# 木屑和稻秆基生物质炭对汞的吸附特性比较

# 赵凌宇1,王延华1,2\*,杨浩1,2,王红1,徐美娜1,王丹1

(1.南京师范大学地理科学学院,南京 210023; 2.江苏省地理信息资源开发与利用协同创新中心,南京 210023)

摘 要:在 600℃热解条件下制得木屑和稻秆两种生物质炭,用于比较不同类型的生物质炭对水溶液中重金属 Hg(Ⅱ)的吸附特性,通过分析溶液 pH 值、吸附剂投加量和吸附时间对吸附的影响,探讨了其吸附动力学行为和汞的去除机理。实验结果表明,溶液 pH 值为 5 时,两种生物质炭对溶液中 Hg(Ⅱ)的去除效果最佳;等温线数据能较好地拟合 Langmuir 方程,假二阶动力学方程则能较好地描述吸附动力学过程,由粒子内扩散模型分析可知两种生物质炭的吸附过程均受内扩散和膜扩散共同控制。SEM-EDS 分析 结果表明,生物质炭对 Hg(Ⅱ)的吸附机制涉及离子交换作用,同时还可能包括还原作用和生物质炭羟基与羧基与汞的络合作用。 关键词:生物质炭;吸附;Hg(Ⅱ);等温线;吸附动力学

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)03-0556-07 doi:10.11654/jaes.2015.03.019

#### Adsorption of Hg(II) by Biochars Produced from Sawdust and Rice Straw

ZHAO Ling-yu<sup>1</sup>, WANG Yan-hua<sup>1,2\*</sup>, YANG Hao<sup>1,2</sup>, WANG Hong<sup>1</sup>, XU Mei-na<sup>1</sup>, WANG Dan<sup>1</sup>

(1.School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China; 2.Jiangsu Center for Collaborative Innovation in Geographical Information Resource Development and Application, Nanjing 210023, China)

Abstract: Biochar can greatly adsorb heavy metals from aqueous solution, thus significantly reducing their concentrations in water environment. In the present study, two biochars obtained from sawdust and rice straw at 600 °C were used to study their Hg (II) adsorption from aqueous solution under different solution pH, sorbent rates, and contact time. The optimum pH value for Hg(II) adsorption by biochars was approximately 5. Langmuir isotherm model fitted the isotherm data of Hg(II) adsorption by both biochars, suggesting a functional group–limited sorption process. Kinetics of Hg(II) adsorption by two biochars could be well described by the pseudosecond–order model. The intraparticle diffusion model illustrated that the adsorption of Hg(II) by two biochars was controlled by internal diffusion and membrane diffusion. The scanning electron microscopy showed that the ion exchange was a major process for the Hg(II) removal. Meanwhile, reduction and complexation reaction might also be responsible for the Hg(II) adsorption.

Keywords: biochar; adsorption; Hg( II ); isotherm; kinetics

汞是一种毒性很强的重金属,摄入量超过10 μg·L<sup>-1</sup>就会对生物体产生危害,环境中的汞主要来源 于燃煤、混汞炼金、塑料及电子工业和氯碱工业<sup>11</sup>,全 球每年向环境中排放的汞量达4.4~7.5万t<sup>21</sup>。为了降 低含汞废水毒性并符合安全排放标准,需要在其排放 到环境中之前去除废水中的重金属。去除废水中汞的 常见方法有沉淀、电解、离子交换、吸附、溶剂萃取和 反渗透等方法<sup>[3-5]</sup>,然而当溶液中汞浓度较低时这些方

作者简介:赵凌宇(1990—),女,江苏靖江人,硕士研究生,主要研究方 向为环境污染物控制技术。

 $E-mail: zhaolingyu\_1990@126.com$ 

\*通信作者:王延华 E-mail:wanyanhua@njnu.edu.cn

法存在去除率低,且费用昂贵等缺点,迫切需要发展 废水中汞去除的新处理技术。

生物质炭是生物质在厌氧或者绝氧的条件下热 解产生的含碳丰富的固体物质,制备生物质炭的原料 主要是农业、林业及动物废弃物<sup>[6]</sup>。生物质炭来源广 泛,制备简单,能够实现废弃物的循环利用,同时作为 一种生物燃料,很容易对吸附重金属后的生物质炭进 行后续处置。已有研究表明,生物质炭对重金属和有 机污染物表现出了良好的吸附性能,例如鸡粪生物 质炭对 Cd 的最大吸附量达到 54.3 mg·g<sup>-1[7]</sup>,稻秆秸 秆炭对 Pb 和 Cd 的最大吸附量分别为 126.58、60.61 mg·g<sup>-1[8]</sup>。由于生物质炭吸附汞的相关研究还不全面, 对生物质炭吸附汞的吸附特性及吸附机理也有待进 一步完善。目前各种生物材料对汞的去除已有一定

