



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202010103

中图分类号 X52

文献标识码 A

周佳兴, 董燕, 刘奋武, 等. NaBH_4 对施氏矿物-黄铁矾生物化学合成的影响及矿物在催化降解甲基橙中的应用[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1242-1251.

ZHOU Jiaying, DONG Yan, LIU Fenwu, et al. Effect of NaBH_4 on the biochemical synthesis of schwertmannite-jarosite and the application of the minerals in the catalytic degradation of methyl orange[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(4): 1242-1251.

NaBH_4 对施氏矿物-黄铁矾生物化学合成的影响及矿物在催化降解甲基橙中的应用

周佳兴, 董燕, 刘奋武, 毕文龙, 秦俊梅, 张健*

山西农业大学资源环境学院, 晋中 030801

第一作者: 周佳兴(1996—), 男, 硕士研究生。研究方向: 次生铁矿物合成及其应用。E-mail: zhoujiaying96@163.com

*通信作者: 张健(1982—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 次生铁矿物合成及其应用。E-mail: zhangjian82@126.com

摘 要 利用嗜酸性氧化亚铁硫杆菌合成施氏矿物, 由于大量 Fe^{3+} 残留于溶液中, 致使矿物合成量较低。通过在生物合成施氏矿物的滤液中分 3 个批次加入 NaBH_4 , 探究了 NaBH_4 的投加量对施氏矿物生物合成及其向黄铁矾转化的影响。结果表明: 在连续分 3 个批次各加入 $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBH_4 后, 2 个处理组的总 Fe 沉淀率分别达到 47.00% 和 62.67%, 次生铁矿物生成量分别为 $8.92 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10.34 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。生成的矿物分别是施氏矿物(第 1 批次)、施氏矿物与黄钠铁矾混合物(第 2 批次)、黄钠铁矾(第 3 批次), 在加入 $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBH_4 的 2 个处理组中 3 个批次合成矿物的比表面积分别为 $14.17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $20.02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (第 1 批次)、 $32.95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $42.74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (第 2 批次)、 $0.84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $13.68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (第 3 批次)。在催化降解甲基橙的实验中, 当矿物比表面积为 $4.94\text{--}42.74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 能够显著提高甲基橙的去除率。以上研究结果可为次生铁矿物合成及其应用提供参考。

关键词 嗜酸性氧化亚铁硫杆菌; 次生铁矿物; NaBH_4 ; 矿相转化; 催化降解

施氏矿物(schwertmannite)是 BIGHAM 等^[1]于 1990 年在酸性矿山废水中发现的一种结晶度差的次生羟基硫酸铁沉淀^[2-3], 并在 1994 年被命名^[4], 化学式为 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x (1 \leq x \leq 1.75)$ ^[5]。有研究表明, 施氏矿物是降解有机污染物的高效催化剂, 常被用来催化降解甲基橙^[6-8]、罗丹明 B^[9]、苯酚^[10-11]等有机污染物。甲基橙作为典型的偶氮染料被广泛应用于纺织印染行业, 由于其具有可生化性差、色度大和难降解等特点, 其降解行为备受关注。

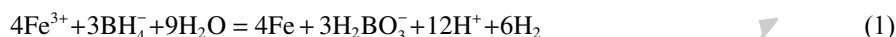
施氏矿物是亚稳态的^[12-13], 溶液体系中存在的一价阳离子(Na^+ , K^+ , NH_4^+)会促进其向黄铁矾转化^[14-15], 且成矾能力表现为 $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$ ^[15-16]。然而, 在传统生物合成施氏矿物的过程中, 总 Fe 沉淀量约为 30%, 大量的 Fe^{3+} 仍然存在于溶液中, 故矿物得率较低^[17-18]。因此, 促进施氏矿物合成过程中 Fe^{3+} 的高效沉淀, 提高矿物得率是施氏矿物合成领域亟待解决的问题。

BH_4^- 可以与 Fe^{3+} 反应生成 Fe, Fe 在溶液中可与 Fe^{3+} 或与 H^+ 反应产生 Fe^{2+} ^[19-22]。涉及的化学反应

收稿日期: 2020-10-21; 录用日期: 2020-12-23

基金项目: 山西农业大学青年拔尖创新人才项目(TYIT201405); 山西省重点研发计划项目(201803D221002-2); 山西省自然科学基金资助项目(201901D211385); 山西省土壤环境与养分资源重点实验室开放基金课题(20190004)

如式(1)~式(3)所示。



首先,施氏矿物生物合成后,通过在滤液中加入BH₄⁻,滤液中的Fe³⁺会在BH₄⁻作用下转化为Fe²⁺,Fe²⁺作为能源物质被*A. ferrooxidans*生物氧化为Fe³⁺,并进一步水解为次生铁矿物,可能会提高总Fe的沉淀率和矿物得率;其次,由于Na⁺成矾能力最弱,故本研究选择向施氏矿物合成后的滤液中加入NaBH₄,考察了其对滤液pH、Fe²⁺、总Fe含量及次生铁矿物生成量的影响,并揭示了次生铁矿物形貌、矿相和比表面积的变化;此外,基于硫酸根自由基高级氧化技术,探究了所得矿物在254 nm紫外光照射下催化降解偶氮染料甲基橙的效果。本研究可为次生铁矿物合成的生物化学调控及其在偶氮染料降解领域的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 施氏矿物初始生物合成

