

磷酸盐对硫化亚铁(FeS)吸附Sb(III)的影响机理研究

王庆云^{1,2}, 张国平^{1,*}, 马超^{1,2}, 毛宽^{1,2}, 陈京晶³, 柳凤娟³

(1.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 550081; 2.中国科学院大学 北京 100049;
3.贵州师范学院 地理与资源学院, 贵阳 550018)

摘要: 还原环境(如湖泊、海洋沉积物)中, FeS是重金属的重要载体。在富营养化过程中, 磷酸盐可能对重金属在FeS上的吸附行为产生重要影响。本文通过不同pH、磷酸盐浓度的批次试验, 结合X射线衍射仪(XRD)和场发射透射电子镜-能谱仪(TEM-EDS)固体分析手段, 进行磷酸盐对FeS吸附Sb(III)的影响研究。结果表明: 酸性和中性条件下, 磷酸盐会与FeS溶解释放的Fe(II)反应生成磷酸亚铁沉淀, 促进FeS溶解, 同时释放出更多的H₂S(aq)/HS⁻与Sb(III)结合形成Sb₂S₃沉淀, 从而促进溶液中Sb(III)的吸附。碱性条件下, FeS对Sb(III)只有吸附作用, 而磷酸盐会占据FeS表面部分的吸附位点, 与Sb(III)形成竞争关系, 进而抑制溶液中Sb(III)的吸附。

关键词: 硫化亚铁; 三价锑; 磷酸盐; 吸附

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2022)04-0568-07 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2022.50.021

锑(Sb)及其化合物由于其特殊的化学性质被广泛应用于阻燃剂、合金、电池等行业, 这些行业以及锑矿的开采会向环境中释放大量的Sb^[1-3]。研究表明, 冶炼厂锑冶炼废渣的浸出液中锑的含量达3.11~3.55 mg/L^[2]; 湖南锡矿山尾砂坝的渗滤水和冶炼厂废水Sb含量分别高达6.9 mg/L和14.5 mg/L^[3], 远远高于自然水环境中Sb的背景浓度(1 μg/L)和排放废水中锑的标准限值(0.5 mg/L)^[1,4]。当含锑废水进入到还原环境中(如河流和湖泊底部), 会发生还原反应, 最终转化为Sb(III)^[5]。

铁硫化物是还原环境中常见的矿物, 硫化亚铁(FeS)作为硫复铁矿和黄铁矿的前驱体, 其结晶程度差, 比表面积大, 同时能提供Fe(II)和S(-II), 对很多污染物具有很强的吸附作用^[6-7]。Kirsch等研究发现, FeS吸附Sb(V)和Sb(III)时, Sb(V)可以1 h内被FeS表面的Fe(II)迅速还原为Sb(III), 同时在FeS表面形成类Sb₂S₃的纳米颗粒或非晶形沉淀^[8]。而Han等则认为FeS吸附Sb(III)是一个受pH影响的过程: 酸性条件时, Sb(III)与FeS颗粒溶解释放的H₂S(aq)结合形成Sb₂S₃弱结晶态沉淀; 碱性条件

时, Sb(III)以表面络合和(或)表面沉淀的形式吸附在FeS颗粒表面^[9]。

由于农业中大量使用磷肥, 河流和湖泊中常常含有大量的磷酸盐^[10]。有研究表明, 磷酸盐会影响Sb(V)在矿物表面的吸附过程^[11], 但磷酸盐如何影响还原环境中FeS对Sb(III)的吸附过程却没有相关研究。本文通过对还原环境下磷酸盐对FeS吸附Sb(III)的过程进行研究, 探讨了磷酸盐对还原环境中Sb(III)的地球化学行为的影响及其机理, 同时为磷酸盐富集地区的锑污染修复提供一定的理论支撑。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

实验中所用的试剂为分析纯或优级纯。Sb(III)储备液由酒石酸锑钾(99+% , ACROS Organics公司)配制, 浓度为1 000 mg/L; Fe(II)、S(-II)、磷酸盐储备液分别由硫化亚铁(FeSO₄·7H₂O)、硫化钠(Na₂S·9H₂O)和磷酸氢二钠(Na₂HPO₄·12H₂O)配制, 浓度为50 mmol/L。氯化钠(NaCl)储备液浓度为5 mol/L; 调节pH所用盐酸(HCl)和氢氧化钠(NaOH)溶液的浓

收稿日期: 2021-01-20; 改回日期: 2021-11-29

基金项目: 科技部国家重点研发计划项目(2020YFC1807700、2017YFD0801000); 国家基金委-贵州省联合基金项目(U1612442)。

第一作者简介: 王庆云(1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事锑污染修复研究。E-mail: wangqingyun@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者: 张国平(1966-), 男, 研究员, 主要从事矿山环境中锑的地球化学过程及影响研究。E-mail: zhangguoping@vip.gyig.ac.cn.