收稿日期:2014-10-30

基金项目:国家自然科学基金(41030751,41273102);江苏高校优势学 科建设工程资助项目

研究,如 Das 等<sup>19</sup>研究表明花斑曲霉吸附汞的主要机 制是官能团之间的络合;Killc 等<sup>[10]</sup>发现活化的污泥生 物质吸附汞的过程中释放了大量的碱性金属离子 (Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>),说明吸附过程中涉及离子交换机 制。木屑和稻秆是林业、农业废弃物,焚烧秸秆既浪费 资源又污染环境,本研究将其热解制备的生物质炭作 为生物吸附剂去除模拟废水中的 Hg(II),以期为工 业废水中汞的去除以及汞污染土壤修复提供数据支 持和试验方法参考。

# 1 材料和方法

#### 1.1 生物质炭的制备

生物质炭的制备:以木屑、稻秆为原材料制备生物质炭(分别记为 MX、DG)。将原材料烘干、粉碎、过20目筛,于60℃下烘干24h,之后取适量的生物质粉末于100 mL的陶瓷坩埚中,轻轻压实后盖上盖子,将坩埚放入马弗炉(SG-XL1200,上海)中,600℃裂解4h。冷却至室温后取出,磨细过60目筛备用。

## 1.2 生物质炭理化性质的测定

(1)pH值:将0.5g生物质炭样品置于50mL的 离心管中,加入12.5mL的去离子水,混匀,在25℃ 下振荡24h,用pH计(SevenCompact S220K,瑞士)测 定浑浊液pH值,每个样品平行测定2次。

(2)酸性官能团:采用 Boehm 滴定法<sup>□□</sup>测定,称取 1g生物质炭于 40 mL 水中,用 1:1(体积比)HCl 调节 pH 值至 5,放置 7 d,烘干待测。准确称取 3 份 0.1 g 此生物质炭于 50 mL 离心管中,分别加入 10 mL 浓度 为 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaOH 溶液。在 25 ℃下振荡 24 h,过 0.45 μm 滤膜得 5 mL 滤液,加入 10 mL 浓度为 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 的 HCl 预酸化,用 0.05 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 滴定,滴定终点 pH 为 7,并计算生物质 炭酸性官能团的量。

(3)扫描电镜(SEM-EDS):取 10 mg 生物质炭样 品黏于样品台上,在扫描电镜(JSM-5610LV,日本)上 观察形貌特征和 X 光微区分析。

(4)红外光谱(FTIR):将 0.01 g 生物质炭与 KBr 混合,压片制样,用傅立叶变换红外光谱联用仪 (NEXUS670,美国)测定吸附 Hg(Ⅱ)前后生物质炭的 红外光谱,扫描波数范围为 20~4500 cm<sup>-1</sup>,分辨率 0.09 cm<sup>-1</sup>,波数精度 0.01 cm<sup>-1</sup>。

(5)Hg(Ⅱ)浓度:用 2.5%NaBH₄和 0.8%NaOH 作
 为还原剂,冷原子吸收光谱仪(PerkinElmer AA800,美
 国)测定。

### 1.3 Hg(Ⅱ)的吸附试验

为研究 pH 值对生物质炭吸附 Hg(II)的影响, 用 HNO<sub>3</sub>和 NaOH 将初始溶液 pH 值分别调至 2~8, 在 Hg(II)的浓度为 15 mg·L<sup>-1</sup>,生物质炭的投加量为 4 g·L<sup>-1</sup>,温度为 25 ℃的条件下,振荡 24 h。为研究生 物质炭的投加量对吸附的影响,在最佳 pH 值,Hg (II)的浓度为 15 mg·L<sup>-1</sup>,温度为 25 ℃的条件下,分别 加入 0.2~12 g·L<sup>-1</sup> 的生物质炭,振荡吸附 24 h;之后, 3000 r·min<sup>-1</sup> 离心 10 min,过 0.45  $\mu$ m 滤膜得吸附平 衡液。测定平衡液中的 Hg(II)浓度,以此来确定吸附 最佳 pH 值以及生物质炭投加量。

