

我国煤基活性炭生产技术现状及发展趋势

蒋煜^{1,2}, 刘德钱¹, 解强¹

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 大同煤矿集团有限责任公司, 山西 大同 037003)

摘要: 活性炭在环保领域得到日益广泛的应用, 尤其是水处理用煤基活性炭已成为活性炭的主流产品。综述性评价了煤基活性炭主要生产技术及设备的现状, 总结了煤基活性炭孔结构调控的方法, 分析了煤基活性炭产业的发展趋势。结果表明, 压块活性炭生产技术的推广和多膛炉的应用使得煤基活性炭生产规模大型化成为现实, 通过配煤、添加剂和优化炭化、活化工艺参数可以制备出多样化和专用化的煤基活性炭。

关键词: 煤基活性炭; 水处理; 生产工艺; 孔结构调控

中图分类号: TQ424.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2018)01-0026-07

Status and development trend of coal-based activated carbon production technology in China

JIANG Yu^{1,2}, LIU Deqian¹, XIE Qiang¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China;

2. Datong Coal Mine Group Co., Ltd., Datong 037003, China)

Abstract: Activated carbon has been widely used in the field of environmental protection, especially the coal-based activated carbon used in water treatment has become the main product of activated carbons. A critical review on status of technology and equipment for coal-based activated carbon production was presented. In addition, the approaches to regulating pore structure of coal-based activated carbon were summarized. Finally, the development trend of coal-based activated carbon industry was briefly analyzed. The results show that with the popularization of the preparation technology of activated carbon by briquetting method and application of multiple hearth furnace, production of coal-based activated carbon on large scale becomes a reality and it is possible to prepare diversified and specialized coal-based activated carbon by coal blending, introducing additives in raw coal and optimizing carbonization and activation process parameters.

Key words: coal-based activated carbon; water treatment; production technology; pore structure regulation

0 引 言

活性炭是一种通过对含碳材料进行加工制得的具有发达孔隙结构和巨大比表面积的炭质多孔材料, 具有优异吸附性能、良好化学稳定性等优点, 广泛应用于食品、制药、医药卫生及环保等领域^[1-2]。活性炭制备原料虽来源广泛, 但商业活性炭产品主要为煤基活性炭、木质活性炭和果壳活性炭, 其他含碳材料(如化工及生活废弃物制备活性炭)多见于

试验研究及特殊用途。与木屑、果壳类和石油焦等为原材料制备的活性炭相比, 煤是廉价且来源稳定的活性炭生产原料, 以煤为原料生产的活性炭兼具易再生、抗磨损等优点。国内煤基活性炭生产已具有一定规模, 产能已达约 60 万 t/a^[3]。

目前, 国内外煤基活性炭使用量最大的领域是水的净化处理^[4-5]。煤基活性炭产量约 80 万 t/a, 占全球活性炭总产量的 2/3, 而煤基活性炭中约 60% 用于水处理。随着社会的发展, 我国的工业及

收稿日期: 2017-12-10; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2018.01.005

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助项目(2009KH10)

作者简介: 蒋煜(1963—), 男, 山西大同人, 高级工程师, 博士研究生, 从事活性炭制备与应用研究工作。E-mail: dtj-y@163.com。通讯作者: 解强, 教授。E-mail: dr-xieq@cumt.edu.cn

引用格式: 蒋煜, 刘德钱, 解强. 我国煤基活性炭生产技术现状及发展趋势[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(1): 26-32.

JIANG Yu, LIU Deqian, XIE Qiang. Status and development trend of coal-based activated carbon production technology in China[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(1): 26-32.

生活用水量逐年增加,对饮用水的质量要求也越来越高。与此同时,环境污染严重影响了给水水源的质量,主要表现在臭味、氨氮及溶解性有机污染物的大量增加。2012年起《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)在全国强制实施,饮用水的监测指标从原有的35项增加至目前的106项,特别是代表各种有机污染物的化学需氧量(COD_{Mn})排放限值仅为3 mg/L。迄今,研究开发了多种饮用水深度净化技术,其中较为经济、高效的工艺包括活性炭吸附工艺及臭氧-生物活性炭工艺。