度为 0.1 mol/L。使用的各种储备液均在去氧水于厌氧手套箱(PLAS-LABS 855-ACB) 中配制。将超纯水煮沸 30 min 后通入氩气 2 h, 装入密封瓶中冷却后置于厌氧缓冲箱中 12 h 获得去氧水。

1.2 实验方法

所有实验均在含 90% 氩气+10% 氢气、钨催化的厌氧手套箱中进行。通过 1:1 加入 FeSO_4 和 Na_2S 储备液沉淀获得实验所使用的 FeS 稳定 3 h 后用于各种吸附实验。溶液背景离子为 0.1 mol/L NaCl, 使用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节溶液的 pH, pH 的波动范围为 ± 0.2 。通过预实验确定吸附时间为 24 h。通过氢化物发生原子荧光光谱法测定溶液中 Sb(III) 的浓度(AFS-2202E, 北京海光); 通过邻菲罗啉分光光度法测定溶液中 Fe(II) 的浓度, 采用钼酸铵分光光度法测定溶液中磷酸盐的浓度(UV-1200, 上海菁华)。将批次实验的残留溶液进行离心, 分离出固体沉淀, 并用去氧水润洗 5 次, 冷冻干燥。

1.2.1 不同磷酸盐浓度条件下的吸附实验

往一系列 50 mL 的封口瓶中各加入 0.5 mL Fe(II) 和 S(-II) 储备液, 1 mL NaCl 储备液(背景离子) 和 20 mL 的去氧水。稳定 3 h 后加入 1 mL Sb(III) 储备液, 分别于不同封口瓶加入 0.1、0.2、1、5 mL 磷酸盐储备液, 并将溶液定容至 50 mL。最终使得每个封口瓶中 FeS 浓度为 0.5 mmol/L, Sb(III) 浓度为 20 mg/L, 磷酸盐浓度梯度为 0.1、0.2、1.0、5.0 mmol/L。另设一组不加磷酸盐作为对照组。使用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节溶液的 pH 为 5.5、7.0 和 9.0(由于调节 pH 的酸、碱用量极小, 对溶液体积产生影响可以忽略)。将封口瓶密封, 置于回旋加速器上震荡 24 h 后, 取样 15 mL 并过滤, 分别测定溶液的 pH 及 Sb(III) 和 Fe(II) 的浓度。每组实验设置 3 个平行样。

1.2.2 固体表征分析

将干燥后的固体粉末进行 X 射线衍射仪(XRD) 和场发射透射电子电镜-能谱仪(TEM-EDS) 分析。两项分析分别在中科院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室和环境地球化学国家重点实验室完成。XRD 分析采用荷兰帕纳科公司型号为 Empyrean 型 X 射线衍射仪, 测试条件为: Cu 靶(波长 0.154 nm), 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描范围 $4^\circ \sim 60^\circ$, 步距 0.02° 。TEM-EDS 分析采用 FEI 公司 Tecnai G2 F20 S-Twin 型场发射透射

电子电镜和 EDAX 公司 Genesis 型 X 射线能谱仪。

2 实验结果

2.1 不同磷酸盐浓度条件下的吸附实验

实验结果表明, 磷酸盐能显著影响 FeS 对 Sb(III) 的吸附过程, 表现为酸性和中性条件下促进 Sb(III) 的吸附, 碱性条件下抑制 Sb(III) 的吸附(图 1a)。酸性和中性条件下, 随着磷酸盐浓度升高, Sb(III) 的吸附率显著提高。pH=5.5 时, Sb(III) 的吸附率从 65% 提高到接近 100%; pH=7.0 时, Sb(III)

