be formed by mixing SRB and JF-5 bacterial solution with certain proportions, and when the $n(\text{Fe}):n(\text{S}) = 0.2$ in the mixed bacterial solution, the amount of FeS was the largest with 2 400 mg/L of the particle concentration; the natural sedimentation rate of FeS could be effectively slowed down in 0.1% CMC solution. The convection diffusion model can well describe the migration behavior of CMC-FeS suspended particles in quartz sand columns. Compared with the purewater-FeS system ($R^2 = 0.20$), the model correlation was as high as 0.85. Under three input flow rates (90, 180 and 360 mL/h), the medium flow rate could obtain the best permeability, and the average permeability coefficient was 243.97 cm/h. Therefore, the stability and migration of CMC-FeS have been enhanced compared with the purewater-FeS, which may provide a theoretical reference for soil pollution remediation.

Key words: biological FeS; settlement; column migration

Fund support: National Key R & D Program Project (2019YFC1803500); Postgraduate Scientific Innovation Project

收稿日期: 2022-08-14; 接受日期: 2023-09-05; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFC1803500); 重庆市研究生科研创新项目 (CYS21111); 西南大学《地质地貌学》专业核心课程建设 (5240101941)

作者简介: 任霞 (1997-), 女, 汉族, 硕士研究生, E-mail: xren2723@163.com; 通讯作者: 严宁珍 (1971-), 女, 副教授, 硕士生导师, E-mail: yanningzhen@163.com。

of Chongqing City, China (CYS21111); Construction of Core Curriculum of Geological Geomorphology in Southwest University (5240101941)

金属纳米硫化亚铁(FeS)是一种四方单硫铁化合物,能够释放两种电子供体Fe(II)和S(-II)。这两种电子供体作为很好的还原剂(Yu *et al.*, 2020),可诱导氧化态金属离子还原至低价态,从而通过吸附或形成硫化物相的方式固定环境中的重金属,已广泛用于被砷、镉、铬等污染场地的修复(Xiong *et al.*, 2009; Tan *et al.*, 2020)。FeS可将吸附的砷阳离子转化为硫化物形式,如毒砂(FeAsO_4)和雌黄(As_2S_3)等难溶态,因此降低了砷的迁移性和毒性,达到修复去除目的。FeS提供的S(-II)可与强酸废水中的As(III)之间快速形成 As_2S_3 沉淀,获得良好的As(III)去除效果(Liu *et al.*, 2016)。在天然砂填充的多孔柱体系中合成FeS,其对砷污染地下水的As(III)固定效率高达83%(Tiwari *et al.*, 2020)。

纳米FeS的合成一般通过混合硫化钠(过量)和氯化亚铁来制备(Butler *et al.*, 1998),也有研究通过微生物方式合成生物型纳米FeS,且这类微生物广泛存在于厌氧环境中(Zhou *et al.*, 2018)。在课题组前期对生物FeS的合成及其对砷的修复研究中,刘璟等在2016年首次利用嗜酸性铁还原菌和硫酸盐还原菌成功合成了生物FeS并包覆于灰岩,发现FeS呈纳米级的颗粒状晶体,比表面积大,其对溶液中As(V)的去除效率比单纯使用灰岩提高了28倍(Wang *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2017)。Zhou等(2017)的研究发现生物合成的矿物主要由四方硫铁矿($\text{FeS}_{0.9}$)组成,拉曼振动和红外光谱技术进一步证实矿物是FeS且为生物来源,并发现纳米颗粒在10 h内完全氧化。Zhou等(2021)等继续探讨了在不同pH值和氧化剂条件下,对生物FeS去除As(V)产物稳定性的影响。然而目前对生物纳米FeS的稳定性及其在土壤中迁移能力的研究还较少。CMC是纤维素的水溶性衍生物,具有高效的螯合和分散作用,且成本低,环境相容性高,是最常用的稳定剂之一(Devi and Dalai, 2019)。有研究发现,经CMC稳定的零价铁(ZVI)纳米颗粒比单独ZVI颗粒具有粒径更小,比表面积、分散性和反应活性更高的特点(Devi and Dalai, 2019),具有将其直接输送到受污染区域,从而对受污染的土壤和地下水进行原位修复的潜力(Zhao *et al.*, 2016)。在用CMC稳定硫酸盐还原菌生成的生物型FeS复合物时,CMC分

子在吸附FeS颗粒表面的同时,产生一层负电荷,这能够有效降低颗粒的聚集沉降(He *et al.*, 2021)。Abia II等(2011)进行的一项研究中,利用石英砂模拟地下多孔介质,将 Fe^{2+} 和氧化剂(如溶解氧)泵入其填充的柱装置中,研究砷的迁移行为和去除效果,以开发一种原位的地下水污染修复处理(Abia II, 2011)。

因此,本研究采用铁还原菌和硫酸盐还原菌合成生物纳米FeS的制备方法,探讨其生成量的控制,并使用羧甲基纤维素钠(CMC)作为颗粒稳定剂,探究在CMC作用前后FeS的沉降速率、稳定性差异和效果,并建立石英砂柱,进一步研究CMC-FeS在多孔介质中的迁移行为,以期对土壤污染修复提供理论参考。

