

基于 XPS 对硫铁矿去除 SeO_3^{2-} 的机理研究

刘宏芳, 王 瑞, 连夏雨, 霍丽娟, 马 骏

太原科技大学环境与安全学院, 山西 太原 030024

摘 要 硒是动植物及人体生长必需的十五种微量元素之一, 具有清除体内自由基、抗氧化、增强免疫力等功能, 但其安全剂量的范围却很窄。利用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对湿法球磨制备的硫铁矿形貌进行了表征。SEM 观测发现加乙醇助磨后的硫铁矿为粒径大小较均匀的球形颗粒团聚体, 粒径范围在 17~200 nm 之间, 平均粒径 138 nm。XRD 衍射图谱中的特征峰与 FeS_2 衍射图谱中各峰位置基本一致, 因此判定硫铁矿中主要化学组分为 FeS_2 , 且图谱中基本没有杂峰, 表明制备过程中并未混入杂质, 样品纯度较高。实验结果表明, 该法制备的硫铁矿具有颗粒粒径小、比表面积大、反应活性高等优点。研究中利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对硫铁矿去除水体中 SeO_3^{2-} 的机理进行了研究。研究结果表明, (1)在较为广泛的实验 pH 范围(pH 2.2~11.5), 硫铁矿均能有效去除水体中 SeO_3^{2-} , 去除效率(除 pH 值 7.8 以外)均达到 90% 以上; (2)硫铁矿与 SeO_3^{2-} 发生反应后, 其主要组成元素的 XPS 特征峰结合能有所减小, 表明硫铁矿表面发生了一定化学变化; (3)酸碱环境下硫铁矿去除 SeO_3^{2-} 的机理不完全相同, 酸性环境下, 硫铁矿对 SeO_3^{2-} 的去除是单纯的氧化还原过程, 即硫铁矿中被酸活化的 S_2^{2-} 将 SeO_3^{2-} 还原为单质 $\text{Se}(0)$, 并且酸性越强, SeO_3^{2-} 去除效果越好; 碱性环境下, SeO_3^{2-} 的去除过程中氧化还原与络合反应并存, 硫铁矿表面有络合态 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SeO}_3$ 和单质 $\text{Se}(0)$ 两种存在形态, 且碱性越强, 络合态 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SeO}_3$ 含量越高。以上研究结果为硫铁矿去除固定水体和土壤中以 SeO_3^{2-} 为代表的可变价金属阴离子提供重要理论依据和应用基础。

关键词 X 射线光电子能谱; 硫铁矿; SeO_3^{2-} ; pH; 氧化还原; 络合反应

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)05-1458-05

引 言

硒是动植物及人体生长必需的十五种微量元素之一, 具有清除体内自由基抗氧化、增强免疫力等功能, 但其安全剂量的范围却很窄^[1]。人体中的硒含量超标会引起生育率下降、胎儿畸形、细胞癌变等健康问题^[2]。水体中的硒主要来自重金属冶炼、硫酸制造以及煤炭开采洗选等行业, 单位体积的这类废水中硒含量高达数十甚至数百微克, 且主要是以溶解态硒酸根(SeO_4^{2-})、亚硒酸根(SeO_3^{2-})形式存在。亚硒酸根(SeO_3^{2-})的生物毒性高于硒酸根(SeO_4^{2-}), 富集后对生物体的健康与安全威胁更大^[3-7]。因此, 如何有效去除水体中 SeO_3^{2-} 已经成为水污染控制化学中研究的热点问题之一。

水体中亚硒酸根离子的主要去除方法包括: 离子交换法、纳米膜过滤法、太阳能微动力法、吸附法、反渗透法、生物法等^[8-11]。以上方法不适用于处理含有大量硫酸根离子的

重金属冶炼、硫酸制造以及煤炭开采洗选等行业的废水, 因此急需研发一种可用于以上行业废水中亚硒酸根离子的去除方法。硫铁矿是制造硫酸的主要原材料, 在我国储量丰富, 廉价易得。硫铁矿中主要化学成分为 FeS_2 , 具有一定还原性, 可以将溶解态 SeO_3^{2-} 还原为非溶解态 Se^0 。

