DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017052401

黄毓颖,李坤权,姚文,等.碳酸氢钾活化制备水稻秸秆炭孔结构的影响因素及吸附性能[J].环境化学,2018,37(3):569-575. HUANG Yuying, LI Kunquan, YAO Wen, et al. Investigation on the influencing factors of pore structure on rice straw activated carbon with KHCO₃ and its adsorption ability[J].Environmental Chemistry,2018,37(3):569-575.

碳酸氢钾活化制备水稻秸秆炭孔结构的 影响因素及吸附性能^{*}

黄毓颖 李坤权** 姚 文 高 远

(南京农业大学工学院,江苏省智能化农业装备重点实验室,南京,210031)

摘 要 以水稻秸秆为原料,KHCO₃为活化剂,制备水稻秸秆基活性炭.采用 L₉(3³)3 因素3 水平正交实验, 探讨制备的实验方案与工艺条件;分析了浸渍比、活化温度、活化时间在3个不同水平下,对水稻秸秆基微 孔、中孔活性炭形成的影响.结果表明,活化温度对中孔的形成影响最大,浸渍比对微孔的形成影响最大;活化 温度900℃、活化时间1.5h、浸渍比1:6的工艺条件适宜中孔的形成,活化温度800℃、活化时间0.5h、浸渍比 1:6的工艺条件适宜微孔的形成.亚甲基蓝吸附实验表明,水稻秸秆基活性炭对亚甲基蓝的吸附主要受中孔 孔容大小影响;Redlich-Peterson方程能较好地描述等温吸附行为,既有单分子层吸附,也有多分子层吸附. 关键词 水稻秸秆,中孔,微孔,正交试验,吸附,活性炭.

Investigation on the influencing factors of pore structure on rice straw activated carbon with KHCO₃ and its adsorption ability

HUANG Yuying LI Kunquan^{**} YAO Wen GAO Yuan (Jiangsu Key Laboratory for Agricultural Engineering, College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing, 210031, China)

Abstract: Rice straw-based activated carbons were prepared with rice straw as raw material by $KHCO_3$ activation. A $L_9(3^3)$ (three three-level factors) orthogonal design table was established to investigate the influences of $KHCO_3$ ratio, activation temperature and activation time on the microporous and mesoporous structures of the activated carbons. The experimental results show that the most important factor on the formation of mesopore is the activation temperature, while the most important factor on the formation of micropore is the $KHCO_3$ dose. The optimal conditions of forming mesopore are as follow: 1:6 of $KHCO_3$ ratio, 90 minutes of activation time and 900 °C of activation temperature. The optimal conditions of forming micropore are as follow: 1:6 of $KHCO_3$, ratio of activation temperature. The experimental results of methylene blue adsorption show that the most important factor methylene blue adsorption show that the most important factor methylene blue adsorption show that the most important factor methylene blue is best fitted with Redlich-Peterson model, which shows the that it not only has mono layer adsorption but also has multimolecular layer adsorption.

* * 通讯联系人,Tel:025-58606630, E-mail:kqlee@ njau.edu.cn Corresponding author, Tel:025-58606630, E-mail:kqlee@ njau.edu.cn

²⁰¹⁷年5月24日收稿(Received: May 24, 2017).

^{*}国家自然科学基金 (51102136) 和江苏省高等学校大学生实践创新训练计划项目(201610307024X)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51102136) and Practical Innovation Training Program in Jiangsu (201610307024X).

Keywords: rice straw, mesopore, micropore, orthogonal design, adsorption, activated carbon.

活性炭的化学稳定性强、孔隙结构发达、比表面积大、吸附能力强、不溶于有机溶剂,因此广泛被应 用于去除环境污染物^[1].国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)将孔径(w)分为:大孔(w>50 nm)、中孔 (2 nm < w < 50 nm)、微孔(w<2 nm)^[2].研究表明,大多数以微孔为主的活性炭对于大分子的吸附效率 低,二次改性困难,利用率低^[3],而以中孔为主的活性炭化学稳定性好、导电性好、比表面积高,这对于提 高吸附性能、进行化学或催化改性十分有利^[4].因此,研究不同实验条件下活性炭中孔结构的形成有重 要意义.