将*A. ferrooxidans* LX5 (CGMCC No. 0727) 菌体在150 mL改进型9K液体培养基中活化3次后,通过离心得到浓缩30倍*A. ferrooxidans* LX5细胞悬浮液^[23-24]。采用QIAO等^[23]提供的方法,在149 mL溶解有6.67 g FeSO₄·7H₂O的溶液中,加入1 mL*A. ferrooxidans* LX5细胞悬浮液,置于28℃、180 r·min⁻¹的恒温振荡器中反应,合成施氏矿物,待Fe²⁺氧化完全后,抽滤收集矿物并分析其矿物生成量、形貌、XRD及其比表面积,滤液用于后续研究。

1.2 NaBH₄对次生铁矿物合成的影响

分别量取上述所得滤液120 mL置于5个250 mL锥形瓶中,设置NaBH₄加入浓度为0.42、0.83、1.25、1.67和2.08 g·L⁻¹的5个处理组,并设置对照组(记为CK),每个处理组3个重复,置于恒温振荡器中反应,各处理组在Fe²⁺氧化完全后再经过滤,滤液再次加入NaBH₄后进行下个批次实验,共3个批次。实验过程中定时监测各处理组中的pH,并取样测定Fe²⁺及总Fe含量。将5个处理组对应3个批次生成的共15个矿物分别在50℃下干燥,过100目标准筛后收集保存。

1.3 次生铁矿物催化过硫酸钠降解去除甲基橙

根据矿物生成量,选择加入1.25 g·L⁻¹和1.67 g·L⁻¹ NaBH₄的2个处理组各3个批次合成的矿物,与初始合成的施氏矿物共计7个矿物,使用光化学反应仪(XPA-7G8,南京胥江机电厂,中国),在254 nm紫外光照射下开展次生铁矿物催化过硫酸钠(Na₂S₂O₈)降解甲基橙的实验。反应温度稳定在(23±1)℃,使用100 W的汞灯作为254 nm紫外光源。

配制0.1 mmol·L⁻¹的甲基橙溶液,称取7个矿物各10 mg于石英管,加入50 mL甲基橙溶液,并设置纯紫外光照射降解甲基橙的对照处理组(记为CK_{紫外光})。每个处理组3个重复。分别在10、30、60、90、120、150和180 min时取样3 mL,过0.45 μm滤膜后,利用721型可见分光光度计在470 nm波长下测定吸光度,根据吸光度计算甲基橙的降解率。

分别称取7个矿物各10 mg于石英管,每个矿物称2次,并加入50 mL甲基橙溶液。然后,配制浓度为0.1 mol·L⁻¹的Na₂S₂O₈溶液,每个矿物的石英管中分别加入50 μL和250 μL Na₂S₂O₈溶液,即设置Na₂S₂O₈的浓度分别为0.1 mmol·L⁻¹和0.5 mmol·L⁻¹,并设置不加矿物,只加Na₂S₂O₈的对照处理组(记为CK_{过硫酸钠})。每个处理3个重复,取样时间和方法同上。其中,在Na₂S₂O₈浓度为0.5 mmol·L⁻¹的实验中各处理组中的甲基橙降解迅速,在90 min时降解效率即可达到100%,故不再延长取样时间至180 min。

1.4 各指标测定方法

用邻菲罗啉比色法测定样品中 Fe^{2+} 、总 Fe 含量；用扫描电子显微镜 (JSM-7001F, 日本东京) 观察矿物形貌；用 X 射线衍射仪 (MiniFlex II, 日本东京) 分析矿物矿相；用比表面积分析仪 (Tristar3020, Micromeritics Instrument Corporation, USA) 测定矿物比表面积。

2 结果与讨论

2.1 初始合成施氏矿物的表征分析

在施氏矿物初始合成过程中, 总 Fe 沉淀率为 26%, 与刘奋武等^[17]的研究结果相近, 矿物合成量为 $5.72 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (以干物质计)。通过分析矿物的 XRD 衍射图谱 (图 1(a)) 可知, 其为施氏矿物, 比表面积为 $4.94 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由图 1(b) 可以看出, 合成的施氏矿物为表面粗糙、具有毛刺状结构的微小球体, 直径为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$, 其形貌与前人报道的结果^[25-26]相似。

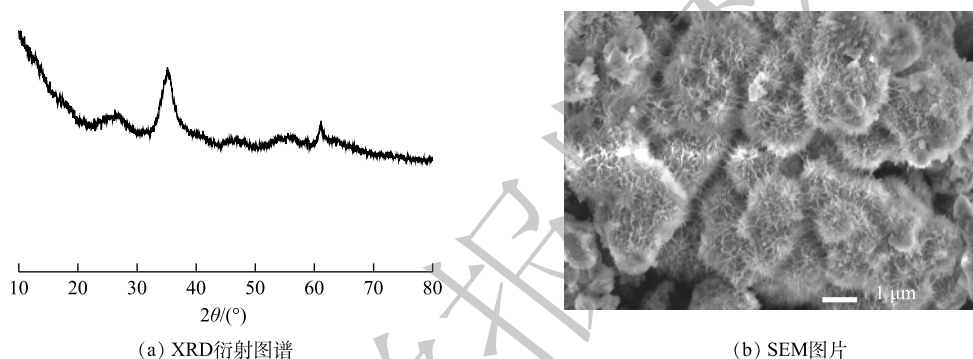


图 1 初始合成施氏矿物的 XRD 衍射图谱和 SEM 图片

Fig. 1 XRD pattern and SEM image of initial synthesized schwertmannite

2.2 NaBH_4 对生物成矿后滤液 pH 的影响

5 个处理组在 3 个批次实验过程中的 pH 变化情况如图 2 所示。各处理组在一个批次实验结束后立即开始下一批次实验, 其中 CK 处理组与 NaBH_4 加入量为 $2.08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的处理组反应时间一致。CK 处理组中在整个实验过程中 pH 基本保持不变 (2.00)。添加 NaBH_4 的各处理组中的 pH 均表现为先上升、后下降且在一定时间后趋于稳定的变化趋势, 随着反应批次增加, 各处理组 pH 上升幅度均有增大, pH 稳定所需要的时间也逐渐延长。在第 3 批次中 (图 2(c)) pH 变化差异最大, 在 NaBH_4 加入量为 $0.42 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.83 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 2 个处理组中的 pH 分别在 108 h 和 360 h 时稳定, 而 NaBH_4 加入量为 1.25、1.67 和 $2.08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 3 个处理组, pH 在 600 h 后仍未稳定。

