

# 大洋锰结核氨浸渣脱硫产物处理含镉废水的研究

汪伦, 陈天虎, 常冬寅, 刘海波, 陈冬

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:** 研究了大洋锰结核氨浸渣脱硫产物去除废水中镉离子的多种影响因素, 如接触时间、脱硫产物粒径、溶液 pH 值、初始镉离子浓度和吸附剂量。并利用 X 射线粉末衍射 (XRD)、场扫描电镜 (SEM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 对材料和产物进行了表征。结果表明减小脱硫产物粒径、增大吸附剂量等有利于提高去除效果, 大洋锰结核氨浸渣脱硫产物去除水中镉离子是基于离子交换反应的原理:  $\text{MnS} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{CdS} + \text{Mn}^{2+}$ 。

**关键词:** 大洋锰结核氨浸渣, 脱硫产物, 镉, 离子交换

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)06-1001-06

## Cd<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solutions by desulfurization products of manganese nodule leached residue

WANG Lun, CHEN Tian-hu, CHANG Dong-yin, LIU Hai-bo and CHEN Dong  
(School of Resource and Environment, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** In this study, the removal of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solutions by desulfurization products of manganese nodule leached residue was carried out in consideration of the influence of various parameters, such as contact time, solution pH and initial metal concentration, and adsorbent quantity. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize the materials and products. The adsorption of Cd<sup>2+</sup> increased with the increase of the adsorbent in solution, and the reduction of the particle size also increased the removal efficiency. The removal of Cd from aqueous solution by desulfurization products of manganese nodule leached residue was based on the ion exchange reaction principle  $\text{MnS} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{CdS} + \text{Mn}^{2+}$ .

**Key words:** manganese nodule leached residue; desulfurization products; cadmium; ion exchange

含重金属的废水主要来源于电解、电镀、金属矿山、冶炼等工业 (Aziz *et al.*, 2008; 钱功明等, 2008)。重金属在生物体内累积富集, 最终通过食物链的生物积累、生物浓缩、生物放大等作用对人体健康造成严重危害 (Fuentes *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2005)。去除水中重金属离子的方法很多, 传统的方法包括化学沉淀法、氧化还原法、铁

氧体法、电解法, 近年来粘土矿物吸附和微生物吸附法等也有很多研究 (何宏平等, 1999; Babel and Kurniawan, 2003; 丁振华等, 2003; Liu *et al.*, 2004; 邹卫华等, 2005)。但这些方法或者投资大、运行成本高、操作管理麻烦, 或者产生的固体重金属离子含量低而不能进行资源回收, 以致产生大量含重金属的污泥, 成为难以处理的危险性废物 (Kaksonen *et al.*,

收稿日期: 2011-06-14; 修订日期: 2011-08-29

基金项目: 国家 973 预研项目 (2011CB411904); 国家自然科学基金资助项目 (41072035)

作者简介: 汪伦 (1987-), 女, 硕士研究生, 从事纳米矿物与环境材料研究, E-mail: wangl1015@sina.com; 通讯作者: 陈天虎, E-mail: chentianhu168@vip.sina.com。

2003)。研究表明,溶度积大的硫化物与可以形成更小溶度积硫化物的重金属离子之间存在交换吸附作用(Park and Huang, 1989; Kornicker and Morse, 1991; Bostick *et al.*, 2000; Bostick and Fendorf, 2003),实验研究已证明某些硫化物矿物具有良好的处理含重金属废水的性能(陈洁等,1999;郭敏等,1999)。大洋锰结核氨浸渣是理想的脱硫材料,但是其脱硫产物是有待研究和利用的废物。其主要成分是硫磺、二硫化锰、硫化锰、石英、长石等(常冬寅等,2010)。由于硫化锰是溶度积较大的硫化物,因此大洋锰结核氨浸渣脱硫产物与水中的重金属离子之间存在良好的离子交换作用。本文利用大洋锰结核氨浸渣脱硫产物作为吸附剂,以镉离子为模拟对象进行净化水中重金属离子的静态实验,着重探讨了 pH 值、镉离子浓度、材料粒径、吸附剂的量对氨浸渣脱硫产物处理水中  $Cd^{2+}$  的影响。

