环境工程学报
CHINESE JOURNAL OF ENVIROMENTAL ENGINEERING
第 18 卷 第 1 期 2024 年 1 月
Vol. 18, No.1 Jan. 2024
http://www.cjee.ac.cn E-mail: cjee@rcees.ac.cn (010) 62941074
DOI 10.12030/j.cjee.202306106 中图分类号 X703 文献标识码 A

K/Zn/Sn/S 金属硫化物对水中铯离子的吸附去除性能及机理

洪奇圣[1,2,3], 穆景利[2,3], 张艳[1,2,3], 袁宗胜[2,3], 杨丽阳[1], 张铭栋[2,3,✉]

1. 福州大学环境与安全工程学院，福州 350108；2. 闽江学院地理与海洋学院，福州 350108；3. 福州海洋研究院，福州 350108

摘　要　通过水热法合成了纳米片状 K/Zn/Sn/S 金属硫化物 (KZTS-NS)，并研究了 KZTS-NS 对 Cs^+的吸附特性及机理。结果表明，KZTS-NS 具有快速的吸附 Cs^+动力学特性，仅需 10 min 即可达到吸附平衡，此时 Cs^+去除率为 96.50%；KZTS-NS 对 Cs^+的吸附等温线符合 Langmuir 模型，最大吸附容量为 133.96 $mg·g^{-1}$，高于报道的其他吸附剂，且吸附是个自发、吸热且熵增的过程；KZTS-NS 能够在 pH 为 3~10 内对 Cs^+保持良好吸附效果；溶液中共存离子对 KZTS-NS 吸附效果的影响从高到低排序依次为 Mg^{2+}>Ca^{2+}>Na^+>K^+，在自来水中、矿泉水、湖水和海水中 KZTS-NS 对 Cs^+的去除率分别为 42.14%、25.15%、14.14% 和 4.44%。此外，利用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等技术对吸附铯离子 (Cs^+) 前后的 KZTS-NS 进行表征以揭示吸附机理。结果表明，KZTS-NS 具有纳米片形貌，K、Zn、Sn 和 S 元素在表面均匀分布，吸附 Cs^+后形貌保持不变，并且 XRD 特征峰往低角度方向偏移，对应的晶面间距增大；由 XPS 图谱和定量分析可知，KZTS-NS 对 Cs^+的吸附机理为离子交换。总之，KZTS-NS 能够快速、高效地去除废水中的 Cs^+，具有较大的应用潜力。本研究将为放射性废水中 Cs^+的处理提供技术参考和基础数据支撑。

关键词　金属硫化物；吸附；铯；放射性污染；离子交换

核能作为一种安全、经济、高效的清洁能源，其特有的价值和优势正受到越来越多国家的重视。根据国际原子能机构的报告，截至 2022 年 6 月底，全球正在运行的核电反应堆共计 441 个，分别来自 33 个国家，核电总装机容量为 394 GW[1]。然而，核电产业的不断发展将持续地产生放射性废水，如果不加以适当处理将会对生态环境和人类健康造成威胁。例如在 2011 年福岛核事故发生后，大量放射性核素泄漏到环境中，导致一些鱼类的总放射性水平至今仍保持在 100 $Bq·kg^{-1}$ 以上[2]。由此可见，放射性废水的处理对核工业的长远及可持续发展至关重要。

^{137}Cs 是放射性废水中最常见的核素之一，其半衰期约为 30 a，会释放高能 β 粒子和 γ 射线。^{137}Cs 在水中通常以离子形态 (Cs^+) 存在，具有极强迁移能力，一旦泄漏到环境中将会对生态环境及公众健康造成巨大威胁[3]。目前常用化学沉淀法[4] 和膜分离法[5] 对此类放射性废水进行分离处理，除此之外生物修复法[6] 和吸附法等[7] 也有较好的处理效果。与其他方法相比，吸附法具有成本低廉、操作简便和绿色环保等优点，目前已经成为国内外常规及应急处理放射性废水的主流方式。该方法是日本福岛核电站处理核废水的核心工艺[8]。

传统吸附剂以各种多孔材料为主，如活性炭、沸石、硅藻土等，而金属硫化物是目前对放射性废水处理效果较好的一类离子交换材料，具有较高的吸附选择性和离子交换容量[9]。有研究表明，金属硫化物对 Sr^{2+}、Cs^+、UO_2^{2+}等多种核素具有较好的去除效果，也能较好应用于稀土元素的回收[7,10-12]。ZHANG 等[13-14] 报道了一种新型纳米片状 K/Zn/Sn/S 金属硫化物 (K/Zn/Sn/S metal sulfide nanosheet, KZTS-NS)，并发现其

收稿日期：2023-06-26；**录用日期**：2023-11-23

基金项目：国家自然科学青年基金资助项目 (52200096)；福建省自然科学基金青创项目 (2021J05209)；闽江学院高层次人才科研启动经费 (32204304)

第一作者：洪奇圣 (1999—)，男，硕士研究生，qshong@foxmail.com；**✉通信作者**：张铭栋 (1990—)，男，博士，助理研究员，zmd@mju.edu.cn

环境工程学报版权所有

对 Sr^{2+}、Co^{2+}均具有良好的吸附效果。然而，截至目前该材料对 Cs^+的吸附潜力尚未被发掘，吸附机理也尚不清楚。

基于以上论述，本研究采用水热法合成了 KZTS-NS，并对吸附 Cs^+前后的 KZTS-NS 采用扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM)、X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 和 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 等技术进行了表征，结合定量分析进一步探究了可能的吸附机理；此外，探索了 KZTS-NS 对 Cs^+的静态吸附性能，包括动力学、热力学、等温线和环境适应性，并将其用于吸附实际水体中的 Cs^+。本研究结果旨在为放射性废水中 Cs^+的处理提供技术参考和基础数据支撑。

1 材料与方法

1.1 KZTS-NS 的制备

准确称取 3.317 1 g 碳酸钾 (≥99.0%)、0.784 7 g 锌粉 (≥98.0%)、2.849 0 g 锡粉 (≥99.5%) 和 3.847 2 g 硫粉 (≥99.999%) 于 100 mL 聚四氟乙烯内胆中并混合均匀，加入去离子水 30 mL，然后将其密封于水热反应釜中，在 200 ℃ 下反应 4 d。产物用去离子水清洗数遍后，再分别用乙醇和二硫化碳清洗，并在 80 ℃ 下真空干燥 16 h。最后经研磨、过 100 目筛后，得到棕黄色粉末状 KZTS-NS 材料。

1.2 吸附实验

吸附实验操作如下：取适量的吸附剂于 50 mL 离心管中，加入 25 mL 预先配制好的 Cs^+溶液。将混合后的悬浊液放入恒温摇床中振荡。若无特殊说明反应温度均为 25 ℃。待吸附反应结束后，从摇床中取出离心管，悬浊液用 0.22 μm 滤膜过滤。滤液中 Cs^+的质量浓度通过电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES，Avio 200，珀金埃尔默股份有限公司) 和电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS，iCAP RQ，赛默飞世尔科技有限公司) 测定。

1) 吸附动力学。吸附动力学实验在 250 mL 的烧杯中进行，向烧杯加入 200 mL Cs^+溶液，并加入 100 mg 吸附剂，然后在磁力搅拌下进行吸附反应。Cs^+溶液浓度为 5 mg·L^{-1}，设置取样时间为 0~60 min。

2) 吸附等温线。吸附等温线的实验条件为：C_0^{Cs} = 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 mg·L^{-1}；m=12.5 mg；v=25 mL；t=16 h。其中 C_0^{Cs} 为 Cs^+溶液的初始浓度，m 为吸附剂的质量，v 为 Cs^+溶液的体积；t 为反应时间。