本文通过总结煤基活性炭生产技术及设备的现状,揭示煤基活性炭孔结构调控的方法,分析当前煤基活性炭生产的发展趋势,指导我国煤基活性炭的生产及专用活性炭产品的研发。

1 煤基活性炭生产现状

国内煤基活性炭产业初步形成于20世纪50年代,到20世纪80年代逐渐形成规模。我国的煤炭资源丰富、品种齐全,随着近年来活性炭产品多元化、生产规模化发展,煤基活性炭显示出更强大的生命力,2008年以来我国已成为世界上最大的煤基活性炭生产国及出口国。无烟煤和弱黏煤是煤基活性炭生产的主要原料,我国山西和宁夏成为主要的煤基活性炭生产基地^[6-7]。

煤基活性炭的生产包括原料煤的预处理、炭化、活化及后处理工艺^[8],其中原料煤的预处理通常为破碎、磨粉和成型工艺;炭化过程控制理论已经发展的较为成熟^[9],可以通过炭化升温速率及炭化终温的控制制成石墨化程度低且具有一定初孔隙的炭化料产品。根据活化工艺的不同,可将活性炭的生产方式分为物理法、化学法和物理化学法。化学活化法由于使用的化学药剂对设备腐蚀较大,目前国内外以煤为原料的活性炭企业基本都采用物理活化工艺,采用CO₂或O₂、或几种气体的混合物进行弱氧化反应,使得炭表面受到侵蚀而形成发达的孔隙结构。煤基活性炭产品主要分为原煤破碎炭、成型活性炭和粉状活性炭3种,其中煤基粉状活性炭通常是以其他类型活性炭副产品的形式进行生产。

1.1 原煤破碎活性炭生产工艺

原煤破碎活性炭在20世纪八九十年代大同地区生产较为普遍。当时煤矿开采机械化程度较低,会生产出大量的块煤,块煤破碎成一定粒度后仍有较好的强度,可直接通过炭化、活化制成吸附性能较

高的活性炭产品,生产工艺流程如图1所示。

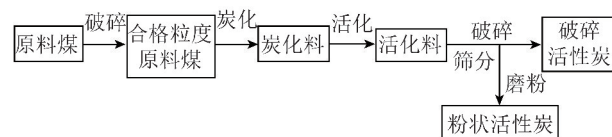


图1 原煤破碎活性炭生产工艺流程

Fig. 1 Technological flow sheet for production of crushed activated carbon

该工艺适合具有较高物理强度和反应活性的原料煤(低变质程度的烟煤,如大同长焰煤等)。原煤破碎活性炭工艺生产的颗粒活性炭成品主要用于工业废水处理,部分大颗粒产品可用于糖脱色、味精处理;原煤破碎炭生产工艺的副产品粉状活性炭可用于水处理,也可用于垃圾焚烧烟道气净化。原煤破碎炭的品质与原料煤息息相关,近些年,随着大同地区煤矿开采机械化水平的提高和对小型煤矿落后产能的淘汰,较少有块状原料煤的供应,因此原煤破碎炭的生产也越来越萎缩。

1.2 成型活性炭生产工艺

成型活性炭生产工艺相对于原煤破碎炭增加了磨粉、成型过程。随着配煤技术在煤基活性炭生产中的应用,成型活性炭工艺可通过调整配入煤的种类和配比有效调节配煤的黏结性和活性炭的孔结构发育。根据成型工艺及成型的形状,成型活性炭可分为柱状活性炭、压块活性炭和球状活性炭。

1)柱状活性炭生产工艺是煤基活性炭中较为复杂的一种,工艺流程如图2所示。

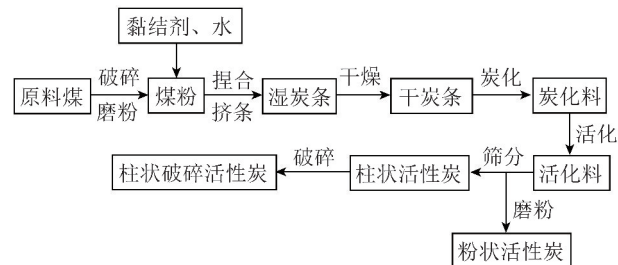


图2 柱状活性炭生产工艺流程

Fig. 2 Technological flow sheet for production of extruded activated carbon

经过几十年的工业化生产,该工艺技术已相对成熟,产品的强度较高,可通过配煤、活化调整活性炭指标,产品种类较为丰富。柱状活性炭既可用于液相处理,也可用于气体净化,应用范围比较广泛,市场适应性好。目前,柱状活性炭生产工艺在宁夏地区较为普遍。