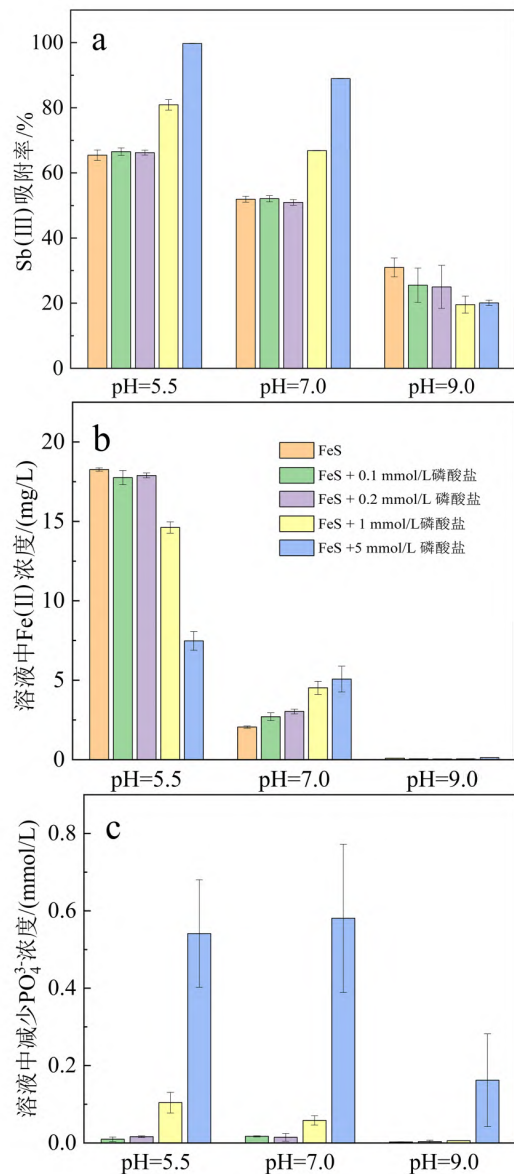


图 1 不同 pH 条件下 Sb(III) 的吸附率 (a)、溶液中 Fe(II) 的浓度 (b) 和磷酸盐减少浓度 (c)

Fig.1 The adsorption rate of Sb(III) (a), the concentration of Fe(II) (b) and the reduced concentration of phosphate (c) in the solution under different pH conditions

的吸附率从 50% 上升到 90%。相反,碱性条件下,随磷酸盐浓度的升高,溶液中 Sb(III) 的吸附率逐渐降低。在磷酸盐浓度为 5 mmol/L 时, Sb(III) 的吸附率仅为 20% 左右。

同时,实验结果也表现出随 pH 的升高, Sb(III) 的吸附率显著降低的现象,尤其是 5 mmol/L 磷酸盐条件下的结果最为明显。Sb(III) 的吸附率从 pH = 5.5 时的 99.71% 降低到 pH = 9.0 时的仅 20.11%。

2.2 固体表征结果

固体粉末的 XRD 结果显示(图 2) 纯 FeS 颗粒具有三个相应的特征衍射峰,但峰的高度都较低,说明形成的 FeS 颗粒晶型较差,结晶不完全。而吸附了 Sb(III) 的固体粉末则基本没有任何衍射峰,说明吸附过程破坏了矿物的晶体结构。

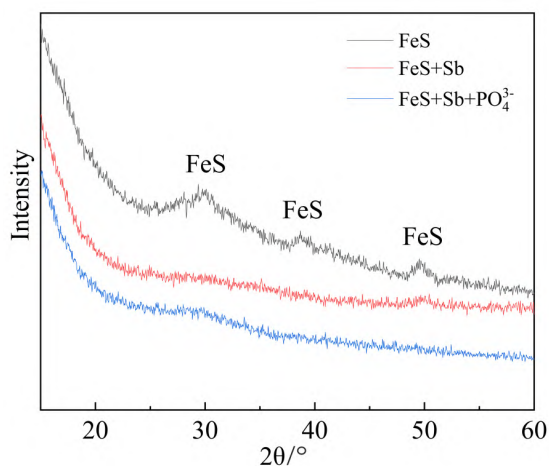


图 2 固体粉末的 XRD 谱图

Fig.2 XRD spectrum of solid powder

TEM 结果表明,没有磷酸盐且 pH = 5.5 时,固体粉末中存在大量的球状矿物集合体(图 3a); pH = 7.0 时,球状集合体的数量减少,随之针状集合体矿物变多(图 3b); 而 pH = 9.0 时,固体粉末基本为针状矿物集合体(图 3c)。针状集合体的能谱分析显示其 Fe、S 的原子百分比含量为 52.60% 和 47.40%(图 4a), 接近于 1:1, 说明针状矿物为 FeS。球状集合体的能谱显示其 Fe、S 和 Sb 的原子百分比含量分别为 6.61%、36.15% 和 57.24%(图 4b), 可以换算为 1 份 FeS 和 3 份 Sb₂S₃, 说明球状集合体是以 Sb₂S₃ 为主的 Sb₂S₃ 和 FeS 的混合物。

