

大同煤温和超临界热溶-炭化耦合转化过程研究

罗化峰, 乔元栋, 徐青云, 杨 磊, 赵潞恒, 李 灿

(山西大同大学 煤炭工程学院, 山西 大同 037003)

摘要: 为了实现低阶煤的分级提质高效综合利用, 以大同煤为原料, 利用温和超临界热溶-炭化耦合技术对其处理, 获得热溶油和高比表面积活性炭材料, 采用 SEM、XRD、FT-IR 对活性炭进行表征, 并评价其对亚甲基蓝的吸附性能。结果表明, 煤的热溶率达到 26.23%, 热溶残渣炭材料和大同煤炭材料的收率分别为 45.95% 和 46.87%; 热溶残渣炭材料最高吸附量达到 1 340 mg/g, 对亚甲基蓝的脱除率达到 95.7%; 而大同煤炭材料最大吸附量仅为 1 040 mg/g, 对亚甲基蓝的脱除率为 74.3%。说明通过温和超临界热溶-炭化耦合技术不仅可得到一定数量的热溶油, 热溶残渣还可在中低温条件下制备高比表面积活性炭材料, 该材料对亚甲基蓝的吸附性能优于普通活性炭。

关键词: 大同煤; 中低温活化; 活性炭; 吸附; 超临界热溶; 炭化

中图分类号: TQ529.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2019)01-0142-06

Study on conversion process by mild supercritical thermal extraction coupled with carbonization technology of Datong coal

LUO Huafeng, QIAO Yuandong, XU Qingyun, YANG Lei, ZHAO Luheng, LI Can

(Coal Engineering College, Shanxi Datong University, Datong 037003, China)

Abstract: In order to achieve the high efficient and upgrading utilization of low-rank coal, the thermal extraction oil and high specific surface area activated carbon were prepared by mild supercritical thermal extraction coupled with carbonization technology using Datong coal. The activated carbon were analyzed by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The adsorption properties were tested by methylene blue. The results show that thermal extraction rate of coal reaches 26.23%, and carbon material yield of thermal extraction residue and Datong coal are 45.95% and 46.87% respectively. The maximum adsorption amount of thermal extraction residue based carbon material reaches 1 340 mg/g, and the removal rate of methylene blue reaches 95.7%, while, maximum adsorption amount of Datong raw coal based carbon material is only 1 040 mg/g, and the removal rate of methylene blue is 74.3%. It is found that Datong coal not only produces a certain number of thermal extraction oil, but the thermal extraction residue is also converted into high specific surface area activated carbon under the condition of mild-low-temperature activation. The adsorption properties of the activated carbon on methylene blue are better than common active carbon.

Key words: Datong coal; mild-low-temperature activation; activated carbon; adsorption; mild supercritical thermal extraction; carbonization

0 引 言

印染行业不断将各种废水大量排入江河等水体, 使水体及周围环境发生变化, 其中有机类废水的影响最为突出, 其色度含量大, 有毒物质含量高, 很

难被微生物降解^[1]。而活性炭对有机类废水的吸附和降解效果非常明显, 使其成为印染行业废水处理的首选方法。鉴于此, 开发一种价格低廉、吸附效果良好的高效活性炭吸附剂意义重大^[2-3]。

为降低活性炭成本, 使用价格低廉的低阶煤成

收稿日期: 2018-09-14; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.18091403

基金项目: 山西省应用基础研究资助项目(201801D121038); 山西省高校科技创新项目(2017164, 201802094); 大同市基础研究计划资助项目(2017128, 2017132); 大同大学大学生创新训练项目(2017237, 2017122, 2017223)

作者简介: 罗化峰(1981—), 男, 山西定襄人, 副教授, 博士, 从事煤炭炭材料和煤矸石综合利用研究工作。E-mail: xzyzlhb@163.com

引用格式: 罗化峰, 乔元栋, 徐青云, 等. 大同煤温和超临界热溶-炭化耦合转化过程研究[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(1): 142-147.