1 材料和方法

1.1 嗜酸性铁还原菌 *Acidiphilum cryptum* JF-5 (JF-5)的培养

称取0.5 g胰酶大豆肉汤(TSB)溶于917 mL超纯水中,高温灭菌30 min得到溶液①;称取18.016 g葡萄糖溶于水并定容至100 mL,经0.22 μm 的微孔滤膜过滤灭菌得到溶液②;称取19.995 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶于水并定容至100 mL,经0.22 μm 的微孔滤膜过滤灭菌得到溶液③;称取100 mg维生素B12、80 mg p-氨基酸、20 mg D-生物素、200 mg烟酸、100 mg Ca-D-泛酸酯、200 mg盐酸硫胺素和300 mg盐酸吡啶胺溶解于1 L超纯水中,完全溶解后经0.22 μm 的微孔滤膜过滤灭菌,并存放于4℃的阴暗处得到溶液④;称取1.5 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 溶解于10 mL 25% HCl溶液中,并继续向该溶液中添加70 mg ZnCl_2 、100 mg $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 、190 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、2 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 、24 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、36 mg $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 和6 mg H_3BO_3 ,并定容至1 L后高压灭菌得到溶液⑤;添加0.5 g NaOH、0.003 g $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 和0.004 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 至1 L超纯水中,完全溶解后高压灭菌得到溶液⑥。上述6种溶液配制完成后,分别取10 mL溶液②、70 mL溶液③、溶液④、⑤、⑥各1 mL加入溶液①中,混合均匀完成培养基配制。接种后的JF-5菌在厌氧条件下于30℃的

恒温培养箱中培养,培养液颜色变无色即微生物还原完成。

1.2 硫酸盐还原菌 *Desulfovibrio vulgaris miyazaki* (SRB) 的培养

培养基组成如下(1 L): 2.0 g DL-乳酸钠、0.5 g K_2HPO_4 、1.0 g Na_2SO_4 、2.0 g $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ 、2.0 g $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ 和 1.0 g 酵母提取物。接种的 SRB 菌在厌氧条件下于 30℃ 恒温培养箱培养 5~7 d, 具有浓烈臭鸡蛋味气体即培养完成。

所有使用的化学品均为分析纯及以上;实验用水均采用超纯水(18.25 MΩ cm)。

1.3 生物合成 FeS

在前期研究中,使用 1 L SRB 菌液和 25 mL JF-5 菌液混合并静置 3 d 所获得的黑色物质即为生物纳米 FeS 颗粒(Zhou *et al.*, 2019)。本次研究沿用上述合成方法,但考虑需探讨混合溶液中不同 $n(Fe)/n(S)$ 值对 FeS 矿物合成量及沉降行为的研究,故修改如下:在 50 mL 离心管中分别加入不同体积、对数生长最佳的 SRB 菌液和 JF-5 菌液(均为 7 d),其具体体积及对应 $n(Fe)/n(S)$ 值见表 1。体系中 $n(Fe)/n(S)$ 值按照 SRB 和 JF-5 菌液混合后培养基中 Fe 和 S 的量设定。密封并锡箔避光后在 30℃ 恒温条件下静置 48 h 以熟化。FeS 生成量按美国哈希标准悬浮颗粒物方法进行,仪器采用 Hach DR2500(美国哈希公司)。上述实验均开展 3 组平行实验。需要说明的是上述合成的 FeS 并非纯 FeS 矿物,可能包含针铁矿和有机成分(Zhou *et al.*, 2017),但我们仍将其命名为生物纳米 FeS。

称取适量冷冻干燥后的矿物样品,用 X 射线衍射仪(XRD)分析其矿物相。X 射线衍射仪工作电压 40 kV,

扫描角度为 5°~80°,管流 40 mA,采用国际衍射数据中心 XRD 分析软件 Jade 进行矿物相的分析。

1.4 生物 FeS 纳米颗粒的自然沉降

通过监测 FeS 吸光度的变化,探讨其沉降速率,建立 FeS 悬浮液的吸光度随时间的变化曲线。对 7 组细菌混合溶液在熟化 48 h 后摇匀,在波长为 620 nm 下、4 h 内每 10 min 记录一次吸光度。同时,为了探究 CMC 对 FeS 是否有稳定效果,同样的操作在熟化 48 h 后摇匀,取 5 mL FeS 悬浮液稀释到 20 mL 0.1% CMC 溶液中,并以 25 mL 0.1% CMC 为空白,立即在波长为 620 nm 下、4 h 内每 10 min 读取一次吸光度。同一实验均开展 3 次平行实验,统计过程取其平均值和上下误差。

1.5 CMC-FeS 柱迁移实验

选用矿物石英砂填入实验所用柱装置,进行纳米 FeS 的穿透实验。石英砂在天然土壤和沉积物中普遍存在,是影响许多无机和有机化合物迁移的重要成分(Sposito, 1984),在本实验中作为惰性支撑材料,不会与纳米颗粒发生复杂反应,能有效监测和模拟纳米颗粒在多孔介质中的运移能力。柱实验装置如图 1。柱长 40 cm,内径 3.4 cm,柱中填充烘洗后的石英砂(2 000~4 000 μm)共 340 g,柱底部由蠕动泵(Leadfluid BT100L)泵入向上流溶液,根据填充石英砂所消耗的超纯水量总体积为 110±3 mL($n=3$, n 代表次数),孔隙率为 0.41。柱顶部用带孔的盖子密封,以橡胶管连接流出液收集器。柱外层两个端口

