



除铅碳材料及其改性方法研究进展

朱凌凯¹, 兰平², 崔利³

(1. 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 嘉兴学院材料与纺织工程学院, 浙江嘉兴 314001;
3. 新凤鸣集团股份有限公司, 浙江桐乡 314500)

摘要: 碳材料作为环境中去除重金属离子的有效吸附剂已得到广泛研究。综述了不同碳材料的除铅研究现状, 论述了其主要的吸附机理以及存在的缺陷。重点总结了碳材料在物理改性、化学改性、表面负载改性、等离子体改性和杂原子掺杂改性等方面取得的研究成果, 分析了不同改性方法对碳材料除铅效果的影响, 并探讨了不同改性方法优缺点, 最后对碳材料在除铅领域的应用与发展进行了展望。

关键词: 铅污染; 碳材料; 吸附排铅; 改性方法; 研究进展

中图分类号: X1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)03-0191-14

Research progress of carbon materials and their modification methods for eliminating heavy metal lead from environment

ZHU Lingkai¹, LAN Ping², CUI Li³

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China;
3. Xinfengming Group Co., Ltd., Tongxiang 314500, China)

Abstract: Carbon material has been widely studied as an effective adsorbent for removing heavy metal ions from the environment. In this paper, the research status of lead removal of different carbon materials is briefly introduced, and the main adsorption mechanism and defects are discussed. The research achievements of carbon materials in physical modification, chemical modification, surface load modification, plasma modification and heteroatom doping modification were summarized in particular. The effects of different modification methods on lead removal of carbon materials were analyzed and the advantages and disadvantages of different modification methods were discussed. Finally, the application and development of carbon materials in the field of lead removal was prospected.

Key words: lead pollution; carbon materials; lead removal by adsorption; modification method; research progress

0 引言

近年来,伴随着我国快速的工业化和城市化进程,工业生产和日常生活中产生的重金属对环境的污染愈发严重。由于含铅汽油、含铅油漆的过度使用、燃煤燃烧、汽车尾气的排放、工业生产排污而发

生了铅污染^[1-3]。大量未经处理的工业含铅废水或含微量铅的污水被排放到天然水体中,铅污染对水体、土壤及大气环境产生不同程度的破坏,从而进一步威胁各类生物和人类的健康。我国的水体中重金属铅污染现状十分严峻,水生生物对周围环境介质中的重金属铅的富集程度远远超出人体可摄入铅的

收稿日期:2020-08-24 网络出版日期:2021-01-05

基金项目:浙江省公益基础研究计划项目(LGG20E030009);嘉兴市科技计划项目(2019AD32008)

作者简介:朱凌凯(1996-),男,浙江海盐人,硕士研究生,主要从事吸附功能性碳纤维材料方面的研究。

通信作者:兰平, E-mail: lanping007@126.com

最低程度。据相关调查显示,上海^[1]、台州^[2]、深圳^[4]等地水产品铅污染普遍存在。土壤铅污染状况日益严重,食用植物群体中铅污染的情况较为普遍,例如菠菜^[5]、萝卜^[5]、小麦^[6]等。重庆市^[7]、青海省^[8]等地的农产品铅含量也不合格。此外,冶炼工厂、工业园区、城市街道等附近也存在微量的铅污染。北京^[9]、西安^[10]和广州^[11]等地的街道扬尘灰尘铅含量超出正常值。重金属铅已经对大自然的水体、土壤、大气等造成了严重的污染,铅污染已经渗透到人们生活的各个方面。铅是一种具有神经毒性的重金属元素,对人体无任何有益生理作用^[12]。铅可以在生物体内积累,并对其神经系统、血液循环及其他功能系统产生毒性作用^[13]。铅及其化合物对人体的毒性主要表现为对重要生物分子(脂质、蛋白质和核酸)、神经系统(神经毒性)、重要人体器官(肾脏和肝脏)的损害^[14]。微量铅可以通过皮肤接触、口鼻呼吸和肠胃消化在人体内蓄积^[15],过量铅的累积致使人体出现高血铅甚至铅中毒症状^[14]。因此,探索新颖、便捷、高效的方法来处理铅污染对于保护人类健康具有十分重要的意义。

目前,国内外用于去除铅污染的处理办法主要有化学沉淀法^[16-18]、离子交换法^[18-20]、过滤膜法^[21-23]和吸附法^[23-25]等。化学沉淀法是通过向废水中投加化学药剂,使之与水中的二价铅($Pb(II)$)反应产生难溶于水或者不溶于水的盐类物质,从而可将 $Pb(II)$ 分离出来^[16]。化学沉淀法一般用于高浓度、大流量的含铅废水,但从使用情况来看,存在一定的局限性,如沉渣量大、易造成二次污染、会产生有毒副产物等^[26]。离子交换法主要通过树脂本身的官能团和离子间的浓度差,产生离子交换吸附作用去除 $Pb(II)$ ^[18]。离子交换法有着操作简单、再生性好、铅离子去除率高等优势,但也存在着合成树脂成本高、易受其他竞争离子的影响、吸附容量有限等缺陷^[19]。过滤膜分离技术是一种新型高分离提纯技术,此法以选择性透膜作为介质,通过膜两侧存在的浓度差、压力差等差异,使得物质选择性地通过滤膜。相较于常规废水处理工艺,过滤膜分离技术具有节能高效、操作简单、污物截留率高等优点,处理含铅污水可达国家标准^[27],但是膜分离技术处理成本较高,使用过程中的膜通量下降和膜堵塞的问题尚未得到很好的解决。吸附是指吸附剂表面及内部空隙吸附周围介质(液体或气体)中分子或离子的现象^[24]。吸附法是利用吸附材料与重金属离子之间的分子间作用力、静电引力和化学键作用将重

金属从水体中去除的方法。相较于上述含铅废水的处理方法,吸附法由于其操作简单、运行成本低以及吸附剂表面功能化对金属离子的特异选择性^[25],是目前作为去除污染水体中重金属较为广泛应用的方法。

碳材料种类丰富,来源广泛,由于其孔隙结构好、活性位点多和表面电荷稳定等突出优势,研究人员对于不同碳材料采取各异的改性方式,改善碳材料缺陷,提升碳材料对重金属离子的吸附效果,同时其环保性能也相对较好,一般不会造成二次污染或者污染程度较轻,可满足多层次复杂的环境要求,因此碳材料已经成为解决 $Pb(II)$ 污染问题的首选^[28]。本文对常用碳材料吸附剂包括活性炭(Active carbon, AC)、活性碳纤维(Active carbon fiber, ACF)、生物炭(Bio-carbon, BC)、碳纳米管(Carbon nano tube, CNT)以及石墨烯(Graphene, GO)材料等的研究现状和改性方法进行综合介绍,对碳材料除铅的未来研究发展方向进行了展望。

1 除铅碳材料的分类

1.1 活性炭材料

活性炭是较早发现的一类碳材料,是由高含碳量物质经过热解活化得到的一类多孔碳材料,来源广泛,形貌主要为颗粒状和粉末状。活性炭具有较大的比表面积、良好的化学稳定性、对环境危害小等优点,一直是环保功能材料的研究热点。

活性炭有显著的吸附能力,其吸附能力主要由孔隙尺寸、微孔分布情况和表面化学性质共同决定。图1、图2为活性炭孔隙结构以及表面官能团简化图。大量活性位点位于大孔、中孔及微孔之中,在吸附物质时起着主要作用;表面官能团则影响着活性炭的酸碱性、氧化还原性等,可以使活性炭表现出对金属离子的特殊亲和性。Li等^[29]用过硫酸铵作为氧化剂,极大地提高了工业活性炭表面的含氧官能团数量。通过改变氧化条件可调整含氧官能团的数量及其在活性炭表面的分布,这为活性炭改性技术提供了相当重要的研究方向。Boudou等^[30]将活性炭与氨气、水蒸气高温混合气体充分接触,对其进行还原改性,改变表面含氮基团组成。研究发现:改性后活性炭表面微孔孔隙增大,在活性炭表面以及孔隙内部引入了高密度的吡啶型氮,含氮基团、极性位点数量明显增加,吸附性能得到提升。Sreejalekshmi等^[31]以橡胶木屑作为活性炭的前驱体材料,经过高温热解得到尺寸均匀的活性炭颗粒;同时观测到木屑活