3) 吸附剂投加量的影响。吸附剂的投加量分别为：0.25、0.50、0.75 和 1.00 g·L^{-1}。实验条件为：C_0^{Cs} = 5 mg·L^{-1}；m=6.25、12.5、18.75、25 mg；v=25 mL；T=25 ℃；t=12 h。其中 T 为反应温度。

4) 溶液 pH 的影响。溶液的 pH 通过滴加 1 mol·L^{-1} 的 HCl 和 NaOH 调整。实验条件为：pH=2~12；C_0^{Cs} = 5 mg·L^{-1}；m=12.5 mg；v=25 mL；T=25 ℃；t=6 h。

5) 共存离子的影响。溶液中的共存离子分别用 KCl、NaCl、$CaCl_2·2H_2O$ 和 $MgCl·6H_2O$ 配制。实验条件为：C_0^{Cs} =5 mg·L^{-1}；m=12.5 mg；v=25 mL；T=25 ℃；t=6 h；溶液中 K、Na、Ca 或 Mg 的浓度为 0.1、1、10、100 mmol·L^{-1}。

6) 实际水体中的吸附。分别选取自来水、矿泉水、湖水和海水作为实际水体，向其加入 Cs^+以模拟受 Cs^+污染的实际水体，并以加入 Cs^+的纯水作为对照组。其中，纯水由实验室纯水机所制；自来水取自实验室；矿泉水为市售农夫山泉品牌矿泉水；湖水取自闽江学院芙蓉广场；海水取自福建省福州市三沙湾海域。实验条件为：C_0^{Cs} = 5 mg·L^{-1}；m=12.5 mg；v = 25 mL；T=25 ℃；t=6 h。

1.3 吸附动力学和吸附热力学计算。

1) 对 Cs^+的去除率和平衡吸附量分别根据式 (1) 和式 (2) 进行计算。

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times 100\% \tag{1}$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times v \tag{2}$$

式中：R 为去除率，%；C_0 和 C_e 分别为吸附前后溶液中 Cs^+的质量浓度，mg·L^{-1}；q_e 为平衡吸附量；mg·g^{-1} m 为吸附剂投加量，mg；v 为溶液的体积，mL。实验设置 2 组平行，取 2 组数据的平均值以及标准差。

2) 吸附动力学数据分别用拟一级动力学和拟二级动力学模型进行拟合，两者对应的计算公式分别如式

(3) 和式 (4) 所示。吸附热力学数据根据式 (5)~(7) 计算。吸附等温线数据分别用 Langmuir(式 (8)) 与 Freundlich 模型 (式 (9)) 进行拟合。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{4}$$

式中：t 为吸附时间，min；q_t 为 t 时刻的吸附容量，mg·g^{-1}；k_1 是拟一级动力学模型速率常数，min^{-1}；k_2 是拟二级动力学模型的速率常数，g·mg^{-1}·min^{-1}。

$$\Delta G^{\theta} = -RT\ln K_d \tag{5}$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^{\theta}}{RT} + \frac{\Delta S^{\theta}}{R} \tag{6}$$

$$K_d = \frac{1\,000V}{m} \times \frac{C_0 - C_e}{C_e} \tag{7}$$

式中：R 为理想气体常数，J·(mol·K)$^{-1}$，取 8.314；T 为绝对温度，K；K_d 为分配系数，mL·g^{-1}；ΔG^{θ} 为吉布斯自由能变，kJ·mol^{-1}；ΔH^{θ} 为焓变，kJ·mol^{-1}；ΔS^{θ} 为熵变，J·(mol·K)$^{-1}$。

$$q_e = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e} \tag{8}$$

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \tag{9}$$

式中：q_m 为理论最大吸附容量，mg·g^{-1}；b 为 Langmuir 常数，L·mg^{-1}；K_f 为 Freundlich 常数，L$^{1/n}$·mg$^{1/n-1}$·g^{-1}；n 为 Freundlich 强度参数，无量纲。

1.4　表征分析

分别取吸附前和吸附后 (吸附条件为：C_0^{Cs}=500 mg·L^{-1}, m=250 mg, v=500 mL, t=16 h, 25 ℃) 的 KZTS-NS 样品，用于表征测试。通过 SEM(Hitachi S-4800，日本日立株式会社) 观察吸附材料的形貌，并通过能谱仪 (EDS，Hitachi S-4800，日本日立株式会社) 测定吸附剂上元素的含量及分布；通过 XRD(D8 Advance，德国布鲁克科技有限公司) 对吸附材料的组成与结构进行分析；利用 XPS(ESCALAB 250Xi，美国赛默飞世尔科技有限公司) 分析材料的元素组成和价态。

2　结果与讨论

2.1　吸附动力学

Cs^+浓度及去除率随时间变化的关系如图 1 所示。在 1 min 内，Cs^+质量浓度从 4.31 mg·L^{-1} 降低至 0.33 mg·L^{-1}，去除率高达 92.42%；当吸附时间大于 10 min，溶液中 Cs^+浓度几乎保持不变，去除率维持在 96.50% 以上。由此可见，KZTS-NS 对 Cs^+具有优异的吸附动力学特性，仅需 10 min 即可达到平衡。为了进一步探究 KZTS-NS 吸附 Cs^+的限速步骤，分别采用了拟一级动力学模型和拟二级动力学模型对动力学数据进行线性拟合，拟合结果如图 2 所示。拟一级动力学模型的拟合参数为 q_e=0.36 mg·g^{-1}，k_1=0.05 min^{-1}，R^2=0.944；拟二级动力学模型的拟合参数为 q_e=8.48 mg·g^{-1}，k_2=0.87 g·mg^{-1}·min^{-1}，R^2=0.999；q_e 实验值为 8.49 mg·g^{-1}。结果表明，拟二级动力学模型可以更好地反应 KZTS-NS 对 Cs^+的吸附过程，R^2 高达 0.999，且由拟二级动力学模型算出的平衡吸附量与实验值相近。这说明 KZTS-NS 对 Cs^+的吸附为化学吸附。快速的吸附动力学是 KZTS-NS 所具有的显著特性之一，这是活性炭[15]、红泥和软锰矿[16] 等吸附材料所不具有

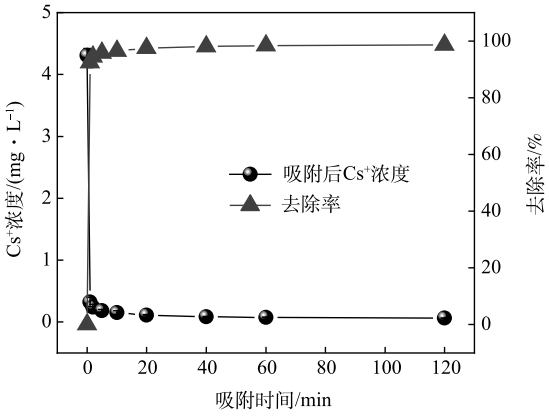
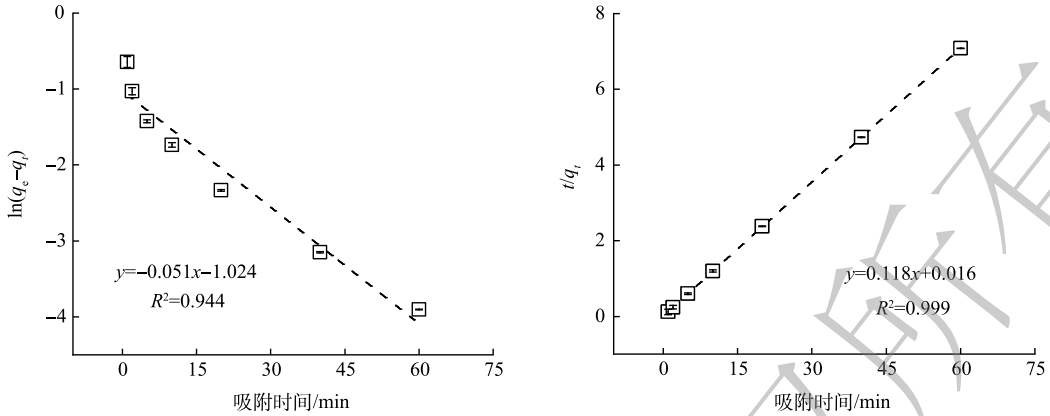


