

榆林长焰煤制备活性炭试验研究

张旭辉^{1,2}

(1.北京国电富通科技发展有限公司,北京 100070;2.南瑞集团有限公司(国网电力科学研究院有限公司),江苏南京 210003)

摘要:为优化煤基活性炭制备工艺参数,以陕北榆林原煤制备活性炭,设计搭建了制备活性炭的炭化、活化试验装置,开展了影响活性炭吸附性能的因素试验,采用正交试验方法分别对炭化过程和活化过程进行试验,以化工废水 COD 去除能力作为主要评价手段确定最优工艺参数,并对最优工艺参数制备的活性炭进行 BET 和 SEM 的表征分析,查找影响 COD 去除能力的主要因素。结果表明:以红柳林原煤为原料,通过炭化活化工序制备活性炭,原煤炭化工艺因素的影响程度依次为炭化温度、升温速率、炭化停留时间,最佳炭化工艺参数为炭化温度 600 ℃、升温速率 2 ℃/min、炭化时间 30 min,该条件下炭化料的碘吸附值为 135.66 mg/g;说明原煤经炭化后,炭化料有初步的吸附能力和孔隙结构,有利于进一步活化成活性炭;炭化料活化工艺因素的影响程度依次为活化温度、活化时间、蒸汽通入速率,最佳活化工艺参数为活化温度 850 ℃、活化时间 3 h、蒸汽通入速率 15 L/min;所制备的活性炭 COD 去除率最高为 70.97%,能有效处理某化工废水;活性炭的比表面积为 671.50 m²/g,同时存在数量相当的微孔和中孔,微孔孔径分布以 0.7 nm 为主,中孔孔径分布以 5~20 nm 为主。研究表明,通过优化工艺参数可以利用榆林当地煤加工生产中孔发达的活性炭,其对化工废水 COD 具有较强的去除能力。

关键词:长焰煤;活性炭;正交试验;孔结构;COD

中图分类号:TQ536;TD849 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2020)06-0144-07

Experimental research on preparation of active carbon using Yulin long flame coal

ZHANG Xuhui^{1,2}

(1.Beijing Guodian Futong Science and Technology Development Co.,Ltd.,Beijing 100070,China;2.NARI Group Corporation (Stated Grid Electric Power Research Institute),Nanjing 210003,China)

Abstract: In order to optimize preparation parameters of coal based activated carbon using Yulin coal as the raw material, the carbonization and activation test equipment for preparation of activated carbon was designed and built. The experiment factors influencing the activated carbon performance were carried out. The orthogonal test method was used to test the carbonization process and activation process. The COD removal capacity of chemical wastewater was used as the main evaluation method to determine the optimal process parameters. The structure characteristic of the activated carbon obtained under the optimal process parameters were analyzed by BET and SEM test to find out the main factors affecting the COD removal ability. The results show that activated carbon is prepared by using Hongliulin coal as raw material by the pyrolysis activation method. The influence degree of raw coal pyrolysis process factors are pyrolysis temperature, heating rate, and pyrolysis residence time, successively. The semi-coke iodine adsorption value is 135.66 mg/g in the best pyrolysis process parameters with 600 ℃, 2 ℃/min, and 30 min. It shows that the semi-coke formed by the coal pyrolysis process has owing preliminary adsorption capacity and pore structure, which is conducive to further activation to turn into the activated carbon. The influence degree of the semi-coke activation process factors in order are activation temperature, activation time, and steam penetration rate. The best activation process parameters are activation temperature of 850 ℃, activation time of 3 h, and steam introduction rate of 15 L/min. The highest chemi-

收稿日期:2020-02-14;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.20021401

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFB0600400)

作者简介:张旭辉(1976—),男,河北衡水人,高级工程师,博士,从事低阶煤分质综合利用研究。E-mail:zhangxuhui@sgepri.sgcc.com.cn

引用格式:张旭辉.榆林长焰煤制备活性炭试验研究[J].洁净煤技术,2020,26(6):144-150.

ZHANG Xuhui. Experimental research on preparation of active carbon using Yulin long flame coal[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(6): 144-150.