2) 压块活性炭全称为压块破碎颗粒活性炭, 生产压块破碎炭的关键是煤粉成型技术, 要保证煤粉成型后保持一定强度。其工艺流程如图3所示。

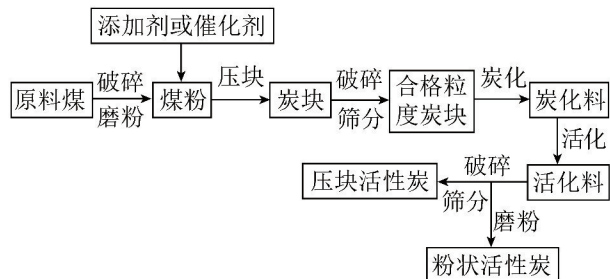


图3 压块活性炭生产工艺流程

Fig. 3 Technological flow sheet for production of granular activated carbon by briquetted method

由于该工艺是将煤粉直接造粒成型, 通常要求原料煤自身具有一定的黏结性, 因而只有少量具有一定黏结性、变质程度较低的烟煤适用。压块活性炭产品漂浮率低、强度高、产品孔径分布较广泛且可调, 因此煤基压块破碎颗粒活性炭成品非常适用于液相处理。大同煤矿集团2011年开工建设的10万t/a煤基活性炭项目中, 5万t/a的产能是生产压块活性炭; 中国中车大同电力机车有限公司2013年开展的4万t/a煤基活性炭项目中, 压块活性炭生产能力达到2.2万t/a。神华集团新疆能源公司2007年计划建成12万t/a活性炭生产基地, 一期工程2万t/a压块活性炭项目于2014年成功试生产。

3) 球状活性炭生产的工艺流程如图4所示。

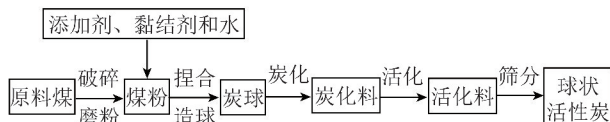


图4 球状活性炭生产工艺流程

Fig. 4 Technological flow sheet for production of spherical activated carbon

在煤基活性炭生产工艺中球状活性炭生产工艺较为复杂, 国外有规模化工业生产且较成熟。国内只有小批量的生产, 尚未形成规模。由于这种工艺涉及到磨粉直接成球性, 且炭化、活化过程不能对球状度造成影响, 不仅对生产的工艺控制要求较高, 对原料煤的选择也较苛刻, 只有极少量的烟煤适用。

1.3 煤基活性炭主要生产设备

炭化和活化是煤基活性炭生产的重要环节。热效率高、产能大、自动化程度高的新型炭化和活化设备, 如年产1.5万t的新型外热式炭化转炉, 产能1

万t/a的多膛炉等相继应用于活性炭的生产。

1) 炭化设备。炭化过程是将原料煤在隔绝空气条件下低温干馏, 从而减少非碳元素并生产出满足活化工序要求的、具有初步发育的孔隙结构和较高机械强度的炭化料。目前, 我国煤基活性炭生产中使用最广泛的炭化设备是回转炭化炉, 根据加热方式的不同分为内热式和外热式2种。

内热式回转炭化炉最先应用于煤基活性炭的炭化过程, 也是当前国内活性炭生产厂家采用的主要炭化设备。由于通过牺牲部分原料用于燃烧提供炭化所需的热量, 因此炭化得率较低, 产能无法大幅度提高。外热式回转炭化炉以原料煤在炭化过程产生的挥发分为热源, 节能显著, 同时产生的尾气量少且易于回收; 而且多仓式的使用大大增大了外热式炭化炉的处理能力, 产能1.5万t/a的外热式炭化炉已研制成功并投入生产。近年来新建的年产超万吨的煤基活性炭生产企业多采用外热式回转炭化炉。

2) 活化设备。活化过程是水蒸气、氧气等活化气体与碳发生氧化还原反应, 开放原来的闭塞孔的同时扩大原有孔隙, 是生产活性炭的关键环节。活化设备主要有斯列普炉和多膛炉。