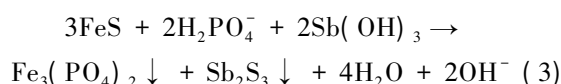
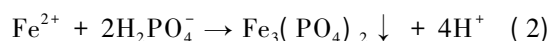
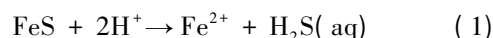
在磷酸盐参与反应时, pH 为 5.5 和 7.0 条件下, 固体粉末主要为球状集合体(Sb₂S₃) 和大颗粒片状矿物(图 3d、e)。能谱分析显示(图 4c), 片状矿物 Fe、P、O 的原子百分比分别为 15.07%、9.59% 和

75.34%, 其 Fe:P 大概是 1.5:1, 说明片状矿物是磷酸亚铁沉淀。当 pH 升高到 9.0 时, 固体粉末全部是针状矿物集合体, 即 FeS 集合体。

3 讨论

3.1 酸性和中性时磷酸盐对 FeS 吸附 Sb(III) 的影响机理

酸性时,磷酸盐会促进 FeS 对 Sb(III) 的吸附。Han 等和 Gallegos 等发现 FeS 在酸性条件下具有很高的溶解性^[9,12]; 李冬丽等做了相应的 FeS 溶解实验,发现在 pH = 5 时, FeS 溶解了 70%; 即使在 pH = 7.5 时,也能溶解 14%^[13]。酸性时, FeS 发生溶解,会释放出 Fe(II) 和 H₂S(aq), 其溶解过程表示为反应式(1)。批次实验数据显示(图 1b), 没有加磷酸盐的对照组, Fe(II) 浓度很高。随着磷酸盐浓度升高, 溶液中 Fe(II) 浓度逐渐降低, 同时溶液中减少的磷酸盐也随之逐渐增加(图 1c), 说明溶液中减少的 Fe(II) 与磷酸盐发生反应生成磷酸亚铁沉淀(反应式 2)。Fe(II) 被消耗后, 会促使 FeS 继续溶解, 从而释放出更多的 H₂S(aq)。由于 Sb₂S₃ 的溶解度远小于 FeS^[14-15], 所以溶液中的 Sb(III) 会迅速与 H₂S(aq) 反应形成 Sb₂S₃ 沉淀, 从而促进溶液中 Sb(III) 的吸附。此外, 固体粉末的 TEM-EDS 分析也显示(图 3d) 磷酸盐参与反应后有磷酸亚铁沉淀的形成, 说明磷酸盐会与 FeS 发生反应, 生成磷酸亚铁沉淀, 释放出 H₂S(aq) 与 Sb(III) 结合, 生成 Sb₂S₃ 沉淀, 促进溶液中 Sb(III) 的吸附。其反应机理见反应式(3)。



中性条件下,磷酸盐同样促进 FeS 对 Sb(III) 的吸附。相对于对照组(图 3b), 实验组中仍然存在大量的 Sb₂S₃ 球状集合体, 同时也能看到磷酸亚铁片状矿物(图 3e)。这说明中性时, 磷酸盐促进 Sb(III) 的吸附机理同酸性时一致。值得注意的是, 吸附后溶液中的 Fe(II) 浓度呈现出随磷酸盐浓度升高轻微增高的趋势, 说明磷酸盐的加入促进了 FeS 颗粒的溶解。Zhao 和 Stanforth 在研究针铁矿对磷酸盐的吸附时, 也发现了磷酸盐会促进针铁矿的溶解^[16], 与本研究实验结果一致。