移动阅读

cal wastewater COD removal rate of the activated carbon obtained in the best activation condition is 70.97%, which can be treated effectively. The specific surface area of the activated carbon is 671.50 m²/g, and there are both micropores and mesopores in different quantity. The distribution of micropores is mainly 0.7 nm, and the distribution of mesopores is 5–20 nm. The research indicates that the Yulin coal can be processed to produce activated carbon with rich mesopores under optimizing process parameters, which can effectively remove chemical wastewater COD.

Key words: long flame coal; activated carbon; orthogonal experiment; pore structure; COD

0 引言

作为我国四大能源基地之一的榆林地区拥有丰富的煤炭资源,探明储量高达 1 490 亿 t,且以侏罗纪长焰煤为主,具有低灰、低硫、高挥发分等特点^[1-2]。依托资源禀赋条件及优势,榆林逐渐成为我国兰炭产业中心,产能占全国 60%以上。兰炭产业的高速发展带来了可观的经济效益,但同时存在技术路线单一、产品同质化较严重等技术劣势^[3-4]。因此,榆林煤分质转化技术和兰炭深加工受到重视^[5-7]。前人多以兰炭为研究对象,开展制备活性炭的试验研究。刘皓等^[8]以兰炭末为原料,通过物理活化法制备活性炭,其比表面积高达 818.52 m²/g,碘吸附值可达 924.45 mg/g。沈朴等^[9]以不同兰炭为原料,研究了 KOH 与兰炭直接混合及 KOH 溶液浸渍兰炭粉制备活性炭 2 种方式的区别,得到了比表面积 810.01 m²/g、碘吸附值 1 096.6 mg/g 的活性炭。刘长波^[10]将兰炭粉成型后,结合物理和化学活化方式,制得了比表面积 488.75 m²/g、碘吸附值 1 145.8 mg/g 的活性炭。田宇红等^[11]利用水蒸气活化废弃兰炭粉制备了活性炭,测得比表面积为 620.94 m²/g。徐国忠等^[12]以蒸汽作为活化剂,活化兰炭末制得了比表面积 786.82 m²/g、碘吸附值 1 109.48 mg/g 的活性炭。Yu 等^[13]以焦粉为原料,经硝酸浸渍后进一步活化,制得了用于脱除 NO_x 的活性炭,其去除效率可达 80%。宋永辉等^[14]以兰炭末为原料,以 KOH 为活化剂,制得了蜂窝状活性炭。上述主要以兰炭为原料,研究活化方式的选择^[15],而忽略了兰炭生产工序——原煤炭化及工艺参数对活性炭性能的影响。鲜有以原煤为活性炭直接制备原料,研究炭化和活化等工序的工艺条件优化;活性炭性能表征及应用效果评价主要以比表面积和碘吸附值为评价指标^[16],不能全面反应活性炭的结构特征及性能。

本文以榆林地区红柳林原煤为制备原料,通过炭化活化等工序制备活性炭,采用正交试验方案设计,优化炭化工序和活化工序的工艺参数;为了明确所制活性炭的应用领域,以某化工废水 COD 去除率

测试其性能;对最佳性能的活性炭进行孔径分析和电镜分析,定量和定性表征所制活性炭的结构特征。研究以榆林地区原煤制备用于化工废水专用的活性炭,以期榆林低阶煤分质转化利用提供新的途径。

1 试验

1.1 试验原煤

试验原料选择榆林地区红柳林煤,煤质特征见表 1、2。

表 1 工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal

工业分析/%					元素分析/%				
M _{ad}	A _d	V _d	V _{daf}	FC _d	C _d	H _d	O _d	N _d	S _{t,d}
5.46	4.31	34.97	36.55	60.72	78.23	4.39	11.88	0.88	0.31

表 2 灰熔融性和黏结指数

Table 2 Ash melting and adhesion index of coal

DT/℃	ST/℃	HT/℃	FT/℃	黏结指数
1 200	1 230	1 250	1 270	0

由表 1、2 可知,红柳林煤具有低灰、低硫、固定碳含量高、灰熔融温度高、无黏结性等特点。原煤炭化过程中,挥发分大量析出,使炭化料具备初步的孔隙结构;原煤无黏结性,炭化时不易结焦,易得到松散炭化料,为进一步活化提供了有利条件。因此,红柳林煤满足生产活性炭的基本特性要求。

