

# 重质沥青基活性炭的制备研究

刘洋<sup>1</sup>, 郭少青<sup>1\*</sup>, 孙万兴<sup>1</sup>, 孙正轩<sup>1</sup>, 成伟杰<sup>1</sup>, 高丽兵<sup>1</sup>, 郭静静<sup>2</sup>

(1. 太原科技大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024;

2. 榆林职业技术学院机电工程系, 陕西榆林 719000)

**摘要:**以重质沥青为原料,采用空气热聚合-物理活化法协同制备重质沥青基活性炭。通过正交设计法系统研究了预氧化升温速率、恒温温度、恒温时间、活化时间、活化温度、炭化时间、炭化温度等因素对重质沥青基活性炭的影响。利用扫描电镜、碘吸附值等对活性炭的表面形态及吸附特性进行表征。结果表明,空气热聚合-物理活化法协同制备重质沥青基活性炭的优化条件为:预氧化升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、预氧化恒温温度为 $300^{\circ}\text{C}$ 、预氧化恒温时间为 $1\text{ h}$ 、炭化温度为 $500^{\circ}\text{C}$ 、炭化时间为 $120\text{ min}$ 、活化温度为 $850^{\circ}\text{C}$ 、活化时间为 $90\text{ min}$ ,该工艺条件下制备的活性炭具有较为发达的微孔结构,碘吸附值为 $689.33\text{ mg/g}$ 。

**关键词:**重质沥青;活性炭;协同活化法;微孔活性炭吸附;脱硫

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)08-0146-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.029

## Preparation of heavy asphalt-based activated carbon

LIU Yang<sup>1</sup>, GUO Shao-qing<sup>1\*</sup>, SUN Wan-xing<sup>1</sup>, SUN Zheng-xuan<sup>1</sup>, CHENG Wei-jie<sup>1</sup>,

GAO Li-bing<sup>1</sup>, GUO Jing-jing<sup>2</sup>

(1.School of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology,

Taiyuan 030024, China; 2.Department of Mechanical and Electrical Engineering, Yulin Vocational and

Technical College, Yulin 719000, China)

**Abstract:** Heavy asphalt-based activated carbon is prepared by means of air thermal polymerization-physical activation method with heavy asphalt as feedstock. The influences of seven factors on heavy asphalt based activated carbon are studied via orthogonal design method, which including the heating rate, constant temperature, and constant temperature time in pre-oxidation stage, activation time, activation temperature, carbonization time and carbonization temperature. The surface morphology and adsorption characteristics of heavy asphalt-based activated carbon are characterized by means of SEM and iodine adsorption value. The optimal preparation conditions for heavy bitumen-based activated carbon by air thermal polymerization-physical activation method are obtained as follows: the temperature increasing rate, constant temperature and constant temperature time are  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $300^{\circ}\text{C}$  and  $1\text{ h}$ , respectively in the stage of pre-oxidation, carbonization temperature is  $500^{\circ}\text{C}$ , carbonization time is  $120\text{ min}$ , activation temperature is  $850^{\circ}\text{C}$ , and activation time is  $90\text{ min}$ . The activated carbon prepared under these conditions has a relatively developed micropore structure, with an iodine adsorption value of  $689.33\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

**Key words:** heavy asphalt; activated carbon; co-activation method; adsorption by microporous activated carbon; desulfurization

重质沥青煤系针状焦生产过程中的副产物具有喹啉不溶物质量分数高的特点。重质沥青由于杂质质量分数高,目前主要用于生产低值碳素产品,在一定程度上影响了针状焦企业的经济效益<sup>[1-3]</sup>。因此,重质沥青的高附加值利用成为针状焦行业长远发展的一个难题。

近年来,随着我国环保产业的发展,活性炭的需求量日益增长,其品种及应用领域相应拓宽<sup>[4]</sup>,科研人员的研究重点放在其他来源和产量稳定、价格低廉的原料来作为活性炭前体。在此情况下,

