

赵子科, 陈春亮, 柯盛, 等. 榴莲壳和不同炭材料对低汞溶液的吸附动力学[J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 90 – 98.
ZHAO Zi – ke, CHEN Chun – liang, KE Sheng, et al. Adsorption Kinetics of Low Mercury Solution with Durian Shell and Activated Carbon[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(1): 90 – 98. [DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 202106010069]

榴莲壳和不同炭材料对低汞溶液的吸附动力学

赵子科¹, 陈春亮^{1*}, 柯盛¹, 赵利容², 张际标², 李剑³

- (1. 广东海洋大学分析测试中心, 广东 湛江 524088;
2. 广东海洋大学化学与环境学院, 广东 湛江 524088;
3. 广东海洋大学食品科技学院, 广东 湛江 524088)

摘要: 含Hg(Ⅱ)废水直接排放会对环境产生危害,目前多采用活性炭去除,而活性炭制作需要高温热解和活化,导致其使用成本较高。近年来,果皮、果渣、炉渣等废弃物也被尝试应用于直接去除水溶液中的重金属离子。本文采用榴莲壳、椰壳活性炭和活性炭纤维在不同条件下对低浓度Hg(Ⅱ)溶液进行吸附,使用原子荧光光谱法对吸附溶液中剩余的Hg(Ⅱ)含量进行测定,着重对榴莲壳的吸附机理进行探索。实验结果揭示,Hg(Ⅱ)在 Lagergren 准二级动力学模型下,三种材料最大吸附量(Q_m)比较结果为:活性炭纤维(5.61 $\mu\text{g/g}$) > 榴莲壳(1.68 $\mu\text{g/g}$) > 椰壳活性炭(0.96 $\mu\text{g/g}$)。吸附试验和热力学方程得出三种材料对Hg(Ⅱ)的吸附均是自发进行的($\Delta G < 0$);椰壳活性炭对Hg(Ⅱ)的吸附以物理吸附为主($\Delta H > 0$);榴莲壳吸附为吸热过程($\Delta H < 0$),吸附体系升温可提高榴莲壳吸附Hg(Ⅱ)的速率和吸附容量。本研究表明来源广泛的榴莲壳可以作为吸附剂处理含Hg(Ⅱ)的废水,达到以废治废的目的。

关键词: 榴莲壳; 活性炭; 汞; 原子荧光光谱法; 吸附动力学

要点:

- (1) 榴莲壳可以作为去除水溶液低浓度Hg(Ⅱ)的一种有效吸附剂。
(2) 榴莲壳去除水溶液中Hg(Ⅱ)的吸附效果要优于椰壳活性炭。
(3) 吸附体系升温有助于提高榴莲壳对水溶液Hg(Ⅱ)的吸附容量。

中图分类号: O657.1 **文献标识码:** A

汞被广泛应用于化学、医学、电器、仪表及军事工业等^[1-2]。据估计,1970—1979 年全世界排入土壤的汞约为 $10 \times 10^4 \text{t}$,而排向大气和土壤的汞都随着水循环回归水体。废水中的汞甲基化后形成甲基汞,将严重危害水生生物的繁殖和生长,并可通过食物链危害人体健康^[3]。目前基于活性炭吸附作用的废水处理技术是一种有效和通用的脱除有害污染物方法,能够从溶液中去除痕量的重金属离子^[4]。

Rahul 等^[5]为了最大程度地去除水体中的汞污染,利用硬软酸碱理论(HSAB)合成了戊二醛交联

的 2 – 硫代巴比妥酸接枝壳聚糖,探索其对不同汞形态的吸附容量,研究发现其对汞离子的最大吸附容量可达 $2493 \pm 174.6 \text{mg/g}$;李玉堂等^[6]研究发现活性炭经硝酸氧化改性和氨还原改性后的汞吸附容量均有增加,氨改性活性炭能在 4h 内吸附约 87% 的汞,并达到吸附平衡。而硝酸改性活性炭在 8h 内基本达到吸附平衡,去除约 90% 的汞;贾里等^[7]将常规化学沉淀法、溶胶凝胶法、多元金属多层负载与生物质热解制焦过程进行整合,获得经济高效的掺杂多元金属铁基改性生物焦烟气脱汞剂,为最终实

收稿日期: 2021 – 06 – 01; 修回日期: 2021 – 07 – 20; 接受日期: 2021 – 08 – 28
基金项目: 广东省湛江市非资助科技攻关计划项目“湛江湾邻苯二甲酸酯类环境激素(PAEs)污染的陆源输入特征和排海通量研究”(2019B01009)
第一作者: 赵子科,硕士,实验师,从事海洋汞的地球化学研究。E – mail: zhaozk@gdou.edu.cn。
通信作者: 陈春亮,硕士,高级工程师,从事渔业资源与环境保护。E – mail: 13822586665@126.com。

现“以废脱毒”提供了关键参数与理论依据。由于活性炭制作需要高温热解和活化,而合成材料制作成本较高并且转化率较低,近年来研究人员不断尝试提升各类材料吸附效能的途径,如选用未经炭化处理的改性果皮^[8]、甘蔗渣^[9]等直接作为吸附剂对重金属进行吸附,从而实现废弃物的资源化利用,并取得了良好的去除效果。