斯列普炉于20世纪50年代由前苏联引进国内, 工艺技术成熟, 结构简单, 易于操作, 无需外供燃料, 已成为国内煤基活性炭生产的主要活化设备。国内煤基活性炭生产逐渐呈现规模化, 斯列普炉生产规模小、自动化程度低且产品质量易出现波动, 已无法满足煤基活性炭发展的需要。国外煤基活性炭生产普遍采用多膛炉, 自动化程度高且产品质量高, 处理能力可达1万t/a。国内新建煤基活性炭企业逐渐引进多膛炉用于活性炭的生产^[10]。

2 煤基活性炭孔结构调控方法

2.1 应用领域对活性炭孔结构的要求

吸附是活性炭在物理吸附应用中的功能体现, 吸附性能主要由活性炭的孔结构决定。活性炭在气相及液相应用中吸附质分子的尺寸存在较大的差异, 最适宜的吸附范围是活性炭的孔径(D)与吸附质分子直径(d)的比值为1.7~3。 D/d 偏小, 活性炭与吸附质分子间呈现斥力, 不利于吸附; D/d 偏大时, 随着活性炭孔径与吸附质分子直径间比值的不断增加, 吸附质分子趋于单面受力状态, 吸附力随之下降。

Yin等^[11]研究了活性炭孔结构性质在 CO_2 吸

附中的作用。发现活性炭对 CO_2 的吸附能力与活性炭孔径 $<0.7 \text{ nm}$ 细微孔孔容呈线性关系。Gu 等^[12]研究了不同孔结构的活性炭对 CH_4 的吸附能力,发现活性炭 $0.5 \sim 1.3 \text{ nm}$ 孔径表现出对 CH_4 的有效吸附。碘值、亚甲基蓝值是表征水处理用活性炭常用的指标,高尚愚等^[13]发现碘值与活性炭中直径为 1.10 nm 左右孔的发达程度相关,主导亚甲基蓝值的是活性炭直径 2 nm 的孔径。丁桓如等^[14-15]采用超滤法测定了不同天然水体中溶解态有机物的分子质量分布,结果表明,溶解态有机物在不同水体中的相对分子质量分布相似,从 $<1\ 000$ 到 $>70\ 000$ 均存在。张巍等^[16]通过试验研究,证明表征水处理用活性炭吸附性能的碘值和亚甲基蓝值仅表示活性炭微孔与极小中孔的数量,与活性炭水处理能力,尤其是对微污染源水中有机物的吸附效果不符,认为活性炭的孔径及分布应与水源水中有机物大小相匹配^[17]。

气相应用领域一般对活性炭的微孔结构要求较高,同时兼具适宜的中孔发育。气体分子的吸附主要发生在微孔,而中孔结构有助于气体分子的孔内扩散,从而提高吸附速率。液相应用领域由于吸附质分子尺寸偏大,一般对活性炭的中孔结构有较高要求。因此,合理的孔结构是活性炭对目标物质具备较强吸附能力和较高吸附/脱附速率的前提。

根据应用领域对活性炭孔结构的要求,对活性炭的孔结构进行调节的技术称为活性炭的孔结构调控,或活性炭的定向制备^[18-19]。煤基活性炭的孔结构可通过配煤、添加剂和炭化、活化控制有效调控。

2.2 配煤法对煤基活性炭孔结构的调控

配煤技术最早应用于动力煤领域,利用 2 种或多种煤通过配煤调节煤的可磨性、发热量、灰成分及灰熔融性等性质^[20]。在炼焦及型煤行业配煤工艺使用较多,主要改善焦炭强度和热性质指标或是型煤的强度^[21-22]。由于不同煤种制备的活性炭强度、孔结构及吸附性能各有特点^[23-24],国内外的活性炭生产企业多采用配煤工艺进行生产。

国内生产煤基活性炭的原料主要是优质的无烟煤及烟煤,这种状况不仅受到原料不足的限制,还导致产品品质单一。2000 年前后配煤工艺成为活性炭主要的研发方向,目的是有效利用不同产地的本地原料煤试制和生产活性炭产品。煤炭科学研究总院利用低变质程度的依兰长焰煤尝试通过配煤开发活性炭产品^[25]。依兰煤变质程度较低,其挥发分达到 40% 以上,且煤本身结构较为疏松,但是灰分较