1.2 活性炭制备方法

首先利用回转炉对原煤进行炭化;将炭化得到的炭化料送入回转炉,以蒸汽为活化剂进一步活化,制备活性炭。活性炭制备工艺流程如图 1 所示,原煤制备活性炭的炭化-活化装置系统如图 2 所示。

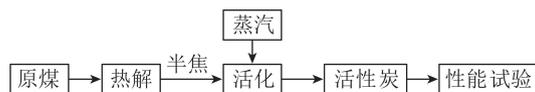


图 1 活性炭制备工艺流程

Fig.1 Preparation process of activated carbon

试验主体设备为间歇式回转炉(图 3)和蒸汽发生器。回转炉每次可装入物料 1~2 kg,最高工作温度为 850 ℃。主要由炉体外壳、电加热系统、耐热金属筒、传动系统、电气控制及监测系统部分组成。

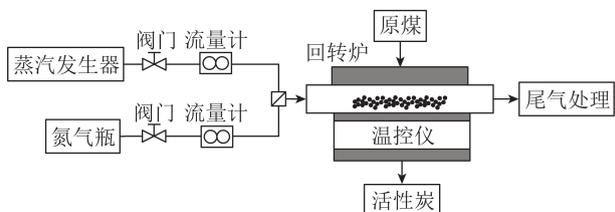


图2 炭化-活化装置示意

Fig.2 Schematic of pyrolysis-activation device

其中加热系统在横向分成3段,保证物料均处于炉体恒温区。蒸汽发生器的蒸汽生产能力为8~12 kg/h,最大压力为0.4 MPa。



图3 间歇式回转炉

Fig.3 Intermittent rotary furnace

将粒级6~13 mm原煤平稳放入回转炉筒体中,设定回转炉转速为5 r/min,升温到炭化温度后保持一定时间,断电通入氮气对炭化料进行冷却降温,待炭化料温度降至室温后取出称重并取样分析测试性能。选取最佳性能炭化料继续放入回转炉中升温至活化温度,通入蒸汽进行活化,保持一定时间反应,待结束后,断电自然冷却。活性炭温度降至常温后取出,称量并取样进行分析测试。

1.3 试验方法

1)活性炭制备试验内容主要为炭化试验和活化试验,在单因素试验基础上进行正交试验设计,采用 $L_9(3^3)$ 正交表。原煤炭化试验主要研究炭化温度、升温速率和炭化停留时间对炭化料吸附性能的影响,每个因素选取3个水平,以炭化料的碘吸附值为评价指标,通过极差分析优化试验结果,得到最佳炭化工艺参数;对最佳炭化工艺参数下得到的炭化料进行活化试验,主要研究活化温度、蒸汽速率和活化时间对活性炭性能的影响,每个因素选取3个水平,以对某化工废水的COD去除率为评价指标,分析正交试验结果,得到最佳活化工艺参数。将两步试验结果综合分析,优化原煤炭化和炭化料活化的工艺参数,从而制备出最佳性能的活性炭。

2)炭化料吸附能力采用碘吸附值评定,参照GB/T 7702.7—2008《煤质颗粒活性炭试验方法 碘吸附值的测定》,测定不同原煤炭化工艺参数下炭

化料的碘吸附值。碘吸附值高,说明炭化料吸附能力强,其孔隙结构越丰富,有利于进一步活化,得到孔隙结构更为丰富的活性炭。

3)活性炭应用性能评价主要测试对某化工废水的化学需氧量(COD)去除效果。室温下,某化工废水初始COD值为3 100 mg/L。取活性炭(粒径<0.7 mm)10 g于250 mL锥形瓶中,加入废水150 mL,水焦质量比15:1,放入摇床内以240 r/min进行静态吸附,静态吸附时间为0.5 h。吸附完成后取样过滤测定滤液中COD质量浓度,计算活性炭吸附量,并换算成对化工废水的COD去除率。