已有一些硫铁矿去除 SeO_3^{2-} 的研究报导^[2, 10, 12]。其中, 实验室制备的 FeS_2 吸附 SeO_3^{2-} 的一系列实验研究, 对天然硫铁矿与 SeO_3^{2-} 的反应具有一定的参考价值^[12]。Kang 等^[13]通过软件模拟计算了黄铁矿和 SeO_3^{2-} 在地下水中的反应的可行性, 同时利用实验研究验证了模拟计算结果, 并从热力学和动力学两方面研究了二者反应的部分控制因素, 但其并未进一步分析反应终产物, 推导二者发生反应的化学机理。本工作利用 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对实验前后硫铁矿表面元素进行了表征, 并进一步推导了硫铁矿与 SeO_3^{2-} 之间的反应机理, 为硫铁矿去除亚硒酸根的研究和应用提供理论基础。

收稿日期: 2020-11-15, 修订日期: 2021-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41807130), 山西省自然科学基金面上项目(201901D111249)和山西省回国留学人员科研资助项目(HGKY2019082)资助

作者简介: 刘宏芳, 女, 1977 年生, 太原科技大学环境与安全学院副教授 e-mail: liu_hf@163.com

1 实验部分

1.1 材料试剂

无水乙醇(C_2H_5OH)分析纯、亚硒酸钠(Na_2SeO_3)光谱纯、氢氧化钠($NaOH$)分析纯、氯化氢(HCl)分析纯均采购自国药控股有限公司; 硫铁矿采购自广西省桂林市。所有试剂使用超纯去离子水进行配制。

1.2 仪器

CPA225D 型电子分析天平, 德国赛多利斯公司; SHA-B 恒温振荡器, 上海精密科技仪器公司; HITACHI CF16RXII 高速离心机, 日本日立公司; QM-3SP04 行星式球磨机, 南京大学仪器厂; PHS-25 型 pH 计, 上海精密科技仪器公司; Optima 7300 等离子发射光谱仪(ICP-OES), 美国铂金埃尔默股份有限公司; X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD), 美国布鲁克麦迪逊股份有限公司; X 射线光电子能谱仪(XPS), 美国赛默飞世尔科技有限公司。

1.3 样品制备与表征

首先用浓度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸浸泡清洗已人工破碎的硫铁矿, 然后用去离子水冲洗晾干, 称取适量转移至球磨机再加入等量乙醇, 设定球磨机转速为 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 在氮气保护下连续球磨 24 h。制备好的样品置于厌氧培养箱中保存备用。

用 S-4800 型冷场发射扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)观测硫铁矿的形貌特性和粒径大小, 测试条件为电压 10 000 V, 二次电子分辨率 1.4 nm。利用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析样品晶体结构, 分析条件为步宽 0.010° , 时间 600 s, 衍射角 2θ 范围 $10^\circ \sim 60^\circ$ 。利用 X 射线光电子能谱仪分析实验前后硫铁矿样品表面元素及其化学形态。

1.4 方法

取 25.0 g 硫铁矿和浓度为 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硒酸钠溶液(固液比 1:5)于棕色反应容器内, 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 $NaOH$ 调节混合液 pH 值分别为 2.2, 4.6, 6.6, 7.8, 11.5, 密封后置于转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡器上充分振荡反应, 按照预先设定的时间间隔取样, 离心分离后用 ICP-OES 测定上清液中 $Se(IV)$ 的含量, 用 XPS 分析反应前后硫铁矿颗粒的表面元素。

2 结果与讨论

2.1 形貌特性分析

图 1 是利用球磨法制备的硫铁矿样品 SEM 图。图 1 中硫铁矿为粒径大小较均匀的球形颗粒团聚体, 粒径范围 $17 \sim 200 \text{ nm}$, 平均粒径 138 nm 。与低转数条件下制备的硫铁矿相比, 颗粒表面晶粒进一步细化, 颗粒大小明显减小, 均匀度和比表面积显著提高, 反应活性也更高。图 2 为用 X 射线衍射仪对硫铁矿样品颗粒的晶相结构进行进一步分析的 XRD 图谱。与干法球磨制备的样品相比, 该法制备的硫铁矿样品的衍射峰有明显宽化和整体衍射角增大, 这是样品晶粒细