本文尝试使用真空干燥后的榴莲壳作为吸附剂,考察其在浸润状态下去除水体中低浓度Hg(Ⅱ)的能力,并与市售椰壳活性炭和活性炭纤维的吸附效果进行比较分析,同时采用不同的吸附动力学模型,即准一阶和准二阶动力学模型^[10]、耶洛维奇(Elovich)吸附模型^[11]、Freundlich 等温吸附模型^[12],探讨不同吸附材料对低浓度Hg(Ⅱ)的吸附容量、吸附速率以及控制过程机制,并采用热力学基本方程对其吸附反应的方向和吸热放热机理进行判断,为今后榴莲壳的资源化利用提供初步研究基础。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

水体Hg(Ⅱ)含量采用原子荧光光谱仪(型号 AFS-锐析,北京金索坤技术开发有限公司)进行测定,仪器工作条件为:负高压-285V,汞空心阴极灯,灯电流 30mA,泵转速 80r/min,主气流速 600mL/min,辅助气流速 800mL/min。所用辅助试剂为 0.8% 的硼氢化钾溶液,汞标准样品购自环境保护部标准样品研究所(标准系列号 GSB 07-1274—2000,批号 102912),浓度为 100mg/L。本方法汞的检出限为 0.04μg/L。

1.2 实验样品和前处理

椰壳活性炭购自河南欣顺昊商贸有限公司,活性炭纤维购自广东天理环保科技有限公司,榴莲壳购自湛江市昌大昌超市。将榴莲壳去除果壳内软质层后,剪成 1cm×1cm 方块放入烘箱中按升温程序进行烘干,升温程序如下:初始温度 70℃ 保持 1h,然后升温到 120℃ 保持 1h,最后升温到 150℃ 保持 0.5h,干燥至恒重保存备用;将椰壳活性炭用玛瑙研钵研成粉,过 40 目筛后干燥保存备用;活性炭纤维剪成 1cm×1cm,干燥备用。

1.3 实验方法

结合相关饮用水汞限量标准,将汞标准溶液用超纯水逐步稀释至 50μg/L 作为实验的吸附体系,将处理好的不同吸附材料放入 50μg/L 的汞溶液中,以上为待测吸附体系;上机测试时直接吸取 1mL

溶液加入 0.5mL 纯硝酸,用超纯水定容至 10mL 上机测试,通过公式计算去除率(E)和吸附量(Q):

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \tag{1}$$

$$Q(\mu\text{g/g}) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \tag{2}$$

式中: C_0 和 C_e 分别为溶液初始Hg(Ⅱ)浓度(μg/L)和 $t(\text{min})$ 时刻对应的吸附体系中的剩余Hg(Ⅱ)浓度(μg/L); V 为对应的吸附体系剩余的溶液体积(L); M 为对应的吸附剂用量(g)。

1.4 吸附材料表面形貌分析

通过扫描电镜观察椰壳活性炭,从图 1 可以看出椰壳活性炭表面孔隙深浅不一,未能形成有效的吸附通道,未见明显的大孔、中孔、微孔分布,其杂质嵌入孔隙中,通过能谱结果分析(图 1b),这些杂质可能是铝、钾、钙等金属元素形成的硅酸盐成分。

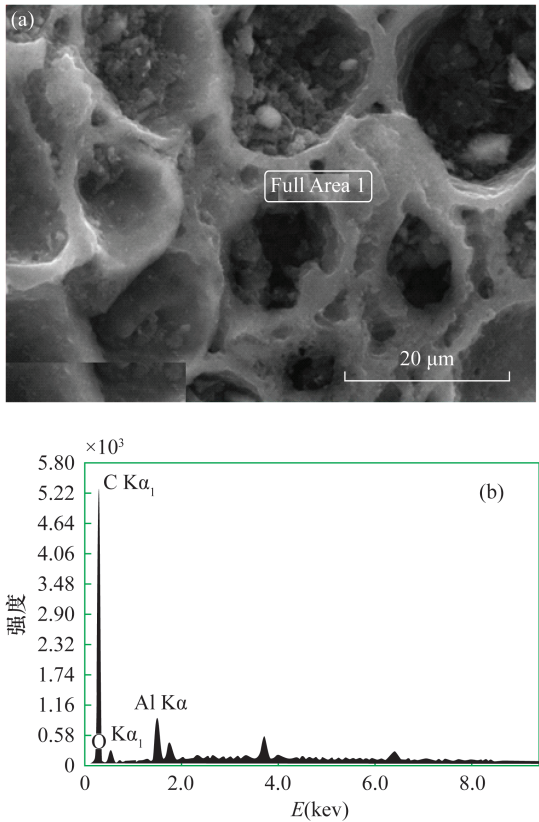


图 1 椰壳活性炭(a)扫描电镜图和(b)能谱扫描图(电压 30kV)

Fig. 1 (a) SEM and (b) energy spectrum of coconut shell activated carbon (voltage is 30kV)

1.5 吸附动力学参数确定方法

量取 50mL 浓度为 50μg/L 的Hg(Ⅱ)吸附溶液到 250mL 锥形瓶中,分别放置 1.0g 榴莲壳、1.0g 椰

壳活性炭、0.40g 活性炭纤维,在室温下(约 25℃)放置 5、15、25、35、60、90、120、180min,参考的吸附动力学模型如下。

Lagergren 准一级动力学模型:

$$\ln(1 - \frac{Q_t}{Q_m}) = -k_1 t$$

(3)