4)采用美国康塔仪器公司生产的AutosorbIQ吸附仪测定活性炭比表面积和孔径分布,以 N_2 为吸附质,在液氮温度(-196℃)下进行吸附,应用BET方程确定活性炭比表面积,应用分布密度函数理论(DFT)得到活性炭孔径分布,分析结果由联机计算机给出。采用扫描电镜对所制活性炭的形貌与表面进行观察和分析。

2 结果与讨论

2.1 原煤炭化工艺条件的正交优化

原煤炭化试验设计了三因素三水平的正交试验(表3)。炭化料的碘吸附值正交试验结果见表4,根据表4计算炭化影响因素与炭化料碘吸附值的皮尔逊相关系数(表5)。

表3 炭化正交试验因素水平

Table 3 Orthogonal experimental factor level

水平	因素A	因素B	因素C
	炭化温度/℃	升温速率/ (℃·min ⁻¹)	停留时间/min
1	500	2	15
2	550	5	30
3	600	10	60

原煤炭化过程中挥发分大量析出,炭化料形成了多孔结构,具备一定吸附能力。由表5可知,原煤炭化温度与炭化料的碘吸附值呈正相关,说明随着炭化温度的升高,炭化料的碘吸附值呈增大趋势,由于炭化温度升高,煤中挥发分析出量增加,炭化料形成了更多的多孔结构,吸附性能增加;原煤炭化升温速率与炭化料的碘吸附值呈一定的负相关关系,说明升温速率增加,炭化料的碘吸附值呈减小趋势,由于炭化升温速率越快,单位时间内向炭化反应提供了更多热量,煤结构受到热冲击越强,煤大分子侧链和芳香稠环的断裂速度越快,挥发分不能在短时间内向煤颗粒外部扩散析出^[17],过程受阻,易发生二

表4 炭化料碘吸附值正交试验结果

Table 4 Orthogonal experiment results about iodine adsorption value of carbonization

序号	因素 A	因素 B	因素 C	碘吸附值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	1	1	1	53.63
2	1	2	2	55.12
3	1	3	3	47.35
4	2	1	3	112.28
5	2	2	1	119.58
6	2	3	2	87.39
7	3	1	2	135.66
8	3	2	3	104.74
9	3	3	1	83.85
k_1	156.10	301.5	257.06	
k_2	319.25	279.44	278.17	
k_3	324.25	218.59	264.37	
\bar{k}_1	52.03	100.52	85.69	
\bar{k}_2	106.42	93.15	92.72	
\bar{k}_3	108.08	72.86	88.12	
R	56.05	27.66	7.04	

注: \bar{k}_1 、 \bar{k}_2 、 \bar{k}_3 分别为 3 个水平下试验指标的平均值; R 为极差,下同。

表5 炭化因素与炭化料碘吸附值的相关系数矩阵

Table 5 Correlation coefficient matrix between carbonization factor and iodine adsorption value of carbonization

项目	因素 A	因素 B	因素 C	碘吸附值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
因素 A	1.00	0	0	0.76
因素 B	0	1.00	0	-0.39
因素 C	0	0	1.00	0.02
碘吸附值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.76	-0.39	0.02	1.00

次分解并炭化,致使产生的多孔结构数量减少,同时升温速率增大,炭化产物炭化料的孔径向大孔发展^[18],吸附性能减弱;炭化停留时间与炭化料的碘吸附值呈微弱的正相关关系,延长炭化停留时间能将当前温度下原煤中挥发分尽量析出,炭化料的多孔结构持续发展,但在本次试验研究中,影响效果不明显。

极差反映了因素水平对试验指标的影响程度。由表 4 可知,炭化料的碘吸附值极差大小为: A>B>C,即在炭化温度、升温速率和炭化停留时间 3 个因素中,影响炭化料的吸附能力大小程度为:炭化温度>升温速率>炭化停留时间。分析各因素水平对试

验指标的影响,确定试验因素组合的最优水平。针对本次试验用煤,炭化最佳工艺参数为炭化温度 600 ℃,升温速率为 2 ℃/min,炭化时间为 30 min。

2.2 炭化料活化工艺条件的正交优化

对原煤在最佳炭化工艺参数下得到的炭化料进行活化试验,使炭化料产生更丰富的孔隙结构,制备活性炭。活化工艺条件优化设计了三因素三水平的正交试验,具体见表 6。活性炭对某化工废水 COD 去除的正交试验结果见表 7,根据表 7 计算活化影响因素与活性炭废水 COD 去除率指标的皮尔逊相关系数(表 8)。