石油焦、沥青、煤、煤焦或其他碳基材料将是很好的选择<sup>[5-6]</sup>。

由于煤沥青制备的活性炭具有高活化碳收率、高导电性和较大的比表面积等特点,因此其可作为活性炭前体的原材料。已有研究人员开始以煤沥青为原料,采用强碱活化法制备出高比表面积、吸附性能好的活性炭<sup>[7]</sup>,可满足新能源、新材料、气体分离、环保、医药、军事等重要领域的需要<sup>[8]</sup>。杨杰<sup>[9]</sup>以重质煤沥青为原料,采用KOH活化的方法制备出碘吸附值为 $421.56\text{ mg/g}$ 的活性炭材料。王凯

收稿日期:2021-08-31;修回日期:2022-06-04

基金项目:山西省重点研发计划项目(201903D321081);太原科技大学科研启动基金项目(20182060);榆林市科技局产学研项目(2019-112-05)

作者简介:刘洋(1996-),女,硕士研究生,研究方向为煤炭清洁利用,S20190679@stu.tyust.edu.cn;郭少青(1972-),女,博士,教授,研究方向为煤炭清洁利用,通讯联系人,Guosq@tyust.edu.cn。

等<sup>[10]</sup>以中温煤沥青为原料,采用氢氧化钾活化工艺制备了超纯煤沥青基活性炭,系统研究了活化温度对样品的微观形貌、孔结构以及电化学性能的影响。Guo等<sup>[11]</sup>采用KOH活化磺化沥青法制备出具有层次孔结构的高比表面积活性炭,样品比表面积高达2 600 m<sup>2</sup>/g。由于使用昂贵的化学试剂,所制备的AC价格昂贵。此外,去除未反应的化学剂需要经过洗涤过程,在此过程中会产生大量废水。对于以重质沥青为原料,采用物理活化法、二氧化碳为活化剂制备高比表面积的重质沥青基活性炭有待进一步探究。

笔者以重质沥青为原料,采用空气热聚合法-物理活化法协同制备重质沥青基活性炭。通过预氧化升温速率、预氧化恒温温度、预氧化恒温时间、活化时间、活化温度、炭化时间、炭化温度7个因素探究空气热聚合法与物理活化法联合制备重质沥青基活性炭的工艺参数及其吸附性能。

## 1 材料试剂与仪器

### 1.1 材料与试剂

重质沥青取自某化工厂针状焦生产的副产物,其元素及工业分析测试结果如表1所示。

表1 重质沥青元素及工业分析测试结果

软化点/℃	QI(喹啉不溶物质量分数)/%	灰分/%	结焦值/%
76.5	24.32	0.15	47.25

盐酸、碘、碘化钾、重铬酸钾、硫代硫酸钠、淀粉,均为分析纯;氮气;氧气;二氧化碳气体;二氧化硫标准气。

### 1.2 仪器

电热鼓风干燥箱,天津市通利信达仪器厂生产;高温管式炉,天津市大港区红衫实验设备厂生产;质量流量计,北京市七星华创电子股份有限公司生产;恒温循环水浴锅,常州润滑电器有限公司生产;烟气分析仪(Kane9506)。

## 2 实验方法

### 2.1 重质沥青基活性炭的制备

重质沥青于60℃干燥12 h,粉碎至粒径为0.074 μm。通过正交设计对比预氧化升温速率、预氧化恒温温度、预氧化恒温时间、炭化温度、炭化时间、活化温度和活化时间7个因素对重质沥青基活性炭性能的影响。二氧化碳为活化剂,炭化过程在氮气气氛下进行,活化过程在二氧化碳气氛下进行,

加热和冷却阶段均在氮气气氛下进行。

### 2.2 实验装置

炭化或CO<sub>2</sub>活化实验装置主要包括载气系统、加热系统、冷凝系统和尾气收集系统4个部分。实验前通20 min的氮气以排除空气的干扰。制备好的活性炭密封置于干燥箱中备用。