式中: k_1 为准一级速率常数[$\text{g}/(\mu\text{g} \cdot \text{min})$]; t 为反应时间(min); Q_t 和 Q_m 分别为 t 时刻对应的吸附量和吸附平衡时的最大吸附量($\mu\text{g}/\text{g}$)。

Lagergren 准二级动力学模型:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_m^2} + \frac{t}{Q_m}$$

(4)

式中: k_2 为准二级速率常数[$\text{g}/(\mu\text{g} \cdot \text{min})$]; t 为反应时间(min); Q_t 和 Q_m 分别为 t 时刻对应的吸附量和吸附平衡吸附时的最大吸附量($\mu\text{g}/\text{g}$)。

Elovich 吸附模型:

$$Q_t = \frac{\ln(1 + abt)}{b}$$

(5)

式中: C_0 和 C_t 分别为溶液初始浓度($\mu\text{g}/\text{L}$) and t (min) 时刻对应的平衡浓度($\mu\text{g}/\text{L}$); a 、 b 均为方程参数, a 表示在吸附零点处的化学吸附速率, b 则与表面覆盖度及化学吸附活化能有关。

2 结果与讨论

2.1 吸附平衡时间的确定

吸附过程是一个动态平衡过程,吸附速率的快慢取决于吸附材料本身的物理化学结构、吸附质的浓度差、吸附质的电荷特征、吸附温度、溶液酸碱度等因素。活性炭纤维具有发达的孔隙结构、较大的比表面积和丰富的化学基团,可以对Hg(Ⅱ)快速吸附,而且吸附量较大^[13]。由图 2 可以看出,不同吸附材料对Hg(Ⅱ)的去除率呈缓慢增长趋势,在 180min 后,榴莲壳和活性炭纤维对Hg(Ⅱ)的去除率分别为 73.8% 和 99.4%,并且基本达到吸附平衡。椰壳活性炭在 15min 时对Hg(Ⅱ)的去除率为 32.8%,在 180min 时的去除率为 44.4%。相对于

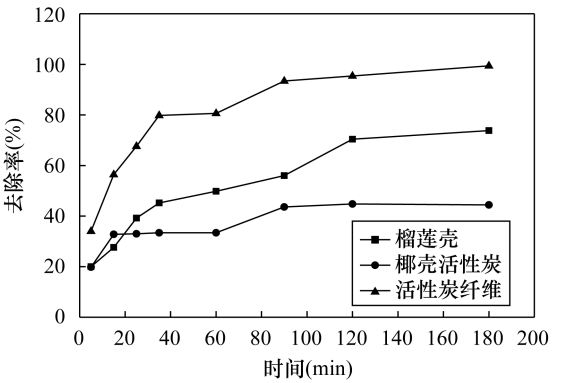


图2 不同吸附材料 Hg(Ⅱ)去除率随时间的变化
Fig.2 Removal rate variation of different adsorbents with time

以上两种吸附材料,椰壳活性炭对Hg(Ⅱ)的去除率较低,但能在短时间内达到平衡吸附。

将图 2 相关数据分别代入 Lagergren 准一级、准二级动力学模型和 Elovich 吸附模型,得出其对应动力学方程参数列于表 1。由表 1 可知,榴莲壳符合 Elovich 吸附模型和 Lagergren 准二级动力学模型,这是由于榴莲壳表面具有均匀分布的表面吸附能和各种吸附Hg(Ⅱ)的官能团。活性炭纤维三种模型的相关性系数差别不大,可能与活性炭纤维吸附能力较强有关,实验条件下未达到其饱和吸附强度。与两种动力学模型相比,椰壳活性炭更适合 Elovich 吸附模型,这与椰壳活性炭孔径分布不均匀、孔隙率小或杂质含量高等因素有关。无论是准一级动力学方程或是准二级动力学方程,三种材料推算出的最大吸附量 Q_m 均为:活性炭纤维($5.61\mu\text{g}/\text{g}$) > 榴莲壳($1.68\mu\text{g}/\text{g}$) > 椰壳活性炭($0.96\mu\text{g}/\text{g}$),而吸附速率 k 均为椰壳活性炭高于其他两种吸附材料。

2.2 pH 对吸附效果的影响

pH 的改变可使吸附剂质子化和去质子化,可以影响吸附剂表面结构和金属离子的形态^[14]。在较低的 pH 条件下, H^+ 的活度较高,大量自由的 H^+ 将吸附位点占据,并与Hg(Ⅱ)之间形成竞争机制,从而降低吸附剂对Hg(Ⅱ)的吸附效率。由图 3 可知,

表1 榴莲壳和不同炭材料吸附 Hg(Ⅱ)动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of mercury(Ⅱ) adsorption by durian shell and different carbon materials

吸附剂种类	Lagergren 准一级动力学模型			Lagergren 准二级动力学模型			Elovich 吸附模型		
	k_1	Q_m	R^2	k_2	Q_m	R^2	a	b	R^2
	[$\text{g}/(\mu\text{g} \cdot \text{min})$]	($\mu\text{g}/\text{g}$)		[$\text{g}/(\mu\text{g} \cdot \text{min})$]	($\mu\text{g}/\text{g}$)				
榴莲壳	0.04	1.45	0.84	0.03	1.68	0.92	0.17	2.84	0.96
椰壳活性炭	0.15	0.87	0.52	0.56	0.96	0.72	1.65	7.77	0.78
活性炭纤维	0.08	5.09	0.92	0.02	5.61	0.98	2.57	1.09	0.93