表6 活化正交试验因素水平

Table6 Orthogonal experimental factor level of activation

水平	因素 A	因素 B	因素 C
	活化温度/℃	活化时间/h	蒸汽速率/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)
1	750	2	5
2	800	3	10
3	850	4	15

表7 活性炭废水 COD 去除正交试验结果

Table 7 Orthogonal experiment results about COD removal of wastewater using activated carbon

序号	因素 A	因素 B	因素 C	COD 去除率/%
1	1	1	1	43.01
2	1	2	2	44.09
3	1	3	3	45.16
4	2	1	3	47.31
5	2	2	1	58.06
6	2	3	2	66.67
7	3	1	2	62.37
8	3	2	3	70.97
9	3	3	1	60.22
k_1	132.26	152.69	161.29	
k_2	172.04	173.12	173.12	
k_3	193.55	172.04	163.44	
\bar{k}_1	44.09	50.90	53.76	
\bar{k}_2	57.35	57.71	57.71	
\bar{k}_3	64.52	57.35	54.48	
R	20.43	6.81	3.94	

由表 8 可知,活化温度、活化时间、蒸汽速率与活性炭废水 COD 去除率之间有着不同程度的相关关系。提高活化温度,构成煤的大分子结构中的碳键易断裂,反应活化能降低,更易与蒸汽反应^[19],

表8 活化因素与活性炭 COD 去除率的相关系数矩阵

Table 8 Correlation coefficient matrix of activation factor and activated carbon COD removal rate

项目	相关系数			
	因素 A	因素 B	因素 C	COD 去除率/%
因素 A	1.00	0	0	83
因素 B	0	1.00	0	26
因素 C	0	0	1.00	3
COD 去除率/%	83	26	3	100

蒸汽活化反应为吸热反应,升高温度可提高反应速度,活性炭内部被残余焦油堵塞的孔隙迅速打开,形成更丰富的孔隙结构,活性炭的吸附性能增强,对化工废水的 COD 去除效果提升;随着炭化料活化时间延长,与蒸汽接触更加充分,水蒸汽和固定碳反应更为充足,形成更多的孔隙结构,与活性炭的 COD 去除率指标呈正相关,但活化时间也不宜过长,由于活化反应时间的延长,会出现过反应现象,孔壁击穿;同时,煤焦结构有序度增大^[20],煤焦内部孔隙趋向均一,活性炭吸附性能降低;蒸汽速率增加,单位时间内提供了更多的蒸汽,过量时会附着在活性炭表面,降低活化温度,阻碍活化反应的进行,本次正交试验方案,蒸汽速率的增加对化工废水的 COD 去除率提升效果不明显,相关程度微弱。

由表 7 可知,炭化料活化成活性炭对某化工废水的 COD 去除率最高达到 70.97%,最优方案的因素水平为 A₃B₂C₃,即活化温度 850 °C,活化时间 3 h,蒸汽通入速率 15 L/min;COD 去除率极差大小为 A>B>C,活化温度对活性炭的 COD 去除率影响最大,这与表 8 显示的活化因素与指标之间的相关关系一致。

2.3 活性炭孔结构分布分析和表面形貌表征

对最优试验方案下制备的活性炭进行分析测试。孔径分析检测结果见表 9,活性炭的比表面积为 671.50 m²/g,孔容积为 0.382 cm³/g;最可几孔径为 0.744 nm,说明活性炭具备微孔结构。孔容数据表明,所制活性炭的中大孔孔容对总孔容贡献过半,原煤经炭化活化后产生了相当量的中大孔结构,而中大孔表面积约占总比面积的 31.06%,说明该活性炭微孔结构较为丰富。虽然活性炭比表面积不大,但中大孔较为发达,有利于去除废水 COD。