表 1 实验所用 JF-5 与 SRB 菌液体积及混合溶液的 $n(Fe)/n(S)$ 值

Table 1 The volume of bacterial solution of JF-5 and SRB used in each group of experiments and the molar ratio of Fe and S in the mixed solution

编号	V_{JF-5}/mL	V_{SRB}/mL	$n(Fe)/n(S)$
组 1	0.05	20	0.01
组 2	0.5	20	0.1
组 3	1.3	20	0.2
组 4	2	20	0.3
组 5	4	20	0.4
组 6	10	20	0.5
组 7	20	20	0.6

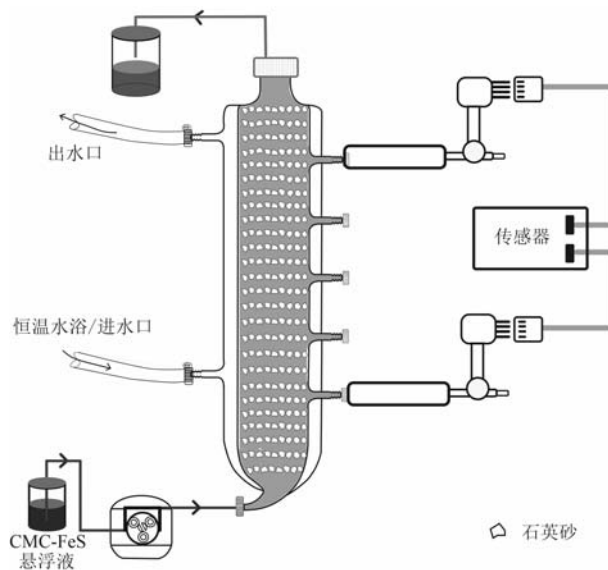


图 1 柱实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the column experimental setup

连接恒温控制器(GE Multi Tp III),设定温度并保持在 30℃。在柱的上下端口设置两个水压探头,并与水压传感器(CR1000, Campbell Scientific 公司, 美国)和计算机连接,每 10 min 记录一次水压变化。水压探头采用水压计(Control 公司, Traceable)和输出电压信号进行修正,其输出水压(psi)与实际压力具有显著的线性关系($R^2=0.999$)(图 2)。

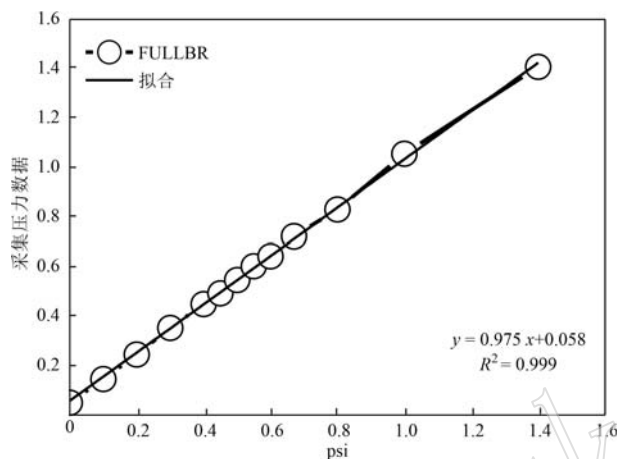


图 2 水压探头与实时传感器采集压力数据的拟合曲线

Fig. 2 The fitting curve of piezometer data and collected pressure data from on-line sensors

基于上述合成控制实验,我们选取 FeS 产量最大组 [$n(\text{Fe})/n(\text{S})=0.2$] 进行柱实验迁移实验,实验过程为:先在通入高纯度 N_2 (>99%) 15 min 后的超纯水中配备 0.1% CMC 溶液,并继续通入 N_2 5 min;然后,对生物合成 $n(\text{Fe})/n(\text{S})=0.2$ 下的 FeS 纳米颗粒以 10 000 rpm、5 min 离心并倒掉上清液,将 FeS 沉淀与 0.1% CMC 溶液以 $m(\text{FeS})/m(\text{CMC})=2$ 进行混合,即得到 CMC-FeS 悬浮液。设置蠕动泵流速分别为 90、180、360 mL/h,通入 FeS-CMC 悬浮液(总铁 = 50 mg/L, pH = 7.0) 13.5 h;每 30 min 收集一次流出液样品,分析样品中 SS(悬浮颗粒物浓度, mg/L)和总铁含量。

1.6 总铁测定及压力数据收集

流出液以 6 M HCl 酸化(1 mL 样品: 2 mL HCl, 能够完全溶解 FeS 颗粒),采用美国哈希标准方法 #265 测定总铁含量,以空白作为背景。对于柱迁移实验,我们以 FeS-纯水悬浮液作为 CMC-FeS 的对比控制组。样品测定 3 次,取平均值。实验过程中收集的柱压力数据从 Campbell Scientific LoggerNet 软件导出,采用 Excel 以时间和导水率进行作图。