### 2.3 指标分析方法

重质沥青碘吸附值按照GB/T 7702.7—2008《煤质颗粒活性炭检验方法碘吸附值的测定》中所述的方法进行检测。

活性炭的得率Y计算式为:

$$Y = (M/M_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中:M为活性炭质量,g;M<sub>0</sub>为重质沥青质量,g;Y为活性炭得率,%。

### 2.4 重质沥青基活性炭SEM表面形貌分析

利用日本电子公司生产的JSM-7001F型热场发射扫描电子显微镜在真空条件下观测样品孔隙结构,放大倍数分别为2 000、6 000、8 000倍;分辨率为10 kV;加速电压为0.5~30 kV;大束流高分辨为WD 10 mm。在扫描电镜前将样品置于喷金仪(离子溅射仪)中,借助扫描电镜喷金收集高质量图片。

### 2.5 脱硫性能评价

样品的SO<sub>2</sub>吸附性能实验在恒温固定床实验系统上进行<sup>[12]</sup>,该系统包括模拟烟气配气系统、固定床吸附系统以及烟气分析系统。

选用N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>和水蒸气作为模拟烟气成分<sup>[13]</sup>。出口的SO<sub>2</sub>浓度由烟气分析仪连续收集进行定量分析,得到样品的SO<sub>2</sub>饱和和吸附量。每克活性炭所饱和和吸附的SO<sub>2</sub>质量(mg/g)的计算式为:

$$\text{饱和吸附量} = (Q \times t \times C_{\text{SO}_2})/m \quad (2)$$

式中:C<sub>SO<sub>2</sub></sub>为通入气体中SO<sub>2</sub>的质量浓度,mg/m<sup>3</sup>;Q为通入气体总流量,m<sup>3</sup>/min;m为反应样品质量,g;t为吸附二氧化硫所用的时间,min。

### 2.6 正交实验

以二氧化碳为活化剂,采用L<sub>32</sub>(4<sup>7</sup>)正交设计实验方法分析了预氧化升温速率(A)(2、4、10、20℃/min)、预氧化恒温温度(B)(300、350、400、450℃)、预氧化恒温时间(C)(0.5、1、2、4 h)、炭化温度(D)(400、500、600、700℃)、炭化时间(E)(30、60、120、180 min)、活化温度(F)(750、800、850、900℃)和活化时间(G)(10、30、60、90 min)7个因素对重质沥青基活性炭的碘吸附值的影响,通过极差分析表确定最优制备工艺组合。

### 3 结果与分析

#### 3.1 正交实验结果与讨论

以碘值为目标函数对指标的正交实验结果进行极差分析,正交设计表如表 2 所示,极差分析结果如表 3 所示。分析了 7 个因素对碘吸附值影响程度大小顺序及最优工艺条件。