LUO Huafeng, QIAO Yuandong, XU Qingyun, et al. Study on conversion process by mild supercritical thermal extraction coupled with carbonization technology of Datong coal[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 142-147.



移动阅读

为首选。目前,低阶煤大部分直接燃烧发电,不仅能量转化效率较低,还带来雾霾、酸雨等环境问题,因此,如何根据低阶煤的化学组成和结构特征将其转化为高附加值的化学品和炭素材料就成为研究重点^[4]。目前,煤基活性炭制备方法很多,其中 KOH 活化法因其活化和开孔效果明显广受青睐^[5-11]。研究认为 KOH 活化反应的最佳温度是 700 ℃ 以上^[12-15],活化温度高于 700 ℃ 时,活性炭孔隙将得到较好的发育和拓展,但活化剂 KOH 为强碱物质,高温时腐蚀性将增强,特别是活化温度超过金属钾的沸点(762 ℃)时,活化过程将产生大量金属钾蒸汽,该蒸汽一旦与空气中水分混合,极易爆炸^[16],不利于规模化的工业生产。因此,降低活化温度,可减轻 KOH 活化过程中对设备的腐蚀性,降低生产危险性。邢宝林等^[17]以印尼褐煤为原料,通过 KOH 活化法在中低温(<600 ℃)制备出超级电容用活性炭,但对于低阶煤首先采用温和超临界热溶处理,所得热溶残渣在中低温(<600 ℃)条件下,通过 KOH 活化法制备高比表活性炭的研究报道较少。鉴于

此,课题组在长期研究低阶煤分级转化利用的基础上,首次提出温和超临界热溶-炭化耦合技术对低阶煤进行分级转化。在 290 ℃、初始压力 3 MPa 条件下,以苯为溶剂对低阶煤进行温和超临界热溶处理,热溶产物通过减压蒸馏处理为热溶油和热溶残渣,热溶残渣以 KOH 为活化剂,在 550 ℃ 中低温活化条件下制备出具有高比表面积和孔容的活性炭。采用多种检测手段对所制备活性炭的结构特征和表面形貌进行表征,并对其用作印染有机废水的吸附可行性进行研究,验证了温和超临界热溶-炭化耦合技术的可行性,为低阶煤基活性炭应用于工业化有机印染废水吸附开辟新途径。

1 试 验

1.1 煤样的制备与分析

选用大同煤为原料,原料经破碎、研磨、筛分后,取粒径小于 0.5 mm 煤样置于真空干燥箱(110 ℃)内干燥 2 h,置于干燥器内备用,其工业分析与元素分析见表 1,可知该煤种为长焰煤。

表 1 大同煤的工业及元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Datong coal

工业分析/%				元素分析/%				
M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	$S_{t,daf}$
1.66	25.53	31.50	68.50	79.89	11.53	5.11	1.42	2.05

1.2 温和超临界热溶-炭化耦合工艺

以 5 g 大同煤,150 mL 苯为溶剂,4 MPa 氮气初压下在 500 mL 高压反应釜中升温至 290 ℃,并恒温搅拌 2 h,热溶产物经过滤、减压蒸馏得到热溶油、热溶溶剂和热溶残渣。将活化剂 KOH 与大同煤/热溶残渣按质量比 4:1 混合,加入一定量去离子水和乙醇置于坩埚中机械搅拌过夜,将坩埚置于自行搭建的立式炭化炉中。设置高纯氮气流量为 200 mL/min 并通入炭化炉,开启加热电源以 20 ℃/min 升温速率加热至 200 ℃,恒温 30 min,脱去反应物料中水分,再以 20 ℃/min 升温速率继续升温至 550 ℃ 进行活化反应,反应持续 2 h。此时切断升温电源,自然冷却至室温,收集炭化物料,并使用 5 mol/L 盐酸浸泡 24 h,再使用磁力搅拌器搅拌 6 h,然后采用去离子水洗涤抽滤至中性,在 150 ℃ 下干燥 2 h,即得成品活性炭。大同煤和热溶煤残渣制活性炭分别命名为 AC-550 和 AC-550-1。

