



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201903107

中图分类号 X703

文献标识码 A

汪辰, 毕磊, 潘纲. 硫化锰纳米颗粒高效去除重金属镉[J]. 环境工程学报, 2020, 14(1): 24-33.

WANG Chen, BI Lei, PAN Gang. High-efficiency removal of heavy metal cadmium by manganese sulfide nanoparticles[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(1): 24-33.

## 硫化锰纳米颗粒高效去除重金属镉

汪辰<sup>1,2</sup>, 毕磊<sup>1,\*</sup>, 潘纲<sup>1</sup>

1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境纳米技术与健康效应重点实验室, 北京 100085

2. 中国科学院大学中丹学院, 北京 100049

第一作者: 汪辰(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 纳米环境材料。E-mail: wangchen163@mails.ucas.ac.cn

\*通信作者: 毕磊(1984—), 男, 博士, 助理研究员。研究方向: 环境微/纳米材料。E-mail: leibi@rcees.ac.cn

**摘要** 中国镉污染问题日益严峻, 开发高效的镉吸附剂, 是解决环境镉污染问题的重要手段。采用共沉淀方法合成了硫化锰纳米颗粒, 研究了其对重金属镉的吸附行为, 并采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、高分辨透射电镜 (HR-TEM)、比表面积 (BET) 等技术手段探究了硫化锰纳米颗粒的形貌、化学组分以及镉的去除机制。结果表明, MnS 纳米颗粒呈球状, 平均粒径 100 nm, 比表面积 30.56 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。MnS 纳米颗粒对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附动力学数据较好地符合伪二级动力学模型; 吸附等温线数据较好地符合 Langmuir 模型, 说明 MnS 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附是以化学吸附为主的单分子层吸附。使用 Langmuir 拟合的 MnS 饱和最大镉吸附量为 349.6 mg·g<sup>-1</sup>, 在众多镉吸附材料中处于前列。对于模拟工厂重金属废水的处理, MnS 纳米颗粒可以在 5 h 内使镉的浓度由 60 mg·L<sup>-1</sup> 降至国家规定排放线以下 (<0.1 mg·L<sup>-1</sup>), 且吸附过程中水体 pH 稳定, 对水体干扰小。在多种重金属离子共存的情况下, 仍可以达到接近 100% 的 Cd<sup>2+</sup> 去除率。硫化锰相对稳定, 在空气中放置 30 d 仍有 80% 的镉去除率。较高的离子交换量形成 CdS 沉淀是 MnS 高效去除镉的主要原因。

**关键词** 吸附剂; 镉; 重金属; 金属硫化物; 水处理

工业废水中有毒重金属镉对水体的污染是一个世界性的环境问题。快速的工业化严重地促进了有毒重金属镉向河流的释放。与有机污染物不同, 重金属镉不可生物降解, 且可以持续地积聚在生物体内, 对人体及其他物种造成严重的伤害, 如众所周知的痛痛病。因此, 必须在工业废水排出之前将水体中的镉移除<sup>[1-3]</sup>。我国钢铁工业水污染物排放标准 (GB 13456-2012) 规定, 镉离子排放前浓度须低于 0.1 mg·L<sup>-1</sup><sup>[4]</sup>。截至目前, 有多种物理化学技术被用来去除水中重金属离子, 包括化学沉淀、离子交换、化学氧化/还原、反渗透、膜技术和吸附等。在这些技术中, 吸附技术由于具有快速、高效、易于操作、成本低、吸附剂种类多和适用性强等特点, 得到了广泛的应用<sup>[5-7]</sup>。其中农业和工业固体废物<sup>[8-11]</sup>、蒙脱土和高岭土<sup>[12]</sup>、壳聚糖<sup>[13]</sup>、高分子材料<sup>[3, 14]</sup>等吸附材料都显示了较好的从废水中吸附汞、铅、铜等重金属离子的能力, 但对镉的去除往往表现不佳。如何更高效地去除重金属镉, 开发新型的镉吸附剂, 还需要深入的研究。

随着 20 世纪末纳米技术的发展, 基于纳米材料吸附重金属离子的新技术被广泛应用<sup>[15-16]</sup>。纳米吸附剂具有比表面积大、特异性强、反应活性高、操作简单、无内扩散阻力等优点, 是一种去

收稿日期: 2019-03-15; 录用日期: 2019-04-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21806175); 国家重点研发计划资助项目 (2017YFA0207204)

除水溶液中重金属离子的高效吸附剂<sup>[17-18]</sup>。近年来，含硫化合物已被广泛用于去除重金属<sup>[19-20]</sup>，因其原料来源广泛，廉价易得，且易于合成，在厌氧环境中处理效率高等优点在治理地下水和土壤重金属污染问题上引起广泛关注<sup>[21]</sup>。其中已有研究报道硫化亚铁可有效去除重金属<sup>[22]</sup>，但它具有热力学稳定性差，容易遭受腐蚀并且对镉的吸附量较低等缺点<sup>[23]</sup>。而硫化锰 (MnS) 作为重要的金属硫化物，具有较强的还原能力，且光催化量子效率相比其他材料显著增大，是极具潜力的半导体材料<sup>[24-25]</sup>。然而，到目前为止，尽管对于纳米 MnS 的制备及其性质已有许多报道，但尝试使用 MnS 去除 Cd<sup>2+</sup> 的研究还鲜有报道。而且有研究显示 Mn<sup>2+</sup> 的存在会抑制水稻根部对于 Cd<sup>2+</sup> 的吸收<sup>[26]</sup>。因此，研究 MnS 对 Cd<sup>2+</sup> 的去除潜力是十分必要的。