2 结果和讨论

2.1 生物纳米 FeS 的 XRD 表征分析

实验室生物合成的样品为黑色沉淀,XRD 分析表明,其主要矿物相与 PDF00-024-0073 卡对应,化学组成为四方硫铁矿($\text{FeS}_{0.9}$)(图 3),另外也存在一定针铁矿衍射峰,可能是由于样品制样过程中快速氧化所致。

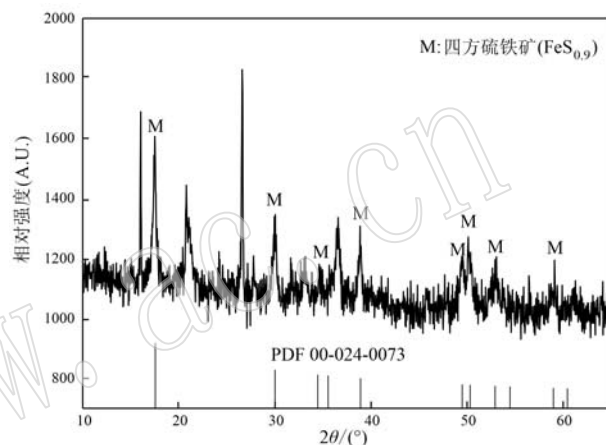


图 3 生物纳米 FeS 样品的 XRD 图

Fig. 3 XRD spectrum of biological-nano FeS sample

2.2 不同 $n(\text{Fe})/n(\text{S})$ 值条件下合成 FeS 的量及沉降差异

如图 4 所示,混合细菌溶液中 S 的量必须要高于 Fe 的量才能合成 FeS,即 S 必须要过量;当 $n(\text{Fe})/n(\text{S})$ 值为 0.1 和 0.2 时,悬浮颗粒物的量较大,说明 FeS 生成量最多,溶液中悬浮颗粒物浓度(SS)分别达到 2 166 和 2 400 mg/L,其次为 0.3。随着 Fe 的量继续增多,悬浮颗粒物的生成量逐渐

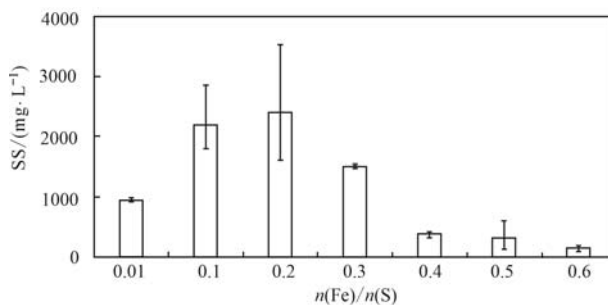


图 4 不同 $n(\text{Fe})/n(\text{S})$ 值条件下合成 FeS 量的差异

Fig. 4 Differences in the amount of FeS synthesized from different $n(\text{Fe})/n(\text{S})$

减少。

同时,对各个 $n(\text{Fe})/n(\text{S})$ 值下悬浮液中 FeS 颗粒的沉降进行验证,结果如图 5 所示,悬浮液吸光度随着时间增加都在逐渐减小,在 4 h 内基本达到稳定状态,即基本沉淀下来;不同 $n(\text{Fe})/n(\text{S})$ 值下吸光度值及下降幅度不同,与图 4 对应,当 $n(\text{Fe})/n(\text{S})$ 值为 0.1~0.3 时,颗粒物生成量最多,吸光度值较大,下降幅度也较大;其他则较小,其中 $n(\text{Fe})/n(\text{S})$ 值为 0.01 和 0.4 时,吸光度值的变化较为稳定;当 $n(\text{Fe})/n(\text{S})$ 值为 0.5 和 0.6 时,管中几乎观察不到黑色颗粒物的存在,而只有细菌菌体与溶液中的无机沉淀物,其原因可能是其沉降规律与其他比例有所不同,表现为吸光度逐渐增加。综上,当 $n(\text{Fe})/n(\text{S})$ 值为 0.1、0.2 和 0.3 时,生物纳米 FeS 生成量最大,沉降也最快。图 6 为 $n(\text{Fe})/n(\text{S})$ 值为 0.1~0.4 下,FeS 在纯水和在 CMC 溶液中沉降变化的斜率对比图,可以看出,FeS 在 CMC 溶液中的斜率变化总体

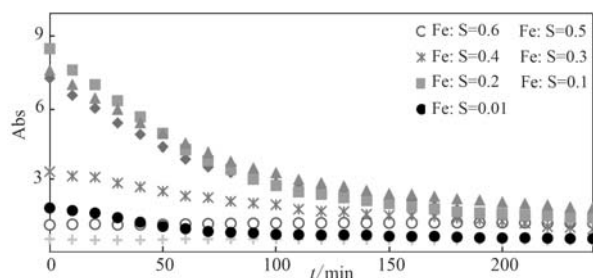


图 5 波长 620 nm 下不同 $n(\text{Fe})/n(\text{S})$ 值的细菌混合溶液吸光度 (Abs) 随时间的变化

Fig. 5 Absorbance (Abs) of mixed solution of bacteria with different $n(\text{Fe})/n(\text{S})$ at 620 nm wavelength changes with time