化, 晶体粒径减小的缘故。

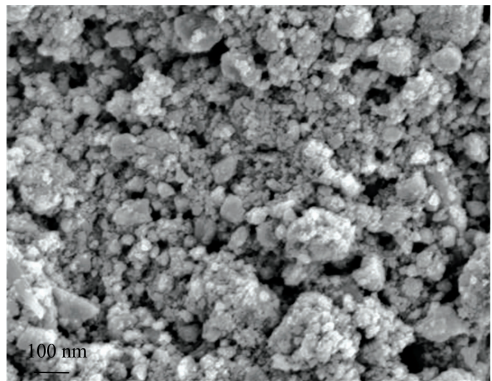


图 1 硫铁矿颗粒 SEM 图

Fig. 1 The SEM image of pyrite particles

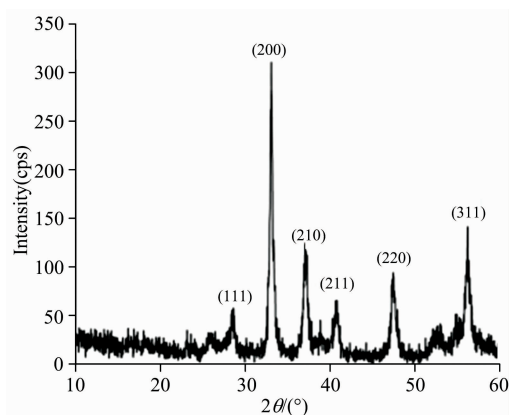


图 2 硫铁矿颗粒 XRD 图谱

Fig. 2 The XRD pattern of pyrite particles

2.2 批实验研究

由图 3 可知, 反应体系的 pH 值显著影响 SeO_3^{2-} 的去除效果。当体系处于中性偏酸性环境(pH 值 ≤ 7.8), 去除效果与 pH 值负相关。具体表现为 pH 值从 2.2 升高到 7.8 时, SeO_3^{2-} 的去除率从 99.0% 降到 62.8%; 值得注意的是, pH 值为 11.5 时, SeO_3^{2-} 的去除率为 94.7%, 略高于 pH 值 6.6 的去除率(94.4%)。利用 The Geochemist's Workbench (GWB) 软件模拟计算表明, 反应体系 pH 值小于 7.3 时, 足量硫铁矿可以完全还原去除体系中 $Se(IV)$ 即 SeO_3^{2-} , 当 pH

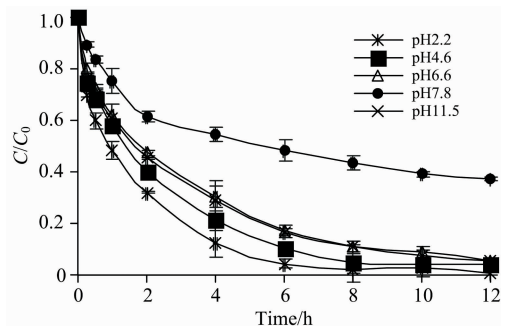


图 3 不同 pH 值下 $Se(IV)$ 随时间去除曲线

Fig. 3 The removal curves of $Se(IV)$ with time at different pH

值大于 7.3 时, 硫铁矿还原去除 Se(IV) 能力下降, 且体系中开始出现 Fe(III) 。酸性环境下, 实验结果与模拟计算结果基本吻合。碱性环境下, 附着在硫铁矿表面的 Fe(III) 胶体极有可能参与了 Se(IV) 去除过程。因此, 在体系 pH 值为 11.5 时, Se(IV) 的去除率出现显著回升。

图 4 是反应后硫铁矿表面铁元素 XPS 图谱。图 4(a—e) 分别为 pH 2.2、4.6、6.6、7.8 和 11.5 时硫铁矿表面铁元素的 XPS 谱图。图中 Fe(2p) 的峰值主要出现在 720.1、711.05 和 707.3 eV 等处, 其中, 707.3 eV 处为硫铁矿中 Fe(II) 的主峰, 711.05 eV 处为 Fe(III) 的多重峰。在 $\text{pH} \leq 6.6$ 的实验条件下, 711.05 eV 处峰形不明显, 硫铁矿表面未检测到