性炭中存在较宽的微孔和中孔,具备较高的表面积,增强了活性炭吸附性能。

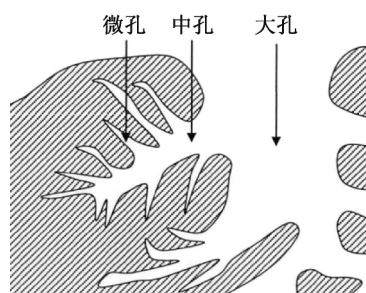


图1 活性炭孔隙结构^[32]

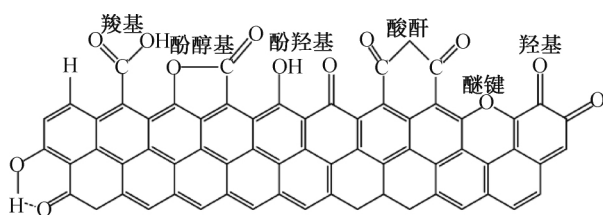


图2 活性炭表面化学结构以及存在基团^[31]

上述研究表明,活性炭作为吸附材料拥有着不错的性能,但也存在一些问题,如活性炭的制备与改性耗能巨大,同时产生了大量强酸和废水;另外,部分活性炭的重复再生、脱吸附循环性能也达不到理想的状态。

1.2 活性炭纤维材料

活性炭纤维是继活性炭之后的新一代高效多功能碳材料,作为一种多功能吸附材料,主要以粘胶^[33]、酚醛纤维^[34]、聚丙烯腈(PAN)^[35]、沥青^[36]、聚酰亚胺纤维^[37]等前驱体为基础,经炭化、活化工工艺制备而来。活性炭纤维在活性炭的基础之上,弥补了活性炭的孔径尺寸不一、易沉降聚集、回收工艺复杂困难等缺陷,同时具备了独特的纳米级微孔结构、脱吸附速率快、孔径分布狭窄均匀、回收便捷等更为优异的特性。在活性炭纤维微孔结构中,大量微孔均匀分布于纤维表面,小分子吸附质极易进入,使其微孔内部的吸附势能明显增强,此时材料吸附行为不再是单分子层或多分子层吸附,而是逐步填充微孔直至微孔全部填满^[38]。

活性炭纤维表面化学结构中常见的官能团种类主要有羟基、酚羟基、羧基、羰基、内酯基等,同时含有氨基、巯基等其他种类官能团,其中含氧官能团含量最为丰富^[39]。研究人员对活性炭纤维的改性不仅仅局限于微孔结构的改变,更多地注重表面化学性质的改善。Yu等^[40]采用低温水蒸气处理成功在活性炭纤维表面制得一层均匀结晶的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 涂层。通过测试表征分析发现,在ACF崎岖不平的

表面包覆上了一层纳米级的薄层,气流并未破坏ACFs的固有微观结构。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 涂层与ACFs的界面上形成了 C-O-M 氧键,并在ACFs表面生成了大量羟基,提升了ACFs对于Pb的吸附能力。左琪^[38]利用多巴胺自聚特性原位生成聚多巴胺包裹改性ACF,研究表明,由于聚多巴胺的生成材料表面的一OH和一 NH_2 等官能团显著增加,同时聚多巴胺并没有对ACF的比表面积和孔径分布情况产生较大影响。在改性ACF的同时,发挥了聚多巴胺丰富官能团对铅离子的螯合配位作用,以及ACF庞大的比表面积、丰富的微孔结构等的优点,显著提高了对铅离子的去除能力。Abdullah等^[41]采用静电纺丝法制备了 MnO_2 包覆聚丙烯腈纳米纤维,经炭化成为具有金属离子吸附能力的活性炭纳米纤维。 MnO_2 在纤维炭化过程中起到了催化加速作用,形成额外的孔道,从而增加了孔隙体积。在炭化过程中,ACNF表面形成大量的含氧基团以及 MnO_2 的微球纳米颗粒,可以有效地吸附捕捉溶液中的 Pb^{2+} ,这些吸附位点广泛分布在纳米纤维表面和微孔内部,因此,纳米纤维较大的比表面积和丰富的微孔结构大幅提升了材料的性能。

研究人员采用不同方法对活性炭纤维进行改性处理,其中蒸汽处理法相比于普通化学改性,环保便捷,有效减少化学试剂对环境造成的危害,然而弊端也是不可忽视的,如试验条件及周期对纤维结构性能影响显著、材料循环再生性能普遍较差等;静电纺丝技术作为制备纳米纤维的工艺已经发展得十分成熟,但是也存在着实际生产利用率不高、设备成本过高、试验条件严苛等问题。

1.3 生物炭材料

生物炭是一种稳定的碳材料,是由有机质(生物质)材料在高温绝氧条件下通过热或水热等反应过程提取制得。它与活性炭材料相似,有着高比表面积、多孔结构、表面基团丰富和含有多种矿物成分等特点,作为吸附剂从水中去除污染物有着不错的效果。胥瑞晨等^[42]研究表明,利用稻壳在高温缺氧条件下制备生物炭,可以有效地去除铅离子,去除率可以达到90%以上。Yan等^[43]通过在磁性生物炭上沉积ZnS纳米晶体颗粒,制备了磁性生物炭/ZnS复合材料。经过ZnS纳米颗粒的沉积后,纳米粒子分散在磁性生物炭表面,许多尺寸较小的嵌入到了孔隙中,使得复合材料对Pb(II)的吸附效率相比普通生物炭材料高出数倍。此外,复合材料体现出优良的超顺磁性能,吸附后可以很容易地用磁铁将

其与溶液分离,并且可以通过化学手段调控其磁性大小来达到脱附效果,这使得生物炭具备了高效的循环再生性能。这一方法有效解决了生物炭循环再生困难的难题。Zhao等^[44]先将玉米芯生物炭浸渍在铁-铜溶液中,后将其与草酸溶液混合,最后在管式炉中高温煅烧,得到了负载 CuFe_2O_4 的磁性玉米芯生物炭($\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{CCBC}$)材料。通过多重分析表征表明,在 CuFe_2O_4 涂层形成后,含氧基团($-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$)的增多以及比表面积的增加,增强了对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附能力。张栋^[45]利用自然界广泛存在的松塔/松针制备生物炭材料,将原料经过粉碎、浸泡、高温碳化,制备得到既具有大量含氮官能团,又具有较大比表面积的生物炭材料,对各类重金属离子都表现出优异的去除效果。作者发现,不同的碳化温度对生物炭材料孔洞的生成产生不同的影响,随着碳化温度的升高和强碱的加入,松塔生物炭材料比表面积有明显的增加,生成了更为发达的孔道结构。

利用自然界广泛存在的生物质材料作为生物炭的主要来源,可以改善环境污染和资源浪费的困境。然而,对于不同种类生物炭,缺点也是明显的,部分

材料性质不稳定,pH 适应性差、耐酸碱性差;部分材料碳化之后结构受损,性能表现不突出,试验利用率低;部分材料来源复杂,对其吸附铅离子机理研究深度不够,理论尚不成熟,或实际应用成本太高。

1.4 碳纳米管材料

碳纳米管是由轧制石墨片制成的圆柱形碳纳米结构,其中每个碳原子都是 sp^2 杂化形式^[46]。单壁碳纳米管呈圆柱形,由单层石墨烯壳层组成,多壁碳纳米管由多层石墨烯片组成,图3展示了多壁碳纳米管(图3(a))和单壁碳纳米管(图3(b))的结构。与传统碳材料相比,碳纳米管具有可调控的纳米管腔结构、密度较低、孔道结构好、与金属离子相互作用强等优点,部分活性吸附位点如图3(c)中数字标注所示,碳纳米管能够填充和吸附大量物质颗粒,数量庞大的吸附位点起到了不可忽视的作用^[47]。大量研究^[48]证明经过改性的碳纳米管对 $\text{Pb}(\text{II})$ 有着更好的去除效果,其中,酸改性的碳纳米管的吸附能力普遍都比原生碳纳米管更高,这可能是由于经过酸处理后,碳纳米管表面的负电荷与二价铅离子发生静电相互作用所致^[49],改性碳纳米管表面静电吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 机理如图4。