生物质活性炭的原料十分广泛,植物中的竖向孔结构对于制备高吸附性能、高比表面积、发达孔结构、富含有机官能团的活性炭十分有利^[5-6].由碳材料前驱体制备活性炭的过程称为活化过程,该过程目的在于改善碳材料孔结构以及提高其比表面积,相比于氢氧化钾、水蒸气、二氧化碳,氯化锌、酸等活化剂,利用碳酸氢钾对前驱体进行活化制备的多孔碳材料的比表面积大,表面官能团含量大^[7],产率高^[8],对设备的腐蚀也比较小.

基于以上分析,本研究以水稻秸秆为原料,KHCO₃为活化剂,制备水稻秸秆基微孔、中孔活性炭,研 究了其在不同浸渍比、不同活化时间、不同活化温度下对水稻秸秆基微孔、中孔活性炭孔结构的影响,测 定了其对染料亚甲基蓝的吸附性能,以期为高效利用水稻秸秆制备高吸附性能生物质活性炭提供技术 支持.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 实验材料和仪器

水稻秸秆取自南农农场,KHCO₃、N,N-二乙基对苯二胺硫酸盐[H₂N·C₆H₄·N(C₂H₅)₂·H₂SO₄]、DPD 硫酸盐、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、Na₂-EDTA、高猛酸钾等试剂均为分析纯;试验用水为去离子纯水.主要仪器包括管式炉(洛阳博莱曼实验电炉有限公司)、紫外分光光度计(英国 Unicam 公司)、智能温控仪(AI708P,厦门宇电自动化科技有限公司)、ASAP2020 孔径分析仪等.

1.2 活性炭的制备

以 KHCO₃浸渍比、活化时间以及活化温度这每个因素选取 3 个水平进行 L₉(3³)正交实验,水稻秸 秆渣经粉碎干燥后放入高温管式炉内,在 10 mL·min⁻¹的氮气流下,以 10 ℃·min⁻¹升温到 500 ℃,恒温 1.5 h而后降温至室温,得水稻秸秆炭化料.而后将水稻秸秆炭化料、KHCO₃按照一定质量混合均匀,放入 高温管式炉,在 10 mL·min⁻¹氮气流保护下以 10 ℃·min⁻¹速度升温到活化温度,恒温活化一定时间,而后 降至室温得水稻秸秆炭,将上述材料用盐酸粗洗 12 h,后用热的去离子水反复清洗至 pH 在中性左右, 烘干得水稻秸秆活性炭.正交实验依据浸渍比、活化时间、活化温度这 3 个工艺条件设计,并按照上述步 骤共制备 9 组炭样.实验重复 2 次.

1.3 孔结构表征

通过 ASAP2010 孔结构分析仪测定活性炭的表面结构,以高纯氮为介质,在 77.3 K 和相对压力为 10⁻³—0.98 的条件下,采用容量测量法测量活性炭的氮吸附/脱附曲线.采用 BJH 方程、t-plot 方程计算 制备水稻秸秆基炭微孔、中孔孔容及表面积.

1.4 亚甲基蓝吸附实验

称量水稻秸秆基活性炭样品 0.1 g,加入浓度范围为 50 — 600 mg·L⁻¹的亚甲基蓝溶液 50 mL,恒温 振荡(150 r·min⁻¹,25 ℃条件下)4 h 后过滤,在分光光度计上(波长 665 nm 处)测试滤液中剩余亚甲基 蓝浓度,实验重复 2 次.由式(1)计算平衡吸附量 q_e :

$$q_{e} = (C_{0} - C_{e}) \ V/W \tag{1}$$

式中,V为溶液的体积(L); C_0 为溶液中亚甲基蓝的初始浓度(mg·L⁻¹); C_e 为溶液中亚甲基蓝的吸附平 衡浓度(mg·L⁻¹);W为活性炭的质量(g).

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 制备水稻秸秆炭影响因素分析

表1为水稻秸秆炭在设计正交实验条件下的孔参数,可以看出不同制备条件下制备的水稻秸秆炭的微孔表面积与中孔表面积、微孔孔容与中孔孔容等性能有较大差别,如中孔表面积最小为73 m²·g⁻¹,最大为706 m²·g⁻¹,说明制备控制因素对于水稻秸秆炭性能有较大影响.为比较分析各因素对水稻秸秆炭孔结构影响进而得出最佳工艺条件,使用极差分析方法对实验数据进行分析,分析结果见表2.