本研究首先采用共沉淀法厌氧合成了 MnS 纳米颗粒，并对其进行了表征，探讨了 MnS 纳米颗粒对于水中重金属 Cd 的吸附性能，包括 MnS 对于水中重金属 Cd 的去除效率、吸附动力学和吸附等温线，最后探讨了 MnS 的除镉机制，为 MnS 在镉污染环境修复中的应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

本研究中用到的四水合硝酸镉、一水合硫酸锰、九水合硫化钠、氢氧化钠 (98%)、浓硝酸 (68%) 等试剂来自于国药集团化学试剂有限公司，以上试剂均为分析纯。

### 1.2 金属硫化物的制备

参照共沉淀法<sup>[17]</sup>，在厌氧条件下制备硫化锰纳米材料。在 52.5 mL 去离子水中持续曝纯度为 99% 的氮气 30 min，去除水中的溶解氧。随后用曝过氮气的去离子水制备 MnSO<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>S 溶液。在氮气全程曝气的状态下，取 10 mL 化学计量浓度为 0.043 mol·L<sup>-1</sup> 的 MnSO<sub>4</sub> 溶液于三口烧瓶中，使用分液漏斗滴加 5 mL 化学计量浓度为 0.085 mol·L<sup>-1</sup> 的 Na<sub>2</sub>S 溶液，并通过磁力搅拌器混合溶液。合成后，使用去离子水洗涤 3 次，并用高速离心机分离固体和液体，在 60 °C 条件下真空干燥 24 h 后，研磨得到 MnS 纳米颗粒。

### 1.3 批量吸附实验

通过批量吸附实验分别研究了吸附动力学、吸附等温线和混合阳离子对吸附效果的影响。(25±1) °C 下，MnS 纳米颗粒投加量为 0.1 g·L<sup>-1</sup>。吸附动力学实验中镉初始浓度为 60 mg·L<sup>-1</sup>，吸附等温线实验中镉初始浓度为 10~600 mg·L<sup>-1</sup>，在探究混合阳离子对吸附的影响实验中，使用了初始浓度为 1 mg·L<sup>-1</sup> 且包含了 Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 的混合阳离子溶液。用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 调节溶液 pH 为 6.0±0.1。将悬浊液置于超声波水浴振荡器 (80 kHz) 中 5 min，随后在恒温振荡箱 (120 r·min<sup>-1</sup>) 中磁力搅拌。每隔一定时间，吸取 5 mL 溶液，待反应结束后，离心吸取 5 mL 上清液，用 0.22 μm 的微孔滤膜过滤，测定各离子浓度。所有吸附实验均重复 3 次。

### 1.4 材料表征和分析方法

X 射线衍射 (XRD) 用于分析样品的晶相，采用 X 射线衍射仪 (X'Pert Powder PANalytical, 荷兰)，Cu Kα 射线 (λ=0.154 nm, 40 kV, 40 mA)，扫描角度为 5°~90°，扫描速度为 0.13(°)·s<sup>-1</sup>。将硫化锰纳米颗粒填充到样品槽中，并用压制法将表面压平，用盖玻片除去多余的粉末后进行测定。

激光粒度分析仪 (Mastersizer 2000) 通过对颗粒群的衍射，反映出各颗粒级的分布丰度，测定主要粒度大小。

使用 ASAP 2020 装置 (Micrometrics, USA)，在 -196 °C 下，测量氮气 (N<sub>2</sub>) 吸附解吸等温曲线来确定硫化物纳米颗粒的孔径、孔体积和表面积。通过分析 N<sub>2</sub> 等温线的数据并且基于 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算其比表面积。孔体积由相对压力为 0.95 时吸附的氮量确定。平均孔宽度由 Stoeckli 和 Ballerini 提出的方程<sup>[27]</sup> 计算。

使用带有 EDS 元素分析功能的高分辨透射电子显微镜 (JEM-2100, 日本) 观察硫化锰纳米颗粒的吸附前后的晶体尺寸形貌和元素组成。透射电镜样品制备如下: 称取约 1 mg 样品于 20 mL 乙醇中, 在 80 kHz 下超声 30 min 后, 取一滴上清液置于铜网的碳膜上, 常温下在空气中干燥。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化锰纳米颗粒的形貌及组分特征

1) 扫描电镜和能谱分析。MnS 纳米颗粒的扫描电镜如图 1 所示。可以看出, MnS 纳米颗粒呈球状, 尺寸较小, 大小不一, 平均粒径为 100 nm。由粒度分析得出, MnS 纳米颗粒的主要粒度分布在 169.8 nm, 这与扫描电镜呈现的结果一致。从 MnS 纳米颗粒的能谱分析可以得出, 除合成过程中无法完全避免的氧原子外无其他杂质。元素 O、S、Mn 的原子百分比分别为 30.78%、26.27%、42.95%。