等温吸附试验:称取 0.06 g 生物质炭于 50 mL 塑 料离心管中,加入 20 mL 不同浓度的 Hg(Ⅱ)标液,用 HNO<sub>3</sub>和 NaOH 调至 pH 值为 5,在 25 ℃下振荡 4 h。 吸附之后,3000 r·min<sup>-1</sup> 离心 10 min,过 0.45 µm 滤膜 得吸附平衡液,测定其中的 Hg(Ⅱ)浓度。

动力学吸附试验:取 0.06 g 生物质炭于 50 mL 塑 料离心管中,加入 20 mL Hg(Ⅱ)标液(15 mg·L<sup>-1</sup>),用 HNO<sub>3</sub>和 NaOH 将悬液调至 pH 值为 5,在 25 ℃下振 荡,于反应进行 10、20、30、40、50、60、90、120、180、 240、480、960、2440 min 时分别取样,3000 r·min<sup>-1</sup> 离 心 10 min,过 0.45 μm 滤膜得吸附平衡液,测定平衡 液中 Hg(Ⅱ)浓度。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 pH 值对生物质炭吸附 Hg(Ⅱ)的影响

pH 值是影响重金属吸附过程的重要因素,溶液 初始 pH 值会影响金属离子的形态和吸附剂表面官 能团的电离状态<sup>[12]</sup>。pH 值变化对两种生物质炭吸附 Hg(Ⅱ)的影响如图 1 所示,在测定的 pH 值范围内, 汞的去除率随着 pH 值的增大而增大,在 pH 值为 5 时达到最大值,随后去除率呈下降的趋势,因此本研 究吸附试验均在 pH 值为 5 的条件下进行。

在较低的 pH 条件下,溶液中大量的质子使吸附 剂表面活性位点质子化,对 Hg(Ⅱ)产生静电排斥而 导致去除率较低。随着 pH 值增加,活性位点的去质 子化导致吸附剂表面的负电荷密度增加,可以结合更 多的正电荷,H\*的竞争能力减弱<sup>112</sup>。不同于其他金属 (如 Cd 和 Pb)以自由离子的形态存在于溶液中,汞以 中性盐的形态存在,主要为 HgCl<sub>2</sub>、HgClOH、Hg(OH)<sub>2</sub>, 因此吸附剂表面正电荷的减少是吸附能力增加的主要 原因<sup>113</sup>。当 pH<4.5 时,汞溶液中主要是可溶性 HgCl<sub>2</sub>; 随着 pH 值增加,水解作用使得 HgClOH 和 Hg(OH)<sub>2</sub> 增加,由于 HgClOH 比 HgCl₂ 更容易被吸附<sup>[14]</sup>,使吸附 量随 pH 值的增加而变大;而当 pH>7 时,溶液中以 Hg(OH)₂ 为主,OH-会占据吸附剂的吸附位点<sup>[15]</sup>,减少 Hg(Ⅱ)的吸附。

另外,吸附剂表面的主要官能团的离子化状态也 与汞的去除有关。从图 1 中我们可以发现,当 pH 较 高时,生物质炭对汞的去除率也较强。这可能与羧基 的去质子化有关,使得汞化合物更容易被去除,已有 研究证实吸附剂表面的羧化物会和中性汞化合物相 互作用<sup>[16]</sup>。

值得注意的是,稻秆生物质炭在强酸条件下仍对 Hg(II)有较强的去除率,可能与稻秆生物质炭的可 氧化官能团使金属还原有关<sup>[15]</sup>。这对应用于酸性废水 如矿山废水中汞的去除具有重要的意义。



by two biochars

#### 2.2 生物质炭投加量对吸附的影响

Hg(Ⅱ)的去除率随着生物质炭投加量的增加而 加强(图2)。木屑和稻秆两种生物质炭在投加量为 0.2~1 g·L<sup>-1</sup> 时,汞的去除率呈线性增加,分别为



图 2 生物质炭投加量对吸附的影响



农业环境科学学报 第 34 卷第 3 期

63.13%~89.81%和 51.87%~89.20%。其原因可能是当 投加量较低时,生物质炭表面少量的吸附位点与金属 离子结合呈现饱和,溶液中剩余的金属离子较多<sup>[17]</sup>。 随着生物质炭质量浓度的增加,吸附表面积增加,提 供了更多的吸附位点,使 Hg(II)更容易渗透入吸附 位点。当木屑和稻秆生物质炭的投加量为 3 g·L<sup>-1</sup>时, 汞去除率达到 97%以上,基本达到吸附饱和<sup>[19]</sup>。 2.3 吸附时间对生物质炭吸附 Hg(II)的影响