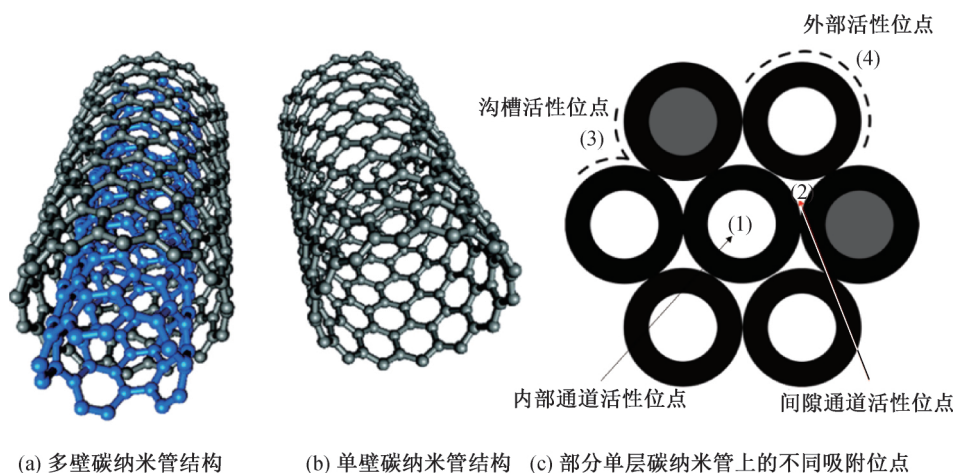


图3 碳纳米管微观结构及部分活性位点示意图^[47]

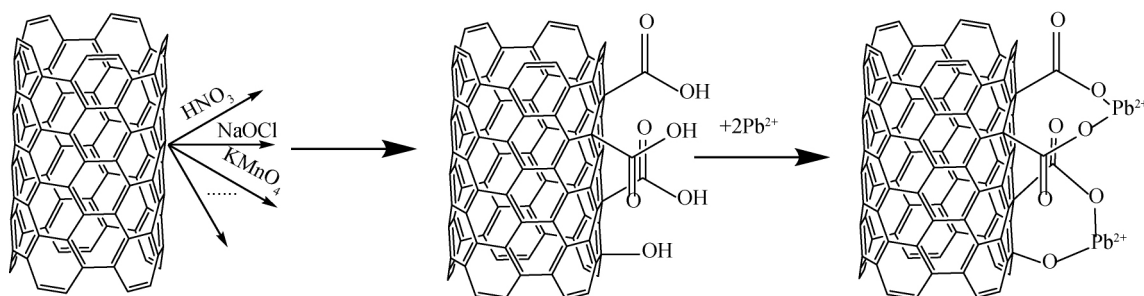


图4 二价铅离子在改性碳纳米管表面静电吸附作用机理示意^[49]

碳纳米管的优异特性使之在吸附处理重金属污染方面留有巨大的潜力,迅速成为研究热点之一。

例如,Zhan等^[50]提出了一种绿色合成三维石墨烯/聚多巴胺修饰碳纳米管混合气凝胶的新方法,该方

法在成型过程中不需要添加还原剂,有效地减少了对环境的污染。适量的聚多巴胺修饰多壁碳纳米管为混合气凝胶提供了良好的结构稳定性,有效地抑制了氧化石墨烯晶片层的堆积叠加,克服了纯氧化石墨烯气凝胶易堆积和易破碎的弊端,同时暴露了更多的活性位点,碳纳米管与石墨烯材料巨大的比表面积和孔道结构双重叠加进一步提高了对重金属离子的吸附络合效果。Zhou等^[51]通过水热法制备了氨基化铁钴氧化物负载的碳纳米管材料,利用醛基与氨基的反应活性将壳聚糖接枝到材料表面,合成了壳聚糖修饰的多壁碳纳米管/铁钴氧化物(MWCNTs/CoFe₂O₄)杂化材料。该材料兼具高的比表面积、超顺磁性和丰富的官能团三种优点,对Pb(II)表现出较高的亲和力,同时材料回收便捷,可以多次循环使用。

以上基于碳纳米管吸附性能的研究,通过对碳纳米管进行复合强化、负载修饰改性等方法,获得了高效环保净化吸附材料,但是,其不足之处也比较明显,如原材料成本较高、制备工艺过于繁琐、实际应用效果不好等问题。

1.5 石墨烯材料

石墨烯是一种新兴的二维碳纳米材料,凭借其优异的机械、光学和电学性能在光电子学、生物传感器以及催化等相关领域得到了广泛的应用^[52]。由于石墨烯微观结构是由碳原子组成的六角型呈蜂巢晶格状,其具有众多的负电荷活性位点,在吸附去除重金属离子方面具有得天独厚的优势^[53]。Li等^[53]使用木质素磺酸盐(LS)对石墨烯水凝胶的三维多孔结构进行功能化,在LS-GH空间网络结构中,石墨烯提供了多层多孔骨架和大的比表面积,木质素磺酸盐为吸附重金属离子提供了足够的活性位点。借助LS内部负电荷之间的静电斥力,削弱了由于 $\pi-\pi$ 堆叠效应而发生部分石墨烯团聚的现象,使得水凝胶材料中的石墨烯片层可以均匀分散并保持三维结构,同时附带的基团、活性位点对吸附金属离子起到了促进作用。该材料在40 min内吸附量可达1308 mg/g,相比于未改性石墨烯水凝胶性能提升显著,更重要的是该水凝胶材料循环使用性能也不错,重复循环5次吸附效率仍然可以达到80%以上,是一种可以应用于实际工业生产的生态友好型材料。Yang等^[54]以苯胺为原料,在木质素磺酸盐和氧化石墨烯为基体,通过原位聚合制备了一种新型纳米复合材料,木质素磺酸盐石墨烯氧化物/聚苯胺(LS-GO-PANI)。氧化石墨烯纳米片被纳米纤维

均匀包裹,LS-GO-PANI三元纳米复合材料比纯PANI具有更大的特殊表面。PANI链段上携带大量的氨基和亚氨基官能团,对溶液中的Pb(II)有很强的亲和力,同时,PANI链段上的氨基可以提高LS中磺酸基团和氧化石墨烯上羧基对Pb(II)离子的配位能力。

石墨烯作为当下研究热点,目前对其吸附性能还有待进一步研究,对其结构、作用机理的认识还有待深化。此外,将石墨烯用作吸附材料也有一些显著缺陷,如制备工艺复杂、对设备要求高、成本难以控制等,实际应用价值也有待提升。

2 碳材料改性方法

由于碳材料来源丰富、总体制备较简便且性能优异,所以利用碳材料处理铅污染具有广阔的应用前景。但常规方法制备的碳材料存在孔径分布不均匀、吸附选择性差、比表面积小等缺点,为了满足工业上对含铅污水高处理效率的要求,需通过不同的改性方法提高碳材料的吸附能力及实际应用性^[55]。文献研究报道的一些主要的方式为物理改性、化学改性、表面负载改性、等离子体改性和杂原子掺杂等,五大类改性方法如图5。

2.1 物理改性

物理改性通常使用外界作用力对碳材料表面理化结构进行改变,由于化学试剂使用量较少,对环境造成比较轻微的影响,相对比较环保。物理改性主要包括热处理改性和微波改性。这两种方法的对比情况见表1。

2.1.1 热处理法

热处理法是指在惰性气体氛围中,通过高温改变材料孔径结构,提高比表面积等特性,达到性能提升的目的。此法会使碳材料表面微晶结构和物理性质发生变化,热处理可以有效去除其表面一些不稳定的含氧基团,相反地增加碱性官能团,使得材料吸附性能更加稳定,吸附能力更好。Heidari等^[56]在400℃和800℃温度环境下对活性炭进行改性,发现其比表面积和微孔容积经高温热处理改性后都有所增加。Tao等^[57]利用污泥与甘蔗渣在惰性气氛下高温碳化制得活性炭材料,在使用氧化剂对其氧化过程中将材料置于90℃水浴加热6 h。活性炭在热处理后孔径大小从9.4169 nm增大为10.1206 nm,相同试验条件下热处理活性炭对铅离子的吸附能力提升效果显著。Carraro等^[58]将牛仔织物残留物纤维素磷酸化,然后在N₂气氛下分别在不同温度下