## 1 材料和方法

实验所用材料为大洋锰结核氨浸渣去硫化氢反应的产物(常冬寅等,2010),氨浸渣经破碎筛分成 0.850~0.425 mm、0.425~0.250 mm、0.250~0.180 mm、0.180~0.150 mm、0.150~0.125 mm、<0.125 mm 不同粒级,作为脱硫剂备用。大洋锰结核氨浸渣脱硫产物实验用内径为 5 mm 的石英玻璃管,装有锰结核氨浸渣煅烧产物 0.3~0.5 g,以石英棉为承托层,有效填装高度为 12~20 mm,以 0.01 mol/L 的  $AgNO_3$  作指示剂,1 mol/L 的  $Zn(Ac)_2$  溶液 100 mL 为尾气吸收液。气体从硫化氢钢瓶出来后经过浮子流量计计量,气体进入固定床反应柱发生脱硫反应,以硝酸银溶液作指示剂,当锰矿石固定床脱硫反应被穿透时指示液变黑。脱硫剂脱硫穿透后,锰矿石脱硫产物经 X 射线粉末衍射分析,主要成分为 S、 $MnS$  和  $MnS_x$ (常冬寅等,2010)。

实验用氨浸渣脱硫产物与含镉废水在 500 mL 三角瓶中充分混合后,置于恒温水浴振荡器(江苏金坛)中,室温条件下连续振荡。所用含镉模拟废水用硫酸镉(分析纯)配制而成,溶液的 pH 值用 1:5 的稀  $H_2SO_4$  调节,采用梅特勒 PHS-3B 精密 pH 计进行测定。 $Cd^{2+}$  浓度用北京瑞利分析仪器公司生产的 WFX-130A 型原子吸收分光光度计;XRD 分析使用日本理学 D/Max-rB 型 X 射线衍射仪,铜靶,电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速度  $6^\circ/\text{min}$ 。

## 2 结果和讨论

### 2.1 不同固液比和反应时间对去除效果的影响

在一系列 500 mL 的三角瓶中加入不同固液比(锰结核氨浸渣脱硫产物与  $CdSO_4$  溶液的比例为 0.25、0.5、1、2 g/L,其中  $Cd^{2+}$  浓度为 15 mg/L)的混合样,再将装有不同混合样的三角瓶置于转速为 150 r/min 的水浴振荡箱中连续振荡。结果如图 1 所示,在连续振荡 14 h 后,各种不同固液比的三角瓶中镉的去除率已稳定,随着固液比的减小其去除率相应的减小。

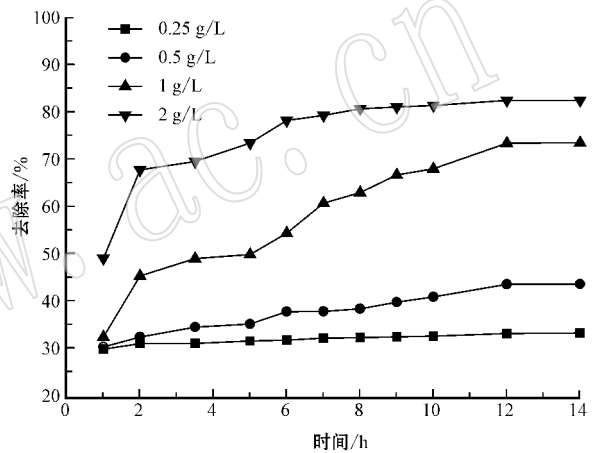


图 1 不同固液比和反应时间对镉去除率的影响

Fig. 1 The effects of different adsorbent qualities and time spans on the Cd removal