都低于纯水条件,CMC 的稳定效果都比较明显,斜率值也较为接近,整体沉降变缓,达到了较高 FeS 产量的同时,增加了其稳定性;在 $n(\text{Fe})/n(\text{S})$ 值为 0.2 时,FeS 的自然沉降速率最大从 0.07 降到了 0.02。

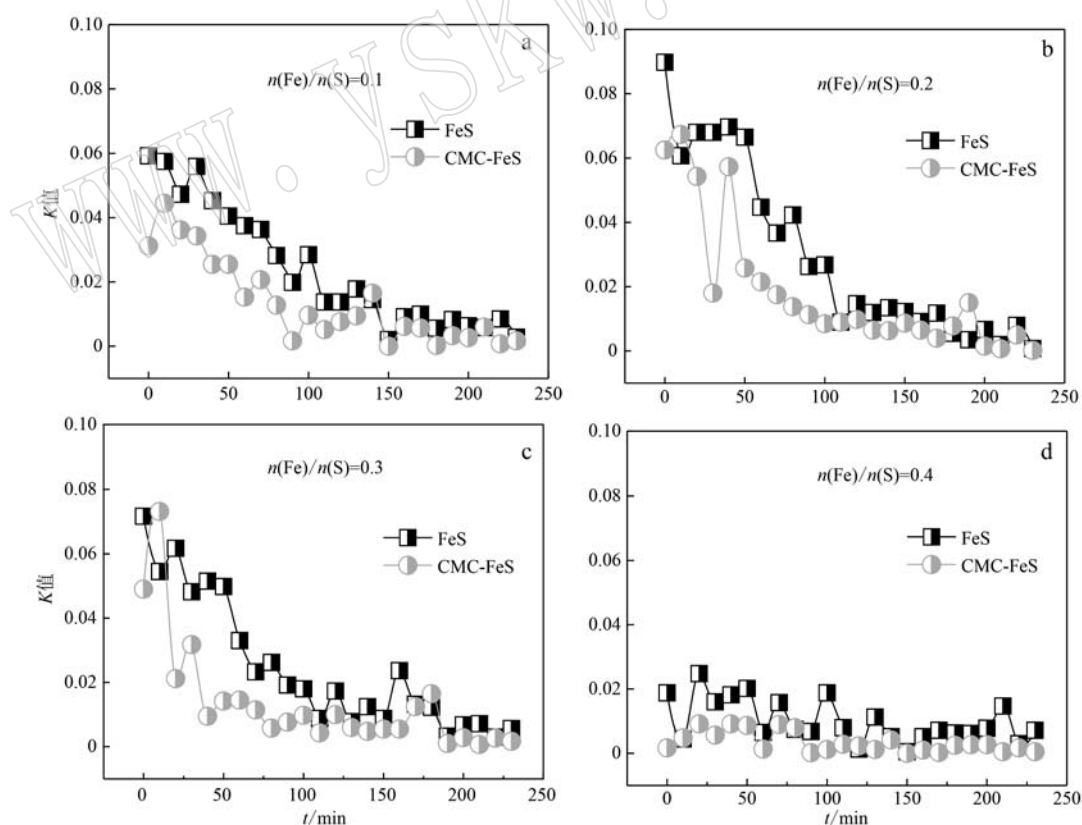


图 6 $n(\text{Fe})/n(\text{S})$ 值为 0.1~0.4 下生物纳米 FeS 在纯水与 CMC 溶液中吸光度值变化的斜率 (K) 对比

Fig. 6 Comparison of the slopes (K) of the absorbance values of biological-nano FeS in pure water and CMC solutions when $n(\text{Fe})/n(\text{S})$ were 0.1~0.4

以上这些说明 CMC 有效地强化了体系的稳定性。

2.3 FeS 在石英砂柱中的迁移

为了探究生物纳米 FeS 的迁移性,在系列石英砂柱中开展了 FeS 穿透实验,其迁移行为可以用对流扩散模型(He *et al.*, 2019)表达,如方程(1):

$$C_e/C_0 = 0.5 \operatorname{erfc}[Pe^{1/2}(1-V_x t/LR_f)/2(V_x t/LR_f)^{1/2}] \quad (1)$$

式中, C_0 为 $x = 0$ 时入口处的 FeS 悬浮液浓度 (mg/L); L 为柱填充长度 (cm); C_e 为距离 L 出口处的悬浮液浓度 (mg/L); erfc 为余差函数; Pe 为佩克莱数,用于衡量对流和扩散作用; V_x 为达西流速(流量除以横截面积) (cm/s); R_f 为滞留因子; t 为时间 (s)。方程刻画了出口和入口处 FeS 浓度的比例,相应的滞留因子可以通过这个公式对实验数据拟合获得。实验在不同流速下进行,系统的导水率是反映系统渗透性变化的关键因素,对水流通过柱体系过程中的导水率进行记录研究。达西定律通过饱和导水率来描述柱子的渗透性(Liu *et al.*, 2013),它可根据公式(2)获得:

$$Q = AHC_{\text{sat}}(DH/DZ) \quad (2)$$

其中, Q 为流速 (mL/h); A 为柱内实际横截面积 (cm^2); HC_{sat} 为饱和导水率 (cm/h); DH 为 mm 水柱,由输出水压 psi 换算而来, $1 \text{ psi} = 703.07 \text{ mm}$; DZ 为两传感器节点的垂直高差 (mm)。