由生物质炭对 Hg(Ⅱ)吸附动力学曲线可知(图 3),吸附过程可以分为快速吸附和慢速吸附两个阶 段,木屑和稻秆生物质炭对 Hg(Ⅱ)的吸附速率在反 应开始 40 min 内增幅比较大,之后趋于平缓,分别在 反应进行12h和4h后吸附量达到最大并趋于平衡。 初始阶段,由于生物质炭表面吸附位点较多,Hg(Ⅱ) 能与其吸附位点快速结合,且吸附主要发生在外表面 上,故吸附量迅速增大<sup>[19]</sup>;随着吸附的进行,Hg(II)逐 渐进入生物质炭孔隙中,Hg(Ⅱ)在孔隙中的传质 速度相对较慢,同时由于固液相对 Hg(Ⅱ)的排斥, Hg(Ⅱ)将会很难与剩余的吸附位点结合,因此吸附 速率增加缓慢,逐渐达到吸附平衡。两种生物质炭对 Hg(Ⅱ)吸附的快慢及达到平衡时间有较大差异,可 能与不同原料的生物质炭具有不一样的微孔结构和 表面性质有关。木屑生物质炭对溶液中 Hg(Ⅱ)的吸 附是较慢的动力学过程,可能是因为 Hg(Ⅱ)扩散至 木屑基质较慢[20]。

#### 2.4 吸附等温线分析

吸附等温线对于描述吸附质和吸附剂之间的相 互作用至关重要,用来反映吸附剂对吸附质亲和力强 弱。本研究采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型 分析生物质炭对 Hg(II)的吸附过程,其表达式分别 为公式(1)和公式(2)。



图 3 吸附时间对生物质炭吸附 Hg(II)的影响

Figure 3 Effect of contact time on adsorption of Hg(  $\rm I\!I$  ) by biochars

$Q_{\rm e} = \frac{Q_{\rm m} K_{\rm L} C_{\rm e}}{1 + K_{\rm L} C_{\rm e}}$	(1)
$Q_{\rm e}=K_{\rm f}C_{\rm e}^{1/n}$	(2)

式中: $Q_e$ 为平衡吸附量, mg·g<sup>-1</sup>; $C_e$ 为平衡液中重金属 的浓度,mg·L<sup>-1</sup>;K<sub>L</sub> 为吸附常数;Q<sub>m</sub> 是单分子层的饱 和吸附容量,  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $K_f$ 为 Freundlich 吸附容量的参 数;n 是关于吸附强度的经验参数,其值由材料的异 质性改变。

两种生物质炭对 Hg(Ⅱ)的等温吸附线如图 4, 从等温线的形状上看,MX 和 DG 生物质炭的等温线 符合 BDDT 分类中的 I 型等温线,因此选择常用的 Langmuir 和 Freundlich 方程进行拟合。两种方程拟合 的参数和相关系数见表 1。Langmuir 方程能很好地描 述两种生物质炭对 Hg(Ⅱ)溶液的吸附行为,说明这 两种生物质炭对 Hg(Ⅱ)的吸附过程以单层吸附为 主,以吸附剂表面的官能团为吸附位点<sup>[12]</sup>;Langmuir 方程拟合结果表明,MX的最大吸附量为60.2 mg·g<sup>-1</sup>, 高于稻秆生物质炭的吸附量。通过 Boehm 滴定法得 出 MX、DG 生物质炭总酸性基团量分别为1.25、0.64 mmol·g<sup>-1</sup>,较高的酸性官能团总量可能是导致 MX 最 大吸附量较强的原因之一,同时还可能与生物质炭的 去质子化状态有关<sup>[21]</sup>。Freundlich 方程拟合的相关性 系数分别为 0.924 和 0.926, 同种吸附剂的拟合结果 均低于 Langmuir 方程。

表 2 将本研究所选的生物质炭吸附 Hg(Ⅱ)的



图 4 生物质炭对 Hg(Ⅱ)的等温吸附线 Figure 4 Isotherms of Hg( II ) adsorption by biochars

表1 吸附等温线模型的相关参数

Table 1 Parameters of isotherm models for Hg( II )

adsorption	by	biochars
------------	----	----------

生物质炭	La	angmuir 方	eundlich夫	undlich 方程		
	$Q_{\mathrm{m}}$	$K_{ m L}$	$R^2$	$K_{ m f}$	1/n	$R^2$
MX	60.241	0.161	0.961	10.960	0.353	0.924
DG	34.965	0.366	0.968	7.766	0.317	0.926

biochars and different biosorbents					
吸附剂	$Q_m/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	文献			
木屑生物质炭	60.2	本研究			
稻秆生物质炭	35.0	本研究			
麦芽花根生物质炭	103.0	[22]			
黑曲霉	40.5	[23]			
小环藻	11.9	[24]			
骆驼骨炭	28.2	[25]			
蓖麻叶	28.4	[26]			
裙带菜	33.8	[27]			