2) BET 比表面积和孔径大小分析。MnS 纳米颗粒具有比较大的 BET 比表面积 ( $30.56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), 平均孔体积 ( $0.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 以及平均孔径 (37.39 nm)。纳米颗粒的 BET 比表面积越大, 表示活性位点越多, 其吸附能力就越强。同时, 孔径越大, 水蒸气分子扩散阻力就越小, 同时颗粒的大孔径也有利于吸附过程中放出的热量扩散到环境中, 从而有利于吸附过程的进行<sup>[28]</sup>。

### 2.2 硫化锰纳米颗粒对镉的吸附性能

1) 吸附时间对镉去除率的影响。为模拟工厂废水浓度<sup>[29]</sup>, 在  $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度为  $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附剂投加量为  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的条件下, MnS 纳米颗粒对于  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率如图 2(a) 所示。可以看出, MnS 纳米颗粒对于  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率均随着时间的增加而增加,  $\text{Cd}^{2+}$  在溶液中的浓度快速下降并于 5 h 内达到我国钢铁工业水污染物排放标准 ( $<0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 后期趋于缓慢直至平衡。MnS 在初始浓度为  $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的条件下的平衡时间为 10 h。在 MnS 处理下的  $\text{Cd}^{2+}$  浓度达到平衡状态时为  $0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。从图 2(b) 可以看出, MnS 在反应过程中 pH 稳定, 对水体环境扰动较少。

2) 混合金属阳离子对镉吸附效率的影响。在实际应用中, 废水中会含有多种不同竞争阳离子

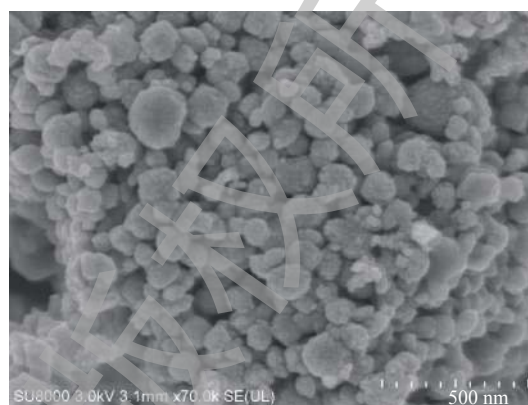


图 1 MnS 纳米颗粒的扫描电镜图

Fig. 1 SEM image of MnS nanoparticles

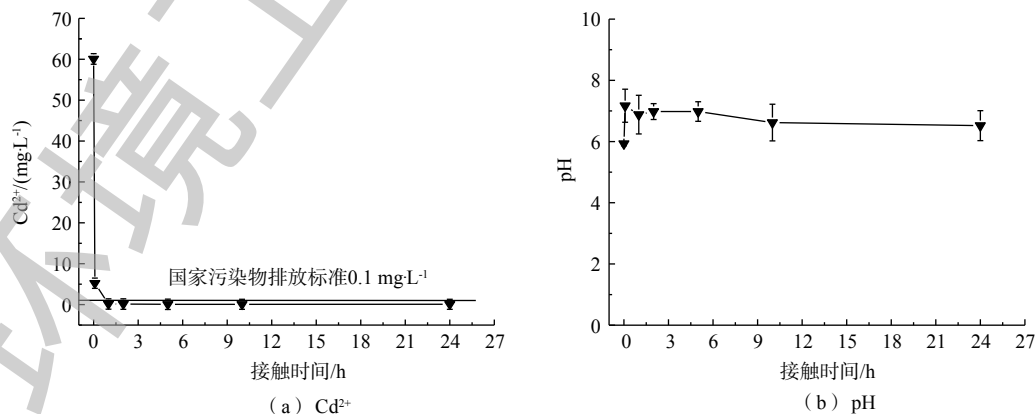


图 2 初始浓度为  $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , MnS 吸附处理下  $\text{Cd}^{2+}$  浓度和 pH 随时间的变化

Fig. 2 Change of  $\text{Cd}^{2+}$  concentration and pH with time for the solution treated by MnS at initial  $\text{Cd}^{2+}$  concentration of  $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

(如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和  $\text{Mg}^{2+}$ 等), 因此, 探究竞争离子对于吸附效率的影响尤为重要。如图 3 所示, 在多种竞争阳离子共存条件下, MnS 纳米颗粒对  $\text{Cd}^{2+}$ 在反应后依然可以取得接近 100% 的去除率, 并且可以同时去除多种重金属离子。而在自然界中, 大量存在的  $\text{Ca}^{2+}$ 和  $\text{Mg}^{2+}$ 对 MnS 纳米颗粒去除水溶液中重金属离子的影响较小, 这有利于 MnS 纳米颗粒在实际环境中的应用。

3) MnS 纳米颗粒稳定性分析。Mn 为过渡金属, MnS 在空气中容易被氧化, 从而影响去除效果。如图 4 所示, 将 MnS 纳米颗粒在空气中放置 30 d 后, 其对于  $\text{Cd}^{2+}$ 的去除率缓慢下降。与新鲜合成的 MnS 纳米颗粒相比, 在空气中放置了 30 d 后的 MnS 纳米颗粒依然保有 80% 左右的去除能力。