	Table 1 Pore	e parameters o	of rice straw carl	oon under ortho	gonal experiment	tal design	
组数 Group number	活化温度 Activation temperature/℃	活化时间 Activation time/h	浸渍比 KHCO ₃ ratio (g:g)	微孔孔容 Micropore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)	中孔孔容 Mesoporous volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔表面积 Micropore surface area/ (m ² ·g ⁻¹)	中孔表面积 Mesoporous surface area/ (m ² ·g ⁻¹)
1	700	0.5	1:3	0.117	0.183	222	139
2	900	1	1:3	0.133	0.614	241	626
3	800	1.5	1:3	0.23	0.32	429	276
4	800	0.5	1:6	0.339	0.254	643	183
5	700	1	1:6	0.241	0.358	457	251
6	900	1.5	1:6	0.052	0.729	98	706
7	900	0.5	1:9	0.225	0.248	421	230
8	800	1	1:9	0.202	0.211	381	164
9	700	1.5	1:9	0.098	0.129	184	73

表 2 水稻秸秆炭在设计正交实验条件下中孔和微孔参数极差分析结果 Table 2 Analysis results of rice straw carbon under orthogonal experimental conditions

		孔容极差分析			表面积极差分析			
编号 Number	Range analysis of volume			Range analysis of Surface area				
	活化温度	活化时间	浸渍比	活化温度	活化时间	浸渍比		
	rumber	Activation	Activation	KHCO3 ratio	Activation	Activation	KHCO ₃ ratio	
		temperature/ °C	time/h	(g:g)	temperature/℃	time/h	(g:g)	
	k1	0.59	1.34	1.12	467.2	1139.6	1041.2	
	k2	1.18	1.18	0.69	1055.7	1040.5	551.9	
中孔	k3	1.59	0.79	0.67	1561.7	623.6	462.8	
Mesopore	K1	0.2	0.45	0.37	155.7	379.9	347.1	
	K2	0.39	0.39	0.23	351.9	346.8	184	
	K3	0.53	0.26	0.22	520.6	207.9	154.3	
	R	0.33	0.19	0.15	364.8	172	192.8	
	k1	0.53	0.63	0.48	986.6	1197.7	891.3	
	k2	0.38	0.58	0.68	710.8	1079.2	1285.6	
微孔	k3	0.41	0.77	0.46	760.5	1452.6	862.4	
Micropore	K1	0.18	0.21	0.16	328.9	399.2	297.1	
	K2	0.13	0.19	0.23	236.9	359.7	428.5	
	K3	0.14	0.26	0.15	253.5	484.2	287.5	
	R	0.05	0.06	0.07	91.9	124.5	141	

对比极差分析结果中 R 值数据可知,3 个工艺因素对孔结构影响强弱为:指标 1(中孔表面积):活 化温度>浸渍比>活化时间;指标 2(中孔孔容):活化温度>活化时间>浸渍比;指标 3(微孔表面积):浸 渍比>活化时间>活化温度;指标 4(微孔孔容):浸渍比>活化时间>活化温度.由以上分析可得,对中孔影 响最大的是活化温度,对微孔影响最大的是浸渍比.

综合分析表1中各项指标可知,适宜中孔形成的工艺条件为:浸渍比1:6、活化时间1.5h、活化温度 900 ℃;适宜微孔形成的工艺条件为:浸渍比 1:6、活化时间 0.5 h、活化温度 800 ℃.

2.2 活化参数对水稻秸秆炭的影响

2.2.1 浸渍比影响水稻秸秆活性炭性能分析

图 1 为浸渍比为 1:3、1:6、1:9 时对活性炭孔结构的影响规律,在实验所选的水平范围之内,随着浸 渍比的增大,中孔孔容及中孔表面积先增大后减少,微孔孔容及微孔表面积先略微下降后明显上升,当 浸渍比值为1:6时,中孔孔容及中孔表面积达到最大值.