图 1　KZTS-NS 吸附 Cs^+的吸附动力学曲线

Fig. 1　Adsorption kinetics of KZTS-NS to Cs^+ in aqueous solution

环境工程学报版权所有



(a) 拟一级动力学模型 (b) 拟二级动力学模型

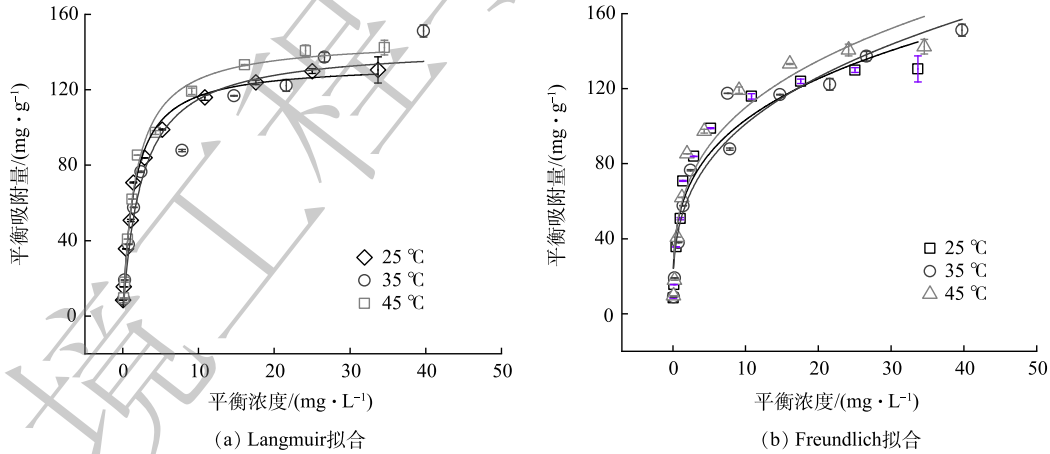
图 2 拟一级与拟二级动力学模型拟合

Fig. 2 Fitting of pseudo-first-order and pseudo-second-order models

的，三者吸附平衡时间分别为 8、4 和 24 h[15-16]。该特性也可见于 NMTS(平衡时间为 3 min)[17]、KZrTS(平衡时间为 1 min)[18] 和 KAlSnS-3(平衡时间为 15 min)[10] 等金属硫化物材料。超快的动力学特性对放射性废水的应急处置具有重要意义。

2.2 吸附等温线

KZTS-NS 在不同温度下对 Cs^+的吸附等温线如图 3 所示。由图 3 可见，在等温条件下，KZTS-NS 对 Cs^+的平衡吸附容量在平衡浓度为 0~10 mg·L^{-1} 内快速上升，在 10~20 mg·L^{-1} 内缓慢增加，最后在 20 mg·L^{-1} 之后逐渐饱和，且吸附容量随温度的升高而增加，表明温度的增加有利于 KZTS-NS 对 Cs^+的吸附。以 KZTS-NS 吸附 Cs^+之后的平衡浓度为横坐标，以平衡时 KZTS-NS 对 Cs^+的吸附量为纵坐标，使用 Langmuir 和 Freundlich 模型对数据进行拟合，2 种模型的结果如图 3(a) 和图 3(b) 所示，拟合的参数见表 1。



(a) Langmuir拟合 (b) Freundlich拟合

图 3 不同温度下 KZTS-NS 吸附 Cs^+的等温线以及 Langmuir 与 Freundlich 模型的数据拟合图

Fig. 3 Adsorption isotherms of Cs^+ onto KZTS-NS at varying temperature and the fitting curves of Langmuir and Freundlich models

由表 1 可知，相比于 Freundlich 模型，Langmuir 模型的拟合效果更优。前者的 R^2 为 0.954~0.992，而后者的 R^2 则小于 0.937。这表明 KZTS-NS 对 Cs^+的吸附符合 Langmuir 吸附等温模型。通常 Langmuir 模型用来描述均匀的吸附过程；而 Freundlich 模型则用来描述非均匀的吸附过程[19]。以上结果表明，KZTS-NS 对 Cs^+的吸附过程属于单层吸附。由表 1 还可以看出，KZTS-NS 对 Cs^+的最大吸附容量在 25 ℃ 下为 133.96 mg·g^{-1}，高于许多已报道 Cs^+吸附剂。表 2 总结了几种吸附剂对 Cs^+的吸附容量。可见，KZTS-NS

环境工程学报版权所有

对 Cs^+的吸附容量显著高于硅藻土、蒙脱石等天然矿物，且与 FJSM-SbS、FJSM-SnS-3 等硫化物相当。另外，值得注意的是，25 ℃ 下的 q_m 仅占理论吸附容量 (229.09 mg·g^{-1}，见 2.8.2 小节) 的 58.47%。这可能是由于进入 KZTS-NS 层间的 Cs^+的离子半径较大，因此，层间空间无法容纳与 K^+化学计量数相当的 Cs^+，导致 Cs^+的最大吸附容量小于理论上的吸附容量。该现象也可见于 KMS-1[20]。

表 1　吸附等温线拟合参数表

Table 1　Fitting parameters of Langmuir and Freundlich models

温度/℃	Langmuir模型			Freundlich模型		
	q_m/(mg·g^{-1})	b/(L·mg^{-1})	R^2	K_f/($L^{1/n}$·mg$^{1/1-n}$·g^{-1})	1/n	R^2
25	133.96	0.67	0.990	54.41	0.28	0.929
35	143.47	0.40	0.954	48.60	0.32	0.937
45	146.87	0.59	0.992	55.76	0.30	0.915

表 2　不同吸附材料对溶液中 Cs^+的吸附容量

Table 2　Adsorption capacity of different materials to Cs^+ in solution

吸附材料	吸附容量/(mg·g^{-1})	吸附条件	数据来源
水铝英石	11.01	v/m=500 mL·g^{-1}, pH=5.5, 25 ℃, t=24 h	[21]
硅藻土	63.45	v/m=400 mL·g^{-1}, 25 ℃, t=6 h	[22]
蒙脱石	71.58	v/m=1 000 mL·g^{-1}, 25 ℃, t=2 h	[23]
膨润土	97.02	v/m=40 mL·g^{-1}, pH=8	[24]
钨酸铵-海藻酸钙微囊	45.19	v/m=100 mL·g^{-1}, 25 ℃, t=24 h	[25]
磷钼酸铵/聚丙烯腈纳米纤维	52.20	v/m=1 000 mL·g^{-1}, 25 ℃, pH=5	[26]
三钛酸钠	39.90	v/m=1 000 mL·g^{-1}, pH=5	[27]
FJSM-SbS	143.47	v/m=1 000 mL·g^{-1}, 80 ℃, t=10 h	[28]
SbS-1	70.96	v/m=1 000 mL·g^{-1}, 25 ℃, t=8 h	[29]
FJSM-SnS-3	109.68	v/m=1 000 mL·g^{-1}, 25 ℃, t=12 h	[30]
KZTS-NS	133.96	v/m=2 000 mL·g^{-1}, 25 ℃, pH=5.3, t=16 h	本研究