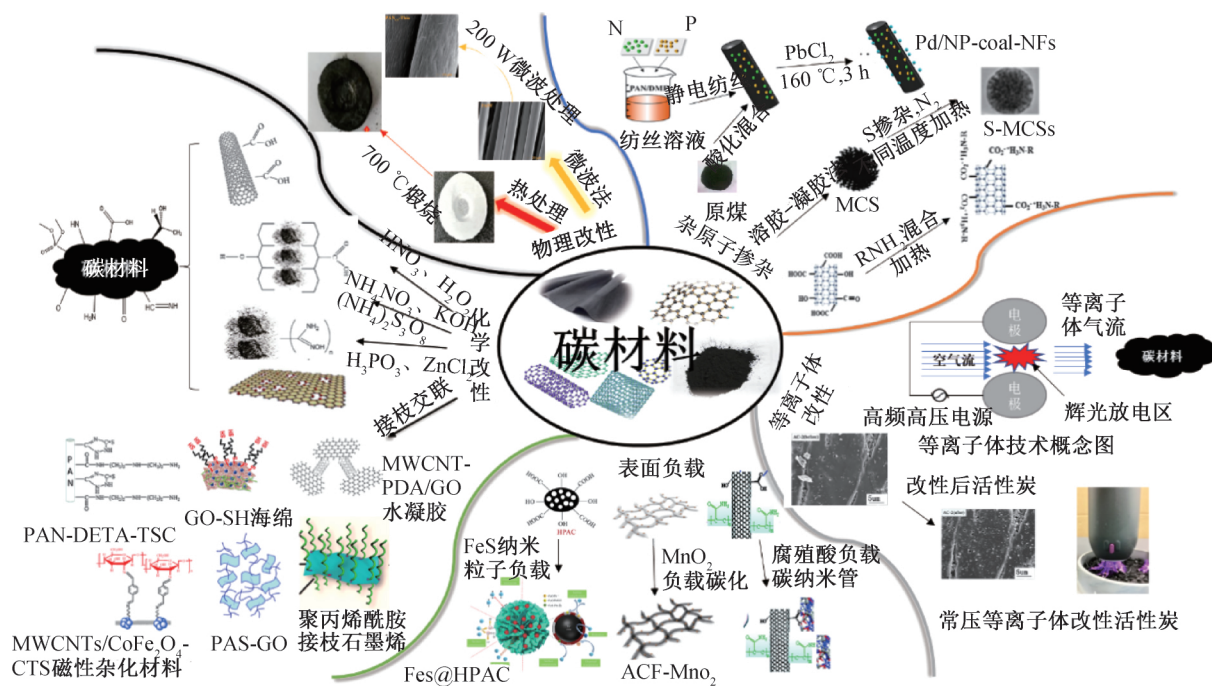


图5 碳材料主要改性方式

表1 不同物理改性方法的优缺点比较

改性方法	优点	缺点
热处理法	材料化学性质变化不大,比表面和总孔容增加	孔道结构易塌缩导致吸附性能下降
微波法	加热快、无污染、高效节能和便于调控	孔径改善不到位,材料表面粗糙和碳骨架容易收缩

热解,冷却处理得到活性碳纤维材料。经过热解处理后活性碳纤维表面酸性基团和碱性基团含量显著增加,这使得活性碳纤维材料吸附铅离子能力达到 361.54 mg/g,可见热处理对 ACF 材料性能提升显著。Zhang 等^[59]通过控制不同热解温度制得特异中孔结构的生物炭吸附材料,发现当热解温度从 400 °C 升高到 700 °C,比表面积从 10.02 m²/g 增加到 246.85 m²/g,同时生物炭表面非极性基团(碱性基团)数量显著增加,有效增加了活性位点数并提高了其与铅离子接触络合的概率。随着热解温度的增大,不仅吸附容量在增加,动力学研究表明吸附速率也在相应地加快,700 °C 制得生物炭吸附达到平衡用时 60 min,相比于 400 °C 处理的材料缩短了一半。

2.1.2 微波法

微波改性主要是将碳材料暴露在微波辐射之中,提升材料周围的温度,使材料吸收微波的能量,与装置内物质发生反应,从而使其外表面基团组成发生改变,改善吸附特性的方法^[60]。这种方法可有效消除活性碳纤维表面的酸性基团,在活性碳纤维表面产生吡咯酮基团,活性碳纤维表面碱度上升,加强其对金属离子的配位能力^[61]。Deng 等^[62]研究了微波功率对 KOH 和 K₂CO₃ 为化学试剂微波活化

制备的椰壳基 AC 吸附能力的影响。在低微波功率下,由于孔结构发育不充分,吸附结果没有明显变化,而在高微波功率(480~660 W)下,不同微波介质对污染物的吸附量逐渐增大。施周等^[60]利用不同频率的微波对活性碳纤维进行改性,改性过后活性碳纤维表面粗糙度提升,形成大量的羧基、酯基以及醇羟基类的官能团,改善了材料的亲水性和对 Pb(II)的络合作用,有效提升了材料对 Pb(II)的吸附性能。但是微波功率过大时,产生的热效应过于强烈,使得 ACF 表面的酸性含氧基团数量急剧减少,同时生成大量吡喃酮碱性基团^[63],材料对 Pb(II)的吸附螯合作用显著下降。Qu 等^[64]在不同频率微波照射下,通过一步法得到了由 β-环糊精(β-CD)功能化的生物炭材料。研究发现,随着微波频率和热解温度的持续升高,超过一定范围时,含氧基团(如—OH、—CO)的数量迅速减少,这时材料性能显著下降。在使用 β-CD 进行表面改性的同时外加 300 W 微波辅助照射,此时生物炭中羟基基团最多,材料具有最佳的吸附性能。

2.2 化学改性

化学改性通过增加碳材料的比表面积和吸附位点,使得碳材料表面更易于发生离子交换、螯合配位

以及沉积作用,从而改善其降解除铅的效果。化学改性主要包括有酸改性、碱改性、接枝交联改性、表

面负载改性等方法。不同方法具体特点及优劣见表 2。

表 2 不同化学改性方法的对比

改性方式	优点	缺点
酸改性	碳材料表面亲水性、极性增加,比表面积增加,性能增强	表面非极性基团较少,非极性降低
碱改性	碳材料表面亲油性、非极性增加,比表面积增加,性能增强	极性基团较少,表面极性有待提升,不利于水溶液铅离子去除
浸渍法	有效结合酸碱改性优点,针对性提高吸附铅离子的能力	用到化学试剂较多,易产生大量废液
接枝交联法	碳材料可以连接多种官能团、聚合物小分子,可选择性好,性能提升显著	聚合反应操作繁琐,实验条件要求苛刻,不利于实际工业应用

2.2.1 酸改性

碳材料进行酸改性可以去除其表面的金属杂质或灰分组织等,同时在碳材料表面引入酸性官能团,促使材料形成中孔结构,显著改善比表面积、孔隙率等各项性能,提升碳材料对金属阳离子的亲和力,常用于改性碳材料制备过程中^[55]。常用的酸包括盐酸^[65]、硫酸^[20]、磷酸^[66]、草酸^[20]等。Song 等^[67]研究了 HNO_3 改性对活性炭吸附 Pb^{2+} 的影响,研究表明:改性后活性炭表面含氧官能团数量增加,亲水性增强,吸附铅离子的活性位点数量增加,使得活性炭的吸附能力提高 2.5 倍。Krishnamoorthy 等^[66]选择尝试多种方案来改性枣壳生物炭以提升其吸附性能,发现用磷酸(H_3PO_4)浸渍活性炭得到酸改性生物炭的吸附能力是碱改性生物炭的 2 倍以上。由于磷酸的活化,促进生物炭表面生成大量含氧基团如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CO}$ 等,为吸附金属阳离子提供了大量活性位点,生物炭的孔隙结构也得到了改善,其较大的孔径半径可以促进金属离子在吸附剂内部的扩散附着,进一步增加了吸附容量。李严等^[68]用硝酸改性活性炭纤维,硝酸的强氧化性对纤维表面产生强烈的刻蚀作用,使表层蓬松、脱落,出现大量规则微孔。发现硝酸改性纤维 $\text{Pb}(\text{II})$ 吸附量比未改性的提高了 33.66%,说明硝酸浸渍改性可以有效提高碳材料对金属阳离子吸附能力。黄慧珍^[63]以龙眼壳活性炭为原料,研究经过硝酸改性后的活性炭对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附情况,结果表明:硝酸改性使龙眼壳活性炭对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附性能提高了 16.42%。