4) 吸附动力学和等温线分析。实验结果采用伪一级和二级动力学模型进行拟合, 方程见式 (1) 和式 (2)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中:  $k_1$ 、 $k_2$  为伪一级、伪二级吸附速率常数,  $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ ;  $q_t$ 、 $q_e$  为  $t$  时刻、吸附反应平衡时反应材料对金属离子的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $t$  为反应时间, h。将反应时间为 24 h 的 MnS 纳米颗粒去除  $\text{Cd}^{2+}$  的实验结果与 2 种动力学模型拟合, 并计算出各个吸附动力学模型参数, 结果见表 1。

表 1 MnS 纳米颗粒对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附动力学模型、Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数  
Table 1 Fitting parameters of adsorption kinetics model, Langmuir and Freundlich isotherm model for  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption by MnS nanoparticles

伪一级动力学			伪二级动力学			Langmuir模型			Freundlich模型		
$k_1$	$q_{e, \text{exp}}$	$R^2$	$k_2$	$q_e$	$R^2$	$q_m$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
1.319	248.16	0.578	0.010	258.90	0.595	349.6	0.024	0.991	77.39	4.2	0.903

由图 5 和表 1 可知, MnS 纳米颗粒吸附剂与伪二级动力学的线性拟合度较好, 对镉的吸附动力学行为较符合伪二级吸附速率模型, 表明化学吸附可能是 MnS 纳米颗粒吸附镉的速率控制步骤<sup>[30]</sup>。

如表 1 所示, MnS 纳米颗粒的吸附分别采用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合。Langmuir 模型用于描述吸附过程是吸附剂均质表面的单层吸附, 且吸附质分子之间没有相互作用; Freundlich 模型是一个经验方程, 一般用于描述异质表面的多层化学吸附<sup>[25]</sup>。

Langmuir 吸附等温线模型见式 (3)。

$$q_e = q_{\text{max}} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (3)$$

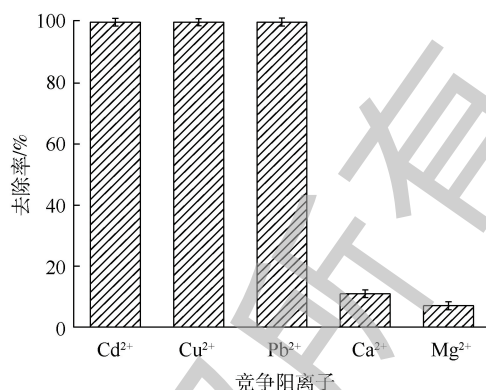


图 3 MnS 在各竞争阳离子共存溶液中的吸附效果  
Fig. 3 Adsorption performance of MnS in the solution with coexisting competitive cations

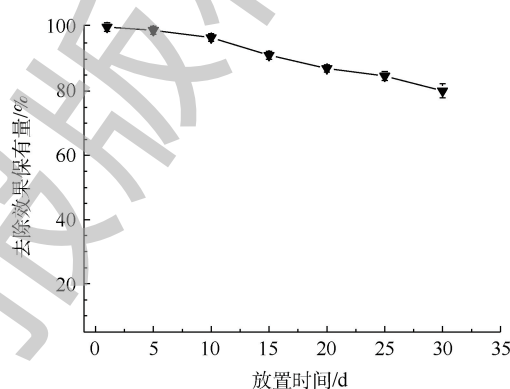


图 4 MnS 纳米颗粒对于  $\text{Cd}^{2+}$  去除率保有量随时间变化曲线

Fig. 4 Change of  $\text{Cd}^{2+}$  removal rate retention by MnS nanoparticles with time

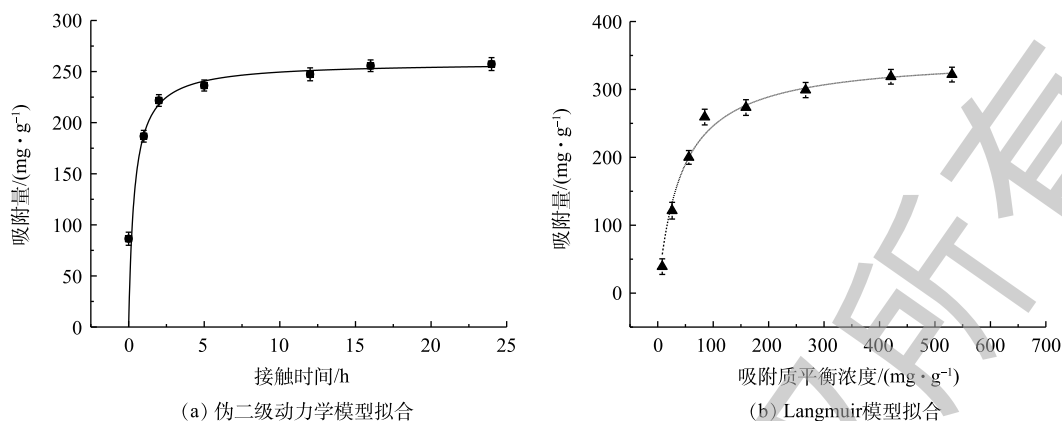


图5 MnS 吸附 Cd<sup>2+</sup> 的伪二级动力学模型和吸附等温线 Langmuir 模型拟合图

Fig. 5 Pseudo-second kinetic model, adsorption isotherms and the corresponding Langmuir model fitting curve for Cd<sup>2+</sup> adsorption by MnS nanoparticles