2.3　吸附热力学

为了进一步探究 KZTS-NS 对 Cs^+的吸附热力学特性，以 1/T 为横坐标，以 lnK_d 为纵坐标对吸附热力学数据进行拟合，拟合结果如图 4 所示。由图 4 可知，lnK_d 与 1/T 具有良好的线性关系，R^2 达到 0.995。根据式 (6) 可知，ΔH^θ 和 ΔS^θ 可以通过拟合方程的斜率和截距计算得出，而 ΔG^θ 则通过式 (5) 计算得出。KZTS-NS 在不同温度下对 Cs^+的吸附热力学参数如表 3 所示。由表 3 可知，吸附反应在 25、35 和 45 ℃ 下的 ΔG^θ 均为负值，分别为−28.05、−29.12 和−30.20 kJ·mol^{-1}，且 ΔG^θ 的绝对值随着温度的升高而增加。这表明 KZTS-NS 对 Cs^+的吸附能够自发进行，且温度越高越有利于该反应的进行。ΔH^θ 和 ΔS^θ 均大于 0，因此，KZTS-NS 对 Cs^+的吸附过程是一个吸热且熵增的过程。

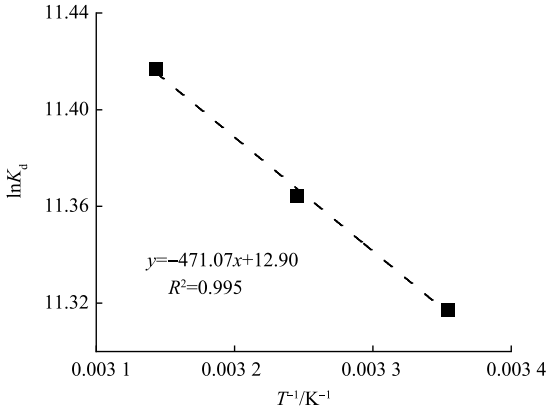


图 4　lnK_d 与 T^{-1} 的关系图

Fig. 4　Relationship between lnK_d and T^{-1}

2.4　投加量对 KZTS-NS 吸附 Cs^+的影响

如图 5(a) 所示，不同的 KZTS-NS 投加量与溶液中 Cs^+的去除率有相关关系。一般来说，在溶液中投加越多的吸附剂，污染物的去除效率也就越高。在图 5(a) 可以看出，当 KCTS-NS 的投加量为 0.25 g·L^{-1} 时，Cs^+的去除率为 98.12%；当投加量增加到 0.5 g·L^{-1} 时，Cs^+的去除率达到了 98.66%；继续增大投加量，去除率几乎维持不变。但如果过多地投加吸附剂，将会带来浪费与污染问题。当 KZTS-NS 的投加量超过 0.5 g·L^{-1}，Cs^+的去除效率基本保持恒定，说明此时 KZTS-NS 的吸附容量

环境工程学报版权所有

尚未得到充分的利用。为了避免吸附剂浪费，在实验条件下选择的投加量为 0.5 g·L^{-1}，这样既能够有效的去除 Cs^+，又能够节省吸附剂。

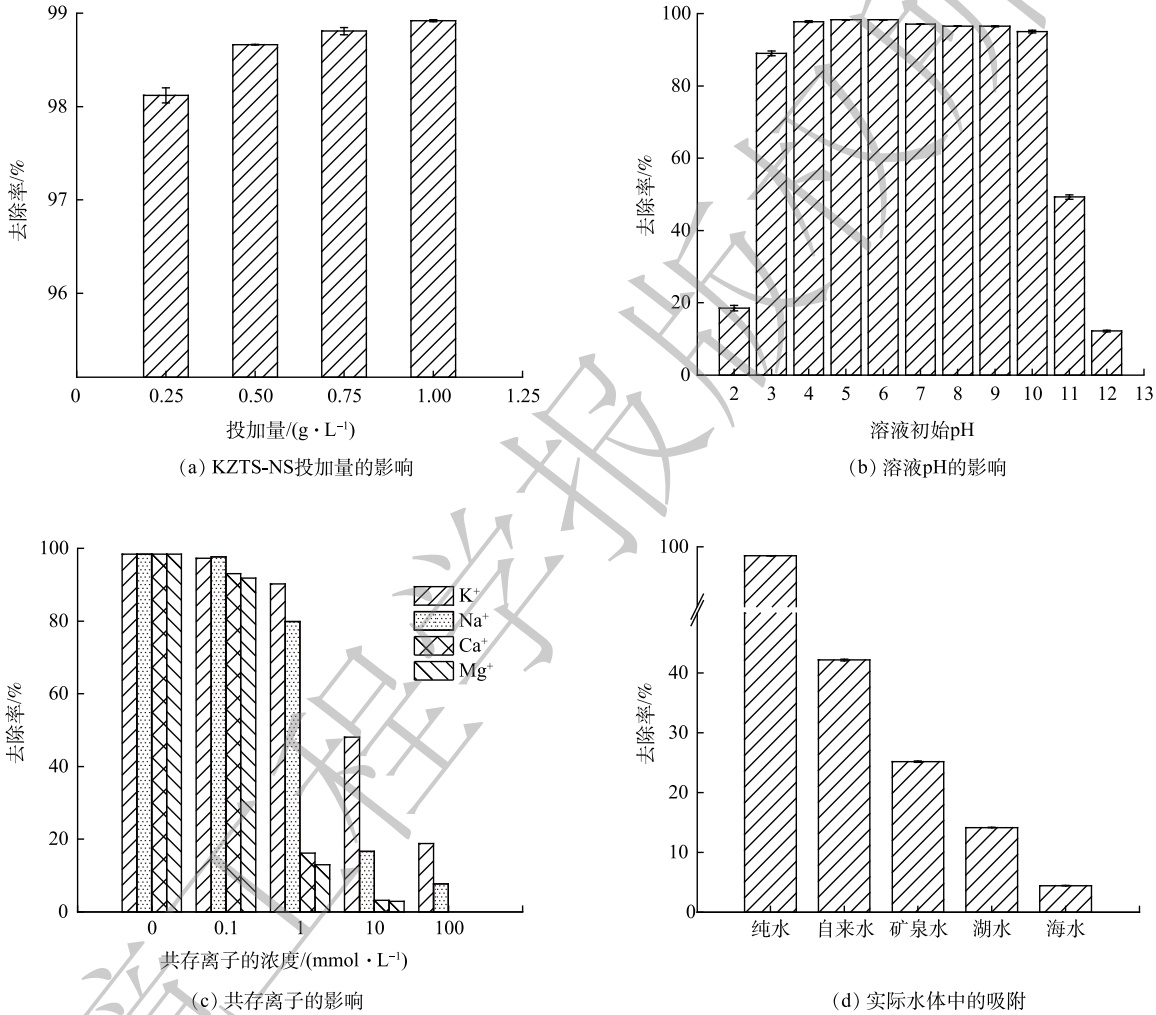
2.5 溶液 pH 对 KZTS-NS 吸附 Cs^+的影响

图 5(b) 是溶液 pH 对 KZTS-NS 吸附 Cs^+的影响。由图 5(b) 可知，溶液 pH 的变化对 KZTS-NS 的吸附性能影响较小，在 pH 为 3~10，KZTS-NS 都能够保持较好的吸附效果。这说明 KZTS-NS 具有较好的耐酸碱性，具有 pH 较广的应用范围。天然水体 (如海水、地表水、地下水等) 的 pH 一般在 3~10。因此，就溶液 pH 而言，KZTS-NS 可适用于天然水体放射性 Cs^+污染处理。需要指出的是，当溶液 pH 为 2、11、12 时，Cs^+的去除率大幅降低。这可能是由于在强酸或强碱环境下，吸附剂的层间结构被破坏，导致吸附效果急剧下降[13]。因此，在使用该金属硫化物处理强酸性废水时，需对废水进行预处理使其达到合适的 pH 条件。

表 3 KZTS-NS 在不同温度下吸附 Cs^+的热力学参数表

Table 3 Thermodynamic parameters of KZTS-NS to Cs^+ adsorption at different temperatures

ΔG^θ/(kJ·mol^{-1})			ΔH^θ/(kJ·mol^{-1})	ΔS^θ/(J·(mol·K)$^{-1}$)
25 ℃	35 ℃	45 ℃		
−28.05	−29.12	−30.20	3.92	107.25