2.2.2 碱改性

与酸改性类似,对碳材料进行碱改性可以有效增加碳材料的比表面积和含氧官能团的含量,常用的碱性试剂有 NaOH 、含 $(\text{NH}_4)^+$ 试剂等。Hou 等^[69]采用 KOH 活化成功改性了活性炭吸附剂,研究表明,与未活化的活性炭样品相比, KOH-AC 结

构中具有平行的长而直的孔隙,这使得铅离子更容易进入碳材料的内表面。由于活性炭孔结构得到了显著改善,吸附剂表面形成丰富的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 基团使其具有极性,显著提升了材料对 $\text{Pb}(\text{II})$ 去除效率。Boudou 等^[30]用 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的氨/蒸汽处理碳材料,在表面引入了碱性氨基基团。氨/蒸汽处理不仅引入氨基基团,还扩大微孔和改变表面含氧基的分布,表面吡啶基含量增加,吡啶基在材料的内表面起到了碱性和极性的作用,材料吸附性能有所改善。Sajjadi 等^[70]使用 NH_4NO_3 和 NaOH 对生物炭材料进行碱处理,结果显示,在使用强碱 NaOH 提高微孔体积,相比于只用 NH_4NO_3 改性生物炭,其比表面积从 $1448\text{ cm}^2/\text{g}$ 提高至 $1884\text{ cm}^2/\text{g}$,证明了碱处理改性方法对于碳材料性能提升具有重要意义。

2.2.3 浸渍法

浸渍法是一种结合了酸碱改性与氧化还原的改性方法。将碳材料完全浸入到改性溶液中,施加外界条件,可以增加碳材料微孔数量同时提高表面的含氧、含氮官能团,对材料的产率和吸附性能有着特殊的影响。常用的改性溶液有氧化剂、无机盐、酸碱试剂等。Song 等^[67]分别用 HNO_3 和 H_2O_2 氧化活性炭,液相氧化使活性炭表面酸性含氧基团明显增加,但物理变化不明显。研究发现氧化后活性炭吸附容量的增加是由于氧基的增加,改善了活性炭的亲水性,降低了零点电荷,使表面带更多负电荷,增加了铅离子结合活性位点的数量。Huang 等^[71]配制不同比例的 ZnCl_2 溶液对莲子壳活性炭(LSS)进行改性,研究发现 ZnCl_2 的引入可以使纤维素分子结构发生膨胀,溶液中离子通过电解作用破坏了活性炭部分侧基,从而促进了内部孔隙的生长,但是当 ZnCl_2 含量过量时,会导致活性炭部分中孔结构发生坍塌、塌陷,比表面积和孔容急剧下降。试验得 Zn 与 LSS 最优质量比为 2:1,此时活性炭的比表面积达到了 $1937.8\text{ m}^2/\text{g}$,材料形成的巨大比表面积

和大量中孔结构为吸附铅离子提供了重要保障,显著改善了材料吸附性能。Monser 等^[72]利用柠檬黄溶液浸渍活性炭,将柠檬磺酸基团络合吸附到碳材料表面达到改性的效果,柠檬磺酸基的增加改变了活性炭表面电荷密度,相对于未改性活性炭,材料对 Pb(II) 的吸附能力提高了 60%。Mena 等^[73]利用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (过硫酸铵, APS) 溶液浸渍活性炭纤维进行改性研究,通过控制调节氧化剂 APS 浓度,得到对 Pb(II) 具有高吸附能力的同时仍保持高多孔结构的氧化活性炭纤维,发现随着氧化剂浓度的增加,ACF 表面 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CO}$ 官能团数量明显增加,纤维吸附能力提升显著。但是过量的氧化剂也容易对纤维的多孔结构产生不利影响,大量官能团的生成堵塞孔道,减小了纤维的比表面积,使得其多孔结构不能充分发挥作用。

2.2.4 接枝交联改性

接枝交联改性通常对碳材料表面进行预处理之后,采用特定接枝交联工艺将指定有机小分子基团连接上去,从而获得高性能碳材料。在碳材料结构中接枝交联特定聚合物,引入含氮、氧和硫等基团可以改变碳材料表面电荷密度,电荷密度的差异促进材料表面电子转移,通过电荷配位机制促进金属离子的吸附或解离。Yap 等^[74]在紫外照射 180 min 成功制得表面高密度巯基化的石墨烯生物海绵,巯基基团的生成增加了材料表面活性位点,极大地提高了对 Pb(II) 选择性和吸附效率,相对于未巯基改性石墨烯海绵增益效果显著。Yang 等^[75]人通过还原氧化石墨烯片层外围的羧基,与 N-羟基丁二酰亚胺和 1,3-二氨基丙烷发生反应转化为氨基官能团,采用自由基聚合法成功将聚丙烯酰胺(PAM)接枝到氧化石墨烯薄片上。作者发现在室温条件下, RGO/PAM 对 Pb(II) 的吸附能力到达 1000 mg/g, 显然 PAM 的接入增强了氧化石墨烯的吸附能力,同时又赋予了氧化石墨烯吸附降解亚甲基蓝的双重功能。Sharma 等^[76]采用缩合反应合成了氨丙基硅烷/石墨烯复合材料 APS/GO,通过交联剂戊二醛的作用,促使氨丙基硅烷与壳聚糖发生酰胺反应,实现了壳聚糖与 APS/GO 的交联。壳聚糖与 APS/GO 的化学交联使其表面呈现出高浓度的活性位点 (NH_2/NH) ,这使得吸附剂对 Pb(II) 有着较强的选择性,在中性及碱性条件下吸附效果均在 95% 以上。He 等^[77]用硝酸改性处理活性炭,以活性炭羧基衍生物为基体制备了 2-(2-氨基乙胺)甲基酚醛改性活性炭,研究发现以改性活性炭作为基体接枝酚

醛类聚合物可以有效识别并吸附去除 Pb(II),经过试验对实际含铅水体铅去除率可达 97.8%,活性炭的实际应用价值大大增加。Luo 等^[78]预先制备得到聚 3-氨基丙基三乙氧基硅烷低聚物(PAS),将其与氧化石墨烯溶液混合进行自发交联反应,制备了一种高性能的低聚物-氧化石墨烯(GO)交联网状材料。研究发现,PAS 和 AS 的引入能有效提高氧化石墨烯的热稳定性,PAS 聚合物链段提供了更多的官能团用于结合 Pb(II),同时 PAS 低聚物链段有效阻止了 GO 片层的自发聚集卷曲,使金属离子更容易接近结合位点。这为聚合物交联碳材料提供了实用、简易的策略方向。

2.3 表面负载改性

表面负载改性通常指的是将金属纳米粒子以及金属化合物通过一些化学手段负载在碳材料的表面。金属纳米粒子/金属离子可以对铅离子产生较强的结合力,提高了碳材料的吸附能力。同时由于碳材料表面负载有金属颗粒,可以利用磁场回收分离材料,解决了碳材料分离回收难的问题。例如,Qu 等^[79]利用 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的在水溶液中易结合沉淀的原理,将 FeS 沉积负载至活性炭表面,制备了 FeS 负载亲水性多孔活性炭吸附剂。相比于改性之前,改性过后的活性炭表面均匀负载了 FeS 颗粒以及部分铁氧化物,这些金属化合物颗粒的产生显著增加了活性炭孔隙率和比表面积。在吸附铅离子过程中和 Pb(II) 发生静电吸引和表面络合作用,更好地提升了材料的吸附能力。Jafarnejad 等^[80]采用共沉淀法合成了 Fe_3O_4 纳米颗粒,然后对其进行表面改性处理,最后将颗粒加入均相聚合物溶液中,进行静电纺丝制得了聚合物/金属氧化物纳米纤维。 Fe_3O_4 负载的纳米纤维吸附铅离子能力相比于未改性的,吸附容量从 46.0 mg/g 提升至 67.7 mg/g, Fe_3O_4 对材料性能效果改善显著。Liang 等^[81]采用高价锰离子氧化低价锰离子得到 MnO_2 颗粒,机理: $3\text{Mn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ 然后使其沉积负载于生物炭表面,借助了高价锰的强氧化性来促进生物炭的孔洞生成和比表面积增大,又因为 MnO_2 粒子的负载,大幅度增加了生物炭对 Pb(II) 的吸附效果,性能显著优于普通生物炭。Xiao 等^[82]通过还原法制备了铁纳米粒子(Fe NPs)负载还原氧化石墨烯(RGO/Fe NPs)。RGO/Fe NPs 能在 10 min 内快速从水溶液中去除 72.7% 的 Pb(II),相比于单一 RGO 材料,性能提高显著,而且随着 Fe 负载比例增加,吸附效果增加越明显。