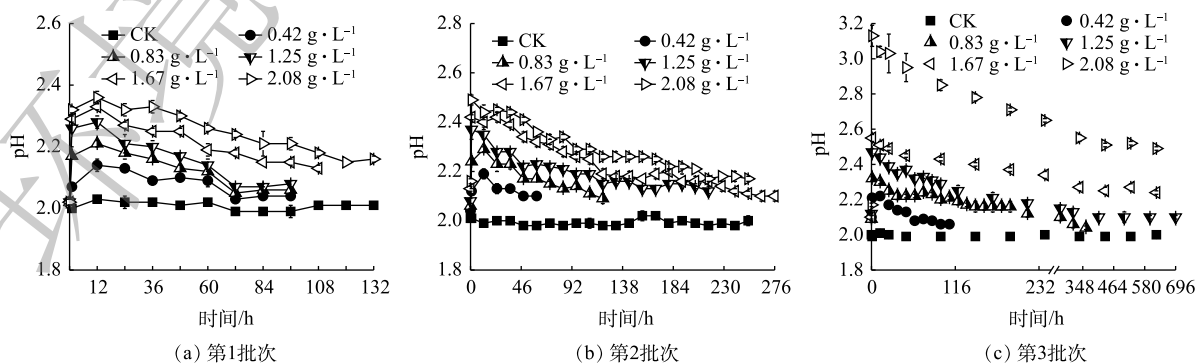


图 2 NaBH_4 加入后各处理组 pH 的变化情况

Fig. 2 Changes in pH of different treatment groups after adding NaBH_4

NaBH_4 是强碱弱酸盐, 加入水中会导致 pH 上升。为探究 NaBH_4 加入后各处理组的 pH 上升情况是否与 NaBH_4 和 H_2O 的反应有关, 用 H_2SO_4 配制 pH 为 2.00 的酸性溶液, 分别量取 120 mL 置于 5 个 250 mL 锥形瓶中, 对应 5 个处理组的加入量分别加入 NaBH_4 , 振荡 1 h 后测得 pH 分别为 3.25、8.90、9.22、9.34 和 9.43, 均高于第 1 批次实验中, 5 个处理组加入 NaBH_4 1 h 后的 pH 最大值 (NaBH_4 加入量为 $2.08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理组的 pH 为 2.32)。由此可见, 在酸性溶液中加入 NaBH_4 , BH_4^- 会将溶液中的 H^+ 还原成 H_2 ^[19], pH 上升幅度较大, 而在施氏矿物合成后滤液中加入 NaBH_4 , NaBH_4 主要先还原 Fe^{3+} , 同时产生大量的 H^+ , 抵消部分 H^+ 的消耗, 因此, pH 上升幅度较小。

2.3 加入 NaBH_4 后各处理组 Fe^{2+} 和总 Fe 的变化情况

CK 处理组在整个实验过程中几乎无 Fe^{2+} , 添加 NaBH_4 的 5 个处理组均有 Fe^{2+} 产生。在第 1 批次实验中 (图 3(a)), 各体系生成的 Fe^{2+} 含量与 NaBH_4 加入量呈正相关关系 (Pearson 相关系数 $r=0.998$, 在 0.01 级别, 相关性显著), 且加入 NaBH_4 的各处理组 Fe^{2+} 均能被氧化完全。在第 2 批次实验中 (图 3(b)), 各处理组产生的 Fe^{2+} 含量与第 1 批次相近, 但 Fe^{2+} 完全氧化所需要时间较长。这可能与 *A. ferrooxidans* LX5 的活性有关, 随着 NaBH_4 加入量的增加, 各处理组中 Na^+ 含量增加, 导致 *A. ferrooxidans* LX5 菌体活性减弱或细胞裂解死亡^[27]。在第 3 批次实验中 (图 3(c)), 各处理组 Fe^{2+} 氧化情况相差较大, NaBH_4 加入量为 $0.42 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $0.83 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 2 个处理组中的 Fe^{2+} 分别在 72 h 和 312 h 氧化完全, 这表明 *A. ferrooxidans* LX5 仍能发挥生物氧化作用。而 NaBH_4 加入量为 1.25 、 1.67 和 $2.08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 3 个处理组分别在反应了 696、624 和 624 h 后, Fe^{2+} 氧化率仅为 28.68%、34.94% 和 26.80%。

