

生物质基活性炭处理重金属废水 研究进展

刘琼^{1,2}, 李涛¹, 支娟娟¹, 任保增^{1*}

(1. 郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001;

2. 洛阳理工学院环境工程与化学学院, 河南 洛阳 471023)

摘要:综述了生物质基活性炭用于处理废水中重金属离子常用的制备方法,影响其处理效果的因素。指出通过深入研究活性炭表面的理化性质对重金属离子吸附性能影响,获得孔隙结构和表面官能团对重金属离子吸附量的函数关系,优化制备工艺,可以大大提高对重金属离子的吸附性能,并对今后的研究方向进行了展望。

关键词:生物质基活性炭;理化特性;重金属;吸附

中图分类号:X506

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)01-0018-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.005

Research progress of treatment of heavy metal containing wastewater by biomass based activated carbon

LIU Qiong^{1,2}, LI Tao¹, ZHI Juan-juan¹, REN Bao-zeng^{1*}

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Department of Environmental Engineering and Chemistry, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: The preparation methods of biomass-based activated carbon for the treatment of heavy metal ions in wastewater are reviewed. The influencing factors on their treatment effect are also discussed. The roles of physical and chemical properties of biomass-based activated carbon in the adsorption of heavy metal ions are further studied. The function relationship of the adsorption capacity with the pore structure and surface functional groups is achieved. The biomass-based activated carbon obtained by the optimized preparation method can improve the adsorption capacity of heavy metal ions from aqueous solutions. The research directions of biomass-based activated carbon in the future are proposed as well.

Key words: biomass-based activated carbon; physical and chemical properties; heavy metal; adsorption

随着城市化进程的加快和工农业的迅猛发展,特别是矿冶、化工、电子等工业的生产过程中,大量含铅、镉、汞、铬、砷、铜、锌、镍等重金属离子的废水未经适当处理直接排放,造成水体污染,严重威胁到人类及其他各类生物的生存,成为全球性的环境问题^[1]。

在众多的废水处理方法中,吸附法因其操作简便、处理容量大,能够快速高效地处理低浓度废水(重金属离子浓度小于 10 mg/L),受到国内外研究者的广泛关注。目前,应用最多的吸附剂是活性炭,它具有孔隙发达、比表面积大、表面官能团丰富等特点,能够有效地去除废水中重金属离子。但是,高质量的活性炭价格昂贵,且再生效率较低,严重制约其大规模的工业化应用。

以农业、林业、生活等废弃生物质(稻壳、羊骨、山核桃壳、米糠等)为材料制备活性炭用于处理废水中重金属离子(Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等),具有良好去除效果和环境效益^[2]。

1 生物质基活性炭的制备

生物质基活性炭的制备过程:首先在隔绝空气的条件下,通过热分解脱去生物质中的水分和挥发分,得到具有原始孔结构的炭物质;然后通过活化进一步发展其孔隙结构,得到具有发达孔隙的活性炭产品。活化方法主要分为物理活化法和化学活化法2类^[3]。

1.1 物理活化法

物理活化法亦称气体活化法,是利用二氧化碳、

收稿日期:2016-05-05

基金项目:国家自然科学基金项目(21506197)

作者简介:刘琼(1981-),女,博士生,讲师,研究方向为污水处理,heidy2007@126.com;任保增(1962-),男,教授,博士生导师,主要从事化工热力学与清洁生产技术方面的研究,通讯联系人,renbz@zsu.edu.cn。

水蒸汽等气体在 700 ~ 1 000℃ 高温下,通过氧化反应将炭化物进一步气化^[4]。水蒸汽比二氧化碳具有更强的氧化作用,因此制备的活性炭比二氧化碳活化含有更多的含氧官能团,常用于重金属阳离子去除^[5]。González 等^[6]用水蒸汽活化法制备竹基活性炭吸附 Hg²⁺、Cd²⁺。结果表明,当活性炭比表面积、总孔容、微孔孔容、表面酸性含氧官能团分别为 608 m²/g、0.69 cm³/g、0.11 cm³/g、1.25 meq/g 时;孔隙结构以中孔为主,Hg²⁺、Cd²⁺ 的最大吸附容量分别为 248.05、239.45 mg/g。