使用悬浮颗粒物和总铁浓度,对生物纳米 FeS 在石英砂柱中的迁移行为进行表征,结果如图 7 所示,CMC-FeS 悬浮液能够在石英砂柱中具有良好的迁移性。在 90 mL/h 条件下,生物纳米 FeS 在纯水水中的迁移有限(图 7a、7b),完全穿透的时间为 2.5 h,仅约 4% FeS 取得完全穿透。因为在纯水中没有任何分散效果,FeS 在输送过程中表现出聚集沉积性,较少进入柱中,且随着实验进行,聚集的颗粒逐渐表现出氧化并溶解。而相同条件下,生物纳米 FeS 在 CMC 溶液中(图 7c、7d)迁移性显著高于纯水(图 7a、7b),CMC-FeS 首先在 2.5 h 处完成穿透,在持续一段时间后继续在 8 h 处取得完全穿透(悬浮固体和总铁),约 50% ($C_e/C_0 = 0.5$) 的流入 CMC-FeS

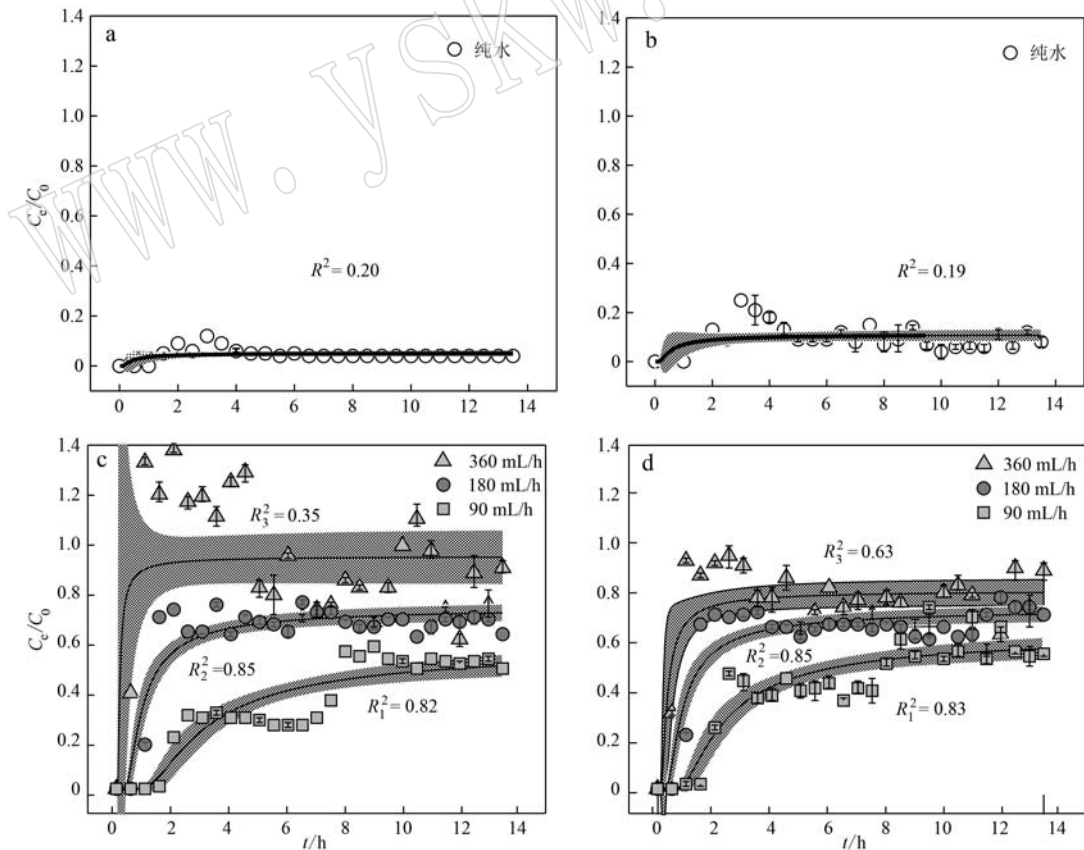


图 7 不同流速下,纯水-FeS(a,b)和 CMC-FeS(c,d)通过石英砂柱后流出液中 SS(a,c)和总铁浓度(b,d)的变化

Fig. 7 Changes of SS (a, c) and total iron concentration (b, d) in the effluent of purewater-FeS (a, b) and CMC-FeS solution (c, d) after passing through the quartz sand column in different flow rates