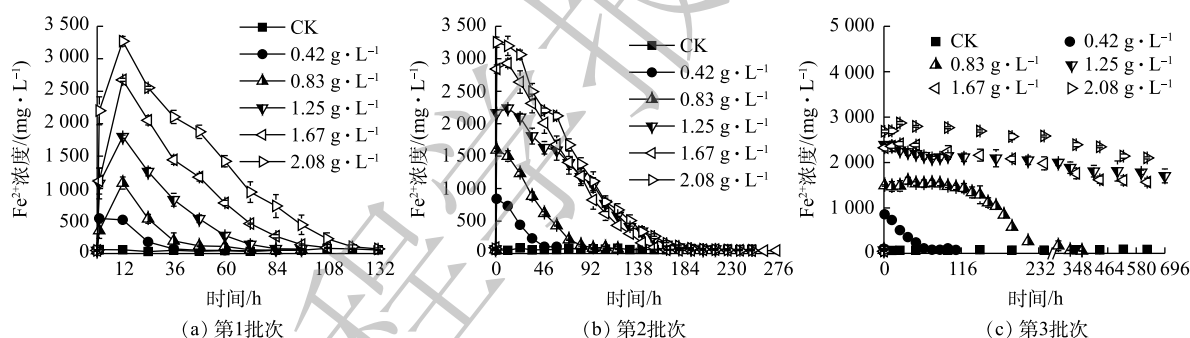
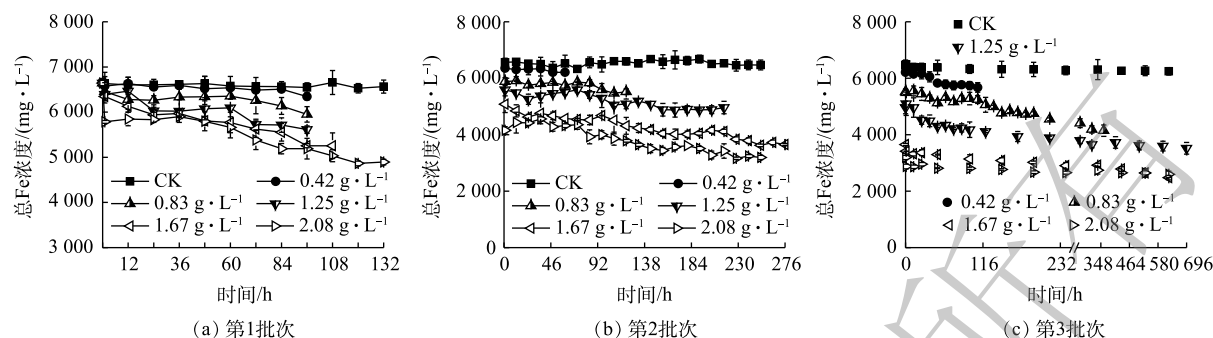


图 3 NaBH_4 加入后各处理组 Fe^{2+} 浓度的变化

Fig. 3 Variations of Fe^{2+} concentration in different treatment groups after adding NaBH_4

为探究第 3 批次反应后各处理组内 *A. ferrooxidans* LX5 的活性, 将反应结束后各处理组的滤液各 15 mL 分别加入到 135 mL 溶有 $6.67 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中, 同时设置加入新活化菌液和不加菌的处理, 比较在 48 h 后的 Fe^{2+} 氧化情况。结果表明, 反应 48 h 后, 加入新活化菌液的处理 Fe^{2+} 已经氧化完全, 而不加菌处理的 Fe^{2+} 氧化率仅为 1.04%, 添加第 3 批次反应后滤液的各处理 Fe^{2+} 氧化率为 1.18%~4.09%。可见, 经过了 3 个批次的反应, 各处理组内 *A. ferrooxidans* LX5 已经基本失活, 无法快速氧化 Fe^{2+} , 因此, 3 个批次后再开展次生铁矿物的强化合成意义不大。

总 Fe 含量变化情况如图 4 所示, CK 处理组在整个实验过程总 Fe 基本不变, 其他处理组均呈现下降趋势。在第 1 批次中 (图 4(a)), 加入 NaBH_4 后, 5 个处理组总 Fe 含量均下降, 且与 NaBH_4 加入量呈现负相关 (Pearson 相关系数 $r=-1.000$, 在 0.01 级别, 相关性显著)。在第 2 批次中 (图 4(b)), 5 个处理组总 Fe 下降趋势与第 1 批次相同。在进入第 3 批次后 (图 4(c)), 总 Fe 沉淀量的差异变的明显, 在实验结束时, 5 个处理组的总 Fe 沉淀率分别达到 14.57%、37.63%、47.00%、62.67% 和 60.91%。

图4 NaBH_4 加入后各处理组总 Fe 浓度的变化Fig. 4 Variations of total Fe concentration in different treatment groups after adding NaBH_4

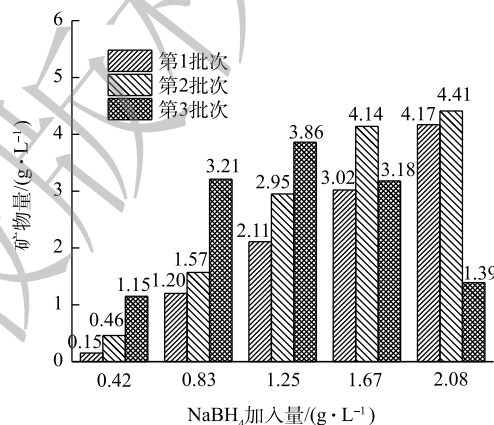
2.4 各处理组次生铁矿物生成量的比较

各处理组生成的矿物量情况如图5所示。在 NaBH_4 加入量为 0.42 、 0.83 和 $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的3个处理组中,随着 NaBH_4 反应批次增加,矿物生成量有所增加,在3个处理组中第2批次矿物生成量分别比第1批次提高了3.07、1.31和1.40倍,第3批次矿物生成量比第1批次分别高了7.67、2.68和1.83倍。在 $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理组中,第3批次的 Fe^{2+} 虽然没有被氧化完全,但其矿物生成量仍比前2个批次高,而在 $1.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的2个处理组中,由于第3批次的反应中体系中 Fe^{2+} 没有被氧化完全,导致矿物生成量减少,没能超过同处理组的第2批次矿物生成量。经过3个批次反应后,添加 NaBH_4 的5个处理组中的矿物生成总量分别为 1.76 、 5.98 、 8.92 、 10.34 与 $9.97 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