生物质中含有硫、氮、氧、氢、磷、氯等杂原子,在炭化过程中形成包括碳在内的活性位点,具有一定的酸碱性,有利于对重金属离子的吸附。但由于物理活化温度较高、反应时间较长,绝大多数官能团在活化过程中被分解,制备的活性炭表面往往呈现弱酸性或弱碱性^[7]。Anoop 等^[8]降低活化温度、缩短活化时间(活化温度为 600℃,活化时间为 2 h),用水蒸汽活化制备甘蔗渣基活性炭吸附 Ni²⁺,制备的活性炭比表面积、阳离子交换能力、表面酸性含氧官能团、灰分分别为 536.5 m²/g、3.96 meq/g、2.30 meq/g、5.22%,Ni²⁺ 的最大吸附容量 140.85 mg/g。甘蔗渣为软壳类木质纤维素,灰分(K、Na、Ca 等)含量较高,不利于制备较大比表面积的活性炭,但表面酸性

含氧官能团含量较高,提高了阳离子交换能力,同样增加活性炭对 Ni²⁺ 的吸附量。

1.2 化学活化法

化学活化法是通过活化剂与炭化料或原材料之间的一系列交联、缩聚反应,再经过化学药品洗脱步骤而产生丰富的孔隙结构^[9]。目前应用较多、较成熟的活化方法有 H₃PO₄ 活化法、ZnCl₂ 活化法等^[10]。

H₃PO₄ 活化法包括浸渍和活化 2 个阶段。通过浸渍阶段的脱水和酸催化作用,使大量纤维发生水解,形成纤维磷脂;活化阶段在磷酸促和下发生缩聚反应而芳构化,形成含有丰富孔隙的类似石墨的微晶结构^[10]。Alexander 等^[11]以杏核和桃核混合为原料,活化温度 400 ~ 1 000℃,浸渍比 0.63 ~ 1.02,采用 H₃PO₄ 活化法制备的活性炭均具有较大的阳离子交换能力(CEC),最大的 CEC(2.2 mmol/g)在 800℃ 获得,这主要与形成的含磷稳定官能团(主要为多磷酸盐与碳形成的 P—O—C 键)有关,除此之外还有少量的羧基、内酯基和酚基。因此,H₃PO₄ 活化法制备活性炭用于重金属阳离子的吸附具有明显的优越性。然而,活性炭对重金属离子的吸附效果不仅取决于表面官能团的种类和数量,还受孔隙结构分布的影响。研究表明,活性炭吸附利用率最高

(上接第 17 页)

[19] Chen T, Tsai C, Yan S, *et al.* An efficient wet electrostatic precipitator for removing nanoparticles, submicron and micron-sized particles [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 136: 27 - 35.

[20] Dang H, Liao Y, Ng T W, *et al.* The simultaneous centralized control of elemental mercury emission and deep desulfurization from the flue gas using magnetic Mn-Fe spinel as a co-benefit of the wet electrostatic precipitator [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 142: 345 - 351.

[21] Moser P, Schmidt S, Stahl K, *et al.* The wet electrostatic precipitator as a cause of mist formation—Results from the amine-based post-combustion capture pilot plant at Niederaussem [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 41: 229 - 238.

[22] D'Addio L, Carotenuto C, Balachandran W, *et al.* Experimental analysis on the capture of submicron particles (PM_{0.5}) by wet electrostatic scrubbing [J]. *Chemical Engineering Science*, 2014, 106: 222 - 230.

[23] 丁志江, 杨志燕, 肖立春, 等. 线板极配湿式电除尘器电晕放电及收尘性能试验研究 [J]. *燕山大学学报*, 2015, (2): 177 - 181.

[24] 徐少波, 伍宇鹏, 陈奎统, 等. 超净电袋复合除尘技术在燃煤电厂中的应用 [J]. *中国环保产业*, 2015, (12): 61 - 63.

[25] 孙超凡, 张渭添, 彭泽宏, 等. 大型电袋复合除尘器细颗粒物测

试技术应用 [J]. *广东电力*, 2015, (1): 12 - 15.

[26] 丁奇岖, 董冰岩, 陈祖云, 等. 电袋除尘器静电区内静电场及荷电粒子的数值模拟 [J]. *有色金属科学与工程*, 2015, (3): 111 - 115.

[27] 蔡晨阳, 王祖武, 叶寅. ESFF 复合式电袋除尘器形式的电场特性研究 [J]. *环境科学与技术*, 2015, (6): 187 - 191.

[28] 薛婷婷, 沈恒根, 梁珍, 等. 不同织物构造 PPS 滤料对 PM_{2.5} 的过滤特性影响分析 [J]. *安全与环境学报*, 2015, 15 (3): 275 - 278.