表 2 正交设计表

序号	A	B	C	D	E	F	G	碘吸附值/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	得率/ %
1	1	1	1	1	1	1	1	580.88	45.85
2	1	1	2	2	3	3	4	689.33	37.54
3	1	2	1	3	4	2	2	555.10	50.17
4	1	2	2	4	2	4	3	583.62	52.99
5	1	3	3	2	4	1	3	560.73	57.56
6	1	3	4	1	2	3	2	595.06	39.32
7	1	4	3	4	1	2	4	563.85	30.01
8	1	4	4	3	3	4	1		
9	2	1	3	4	4	3	2	595.46	49.44
10	2	1	4	3	2	1	3	562.67	54.48
11	2	2	3	2	1	4	1	583.75	50.76
12	2	2	4	1	3	2	4	569.82	56.63
13	2	3	1	3	1	3	4	549.62	54.68
14	2	3	2	4	3	1	1	538.50	49.01
15	2	4	1	1	4	4	3	559.15	53.91
16	2	4	2	2	2	2	2	558.43	44.42
17	3	1	3	1	2	4	4	599.51	50.73
18	3	1	4	2	4	2	1	583.19	45.86
19	3	2	3	3	3	3	3	562.81	47.40
20	3	2	4	4	1	1	2	560.85	58.61
21	3	3	1	2	3	4	2	548.38	57.37
22	3	3	2	1	1	2	3	553.36	55.85
23	3	4	1	4	2	3	1	570.27	57.23
24	3	4	2	3	4	1	4	561.28	42.12
25	4	1	1	4	3	2	3	576.73	44.86
26	4	1	2	3	1	4	2	582.29	51.11
27	4	2	1	2	2	1	4	564.23	36.54
28	4	2	2	1	4	3	1	550.04	56.51
29	4	3	3	3	2	2	1	566.25	55.66
30	4	3	4	4	4	4	4	550.86	43.36
31	4	4	3	1	3	1	2	557.57	20.37
32	4	4	4	2	1	3	3		

实验 8 与实验 32 的样品在预氧化后得率过低且呈粉末状,无法制成活性炭,因此正交分析中未将这 2 组实验纳入极差分析。

表 3 极差分析结果

	A	B	C	D	E	F	G
$K_1$	4128.572	4770.054	4504.360	4565.392	3974.602	4486.694	3972.882
$K_2$	4521.444	4530.227	4616.836	4088.023	4600.037	4526.733	4553.142
$K_3$	4515.961	4462.754	4589.934	3940.023	4043.133	4112.594	3959.065
$K_4$	3947.980	3370.552	3422.456	4540.149	4515.815	4007.566	4648.499
$k_1$	589.796	596.257	563.045	570.674	567.800	560.837	567.555
$k_2$	565.181	566.278	577.105	584.003	575.005	565.842	569.143
$k_3$	564.495	557.844	573.742	562.860	577.590	587.513	565.581
$k_4$	563.997	561.759	570.409	567.519	564.477	572.509	581.062
$R_j$	25.80	38.41	14.06	21.14	13.11	26.68	15.48

$R_j$  的数值能够判定出实验中所选的 7 个因素对碘值影响的先后顺序,极差值越大表示因素对指标的影响越大;反之,因素的影响越小。由表 3 中可以看出,7 个因素的主次影响顺序为  $B>F>A>D>G>C>E$ 。同理,通过比较同一因素各水平的  $R_j$  值发现,  $k_{A1}>k_{A3}>k_{A2}>k_{A4}$ ,  $k_{B1}>k_{B2}>k_{B4}>k_{B3}$ ,  $k_{C2}>k_{C3}>k_{C4}>k_{C1}$ ,  $k_{D2}>k_{D1}>k_{D4}>k_{A3}$ ,  $k_{E3}>k_{E2}>k_{E1}>k_{E4}$ ,  $k_{F4}>k_{F2}>k_{F1}>k_{F3}$ ,  $k_{G3}>k_{G4}>k_{G2}>k_{G1}$ , 表明  $A_1$ 、 $B_1$ 、 $C_2$ 、 $D_2$ 、 $E_3$ 、 $F_4$ 、 $G_3$  为最优条件。综上所述可知最优组合为  $A_1B_1C_2D_2E_3F_4G_3$ , 即预氧化升温速率为  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 、预氧化恒温温度为  $300^\circ\text{C}$ 、预氧化恒温时间为 1 h、炭化温度为  $500^\circ\text{C}$ 、炭化时间为 120 min、活化温度为  $850^\circ\text{C}$ 、活化时间为 90 min。对最优条件下制备的活性炭吸附性能进行测试,其碘吸附值为  $689.33 \text{ mg/g}$ ,但得率仅为 37.54%,二氧化硫吸附值为  $145.935 \text{ mg/g}$ 。