### 2.2 pH 值对处理效果的影响

在一系列 500 mL 的三角瓶中加入约 0.5 g、粒径为 0.150~0.125 mm 的锰结核氨浸渣脱硫产物,后加入体积为 150 mL、 $Cd^{2+}$  浓度为 15 mg/L 的  $CdSO_4$  溶液,在温度为 25℃、转速为 150 r/min 的水浴振荡箱中连续振荡 14 h 后离心,取上清液,测得去除率与 pH 值的关系如图 2 所示。结果显示,总趋势为锰结核氨浸渣脱硫产物对  $Cd^{2+}$  的去除率随溶液的 pH 值的升高而增大,当 pH 值达到弱碱性时出现极大值。这是因为在强酸性条件下, $H^+$  与  $S^{2-}$  结合形成  $HS^-$  或  $H_2S$ ,消耗了脱硫产物溶出的  $S^{2-}$ ,因此处理效果不理想(陈洁等,1999)。强碱性条件下,重金属离子会与  $OH^-$  形成氢氧化物沉淀,不利于离子交换反应的进行。

### 2.3 $Cd^{2+}$ 浓度对处理效果的影响

在一系列 500 mL 的三角瓶中加入约 0.5 g、粒径

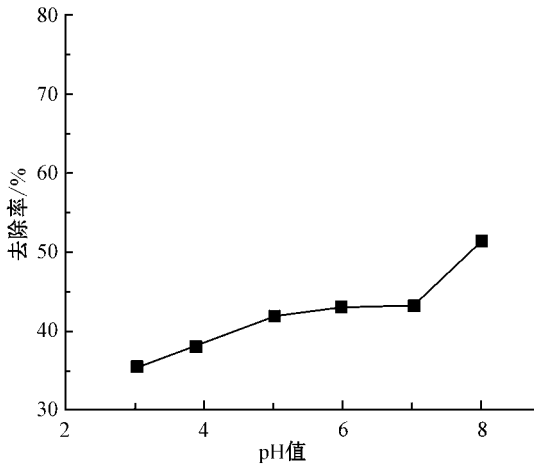


图 2 pH 值对镉去除率的影响

Fig. 2 The effect of pH on the Cd removal

为 0.150~0.125 mm 的锰结核氨浸渣脱硫产物,后加入体积为 150 mL,  $Cd^{2+}$  浓度分别为 5、10、15、20、25 和 30 mg/L 的  $CdSO_4$  溶液,在温度为 25℃、转速为 150 r/min 的水浴振荡箱中连续振荡 14 h 后离心,取上清液,测得去除率与初始重金属浓度的关系如图 3 所示。结果显示,随着溶液  $Cd^{2+}$  浓度的升高,在相同操作条件下  $Cd^{2+}$  的去除率降低。表明锰结核氨浸渣脱硫产物适用于处理中低浓度的含镉废水。

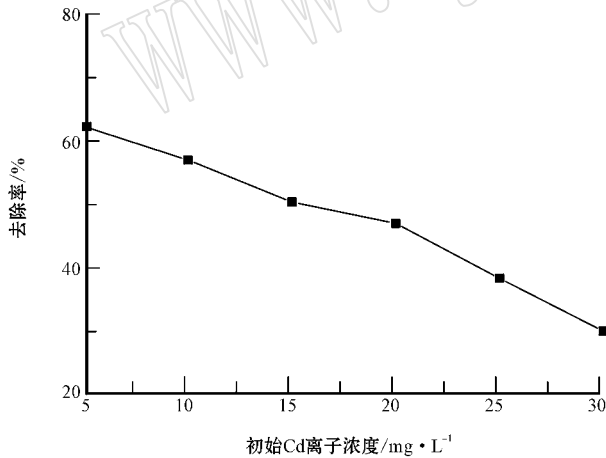


图 3 不同初始  $Cd^{2+}$  浓度对去除率的影响

Fig. 3 The effects of different  $Cd^{2+}$  concentrations on the Cd removal

### 2.4 不同材料粒径对处理效果的影响

在一系列 500 mL 的三角瓶中加入约 0.5 g, 0.850~0.425 mm、0.425~0.250 mm、0.250~0.180 mm、0.180~0.150 mm、0.150~0.125 mm、<0.125 mm 不同粒径的锰结核氨浸渣脱硫产物,后