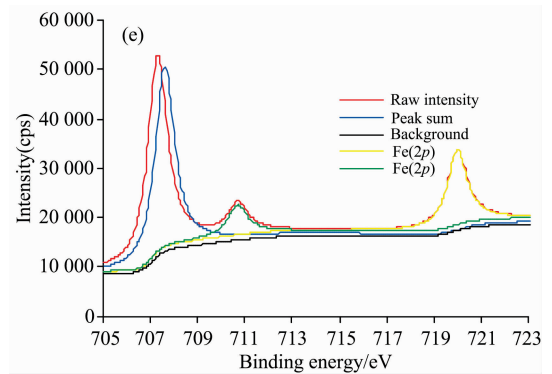
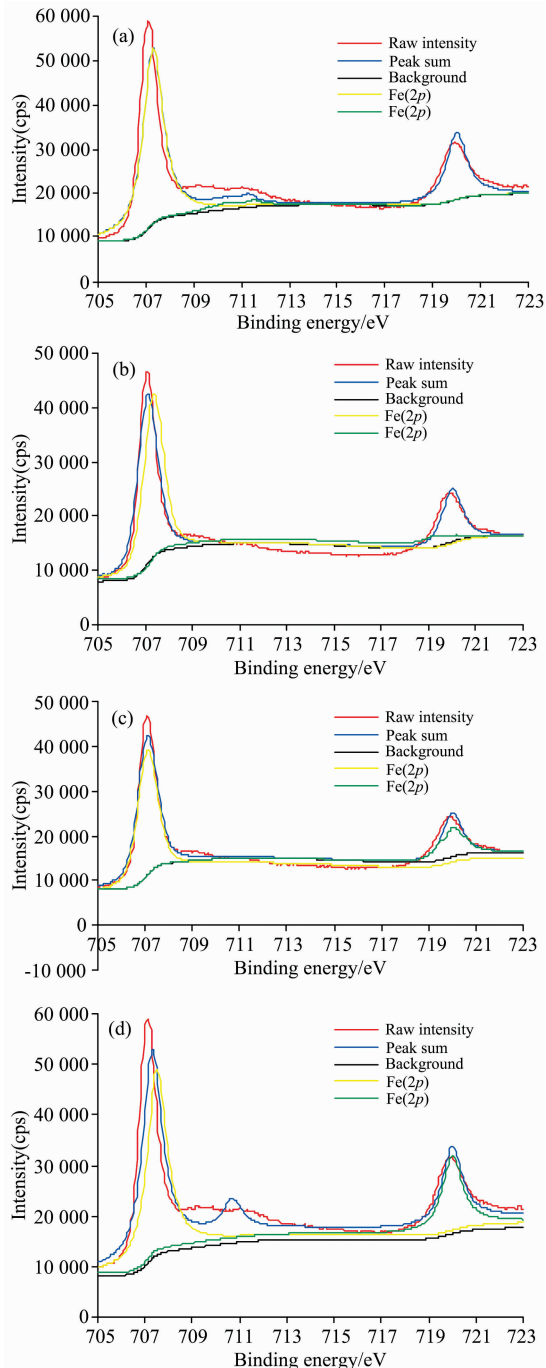


图 4 Fe(2p) XPS 图谱

(a): pH 2.2; (b): pH 4.6; (c): pH 6.6; (d): pH 7.8; (e): pH 11.5

Fig. 4 XPS spectra of Fe(2p)

(a): pH 2.2; (b): pH 4.6; (c): pH 6.6; (d): pH 7.8; (e): pH 11.5

Fe(III) ; pH 值为 7.8 和 11.5 时, 711.05 eV 处出现明显峰值, 硫铁矿表面有 Fe(III) 生成。研究发现^[14], 碱性环境下, Fe(OH)_3 胶体是 Fe(III) 主要存在形态之一, 并且 Fe(OH)_3 可以与 Se(IV) 反应生成“ Fe(OH)SeO_3 ”络合物。因此, pH 值 11.5 时, 硫铁矿表面的 Fe(III) 极有可能以 Fe(OH)_3 形态存在, 且 Fe(OH)_3 共同参与硫铁矿去除 SeO_3^{2-} 的过程。

图 5 是 pH 值为 11.5 时, 反应前后硫铁矿表面硫元素 XPS 扫描图。图 5(a) 中, S(2p) 的特征峰出现在结合能 163.5 和 162.4 eV 处, 其中, 163.5 eV 为硫铁矿中 S_2^{2-} 的主峰。图 5(b) 中, 硫铁矿中硫的主峰、次峰分别位于 163.3 和 162.2 eV。对比两图不难发现, 硫元素谱峰向低结合能处轻微位移, 说明硫铁矿表面出现了其他价态的硫元素。其余