产生上述现象的可能原因为:KHCO,作为活化剂能有效跟水稻秸秆活性炭发生反应.当浸渍比较低 时,由于活化剂用量太少,炭材料不能被充分活化,得到的孔隙比较少,因此,微孔及中孔表面积较小.随 着浸渍比的增加,微孔及中孔表面积增加.在化学活化法制备的活化过程中,主要发生以下化学反应^[9]:

$$2KHCO_3 + C \longrightarrow K_2CO_3 + H_2 + CO + CO_2$$
(2)

$$K_2O + C \longrightarrow 2K + CO$$
(3)

$$K_2O + CO_2 \longrightarrow K_2CO_3$$
(4)

$$K_2CO_3 + 2C \longrightarrow 2K + 3CO$$
(5)

$$K_2CO_3 + 2C \longrightarrow 2K + 3CO$$

活化过程中,炭材料中的碳作为还原剂不断被氧化为一氧化碳等气体,消耗的碳留下空位形成孔 隙.随着浸渍比的增加,烧失量增加,孔隙增多,孔径增大,在本实验中,当浸渍比为1:6时,中孔孔容及中 孔表面积达到最大值.但随着浸渍比的进一步增大,过量的 KHCO,会烧失更多的碳,产生新的微孔和中 孔,同时使已形成的微孔转化为中孔,中孔进一步转化为大孔^[10].



Fig.1 Effects of impregnation ratio on rice straw activated carbon performance

2.2.2 活化时间影响水稻秸秆活性炭性能分析

图 2 为活化时间为 0.5 h、1.0 h、1.5 h 时对活性炭孔结构的影响规律,分析可知活化时间越长,中孔 孔容及中孔表面积依次增加,微孔孔容及微孔表面积逐渐减少.原因为原料表面活化在活化初始阶段较 剧烈,随着活化的继续,原先外部形成的孔壁被烧毁导致中孔增加缓慢;活化持续一段时间后,内部活化 反应逐渐加深,致使中孔孔容、中孔表面积迅速增加.同时,因为活性点上的碳原子需要从外界吸收能量 与 KHCO₃反应,所以在活化时间较短时,碳原子由于不能得到足够能量只有少数碳原子能参与反应;随 着活化时间的延长,碳原子处于活化状态的越来越多,中孔孔容及表面积增加;继续延长活化时间,生成 的微孔被进一步活化生成中孔或大孔^[11],故中孔孔容及表面积增加更加迅速.

2.2.3 活化温度影响水稻秸秆活性炭性能分析

图 3 为活化温度为 700 ℃、800 ℃、900 ℃时对活性炭孔结构的影响规律.由图 3 可知,伴随着活化 温度的升高,微孔孔容及表面积先缓慢增加,在800℃达到峰值后缓慢减少;中孔孔容及表面积先迅速 增加,在800℃达到峰值后迅速减小.在活化过程中同时发生新微孔、中孔的生成和旧微孔、中孔的破坏 是出现上述实验现象的主要原因^[11].温度从 700 ℃上升至 762 ℃时,KHCO,不断和炭发生反应(反应式

如(2)),被刻蚀微孔数量小于生成新微孔数量;温度大于 762 ℃时,钾的化合物被炭还原后析出金属钾 (蒸气钾沸点 762 ℃),反应方程式见式(3)— 式(5).金属钾蒸汽析出后挤进炭层间促进活化反应^[12],因此微孔、中孔孔容及表面积在 800 ℃出现一峰值.随着温度继续升高,炭被刻蚀将导致孔隙率的降低. 故在该实验中,最适活化温度为 800 ℃.









Fig.3 Effect of activation temperature on rice straw activated carbon performance

2.3 水稻秸秆活性炭对于亚甲基蓝的吸附特性

实验以亚甲基蓝为探针,测定了2号样、3号样、8号样(分别为第2组,第3组和第8组正交实验下 制得的炭样,下同)对水中亚甲基蓝的吸附去除能力,图4为3种不同水稻秸秆活性炭对不同浓度下水 中亚甲基蓝的去除效果.由图4知,2、3号样对水中亚甲基蓝的吸附去除能力较高(>90%),均高于8号 样,特别是在亚甲基蓝初始浓度高于400 mg·L⁻¹时.由表1知,2、3号样的中孔孔容均高于8号样中孔孔 容,而2号样的微孔孔容小于3号、8号样的微孔孔容,上述分析表明,碳材料中孔孔容对亚甲基蓝吸附 量起重要作用.从另一方面看,2号样的中孔孔容约是3号样的2倍,但是其对亚甲基蓝的吸附量接近, 这主要是多孔材料上部分微孔也会对亚甲基蓝产生吸附作用所致.一般而言,吸附剂上孔径大于吸附质 分子尺寸的孔容均对产生贡献.正如我们所知,亚甲基蓝分子直径为0.98 nm^[13],因此,除了中孔之外, 碳材料上0.98—2 nm 的微孔也会对亚甲基蓝吸附产生吸附作用.综上分析可知,活性炭对亚甲基蓝吸附 值虽然主要由中孔吸附贡献所致,但0.98—2 nm 间的微孔也会对亚甲基蓝吸附值产生重要影响.