[29] 聂雪丽, 沈恒根, 薛婷婷, 等. 织物特性对聚苯硫醚滤料动态过滤性能的影响 [J]. *环境工程*, 2015, (4): 86 - 91.

[30] 王国华, 陈留平, 张峰, 等. 膜技术在燃煤电厂烟气除尘中的应用 [J]. *盐业与化工*, 2015, 44 (2): 50 - 53.

[31] 刘勇, 杨林军, 潘丹萍, 等. 化学团聚降低 WFGD 系统 PM_{2.5} 排放的试验研究 [J]. *东南大学学报: 自然科学版*, 2015, 45 (2): 320 - 327.

[32] 潘丹萍, 吴昊, 姜业正, 等. 应用水汽相变促进湿法脱硫净烟气中 PM_{2.5} 和 SO₃ 酸雾脱除的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2016, 44 (1): 113 - 119.

[33] 马德刚, 林伟强, 郑琪琪, 等. 声凝并联合雾化预处理及其在过滤除尘中的应用 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9 (5): 2353 - 2358.

[34] 竹涛, 陈锐, 王晓佳, 等. 电凝并技术脱除 PM_{2.5} 的研究现状及发展方向 [J]. *洁净煤技术*, 2015, 21 (2): 6 - 9. ■

的孔径与吸附质分子直径的比值为 $1.7 \sim 3.0$ ^[12], 而重金属离子在水溶液中多以水合离子的状态存在, 其半径一般小于 0.5 nm ^[13], 则有效吸附主要发生在微孔活性炭。同时, 对于液相吸附而言, 需要一定数量的中孔, 以保证尽快达到吸附平衡。 H_3PO_4 活化法具有环境污染程度轻、生产成本低等优点, 广泛应用于活性炭的制备。但处理后 H_3PO_4 易留在活性炭孔隙中不易洗掉, 从而降低了孔容和比表面积。特别是 H_3PO_4 活化时易与原料中的灰分 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 反应生成磷酸盐, 使得熔点、沸点均超过 100°C , 难溶性 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 在水洗后仍然保留在活性炭中。正是这些磷酸盐的存在, 使得制备的活性炭在微孔的生成方面效率较低, 在一定程度上影响对重金属离子的吸附。因此, 当灰分含量较高时, 对原料进行预处理是必要和有效的。

ZnCl_2 活化法通过炭化阶段的脱水作用和活化阶段的溶解和侵蚀作用, 降低了活化温度, 改变了热解路线, 到达木质原料的纤维细孔中, 实现完全活化, 最后通过洗涤形成多孔性结构发达的炭^[14]。由于 ZnCl_2 的侵蚀作用, 使存在于微晶间隙的钙、镁、

铁等元素在后继的酸、水洗过程中被清除, 获得比表面积和孔容均较大的活性炭, 显著提高其吸附能力。Sayed 等^[15] 以甘草渣为原料, 用 ZnCl_2 活化法制备活性炭吸附 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 。研究表明, Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 单分子层吸附容量分别为 200.0 、 166.7 mg/g , 较大的吸附量主要与活性炭较大比表面积 ($1483 \text{ m}^2/\text{g}$) 有关。Neda 等^[21] 以开心果壳和甘草渣为原料, 用 ZnCl_2 活化法制备活性炭吸附 Hg^{2+} 。研究表明, 制备活性炭的比表面积、孔容分别为 $1492 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。羧基、内酯基、酚羟基官能团含量分别为 3.6 、 8.7 、 7.5 meq/g , 而碱性表面官能团为 0.4 meq/g , 活性炭表面呈现酸性。 Hg^{2+} 最大吸附容量 147.1 mg/g , 除了具备较大的比表面外, 还与合适的孔径分布和酸性含氧官能团类型和数量有关。

生物质基活性炭对重金属离子的吸附性能与活性炭的孔隙结构和表面官能团的类型和数量紧密相关, 而这些特征是由生物质的类型和工艺参数的选取共同决定的。表 1 总结了主要因素对生物质基活性炭孔隙结构、表面化学特性和重金属离子吸附量的影响。