加入体积为 150 mL、 $Cd^{2+}$  浓度为 15 mg/L 的  $CdSO_4$  溶液,在温度为 25℃、转速为 150 r/min 的水浴振荡箱中连续振荡 14 h 后离心,取上清液,测得去除率与材料粒径的关系如图 4 所示。结果显示,锰结核氨浸渣脱硫产物对  $Cd^{2+}$  的去除率随着材料粒径的减小而增大,这是因为脱硫产物粒径越小,材料的表面积越大,在界面上发生离子交换和吸附的机会越多,反应越彻底,处理容量就越大。因此,在其他操作条件可控制的前提下,优先选用粒径较小的反应材料。

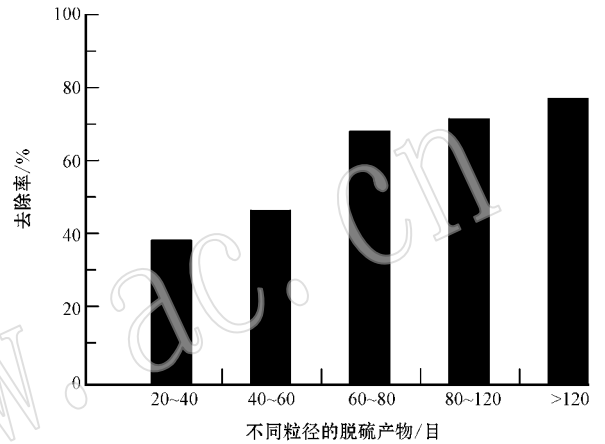


图 4 脱硫产物粒径对  $Cd^{2+}$  去除率的影响

Fig. 4 The effects of the sizes of desulfurization products on the Cd removal

### 2.5 锰离子溶出曲线

图 5 是在 pH=7, 材料粒径 0.150~0.125 mm, 锰结核氨浸渣脱硫产物质量 0.4 g, 分别与体积为 200 mL,  $Cd^{2+}$  浓度 20 mg/L, 等体积的去离子水的溶出曲

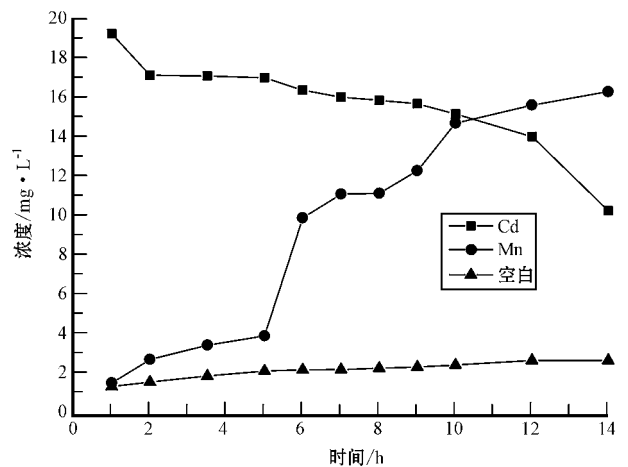


图 5 不同时间下  $Mn^{2+}$  溶出曲线

Fig. 5  $Mn^{2+}$  dissolving curves in different time spans

线。实验结果显示:在含镉废水中随着反应的进行,镉离子浓度逐渐降低,锰离子浓度逐渐升高,而在去离子水试验中,锰离子只有小部分溶出,且前后几乎无变化。从反应式  $MnS + Cd^{2+} \rightarrow CdS + Mn^{2+}$  可以看出,理论上出水  $Mn^{2+}$  的摩尔浓度和去除的  $Cd^{2+}$  摩尔浓度应该是 1:1 的。通过计算可以得出,反应开始时溶出的  $Mn^{2+}$  摩尔浓度总是高于去除的  $Cd^{2+}$  摩尔浓度,随着不同时间  $Cd^{2+}$  浓度的逐渐降低,  $Mn^{2+}$  浓度逐渐上升。此外,残留的  $MnO_2$  和锰矿石所含的铁氧化物对镉离子具有一定的吸附作用(丁振华等,2003;邵卫华等,2005),因此,出水  $Mn^{2+}$  的摩尔浓度始终高于去除的  $Cd^{2+}$  摩尔浓度。