能力与其他生物吸附剂进行比较,发现生物质炭对 Hg(Ⅱ)的最大吸附量高于大多数的生物材料,因而 将生物质炭应用于废水中 Hg(Ⅱ)的去除具有非常重 要的意义。

#### 2.5 吸附动力学分析

吸附过程的动力学研究主要用来描述吸附剂吸 附溶质的速率快慢,通过动力学模型对数据进行拟 合,从而探讨两种生物质炭对 Hg(Ⅱ)的吸附机制<sup>[28]</sup>。 应用准一级、假二阶动力学方程模拟吸附动力学过 程,方程线性形式如下:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - tk_1 \tag{3}$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e$$
 (4)

式中: $Q_e$ 为平衡吸附量, mg·g<sup>-1</sup>; $Q_t$ 是 t 时刻的吸附量,  $mg \cdot g^{-1}; k_1$ 为一阶吸附动力学平衡常数,min<sup>-1</sup>; k<sub>2</sub>为一 级吸附动力学平衡常数,g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>。

由表3可知,试验得出的吸附量与准一级动力学 方程拟合曲线计算得到的吸附量相差较大,且相关性 不好,因此不能用准一级方程来描述两种生物质炭对 Hg(Ⅱ)的吸附。这可能和准一级模型的局限性有关, 通常只适合用来描述吸附初始阶段的动力学,而不能 准确地描述吸附的全过程[29]。由假二阶动力学方程拟 合结果(表3)可知,理论吸附值和计算得到的吸附值 非常接近,且两种生物质炭的相关性系数(R<sup>2</sup>)均接近 1,因此本实验采用的两种生物质炭对 Hg(Ⅱ)的吸附 均符合假二阶动力学方程。这说明化学吸附是整个吸 附过程中的一个重要限速步骤[30]。

Hg(Ⅱ)从液相主体移至生物质炭颗粒表面的过 程可分为3个阶段:Hg(Ⅱ)经液膜扩散至生物质炭 表面;Hg(Ⅱ)由表面向生物质炭内部扩散;Hg(Ⅱ)在 生物质炭活性位点发生化学反应。一般来说,第三阶 段吸附速度很快,吸附质会迅速在活性位点上达到吸

表 2 不同类型生物吸附剂的吸附 Hg(Ⅱ)能力的比较 Table 2 Comparison of Hg( II ) sorption capacity by

		表 3	吸附动	力学模	型相关	も参数		
,	Table 3	8 Paran	neters of adsorpt	two kino ion by b	etic mo viochar	dels fo s	r Hg( ∏	)
-	ł	隹一级幸	动力学模型	型	í	関ニ阶支	动力学模	型
1	l.	0	0	$R^2$	Ŀ.	0	0	

而日	11	E -10,49,	川子伝	ж.	10	x01 49.	17月子(天)	±.
坝日	$k_1$	$Q_{ m eexp}$	$Q_{ m ecal}$	$R^2$	$k_2$	$Q_{ m eexp}$	$Q_{ m e cal}$	$R^2$
MX	0.003	2.285	6.542	0.883	0.006	6.105	6.542	0.998
DG	0.003	0.503	4.735	0.848	0.033	4.640	4.735	1.000

附平衡,因此扩散速率快慢取决于膜扩散和颗粒内扩散。为确定生物质炭吸附 Hg(Ⅱ)过程中吸附速率的限速步骤,本文采用 Weber-Morris 颗粒内扩散方程 来分析两种生物质炭吸附 Hg(Ⅱ)的动力学过程,公式如下:

*Q<sub>t</sub>=K<sub>w</sub>t<sup>0.5</sup>*+I (5) 式中:*Q<sub>t</sub>* 是 *t* 时刻的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;*t* 为反应时间, min;*K<sub>w</sub>* 为内扩散速率常数,mg·g<sup>-1</sup>·min<sup>-0.5</sup>;截距 I 反映 边界层效应,mg·g<sup>-1</sup>。