同时, 随着 pH 从 5.5 升高到 7.0, Sb(III) 的吸

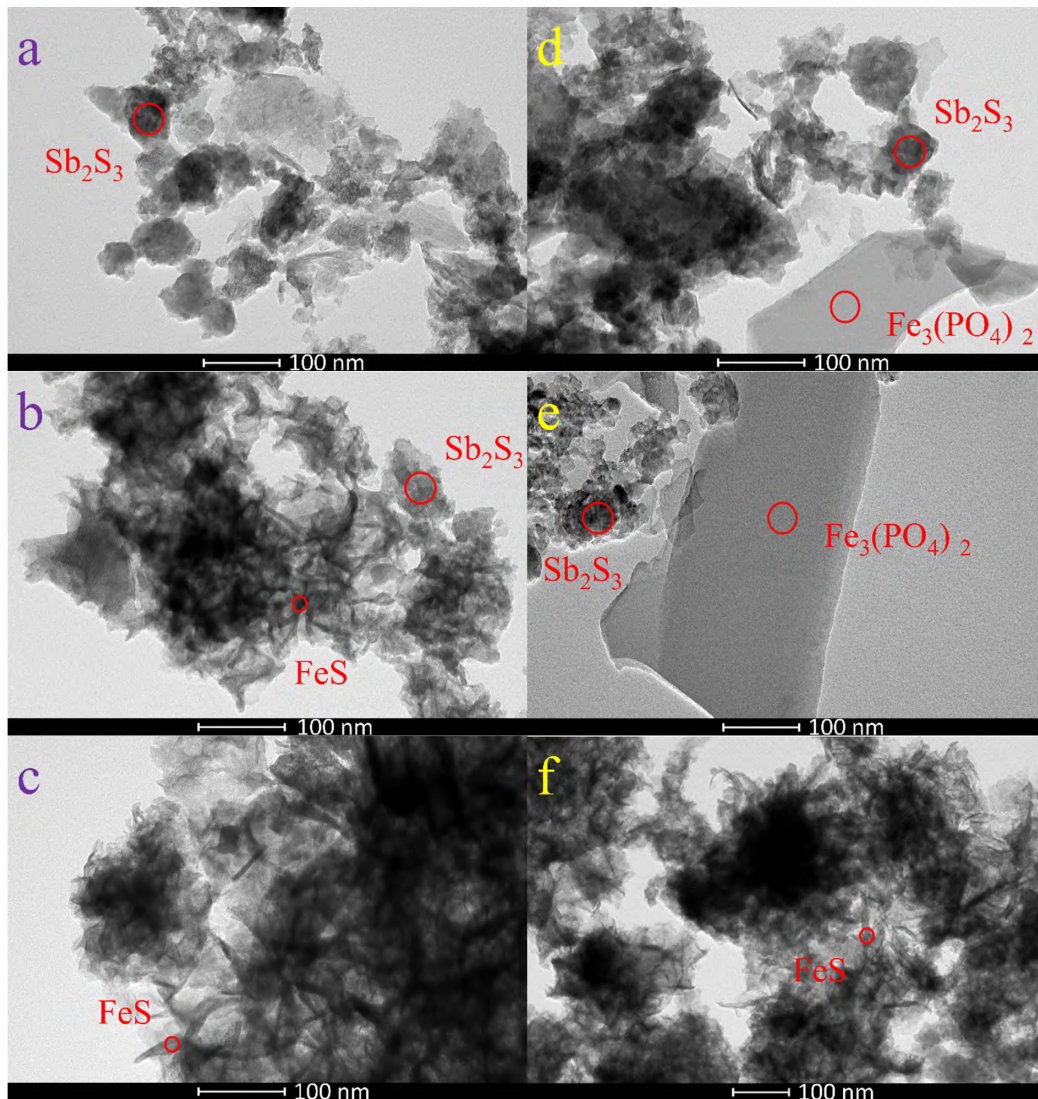


图3 固体粉末的TEM图

Fig.3 TEM image of solid powder

附率呈下降趋势。这是由于FeS吸附Sb(III)的过程是一个受pH控制的过程^[9,43],随pH的升高而吸附能力显著降低。Wang等研究表明,随着pH的升高,磷酸盐在针铁矿表面形成磷酸铁的速度会显著降低^[17]。由此推测,在本研究中,磷酸亚铁的成核速率也会因pH升高而显著降低,释放出来的H₂S/HS⁻含量减少,从而间接地降低Sb(III)的吸附。