为探究5个处理组的矿物生成量与 *A. ferrooxidans* LX5 的关系,将施氏矿物合成后的滤液过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜后(去除 *A. ferrooxidans* LX5),分别取 120 mL 加入到5个 250 mL 锥形瓶中,按照5个处理组的加入量加入 NaBH_4 ,并对应第1批次实验中各处理组的反应时间,实验结束后抽滤获得次生铁矿物,矿物生成量分别为 0.28 、 1.02 、 1.66 、 2.20 和 $2.55 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。可见,在无 *A. ferrooxidans* LX5 的情况下,将 NaBH_4 加入滤液中也能产生矿物沉淀,但 *A. ferrooxidans* LX5 的存在可以进一步提高矿物生成量。在第1批次中,当 NaBH_4 加入量为 0.83 、 1.25 、 1.67 和 $2.08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,矿物生成量分别提高了17.65%、27.11%、37.27%和63.53%。

2.5 次生铁矿物的矿相、形态和比表面积

选择 NaBH_4 加入量为 $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 2个处理组对应的3个批次所生成的6种矿物,对其进行了XRD、SEM表征且测定了其比表面积,将XRD表征结果与施氏矿物(PDF#47-1775)和黄钠铁矾(PDF#30-1203)的JCPDS标准卡片衍射峰进行比较^[28-29]。由图6可知:2个处理组中第1批次生成的次生铁矿物均具有施氏矿物的特征衍射峰,且峰较宽,这说明2种矿物是施氏矿物;第2批次生成的2种矿物的XRD图谱中,虽然施氏矿物的特征衍射峰依然存在,但在其他位置出现数条黄钠铁矾的特征峰,表明这2种矿物是黄钠铁矾和施氏矿物的混合物。这可能是由于 NaBH_4 加入量的增加, Na^+ 浓度增高,导致生成黄钠铁矾。第3批次生成的矿物的XRD图谱中显示的均为黄钠铁矾的特征峰^[30],由此可见,2个处理组中第3批次合成的矿物是黄钠铁矾。

图5 NaBH_4 加入后不同处理组3个批次的矿物生成量Fig. 5 Amount of minerals harvested from different treatment groups after adding NaBH_4 in three batches

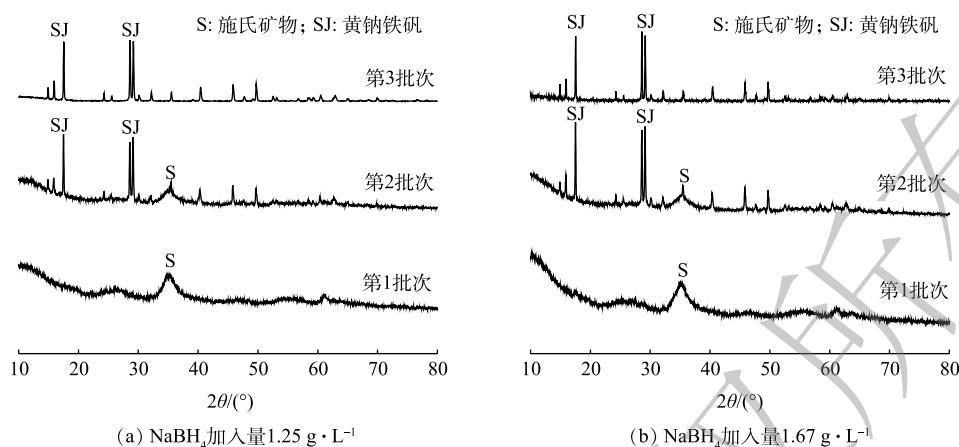


图6 生物合成次生铁矿物的XRD图谱

Fig. 6 XRD patterns of bio-synthesized secondary iron minerals

NaBH_4 加入量为 $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的2个处理组合成的次生铁矿物的形貌各不相同(图7), 2个处理组对应的同一批次矿物形貌相差较小, 同一处理组不同批次之间矿物形貌相差较大。第1批次合成的次生铁矿物(图7(a)和图7(d))仍具有施氏矿物的形貌特征, 即微小的球形结构, 表面带有毛刺状, 颗粒之间互相粘连形成几个或几十个团聚在一起的结构, 与前文2.1中初始合成的施氏矿物相比, 没有明显差别。而第2批次合成的次生铁矿物(图7(b)和图7(e))是球状结构与不规则块状结构粘连在一起的混合物, 且增加 NaBH_4 加入量可增加生成的次生铁矿物中立方体(假立方体)的块状结构。而第3批次合成的次生铁矿物(图7(c)和图7(f))已经全部由块状结构组成。结合XRD和SEM结果可知, 立方体(假立方体)块状结构为黄钠铁矾。