表 9 活性炭孔结构参数

Table 9 Pore structure parameters of activated carbon samples

总比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	总孔容积/ (cm ³ · g ⁻¹)	中大孔比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	中大孔容积/ (cm ³ · g ⁻¹)	最可几孔 径/nm
671.50	0.392	208.60	0.205	0.744

活性炭孔径分布以及微孔和中孔孔径分布如图 4、5 所示。由图 4、5 可知,活性炭主要以微孔和中孔结构呈现。微孔的明显波峰约在 0.7 nm 附近,与表 8 一致;中孔分布在 5~20 nm,明显波峰出现在 5 nm 附近。

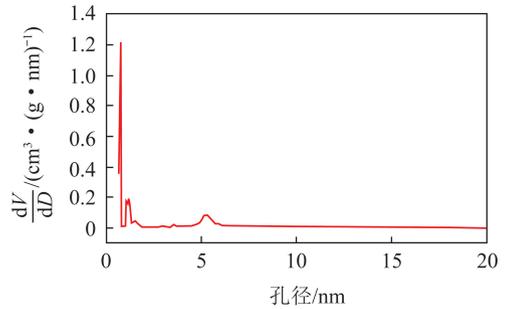


图 4 活性炭孔径分布

Fig.4 Pore size distributions of activated carbon samples

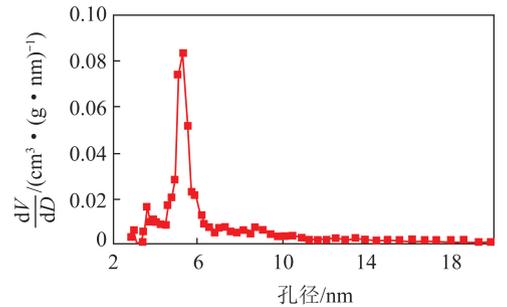
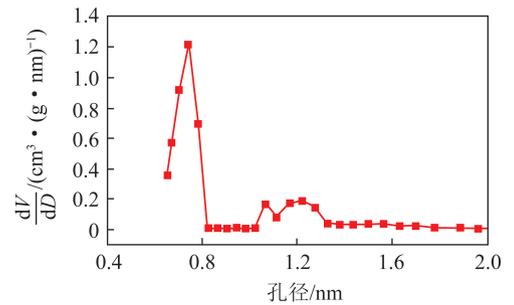


图 5 活性炭的微孔和中孔孔径分布

Fig.5 Micropore and mesopores size distributions of activated carbon samples

通过孔结构分析可以量化活性炭的孔隙结构分布情况,采用高分辨率扫描电镜可表征活性炭结构形貌特征(图 6)。由图 6(a)可知,活性炭表面粗糙,显示出明显的孔径特征和凹凸形貌,表面气孔较多,由原煤经炭化活化所致;由图 6(b)可知,碳颗粒均匀,颗粒直径约 50 nm,颗粒之间的孔隙尺寸约 50 nm;由图 6(a)、6(d)可知,碳微晶之间孔洞明显,直径在 5~20 nm,说明所制备的活性炭中存在大量 5~20 nm 中孔。