在吸附过程中,石墨烯自身大量活性位点与铁纳米粒子发挥络合吸附作用,在废水中快速选择性地去除了 $\text{Pb}(\text{II})$ 。

2.4 等离子体改性法

等离子体技术是通过在气体介质中放电,激发生成大量的带电粒子,然后借助这些高能量的粒子撞击材料的表面,改变材料的比表面积、孔径等相关性质的新技术^[83],与其他改性方法相比,等离子体改性方法具有时间短、无污染的优点。Shen 等^[84]采用常压等离子体射流火花放电法对椰壳活性炭进行改性,研究表明:此方法处理后活性炭表面形貌发生改变,表面孔隙结构增多,活性炭的比表面积和总孔容体积提高,同时活性炭表面含氧官能团的量增加,活性炭的去除能力明显增强。Yang 等^[85]运用 N_2 等离子体技术诱导聚丙烯酰胺(PAAM)接枝多壁碳纳米管(MWCNTs/PAAM),发现其对 $\text{Pb}(\text{II})$ 和一种天然有机高分子化合物腐殖酸的具有较好的吸附降解效果。经过 N_2 等离子体处理后的多壁碳纳米管存在数量庞大的表面活性官能团,为聚丙烯酰胺的接枝提供了合适的结合位点。Yu 等^[83]使用 O_2 等离子体氧化多壁碳纳米管表面,氧化后的多壁碳纳米管表面羰基和羧基的数目显著增加,碳纳米管表面存在大量带有非成键电子对的氧原子,增强了碳纳米管与铅离子的静电相互作用,增加了其阳离子交换能力,碳纳米管对金属离子选择性吸附状况有很大改善。等离子体改性技术在不改变碳材料界面物性的条件下,改变其表面化学性质,使得等离子体改性技术优于传统改性技术,但因等离

子体技术运行成本高又不易控制,使其在一些应用方面受到限制^[86]。

2.5 杂原子掺杂法

杂原子掺杂法是利用特殊化学手段如离子轰击、退火处理、电弧放电等方法,使碳材料微观结构产生缺陷(如空位、纳米孔等),然后将 N、P、S 等 p 族主要元素掺杂入碳材料结构之中,在保持其二维结构不变的情况下改变其表面特性的方法^[87-89]。图 6 为不同元素掺杂碳材料过程,通过元素掺杂可以高效改善碳材料性能,进而调控材料对铅离子的吸附特性。Modi 等^[87]利用化学气相沉积技术在活性碳纤维基体上生成含氮基团,制备了氮掺杂碳纳米纤维。表面含氮官能团通过与铅离子形成配位共价键,显著增强了所制得的材料对水溶液中铅离子的化学反应活性。相对于 ACF 基材, N-CNFs/ACFs 的吸附效果增加了约 10 倍。Baruah 等^[88]将三聚氰胺和氧化石墨分散在水中常温搅拌,通过较为简单的物理方法制备了掺氮氧化石墨烯材料。试验结果表明,氮掺杂石墨烯片层具有更强的极性,有助于更快地从溶液中吸附铅离子,该材料因金属氢氧化物的加入具有优异的 pH 适应性和循环再生性,同时氢氧化物负载为材料提供了大量羟基官能团,显著提升了石墨烯吸附性能。Perez-Aguilar 等^[89]将苯乙胺作为前驱体,二茂铁为催化剂,化学气相沉积合成了氮掺杂碳纳米管,研究发现,氮元素的掺入提高了碳纳米管表面粗糙度以及含氮基团数量,加强了氧化过程表面形貌的改变,辅助增强了活性吸附位点的生成效率,为碳纳米管性能的提升起到了重要作用。

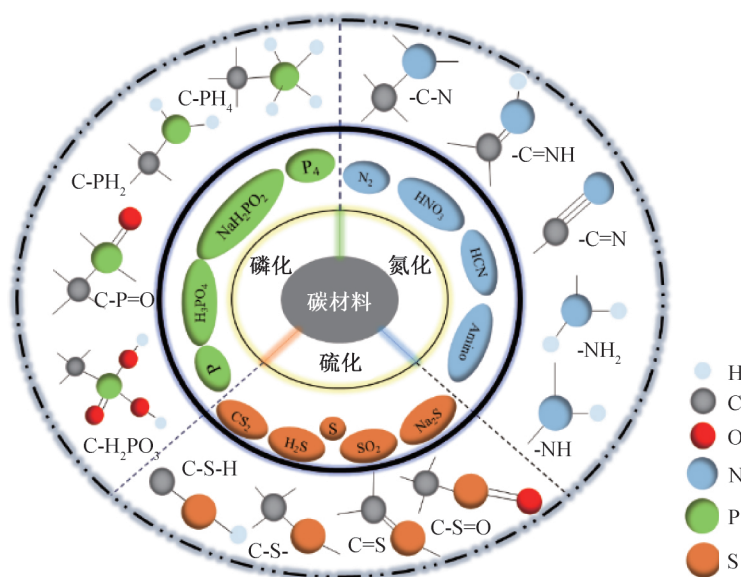


图6 不同元素掺杂碳材料过程示意^[46]

3 结 语

本文重点介绍了除铅碳材料的种类及其物理化学特性,阐述了碳材料的几种主要改性方法及其作用机理。大量研究表明,虽然各类碳材料及改性方法用于吸附排铅具有十分重要的意义,但是在实际应用中,碳材料改性除铅研究还存在以下不足:

a)碳材料本身研究的不足。众多碳材料之中活性炭材料通常为颗粒形式存在,大量研究未能有效地改善其粒径分布不均的特点,造成回收困难、解吸性能较差等困难;活性炭纤维材料相比于传统活性炭颗粒孔隙结构优势更明显,吸附性能更加优异,但是也存在循环再生性能差、制作成本较高等缺陷;生物炭材料利用自然界广泛存在的生物质作为碳源制备而成,由于来源不同,生物炭材料有着不同的物理结构与化学性质,部分生物炭性质不稳定,pH适应性差、耐酸碱性能差,甚至部分生物炭碳化之后结构受损,影响对铅离子的吸附性能;碳纳米管与石墨烯材料作为新兴碳材料,材料本身结构尚未研究透彻,其材料设备成本过高不利于实际生产。

b)改性方法研究的不足。较多改性材料的制备未考虑成本、收率和工艺复杂性,不利于实际工业化生产;一些新的改性试剂的引入很可能带来新的污染。大多数改性研究只集中于铅的去除效率和能力,需要更多地关注改性碳材料的脱吸附和循环利用。

考虑到上述问题,今后应着重研究以下几个方面:a)碳材料自身结构特性以及吸附理论模型需要深入探索研究;b)铅离子与其他金属阳离子的选择性吸附和竞争吸附行为值得进一步研究;c)真实环境中含铅废水体系更复杂,包含多种无机离子和有机污染物,对碳材料的改性方法提出了更高的要求,改性材料需要有更好的选择性和多功能性,可以同时吸附铅与其他污染源;d)研究探索不同改性方法的组合优化,以实现碳吸附剂的工业化大规模生产,这样既能更好地满足实际情况,又能降低成本。

参考文献:

- [1] Shi G, Chen Z, Xu S, et al. Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(2): 251-260.
- [2] 李婷飞. 台州市椒江区水产品重金属含量及食用风险[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(16): 5561-5567.
- [3] 丁洪流, 代菲, 张素芳, 等. 苏州市售动物性水产品兽

药残留和重金属含量调研分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(8): 2174-2180.