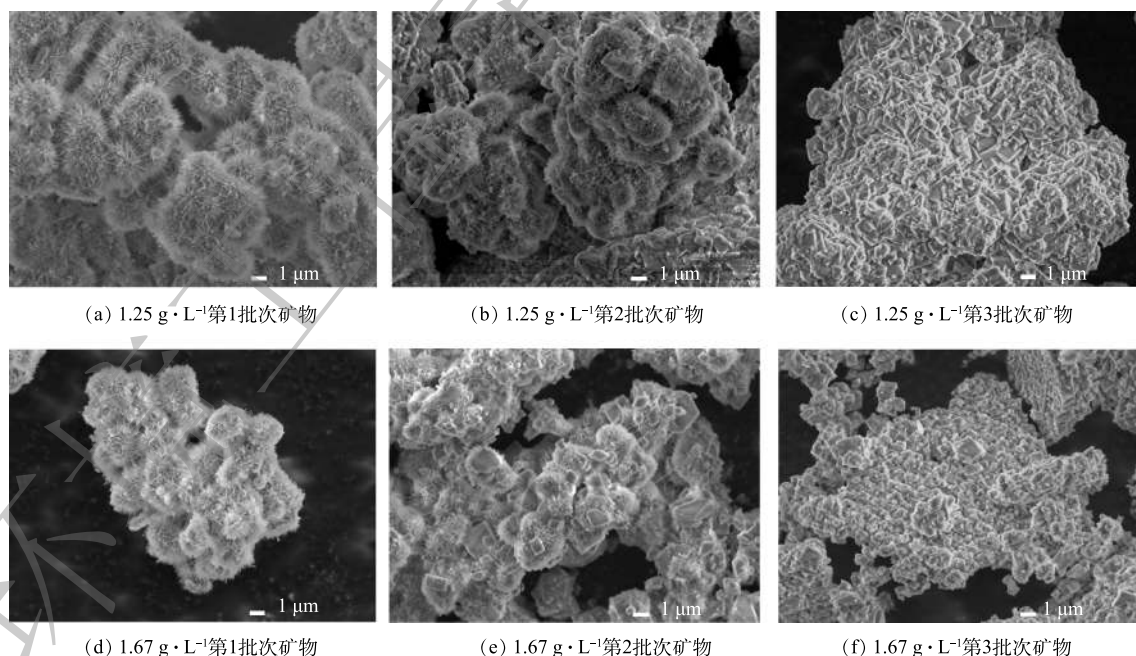


图7 生物合成次生铁矿物的SEM图片

Fig. 7 SEM images of bio-synthesized secondary iron minerals

就矿物比表面积而言(表1), NaBH_4 加入量为 $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的2个处理组中3个批次合成的矿物比表面积为第2批次>第1批次>第3批次, 而在相同批次中, NaBH_4 加入量为 $1.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

的处理组合成的矿物比表面积大于投加量为 $1.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 处理组对应的矿物比表面积。由此可见，加入 NaBH_4 不仅能够进一步沉淀总 Fe，促进次生铁矿物的合成，而且能够增加次生铁矿物的比表面积。其中，第 2 批次合成的矿物比表面积增加更为显著，但在第 3 批次中，由于矿物以黄钠铁矾为主，比表面积会大幅度减小。值得一提的是，尽管在第 2 批次合成的矿物中已经有黄钠铁矾的生成，但相对于第 1 批次生成的矿物，比表面积仍然呈现增加的趋势。由此可见，在第 2 批次合成的矿物中，施氏矿物对矿物比表面积的贡献较大。综合矿物矿相、比表面积、矿物生成量可以得出，在初始合成施氏矿物滤液中适量引入 NaBH_4 ，可以在提高矿物生成量的同时，得到比表面积较大的施氏矿物。

在本研究中，通过加入 $1.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaBH_4 ，在第 1 批次实验结束时就可以得到 $3.02\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的施氏矿物，生成量增加了 52.80%，生成的施氏矿物比表面积为 $20.02\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，提高了 4.05 倍。本研究所用 NaBH_4 (优级纯) 价格为 $1\,250\text{ 元}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，从滤液中每多合成 1 g 高比表面积施氏矿物，需要投入的成本为 0.69 元。

2.6 次生铁矿物在紫外光下催化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 去除甲基橙

NaBH_4 加入量为 $1.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 2 个处理组各 3 个批次合成的矿物，与初始合成的施氏矿物共计 7 个矿物，在紫外光下催化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降解甲基橙的效果如图 8 所示。在无 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的实验中(图 8(a))， $\text{CK}_{\text{紫外光}}$ 处理组在 180 min 时，甲基橙去除率为 1%，加入次生铁矿物的 7 个处理组对甲基橙的去除率相差不大，为 3.90%~9.28%。其中 $1.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 处理组第 1 批次矿物(比表面积为 $0.84\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)催化去除甲基橙的效果最差。在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加入量为 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时(图 8(b))，次生铁矿物的引入能够催化高级氧化去除甲基橙的过程。在反应 120 min 时， $\text{CK}_{\text{过硫酸钠}}$ 处理组的甲基橙去除率为 58.28%，当加入比表面积为 $0.84\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的次生铁矿物时，去除率为 72.83%，降解效果提升不明显。当矿物比表面积在 $4.94\sim 42.74\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 时，去除率均能达到 90%，而加入 $1.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 处理组第 1 批次和第 2 批次矿物时，去除率分别可达 98.12% 和 98.45%。在反应 180 min 时， $\text{CK}_{\text{过硫酸钠}}$ 处理组对甲基橙的去除率为 70.44%，加入 $1.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 处理组中第 3 批次矿物对甲基橙的去除率为 94.58%，其余处理组对甲基橙的去除率均达到 100%。笔者认为，也许由于本研究中次生铁矿物的加入量为 10 mg ，加入量较大，当矿物比表面积差异较大时($4.94\sim 42.74\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)，其对甲基橙催化去除效果的差异未能较好地体现出来。