3 结论

1) 红柳林原煤炭化工艺条件的正交优化试验

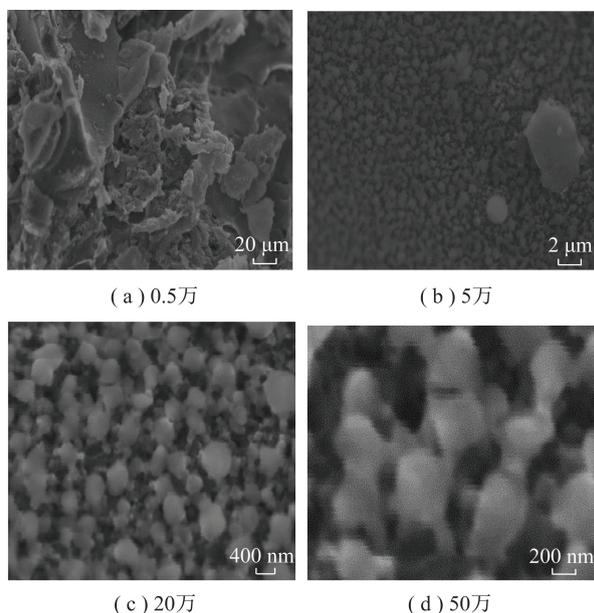


图6 活性炭表面扫描电镜照片

Fig.6 SEM images of the activated carbon

结果表明,影响程度最大因素为炭化温度,其次为升温速率,再者为炭化停留时间;优化的工艺条件为炭化温度 600 ℃,升温速率 2 ℃/min,炭化时间 30 min,所得炭化料的碘吸附值为 135.66 mg/g;原煤在此条件下经炭化后已具备一定程度的孔隙结构,有利于进一步活化得到活性炭。

2) 炭化料活化工艺条件的正交优化试验结果表明,因素影响程度依次为活化温度、活化时间、蒸汽通入速率;优化的工艺条件为活化温度 850 ℃,活化时间 3 h,蒸汽通入速率为 15 L/min,该条件下所制备的活性炭对某化工废水的 COD 去除率达到 70.97%。

3) 最优工艺条件下所制的活性炭孔径分析和结构形貌分析表明,活性炭的比表面积为 671.50 m²/g,同时存在程度相当的微孔和中孔,微孔孔径分布以 0.7 nm 为主,中孔孔径分布以 5~20 nm 为主。

4) 通过工艺参数优化调整,利用榆林当地煤可以加工生产用于污水处理的专用活性炭,具有广阔的市场应用前景。

参考文献 (References):

[1] 张相平,周秋成,马宝岐.榆林煤化工产业高端化发展路径研究[J].煤炭加工与综合利用,2017(2):21-24.
ZHANG Xiangping,ZHOU Qiucheng,MA Baoqi.Research on high-end development path of Yulin coal chemical industry[J].Coal Processing & Comprehensive Utilization,2017(2):21-24.

[2] 尚建选,王立杰,甘建平,等.煤炭资源逐级分质综合利用的转化路线思考[J].中国煤炭,2010,36(9):98-101.

SHANG Xuanjian,WANG Lijie,GAN Jianping, et al.Thinking of donversion route of comprehensive utilization of coal resources by categories and qualities[J].China Coal,2010,36(9):98-101.

[3] 麦方代,王东升,刘明锐,等.京津冀地区洁净型煤使用现状及建议[J].环境保护,2016,44(6):25-27.
MAI Fangdai,WANG Dongsheng,LIU Mingrui, et al.Clean coal using situation and recommendations in Beijing,Tianjin,Hebei area [J].Environmental Protection,2016,44(6):25-27.

[4] 雷玉.神府煤在不同气氛下的催化热解反应性研究[D].西安:西安科技大学,2010.
LEI Yu.Study on reactivity of catalytic pyrolysis of Shenfu coal in different reactive gas [D].Xi'an:Xi'an University of Science and Technology,2010.

[5] 刘靖,何选明,李翠华,等.兰炭特性及应用研究进展[J].洁净煤技术,2018,24(4):7-12.
LIU Jing,HE Xuanming,LI Cuihua, et al.Research on the characteristic and application of semi-coke[J].Clean Coal Technology,2018,24(4):7-12.

[6] 杨双平,郭全胜,张攀辉,等.兰炭对高炉混煤喷吹特性的影响[J].钢铁研究学报,2017,29(3):201-207.
YANG Shuangping,GUO Shuanquan,ZHANG Panhui, et al.Influence of semi-coke on blending coal injection characteristics for blast furnace[J].Journal of Iron and Steel Research,2017,29(3):201-207.

[7] 章丽萍,弓莹,高艳宁,等.兰炭粉末调理城市污泥及机理[J].环境工程学报,2017,11(3):1831-1836.
ZHANG Liping,GONG Ying,GAO Yaning, et al.Sewage sludge conditioning and mechanism with semi-coke powder[J].Chinese Journal of Environmental Engineering,2017,11(3):1831-1836.

[8] 刘皓,邓保伟,陈娟,等.兰炭基中孔活性炭的制备及性能表征[J].材料导报,2016,30(5):87-90.
LIU Hao,DENG BaoWeo,CHEN Juan, et al.Preparation and characterization of mesopore-enriched activated carbon derived from semicoke power[J].Materials Reports,2016,30(5):87-90.