- [4] 王舟, 黄薇, 潘柳波, 等. 深圳海域贝类铅和镉污染及其膳食暴露评估[J]. *华南预防医学*, 2017, 43(4): 322-326.
- [5] Ghasemidehkordi B, Malekiran A A, Nazem H, et al. Concentration of lead and mercury in collected vegetables and herbs from Markazi province, Iran: a non-carcinogenic risk assessment [J]. *Food Chem Toxicol*, 2018, 113: 204-210.
- [6] Ma C, Liu F Y, Hu B, et al. Direct evidence of lead contamination in wheat tissues from atmospheric deposition based on atmospheric deposition exposure contrast tests[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2019, 185: 109688.
- [7] 胡迪, 杨婧, 黄顺利, 等. 2014—2015年重庆市渝北区部分市售食品重金属污染现状[J]. *职业与健康*, 2017, 33(11): 1500-1503.
- [8] 刘大晶, 郭学斌, 郭晚花. 2012—2014年青海省地产蔬菜重金属污染状况调查[J]. *医学动物防制*, 2017, 33(7): 779-781.
- [9] Men C, Liu R, Xu F, et al. Pollution characteristics, risk assessment, and source apportionment of heavy metals in road dust in Beijing, China[J]. *Sci Total Environ*, 2018, 612: 138-147.
- [10] Yongming H, Peixuan D, Junji C, et al. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China[J]. *Sci Total Environ*, 2006, 355(1/3): 176-186.
- [11] Duzgoren-Aydin N S, Wong C S, Aydin A, et al. Heavy metal contamination and distribution in the urban environment of Guangzhou, SE China [J]. *Environ Geochem Health*, 2006, 28(4): 375-391.
- [12] 谢秉言, 何胜男, 李赵聪, 等. 铅神经毒作用研究[J]. *铁路节能环保与安全卫生*, 2017, 7(4): 210-214.
- [13] Matovic V, Buha A, Ethukic-Cosic D, et al. Insight into the oxidative stress induced by lead and/or cadmium in blood, liver and kidneys[J]. *Food Chem Toxicol*, 2015, 78: 130-140.
- [14] Singh N, Kumar A, Gupta V K, et al. Biochemical and molecular bases of lead-induced toxicity in mammalian systems and possible mitigations[J]. *Chem Res Toxicol*, 2018, 31(10): 1009-1021.
- [15] Lin Y, Huang L, Xu J, et al. Blood lead, bone lead and child attention-deficit-hyperactivity-disorder-like behavior[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 659: 161-167.
- [16] Zeng G, Wan J, Huang D, et al. Precipitation, adsorption and rhizosphere effect: The mechanisms for

- Phosphate-induced Pb immobilization in soils-A review [J]. *J Hazard Mater*, 2017, 339: 354-367.
- [17] Bora A J, Dutta R K. Removal of metals (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, and Co) from drinking water by oxidation-coagulation-absorption at optimized pH[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 31: 100839.
- [18] Berbar Y, Hammache Z E, Bensaadi S, et al. Effect of functionalized silica nanoparticles on sulfonated polyethersulfone ion exchange membrane for removal of lead and cadmium ions from aqueous solutions[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 32: 100953.
- [19] Bezzina J P, Robshaw T, Dawson R, et al. Single metal isotherm study of the ion exchange removal of Cu (II), Fe(II), Pb(II) and Zn(II) from synthetic acetic acid leachate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124862.
- [20] Jokar M, Mirghaffari N, Soleimani M, et al. Preparation and characterization of novel bio ion exchanger from medicinal herb waste (chicory) for the removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solutions[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 28: 88-99.
- [21] Koushkbaghi S, Zakialamdari A, Pishnamazi M, et al. Aminated- Fe_3O_4 nanoparticles filled chitosan/ PVA/ PES dual layers nanofibrous membrane for the removal of Cr(VI) and Pb(II) ions from aqueous solutions in adsorption and membrane processes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 169-182.
- [22] Khadivi M, Javanbakht V. Emulsion ionic liquid membrane using edible paraffin oil for lead removal from aqueous solutions [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 319: 114137.
- [23] Xue Z, Liu N, Hu H, et al. Adsorption of Cd(II) in water by mesoporous ceramic functional nanomaterials [J]. *R Soc Open Sci*, 2019, 6(4): 182195.
- [24] Zou C, Jiang W, Liang J, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solutions by adsorption on magnetic bentonite[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2019, 26(2): 1315-1322.
- [25] Sani H A, Ahmad M B, Saleh T A. Synthesis of zinc oxide/talc nanocomposite for enhanced lead adsorption from aqueous solutions[J]. *RSC Advances*, 2016, 6 (110): 108819-108827.
- [26] 孙竹梅. 活性炭纤维改性及对 As(V) 的吸附研究 [D]. 长沙:中南民族大学, 2013.
- [27] 胡慧君. 酸性条件下微波改性活性炭纤维的制备及其对 Pb(II) 的吸附研究 [D]. 长沙:湖南大学, 2015.
- [28] 周美香. 基于新型吸附剂处理重金属废水的研究进展 [J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37(2): 110-112.
- [29] Li N, Ma X, Zha Q, et al. Maximizing the number of oxygen-containing functional groups on activated carbon by using ammonium persulfate and improving the temperature-programmed desorption characterization of carbon surface chemistry [J]. *Carbon*, 2011, 49 (15): 5002-5013.
- [30] Boudou J P, Chehimi M, Broniek E, et al. Adsorption of H_2S or SO_2 on an activated carbon cloth modified by ammonia treatment[J]. *Carbon*, 2003, 41(10): 1999-2007.
- [31] Sreejalekshmi K G, Krishnan K A, Anirudhan T S. Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 161 (2/3): 1506-1513.
- [32] 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.
- [33] 薛蓓, 张小平, 李楠, 等. 黏胶基活性碳纤维吸附吡啶 [J]. *化工进展*, 2015, 34(7): 2055-2059.
- [34] 刘常玉, 吕德峰, 吕占美. 酚醛活性碳纤维对环氧树脂生产废气的吸附处理研究[J]. *山东化工*, 2020, 49 (14): 251-252.
- [35] 王志颖. 聚丙烯腈螯合纤维及活性碳纤维对重金属离子的吸附研究 [D]. 郑州:华北水利水电大学, 2019.
- [36] Yoshikawa Y, Teshima K, Futamura R, et al. Structural mechanism of reactivation with steam of pitch-based activated carbon fibers [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 578: 422-430.
- [37] Jiang Q, Xie W, Han S, et al. Enhanced adsorption of Pb(II) onto modified hydrochar by polyethyleneimine or H_3PO_4 : An analysis of surface property and interface mechanism [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 583: 123962.
- [38] 左琪. 活性碳纤维改性及用于饮用水净化 [D]. 北京:中国地质大学(北京), 2019.
- [39] 郝翀. 活性碳纤维的改性工艺研究及 Cu(II) 吸附应用 [D]. 济南:山东大学, 2019.
- [40] Yu G, Han K, Wang J, et al. Steam-treated CeO_2 - ZrO_2 /activated carbon fibers for the efficient removal of Pb(II) from aqueous solutions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 566: 29-37.
- [41] Abdullah N, Othman F E C, Yusof N, et al. Preparation of nanocomposite activated carbon nanofiber/ manganese oxide and its adsorptive