## 2.6 氨浸渣脱硫产物处理含镉废水机理探讨

### 2.6.1 脱硫产物处理含镉废水的 XRD、SEM 分析

煅烧锰结核氨浸渣的主要成分是  $MnO_2$ ,且含石英、铁氧化物等杂质。氨浸渣脱除硫化氢的产物(图 6a)主要含硫磺(S)、硫锰矿( $MnS$ )、褐硫锰矿( $MnS_2$ )、黑锰矿( $Mn_3O_4$ )及反应不完全的  $MnO_2$  和石英。脱硫产物处理含镉废水后的产物主要物相是硫磺、硫化镉( $CdS$ )和石英( $SiO_2$ ) (图 6b)。实验材料的主要成分  $MnS$  在水溶液中存在一个动态溶解平衡:  $MnS \rightleftharpoons Mn^{2+} + S^{2-}$ ,  $MnS$  的溶度积  $K_{sp}(MnS) = [Mn^{2+}][S^{2-}] = 2.5 \times 10^{-13}$ ,  $CdS$  的溶度积  $K_{sp}(CdS) = [Cd^{2+}][S^{2-}] = 8.0 \times 10^{-27}$ ,  $MnS$  的溶度积是  $CdS$  溶度积的  $10^{14}$  倍,当溶液中同时存在  $Cd^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  时,溶出的  $S^{2-}$  与  $Cd^{2+}$  形成  $CdS$  沉淀,离子交换反应发生。通过 SEM 图片(图 7)可进一步分析得出粉末状的脱硫产物变成颗粒状的  $CdS$ ,反应前后形貌发生

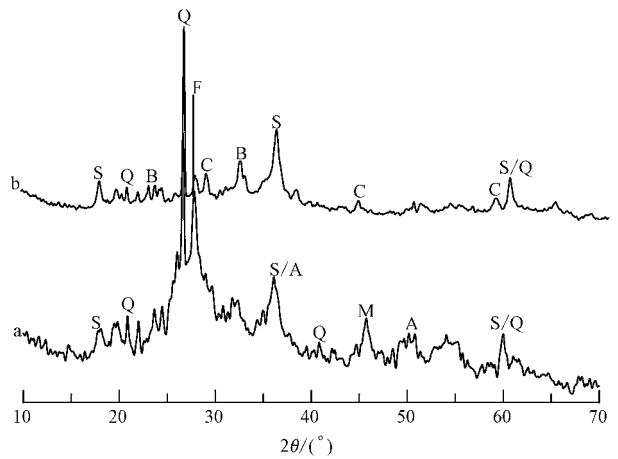


图 6 煅烧氨浸渣脱硫 a) 脱镉产物 b) 的 XRD 图谱对比  
Fig. 6 XRD patterns of desulfurization product of manganese nodule leached residue (a) and product after treating

$Cd^{2+}$ -bearing wastewater by desulfurization products (b)  
Q—石英; S—硫磺; A— $MnS_2$ ; M— $MnS$ ; F—长石;  
C— $CdS$ ; B— $Mn_3O_4$   
Q—quartz; S—sulfur; A— $MnS_2$ ; M— $MnS$ ; F—feldspar;  
C— $CdS$ ; B— $Mn_3O_4$