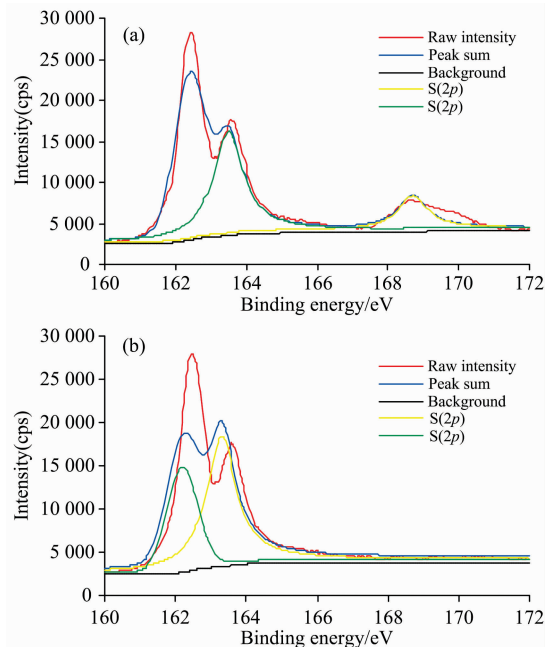


图 5 pH 11.5 时 S(2p) XPS 图谱

(a): 反应前; (b): 反应后

Fig. 5 XPS spectra of S(2p) at pH 11.5

(a): Before reaction; (b): After reaction

pH 条件下, 硫铁矿表面硫元素的变化规律雷同于图 5。

图 6(a—d)分别为 4 种不同 pH 值时利用退卷积法对 Se(3d)与 Fe(3d)进行分峰处理后得到硒元素 XPS 图谱。图中 Se(3d)分峰处理后得到两个特征峰, 结合能分别位于 162.5 和 163.9 eV, 对应 Se(0)和 Se(IV)两种形态。从图中可以发现, 随着 pH 值的升高, 硫铁矿表面生成的 Se(0)逐渐减少, 而 Se(IV)呈现逐渐增加趋势。