- performance toward leads (II) from aqueous solution [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101430.
- [42] 胥瑞晨, 逢勇. 稻壳生物炭对水中低浓度 Pb(II) 的吸附特性[J]. *工业水处理*, 2020, 40(3): 35-38.
- [43] Yan L, Kong L, Qu Z, et al. Magnetic biochar decorated with ZnS nanocrystals for Pb (II) removal [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 3(1): 125-132.
- [44] Zhao T, Ma X, Cai H, et al. study on the adsorption of CuFe_2O_4 -loaded corncob biochar for Pb (II) [J]. *Molecules*, 2020, 25(15), 3456.
- [45] 张栋. 松塔/松针基炭材料对重金属离子的吸附性能研究 [D]. 太原: 中北大学, 2017.
- [46] Yang X, Wan Y, Zheng Y, et al. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions; A critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 608-621.
- [47] Agnihotri S, Mota J P B, Rostam-Abadi M, et al. Theoretical and experimental investigation of morphology and temperature effects on adsorption of organic vapors in single-walled carbon nanotubes [J]. *The journal of physical chemistry B*, 2006, 110(15): 7640-7647.
- [48] Ihsanullah, Abbas A, Al-Amer A M, et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes; Critical review of adsorption applications [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 157: 141-161.
- [49] Ren X, Chen C, Nagatsu M, et al. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management; A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170 (2/3): 395-410.
- [50] Zhan W, Gao L, Fu X, et al. Green synthesis of amino-functionalized carbon nanotube-graphene hybrid aerogels for high performance heavy metal ions removal [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467-468: 1122-1133.
- [51] Zhou L, Ji L, Ma P C, et al. Development of carbon nanotubes/ CoFe_2O_4 magnetic hybrid material for removal of tetrabromobisphenol A and Pb(II) [J]. *J Hazard Mater*, 2014, 265: 104-114.
- [52] Musielak M, Gagor A, Zawisza B, et al. Graphene oxide/carbon nanotube membranes for highly efficient removal of metal ions from water [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(31): 28582-28590.
- [53] Li F, Wang X, Yuan T, et al. A lignosulfonate-modified graphene hydrogel with ultrahigh adsorption capacity for Pb(ii) removal [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(30): 11888-11896.
- [54] Yang J, Wu J X, Lü Q F, et al. Facile preparation of lignosulfonate graphene oxide polyaniline ternary nanocomposite as an effective adsorbent for Pb(II) ions [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(5): 1203-1211.
- [55] 建晓朋, 许伟, 侯兴隆, 等. 活性炭改性技术研究进展 [J]. *生物质化学工程*, 2020, 54(5): 66-72.
- [56] Heidari A, Younesi H, Rashidi A, et al. Evaluation of CO_2 adsorption with eucalyptus wood based activated carbon modified by ammonia solution through heat treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254: 503-513.
- [57] Tao H C, Zhang H R, Li J B, et al. Biomass based activated carbon obtained from sludge and sugarcane bagasse for removing lead ion from wastewater [J]. *Bioresour Technol*, 2015, 192: 611-617.
- [58] Carraro P S, Spessato L, Crespo L H S, et al. Activated carbon fibers prepared from cellulose and polyester - derived residues and their application on removal of Pb^{2+} ions from aqueous solution [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 289: 111150.
- [59] Zhang L, Li W, Cao H, et al. Ultra-efficient sorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} ions by light biochar derived from *Medulla tetrapanacis* [J]. *Bioresour Technol*, 2019, 291: 121818.
- [60] 施周, 胡慧君, 杨灵芳, 等. 酸性条件下微波改性活性炭纤维对 Pb(II) 的吸附 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9 (6): 2693-2698.
- [61] Hoseinzadeh Hesas R, Wan Daud W M A, Sahu J N, et al. The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 100: 1-11.
- [62] Deng H, Li G, Yang H, et al. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K_2CO_3 activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163(3): 373-381.
- [63] 黄慧珍. 硝酸改性龙眼壳活性炭对 Pb(II) 的吸附性能研究 [J]. *长江大学学报(自科版)*, 2018, 15(10): 46-49.
- [64] Qu J, Dong M, Wei S, et al. Microwave-assisted one pot synthesis of β -cyclodextrin modified biochar for concurrent removal of Pb(II) and bisphenol a in water [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250: 117003.
- [65] Abdelhafez A A, Li J. Removal of Pb (II) from

- aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 61: 367-375.
- [66] Krishnamoorthy R, Govindan B, Banat F, et al. Date pits activated carbon for divalent lead ions removal[J]. *J Biosci Bioeng*, 2019, 128(1): 88-97.
- [67] Song X, Liu H, Cheng L, et al. Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption[J]. *Desalination*, 2010, 255(1/3): 78-83.
- [68] 李严, 王欣, 黄金田. 沙柳活性炭纤维改性及其对铅离子的吸附性能[J]. *材料导报*, 2018, 32(14): 2360-2365.
- [69] Hou J, Liu Y, Wen S, et al. Sorghum-waste-derived high-surface area KOH-activated porous carbon for highly efficient methylene blue and Pb(II) removal [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(23): 13548-13556.
- [70] Sajjadi S A, Meknati A, Lima E C, et al. A novel route for preparation of chemically activated carbon from pistachio wood for highly efficient Pb(II) sorption [J]. *J Environ Manage*, 2019, 236: 34-44.
- [71] Huang X, Huang Y, Pan Z, et al. Tailored high mesoporous activated carbons derived from Lotus seed shell using one-step ZnCl_2 -activated method with its high Pb(II) capturing capacity[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2019, 26(26): 26517-26528.
- [72] Monser L, Adhoum N. Tartrazine modified activated carbon for the removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 161(1): 263-269.
- [73] Mena Aguilar K M, Amano Y, Machida M. Ammonium persulfate oxidized activated carbon fiber as a high capacity adsorbent for aqueous Pb(II) [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(4): 4644-4652.
- [74] Yap P L, Auyong Y L, Hassan K, et al. Multithiol functionalized graphene bio-sponge via photoinitiated thiol-ene click chemistry for efficient heavy metal ions adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 124965.
- [75] Yang Y, Xie Y, Pang L, et al. Preparation of reduced graphene oxide/poly (acrylamide) nanocomposite and its adsorption of Pb (II) and methylene blue [J]. *Langmuir*, 2013, 29(34): 10727-10736.
- [76] Sharma P, Singh A K, Shahi V K. Selective adsorption of Pb (II) from aqueous medium by cross-linked chitosan-functionalized graphene oxide adsorbent[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 7(1): 1427-1436.
- [77] He Q, Hu Z, Jiang Y, et al. Preconcentration of Cu (II), Fe(III) and Pb(II) with 2-((2-aminoethylamino) methyl)phenol-functionalized activated carbon followed by ICP-OES determination[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 175(1/3): 710-714.
- [78] Luo S, Xu X, Zhou G, et al. Amino siloxane oligomer-linked graphene oxide as an efficient adsorbent for removal of Pb (II) from wastewater [J]. *J Hazard Mater*, 2014, 274: 145-155.
- [79] Qu J, Liu Y, Cheng L, et al. Green synthesis of hydrophilic activated carbon supported sulfide nZVI for enhanced Pb (II) scavenging from water: Characterization, kinetics, isotherms and mechanisms [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 403: 123607.
- [80] Jafarnejad M, Asli M D, Taromi F A, et al. Synthesis of multi-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-SH}$ nanofiber based on chitosan for single and simultaneous adsorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous system[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 148: 201-217.
- [81] Liang J, Li X, Yu Z, et al. Amorphous MnO_2 modified biochar derived from aerobically composted swine manure for adsorption of Pb(II) and Cd(II)[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 5049-5058.
- [82] Xiao X, Wang Q, Owens G, et al. Reduced graphene oxide/iron nanoparticles used for the removal of Pb (II) by one step green synthesis[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 557: 598-607.
- [83] Yu X-Y, Luo T, Zhang Y-X, et al. Adsorption of lead (II) on O_2 -plasma-oxidized multiwalled carbon nanotubes: thermodynamics, kinetics, and desorption [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(7): 2585-2593.
- [84] Shen C, Song G, Tang G. A facile modification method of activated carbon by spark discharge of atmospheric pressure plasma jets to improve its adsorption performance of methylene blue [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 354: 126-133.
- [85] Yang S, Hu J, Chen C, et al. Mutual effects of Pb(II) and humic acid adsorption on multiwalled carbon nanotubes/polyacrylamide composites from aqueous solutions [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(8): 3621-3627.
- [86] Du C, Liu H, Xiao M, et al. Adsorption of iron and lead ions from an aqueous solution by plasma-modified activated carbon [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(48): 15618-15625.
- [87] Modi A, Bhaduri B, Verma N. Facile One-step synthesis of nitrogen-doped carbon nanofibers for the removal of potentially toxic metals from water [J].

Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(18): 5172-5178.

- [88] Baruah A, Mondal S, Sahoo L, et al. Ni-Fe-layered double hydroxide/N-doped graphene oxide nanocomposite for the highly efficient removal of Pb(II) and Cd(II) ions from water[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2019,

280: 120963.

- [89] Perez-Aguilar N V, Muñoz-Sandoval E, Diaz-Flores P E, et al. Adsorption of cadmium and lead onto oxidized nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes in aqueous solution: equilibrium and kinetics [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2009, 12(2): 467-480.

(责任编辑:唐志荣)