表 1 主要因素对活性炭孔隙结构、表面化学特性和重金属离子吸附效果影响

原料	炭化 (温度, 时间)	活化方法 (温度, 时间) (浸渍比, 浓度)	平均 孔径/ nm	比表面 积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	表面官能团(类型、数量)/ $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	吸附容量/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
枣核 ^[4]	700°C , 60 min	水蒸汽活化(700°C , 240 min)	微孔	1467.0	0.725	羧基、酚羟基	Cu^{2+} 166.4
竹子 ^[6]	400°C , 30 min	水蒸汽活化(650°C , 120 min)	10.3	608.0	0.690	羰基、羧基(1.250)	Cd^{2+} 239.45 Hg^{2+} 248.05
甘蔗渣 ^[9]	400°C , 60 min	水蒸汽活化(600°C , 120 min)	—	536.5	—	酸性(2.300)	Ni^{2+} 140.85
松果 ^[16]	—	H_3PO_4 活化(500°C , 60 min) (3:1, 85%)	—	1094.1	1.096	羧基(1.742)、内酯基(0.723)、酚基(0.493)、碱基(1.357)	Pb^{2+} 27.53
水葫芦 ^[17]	—	H_3PO_4 活化(450°C , 120 min) (2.4:1, 45%)	7.3	423.6	0.770	羧基、羟基、磷酸基、羰基	Pb^{2+} 118.80
浮萍 ^[18]	—	H_3PO_4 活化(500°C , 120 min) (3:1, 50%)	7.5	531.9	1.000	羧基、羟基、磷酸基、氨基	Pb^{2+} 170.90
果核 ^[19]	—	H_3PO_4 活化(450°C , 120 min) (1.75:1, 60%)	—	826.0	0.460	—	Cu^{2+} 31.25
棉秆 ^[20]	—	H_3PO_4 活化(500°C , 60 min) (1.5:1, 50%)	2.3	1570.0	0.904	羧基、酚羟基、内酯基、羰基(1.430)	Pb^{2+} 119.00
甘草渣 ^[15]	—	ZnCl_2 活化(450°C , 60 min) (2:1)	—	1483.0	—	羰基、羟基、羧基	Pb^{2+} 200.00 Ni^{2+} 166.70
果壳 + 甘草渣 ^[21]	—	ZnCl_2 活化(600°C , 60 min) (2:1)	3.0	1492.4	1.100	羧基、酚羟基、内酯基(19.80 meq/g)、碱基(0.400)	Hg^{2+} 147.10
木质素 ^[22]	—	ZnCl_2 活化(600°C , 60 min) (1.5:1) 微波浸渍	—	917.5	0.506	2.66 meq/g	Cu^{2+} 98.62
柚子皮 ^[23]	—	ZnCl_2 活化(500°C , 80 min) (3:1, 20%)	1.4	45.0	7.471	羟基、羧基、胺基、吡喃酮	Cr^{6+} 145.47

2 影响因素分析

生物质基活性炭吸附重金属离子的影响因素可归纳为以下几方面: pH、温度、初始浓度、吸附剂添

加量、吸附时间、共存离子等。

2.1 pH 对吸附的影响

pH 是影响重金属离子吸附的重要因素之一, 它不仅决定重金属离子的存在状态, 而且影响活性炭

上活性基团的性质。张华^[23]制备柚皮基活性炭吸附Cr(VI),结果表明,随着pH升高,Cr(VI)去除率逐渐降低。pH不同Cr(VI)的存在状态不同,pH=1时,Cr(VI)以H₂CrO₄形式存在,当1 < pH < 5时Cr(VI)主要以HCrO₄⁻形式存在,当pH继续升高,HCrO₄⁻逐渐转变为CrO₄²⁻和Cr₂O₇²⁻。柚皮基活性炭的等电点为5.67,当1.00 < pH < 5.67时,活性炭表面带正电荷,对以阴离子存在的Cr(VI)存在静电引力,吸附量较高,且随着pH升高,活性炭表面的正电荷逐渐被中和,吸附率下降。而且在pH < 2的强酸条件下,吸附在活性炭表面的Cr(VI)可能被活性炭上的给电子体还原为Cr³⁺进入溶液中(静电斥力存在)。当pH > 5.67时,活性炭表面带负电,与同样带负电的Cr(VI)阴离子产生排斥作用,并随着pH增加排斥作用愈明显,去除率降低。

2.2 温度对吸附的影响

对于多数吸附材料而言,温度是重要的影响因素。当吸附为吸热反应时,随着温度升高吸附率增加,但超过一定温度会使吸附材料的结构发生变化,从而破坏重金属离子与吸附材料络合稳定性,导致吸附率下降;反之,当吸附为放热反应时,随着温度升高吸附率降低。Zabih 等^[24]研究19、29、39℃下Hg²⁺浓度随时间的变化,表明随着温度的升高,活性炭表面用于吸附的活性中心增加,内扩散进程加快致使Hg²⁺浓度下降,随着温度升高吸附率增加,但不同温度下Hg²⁺浓度达到平衡的时间基本不变。