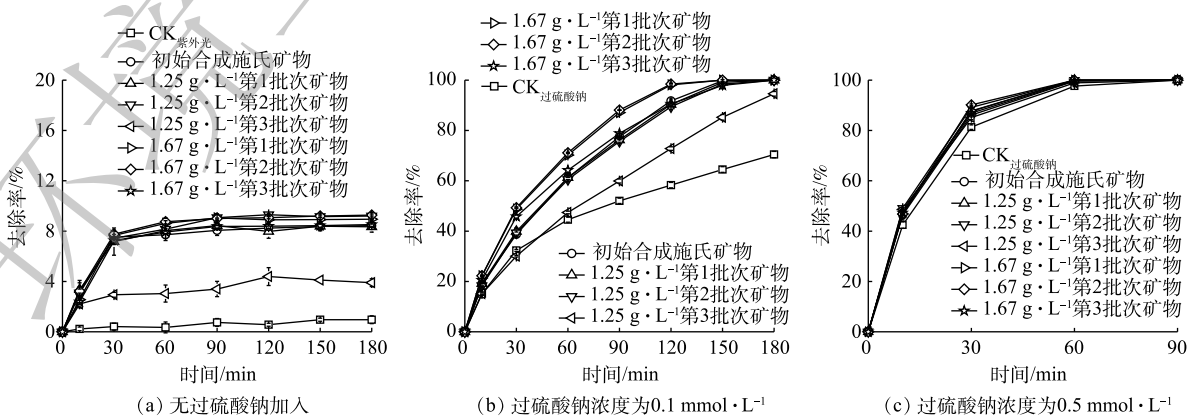


图 8 不同矿物在紫外光下催化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降解去除甲基橙的效率

Fig. 8 Degradation efficiency of methyl orange by different minerals catalyzed $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ with UV light

在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的实验中, 增大 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度能够提高甲基橙降解速率, 缩短反应时间, 各处理组对甲基橙去除效果的差异变小, 且均能在 90 min 时将甲基橙完全去除。可见, 在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度较低时 ($0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 引入次生铁矿物, 可以提升甲基橙的去除率, 对催化高级氧化去除偶氮染料更有价值。而在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 达到一定浓度后 ($0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 次生铁矿物加入对提升甲基橙高级氧化去除效果并不明显。

3 结论

1) 利用 *A. ferrooxidans* LX5 生物合成施氏矿物, 溶液体系中仅有 26% 的总 Fe 参与生物成矿。在生物成矿后的滤液中引入 NaBH_4 , 总 Fe 沉淀量与矿物生成量增加。

2) 当 NaBH_4 添加量为 $1.25\sim 1.67 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 第 1 批次得到的矿物是施氏矿物, 第 2 批次获得矿物是施氏矿物和黄钠铁矾的混合物, 第 3 批次获得矿物是黄钠铁矾, 且第 2 批次合成的矿物比表面积最大, 第 3 批次合成的矿物比表面积最小。

3) 当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 次生铁矿物的引入可以明显提高甲基橙去除率; 当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 次生铁矿物的引入并未明显提升甲基橙的去除。

参 考 文 献

- [1] BIGHAM J M, SCHWERTMANN U, CARLSON L, et al. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(10): 2743-2758.
- [2] ZHANG Z, BI X, LI X T, et al. Schwertmannite: Occurrence, properties, synthesis and application in environmental remediation[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(59): 33583-33599.
- [3] 李旭伟, 贺静, 张健, 等. 透析对施氏矿物微观结构及其吸附能力的影响[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(2): 546-553.
- [4] BIGHAM J M, CARLSON L, MURAD E. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities[J]. *Mineralogical Magazine*, 1994, 58: 641-648.
- [5] LIU F W, ZHOU J, ZHOU L X, et al. Effect of neutralized solid waste generated in lime neutralization on the ferrous ion bio-oxidation process during acid mine drainage treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 404-411.
- [6] WU Y, GUO J, JIANG D J, et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of methyl orange in schwertmannite/oxalate suspension under UV irradiation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19: 2313-2320.
- [7] 汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 等. 生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(3): 995-999.
- [8] 薛旭东, 王永平, 张思敬. 施氏矿物/ H_2O_2 体系对废水中甲基橙的降解性能及机理[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(4): 843-849.
- [9] RAN J Y, YU B. Rapid ferric transformation by reductive dissolution of schwertmannite for highly efficient catalytic degradation of Rhodamine B[J]. *Materials*, 2018, 11(7): 1165-1178.
- [10] YAN S, ZHENG G Y, MENG X Q, et al. Assessment of catalytic activities of selected iron hydroxysulphates biosynthesized using *Acidithiobacillus ferrooxidans* for the degradation of phenol in heterogeneous Fenton-like reactions[J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 185: 83-93.
- [11] WANG W M, SONG J, HAN X. Schwertmannite as a new Fenton-like catalyst in the oxidation of phenol by H_2O_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262(15): 412-419.
- [12] LIAO Y H, ZHOU L X, LIANG J R, et al. Biosynthesis of schwertmannite by *Acidithiobacillus Ferrooxidans* cell suspensions under different pH condition[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2009, 29: 211-215.