MX和DG两种生物质炭吸附Hg(II)的Weber-Morris曲线如图5,拟合得出的方程参数见表4。 Weber-Morris曲线分为两个线性阶段,两种生物质 炭对应的拟合线均未通过原点,说明粒子内扩散不 是唯一的限速步骤,膜扩散在整个吸附过程中起着 重要的作用。MX和DG两种生物质炭吸附Hg(II) 过程中第二阶段的吸附速率常数远低于第一阶段, 这就可以解释初始阶段吸附速率较快。同时发现



图 5 颗粒内扩散方程拟合曲线

Figure 5 Plots of intra-particle diffusion equation for Hg(  $\rm I\!I$  ) adsorption by biochars

表 4 颗粒内扩散方程拟合参数

Table 4 Parameters of linear regression of intra-particle

diffusion equation						
项目	$K_{ m wl}$	$B_1/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	$R_1^2$	$K_{w^2}$	$B_2/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	$R_2^2$
MX	0.398	1.620	0.918	0.049	4.283	0.960
DG	0.298	2.349	0.929	0.012	4.215	0.892

# 农业环境科学学报 第 34 卷第 3 期

Weber-Morris 方程对 DG 生物质炭吸附 Hg(II) 拟合 线性方程的截距 I 均高于 MX 生物质炭,边界层厚度 大,说明膜扩散对 DG 生物质炭吸附 Hg(II)的吸附 速率的影响更大。

# 2.6 生物质炭与 Hg(Ⅱ)的作用机制

两种生物质炭的表面形态如图 6,MX 和 DG 两种生物质炭表面形态有很大差别,DG 是长度超过 50 μm 的多层结构物,孔隙较少,而 MX 具有丰富的孔隙 结构,这可能是木屑生物质炭对 Hg(Ⅱ)的最大吸附 量高于稻秆生物质炭的主要原因之一。生物质炭表面 结构的特征可能是导致它们比表面积及吸附特性差 异的主要原因。

EDS分析表明(表 5),吸附之后所有生物质炭的 能谱上均出现了汞峰,从而证实生物质炭已有效吸附 了一定量的汞。从谱图中还可以发现吸附之后生物质 炭上 K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的含量均减少,说明吸附过程中吸 附剂释放出大量的碱性金属离子。该现象与 Mehmet 等<sup>[31]</sup>研究结果一致,说明吸附过程中离子交换机制 导致了吸附剂的碱性金属离子进入到溶液中。

生物质炭吸附溶液中 Hg(Ⅱ)还可能涉及的吸附机制:一是还原作用,Shilpi 等<sup>[32]</sup>研究表明木质纤维素材料对 Hg(Ⅱ)的吸附过程中 Hg(Ⅱ)被还原为



(a)木屑炭 Saw dust



图 6 生物质炭的表面形态 Figure 6 Scanning electron micrograph of biochars

(b)稻秆炭 Rice straw

表 5 两种生物质炭吸附前后 EDS 分析(wt%)

Table 5 EDS analysis of biochars before and after Hg( II ) adsorption

	c	у( = ) Г.		
而日	М	X	D	G
项目 —	吸附前	吸附后	吸附前	吸附后
С-К	85.15	88.13	59.81	69.82
O-K	6.79	5.76	16.67	16.66
Cl–K	0.09	0.04	2.49	0.04
N-K	6.35	5.15	1.06	6.32
Mg-K	0.05	0.04	0.43	0.43
Al–K	0.15	0.08	0.29	0.26
Si-K	0.36	0.15	5.53	3.40
P–K	0.02	0.03	0.48	0.24
К-К	0.62	0.12	10.54	0.75
Ca-K	0.40	0.15	1.68	1.27
Fe-K	0	0.12	0.85	0.34
S-K	0	0.04	0.18	0.05
Na-K	0	0	0	0
Hg–K	0	0.21	0	0.42

Hg(0),木质纤维素材料包含了大量酚官能团,有较 强的还原金属的能力;二是络合作用,生物质炭含有 芳香基、羟基和一些含氧官能团,吸附过程中生物质 炭的羟基和羧基与重金属离子发生了反应, 羧基和 羟基官能团去质子化导致生物质炭表面净负电荷, 可以吸引更多的金属离子到吸附剂表面[33]。下面的 反应式[32]可以用来解释生物质炭表面官能团吸附 Hg(II):

 $2(-COOH) + Hg^{2+} \rightarrow (-COO)_2 - Hg + 2H^+$  $2(-OH) + Hg^{2+} \rightarrow (-O)_2 - Hg + 2H^+$ 