离开了柱并保持不变;在CMC溶液中的生物纳米FeS得到充分悬浮较少沉淀,输送过程更易进行,所以在相同流速下,进入柱中更多,更易迁移穿透,流出柱中也更多。

生物纳米FeS在CMC溶液中的迁移过程受流速影响(图7c、7d)。在最低流速下FeS穿透较慢且分两阶段进行,与之相比,流速为180 mL/h时,FeS取得完全突破时间缩短(1.5 h),约70%的FeS离开了柱并保持不变,这也说明FeS在迁移穿透期间,仍有约30%持续保留于柱中。在流速越大的迁移体系下,生物纳米FeS穿透越快且流出越多,对流扩散模型拟合效果更佳($0.85 > 0.82$)。在流速为360 mL/h体系下,FeS在1 h时即取得完全穿透,穿透前期约90%总铁流出柱外,而悬浮固体达到了130%,两者都在4.5 h后有所下降,到实验结束点(13.5 h)均为90%。

3个流速下CMC-FeS悬浮颗粒物的穿透效果如表2。从图7c、7d和表2可以看出,在CMC实验条件下,除360 mL/h的悬浮固体表现差异较大外,FeS的柱迁移行为均很好地符合对流扩散模型方程,且流速越大, R_t 值越小,迁移与穿透越快;即90 mL/h下 R_t 值最大,代表柱内FeS或铁浓度较高,产生较大压力差,使得渗透性最低(图8)。在180 mL/h下 R_t 值较小,体系水压力差集中分在0.1~0.5之间(图未展示),渗透系数显著高于90 mL/h和360 mL/h($p < 0.05$),三者渗透系数平均值分别为15.73、243.97和34.02 cm/h。从实验现象观察得出,90 mL/h下,FeS集中在填充柱下端,而在180 mL/h下则均匀分布于整个填充柱,体系中流出FeS黑色颗粒更多,而留存更少,从而使得柱压差变小。从过滤理论也能得出,随着纳米颗粒的积累,顶层的流动剪切力增加,分布会更加均匀。因此,也能观察到在更大流速360 mL/h时,柱内渗透性仍高于90 mL/h,维持在25~50之间,但总体低于180 mL/h,这可能是由于最大流速下CMC-FeS迁移性最好,流出柱中也最多,但同时也更多地进入柱中,柱体系中

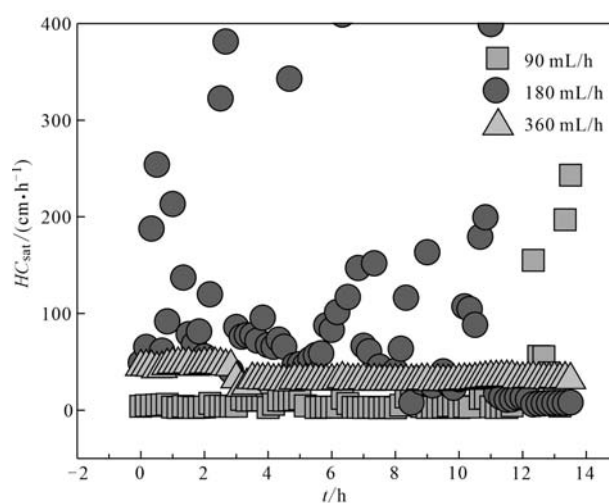


图8 不同流速下CMC-FeS悬浮颗粒物通过柱中的渗透压变化

Fig. 8 Variation of osmotic pressure of CMC-FeS suspended particulates passing through the column at different flow rates

留存也多,从而导致了压力差较大、渗透性较差的结果,由此也不是实际应用中的最优选择。因此,最低和最高流速下可能都不利于CMC-FeS在原位环境修复中的应用,因此,流速为180 mL/h可作为最优选择,为实际应用提供参考。

3 结论

本研究主要探讨嗜酸性铁还原菌(JF-5)和硫酸盐还原菌(SRB)不同比例下对于生物FeS生成量的差异,以及CMC对生物FeS稳定性的影响及迁移行为研究,其主要结论如下:

(1) JF-5和SRB在 $n(\text{Fe})/n(\text{S}) = 0.2$ 时,生成量最多,达2400 mg/L。

(2) 在 $n(\text{Fe})/n(\text{S}) = 0.2$ 的情况下,引入0.1% CMC到生物纳米FeS颗粒体系中,能有效强化体系稳定性,依据沉降速率 K 值比较,其自然沉降速率最大从0.07降低到0.02。

(3) 对流扩散模型能够很好地描述CMC-FeS的迁移行为,其模型相关性最高达0.85,而单纯FeS迁移仅有非常低的相关性($R^2 = 0.20$),进一步说明CMC强化稳定性迁移效果。在3种流速迁移下(90、180和360 mL/h),中等流速能够获得最佳渗透性,其渗透系数平均值为243.97 cm/h。

表2 不同流速下 C_e/C_0 拟合后的 R_t 值比较

Table 2 Comparison of R_t values after C_e/C_0 fitting at different flow rates

流速 (mL/h)	V_x	悬浮颗粒物 R_t	总铁 R_t
90	24.79	11.01 ± 8.61	5.32 ± 4.70
180	49.59	2.54 ± 2.27	2.52 ± 2.25
360	99.18	0.60 ± 0.20	1.57 ± 1.18