式中： $q_e$ 、 $q_{max}$  为吸附量和最大吸附量， $mg \cdot g^{-1}$ ； $K_L$  为 Langmuir 吸附常数， $L \cdot mg^{-1}$ ； $C_e$  为吸附质平衡浓度， $mg \cdot L^{-1}$ 。

Freundlich 吸附等温线模型见式 (4)。

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中： $q_e$  为平衡吸附量， $mg \cdot g^{-1}$ ； $C_e$  为吸附质平衡浓度， $mg \cdot L^{-1}$ ； $K_F$  为与吸附有关的常数； $n$  为常数。

吸附等温线拟合相关参数如表 1 所示，MnS 的 Langmuir 等温线模型的拟合结果优于 Freundlich 等温线模型 ( $R^2 > 0.98$ )。MnS 纳米粒子吸附剂对于 Cd<sup>2+</sup> 的吸附过程与 Langmuir 等温线模型有更好的相关性，更符合 Langmuir 等温线模型描述的吸附过程。因此，MnS 对于 Cd<sup>2+</sup> 的吸附过程发生在单分子层，吸附类型主要以单分子层吸附为主。从 Langmuir 模型中拟合出 MnS 的最大吸附量为  $349.6 mg \cdot g^{-1}$ ，高于大多数已报道的吸附剂对于镉的吸附量 (表 2)。说明 MnS 是一种具有高吸附量的 Cd<sup>2+</sup> 吸附材料，具有很大的应用潜力。

表 2 多种镉离子吸附剂吸附量比较

Table 2 Comparison of Cd adsorption capacities of various adsorbents

吸附剂	吸附量 $q_m (mg \cdot g^{-1})$	pH	吸附剂投加量 $(g \cdot L^{-1})$	镉离子初始浓度 $(mg \cdot L^{-1})$	来源
硫化锰纳米粒子	349.6	6	0.1	10~600	本研究
水合二氧化锰	111	6.05	0.2	1~60	[31]
铁-蒙脱石	25.7	5	4	20~200	[32]
小麦茎生物炭	11.6	5	4	11.2~134.4	[33]
磁性氧化铁纳米粒子	20.0	7	0.2	1.12~22.4	[34]
EGTA-改性壳聚糖	83.2	4	2	1.12~1 120	[35]
磁性 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @生物炭纳米粒子	39.7	—	0.05	10~200	[36]
丙烯酸钠和丙烯酰胺共聚物/氧化石墨烯水凝胶	196.4	6	1	50~400	[37]
功能化 MOF	88.7	6	1	0~200	[38]
二硫化钼	6.24	6	—	0~600	[39]
硫化亚铁	10	6	2.5	50~1 000	[40]

注：吸附量使用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合得出。

### 2.3 硫化锰纳米材料对镉的去除机理

1) X 射线衍射图谱。图 6 给出了硫化锰纳米颗粒的 XRD 谱图，由图 6 中 MnS 吸附前的 XRD

图谱可知，硫化锰纳米颗粒被成功合成。MnS 纳米颗粒 XRD 图谱中含有位于 25.78°、27.69°、29.33°、38.19°和 50.00°的主要衍射峰，与 MnS 的 XRD 标准谱 JCPDS#01-089-4089 相对应。但由于 Mn 为过渡金属，反应生成过程中不可避免地产生了常见的杂峰(如 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[41]</sup>)。吸附镉后，XRD 图谱上可以明显地检测到 CdS 峰的生成，这表明 MnS 纳米粒子与水溶液中的 Cd<sup>2+</sup>反应生成 CdS 沉淀，从而去除多余的镉。由于锰氧化物对于水中重金属也有吸附作用<sup>[42]</sup>，因此，合成过程中生成的部分锰氧化物也有可能参加了镉的吸附反应，对取得的高吸附量做出了一定贡献。

2) 高分辨透射电镜 (HR-TEM) 图像分析。通过高分辨透射电镜图对硫化锰纳米粒子与水溶液中的镉反应前后的形貌进行分析，图 7 清晰地显示了 MnS 纳米吸附剂的晶格条纹，说明制备的吸附剂结晶度较高。在 MnS 与 Cd 反应后的 HR-TEM 图像上，可以观察到与 MnS 晶体 (002) 和 CdS 晶体 (020) 平面分别对应的间距为 0.322 nm和 0.243 nm的晶格条纹，这与 XRD 结果相对应。

3) 锰离子释放量。MnS 随着时间变化所释放的金属阳离子释放量展现出与溶液中镉离子去除量相同的趋势。如图 8 所示，MnS 在 Cd<sup>2+</sup>初始浓度为 60 mg·L<sup>-1</sup>的条件下释放出大量 Mn<sup>2+</sup>，到达平衡后，Cd<sup>2+</sup>的去除量和 Mn<sup>2+</sup>释放量分别为 133 mg·L<sup>-1</sup>和 60 mg·L<sup>-1</sup>。通过比较硫化锰纳米吸附剂对于 Cd<sup>2+</sup>的去除和其自身阳离子释放量可以得出，MnS 释放出较多的 Mn<sup>2+</sup>，从而取得较大的去除率。