#### 3.2 因素影响分析

样品未经过预氧化过程制得的活性炭得率为 64.70%,碘吸附值为  $386.082 \text{ mg/g}$ ,二氧化硫吸附值为  $1281.57 \text{ mg/g}$ ,通过与正交实验结果对比,对碘吸附值产生影响最大的 4 个因素进行分析。

##### 3.2.1 预氧化升温速率对活性炭特性的影响

预氧化升温速率对活性炭特性的影响如表 4 所示。

表 4 预氧化升温速率因素指表

预氧化升温速率/ ( $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$R_j$	预氧化升温速率/ ( $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$R_j$
2	589.80	10	564.50
4	565.18	20	564.00

由表4可知,预氧化处理时,不同的升温速率得到的前驱体产生不同的结构性质,升温速率过高(4、10、20℃/min)导致活性炭吸附性能降低。梁德儒等<sup>[14]</sup>认为空气氧化由2步组成:第1步为脂肪烃侧链结构断裂,烷基被氧化成酯醚、酸酐等官能团;第2步氧化反应继续深入,芳核的氢一方面被氧化成羧基,另一方面氧与芳氢反应生成不稳定的中间过氧化物,导致芳核缩合。因此,升温速率越低,聚合度越高,空气氧化聚合过程中可将氧引入到沥青分子中增大分子质量,生成大量活性较高的官能团,使活性炭吸附性能提高<sup>[15]</sup>。

### 3.2.2 预氧化恒温温度对活性炭的影响

预氧化恒温温度对活性炭的影响如表5所示。

表5 预氧化恒温温度因素指标表

预氧化恒温温度/℃	$R_j$	预氧化恒温温度/℃	$R_j$
300	596.26	400	557.84
350	566.28	450	561.76

从表5中可以看出,不同氧化恒温温度下的炭素前驱体制备的活性炭碘值差别较大。随着氧化恒温温度的增长,活性炭比表面积先减小后增大。这是因为在300℃时重质沥青所含沥青分子不断生成和长大,使碳质微晶充分发育,有利于高比表面积活性炭的制备,预氧化处理恒温温度升高,碳质微晶发育过度,烧失率增大,且重质沥青转变为层片状结构,不利于得到高比表面积活性炭<sup>[16-17]</sup>。

郭宏毅<sup>[18]</sup>研究发现在预氧化处理中煤沥青有一定数量的芳香氢存在,由于含氧基团的热稳定性差,解离后生成大量自由基,使样品炭化时反应性大大增强。在此过程中发生了脱氢缩合反应,并且随着氧化温度的逐渐升高,该反应逐渐减弱,当氧化温度达350℃时,此反应也并未消失。预氧化处理使得样品由热塑性变为热固性,且有挥发分逸出,导致原料热解和烧失程度较高,逸出组分原位点产生孔隙并相互之间形成通路,便于二氧化碳活化剂的进入<sup>[19]</sup>。

### 3.2.3 炭化温度对活性炭的影响

炭化温度对活性炭的影响如表6所示。

表6 炭化温度因素指标表

炭化温度/℃	$R_j$	炭化温度/℃	$R_j$
400	570.67	600	562.86
500	584.00	700	567.52

由表6中可以看出, $R_j$ 值随着温度的升高呈现先增大后减少的趋势,当温度超过600℃时, $R_j$ 值出现小幅度的增加,表明在此温度下反应很可能进入活化阶段,这与文献[20]中的表述相似。石墨化程度高不利于活性炭的制备,这是活化温度和时间因素较炭化温度、时间影响小的原因之一。炭化阶段不仅发生炭化,而且伴随一定程度或相当程度的活化。炭化温度较高或时间较长,会使得原料较快完成炭化阶段而进入活化阶段,甚至可能活化程度较深,从而影响活化效果。

### 3.2.4 二氧化碳活化温度对活性炭的影响

二氧化碳活化温度对活性炭的影响如表7所示。

表7 活化温度因素指标表

CO <sub>2</sub> 活化温度/℃	$R_j$	CO <sub>2</sub> 活化温度/℃	$R_j$
750	560.84	850	587.51
800	565.84	900	572.51