温和超临界热溶-炭化耦合工艺的特点为:①在煤大量热解温度前实现热溶处理;②在中

低温实现热溶残渣 KOH 活化制备活性炭。

1.3 活性炭结构表征

采用北京精微高博科学技术有限公司全自动氮吸附仪测定活性炭的吸附等温线,分别计算比表面积、孔容和平均孔径。测试前,样品在 200 ℃ 下脱气 2 h 除去样品内水分和气体等杂质。

采用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司)对样品进行 XRD 测试,仪器参数为:Cu 靶, $K\alpha$ 射线为辐射源,管电压 30 kV,管电流 30 mA,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$ 。采用德国蔡司 EV018 型扫描电镜测试样品表面形貌。采用美国 Thermo Fisher 傅里叶变换红外分析光谱仪测试样品的表面官能团结构。采用德国产 SRS3400 型 XRF 仪器测试样品灰分的元素组成。采用日立紫外-可见分光光度计测试亚甲基蓝溶液浓度。

1.4 对亚甲基蓝的吸附

称取 50 mg 活性炭材料,加入 100 mL 浓度为 700 mg/L 的亚甲基蓝水溶液中,在常温下通过磁力

搅拌器搅拌。分别在 30、70、120、170、200、240、290、340、370 min 取样,快速离心后取上层清液进行浓度分析。采用紫外-可见分光光度计在 664 nm 处测量亚甲基蓝溶液的吸光度,表征其浓度变化。根据式(1)和(2)分别计算所制活性炭对亚甲基蓝水溶液中亚甲基蓝的吸附量和脱除率。

$$E = V(c_0 - c_1)/m \quad (1)$$

$$R = (c_0 - c_1)/c_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中, E 为活性炭对亚甲基蓝的吸附量,mg/g; R 为活性炭对亚甲基蓝的脱除率,%; c_0 为亚甲基蓝初始浓度,mg/L; c_1 为亚甲基蓝实测浓度,mg/L; V 为吸附用亚甲基蓝溶液体积,L; m 为活性炭质量,g。

2 结果分析与讨论

2.1 大同煤的温和超临界热溶

按照温和超临界热溶-炭化耦合工艺流程,以 5 g 大同煤,150 mL 苯为溶剂,4 MPa 氮气初压在 500 mL 高压反应釜中升温至 290 °C,并恒温搅拌 2 h。热溶产物经过滤、减压蒸馏得到热溶油、热溶溶剂和热溶残渣。结果表明,煤的热溶率为 26.23%,达到文献[18]所述在 360 °C、10 MPa 下,煤在 1-甲基萘极性溶剂中的热溶率,说明在低温(煤的热解温度 ≤ 300 °C)和非极性溶剂下也可实现高热溶率。

2.2 活性炭材料的收率

在热溶试验的基础上,以大同煤和热溶残渣为原料,以 KOH 作为活化剂,在中低温条件下制备活性炭。在炭化温度 550 °C 下,热溶残渣的炭材料 AC-550-1 和低阶原煤 AC-550 收率分别为 45.95% 和 46.87%,降低 0.92%。表明温和超临界热溶处理后的原煤孔径更加发达,结构更加疏松,在炭化阶段有更多碳与活化剂 KOH 发生反应,从而提高炭材料的孔径分布和比表面积。