#### 结论 3

(1)木屑和稻秆生物质炭吸附 Hg(Ⅱ)的最佳条 件为: 汞溶液初始浓度为 15 mg·L<sup>-1</sup>, pH 值均为 5, 投 加量均为3g·L<sup>-1</sup>,木屑和稻秆炭对Hg(Ⅱ)的去除率 达到 95%以上;木屑和稻秆炭吸附 Hg(Ⅱ)分别在反 应进行的 12 h 和 4 h 达到平衡,木屑对溶液中 Hg (Ⅱ)的吸附相对较慢。

(2)Langmuir 等温线方程很好地描述了木屑和 稻秆生物质炭吸附 Hg(Ⅱ)的过程,木屑炭吸附 Hg (Ⅱ)的能力强于稻秆炭。两种生物质炭对 Hg(Ⅱ)的 吸附动力学过程符合准二级动力学模型,两种生物质 炭的吸附过程受内扩散和膜扩散共同控制。

(3)SEM-EDS 分析结果表明,吸附之后所有生 物质炭的能谱上均出现了汞峰,K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的含量 却相应减少,说明存在离子交换作用。同时生物质炭 对 Hg(Ⅱ)的吸附机制可能涉及还原作用和生物质 炭羟基和羧基与汞的络合作用,对此还有待进一步 验证。

#### 参考文献:

[1] 孙阳昭,陈 扬,蓝 虹,等.中国汞污染的来源、成因及控制技术路 径分析[J].环境化学, 2013(6):937-942.

SUN Yang-zhao, CHEN Yang, LAN Hong, et al. Study on pollution sources, cause of mercury pollution and its control technical roadmap in China[J]. Environmental Chemistry, 2013, (6):937-942.

- [2] 张荣斌. 工业废水中汞的处理技术[J]. 山东化工, 2007(6):17-22. ZHANG Rong-bin. The Technology in treatment of mercury-containing industrial sewage[J]. Shandong Chemical Industry, 2007(6):17-22.
- [3] 魏扬城,周志红,何志强,等.反渗透水处理设备在污水处理中的应 用[J]. 中国卫生工程学, 2005, 4(4): 246-248.

WEI Yang-cheng, ZHOU Zhi-hong, HE Zhi-qiang, et al. Application of reverse osmosis water treatment equipments on sewage disposal[J]. Chinese Journal of Public Health Engineering, 2005, 4(4): 246-248.

- [4] Melamed R, Da Luz A B. Efficiency of industrial minerals on the removal of mercury species from liquid effluents[J]. Science of the Total Environment, 2006, 368(1):403-406.
- [5] Zhang F S, Nriagu J O, Itoh H. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge[J]. Water Research, 2005, 39(2-3): 389-395.
- [6] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究 进展[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4): 779-785. YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Progress of the research on the properties of biochars and their influence on soil environmental functions[J]. Ecol-
- ogy and Environment, 2011, 20(4):779-785. [7] 徐义亮. 生物炭的制备热动力学特性及其对镉的吸附性能和机理 [D]. 杭州:浙江大学, 2013:45-50. XU Yi-liang. Thermodynamic properties of biochar preparation and sorption characteristics and mechanisms of cadmium onto biochars[D].

Hangzhou: Zhejiang University, 2013:45-50.

- [8] 戴 静, 刘阳生. 四种原料热解产生的生物炭对 Pb2+和 Cd2+的吸附 特性研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2013, 49(6): 1075-1082. DAI Jing, LIU Yang-sheng. Adsorption of Pb2+ and Cd2+ onto biochars derived from pyrolysis of four kinds of biomasses[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2013, 49(6): 1075-1082.
- [9] Das S K, Das A R, Guha A K. A study on the adsorption mechanism of mercury on Aspergillus versicolor biomass[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(24):8281-8287.
- [10] Kilic M, Keskin M E, Mazlum S, et al. Hg( II ) and Pb( II ) adsorption on activated sludge biomass: Effective biosorption mechanism[J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, 87(1-2):1-8.
- [11] 毛 磊, 童仕唐, 王 宇. 对用于活性炭表面含氧官能团分析的 Boehm 滴定法的几点讨论[J]. 炭素技术, 2011, 30(2):17-19. MAO Lei, TONG Shi-tang, WANG Yu. Discussion on the Boehm titration method used in analysis of surface oxygen functional groups on ac-

tivated carbon[J]. Carbon Techniques, 2011, 30(2):17-19.