(a) KZTS-NS投加量的影响　(b) 溶液pH的影响

(c) 共存离子的影响　(d) 实际水体中的吸附

图 5 多种因素对 KZTS-NS 吸附 Cs^+的影响

Fig. 5 Influence of various factors on the adsorption of Cs^+ by KZTS-NS

2.6 共存离子对 KZTS-NS 吸附 Cs^+的影响

此外，还考察了实际水体中 4 种常见的共存离子 (K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}) 对 KZTS-NS 吸附 Cs^+的影响，以评估 KZTS-NS 处理实际水体的适用性。如图 5(c) 所示，在共存离子浓度低于 0.1 mmol·L^{-1} 时，KZTS-NS 的吸附性能几乎不受影响；当溶液中共存离子的浓度从 0.1 mmol·L^{-1} 增加到 1 mmol·L^{-1} 时，

环境工程学报版权所有

KZTS-NS 受到 Ca^{2+}、Mg^{2+}的影响较大，Cs^{+}去除效率分别从 93.00% 和 91.82% 降低至 16.14% 和 13.02%。这可能是因为较高浓度 Ca^{2+}、Mg^{2+}会与溶液中的 Cs^{+}竞争吸附剂上的吸附位点。相比于单价离子，表面带负电的 KZTS-NS 对 Ca^{2+}和 Mg^{2+}有更强的静电效应[31]，因此，受到这些离子的干扰较大。此外，由于 K 和 Cs 位于同一主族且化学性质相近，当两者同时存在于溶液中时，不易相互分离。而 KZTS-NS 在 1 mmol·L^{-1} K^{+}、Na^{+}存在情况下，对 Cs^{+}保持着 90.22 % 和 79.82 % 的去除率，说明 KZTS-NS 对 Cs^{+}的选择性高于 K^{+}、Na^{+}。该特性有利于处理 K^{+}、Na^{+}浓度低于 1 mmol·L^{-1} 的放射性废水。当溶液中 K^{+}、Na^{+}浓度增加到 10 mmol·L^{-1} 时，KZTS-NS 对 Cs^{+}的去除率分别为 48.11% 和 16.69%。若 K^{+}浓度进一步增加到 100 mmol·L^{-1}，KZTS-NS 对 Cs^{+}的去除率仍有 18.85%。在实际放射性铯废水中，通常存在一定浓度的 K^{+}、Na^{+}、Ca^{2+}和 Mg^{2+}，其对 KZTS-NS 吸附性能的负面影响不容忽视。

2.7　实际水体中 KZTS-NS 对 Cs^{+}的吸附

为了进一步探索 KZTS-NS 直接用于处理实际水体的效果，分别选取了自来水、矿泉水、湖水和海水模拟不同水体中铯污染，并以纯水作为对照组。不同实际水体中阳离子质量浓度见表 4。由图 5(d) 可知，在纯水中 KZTS-NS 对 Cs^{+}的去除率高达 98.53%。在自来水中、矿泉水、湖水和海水中 KZTS-NS 对 Cs^{+}的去除率呈现出递减趋势，分别为 42.14%、25.15%、14.14% 和 4.44%。这与各水体中所含的 K^{+}、Na^{+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}含量呈负相关。可见 KZTS-NS 对 Cs^{+}的去除率随水中共存阳离子含量的增加而降低。共存离子对吸附的负面影响同样可见其他金属硫化物材料中[17-18]。因此，在处理实际水体时，需要增加预处理工序以降低水中的共存离子浓度。例如，在福岛核事故中，由于海水倒灌，核事故产生的放射性废水含盐量较高。针对此情况，东电公司采用了化学沉淀法作为预处理方法对放射性废水进行脱盐处理，然后再通过吸附法去除废水中的放射性核素[8]。如何提高吸附材料对 Cs^{+}的选择性以实现实际水体 (尤其是高盐水) 中 Cs^{+}的高效去除仍是今后研究需要突破的瓶颈问题。

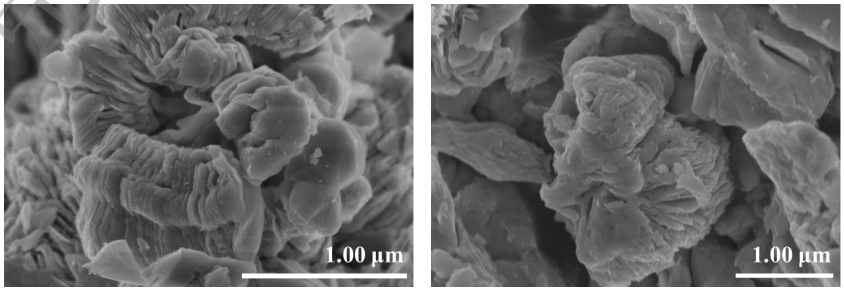
表 4　不同实际水体中 K^{+}、Na^{+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}的质量浓度

Table 4　Mass concentrations of K^{+}, Na^{+}, Ca^{2+}, and Mg^{2+} in different actual water bodies

水体	K^{+}/(mg·L^{-1})	Na^{+}/(mg·L^{-1})	Ca^{2+}/(mg·L^{-1})	Mg^{2+}/(mg·L^{-1})
自来水	2.31	7.27	7.41	1.28
矿泉水	0.97	3.52	12.74	1.60
湖水	4.25	11.81	31.86	3.24
海水	398.71	8 384.40	328.62	1 032.11

2.8　材料表征与吸附机理

1) SEM 分析。KZTS-NS 吸附前后的 SEM 图像如图 6 所示。由图 6 可以看出所合成的 KZTS-NS 呈均匀纳米片形貌，且吸附后依然保持该形貌。根据前期研究，KZTS-NS 吸附剂具有二维层状空间结构，该结构主要由带负电的 Zn-Sn-S 骨架层与带正电的 K^{+}构成。根据 Pearson 硬软酸碱理论[32]，KZTS-NS 骨架中的 S^{2-}配体属于软碱，对软酸 (Sr^{2+}、Cs^{+}和 UO_4^{2+}等) 具有天然的强亲和力，因此，对这些核素去除效果较好，是新颖的放射性废水吸附材料。层间的 K^{+}与 S 原子之间形成的 K···S 键较弱，因此，容易被 Sr^{2+}和 Co^{2+}等离子所交换[13-14]。基于此特性，推测 KZTS-NS 可能对 Cs^{+}也具有吸附能力，因此，对 KZTS-NS 吸附 Cs^{+}的特性和机理展开探索。



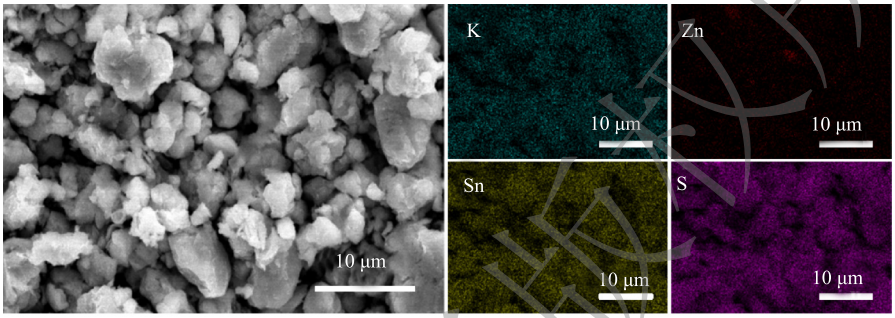
(a) 吸附前　　(b) 吸附后

图 6　所合成的 KZTS-NS 吸附材料的 SEM 图

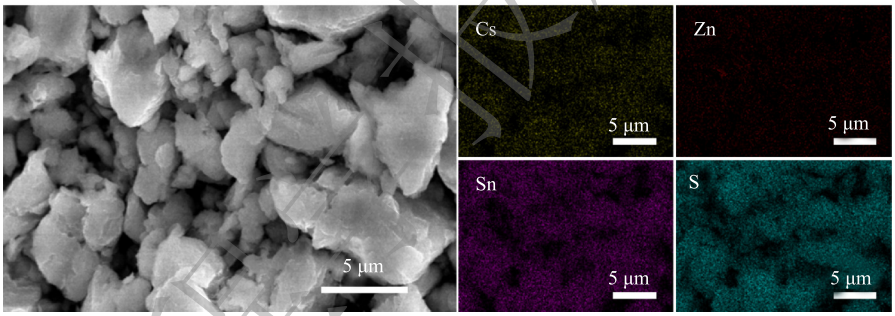
Fig. 6　SEM images of the synthesized KZTS-NS adsorption material