2.3 活性炭的孔结构

为进一步说明 2 种活性炭孔隙结构的区别,通过氮吸附测试了材料的等温线。大同煤和热溶残渣基活性炭的氮吸附-脱附等温线如图 1 所示。按照 BDDT(brunauer deming deming teller)吸附等温线的分类方法^[19],AC-550 和 AC-550-1 的吸附等温线为典型 I 型,该等温线表明 2 种活性炭在低压区域内的吸附数量较多。随着相对压力(P/P_0)升高,吸附的增加量趋于平缓,表明 2 种活性炭主要以微孔结构为主;脱附曲线在相对压力 0.4 以上均出现滞后现象,其中 AC-550-1 较 AC-550 滞后现象更加明显,说明 AC-550-1 的孔径分布更宽,且中孔结构数量更多。AC-550-1 和 AC-550 的孔结构参数见表 2,其结果

与吸附等温线所表现出的趋势完全一致。

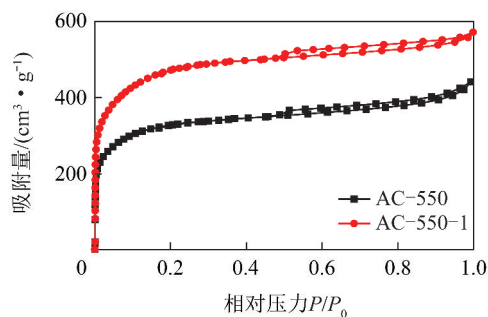


图 1 活性炭的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 1 N₂ absorption-desorption isotherm of activated carbon

表 2 不同活性炭的孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters of different activated carbon

样品	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	微孔比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔隙/ (cm ³ · g ⁻¹)	平均孔 径/nm
AC-550	1 206	1 035	0.68	2.26
AC-550-1	1 730	1 501	0.88	2.04

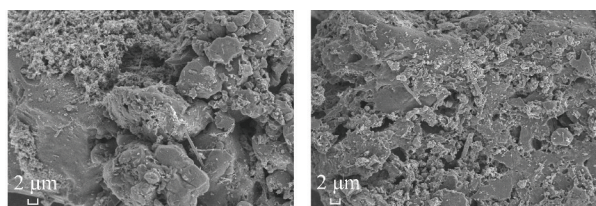
2.4 活性炭的微观结构

为验证活性炭孔结构分析结果,对大同煤和热溶残渣基活性炭的表面形貌采用扫描电镜进行检测,如图 2 所示。由图 2 可知,AC-550 有许多微孔结构和少量中孔,AC-550-1 不仅有新的微孔生成,且部分微孔孔壁因扩孔作用的深入,不断消耗骨架碳而连通变成中孔或大孔,这与活性炭孔结构数据一致。可能是由于原煤经热溶处理后结构更加疏松、孔隙更加发达,从而导致活化剂能充分进入原煤内部,加剧了活性炭孔隙结构的扩展。

低阶原煤和热溶残渣所制活性炭的 XRD 分析如图 3 所示。一般认为炭材料的 XRD 在 26° 和 43° 的衍射峰对应 C(002) 和 C(101) 晶面,而 2 个衍射峰的强度或面积比反映了炭石墨层的有序度,比值越低,结构越有序。通过软件计算可知,2 种活性炭的衍射峰强度比(C(101)/C(002))分别为 0.72 和 0.81,说明热溶残渣在活化温度下,KOH 与残渣表面及孔隙内部的侧链、表面官能团上的非芳香结构活性碳原子发生剧烈反应,致使 AC-550-1 基体大分子结构中的相关表面官能团数量减少,活性炭结构逐渐趋于更加无序化,孔隙更加丰富,这与图 2 表面形貌所观察到的现象一致。

2.5 活性炭的 FT-IR 分析

为了说明 2 种活性炭、热溶煤中所含官能团与大同煤的区别,对样品进行 FT-IR 分析,结果如图 4 所示。由图 4 可知,热溶煤与大同煤的红外谱图基



(a) AC-550 (b) AC-550-1

图2 大同煤和热溶残渣活性炭扫描电镜图

Fig. 2 Scanning electron microscope picture of Datong coal and thermal extraction residue based activated carbon