低,有利于制备高品质活性炭。依兰煤在无烟煤配煤条件下,加入焦油作为黏结剂,通过严格的炭、活化条件控制,生产的活性炭产品不仅微孔发达,且具有一定的中大孔。公绪金等^[26]利用烟煤和无烟煤配煤,并且通过工艺优选,特别是预氧化及深度活化工艺制备得到中大孔率达到 65.59% 的水处理用活性炭产品。

我国褐煤保有储量约 1 300 亿 t,亟待拓展应用途径,近些年有些研究者尝试利用褐煤制备活性炭产品。解炜等^[3]以烟煤为主料,分别与国内典型无烟煤及褐煤配煤,采用无黏结剂直接压块成型制备压块活性炭产品。结果表明,无烟煤和褐煤作为配煤会使得活性炭的孔结构向着不同的方向发育。配入无烟煤会促使新的微孔产生,向着微孔丰富、总孔容更大的方向发育;褐煤的配入导致微孔短暂发育后进入孔隙扩大阶段,导致总孔容减少,中孔比例增加。陈雯等^[27]利用云南弥勒褐煤在增加了脱灰—洗涤—干燥工序后制备出了碘值高于 $1\ 000 \text{ mg/g}$ 的高品质活性炭产品。杨巧文等^[28]利用内蒙古褐煤为原料,在优化炭化工艺条件的基础上,制备出碘值为 826 mg/g 、中孔率达到 58.6% 的特色活性炭产品。

2.3 添加剂对煤基活性炭孔结构的调控

为了调节活性炭孔结构、改善吸附性能,通常在磨粉—成型工序加入黏结剂、金属、金属氧化物及其盐类,或碱类,添加剂会在后续的炭化及活化过程起催化作用,影响活性炭孔结构发育^[29-31],其中有代表性的添加剂包括 KOH 、 Fe 系物质等。

KOH 作为制备活性炭用典型添加剂的研究较为深入,解强等^[9]利用 KOH 作为添加剂和长焰煤共炭化制备高品质活性炭,研究表明煤热解过程中在低于产生胶质体的温度下 ($400 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$) 会与 KOH 反应,形成液晶(胶质体)的侧链小分子可被预先除去,以固相炭化为主从而形成取向性差、石墨化程度低的炭素前驱体,有利于活化过程孔结构的发育。邢宝林等^[32]利用太西无烟煤和神华烟煤配煤,以 KOH 为添加剂,在碱炭比 4 : 1、活化温度 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下制得比表面积高达 $3\ 134 \text{ m}^2/\text{g}$ 的活性炭产品。

Fe_3O_4 是活性炭制备常用的添加剂,其不仅可以改变活性炭的孔结构参数,还可以将活性炭赋磁用于回收。张军等^[33]利用 Fe_3O_4 作为添加剂制备煤基活性炭,指出 Fe_3O_4 在炭化过程中转化为 $\alpha\text{-Fe}$,可在活化过程中使石墨微晶形式形成乱层结构,

促进微孔,特别是中孔的发育。尤东光等^[34]采用铁粉及 Fe_3O_4 作为添加剂配入到不同煤化程度的原料煤中制备活性炭,表明 Fe_3O_4 可以大幅度提高其碘值和亚甲蓝值。为了制得中孔发达的活性炭产品。姚鑫等^[35]以低变质程度的褐煤为原料,在6%的 Fe_3O_4 的作用下制备出了中孔率为58.1%的活性炭产品。张文辉等^[36]利用密度法分离、富集了无烟煤的镜质组、丝质组,通过添加 Ni_2O_3 、 Fe_2O_3 等金属化合物制备活性炭。结果发现加入 Ni_2O_3 、 Fe_2O_3 等金属氧化物可显著提高活性炭吸附性能,并指出 Ni_2O_3 和 Fe_2O_3 等金属氧化物增加了发生活化反应的活性点,提高了活化效率。