3.2 碱性时磷酸盐对FeS吸附Sb(III)的影响机理

在碱性条件下时,磷酸盐的加入会抑制Sb(III)在FeS表面的吸附。反应后的溶液中Fe(II)浓度极低(图1b),与对照组结果一致,同时TEM分析显示(图3f),固体粉末中并不存在磷酸亚铁颗粒,说明

Fe(II)的浓度很低的原因仅是碱性条件下FeS的溶解度很低。此时,FeS对Sb(III)只存在吸附过程。反应结束后的磷酸盐浓度有一定程度的降低(图1c),说明有一部分磷酸盐吸附在FeS矿物表面。因为磷酸盐占据了一部分的吸附位点,故而随着磷酸盐浓度的升高,FeS颗粒对Sb(III)的吸附能力逐渐降低^[18-19]。

结合不同pH、不同磷酸盐浓度的实验数据,可以得出磷酸盐与Sb(III)竞争FeS表面吸附位点的作用是一直存在的。酸性和中性条件下,磷酸盐既存在竞争吸附作用,又存在化学沉淀作用。由于低浓度时其化学沉淀作用与竞争吸附作用相当,故而表现出低浓度磷酸盐对Sb(III)在FeS表面的吸附作用影响较小。而在碱性条件下,因为不存在化学沉