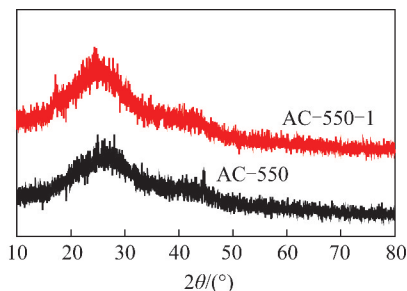


图3 大同煤和热溶残渣活性炭的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of Datong coal and thermal extraction residue based activated carbon

本相同,说明萃取过程未改变煤的主体结构。大同煤在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 左右出现宽的吸收峰,峰底部延续至 $3\,000\text{ cm}^{-1}$ 附近,形成一个很宽的吸收带,表明大同煤和热溶煤中含有一定量的氢键缔合羟基,且大同煤较热溶煤的相对强度要大,说明温和超临界热溶处理可脱除一定量的羟基。 $2\,920$ 和 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处是 C—H 对称和不对称伸缩振动吸收峰的位置,其中大同煤的吸收峰相对强度远高于热溶残渣的吸收峰,表明大同煤中所含脂肪族结构相对含量明显高于热溶残渣,表明温和超临界热溶处理可脱除一定量的脂肪族结构。 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度说明大同煤和热溶煤中含有一定数量的芳香结构, $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度说明大同煤和热溶煤中含有一定数量与苯环相连的侧链基团,2 种物质在上述 2 处的吸收峰强度基本相同,这表明温和

超临界热溶处理对 2 种基团的影响较小。大同煤的矿物质归属峰为 $500\sim 600$ 、 $1\,000\sim 1\,100$ 和 $3\,600\sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$,其吸收强度与热溶煤基本相同,表明温和超临界热溶处理对大同煤中矿物质影响较小,绝大部分矿物质被保留在热溶残渣中并未进入热溶油。AC-550 较 AC-550-1 在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰减弱,说明在炭化和活化过程中所含羟基数量减少,AC-550-1 较热溶煤明显增强,说明 AC-550-1 中羟基种类与热溶煤中所含羟基有很大区别。在 $2\,970\text{ cm}^{-1}$ 处,AC-550 较 AC-550-1 所含芳香结构要多,说明热溶残渣炭化和活化反应更充分,导致芳香结构减少较多。在 $500\sim 600$ 、 $1\,000\sim 1\,100$ 和 $3\,600\sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 处 2 种炭材料的矿物质峰基本消失,说明炭材料在制备过程中被盐酸洗脱导致原材料中矿物质大部分脱除。

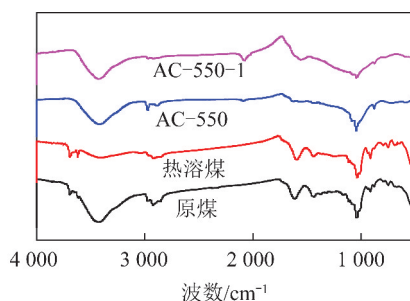


图4 大同煤和热溶残渣活性炭的 FT-IR 图谱

Fig. 4 FT-IR spectra of Datong coal and thermal extraction residue based activated carbon

为验证红外图谱所反映矿物质峰结果,采用 XRF 对大同煤(DTYM)、热溶煤(RRM)和 2 种活性炭的灰分进行分析,结果见表 3。由表 3 可知,炭材料中矿物质含量较大同煤大幅减少,这可能是由于活化过程中部分矿物质与 KOH 反应生成盐类物质,该盐类物质最终通过盐酸洗脱而损失大部分;大同煤和热溶煤矿物质含量差别不大,表明温和超临界热溶处理工艺对大同煤中所含矿物质影响较小,与红外图谱结果一致。

表 3 XRF 测定不同煤和活性炭的矿物质组成

Table 3 Mineral composition of different coals and activated carbon determined by XRF analysis