由表7中可以看出,随着活化温度的提高,活性炭吸附剂的碘吸附值逐渐提高,在850℃活化温度下达到最大值,随后下降。这是因为在活化初期,碳与二氧化碳生成一氧化碳的反应激烈,活性炭的孔径增加,内部表面积持续变大。当活化温度超过一定值,活性炭的孔径坍塌,空隙堵塞加剧,从而碘值呈现先上升后下降的趋势。同时活化阶段碳骨架细孔内的无规则碳被选择性地消耗,使得产率持续下降<sup>[21]</sup>。

### 3.3 活性炭表面形貌

最优条件下(实验2)制得的活性炭的SEM照片如图1所示。

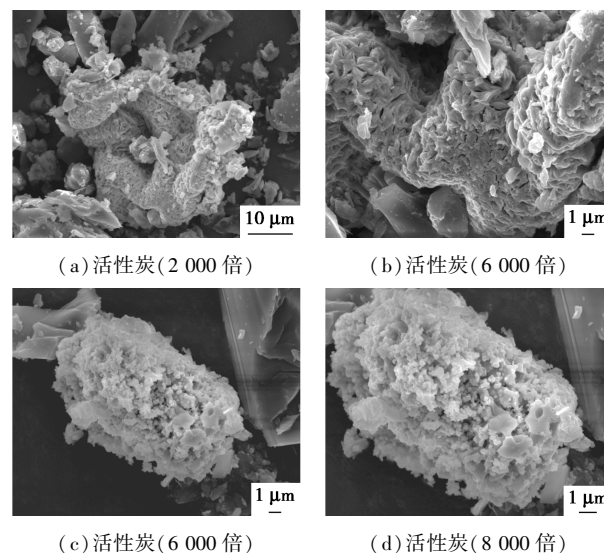


图1 活性炭微观形貌分析

从图 1(a)、图 1(b)中可以看出,实验 1 条件下制得的颗粒活性炭呈现凹凸不平的状态,表面蜂窝状结构向颗粒活性炭内部延伸,各柱状管通过孔相连;表面形成的孔径大小不一,孔的形状呈多种形状,多数为细纺锤形,而且有很多复杂的褶皱,所以其结构具有较丰富的孔隙。从图 1(c)、图 1(d)中可以看出,颗粒活性炭外表粗糙,外在刻蚀痕迹严重,且表面呈微球状相互连接。表面孔径形状大小不同,内部结构疏松多孔。相对实验 2 条件下的样品,实验 1 条件下的样品孔隙结构丰富性较弱,表面孔径较实验 1 略小,孔径通道较窄,内部孔隙较小且密集。从图 1(c)、图 1(d)中还可以发现,制备的活性炭样品孔径大都在 1~10  $\mu\text{m}$  左右,这些孔隙皆属于颗粒活性炭的大孔,一般分布在颗粒活性炭的最外面,为活性炭的微孔和中孔吸附提供了必要的通道。微孔和一定数量的中孔就存在于这些大孔中。实验 1 条件下制得的活性炭样品的表面形状与上述 2 个实验条件相似,表面形状不规则,孔径形状多样,孔隙相连,结构较丰富。

#### 4 结论

(1)通过正交设计实验考察了预氧化升温速率、预氧化恒温温度、预氧化恒温时间、炭化温度、炭化时间、活化温度和活化时间对活性炭比表面积及碘吸附量的影响,结果发现 7 个因素中对碘吸附量的影响依次为:预氧化恒温温度>活化温度>预氧化升温速率>炭化温度>预氧化恒温时间>活化时间>炭化时间。且最优化条件为:预氧化升温速率为 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、预氧化恒温温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 、预氧化恒温时间为 1 h、炭化温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 、活化温度为 850 $^{\circ}\text{C}$ 、活化时间为 60 min、炭化时间为 60 min。在此条件下制备的活性炭的碘吸附值为 689.33 mg/g。