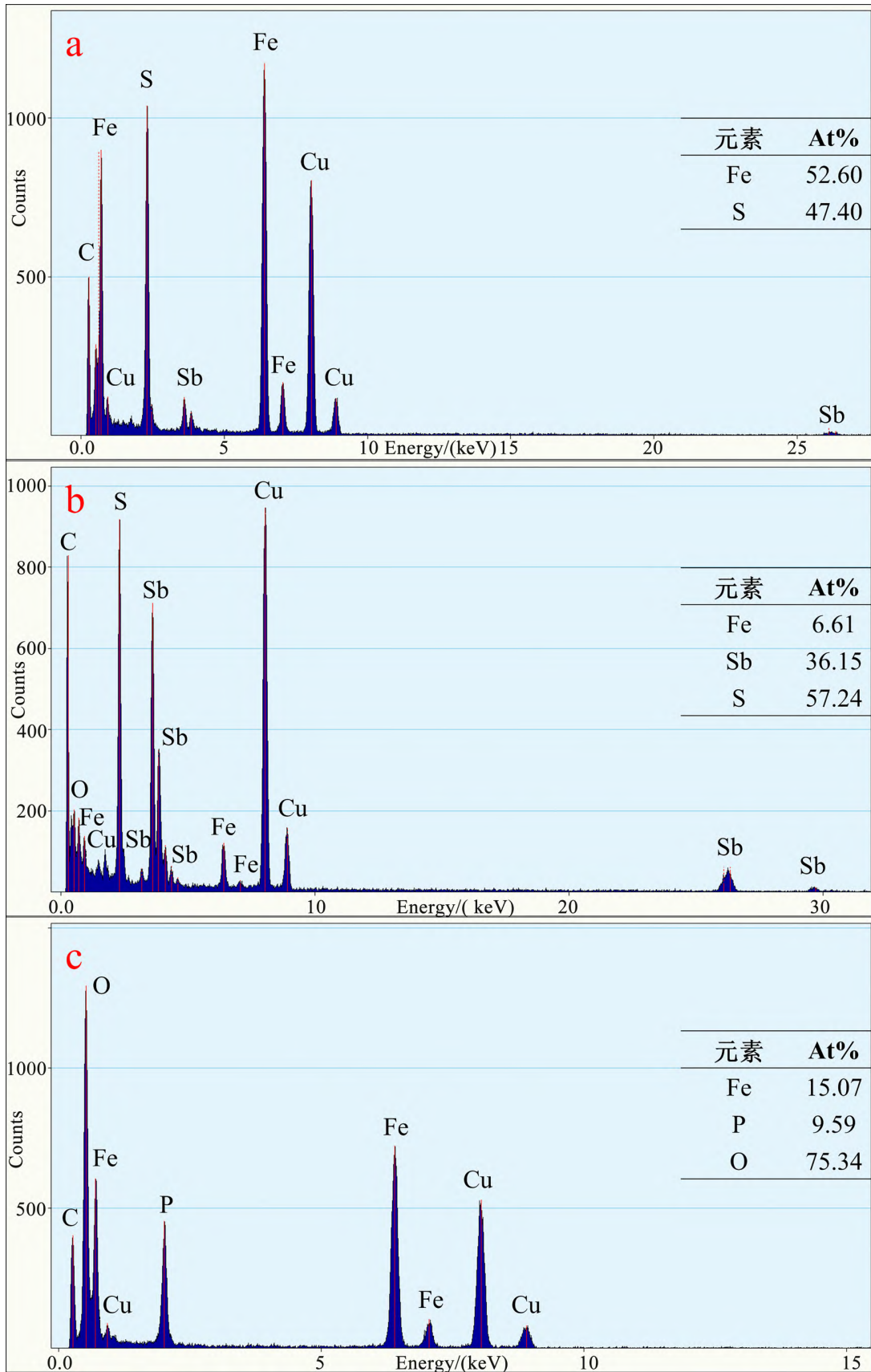


图4 特征矿物的EDS谱图

Fig.4 EDS spectrum of characteristic minerals

淀作用机制,故而Sb(III) 在 FeS 表面的吸附受到磷酸盐的抑制。

3.3 对Sb(III) 环境行为的启示

磷酸盐对Sb(III) 在 FeS 表面的吸附作用的影响对了解厌氧环境中Sb(III) 的行为具有启示意义。在地表氧化环境中,Fe(III) 矿物(如针铁矿、水铁矿等)是Sb(V) 的重要载体^[20-21]。当铁矿物随着地表冲刷作用进入到还原性的水体沉积物中,Fe(III) 矿物会被铁还原菌和硫酸盐还原菌转化为FeS^[22],同时其表面的Sb(V) 也会被硫化物、L-半胱氨酸等还原性物质还原为Sb(III)^[5]。FeS 对Sb(III) 具有强的吸附作用,而磷酸盐会显著影响这一吸附过程。在中性和偏酸性条件下,磷酸盐会与FeS 溶解释放的Fe(II) 反应生成磷酸亚铁沉淀,促进FeS 进一步溶解。溶解释放的S(-II) 与Sb(III) 反应生成Sb₂S₃ 沉淀,促进溶解态的Sb(III) 向固相转移。而在偏碱性条件下,FeS 溶解很少,

不能和磷酸盐形成磷酸亚铁沉淀,这时对Sb(III) 行为造成影响的主要是吸附过程。这一过程中,磷酸盐会与Sb(III) 有竞争作用,从而造成Sb(III) 在FeS 表面的解吸,使得固相中吸附的Sb(III) 转换为溶解态。

4 结论

研究表明,磷酸盐会强烈影响FeS 对Sb(III) 的吸附过程。在中性和酸性条件下,磷酸盐会与FeS 溶解产生的Fe(II) 发生反应,生成磷酸亚铁沉淀,促进FeS 的溶解,同时释放更多的H₂S(aq)/HS⁻ 与Sb(III) 结合形成Sb₂S₃ 沉淀,促进溶液中Sb(III) 的吸附。在碱性条件下,磷酸盐不能与FeS 发生反应,此时起主要作用的机制是Sb(III) 的吸附作用。由于磷酸盐会占据FeS 表面的部分吸附位点,与Sb(III) 竞争FeS 表面的吸附位点,从而抑制FeS 对Sb(III) 的吸附。