变化,也可进一步证明体系中发生了离子交换反应。

### 2.6.2 脱硫产物处理含镉废水的 XPS 分析

锰结核氨浸渣脱硫产物处理含镉废水样品的全谱数据及表面各元素的定性分析可以看出,除了主要的 Si、O、Mn 等本体元素外,还检测出重金属元素 Cd。从 S 元素的扫描图谱上(图 8)可以清楚的看出:  $S_{2p_{3/2}} = 163.6$  eV,对应硫化物的结合能范围为 160.5~164 eV(贾建业等,2000),其中以  $S^{2-}$  形式存

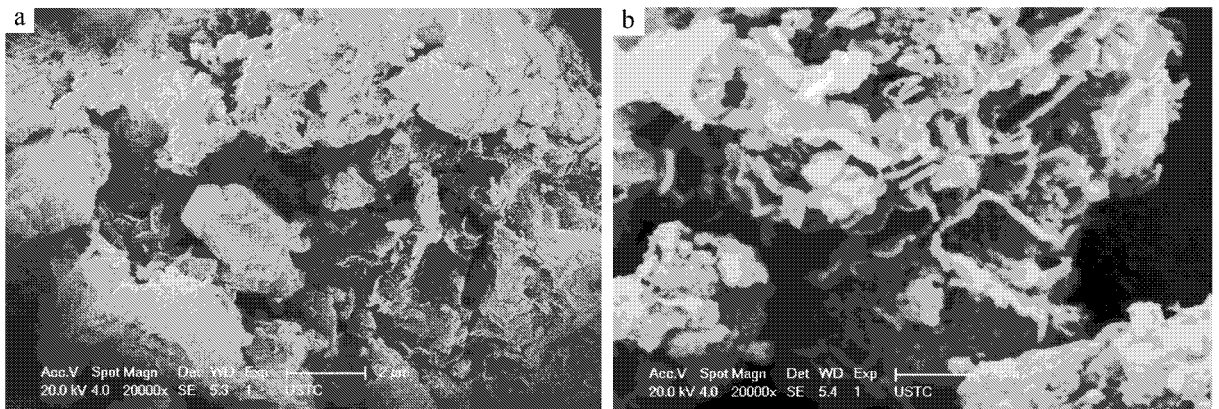


图 7 氨浸渣脱硫产物(a)及处理含镉废水的 SEM(b)

Fig. 7 SEM images of desulfurization product (a) and treating  $Cd^{2+}$ -bearing wastewater with desulfurization product (b)

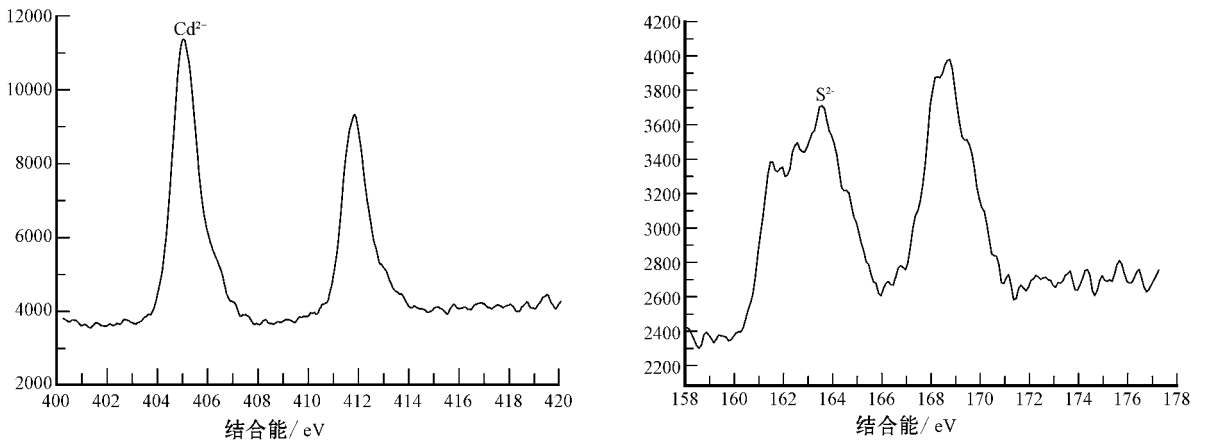


图 8 脱硫产物处理含镉废水样品中 Cd、S 元素的 XPS 图谱

Fig. 8 XPS spectra of Cd, S of the treating  $Cd^{2+}$ -bearing wastewater with desulfurization product