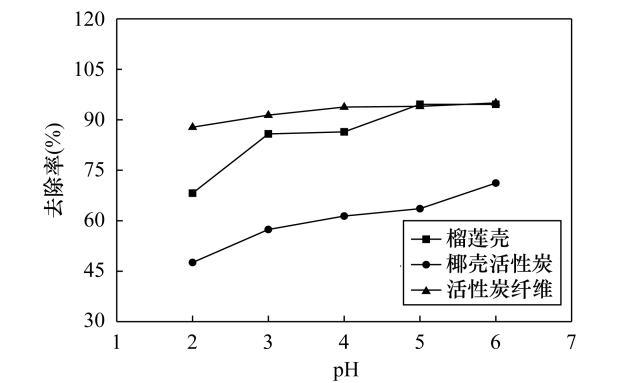


图 3 不同 pH 下各种吸附材料 Hg(II) 去除率的变化
Fig. 3 Removal rate variation of adsorption materials under different pH

不同吸附材料在放置 2h 后对 Hg(II) 的去除率均随 pH 增加而增加,这与马培等^[15]研究茶树菇废弃物对汞的吸附特性相一致,其中椰壳活性炭对 Hg(II) 的去除率随 pH 的增加上升较快, pH = 2 时对 Hg(II) 的去除率为 47. 6% ; pH = 6 时对 Hg(II) 的去除率为 71. 2% ,去除率增加幅度达到 50% ,这也有可能是因为随着 pH 的升高,Hg(II)的溶解度下降。Sadegh 等^[16]研究得出磁性炭纳米管复合材料对 Hg(II)的吸附量起初随溶液 pH 值的增大而增大,但由于吸附过程与各吸附质 - 吸附剂相互作用的热力学平衡相联系,磁性炭纳米管复合材料在 pH = 2 时对 Hg(II)达到最佳去除效果,然后随着 pH 值的增加而降低。榴莲壳和活性炭纤维在溶液 pH = 2 时对 Hg(II)的去除率分别为 68. 2% 和 87. 8% ;在 pH = 6 时对 Hg(II)的去除率分别为 94. 6% 和 95. 0% ,去除率较 pH = 2 增加幅度分别为 38. 7% 和 49. 6% 。

2.3 吸附剂用量对吸附效果的影响

由图 4 可知,榴莲壳和椰壳活性炭在投料量为 0. 5g 时对 Hg(II) 的去除率分别为 80. 0% 和 48. 2% ,在投料量为 2. 5g 时对 Hg(II) 的去除率分别为 97. 2% 和 58. 0% ;活性炭纤维在投料量为 0. 2g 时对 Hg(II) 的去除率为 89. 0% ,在投料量为 1. 0g 时对 Hg(II) 的去除率为 98. 0% 。不难看出,同等条件下,不同材料对 Hg(II) 的去除率为:活性炭纤维 > 榴莲壳 > 椰壳活性炭。这是由于活性炭纤维和榴莲壳具有较大的外表面积,而且大量微孔都开口在纤维表面,因此吸附途径短,吸附质分子可以直接进入微孔,使得吸脱速率快,吸附容量大。而椰壳活性炭吸附需要经过由大孔、过渡孔构成的较长的吸附通道,因此,吸附质的吸附行为受扩散速度控制^[17]。另外,在其他因素相同的条件下,通常增大

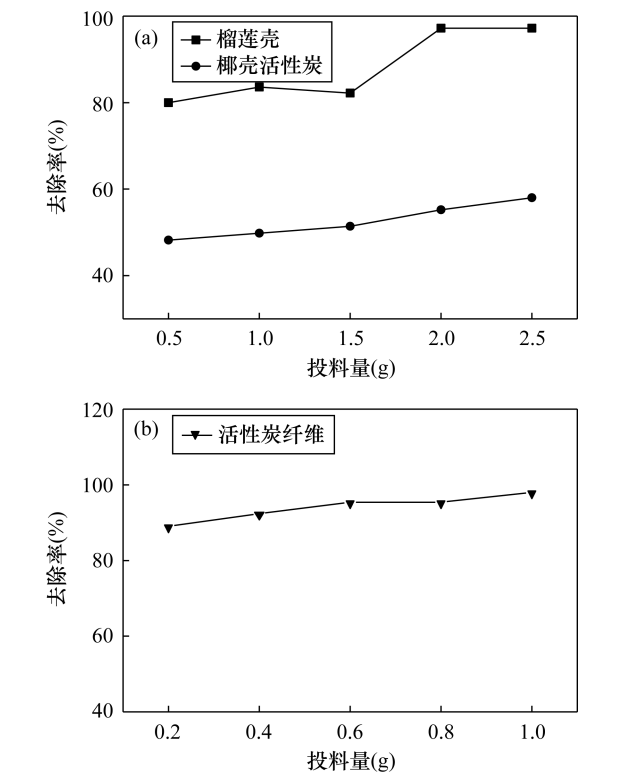


图 4 榴莲壳(a)、椰壳活性炭(a)和活性炭纤维(b)投料量对 Hg(II) 去除率的变化
Fig. 4 Removal rate variation of Hg(II) of (a) durian shell, (a) coconut shell activated carbon and (b) activated carbon fiber with weight