图 5 为活性炭 2 号样、3 号样的的静态吸附等温线.利用 Origin 软件对各等温平衡数据进行 Redlich-Peterson、Freundlich、Langmuir 等温模型的非线性拟合^[14],分析结果数据见表 3.从表 3 可以看出,2 号样、3 号样 2 种材料对水中亚甲基蓝的吸附的 Redlich – Peterson 模型拟合的 R²均大于 0.90,优于



Langmuir、Freundlich 拟合,表明 Redlich-Peterson 模型能更好的描述亚甲基蓝在2号样、3号炭样上的吸附行为^[15],说明亚甲基蓝在2号样、3号炭样上的吸附既有单分子层吸附,也有多分子层吸附.

表 3	亚甲基蓝在活性炭2号样、3号样上的吸附等温拟合参数分析
Table 3	Isotherm parameters for methylene blue adsorption onto sample2, sample3

签泪 - PT - P	幺 粉 p ·		2日母 1 1 2
寺温式 Isothermal formulas	参致 Parameter	2 写件 Sample No. 2	5 亏杆 Sample No. 3
	$q^0_{ m exp}({ m mg}\!\cdot\!{ m g}^{-1})$	280	287
Langmuir, $q_e = bq^0 C_e / (1+bC_e)$	$q_{ m cac}^0({ m mg}\!\cdot\!{ m g}^{-1})$	244	272
	$B(L \cdot mg^{-1})$	747	61
	R^2	0.570	0.897
	$K_{\rm F}/({\rm L}\cdot{\rm mg}^{-1})$	222	242
Freundlich, $q_e = K_F C_e^{1/n}$	n	15	15
	R^2	0.995	0.770
	$K_{\rm R}({ m L}{ m \cdot}{ m mg}^{-1})$	5.4×10^{10}	2.2×10^{4}
Redlich-Peterson, $q_e = K_R C_e / (1 + a C_e^{\beta})$	$a(L \cdot mg^{-1})$	2.4×10^{8}	85
	β	0.935	0.974
	R^2	0.994	0.918

3 结论(Conclusion)

以水稻秸秆为原料,KHCO₃为活化剂,制备水稻秸秆基微孔、中孔活性炭.以微孔孔容及表面积,中 孔孔容及表面积为衡量指标,结论如下:

(1)在实验条件下,活化温度 900 ℃、活化时间 1.5 h、浸渍比 1:6 的工艺条件适宜中孔的形成;活化 温度 800 ℃、活化时间 0.5 h、浸渍比 1:6 的工艺条件适宜微孔的形成.

(2)正交实验结果表明,3个活化参数中,活化温度对中孔的形成影响最大,浸渍比对微孔的形成影响最大.

(3)水稻秸秆活性炭对不同浓度下水中亚甲基蓝的去除效果表明:碳材料对亚甲基蓝的吸附主要 受中孔吸附贡献所致,0.98—2 nm间的微孔也对亚甲基蓝的吸附有重要影响.

(4) 亚甲基蓝在水稻秸秆活性炭上的静态等温吸附行为较好地符合 Redlich-Peterson 模型,说明亚 甲基蓝在 2 号样、3 号炭样上的吸附既有单分子层吸附,也有多分子层吸附.