References

- Abia II T. 2011. In Situ Iron Oxide Emplacement for Groundwater Arsenic Remediation[D]. Texas A&M University.
- Devi P and Dalai A K. 2019. Effects of carboxymethyl cellulose grafting on stability and reactivity of zerovalent iron in water systems[J]. Journal of Cleaner Production, 229: 65~74.
- Butler E C and Hayes K F. 1998. Effects of solution composition and pH on the reductive dechlorination of hexachloroethane by iron sulfide[J]. Environmental Science & Technology, 32(9): 1 276~1 284.
- He Jianwen, Li Wenxu, Chen Shu, *et al.* 2019. Comparison of removal and migration behavior of As(V) and As(III) from Taojiang Mangane ore in Hunan Province[J]. Environmental Chemistry, 38(8): 1801~1 810(in Chinese with English abstract).
- He S, Hu W, Liu Y, *et al.* 2021. Mechanism of efficient remediation of U(VI) using biogenic CMC-FeS complex produced by sulfate-reducing bacteria[J]. Journal of Hazardous Materials, 420: 126645.
- Liu J, Cheng H, Zhao F, *et al.* 2013. Effect of reactive bed mineralogy on arsenic retention and permeability of synthetic arsenic-containing acid mine drainage[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 394(1): 530~538.
- Liu J, Zhou L, Dong F Q, *et al.* 2017. Enhancing As(V) adsorption and passivation using biologically formed nano-sized FeS coatings on limestone: Implications for acid mine drainage treatment and neutralization[J]. Chemosphere, 168: 529~538.
- Liu R, Yang Z, He Z, *et al.* 2016. Treatment of strongly acidic wastewater with high arsenic concentrations by ferrous sulfide (FeS): Inhibitive effects of S(0)-enriched surfaces(Article)[J]. Chemical Engineering Journal, 304: 986~992.
- Sposito G. 1984. Soil Chemistry[M]. Oxford University Press.
- Tan H, Wang C, Li H, *et al.* 2020. Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by nano-FeS coated humic acid complex in combination with Cr-resistant microflora[J]. Chemosphere, 242: 125251.
- Tiwari M, Mandal KK and Raychoudhury T. 2020. Evaluation of injection schedule for synthesizing iron-sulfide within the porous media for immobilizing arsenite: In-situ remediation approach for arsenic in groundwater [J]. Groundwater for Sustainable Development, 10: 100320.
- Wang Yanxiang, Zhao Fenghua, Sun Hongfu, *et al.* 2016. Study on the removal of arsenic from acid mine wastewater by bio-nano FeS enhanced limestone[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 35(5): 893~900 (in Chinese with English abstract).
- Xiong Z, He F, Zhao D, *et al.* 2009. Immobilization of mercury in sediment using stabilized iron sulfide nanoparticles[J]. Water Research, 43(20): 5 171~5 179.
- Yu Y Y, Cheng Q W, Sha C, *et al.* 2020. Size-controlled biosynthesis of FeS nanoparticles for efficient removal of aqueous Cr(VI)[J]. Chemical Engineering Journal, 379: 122404.
- Zhang Minghui and Liu Jing. 2020. Research on arsenic release behavior of tailings from Shimen Realgar Mining area by redox organisms[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 39(2): 203~210(in Chinese with English abstract).
- Zhao X, Liu W, Cai Z Q, *et al.* 2016. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation[J]. Water Research, 100: 245~266.
- Zhou J M, Chen S, Liu J, *et al.* 2018. Adsorption kinetic and species variation of arsenic for As(V) removal by biologically mackinawite (FeS)[J]. Chemical Engineering Journal, 354: 237~244.
- Zhou Jimei. 2019. Research on Mechanism and Application of Bio-nano FeS for Arsenic Removal (Master dissertation [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology)(in Chinese).
- Zhou J M, Zhang M H and Liu J. 2021. The release of arsenic from biologically formed arsenic-containing FeS under aerobic environment: Implications for the stability and species variation of nano-sized iron sulfide in remediation[J]. Chemical Engineering Journal Advances, 8: 100190.
- Zhou L, Liu J and Dong F Q. 2017. Spectroscopic study on biological mackinawite (FeS) synthesized by ferric reducing bacteria (FRB) and sulfate reducing bacteria (SRB): Implications for in-situ remediation of acid mine drainage [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 173: 544~548.

附中文参考文献

- 何剑汶, 李文旭, 谌书, 等. 2019. 湖南桃江锰矿对溶液中 As(V) 和 As(III) 的去除及迁移行为对比[J]. 环境化学, 38(8): 1 801~1 810.
- 王艳香, 赵峰华, 孙红福, 等. 2016. 生物纳米 FeS 强化灰岩去除酸矿废水中砷的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 35(5): 893~900.
- 张明慧, 刘璟. 2020. 氧化还原生物对石门雄黄矿区尾矿砷释放行为研究[J]. 岩石矿物学杂志, 39(2): 203~210.
- 周继梅. 2019. 生物纳米 FeS 除砷机理及应用研究(硕士论文)[D]. 绵阳: 西南科技大学.