吸附材料用量,可提高吸附剂对吸附质的去除率。

2.4 温度对吸附效果的影响及吸附热的计算

理论上,随着温度的升高,吸附剂的化学吸附可以被激发,而物理吸附却被抑制^[18]。温度的升高会影响吸附剂吸附容量和吸附效率,Seyedeh 等^[19]研究发现吸附溶液温度从 15℃ 升至 45℃,磁化单壁纳米管对 Hg(II) 的去除率从 81% 降至 51. 29% ,同样地,其吸附容量从 94. 06mg/g 降至 65. 95mg/g。由图 5 可知,椰壳活性炭和活性炭纤维对 Hg(II) 去除率呈现先升高后降低的趋势,椰壳活性炭在 40℃ 时对 Hg(II) 的去除率为 84. 4% ,在 60℃ 时对 Hg(II) 的去除率降低为 69. 2% 。椰壳活性炭随温度的变化差异是因为炭材料吸附剂对 Hg(II) 的吸附以物理吸附为主,而榴莲壳和活性炭纤维吸附剂因温度的升高使其暴露更多的官能团参与化学吸附,吸附速率和吸附容量均有提高。榴莲壳作为人们生活中常见的果皮废弃物,其表层在成熟之后形成多孔结构,并且富含羰基、羟基、羧基、巯基等易与重金属结合的功能团,功能化炭基结构吸附剂具有较高的吸附容量^[20]。

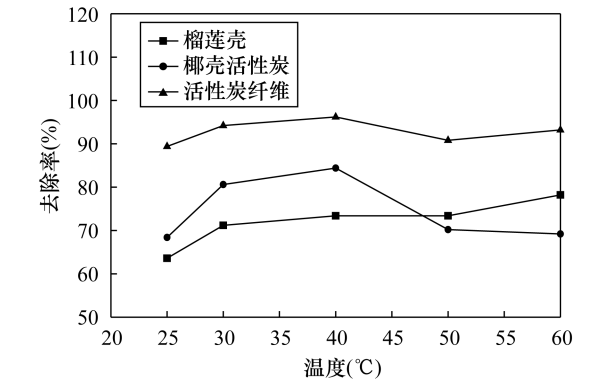


图5 温度对不同吸附材料去除率的变化趋势
Fig.5 Removal rate variation of different adsorption materials with temperature

根据反应体系中Hg(Ⅱ)浓度随温度的变化结果,结合热力学平衡常数和反应吉布斯自由能变、焓变和熵变等基本关系,可整理出椰壳活性炭、活性炭纤维、榴莲壳对Hg(Ⅱ)吸附的相应热力学数据,为以上三种吸附剂在实践中去除水中Hg(Ⅱ)的运用提供参考。

平衡常数计算公式:

$$K_c = \frac{C_{AC}}{C_e} \tag{6}$$

代入热力学基本关系式:

$$\Delta G = -RT\ln K_c \tag{7}$$
$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \tag{8}$$

即可得出以下线性表达式^[21]:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{R \times T} + \frac{\Delta S}{R} \tag{9}$$

式中: K_c 为浓度平衡常数; C_{AC} 和 C_e 分别为吸附平衡后吸附剂吸附的Hg(Ⅱ)浓度(μg/L)、溶液中剩余Hg(Ⅱ)浓度(μg/L); R 为摩尔气体常量, 8.314×10^{-3} kJ/(mol·K); T 为热力学温度(K); ΔG (kJ/mol)、 ΔS [kJ/(mol·K)]和 ΔH (kJ/mol)分别为吸附反应的吉布斯自由能变、熵变和焓变。

通过计算得出: $\Delta G < 0$,不同吸附材料对Hg(Ⅱ)的吸附反应是自发进行的; $\Delta H > 0$,表明吸附过程为吸热反应^[22]; $\Delta S > 0$ 说明吸附过程较为复杂,混乱度较高,可能是Hg(Ⅱ)将更活泼的离子从吸附位点上交换下来,或者Hg(Ⅱ)吸附过程中熵值的降低量小于吸附剂吸附水分子过程中熵的增加量^[23-24]。所得结论列于表2。

2.5 等温吸附和吸附模型的探讨

椰壳活性炭和榴莲壳投料量为1.0g,在100μg/L Hg(Ⅱ)时其完全吸附量为5.0 μg/g。活性炭

表2 不同吸附材料平衡常数和热力学方程
Table 2 Equilibrium constants and thermodynamic equations of different adsorbents

吸附剂种类	温度(K)	K_c	ΔG (kJ/mol)	ΔS [kJ/(mol·K)]	ΔH (kJ/mol)	结论
榴莲壳	298	1.75	-1.38	0.05	13.05	温度升高,反应速率加快
	303	2.47	-2.28			
	313	2.76	-2.64			
	323	2.76	-2.73			
	333	3.59	-3.54			
椰壳活性炭	298	2.16	-1.91	-0.006	-5.06	任何温度下均为自发过程
	303	4.15	-0.05			
	313	5.41	-0.08			
	323	2.36	-0.02			
	333	2.25	-0.02			
活性炭纤维	298	8.43	-5.28	0.026	1.00	温度升高,反应速率加快
	303	16.24	-7.02			
	313	25.32	-8.41			
	323	9.87	-6.15			
	333	13.71	-7.25			