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	Other
DTYM	44.20	21.40	13.30	2.80	1.30	2.30	0.80	13.90
RRM	43.20	20.40	13.29	2.78	1.29	2.27	0.79	15.98
AC-500	16.86	7.92	5.23	0.79	0.21	0.11	0.09	68.79
AC-500-1	14.72	6.85	4.79	0.54	0.18	0.08	0.04	72.80

2.6 活性炭对亚甲基蓝的吸附分析

为验证温和超临界热溶-炭化耦合工艺所制活

性炭的吸附性能,分析了 2 种活性炭对亚甲基蓝吸附量随时间变化,结果如图 5 所示。由图 5 可知,

AC-550-1 的吸附速率和吸附量都明显高于 AC-550,2 者在前 30 min 均有一个快速吸附阶段,随时间推移吸附速率逐步减缓。AC-550-1 最高吸附量达到 1 340 mg/g,对亚甲基蓝的脱除率达到 95.7%;而 AC-550 最大吸附量仅为 1 040 mg/g,吸附速率也较慢,对亚甲基蓝的脱除率仅为 74.3%,这是由于大同煤通过温和超临界热溶处理较原煤孔隙更加发达、结构更加疏松,在炭化活化过程中开孔数量更多,孔容也更大,使得 AC-550-1 对于有机物的吸附更快、数量更多,表明通过温和超临界热溶-碱式活化耦合新工艺对大同低阶煤进行处理可获得一定数量的热溶油和高比表面积的炭材料,该材料可有效吸附有机物。

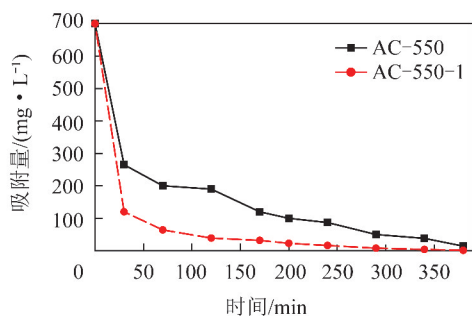


图5 活性炭对亚甲基蓝吸附量随时间的变化

Fig. 5 Change of methylene blue adsorption of activated carbon with time

3 结 论

1) 为实现大同煤的分级提质利用,首次采用温和超临界热溶-碱式炭化活化耦合工艺对大同煤进行处理,实现了大同煤同时制备热溶油和高比表面积活性炭的目的,其中热溶产率达 26.23%,热溶残渣基炭材料收率达 45.95%。所制活性炭较一般商用活性炭对亚甲基蓝具有更优异的吸附性能。

2) 分别将 2 种炭材料应用于亚甲基蓝的吸附,热溶残渣基炭材料最高吸附量达到 1 340 mg/g,对亚甲基蓝的脱除率达到 95.7%;而大同煤基炭材料最大吸附量仅为 1 040 mg/g,对亚甲基蓝的脱除率为 74.3%,表明该工艺在低阶煤高附加值利用和污水处理领域具有潜在的应用前景。

参考文献 (References):

[1] CRINI G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(9): 1061-1085.
 [2] PARKER H L, HUNT A J, BUDARIN V L, et al. The importance of being porous: Polysaccharide-derived mesoporous materials for use in dye adsorption[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(24): 8992-8997.