通过实验数据分析，硫化锰纳米粒子与硫化亚铁纳米颗粒相比有着较大的镉离子吸附量，其原因可能是 MnS 纳米颗粒与 FeS 纳米颗粒相比(比表面积为 7.64 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup><sup>[43]</sup>)具有较大的比表面积，其颗粒尺寸也较小。此外，考虑到金属硫化物的 K<sub>sp</sub> 序列 MnS>FeS>NiS>CoS>ZnS>CdS>PbS>CuS>Ag<sub>2</sub>S<sup>[44]</sup>，MnS 纳米颗粒在水中比较容易溶解；MnS 在反应过程中 Mn<sup>2+</sup>释放量较大，其离子交换能力和水中有效硫释放能力较强，同时锰氧化物也有着吸附重金属离子的能力，这也是 MnS 纳米颗粒的镉去除能力较可观的

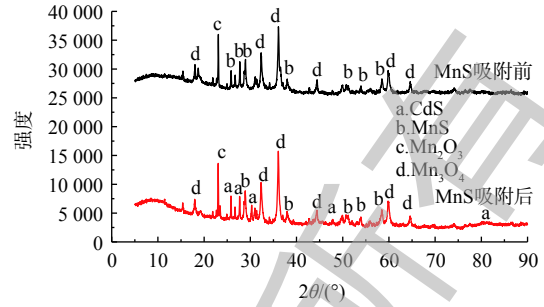


图 6 MnS 纳米颗粒吸附 Cd 前、后 XRD 图谱  
Fig. 6 XRD patterns of MnS nanoparticle before and after adsorption of cadmium

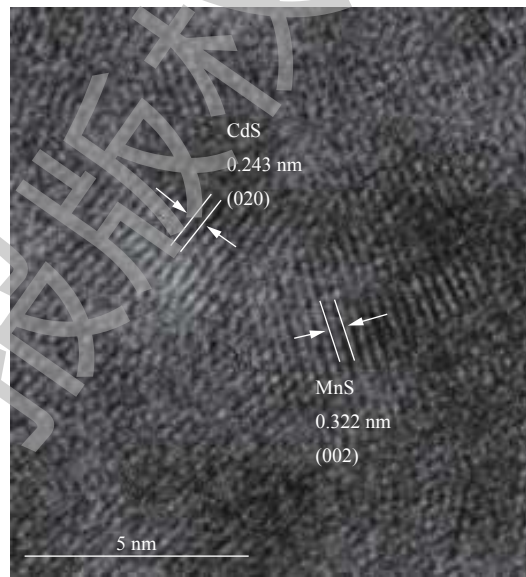


图 7 MnS 纳米颗粒吸附 Cd 后 HR-TEM 图  
Fig. 7 HR-TEM image of MnS nanoparticles after Cd adsorption

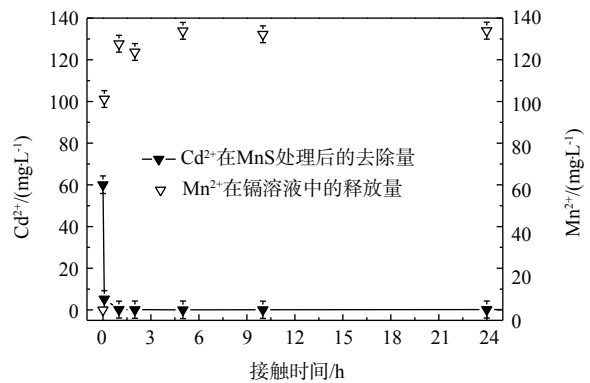


图 8 MnS 纳米颗粒吸附过程中 Cd<sup>2+</sup> 去除量与 Mn<sup>2+</sup> 释放量

Fig. 8 Cd<sup>2+</sup> removal amount of and Mn<sup>2+</sup> release amount during the adsorption process of MnS nanoparticles

原因。图8中数据分别除以各自的分子质量后得出  $\text{Mn}^{2+}$  释放量和  $\text{Cd}^{2+}$  吸附量的摩尔比为 4.56:1,  $\text{Mn}^{2+}$  释放量远大于  $\text{Cd}^{2+}$  吸附量。纯锰氧化物对于镉的平均吸附量为  $131 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [45], EDS 半定量分析 MnS 含量为 61%, 计算得出锰氧化物对于 Cd 的去除贡献率为 15%。因此, MnS 纳米颗粒高效除镉的原因是化学吸附形成 CdS 沉淀为主, 锰氧化物吸附作用为辅。

### 3 结论

1) 本研究成功合成了硫化锰纳米颗粒。电镜结果显示 MnS 纳米颗粒呈球状, 尺寸较小, 平均粒径为 100 nm。MnS 纳米颗粒的 BET 比表面积为  $30.56 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 孔径为 37.38 nm 左右。

2) MnS 纳米颗粒对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附动力学数据均较好地符合伪二级动力学模型; 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附过程较好地符合 Langmuir 吸附等温模型, 是一个以单分子层吸附为主的化学吸附过程。