纤维投料量为0.4g,在100μg/L Hg(Ⅱ)时其完全吸附量为12.5 μg/g。从图6中可以看出,不同吸附剂在最高浓度时均接近完全吸附量。结果表明,随着初始浓度的增加,吸附材料的平衡吸附量呈明显的上升趋势。这是因为增加初始浓度提高了吸附反应的动力,促进了吸附剂对Hg(Ⅱ)的吸附。

用常见的Freundlich等温吸附模型对上述等温吸附实验结果进行拟合,所得结果列于表3。

Freundlich等温吸附模型:

$$Q_e = K \times C_e^{\frac{1}{n}} \tag{10}$$

式中: C_e 为平衡后的溶液中剩余金属离子的浓度(μg/L); K 和 n 是Freundlich吸附常数, $1/n$ 也称吸附指数,当 $1/n$ 介于0.1~0.5之间时,吸附容易发生,当 $1/n > 1$ 时为优惠吸附,当 $1/n > 2$ 时认为吸附难以进行^[25]。由表3可知,根据Freundlich等温吸附模型推算出椰壳活性炭容易吸附Hg(Ⅱ),活性炭纤维为优惠吸附,榴莲壳介于两者之间。说明吸附剂对吸附质的吸附过程是有效的,即吸附容易发生。

表3 不同吸附材料对Hg(Ⅱ)吸附的Freundlich参数
Table 3 Freundlich parameters of Hg(Ⅱ) adsorption on different adsorption materials

吸附材料	Freundlich 参数		
	K	$1/n$	R^2
榴莲壳	3.48	0.57	0.76
椰壳活性炭	16.0	0.41	0.89
活性炭纤维	1.02	1.06	0.83

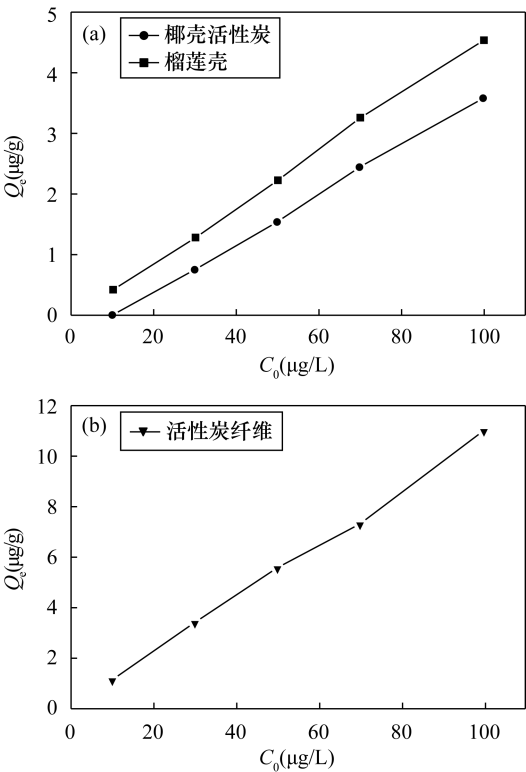


图 6 不同材料对Hg(Ⅱ)的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of Hg(Ⅱ) on (a) coconut shell and activated carbon durian shell, (b) activated carbon fiber

3 结论

Hg(Ⅱ)浓度高、排放量大、废水成分复杂的工业废水规模化处理需要高额成本,本研究得出榴莲壳可以用于处理低浓度的含Hg(Ⅱ)废水,实现以废治废的目的。运用 Lagergren 准二级动力学模型对榴莲壳与椰壳活性炭、活性炭纤维进行低浓度的Hg(Ⅱ)吸附机制研究得出榴莲壳、椰壳活性炭、活性炭纤维的最大吸附容量分别为1.68 $\mu\text{g/g}$ 、0.96 $\mu\text{g/g}$ 、5.61 $\mu\text{g/g}$ 。椰壳活性炭为物理吸附,而活性炭纤维、真空干燥榴莲壳则表现为物理吸附和化学吸附,不同材料对Hg(Ⅱ)的去除率均随 pH 的增加而增加。

然而,与氧化还原改性活性炭和壳聚糖改性等汞吸附材料相比,榴莲壳在真空干燥后作为Hg(Ⅱ)吸附剂的单位吸附容量还有待提升,另外,榴莲壳在复杂环境体系中的吸附速率和吸附容量可能会与单一重金属溶液有所差别。因此,通过各种手段对榴莲壳进行改性,研究二元重金属或者多元重金属共存下的榴莲壳吸附机制,对于其在实际环境中的应用具有重要意义。

4 参考文献

[1] 曹艳芝,郭少青,高丽兵. 以 Hg^{2+} 离子为前驱体标定煤热解气中气相元素汞量[J]. 岩矿测试,2017,36(6):581-586.
Cao Y Z, Guo S Q, Gao L B. Determination of gaseous element mercury in coal pyrolysis gas using Hg^{2+} as precursor[J]. Rock and Mineral Analysis,2017,36(6):581-586.

[2] 徐春霞,孟郁苗,黄诚,等. 汞同位素地球化学研究及其在矿床学中的应用进展[J]. 岩矿测试,2021,40(2):173-186.
Xu C X, Meng Y M, Huang C, et al. Mercury isotope geochemistry and its application in ore deposit science[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(2):173-186.