2.4 炭化、活化工工艺对煤基活性炭孔结构的调控

炭化过程的升温速率和炭化温度通过影响炭化料的活化反应活性从而对活性炭孔结构产生影响^[19,37]。快速升温炭化较缓慢升温炭化制得的炭化料微晶结构的无序度增加,具有更高的活化反应性。同时,快速升温炭化降低了煤中气体及挥发分的逸出阻力,从而使得炭化料的孔隙增多,孔壁变薄,有利于活性炭微孔结构的发育。缓慢升温有利于形成孔隙均匀的炭化料,在高烧失量的活化后期可以增加活性炭内表面积。炭化温度的升高会降低炭化料表面的活性位数,导致活化反应性降低,提高活化难度,较低的炭化温度有利于生成高活化反应性的炭化料。

活化过程通过改变活化剂的种类、活化温度、活化时间等因素影响活化反应速率和烧失率,从而实现对活性炭孔结构的调控^[38]。利用活化剂与炭化料不同区域反应性的差异,改变活化过程造孔及扩孔的比例,可以有效调节活性炭孔结构。陆超等^[39]分别以 CO_2 与 H_2O 活化法制备了煤基活性炭,发现 CO_2 活化可以促使活化反应缓慢进行,活性炭微孔结构发达; H_2O 活化制得活性炭中孔结构发达、微孔孔径更为细小。较低的活化温度下,活化反应缓慢,易得到孔径均匀的活性炭。高流速的活化气体易引起炭化料表面不均匀活化,从而造成活性炭微孔容积的减少。通过对活化剂用量和活化时间的改变可以影响活化过程烧失率,从而调控活性炭孔结构。烧失率越大,活化阶段扩孔作用越明显,一般活性炭孔结构在烧失率低于50%时微孔更为发达。

3 煤基活性炭生产的发展趋势

活性炭广泛应用于水处理、烟道气净化、大气污

染物净化等环保领域。近年来我国不断强调环境保护及治理的重要性,制定严格的环保法律、法规,使活性炭的需求量不断增加,促进了活性炭产业的快速发展。目前,煤基活性炭生产呈现以下发展趋势:

1)企业的规模化和生产设备的自动化、大型化。与国外活性炭生产企业不同,国内大多数煤基活性炭生产企业规模小,生产设备自动化程度低,使得我国煤基活性炭产量虽位居世界第一,但大多数活性炭属于中、低档产品,生产技术薄弱、市场竞争力小。引进国外先进活性炭生产技术和经营理念,实现企业的规模化和生产设备的自动化、大型化是未来我国煤基活性炭产业发展的必然趋势。

2)产品的多样化和专用化。活性炭在环保领域的应用不断扩大,根据不同气相及液相领域对活性炭孔结构要求,采用孔结构调控方法制备了高质量专用活性炭,活性炭产品呈现多样化和专用化的趋势。应用规模最大的水处理领域,压块活性炭因具有生产规模大,成本低,产品漂浮率低、强度高,炭表面粗糙,易挂生物膜等特点,将是水处理尤其是饮用水深度净化领域的主要活性炭产品。

4 结 语

环保领域,特别是水处理领域,煤基活性炭的应用规模不断扩大。国内煤基活性炭的生产技术逐步与国际先进技术接轨,尤其是近年来新建的煤基活性炭生产示范普遍采用先进的压块活性炭生产技术,采用新型外热式炭化转炉和多膛炉进行炭化和活化过程。

国内活性炭产品质量不一,且大多数为中低档产品,市场竞争力弱,无法满足当前日益增长的环保用活性炭的性能要求。通过配煤、添加剂和优化炭化、活化工工艺参数可以有效调控活性炭的孔结构,从而生产出适合不同应用领域,具有不同孔结构的优质专用活性炭。

参考文献 (References) :

- [1] 罗鹏,贾智刚,严明. 国内煤基活性炭生产现状和发展[J]. 当代化工,2014,43(7):1277-1279.
LUO Peng, JIA Zhigang, YAN Ming. Production status and development trend of coal-based activated carbon in China[J]. Contemporary Chemical Industry, 2014, 43(7): 1277-1279.
- [2] 李艳芳,孙仲超. 国内外活性炭产业现状及我国活性炭产业的发展趋势[J]. 新材料产业,2012(11):4-9.
LI Yanfang, SUN Zhongchao. Current status of activated carbon in-