- [13] BARHAM R J. Schwertmannite: A unique mineral, contains a replaceable ligand, transforms to jarosites, hematites, and/or basic iron sulfate[J]. *Journal of Materials Research*, 1997, 12(10): 2751-2758.
- [14] 宋永伟, 王鹤茹, 梁剑茹, 等. 嗜酸性氧化亚铁硫杆菌介导的次生铁矿物形成的影响因素分析[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(3): 1024-1030.
- [15] JONES F S, BIGHAM J M, GRAMP J P, et al. Synthesis and properties of ternary(K, NH₄, H₃O)-jarosites precipitated from *Acidithiobacillus ferrooxidans* cultures in simulated bioleaching solutions[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2014, 44: 391-399.
- [16] BAI S Y, XU Z H, WANG M, et al. Both initial concentrations of Fe(II) and monovalent cations jointly determine the formation of biogenic iron hydroxysulfate precipitates in acidic sulfate-rich environments[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2012, 32(8): 2323-2329.
- [17] 刘奋武, 高诗颖, 崔春红, 等. Ca(II)对酸性硫酸盐环境中次生铁矿物合成的影响[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(4): 1142-1148.
- [18] LIU F W, ZHOU J, JIN T J, et al. Effect of calcium oxide on the efficiency of ferrous ion oxidation and total iron precipitation during ferrous ion oxidation in simulated acid mine drainage treatment with inoculation of *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. *Water Science & Technology*, 2016, 73(6): 1442-1453.
- [19] ZHANG L, MANTHIRAM A. Ambient temperature synthesis of fine metal particles in montmorillonite clay and their magnetic properties[J]. *Nanostructured Materials*, 1996, 7(4): 437-451.
- [20] CAO Y Q, DAI Z, CHEN B H, et al. Sodium borohydride reduction of ketones, aldehydes and imines using PEG400 as catalyst without solvent[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2005, 80(7): 834-836.
- [21] SUN Y P, LI X Q, CAO J S, et al. Characterization of zero-valent iron nanoparticles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 120: 47-56.
- [22] LEIVISKA T, ZHANG R, TANSKANEN J, et al. Synthesis of zerovalent iron from water treatment residue as a conjugate with kaolin and its application for vanadium removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 374: 372-381.
- [23] QIAO X X, LIU L L, SHI J, et al. Heating changes bio-schwertmannite microstructure and arsenic(III) removal efficiency[J]. *Minerals*, 2017, 7(1): 9.
- [24] DONG Y, LIU F W, QIAO X X, et al. Effects of acid mine drainage on calcareous soil characteristics and *Lolium perenne* L. germination[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(12): 2742.
- [25] ACERO P, AYORA C, TORRENTO C, et al. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 4130-4139.
- [26] PAIKARAY S, SCHRODER C, PEIFFER S. Schwertmannite stability in anoxic Fe(II)-rich aqueous solution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 217: 292-305.
- [27] 宋永伟, 陈婷, 王鹤茹, 等. 阴离子对*Acidithiobacillus ferrooxidans*氧化活性及次生铁矿物形成影响[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(2): 574-580.
- [28] JONSSON J, PERSSON P, SJOBERG S, et al. Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: Phase transformation, sulphate release and surface properties[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20: 179-191.
- [29] WANG H, BIGHAM J M, TUOVINEN O H. Formation of schwertmannite and its transformation to jarosite in the presence of acidophilic iron-oxidizing microorganisms[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2006, 26(4): 588-592.
- [30] ZHU J Y, GAN M, ZHANG D, et al. The nature of schwertmannite and jarosite mediated by two strains of *Acidithiobacillus*

ferrooxidans with different ferrous oxidation ability[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2013, 33: 2679-2685.

(责任编辑: 曲娜)

Effect of NaBH₄ on the biochemical synthesis of schwertmannite-jarosite and the application of the minerals in the catalytic degradation of methyl orange

ZHOU Jiaying, DONG Yan, LIU Fenwu, BI Wenlong, QIN Junmei, ZHANG Jian*

College of Resource and Environment, Shanxi Agricultural University, Jinzhong 030801, China

*Corresponding author, E-mail: zhangjian82@126.com

Abstract The yield amount of schwertmannite synthesized by *A. ferrooxidans* is relatively low, a large amount of Fe³⁺ remained in the solution. In this study, NaBH₄ was added to the filtrate produced from the traditional biosynthesis schwertmannite in three batches, and the effect of NaBH₄ on the synthesis of schwertmannite and its transformation to jarosite was explored. The results showed that after adding 1.25 g·L⁻¹ and 1.67 g·L⁻¹ NaBH₄ to two treatment groups in three batches, the total Fe precipitation rate reached 47.00% and 62.67%, and the yield amounts of secondary iron minerals reached 8.92 g·L⁻¹ and 10.34 g·L⁻¹, respectively. The yield minerals were schwertmannite in the first batch, a mixture of schwertmannite and jarosite in the second batch, jarosite in the third batch, respectively. The specific surface areas of synthesized minerals when adding 1.25 g·L⁻¹ and 1.67 g·L⁻¹ NaBH₄ to two treatment groups in three batches were 14.17 m²·g⁻¹ and 20.02 m²·g⁻¹ in the first batch, 32.95 m²·g⁻¹ and 42.74 m²·g⁻¹ in the second batch, 0.84 m²·g⁻¹ and 13.68 m²·g⁻¹ in the third batch, respectively. In the experiments of catalytic degradation of methyl orange, the removal rate of methyl orange could be significantly improved by minerals at its specific surface area of 4.94~42.74 m²·g⁻¹. The results of this study can provide reference for the secondary iron minerals synthesis and application.

Keywords *A. ferrooxidans*; secondary iron minerals; NaBH₄; mineral phase transformation; catalytic degradation