3) MnS 纳米颗粒展现了优越的吸附能力, 在模拟工厂废水  $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度为  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件下, 可以在 5 h 达到  $<0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的国家规定排放标准。吸附等温线结果表明, 使用 Langmuir 拟合的 MnS 最大饱和吸附量为  $349.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。MnS 在反应过程中 pH 稳定, 对水体环境扰动较少。在多种重金属离子共存的情况下, 仍可以达到接近 100% 的  $\text{Cd}^{2+}$  去除率, 且在空气中放置 30 d 仍保有 80% 的去除效果, 说明 MnS 是一种具有高吸附量的  $\text{Cd}^{2+}$  吸附材料, 具有非常大的应用潜力。

4) MnS 纳米颗粒高效除镉主要是由于化学吸附形成 CdS 沉淀导致的。

### 参考文献

- [1] BOUDRAHEM F, SOUALAH A, AISSANI-BENISSAD F. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with phosphoric acid and zinc chloride[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56(5): 1946-1955.
- [2] WUANA R A, OKIEIMEN F E. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation[J]. *ISRN Ecology*, 2011, 2011: 1-20.
- [3] MOUSAVI H Z, HOSSEINIFAR A, JAHED V. Studies of the adsorption thermodynamics and kinetics of Cr(III) and Ni(II) removal by polyacrylamide[J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2012, 77(3): 393-405.
- [4] ZHANG M J, HUANG F K, WANG G Y, et al. Geographic distribution of cadmium and its interaction with the microbial community in the Longjiang River: Risk evaluation after a shocking pollution accident[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 227.
- [5] AHLUWALIA S S, GOYAL D. Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution[J]. *Engineering in Life Sciences*, 2005, 5(2): 158-162.
- [6] FU F, WANG Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3): 407-418.
- [7] LAZAREVIĆ S, JANKOVIĆ-ČASTVAN I, RADOVANOVIĆ Ž, et al. Sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  from aqueous solutions onto sepiolite: An equilibrium, kinetic and thermodynamic study[J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2011, 76(1): 101-112.
- [8] AHMARUZZAMAN M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, 166(1/2): 36-59.
- [9] SUD D, MAHAJAN G, KAUR M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from

- aqueous solutions: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(14): 6017-6027.
- [10] WAN NGAH W S, HANAFIAH M A K M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 3935-3948.
- [11] SHARAIN-LIEW Y L, JOSEPH C G, HOW S E. Biosorption of lead contaminated wastewater using cattails (*Typha angustifolia*) leaves: Kinetic studies[J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2011, 76(7): 1037-1047.
- [12] BHATTACHARYYA K G, GUPTA S S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 140(2): 114-131.
- [13] SAIFUDDIN M, KUMARAN P. Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal[J]. *Electronic Journal of Biotechnology*, 2005, 8(1): 43-53.
- [14] PAN B, PAN B, ZHANG W, et al. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 151(1/2/3): 19-29.
- [15] BORICHA A G, MURTHY Z V P. Preparation, characterization and performance of nanofiltration membranes for the treatment of electroplating industry effluent[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 65(3): 282-289.
- [16] HAJDU I, BODNÁR M, CSIKÓS Z, et al. Combined nano-membrane technology for removal of lead ions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 409: 44-53.
- [17] RAHMANI A, MOUSAVI H Z, FAZLI M. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals[J]. *Desalination*, 2010, 253(1/2/3): 94-100.
- [18] POURAHMAD A, SOHRABNEZHAD S, SADEGHI B. Removal of heavy metals from aqueous solution by mordenite nanocrystals[J]. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 6(1): 31-41.
- [19] 谢翼飞, 李旭东, 李福德. 生物硫铁纳米材料特性分析及其处理高浓度含铬废水研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(4): 1060-1065.
- [20] HAN D S, ORILLANO M, KHODARY A, et al. Reactive iron sulfide (FeS)-supported ultrafiltration for removal of mercury (Hg(II)) from water[J]. *Water Research*, 2014, 53: 310-321.
- [21] XIONG Z, HE F, ZHAO D, et al. Immobilization of mercury in sediment using stabilized iron sulfide nanoparticles[J]. *Water Research*, 2009, 43(20): 5171-5179.
- [22] 李海波, 曹梦华, 吴丁山, 等. 硫化亚铁稳定化修复重金属污染湖泊底泥的效率及机理[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(5): 3258-3263.
- [23] MANSUROV Y N, MIKLIN Y A, MIKLIN N A, et al. Methods and equipment for breaking down gold-containing concentrates from lean ores and mining industry waste[J]. *Metallurgist*, 2018, 62(1/2): 169-175.
- [24] 张琛. 微纳米结构硫化锰的控制合成及性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2017.
- [25] 王相文, 徐立强. 纳米硫化锰在储能装置中的应用[J]. *当代化工*, 2017, 46(8): 1629-1632.