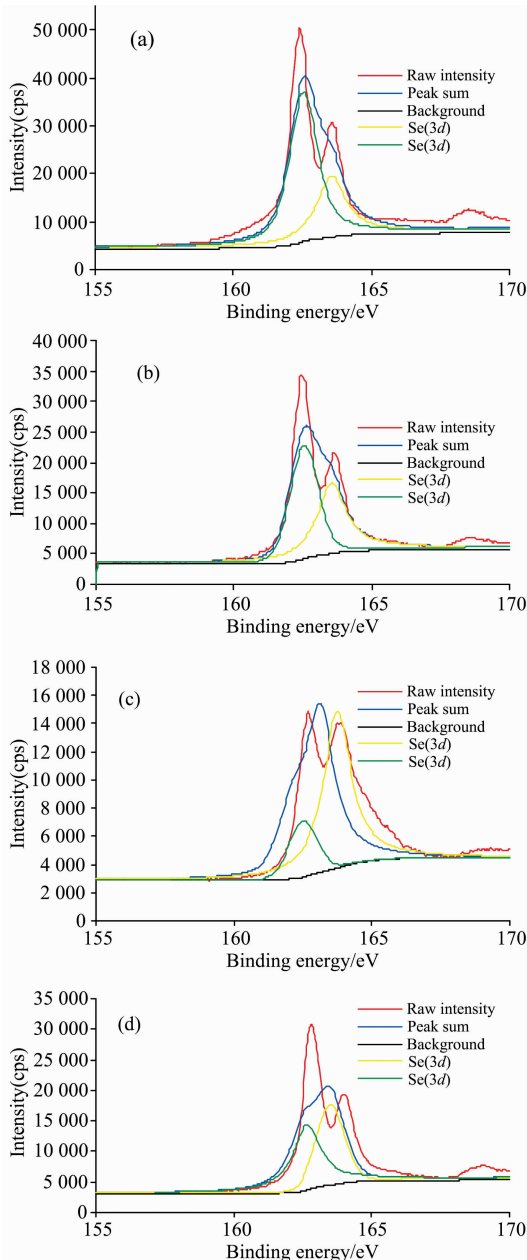


图 6 不同 pH 值下 Se(3d) XPS 图谱

(a): pH2.2; (b): pH4.6; (c): pH6.6; (d): pH11.5

Fig. 6 XPS spectra of Se(3d) at different pH conditions

(a): pH2.2; (b): pH4.6; (c): pH6.6; (d): pH11.5

图 7 为硫铁矿与 SeO_3^{2-} 在酸碱环境下反应过程的概念模型。

实验表明, 酸性环境利于硫铁矿中 S_2^{2-} 将 SeO_3^{2-} 还原为

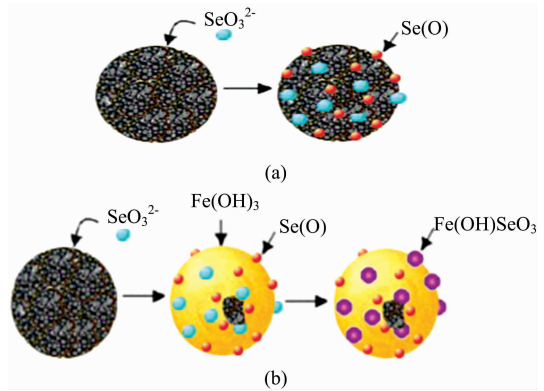


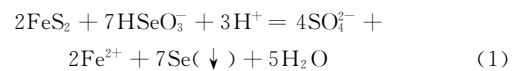
图 7 硫铁矿去除 Se(IV) 的概念模型

(a): 酸性环境; (b): 碱性环境

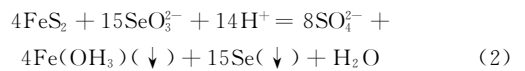
Fig. 7 Conceptual model for Se(IV) removal with pyrite particles

(a): At acid condition; (b): At alkaline condition

$\text{Se}(0)$, 与 Kang 等研究结论吻合^[13]。实验中进一步发现, 在碱性环境下, 硫铁矿中的主要组成元素 Fe^{2+} 和 S_2^{2-} 共同参与了 SeO_3^{2-} 去除过程, 且硫铁矿表面有络合态 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SeO}_3$ 和单质 $\text{Se}(0)$ 两种存在形态, 且随着碱性增大, 络合态 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SeO}_3$ 逐渐增多。



$$\Delta G^0 = -522.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta G^0 = -57.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

方程(1)和方程(2)表明硫铁矿还原去除 SeO_3^{2-} 过程是耗酸过程, 酸性环境更利于硫铁矿将 SeO_3^{2-} 还原 $\text{Se}(0)$; 碱性环境下, 反应产物中有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体生成。结合 XPS 图谱分析表明, 碱性环境下, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体在硫铁矿表面与 SeO_3^{2-} 发生了络合反应, 生成了“ $\text{Fe}(\text{OH})\text{SeO}_3$ ”络合物。因此, 硫铁矿去除 SeO_3^{2-} 的主要过程为: 酸性环境, SeO_3^{2-} 被还原为 $\text{Se}(0)$; 碱性环境, 氧化还原反应和络合反应并存, 即部分被还原为 $\text{Se}(0)$, 部分被络合为 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SeO}_3$ 。

3 结 论

对湿法球磨制备的硫铁矿进行了表征, 并利用 X 射线光电子能谱(XPS)对硫铁矿与 SeO_3^{2-} 反应机理进行了研究。研究结论: (1)湿法球磨制备的硫铁矿粒径大小均匀, 比表面积大, 反应活性高; (2)在 pH2.2~11.5 的实验范围内, 硫铁矿能有效去除水体中的 SeO_3^{2-} , 去除率(除 pH 值 7.8 以外)均达到 90%以上; (3)硫铁矿与 SeO_3^{2-} 发生反应后, 其主要组成元素的特征结合能有所减小, 即硫铁矿表面发生了一定化学变化; (4)酸碱环境下硫铁矿去除 SeO_3^{2-} 的机理不同, 酸性环境下, 硫铁矿去除 SeO_3^{2-} 是单纯的氧化还原过程, 即硫铁矿中 S_2^{2-} 将 SeO_3^{2-} 还原为 $\text{Se}(0)$; 碱性环境下, SeO_3^{2-}

的去除是氧化还原和络合反应并存, 硫铁矿表面有络合态 Fe 态 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SeO}_3$ 含量越高, 络合反应逐渐占有优势。 $(\text{OH})\text{SeO}_3$ 和单质 $\text{Se}(0)$ 两种存在形态, 且碱性越强, 络合