环境工程学报版权所有

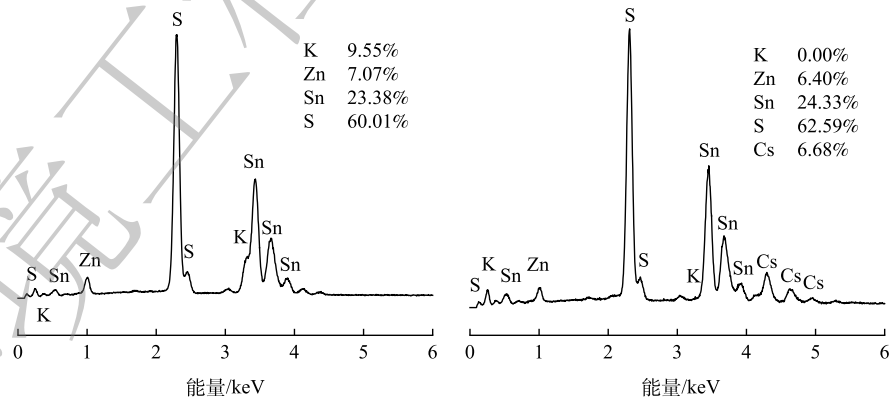
2) EDS 及 MAPPING 分析。图 7 所示的是 KZTS-NS 对 Cs^+吸附前和吸附后的 EDS 及元素分布图。由图可见原始 KZTS-NS 吸附剂由 K、Zn、Sn、S 构成，且这 4 种元素在材料表面上分布均匀；K:Zn:Sn:S 的原子比例为 9.55:7.07:23.38:60.01。吸附 Cs^+后，可在吸附剂的表面观测到 Cs 元素 (含量为 6.68%)，说明 Cs^+被成功吸附在 KZTS-NS 上，由此证实了前述 KZTS-NS 能够吸附 Cs^+的推测。此外，图 7(d) 所示的 EDS 图谱显示吸附后 K 原子含量占比为 0.00，说明 KZTS-NS 层间的 K^+被 Cs^+完全交换。由此可知，KZTS-NS 中的 K^+均可用于离子交换。从图 7(c) 所示的原子比例可算出，KZTS-NS 中 K 原子的含量为 1.72 mmol·g^{-1}。当所有 K 被相同化学计量数的 Cs 取代时，KZTS-NS 对 Cs^+的理论吸附容量应为 229.09 mg·g^{-1}。



(a) 吸附前KZTS-NS的元素分布图



(b) 吸附后KZTS-NS的元素分布图



(c) 吸附前KZTS-NS的EDS图谱　(d) 吸附后KZTS-NS的EDS图谱

图 7　KZTS-NS 吸附 Cs^+前后的元素分布图与 EDS 图谱

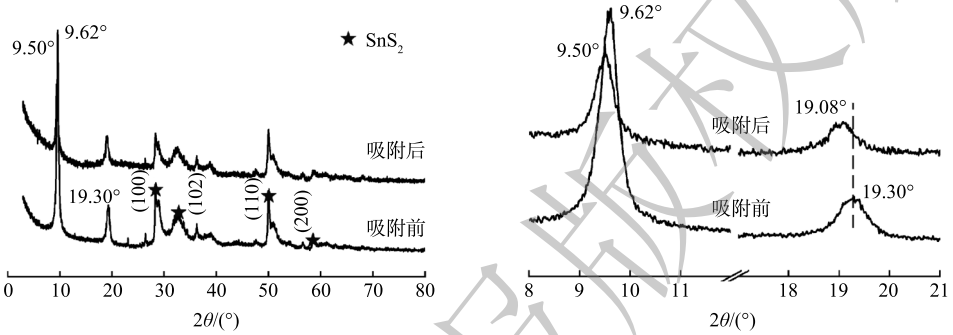
Fig. 7　Elemental mapping images of KZTS-NS before and after adsorption of Cs^+

3) XRD 分析。吸附 Cs^+前后 KZTS-NS 的 XRD 谱图如图 8 所示。由图 8 可知，原始 KZTS-NS 特征峰位于 2θ=9.62°和 19.30°处，表现出典型层状材料的图谱，这与前期研究结果一致[13]。根据布拉格公式可以计算出，该材料位于 2θ = 9.62°和 19.30°的特征峰对应的晶格间距分别为 9.19 Å和 4.60 Å。吸附后特征峰往低

角度方向发生偏移，对应的晶面间距增大。这可能是由于原来位于层间的 K^+被半径更大的 Cs^+所交换，导致层间距增大。该现象在其他研究中也有报道。例如，KMS-1[33] 和 KTS-3[34] 吸附 Cs^+后特征峰也向低角度方向偏移。以上结果说明，K^+和 Cs^+之间的离子交换可能是 KZTS-NS 吸附 Cs^+的主要机理。此外，XRD 图谱中部分峰与 SnS_2 相匹配，说明所制备的 KZTS-NS 含有少量 SnS_2，这可能是水热法合成产生的副产物，该现象在其他金属硫化物的合成过程中也被报道[35]。布拉格公式如式 (10) 所示。

$$d = \frac{\lambda}{2\sin(2\theta/2)} \tag{10}$$

式中：d 为晶格间距，Å；λ 为 X 射线入射波长，Å ；XRD 采用 CuKα 辐射，λ = 1.541 8 Å；2θ 为 XRD 衍射峰位置，°。



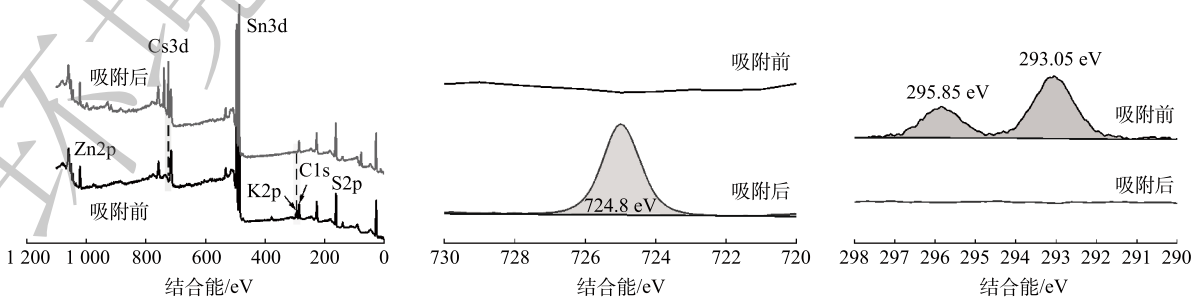
（a）吸附前后KZTS-NS的XRD图谱　　（b）XRD局部放大图

图 8　吸附前后 KZTS-NS 的 XRD 谱图

Fig. 8　XRD patterns of KZTS-NS before and after adsorption

4) XPS 分析。为了进一步分析 KZTS-NS 吸附 Cs^+的机理，用 XPS 对吸附 Cs^+前后的 KZTS-NS 材料进行了表征。吸附前 KZTS-NS 的 XPS 谱图如图 9(a) 的黑线所示。从图谱中可以看到 K、Zn、Sn、S 以及 C 元素的峰。其中 C1s 峰是外加碳源引起的，用于校正结合能，其标准结合能为 284.8 eV；而 K2p、Zn2p、Sn3d、S2p 特征峰的出现则与元素分布结果 (图 7(a)) 一致，再次证实 KZTS-NS 由 K、Zn、Sn 和 S 组成。KZTS-NS 吸附后的 XPS 图谱如图 9(a) 的红线所示。从吸附后的图谱中可以发现 Cs3d 的特征峰，该特征峰在高分辨率图谱中更为明显 (图 9(b))，说明 KZTS-NS 成功捕获了 Cs^+。这与 XRD 谱图主峰发生低角度偏移的结果相一致。图 9(c) 为 K2p 的高分辨率图谱。从该图可以看出吸附后 K2p 的峰完全消失，说明位于 KZTS-NS 层间的 K^+被 Cs^+完全交换。在图 7(d) 中也可以观察到 K 原子占比为 0，与 XPS 结果一致。综上所述，KZTS-NS 是通过其上 K^+和溶液中 Cs^+之间的离子交换而吸附 Cs^+，并且 KZTS-NS 上的 K^+可完全被 Cs^+所交换。