- [12] Sari A, Tuzen M. Removal of mercury(II) from aqueous solution using moss(*Drepanocladus revolvens*) biomass; Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1-3);500–507.
- [13] Anagnostopoulos V A, Manariotis I D, Karapanagioti H K, et al. Removal of mercury from aqueous solutions by malt spent rootlets [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 213:135–141.
- [14] Knocke W R, Hemphill L H. Mercury( II ) sorption by waste rubber[J]. Water Research, 1981, 15(2):275–282.
- [15] Carro L, Anagnostopoulos V, Lodeiro P, et al. A dynamic proof of mercury elimination from solution through a combined sorption –reduction process[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(23):8969–8974.
- [16] Herrero R, Lodeiro P, Rey-Castro C, et al. Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cysto-seira baccata*[J]. *Water Research*, 2005, 39(14):3199–3210.
- [17] Shao W J, Chen L H, Lu L L, et al. Removal of lead( II) from aqueous solution by a new biosorption material by immobilizing Cyanex272 in cornstalks[J]. *Desalination*, 2011, 265(1–3):177–183.
- [18] Karthikeyan S, Balasubramanian R, Yer C. Evaluation of the marine algae Ulva fasciata and Sargassum sp. for the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(2):452– 455.
- [19] Aslam M, Rais S, Alam M, et al. Adsorption of Hg(II) from aqueous solution using Adulsa(*Justicia adhatoda*) leaves powder:Kinetic and equilibrium studies[J]. *Journal of Chemistry*, 2013(174807).
- [20] Kargi F, Cikla S. Zinc( II ) ion recovery by biosorption onto powdered waste sludge (PWS): Effects of operating conditions [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2006, 81(10): 1661–1668.
- [21] Carro L, Herrero R, Barriada J L, et al. Mercury removal: A physicochemical study of metal interaction with natural materials[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2009, 84(11):1688-1696.
- [22] Boutsika L G, Karapanagioti H K, Manariotis I D. Aqueous mercury sorption by biochar from malt spent rootlets[J]. Water, Air & Soil Pollution, 2014, 225(11): 1805.
- [23] Khambhaty Y, Mody K, Basha S, et al. Hg( II) removal from aqueous solution by dead fungal biomass of marine Aspergillus niger: Kinetic studies[J]. Separation Science and Technology, 2008, 43(5):1221– 1238.

- [24] Schmitt D, Muller A, Csogor Z, et al. The adsorption kinetics of metal ions onto different microalgae and siliceous earth[J]. Water Research, 2001, 35(3):779–785.
- [25] Hassan S, Awwad N S, Aboterika A. Removal of mercury (II) from wastewater using camel bone charcoal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1-3):992–997.
- [26] Al Rmalli S W, Dahmani A A, Abuein M M, et al. Biosorption of mercury from aqueous solutions by powdered leaves of castor tree(*Ricinus communis* L.)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(3):955– 959.
- [27] Plaza J, Viera M, Donati E, et al. Biosorption of mercury by *Macrocystis pyrifera* and *Undaria pinnatifida*: Influence of zinc, cadmium and nickel[J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2011, 23(11):1778– 1786.
- [28] 李坤权,郑正,蒋剑春,等. 铅在棉秆基活性炭上的吸附动力学与热力学[J]. 环境科学, 2010, 31(5):1402-1408.
   LI Kun-quan, ZHENG Zheng, JIANG Jian-chun, et al. Adsorption ki-

netic and thermodynamic studies of lead onto activated carbons from cotton stalk[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2010, 31 (5):1402–1408.

- [29] 丁世敏, 封享华, 汪玉庭, 等. 交联壳聚糖多孔微球对染料的吸附平 衡及吸附动力学分析[J]. 分析科学学报, 2005, 51(2):127-130. DING Shi-min, FENG Xiang-hua, WANG Yu-ting, et al. Equilibrium and Kinetic analysis of adsorption for dyestuff by cross-linked chitosan porous microbeads[J]. Journal of Analytical Science, 2005, 51(2): 127-130.
- [30] Özacar M, Şengil İ A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 98(1– 3):211–224.
- [31] Kilic M, Keskin M E, Mazlum S, et al. Hg( II ) and Pb( II ) adsorption on activated sludge biomass : Effective biosorption mechanism[J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, 87(1-2):1-8.
- [32] Kushwaha S, Sreedhar B, Sudhakar P P. Adsorption of Hg<sup>2+</sup> onto Borassus flabellifer: A redox mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 193–194:328–338.
- [33] Das S K, Das A R, Guha A K. A Study on the adsorption mechanism of mercury on Aspergillus versicolor biomass[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(24):8281–8287.