2.3 浓度对吸附的影响

当重金属离子浓度较低,吸附材料表面的初始吸附位点较多时,吸附率较高;随着离子浓度升高,吸附位点相对越来越少,离子之间竞争吸附位点,导致去除率下降。Huseyin 等^[25]研究Cd²⁺浓度变化对活性炭吸附效果的影响,随着Cd²⁺浓度增大,吸附率下降而单位吸附剂的吸附量增加,这与活性炭表面的活性位点的数量与结合Cd²⁺的能力有关。

2.4 投加量对吸附的影响

活性炭投加量在一定程度上决定重金属离子的吸附量。随着投加量的增大,重金属离子去除率增加。Masood 等^[26]制备尼姆树基活性炭吸附Ni²⁺,随着活性炭投加量增加,Ni²⁺的去除率显著增加。这是因为当溶液中重金属离子浓度一定时,随着投加量的增大,与重金属离子结合的活性位点增多,去除率增加,溶液中重金属离子浓度减少。

2.5 吸附时间对吸附的影响

活性炭对重金属离子的吸附需要一定的时间,

当达到动态平衡时,吸附量基本保持稳定。佟雪娇^[27]制备花生秸秆炭和油菜秸秆炭吸附酸性电镀废水中的Cu²⁺,发现Cu²⁺的去除率随着反应时间的延长而迅速增大,8 h基本达到平衡,其后去除率增加很小。

2.6 共存离子对吸附的影响

重金属废水中不可避免地共存着一些其他离子(Na⁺、K⁺、Ca²⁺等),当这些离子达到一定浓度并继续增大时,重金属离子吸附量随之降低,这可能与离子间竞争结合活性位点,以及重金属离子有效浓度降低有关。张蕊^[28]用稻壳基活性炭吸附含Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺混合溶液,发现不同离子吸附量并不相同,而是按照Cu²⁺ > Cd²⁺ > Zn²⁺顺序,说明活性炭对重金属离子的吸附具有选择性。

3 理化性质对吸附影响

活性炭表面的理化性质对重金属离子的吸附性能影响很大。Zhang 等^[29]通过一系列物理、化学活化法制备甘蔗渣基活性炭,提出Pb²⁺的吸附量关于比表面积、平均孔径、杂原子N、S、O、H浓度和灰分的浓度的模型。模型表明,增加比表面积和孔径有利于Pb²⁺的吸附,同时杂原子O、H的存在赋予活性炭表面的酸性特征有利于低浓度、低pH环境Pb²⁺的去除。此经验模型为选择合适的前驱体、优化制备条件吸附Pb²⁺提供参考,但具有一定的局限性。如果能够建立吸附量与活性炭的理化性质的直接函数关系,通过优化制备工艺,改善表面理化特性,能够显著提高活性炭对重金属离子的吸附能力。

4 结语

天然生物质材料主要成分为有机高分子,是炭质材料的重要前驱体,不仅数量巨大、污染小、可再生,而且本身具有丰富的活性官能团。制成活性炭后这些活性功能团仍可部分保留,赋予其表面亲水性,通过物理、化学作用,选择性地吸附溶液中的重金属离子。目前,生物质基活性炭吸附废水中重金属离子的技术仍处在实验研究阶段,如何通过优化制备工艺,充分利用活性炭表面的理化性质,进一步提高对重金属离子的吸附性能仍有待于深入研究。今后的研究重点是以实际废水为对象,深入研究吸附过程机理,探索最佳吸附工艺条件,以及在复杂废水环境中生物质基炭的重复利用和再生。在降低运行成本前提下,简化操作程序更好地实现重金属吸附的工业化。