在的  $S_{2p_{3/2}} = (163.8 \pm 0.2) \text{ eV}$  (Velasquez *et al.*, 1998)。Cd 以 CdS 形式存在的  $Cd_{3d_{5/2}}$  结合能的范围为  $405 \sim 405.5 \text{ eV}$  (罗政纯等, 2004), 从样品的图谱中观察到  $Cd_{3d_{5/2}} = 405.1 \text{ eV}$ , 在上述范围内。可以判断出  $Cd^{2+} + S^{2-} = CdS$ , 也进一步证明离子交换反应发生。

### 3 结论

(1) 锰结核氨浸渣脱除硫化氢产物含大量 MnS。MnS 溶度积远大于 CdS 溶度积, 因此氨浸渣脱硫产物对中低浓度含镉废水具有很好的去除效果。锰结核氨浸渣脱硫产物处理含镉废水后的产物可以回收作为工业炼镉材料。

(2) 通过 XRD、SEM、XPS 对材料和产物进行表征, 证明氨浸渣脱硫产物处理含镉废水主要是基于离子交换反应的机理。控制 pH 值在  $3 \sim 8$  之间, 减小材料粒径有利于提高氨浸渣脱硫产物对镉离子的交换容量。

### References

Aziz H A, Adlan M N and Ariffin K S. 2008. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone [J]. *Bioresource Technology*, 99 (6): 1578~1583.

Babel S and Kurniawan T A. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 97 (1~3): 219~243.

Bostick B C and Fendorf S. 2003. Arsenite sorption on troilite (FeS)

and pyrite (FeS<sub>2</sub>) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (5): 909~921.

Bostick B C, Fendorf S and Fendorf M. 2000. Disulfide disproportionation and CdS formation upon cadmium sorption on FeS<sub>2</sub> [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (2): 247~255.

Chang Dongyin, Chen Tianhu, Wu Xuehua, *et al.* 2010. Structural evolution of ocean manganese nodule leaching residue under heat treatment [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 30 (4): 417~422 (in Chinese with English abstract).

Chen Jie, Lu Anhuai, Yao Zhijian, *et al.* 1999. The Application of Natural Iron bearing Sulfide to the Treatment of Pb(II) Wastewater [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18 (4): 323~328 (in Chinese).

Ding Zhenhua, Wang Mingshi, Feng Junming, *et al.* 2003. Characteristics of Cu<sup>2+</sup> adsorption on natural iron-bearing sulfides [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 23 (1): 70~74 (in Chinese with English abstract).

Fuentes A, Lloréns M, Sáez J, *et al.* 2004. Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilised sewage sludges [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 108 (3): 161~169.

Guo Min, Lu Anhuai and Lu Xiaoying. 1999. The treatment of Hg(II) wastewater by using natural iron-bearing sulfides [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18 (4): 309~315 (in Chinese).

He Hongping, Guo Jiugao, Xie Xiande, *et al.* 1999. Experimental studies on the selective adsorption of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> ions on montmorillonite, illite and kaolinite and the influence of medium conditions [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 19 (2): 231~235 (in Chinese).

Jia Jianye, Xie Xiande, Wu Daqing, *et al.* 2000. An XPS study on surfaces of common sulfide minerals [J]. *Geological Journal of China Universities*, (2): 255~259 (in Chinese).

Kaksonen A H, Riekkola-Vanhanen M L and Puhakka J A. 2003. Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater [J]. *Water Research*, 37 (2): 255~266.