References

- [1] Kei S, Fukushi S, Miyashita T K, et al. *Hazardous Materials*, 2019, 371: 370.
- [2] Zhang Y Y, Kuroda M, Nakatani Y, et al. *Bioscience and Bioengineering*, 2019, 127: 618.
- [3] He H Y, Liu J, Yang D, et al. *Environmental Radioactivity*, 2019, 203: 210.
- [4] Constantino L V, Quirino J N, Monteiro A M, et al. *Chemosphere*, 2017, 181: 627.
- [5] He J, Ma B, Kang M, et al. *Hazard Mater*, 2017, 324: 564.
- [6] He J, Shi Y, Yang X, et al. *Chemosphere*, 2018, 193: 376.
- [7] He J G, Qiao X L, Shi Y L, et al. *Science China Chemistry*, 2017, 60: 1258.
- [8] Jain R, Jordan N, Schild D, et al. *Chemistry Engineering*, 2015, 260: 855.
- [9] Opiso E M, Sato T, Yoneda T. *Applied Clay Science*, 2016, 123: 121.
- [10] Wang T, Qian T W, Zhao D Y, et al. *Science of the Total Environment*, 2020, 725: 138423.
- [11] Santos S, Ungureanu G, Boaventura R, et al. *Science Total Environment*, 2015, 521: 246.
- [12] Huo L J, Xie W B, Qian T W, et al. *Chemosphere*, 2017, 174: 456.
- [13] Kang M L, Chen F R, Wu S J. *Environmental Science Technology*, 2011, 45: 2704.
- [14] Wang T, Qian T W, Zhao D Y, et al. *Environmental Pollution*, 2019, 255: 112992.

Research of the Removal of SeO_3^{2-} With Pyrite Based on XPS

LIU Hong-fang, WANG Rui, LIAN Xia-yu, HUO Li-juan, MA Jun

School of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China

Abstract Selenium is one of the 15 essential trace elements necessary for the growth of animals, plants, and humans. It has the functions of scavenging free radicals, anti-oxidation and enhancing immunity, etc., but its safe dosage range is very narrow. The pyrite's morphology prepared by wet ball milling was characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). SEM observations were found that the pyrite after the addition of ethanol was a spherical particle agglomerate with a relatively uniform particle size, ranging from 17 to 200 nm, with an average particle size of 138 nm. The characteristic peaks in the XRD diffraction pattern are the same as the positions of the peaks in the FeS_2 diffraction pattern. Therefore, it is determined that the main chemical component in pyrite is FeS_2 , and there are no impurity peaks in the pattern, indicating that no impurities were mixed in the process of preparation. The sample purity is high. The experimental results show that this method's pyrite has the advantages of small particle size, large specific surface area, and high reaction activity. In the research, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to study the mechanism of removing $\text{Se}(\text{IV})$ by pyrite. The research results show that (1) In a relatively wide experimental pH range (pH 2.2~11.5), pyrite can effectively remove SeO_3^{2-} and the removal efficiency (except pH 7.8) is above 90%; (2) After the reaction of pyrite with SeO_3^{2-} , the characteristic peaks of its main constituent elements appeared the left shift indicated that a certain chemical change had taken place on the surface of the pyrite; (3) The mechanism of removal of SeO_3^{2-} with pyrite in an acid-base environment is a little different. In an acidic environment, the removal of SeO_3^{2-} by pyrite is a simple redox process. That is, S^{2-} activated by the acid in pyrite reduces $\text{Se}(\text{IV})$ to $\text{Se}(0)$, and the stronger the acidity, the better the removal effect of SeO_3^{2-} ; in the alkaline environment, the oxidation-reduction and complexation reactions coexist during the removal of SeO_3^{2-} , and the surface of pyrite has complexed $\text{Fe}(\text{OH})\text{SeO}_3$ and elemental $\text{Se}(0)$ exist in two forms, and the stronger the basicity, the more the content of complexed $\text{Fe}(\text{OH})\text{SeO}_3$. The above research results provide an important theoretical basis and application basis for removing variable valence metal anions represented by SeO_3^{2-} from water and soil by pyrite.

Keywords XPS; Pyrite; SeO_3^{2-} ; pH; Redox; Complexation reaction

(Received Nov. 15, 2020; accepted Feb. 22, 2021)