[3] COLMENARES J C, LISOWSKI P, LOMOT D. A novel biomass-based support (Starbon) for TiO₂ hybrid photocatalysts: A versatile green tool for water purification[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(43): 20186-20192.
 [4] 王建国, 赵晓红. 低阶煤清洁高效梯级利用关键技术与示范[J]. 中国科学院战略性先导科技专项, 2012, 27(3): 382-385.
 WANG Jianguo, ZHAO Xiaohong. Demonstration of key technologies for clean and efficient utilization of low-rank coal[J]. *Chinese Academy of Sciences Strategic Pilot Science and Technology Special*, 2012, 27(3): 382-385.
 [5] LILLO-RODENAS M A, CAZORLA-AMOROS D, LINARES-SOLANO A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH an insight into the chemical activation mechanism[J]. *Carbon*, 2003, 41(2): 267-275.
 [6] TENG H, WANG S C. Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation[J]. *Carbon*, 2000, 38(6): 817-824.
 [7] KUBOTA M, HATA A, MATSUDA H. Preparation of activated carbon from phenolic resin by KOH chemical activation under microwave heating[J]. *Carbon*, 2009, 47(12): 2805-2811.
 [8] WU F, WU P, TSENG R, et al. Preparation of activated carbons from unburnt coal in bottom ash with KOH activation for liquid-phase adsorption[J]. *Journal of Environment Management*, 2010, 91(5): 1097-1102.
 [9] 谌伦建, 邢宝林, 马亚芬, 等. 氨解改性煤基活性炭电极材料的电化学性能[J]. 中国矿业大学学报, 2013, 42(3): 454-460.
 CHEN Lunjian, XING Baolin, MA Yafen, et al. Electrochemical performance of coal-based activated carbon electrodes modified by ammonoxidation[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2013, 42(3): 454-460.
 [10] KAWANO T, KUBOTA M, ONYANGO M, et al. Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2008, 28(8): 865-871.
 [11] ABDELHAKIM E, ZULAMITA Z B, FRANCISCO C M, et al. Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 111: 185-190.
 [12] 张传祥. 煤基活性炭的制备及其电化学性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2008.
 [13] 贾继真, 张慧荣, 潘子鹏, 等. 煤基活性炭比表面积与碘吸附值相关性研究[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(3): 57-61.
 JIA Jizhen, ZHANG Huirong, PAN Zipeng, et al. Research on the correlation between specific surface area and iodine adsorption value of coal-based activated carbon[J]. *Clean Coal Technology*, 2018, 24(3): 57-61.
 [14] 邢宝林, 谌伦建, 张传祥, 等. KOH 活化法制备褐煤基活性炭的活化机理研究[J]. 中国矿业大学学报, 2014, 43(6): 1038-1045.
 XING Baolin, CHEN Lunjian, ZHANG Chuanxiang, et al. Activation mechanism of lignite-based activated carbon prepared by KOH activation [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2014, 43(6): 1038-1045.

- [15] 孔佳,林柏泉,朱传杰,等. 改性煤基活性炭表面形貌及孔隙结构特性[J]. 煤炭技术,2016,35(8):191-193.
KONG Jia,LIN Baiquan,ZHU Chuanjie, et al. Research on Surface and Pore Structure Properties of Modified Coal Activated Carbon[J]. Coal Technology,2016,35(8):191-193.
- [16] 陈再华,王正郁. 一种用生物质材料为原料的极性电极用活性炭的制造方法;CN101423210[P]. 2009-05-06.
- [17] 邢宝林,谏伦建,张传祥,等. 中低温活化条件下超级电容器用活性炭的制备与表征[J]. 煤炭学报,2011,36(7):1200-1205.
XING Baolin,CHEN Lunjian,ZHANG Chuanxiang, et al. Preparation and characterization of activated carbons for supercapacitor under moderate temperature activation condition[J]. Journal of China Coal Society,2011,36(7):1200-1205.
- [18] 何学坤. 两种低阶煤温和溶剂抽提的实验研究[D]. 上海:中国石油大学,2013.
- [19] 成果,谢应波,龙东辉,等. 超级电容器用新型微晶炭的结构及其电容性能[J]. 华东理工大学学报(自然科学版),2009,35(6):803-808.
CHENG Guo,XIE Yingbo, LONG Donghui, et al. Structures and Capacitance Characteristics of the Novel Crystallite Carbon for Supercapacitor[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition),2009,35(6):803-808.