参 考 文 献

- [1] Filella M, Belzile N, Chen Y. Antimony in the environment: A review focused on natural waters: I. Occurrence [J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, 57(1-2): 125-176.
- [2] 王素娟, 杨爱江, 吴永贵, 等. 锑矿采选固废与冶炼废渣的化学特性及重金属溶出特性 [J]. *环境科学与技术*, 2012(6): 41-45.
- [3] Zhu J, Wu F, Deng Q, et al. Environmental characteristics of water near the Xikuangshan antimony mine, Hunan Province [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29: 209-215.
- [4] 孙蕾, 黄懿, 胡军, 等. 工业废水中锑污染物排放标准制定的原则与依据 [J]. *中国环境监测*, 2009, 6: 54-58.
- [5] Ashley P M, Graham B P, Tighe M K, et al. Antimony and arsenic dispersion in the Macleay River catchment, New South Wales: A study of the environmental geochemical consequences [J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 2007, 54(1): 83-103.
- [6] Chen Y, Liang W, Li Y, et al. Modification, application and reaction mechanisms of nano-sized iron sulfide particles for pollutant removal from soil and water: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 144-159.
- [7] Gong Y, Tang J, Zhao D. Application of iron sulfide particles for groundwater and soil remediation: A review [J]. *Water Research*, 2016, 89: 309-320.
- [8] Kirsch R, Scheinost A C, Rossberg A, et al. Reduction of antimony by nano-particulate magnetite and mackinawite [J]. *Mineralogical Magazine*, 2008, 72(1): 185-189.
- [9] Han Y S, Seong H J, Chon C M, et al. Interaction of Sb(III) with iron sulfide under anoxic conditions: Similarities and differences compared to As(III) interactions [J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 762-770.
- [10] 甄兰, 廖文华, 刘建玲. 磷在土壤环境中的迁移及其在水环境中的农业非点源污染研究 [J]. *河北农业大学学报*, 2002(S1): 55-59.
- [11] Biver M, Krachler M and Shotyk W. The desorption of antimony(V) from sediments, hydrous oxides, and clay minerals by carbonate, phosphate, sulfate, nitrate, and chloride [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2011, 40: 1143-1152.
- [12] Gallegos T J, Han Y S, and Kim F. Model predictions of realgar precipitation by reaction of As(III) with synthetic mackinawite under anoxic conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(24): 9338-9343.
- [13] 李冬丽, 张国平, 马超, 等. 化学合成硫化亚铁(FeS) 对三价锑的吸附作用研究 [J]. *地球与环境*, 2019, 47(5): 167-173.
- [14] Mane R S, Lokhande C D. Thickness-dependent properties of chemically deposited Sb₂S₃ thin films [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 82(2): 347-354.
- [15] Jong T, Parry D L. Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs [J]. *Water Research*, 2003, 37(14): 3379-3389.
- [16] Zhao H, Stanforth R. Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(24): 4753-4757.
- [17] Wang L, Putnis C V, Ruiz-Agudo E, et al. In situ imaging of interfacial precipitation of phosphate on goethite [J]. *Environmental Science &*

- Technology, 2015, 49 (7): 4184-4192.
- [18] Chowdhury S R, Yanful E K. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on magnetite nanoparticles [J]. Water and Environment Journal, 2011, 25(3): 429-437.
- [19] 席建红, 何孟常. Sb(III) 在蒙脱土、高岭土和针铁矿表面的吸附: pH 值和离子强度的影响 [J]. 环境化学, 2009, 28(1): 54-57.
- [20] Qi P, Pichler T. Sequential and simultaneous adsorption of Sb(III) and Sb(V) on ferrihydrite: Implications for oxidation and competition [J]. Chemosphere, 2016, 145: 55-60.
- [21] 刘淑琳, 唐玉霖. 针铁矿吸附去除水中锑特性研究 [J]. 四川环境, 2018, 37(2): 13-18.
- [22] Yu Y Y, Cheng Q W, Sha C, et al. Size-controlled biosynthesis of FeS nanoparticles for efficient removal of aqueous Cr(VI) [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 378: 12404-12411.

Mechanism of the Adsorption of Sb(III) by Ferrous Sulfide(FeS) under Phosphate Conditions

WANG Qingyun^{1,2}, ZHANG Guoping¹, MA Chao^{1,2}, MAO Kuan^{1,2},
CHEN Jingjing³, LIU Fengjuan³

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Geography and Resources, Guizhou Education University, Guiyang 550081, China)

Abstract: In the reducing environments like lakes and marine sediments, FeS is an important carrier of heavy metals. Phosphate may have an important influence on the adsorption behavior of heavy metals on FeS during the eutrophication process. In this paper, through batch experiments with different pH and phosphate concentration, combined with X-ray diffractometer (XRD) and field emission transmission electron microscope-energy spectrometer (TEM-EDS) solid analysis methods, the adsorption process of Sb(III) on FeS under phosphate conditions was studied. The results show that under acidic and neutral conditions, the Fe(II) released by the dissolution of FeS will react with phosphate to form ferrous phosphate precipitation, and this process will promote the dissolution of FeS, release more $H_2S(aq)/HS^-$ that combine with Sb(III) to form Sb_2S_3 precipitation, and promote the adsorption of Sb(III) in the solution at the same time. However, under alkaline conditions, phosphate will compete with Sb(III) for adsorption sites on the surface of FeS, accordingly it will inhibit the removal of Sb(III) from the solution.

Key words: iron sulfide; trivalent antimony; phosphate; adsorption.