[9] 沈朴,汪晓芹,薛博.兰炭制活性炭的实验研究[J].煤炭转化,2012,35(2):89-94.
SHEN Pu,WANG Xiaoqin,XUE Bo. Experimental study on blue carbon activated carbon [J].Coal Conversion,2012,35(2):89-94.

[10] 刘长波.兰炭基活性炭的制备工艺及性能研究[D].西安:西安建筑科技大学,2012.
LIU Changbo.Study on the perparation of process and properties of activated carbon based on blue-coke [D].Xi'an:Xi'an University of Architecture and Technology,2012.

[11] 田宇红,兰新哲,宋永辉,等.兰炭粉基活性炭处理高 COD 焦化废水的研究[J].煤炭技术,2010,29(10):189-190.
TIAN Yuhong,LAN Xinzhe,SONG Yonghui, et al.Study ontreatment of high COD coking wastewater with blue coke powder-based activated carbon [J].Coal Technology,2010,29(10):189-190.

[12] 徐国忠,吴红运,高丽娟,等.水蒸汽活化兰炭粉制备多级孔活性炭及性能表征[J].炭素技术,2015,27(34):31-35.

- XU Guozhong, WU Hongyun, GAO Lijuan, et al. Preparation and characterization of activated carbon with hierarchical pores based on semi-coke powder by steam activation[J]. Carbon Technology, 2015, 27(34): 31-35.
- [13] YU Yingmin, SUN Xiang, GUO Ruili, et al. Flue gas denitration performance of the semi-coke sorbent[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2015, 28(2): 394-400.
- [14] 宋永辉, 马巧娜, 李欣, 等. 活化温度对兰炭基活性炭结构与性能的影响[J]. 材料导报, 2016, 30(1): 34-37.
SONG Yonghui, MA Qiaona, LI Xin, et al. The influence of activation temperature on structure and properties of semi-coke-based activated carbon[J]. Materials Reports, 2016, 30(1): 34-37.
- [15] 吴鹏, 滕济林, 张旭辉. 兰炭活性焦的制备及应用性能研究[J]. 煤炭转化, 2017, 36(11): 333-335.
WU Peng, TENG Jilin, ZHANG Xuhui. Preparation and application properties research on activated coke based on semi-coke[J]. Coal Technology, 2017, 36(11): 333-335.
- [16] 闫博华, 李希龙, 蒋庆, 等. 焦粉吸附深度处理焦化废水研究[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(1): 160-167.
YAN Bohua, LI Xilong, JIANG Qing, et al. Study on advanced treatment of coking wastewater by coke powder adsorption[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 160-167.
- [17] 王苗, 李云, 王毅, 等. 基于热分析法的神府粉煤低温热解影响因素研究[J]. 煤炭转化, 2017, 40(3): 15-20.
WANG Miao, LI Yun, WANG Yi, et al. Study on influencing factors of low-temperature pyrolysis of Shenfu pulverized coal based on thermal analysis[J]. Coal Conversion, 2017, 40(3): 15-20.
- [18] 王苗, 权洋洋, 王毅. 神府粉煤热解动力学及产物半焦研究[J]. 应用化工, 2019, 48(7): 1584-1591.
WANG Miao, QUAN Yangyang, WANG Yi. Study on pyrolysis kinetic and product semi-coke of Shenfu pulverized coal[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(7): 1584-1591.
- [19] 王婧, 张忠孝, 金晶, 等. 中国典型煤种煤焦水蒸气气化反应特性研究[J]. 上海理工大学学报, 2009, 11(2): 139-144.
WANG Jing, ZHANG Zhongxiao, JIN Jing, et al. Gasification reaction characteristics of coal char in China's typical coal[J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2009, 11(2): 139-144.
- [20] 刘铁峰, 房倚天, 王洋. 不同彬县焦的水蒸气气化反应动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(2): 161-165.
LIU Tiefeng, FANG Yitian, WANG Yang. Study on the kinetics of water vapor gasification reaction in different Binxian coke[J]. Journal of Fuel Chemistry, 2009, 37(2): 161-165.