- [26] YANG M, ZHANG Y, ZHANG L, et al. OsNRAMP5 contributes to manganese translocation and distribution in rice shoots[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2014, 65(17): 4849-4861.
- [27] BI L, PAN G. From harmful microcystis blooms to multi-functional core-double-shell microsphere bio-hydrochar materials[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 15477.
- [28] 方玉堂, 张紫超, 李大艳, 等. 金属离子掺杂改性硅胶吸附剂的吸附性能[J]. *材料导报*, 2009, 23(18): 11-14.
- [29] PANDEY L K, PARK J, SON D H, et al. Assessment of metal contamination in water and sediments from major rivers in South Korea from 2008 to 2015[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 323-333.
- [30] LONG F, GONG J L, ZENG G M, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(2): 448-455.
- [31] TRIPATHY S S, BERSILLON J L, GOPAL K. Adsorption of  $Cd^{2+}$  on hydrous manganese dioxide from aqueous solutions[J]. *Desalination*, 2006, 194(1/2/3): 11-21.
- [32] WU P, WU W, LI S, et al. Removal of  $Cd^{2+}$  from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1/2/3): 824-830.
- [33] TAN G, XIAO D. Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2/3): 1359-1363.
- [34] FENG Z, ZHU S, MARTINS DE GODOI D R, et al. Adsorption of  $Cd^{2+}$  on carboxyl-terminated superparamagnetic iron oxide nanoparticles[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(8): 3764-3770.
- [35] ZHAO F, REPO E, YIN D, et al. Adsorption of Cd (II) and Pb (II) by a novel EGTA-modified chitosan material: Kinetics and isotherms[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 409: 174-182.
- [36] CHEN Z, GENG Z, ZHANG Z, et al. Synthesis of magnetic  $Fe_3O_4@C$  nanoparticles modified with  $-SO_3H$  and  $-COOH$  groups for fast removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ , and  $Cd^{2+}$  ions[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 20: 3172-3177.
- [37] HE S, ZHANG F, CHENG S, et al. Synthesis of sodium acrylate and acrylamide copolymer/GO hydrogels and their effective adsorption for  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(7): 3948-3959.
- [38] WANG Y, YE G, CHEN H, et al. Functionalized metal-organic framework as a new platform for efficient and selective removal of cadmium (II) from aqueous solution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(29): 15292-15298.
- [39] WANG Q, YANG L, JIA F, et al. Removal of Cd(II) from water by using nano-scale molybdenum disulphide sheets as adsorbents[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 263: 526-533.
- [40] OZVERDI A, ERDEM M.  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1): 626-632.
- [41] QIU G, LUO Y, CHEN C, et al. Influence factors for the oxidation of pyrite by oxygen and birnessite in aqueous systems[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 45: 164-176.

- [42] 马子川, 李燕, 于化江, 等. 用 $Mn_3O_4$ 吸附水中Cr(III)的试验研究[J]. *金属矿山*, 2007, 37(12): 119-121.
- [43] 毛喆, 李丹, 钟音, 等. 硫化亚铁矿物的生物合成及其对六溴环十二烷的还原脱溴研究[J]. *地球化学*, 2016, 45(6): 601-613.
- [44] EGOROV N B, INDIK D V, FITERER I P. Sorption of noble metals by metallosulphides[C]//IEEE. 2005 11th International Scientific and Practical Conference of Students, Post-Graduates and Young Scientists-Modern Technique and Technologies, 2005: 171-172.
- [45] 杨柳. 新生态纯锰氧化物吸附剂的制备及其吸附除镉性能及机理研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2012.  
(本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

## High-efficiency removal of heavy metal cadmium by manganese sulfide nanoparticles

WANG Chen<sup>1,2</sup>, BI Lei<sup>1,\*</sup>, PAN Gang<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Environmental Nanotechnology and Health Effects, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. Sino-Danish College of University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

\*Corresponding author, E-mail: leibi@rcees.ac.cn

**Abstract** The problem of cadmium pollution in China is becoming more and more serious. The development of high-efficiency cadmium adsorbent is an important technology to solve the problem of environmental cadmium pollution. Manganese sulfide nanoparticles were synthesized by coprecipitation, the adsorption behavior of manganese sulfide nanoparticles on cadmium was studied. The morphology, chemical composition and removal mechanism of cadmium were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), the surface area (BET) and other methods. The results show that MnS nanoparticles were spherical, with an average particle size of 100 nm and a specific surface area of  $30.56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . The adsorption kinetics data of  $\text{Cd}^{2+}$  by MnS nanoparticles accorded well with the pseudo-second-order kinetics model; the adsorption data of  $\text{Cd}^{2+}$  by MnS nanoparticles was in good agreement with the Langmuir adsorption isotherm model, indicating that the above adsorption was a mainly monolayer chemical adsorption. The maximum cadmium adsorption capacity of MnS determined by Langmuir model was  $349.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , which was at the forefront among many cadmium adsorption materials. For the treatment of simulated wastewater, MnS nanoparticles could reduce the concentration of cadmium from  $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  to below the national discharge line ( $<0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) within 5 h, and the water pH during the adsorption process remained stable, and slight interference to water bodies occurred. In the solution of coexistence of various heavy metal ions, the  $\text{Cd}^{2+}$  removal rate still reached nearly 100%. MnS was a relatively stable adsorbent with 80% the removal efficiency left after 30 days exposing in the air. The main reason for high-efficiency removal of cadmium was identified as CdS precipitate formation through the high ion exchange capacity.

**Keywords** adsorbent; cadmium; heavy metal; metal sulfide; water treatment