5) 吸附机理分析。为了进一步验证 K^+和 Cs^+之间的离子交换机理，研究了不同温度下 KZTS-NS 吸附 Cs^+的量与 KZTS-NS 中 K^+的脱附量之间的关系。以吸附 Cs^+的量为横坐标、吸附后 KZTS-NS 在溶液中脱



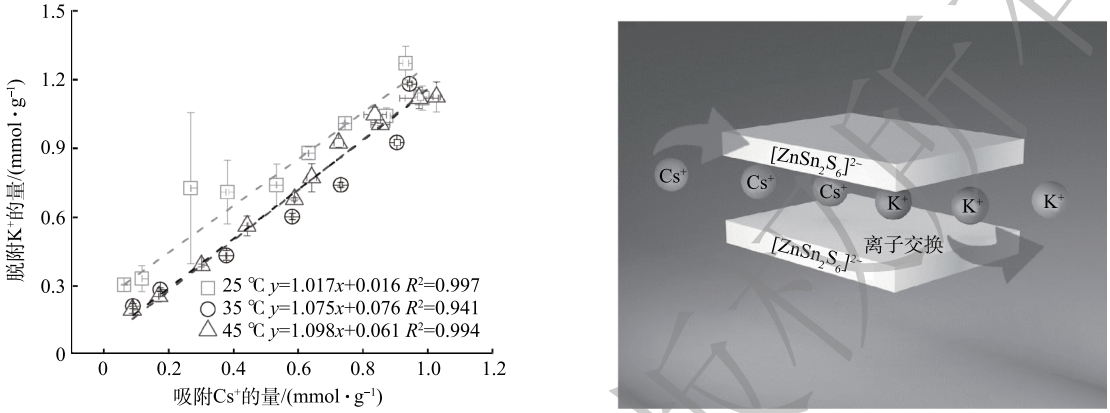
（a）全谱扫描图　　（b）Cs3d高分辨率图　　（c）K2p高分辨率图

图 9　KZTS-NS 吸附 Cs^+前后的 XPS 谱图

Fig. 9　XPS spectra of KZTS-NS before and after Cs^+ adsorption

环境工程学报版权所有

附 K^+量为纵坐标，画出二者的关系图并进行相关性分析，结果如图 10(a) 所示。由图 10(a) 可知，吸附 Cs^+的量和脱附 K^+的量相关性较强，不同温度下拟合的相关系数 (R^2) 均高于 0.941，并且拟合直线的斜率均接近于 1。这说明 KZTS-NS 在吸附过程中，每吸附 1 mol 的 Cs^+，就会有 1 mol 的 K^+从 KZTS-NS 上脱附到水溶液中，再次证实 Cs^+和 K^+之间的离子交换是 KZTS-NS 吸附 Cs^+的主要机理 (图 10(b))。



(a) 不同温度下KZTS-NS吸附Cs^+的量与脱附K^+的量的关系　　(b) KZTS-NS对Cs^+的吸附机理

图 10　不同温度下 KZTS-NS 吸附 Cs^+的量与脱附 K^+的量的关系图与 KZTS-NS 对 Cs^+的吸附机理图

Fig. 10　Relationship between the absorption amount of Cs^+ by KZTS-NS and the desorption amount of K^+ at different temperatures and the adsorption mechanism of KZTS-NS for Cs^+

3　结论

1) KZTS-NS 对 Cs^+具有快速的吸附动力学特性，10 min 即可达到平衡，吸附等温线符合 Langmuir 模型，最大吸附容量为 133.96 $mg \cdot g^{-1}$，KZTS-NS 对 Cs^+的吸附是个自发、吸热且熵增的过程。

2) KZTS-NS 具有良好的环境适应性，能够在 pH 为 3~10 内保持较好的吸附性能，并且在共存离子存在下对 Cs^+具有较好的吸附能力，溶液中共存离子对吸附性能的影响排序为 $Mg^{2+}>Ca^{2+}>Na^+>K^+$。

3) KZTS-NS 对受放射性 Cs^+污染的实际水体具有一定的处理能力，在自来水中、矿泉水、湖水和海水中对 Cs^+的去除率分别为 42.14%、25.15%、14.14% 和 4.44 %。

4) KZTS-NS 具有纳米片状形貌，K、Zn、Sn、S 元素在材料表面上分布均匀且原子比例为 9.55:7.07:23.38:60.01，吸附 Cs^+后 K 原子在材料中占比为 0。KZTS-NS 对水中 Cs^+的吸附机制为 K^+和 Cs^+之间的离子交换，材料上的 K^+可完全被 Cs^+交换。

参 考 文 献

[1] 王铁君, 余功铭. 全球核电现状及发展前景展望[J]. 世界石油工业, 2022, 29(4): 78-80.

[2] MATSUDA K, YAMAMOTO S, MIYAMOTO K. Comparison of ^{137}Cs uptake, depuration and continuous uptake, originating from feed, in five salmonid fish species[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2020, 222: 106350.

[3] FIGUEIREDO B R, CARDOSO S P, PORTUGAL I, et al. Inorganic ion exchangers for cesium removal from radioactive wastewater[J]. Separation & Purification Reviews, 2018, 47(4): 306-336.

[4] VALSALA T P, SONAVANE M S, KORE S G, et al. Treatment of low level radioactive liquid waste containing appreciable concentration of TBP degraded products[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 196: 22-28.

[5] RANA D, MATSUURA T, KASSIM M A, et al. Radioactive decontamination of water by membrane processes: A review[J]. Desalination, 2013, 321: 77-92.

[6] SINGH S, EAPEN S, THORAT V, et al. Phytoremediation of ^{137}cesium and ^{90}strontium from solutions and low-level nuclear waste by Vetiveria zizanoides[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2008, 69(2): 306-311.

[7] WANG K Y, SUN M, DING D, et al. Di-lacunary $[In_6S_{15}]^{12-}$ cluster: The building block of a highly negatively charged framework for superior Sr^{2+} adsorption capacities[J]. Chemical Communications, 2020, 56(23): 3409-3412.

[8] UCHIDA S, NAITOH M, SUZUKI H, et al. Evaluation of accumulated fission products in the contaminated water at the fukushima daiichi nuclear power plant[J]. Nuclear Technology, 2014, 188(3): 252-265.