参考文献

- [1] Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewater: A review[J]. *Journal of Environment Management*, 2011, 92(3): 407–418.
- [2] Ahmad T, Danish M, Rafatullah M, *et al.* The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: A review[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2012, 19(5): 1464–1484.
- [3] Zhang J, Wang R, Cao X Y, *et al.* Preparation and characterization of activated carbons from peanut shell and rice bran and a comparative study for Cr(VI) removal from aqueous solution[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2014, 225(7): 2032–2037.
- [4] Chafia Bouchelta, Mohamed Salah Medjram, Marsa Zoubida, *et al.* Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, (94): 215–222.
- [5] 杨坤彬. 物理活化法制备椰壳基活性炭及其孔结构演变[D]. 昆明: 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 2010.
- [6] González P G, Pliego-Cuervo Y B. Adsorption of Cd(II), Hg(II) and Zn(II) from aqueous solution using mesoporous activated carbon produced from *Bambusa vulqaris striata*[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014, 92(11): 2715–2724.
- [7] Puziy A M, Poddubnaya O I, Martínez-Alonso A, *et al.* Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties[J]. *Carbon*, 2002, 40(9): 1493–1505.
- [8] Anoop K Krishnan, Sreejalekshmi K G, Baiju R S. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(22): 10239–10247.
- [9] Jonathan Febrianto, Aline Natasia Kosasih, Jaka Sunarso, *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption on heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3): 616–645.
- [10] 刘佳. 玉米芯中孔炭的制备及应用研究[D]. 天津: 天津大学理学院, 2008.
- [11] Alexander M Puziy, Olga I Poddubnaya, Amelia Marfnez-Alono, *et al.* Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin[J]. *Carbon*, 2005, 43(14): 2857–2868.
- [12] 解强, 张香兰, 李兰廷, 等. 活性炭孔结构调节: 理论、方法与实践[J]. *新型炭材料*, 2005, 20(2): 183–187.
- [13] Volkov A G, Paula S, Deamer D W. Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers[J]. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1997, 42(2): 153–160.
- [14] Qian Qingrong, Motoi Machida, Hideki Tatsumoto. Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation[J]. *Bioresource technology*, 2007, 98(2): 353–360.
- [15] Sayed Zia Mohamadi, Hooshang Hamidian, Zahra Moeinadini. High surface area-activated carbon from *Glycyrrhiza glabra* residue by ZnCl₂ activation for removal of Pb(II) and Ni(II) from water samples[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(6): 4112–4118.
- [16] Milan Momčilović, Milovan Purenović, Aleksandar Bojić, *et al.* Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon[J]. *Desalination*, 2011, 276(1/2/3): 53–59.
- [17] Huang Yang, Li Shunxing, Chen Jianhua, *et al.* Adsorption of Pb(II) on mesoporous activated carbons fabricated from water hyacinth using H₃PO₄ activation: Adsorption capacity, kinetic and isotherm studies[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 293: 160–168.
- [18] Huang Yang, Li Shunxing, Lin Haibin, *et al.* Fabrication and characterization of mesoporous activated carbon from *Lemna minor* using one-step H₃PO₄ activation for Pb(II) removal[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 422–431.
- [19] Bouhamed F, Elouear Z, Bouzid J. Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, 43(5): 741–749.
- [20] Li Kunquan, Zheng Zheng, Li Ye. Characterization and lead adsorption properties of activated carbons prepared from cotton stalk by one-step H₃PO₄ activation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/2/3): 440–447.
- [21] Neda Asasian, Tahereh Kaghazchi, Mansooreh Soleimani. Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(1): 283–289.
- [22] Atul V Maldhure, Ekhe J D. Preparation and characterizations of microwave assisted activated carbons from industrial waste lignin for Cu(II) sorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(3): 1103–1111.
- [23] 张华. 柚皮基活性炭制备及吸附应用机理研究[D]. 南宁: 广西大学轻工与食品工程学院, 2013.
- [24] Zabihi M, Ahmadpour A, Haghghi A Asl. Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 230–236.
- [25] Huseyin Serencam, Duygu Ozdes, Celal Duran, *et al.* Biosorption properties of *Morus alba* L. Cd(II) ions removal from aqueous solutions[J]. *Environ Monit Assess*, 2013, 185(7): 6003–6011.
- [26] Masood Alam, Sumbul Rais, Mohd Aslam. Role of *Azadirachta indica* (neem) biomass in the removal of Ni²⁺ from aqueous solution[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2010, 21(1/2/3): 220–227.
- [27] 佟雪娇. 生物质炭对水体/红壤中 Cu(II) 的去除和固定作用[D]. 南京: 南京农业大学生环学部, 2011.
- [28] 张蕊. 改性活性炭吸附染料及稻壳基活性炭吸附重金属研究[D]. 南京: 南京农业大学生环学部, 2011.
- [29] Zhang K, Cheung W H, Valix M. Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption lead ions[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(8): 1129–1140. ■