[3] 南雪娇,余晓平,郭金玲,等. 水生生态系统中汞-硒相互作用研究进展[J]. 岩矿测试,2016,35(1):1-9.
Nan X J, Yu X P, Guo J L, et al. Research progress of mercury selenium interaction in aquatic ecosystem[J]. Rock and Mineral Analysis,2016,35(1):1-9.

[4] Li K, Wang Y, Huang M, et al. Preparation of chitosan-graft-polyacrylamide magnetic composite microspheres for enhanced selective removal of mercury ions from water[J]. Journal of Colloid & Interface Science,2015,455:261-270.

[5] Rahul B, Padmaj P. A chitosan-thiomer polymer for highly efficacious adsorption of mercury[J]. Carbohydrate Polymers,2019,207:663-674.

[6] 李玉堂,李柱,刘志阳,等. 表面功能化活性炭对水溶液中汞离子的吸附[J]. 广州化工,2019,47(5):72-74,77.
Li Y T, Li Z, Liu Z Y, et al. Adsorption of mercury ions in aqueous solution by surface functionalized activated carbon[J]. Guangzhou Chemical Industry,2019,47(5):72-74,77.

[7] 贾里,李泽鹏,郭晋荣,等. 多元金属定向修饰的改性生物焦微观特性及单质汞脱除性能研究[J]. 环境科学学报,2021,41(8):3100-3111.
Jia L, Li Z P, Guo J R, et al. Study on the micro-characteristics and elemental mercury removal performance of biochar doped by multi-metal directional modification[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2021,41(8):3100-3111.

[8] Annadurai G, Juang R S, Lee D J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels[J]. Water Science & Technology,2003,47(1):185-190.

[9] 熊伯炼,崔译霖,张进忠,等. 改性甘蔗渣吸附废水中

- 低浓度 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 的研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2010, 2(1): 118 – 123.
- Xiong B L, Cui Y L, Zhang J Z, et al. Study on the adsorption of low concentration Cd^{2+} and Cr^{3+} in wastewater from modified sugarcane residue[J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2010, 32(1): 118 – 123.
- [10] Shaikh A A, Yaagoob I Y, Mazumder M, et al. Fast removal of methylene blue and $\text{Hg}(\text{II})$ from aqueous solution using a novel super – adsorbent containing residues of glycine and maleic acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 369: 642 – 654.
- [11] Zou W, Han R, Chen Z, et al. Kinetic study of adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode [J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2006, 279(1 – 3): 238 – 246.
- [12] Lin G, Hu T, Wang S, et al. Selective removal behavior and mechanism of trace $\text{Hg}(\text{II})$ using modified corn husk leaves[J]. Chemosphere, 2019, 225: 65 – 72.
- [13] 黄锦波, 邵灵达, 祝成炎. 活性炭纤维的制备及其应用进展[J]. 棉纺织技术, 2020(10): 11 – 14.
- Huang J B, Shao L D, Zhu C Y. Preparation and application progress of activated carbon fiber[J]. Cotton Textile Technology, 2020(10): 11 – 14.
- [14] 王洪杰, 兰依博, 李晓东. KMnO_4 改性稻壳、稻秆水热炭吸附染料的研究[J]. 应用化工, 2019, 48(6): 1344 – 1350.
- Wang H J, Lan Y B, Li X D. Study on the adsorption of dyes by KMnO_4 modified rice husk and rice straw hydrothermal carbon [J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(6): 1344 – 1350.
- [15] 马培, 张继伟. 茶树菇废弃物对汞吸附特性的研究[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(9): 253 – 255.
- Ma P, Zhang J W. Study on mercury adsorption characteristics of agrocybe aegerita waste [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2017, 45(9): 253 – 255.
- [16] Sadegh H, Ali G, Makhoulouf A, et al. MWCNTs – Fe_3O_4 nanocomposite for $\text{Hg}(\text{II})$ high adsorption efficiency [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018: 345 – 353.
- [17] 韩严和. 电增强活性炭纤维吸附水中部分有机物的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
- Han Y H. Study on adsorption of some organic compounds in water by electro enhanced activated carbon fiber [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006.
- [18] Qiu K Z, Zhou J S, Qi P, et al. Experimental study on $\text{ZnO} - \text{TiO}_2$ sorbents for the removal of elemental mercury[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2017, 34(9): 2383 – 2389.
- [19] Seyedeh S G, Mojtaba H, Behrooz M, et al. Adsorption of mercury ions from synthetic aqueous solution using polydopamine decorated SWCNTs [J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 32: 100964 – 100975.
- [20] Zakaria A, Abdallah A, Mohammed M, et al. New amino group functionalized porous carbon for strong chelation ability towards toxic heavy metals [J]. RSC Advances, 2020, 10(52): 31087 – 31100.
- [21] Esmail M, Mojtaba H, Hojat V. Kinetics and thermodynamics of mercury adsorption onto thiolated graphene oxide nanoparticles [J]. Polyhedron, 2019, 173: 1 – 9.
- [22] 孙荣国, 范丽, 尹晓刚, 等. 香蕉皮对汞的吸附特征研究[J]. 地球与环境, 2018(5): 498 – 504.
- Sun R G, Fan L, Yin X G, et al. Study on mercury adsorption characteristics of banana peel [J]. Earth and Environment, 2018(5): 498 – 504.
- [23] 李朝丽, 周立祥. 黄棕壤不同粒级组分对镉的吸附动力学与热力学研究 [J]. 环境科学, 2008, 29(5): 1406 – 1411.
- Li C L, Zhou L X. Kinetics and thermodynamics of cadmium adsorption by different fractions of yellow brown soil [J]. Environmental Science, 2008, 29(5): 1406 – 1411.
- [24] Agrawal A, Sahu K K. Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(2): 915 – 924.
- [25] 甄豪波, 胡勇有, 程建华. 壳聚糖交联沸石小球对 Cu^{2+} , Ni^{2+} 及 Cd^{2+} 的吸附特性 [J]. 环境科学学报, 2011, 31(7): 1369 – 1376.
- Zhen H B, Hu Y Y, Cheng J H. Adsorption properties of chitosan crosslinked zeolite beads for Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(7): 1369 – 1376.