- [1] 史蕊,李依丽,尹晶,等. 玉米秸秆活性炭的制备及其吸附动力学研究[J]. 环境工程学报,2014,8(8):3428-3432.
 SHI R,LI Y L, YIN J, et al. Preparation of activated carbon from corn straw and research of adsorption kinetics[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2014,8(8):3428-3432(in Chinese).
- [2] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A, et al. Reporting physisorption data for gassolid systems [J]. Pure Applied Chemistry, 1985, 57 (4):603-619.
- [3] 李坤权,李烨,郑正,等. 窄孔径中孔棉秆活性炭的制备与性能表征[J]. 环境化学,2013,32(11):2134-2141. LIKQ,LIY,ZHENGZ, et al. Preparation, charcterization and adsorption performance of mesoporous cotton stalk activated carbon with narrow pore size distribution[J]. Environmental Chemistry,2013,32(11):2134-2141.
- [4] 朱志强,李坤权. 磷酸低温活化蔗渣基中孔生物炭及其影响因素[J]. 环境工程学报,2015,9(6):2667-2673.
 ZHU Z Q,LI K Q.Preparation and its influence factors of mesoporous activated carbon from bagasse with phosphoric acid activation at low temperature[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2015,9(6):2667-2673(in Chinese).
- [5] 李楠,单保庆,唐文忠,等. 稻壳活性炭制备及其对磷的吸附[J]. 环境工程学报,2013,7(3):1024-1028.
 LI N,SHAN B Q,TANG W Z, et al. Preparation of powder activated carbon by rice husks and its adsorption capacity to phosphorus[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2013,7(3):1024-1028(in Chinese).
- [6] FUERTES A B, CAMPS A M, SEVILLA M, et al. Chemicaland structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonization of corn stover[J]. Australian Journal of Soil Research, 2010, 48(6-7):618-626.
- [7] HAO W, WANG X Y, WANG X Y, et al. The effect of activation technology on the electrochemical performance of calcium carbide skelton carbon [J]. Solid State Electrochem, 2012, 16(9):2941-2947.
- [8] 彭超.生物质活性炭的制备及电化学电容性能研究[D].兰州:兰州理工大学,2013.
 PENG C.The preparation and study on performance of electrochemical capacitive based on activated carbon derived from biomass[D].
 Lanzhou:Lanzhou University of Technology,2013(in Chinese).
- [9] 廖钦洪,刘庆业,蒙冕武,等. 稻壳基活性炭的制备及其对亚甲基蓝吸附的研究[J]. 环境工程学报,2011,5(11):2447-2452. LIAO Q H,LIU Q Y,MENG M W, et al.Study on preparation of rice husk-based activated carbon and its adsorption of methylene blue[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2011,5(11):2447-2452(in Chinese).
- [10] 李雪英,李坤权,乔小朵,等.活化因素对蔗渣基活性炭中孔结构的影响[J].环境化学,2015,34(11):2017-2024.
 LI X Y,LI K Q,QIAO X D, et al. The effects of various factors on mesopore structure of bagasse-biomassed carbon[J]. Environmental Chemistry,2015,34(11):2017-2024(in Chinese).
- [11] 蒋宝城.高比表面积活性炭的制备及其初步应用[D].大连:大连理工大学,2008.
 JIANG B C.Preparation and preliminary application of high surface area activated carbon[D].Dalian:Dalian University of Technology,2008 (in Chinese).
- [12] 方建辉,姚伯元,韩福顺. 氢氧化钾活化石油焦制备高比表面积活性炭[J]. 化工进展,2011,30(10):2258-2261,2281.
 FANG J H, YAO B Y, HAN F S.Preparation of the activated carbon with high specific surface area from petroleum coke by KOH activation
 [J]. Chemical Industry And Engineering Progress, 2011, 30(10):2258-2261,2281(in Chinese).
- [13] 张颖. 高比表面积稻壳基活性炭制备及其在废水处理中应用研究[D].长沙:中南大学,2012.
 ZHANG Y.Preparation of high specific surface area rice husk-based activated carbon and its application research on wastewater treatment
 [D].Changsha:Central South University,2102(in Chinese).
- [14] 张伟,杨柳,蒋海燕,等. 污泥活性炭的表征及其对 Cr(VI)的吸附特性[J]. 环境工程学报,2014,8(4):1439-1446.
 ZHANG W, YANG L, JIANG H Y, et al. Characterization of sludge-based activated carbon and its adsorption properties on Cr(VI)[J].
 Chinese Journal of Environmental Engineering,2014,8(4):1439-1446(in Chinese).
- [15] 李坤权,郑正,张继彪,等. 磷酸活化植物基活性炭对水溶液中铅的吸附[J]. 环境工程学报,2010,4(6):1238-1242.
 LI K Q,ZHENG Z,ZHANG J B, et al. Adsorption of lead ions onto activated carbon prepared from bio-plant stems activation with H₃PO₄
 [J].Chinese Journal of Environmental Engineering,2010,4(6):1238-1242(in Chinese).