- Kornicker W A and Morse J W. 1991. Interactions of divalent cations with the surface of pyrite[ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 55( 8 ): 2 159~2 171.
- Li X D , Lee S L , Wong S C , *et al.* 2004. The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach[ J ]. *Environmental Pollution* , 129( 1 ): 113~124.
- Liu H L , Chen B Y , Lan Y W , *et al.* 2004. Biosorption of  $Zr( II )$  and  $Cu( II )$  by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*[ J ]. *Chemical Engineering Journal* , 97( 2~3 ): 195~201.
- Luo Zhengchun , Zhe Shifa , Zhao Beijun , *et al.* 2004. XPS analysis of passivation surface of CdSe oxidized at oxydo[ J ]. *Journal of Synthetic Crystals* , 33( 2 ): 164~167( in Chinese with English abstract ).
- Park S W and Huang C P. 1989. Chemical substitution reaction between  $Cu( II )$  and  $Hg( II )$  and hydrous  $CdS_x$ [ J ]. *Water Research* , 23( 12 ): 1 527~1 534.
- Qian Gongming , Yang Changzhu , Zhong Kangnian , *et al.* 2008. Study on the treatment of industrial wastewater containing lead with a wastewater treatment agent[ J ]. *Acta Mineralogica Sinica* , 28( 1 ): 93~97( in Chinese with English abstract ).
- Velasquez P , Gomez H , Ramos-Barrado J R , *et al.* 1998. Voltammetry and XPS analysis of chalcopyrite  $CuFeS_2$  electrode[ J ]. *Physicochemical and Engineering* , 140 : 369~375.
- Wang X L , Sato T , Xing B S , *et al.* 2005. Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin , China via consumption of vegetables and fish[ J ]. *Science of the Total Environment* , 350( 1 ): 28~37.
- Zou Weihua , Han Runping , Chen Zongzhang , *et al.* 2005. Removing copper and lead cations from aqueous solution with MOCS fixed bed column[ J ]. *Chinese Journal of Applied Chemistry* , 25( 6 ): 779~784( in Chinese with English abstract ).

## 附中文参考文献

- 常冬寅 , 陈天虎 , 吴雪平 , 等. 2010. 大洋锰结核氨浸渣热处理对脱硫的影响[ J ]. *矿物学报* , 30( 4 ): 417~422.
- 陈洁 , 鲁安怀 , 姚志健 , 等. 1999. 天然铁的硫化物处理含  $Pb( II )$  废水的实验研究[ J ]. *岩石矿物学杂志* , 18( 4 ): 323~328.
- 丁振华 , 王明仕 , 冯俊明. 2003. 天然铁( 氢 ) 氧化物对铜离子的吸附特征[ J ]. *矿物学报* , 23( 1 ): 70~74.
- 郭敏 , 鲁安怀 , 卢晓英. 1999. 天然铁的硫化物处理含  $Hg( II )$  废水的实验研究[ J ]. *岩石矿物学杂志* , 18( 4 ): 309~315.
- 何宏平 , 郭九皋 , 谢先德 , 等. 1999. 蒙脱石等粘土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究[ J ]. *矿物学报* , 19( 2 ): 231~235.
- 贾建业 , 谢先德 , 吴大清 , 等. 2000. 常见硫化物表面的 XPS 研究[ J ]. *高校地质学报* , 6( 2 ): 255~259.
- 罗政纯 , 朱世福 , 赵北君 , 等. 2004. 湿氧钝化  $CdSe_{(110)}$  表面的 XPS 研究[ J ]. *人工晶体学报* , 33( 2 ): 164~167.
- 钱功明 , 杨昌柱 , 钟康年 , 等. 2008. 一种重金属废水处理剂处理工业含铅废水的研究[ J ]. *矿物学报* , 28( 1 ): 93~97.
- 邹卫华 , 陈宗璋 , 韩润平 , 等. 2005. 锰氧化物/石英砂( MOCS ) 对铜和铅离子的吸附研究[ J ]. *应用化学* , 25( 6 ): 779~784.