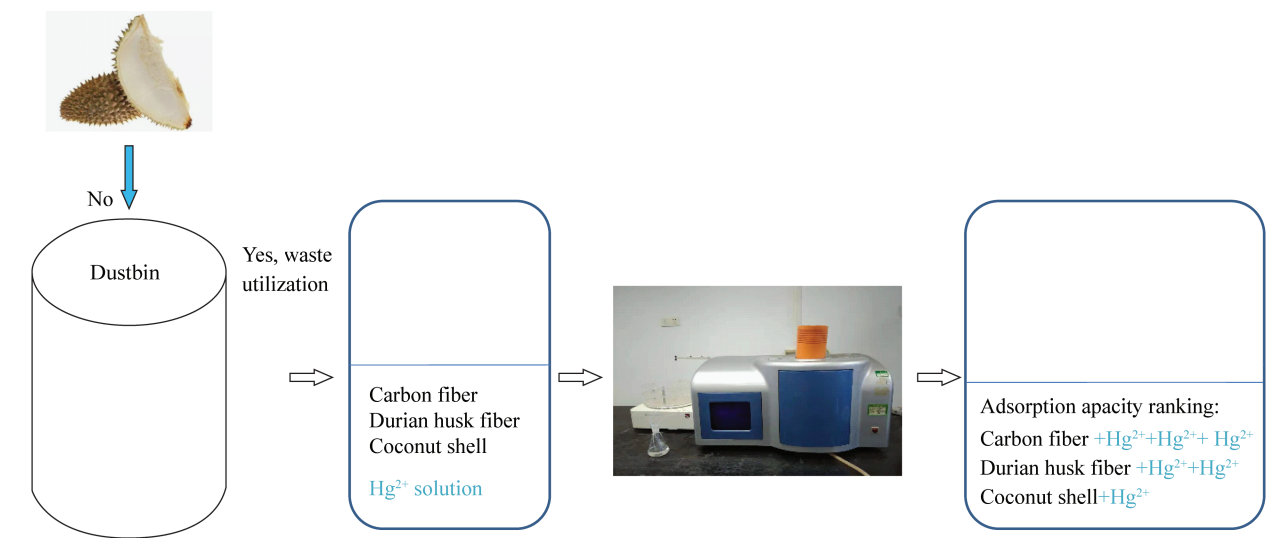
Adsorption Kinetics of Low Mercury Solution with Durian Shell and Activated Carbon

ZHAO Zi - ke¹, CHEN Chun - liang^{1*}, KE Sheng¹, ZHAO Li - rong², ZHANG Ji - biao², LI Jian³

- (1. Analysis and Test Centre, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China;
2. College of Chemistry and Environmental Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China;
3. College of Food Science and Engineering, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Durian shell could be used as an effective adsorbent to remove low - concentration Hg (II) in aqueous solution.
- (2) The adsorption effect of durian shell on removing Hg(II) from aqueous solution was better than that of activated carbon made by coconut shell.
- (3) Increasing temperature was helpful to improve the adsorption capacity of durian shell for Hg(II) in aqueous solution.



ABSTRACT

BACKGROUND: The direct discharge of Hg(II) is harmful to the environment. At present, activated carbon is used to remove it, but the production of activated carbon through high – temperature pyrolysis and activation is very expensive.

OBJECTIVES: To investigate the adsorption difference and mechanism on low – concentration Hg(II) for durian shell, coconut shell activated carbon and activated carbon fiber under different conditions.

METHODS: The remaining Hg (II) in the adsorption solution was determined by atomic fluorescence spectrometry. The adsorb kinetic parameters of different adsorbents were determined by Lagergren pseudo – second – order kinetic model.

RESULTS: In the Lagergren pseudo – second – order kinetic model, the maximum adsorption capacity (Q_M) of the three materials was as follows: activated carbon fiber ($5.61\mu\text{g/g}$) > durian shell ($1.68\mu\text{g/g}$) > coconut shell activated carbon ($0.96\mu\text{g/g}$). The adsorption test and thermodynamic equation showed that the adsorption of Hg(II) by the three materials was spontaneous ($\Delta G < 0$). The adsorption of Hg(II) by coconut shell activated carbon was mainly physical adsorption ($\Delta H > 0$), while the adsorption of durian shell was an endothermic process ($\Delta H < 0$). Due to the increase of temperature, the adsorption rate and adsorption capacity were improved.

CONCLUSIONS: Durian shell from a wide range of sources can be used as an effective adsorbent to treat wastewater containing Hg(II).

KEY WORDS: durian shell; carbon materials; mercury; atomic fluorescence spectrometry; adsorption kinetics