(2)扫描电子显微镜分析结果表明,重质沥青在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下制得的活性炭表面粗糙多孔、孔隙内部相互联通、结构发达,具有较好的吸附性能。

(3)由于二氧化碳的作用增大了物料微晶结构的层间距,减小了层片厚度,使得炭收缩而形成发达的孔隙结构,主要形成微孔及一定量的中孔结构。

#### 参考文献

- [1] 马晓龙,贾洪峥,李毅,等.针状焦预处理单元重相沉积物回收方法[J].燃料与化工,2017,48(4):50-51.
- [2] 付东升.高温煤焦油制备针状焦工艺及机理研究[J].石油炼制与化工,2021,52(7):24-28.
- [3] 蔡闯,代玉亭,王兵,等.国产针状焦技术瓶颈及突破[J].燃料与化工,2021,52(3):6-7.
- [4] 辛凡文,李克健,王洪学,等.高比表面活性炭的研究进展及应用现状[C].中国陕西西安,2016.中国陕西西安:2016.9.
- [5] 肖南,邱介山.煤沥青基功能碳材料的研究现状及前景[J].化工进展,2016,35(6):1804-1811.
- [6] 王林海.国内沥青产业应发力高端[J].中国石化,2015(12):34-36.
- [7] Kwiatkowski M, Broniek E. An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 529:443-453.
- [8] 刘国库,胡威威,黄动昊,等.煤沥青在高性能炭素材料领域的综合利用[J].河南科技,2020,39(26):134-136.
- [9] 杨杰.重质煤沥青的热转化特性及其制备活性炭的研究[D].鞍山:辽宁科技大学,2016.
- [10] 王凯,高超,邢欢,等.超纯煤沥青基活性炭的制备及其电学性能的研究[J].化工新型材料,2019,47(4):140-144.
- [11] Guo Y, Shi Z, Chen M, et al. Hierarchical porous carbon derived from sulfonated pitch for electrical double layer capacitors[J]. Journal of Power Sources, 2014, 252:235-243.
- [12] 张振.粉状活性炭半焦的快速制备过程及  $\text{SO}_2$  吸附特性研究[D].济南:山东大学,2016.
- [13] 刘珂.煤粉快速热解制备粉状活性炭及副产热解气的实验研究[D].济南:山东大学,2017.
- [14] 梁德儒,钱树安,张蓬洲,等.用 FT-IR 法对煤沥青热氧化过程中结构转变的研究[J].炭素技术,1990,(6):1-6.
- [15] 王晓瑞.煤沥青基活性炭的制备与研究[D].南京:南京工业大学,2005.
- [16] Kim M I, Seo S W, Kwak C H, et al. The effect of oxidation on the physical activation of pitch: Crystal structure of carbonized pitch and textural properties of activated carbon after pitch oxidation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 267:124591.
- [17] Li J, Li Z, Yang Y, et al. Examination of  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  and active sites formation during isothermal pyrolysis of coal at low temperatures[J]. Energy, 2019, 185:28-38.
- [18] 郭宏毅.空气氧化对沥青基炭结构和储锂/钠性能的影响[D].大连:大连理工大学,2019.
- [19] Li J, Li Z, Yang Y, et al. Study on the generation of active sites during low-temperature pyrolysis of coal and its influence on coal spontaneous combustion[J]. Fuel, 2019, 241:283-296.
- [20] 田叶顺,任文,王国袖,等.微波加热  $\text{CO}_2$  活化法制备生物质活性炭及其脱硫性能研究[J].化工学报,2020,71(12):5774-5784.
- [21] 许丽洪,杨文卿,陈庆华.  $\text{CO}_2$  活化法制备甘蔗渣活性炭[J].资源节约与环保,2017,(8):135-138. ■