[9] MANOS M J, DING N, KANATZIDIS M G. Layered metal sulfides: Exceptionally selective agents for radioactive strontium removal[J]. Proceedings of the

National Academy of Sciences, 2008, 105(10): 3696-3699.
[10] YANG C Y, SUH Y J, CHO K. Highly selective cesium removal under acidic and alkaline conditions using a novel potassium aluminum thiostannate[J]. Chemosphere, 2022, 301: 134610.
[11] FENG M L, SARMA D, GAO Y J, et al. Efficient removal of $[UO_2]^{2+}$, Cs^+, and Sr^{2+} ions by radiation-resistant gallium thioantimonates[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(35): 11133-11140.
[12] YU J M, LUO D, MA Z J, et al. Effective enrichment of low-concentration rare-earth ions by three-dimensional thiostannate $K_2Sn_2S_5$[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(46): 55188-55197.
[13] ZHANG M D, GU P, YAN S, et al. A novel nanomaterial and its new application for efficient radioactive strontium removal from tap water: KZTS-NS metal sulfide adsorbent versus CTA-F-MF process[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 391: 123486.
[14] ZHANG M D, GU P, YAN S, et al. Effective removal of radioactive cobalt from aqueous solution by a layered metal sulfide adsorbent: Mechanism, adsorption performance, and practical application[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 256: 117775.
[15] CHEGROUCHE S, MELLAH A, BARKAT M. Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies[J]. Desalination, 2009, 235(1): 306-318.
[16] PIETRELLI L, IPPOLITO N M, FERRO S, et al. Removal of Mn and As from drinking water by red mud and pyrolusite[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 237: 526-533.
[17] CHEN Y, WANG Z X, LIU S R, et al. Layered metal sulfide NMTS for rapid removal of radioactive strontium ions from aqueous solution[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 310: 122887.
[18] MA C, QI C Y, WEI D B, et al. Novel Zr-doped thiostannate spinning fiber (Fiber-KZrTS) for highly efficient and renewable recovery of cesium and strontium from geothermal water[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(10): 13589-13599.
[19] TRAN H N, YOU S J, HOSSEINI BANDEGHARAEI A, et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review[J]. Water Research, 2017, 120: 88-116.
[20] MERTZ J L, FARD Z H, MALLIAKAS C D, et al. Selective removal of Cs^+, Sr^{2+}, and Ni^{2+} by $K_{2x}Mg_xSn_{3-x}S_6$ (x = 0.5–1) (KMS-2) relevant to nuclear waste remediation[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(10): 2116-2127.
[21] 辜证成, 邹若雪, 崔政, 等. 水铝英石对 Cs 的吸附及固化性能研究[J]. 原子能科学技术, 2023, 57(2): 234-243.
[22] 董超超, 邓小川, 王斌, 等. 以硅藻土为原料制备铯吸附剂及其吸附性能初探[J]. 无机盐工业, 2021, 53(6): 134-139.
[23] 杜明阳, 邹京, 豆俊峰, 等. 钾改性蒙脱石磁性微球对铯的吸附性能[J]. 环境化学, 2021, 40(3): 779-789.
[24] 张琪, 陆春海, 陈敏, 等. 铯分离提取的研究现状[J]. 广州化工, 2015, 43(22): 1-3.
[25] WU Y, MIMURA H, NIIBORI Y, et al. Study on adsorption behavior of cesium using ammonium tungstophosphate(AWP)-calcium alginate microcapsules[J]. Science China(Chemistry), 2012, 55(9): 1719-1725.
[26] TABATABAEEFAR A, KESHTKAR A, MOOSAVIAN M. Preparation and characterization of a novel electrospun ammonium molybdophosphate/polyacrylonitrile nanofiber adsorbent for cesium removal[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015, 305: 653-664.
[27] 黄玉婷, 张祖磊, 沈纯怡. 三钛酸钠晶须固相萃取水溶液中锶、钴、铯的吸附动力学和等温线研究[J]. 嘉兴学院学报, 2011, 23(6): 55-60.
[28] LIAO Y Y, LI J R, ZHANG B, et al. Robust and flexible thioantimonate materials for Cs^+ remediation with distinctive structural transformation: A clear insight into the ion-exchange mechanism[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(4): 5275-5283.
[29] ZHAO Y M, CHENG L, WANG K Y, et al. pH-controlled switch over coadsorption and separation for mixed Cs and Sr by an acid-resistant potassium thioantimonate[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(21): 2112717.
[30] LI W A, LI J R, ZHANG B, et al. Layered thiostannates with distinct arrangements of mixed cations for the selective capture of Cs^+, Sr^{2+}, and Eu^{3+} ions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(8): 10191-10201.
[31] KANG Y K, LEE H, HA T D C, et al. Thiostannate coordination transformation-induced self-crosslinking chalcogenide aerogel with local coordination control and effective Cs^+ remediation functionality[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(6): 3468-3480.
[32] PEARSON R G. Acids and Bases[J]. Science, 1966, 151(3707): 172-177.
[33] MANOS M J, KANATZIDIS M G. Highly efficient and rapid Cs^+ uptake by the layered metal sulfide $K_{2x}Mn_xSn_{3-x}S_6$(KMS-1)[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(18): 6599-6607.
[34] SARMA D, MALLIAKAS C D, SUBRAHMANYAM K S, et al. $K_{2x}Sn_{4-x}S_{8-x}$(x=0.65-1): A new metal sulfide for rapid and selective removal of Cs^+, Sr^{2+} and UO_2^{2+} ions[J]. Chemical Science, 2016, 7: 1121-1132.
[35] NEEWAY J J, ASMUSSEN R M, LAWTER A R, et al. Removal of TcO_4^- from representative nuclear waste streams with layered potassium metal sulfide materials[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(11): 3976-3983.

(责任编辑: 曲娜)

环境化学版权所有

Adsorptive removal performance and mechanism of cesium ion from aqueous solutions by a K/Zn/Sn/S metal sulfide

HONG Qisheng[1,2,3], MU Jingli[2,3], ZHANG Yan[1,2,3], YUAN Zongsheng[2,3], YANG Liyang[1], ZHANG Mingdong[2,3,*]

1. College of Environment & Safety Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. College of Geography and Oceanography, Minjiang University, Fuzhou 350108, China; 3. Fuzhou Institute of Oceanography, Fuzhou 350108, China
*Corresponding author, E-mail：zmd@mju.edu.cn

Abstract A nanosheet-like K/Zn/Sn/S metal sulfide (KZTS-NS) was synthesized by a hydrothermal method. The adsorption properties and mechanism of KZTS-NS towards Cs^+ was investigated. The results showed that fast adsorption of Cs^+ occurred by KZTS-NS with an equilibrium time of only 10 minutes and Cs^+ removal rate of 96.50%. The adsorption isotherms were well fitted with the Langmuir model, and the calculated maximum adsorption capacity reached 133.96 $mg \cdot g^{-1}$, which was higher than other reported adsorbents. The adsorption of Cs^+ by KZTS-NS was a spontaneous, endothermic, and entropy-increasing process. KZTS-NS had a good performance on Cs^+ adsorption in the pH range of 3-10. The inhibitory effect of coexisting ions on Cs^+ adsorption by KZTS-NS followed the sequence of $Mg^{2+}>Ca^{2+}>Na^+>K^+$. The removal rates of Cs^+ by KZTS-NS in tap water, mineral water, lake water, and seawater were 42.14%, 25.15%, 14.14%, and 4.44%, respectively. The KZTS-NS before and after cesium ion (Cs^+) adsorption was characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), etc. to reveal the Cs^+ adsorption mechanism. Results showed that the nanosheet-like morphology of KZTS-NS remained unchanged before and after adsorption of Cs^+. K, Zn, Sn, and S elements were evenly distributed on the surface of KZTS-NS. The XRD characteristic peaks after Cs^+ adsorption shifted towards a lower 2θ value, corresponding to an increase in crystal plane spacing. The XPS spectra and quantitative analysis indicated that the adsorption mechanism of KZTS-NS for Cs^+ was ion exchange. In summary, KZTS-NS could rapidly and efficiently remove Cs^+ from wastewater and showed a great potential for further application. This study provides a technical reference and the basic data supports for the treatment of wastewater containing radioactive Cs^+ ions.

Keywords metal sulfide; adsorbent; cesium; radioactive contamination; ion exchange

环境工程学报版权所有