- dustry at home and abroad and the development trend of activated carbon industry in China[J]. *Advanced Materials Industry*, 2012(11):4-9.
- [3] 解炜,王鹏,曲思建,等.压块工艺条件下配煤对活性炭孔结构的调控作用[J].*煤炭科学技术*,2017,45(2):197-202.
XIE Wei, WANG Peng, QU Sijian, et al. Regulation effect of blending coal on pore structure of coal-based activated carbon prepared by briquetting method[J]. *Coal Science and Technology*, 2017,45(2):197-202.
- [4] 吴超,王楠,王杰,等.煤基压块活性炭的制备及其在微污染水处理上的试验研究[J].*炭素技术*,2017,36(4):50-54.
WU Chao, WANG Nan, WANG Jie, et al. Preparation and application in slightly polluted water treatment of coal-based agglomerated activated carbon[J]. *Carbon Techniques*, 2017,36(4):50-54.
- [5] 牛翰彬,王振军,孙仲超.大同煤制备饮用水深度净化专用活性炭试验研究[J].*洁净煤技术*,2014,20(2):73-75.
NIU Hanbin, WANG Zhenjun, SUN Zhongchao. Preparation of activated carbon for deep purification of drinking water by Datong coals[J]. *Clean Coal Technology*, 2014,20(2):73-75.
- [6] 熊银伍.中国煤基活性炭生产设备现状及发展趋势[J].*洁净煤技术*,2014,20(3):39-42.
XIONG Yinwu. Current status and development trend of coal-based activated carbon production equipment in China[J]. *Clean Coal Technology*, 2014,20(3):39-42.
- [7] 孙仲超.我国煤基活性炭生产现状与发展趋势[J].*煤质技术*,2010(4):49-52.
SUN Zhongchao. The present status and development trend of coal based activated carbon industry[J]. *Coal Quality Technology*, 2010(4):49-52.
- [8] 李怀珠,田熙良,程清俊,等.煤质活性炭的原料、预处理及成型技术综述[J].*煤化工*,2007(5):38-41.
LI Huaizhu, TIAN Xiliang, CHENG Qingjun, et al. Raw material, pretreatment and shaping technique in coal-based activated carbon manufacturing industry[J]. *Coal Chemical Industry*, 2007(5):38-41.
- [9] 解强,张香兰,李兰廷,等.活性炭孔结构调节:理论、方法与实践[J].*新型炭材料*,2005,20(2):183-190.
XIE Qiang, ZHANG Xianglan, LI Lanting, et al. Porosity adjustment of activated carbon: Theory, approaches and practice[J]. *New Carbon Materials*, 2005,20(2):183-190.
- [10] 唐楠,解炜,王鹏,等.多膛炉制备煤基活性炭的中试研究[J].*煤炭加工与综合利用*,2014(9):67-71.
TANG Nan, XIE Wei, WANG Peng, et al. Pilot Study of preparation of coal-based activated carbon in multi-chamber furnace[J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2014(9):67-71.
- [11] YIN G, LIU Z, LIU Q, et al. The role of different properties of activated carbon in CO₂ adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013,230:133-140.
- [12] GU M, ZHANG B, QI Z, et al. Effects of pore structure of granular activated carbons on CH₄ enrichment from CH₄/N₂ by vacuum pressure swing adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015,146:213-218.
- [13] 高尚愚,左宋林,周建斌,等.几种活性炭的常规性质及孔隙性质的研究[J].*林产化学与工业*,1999,19(1):17-22.
GAO Shangyu, ZUO Songlin, ZHOU Jianbin, et al. Study on conventional and pore properties of activated carbons used as forming raw material[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 1999,19(1):17-22.
- [14] 丁桓如,张玉婷,靳文广,等.给水处理用活性炭吸附性能指标的讨论[J].*给水排水*,2011,37(9):119-125.
DING Huanru, ZHANG Yuting, JIN Wenguang, et al. Discussion on activated carbon adsorption performance index in water treatment[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2011,37(9):119-125.
- [15] 丁桓如,张玉婷,靳文广,等.给水处理中活性炭吸附性能筛选的新指标——焦糖脱色率研究[J].*工业水处理*,2012,32(1):1-5.
DING Hengru, ZHANG Yuting, JIN Wenguang, et al. Caramel decolorization rate: A screening indicator of the activated carbon adsorption for capacity applied to the treatment of feed water[J]. *Industrial Water Treatment*, 2012,32(1):1-5.
- [16] 张巍,常启刚,应维琪,等.新型水处理活性炭选型技术[J].*环境污染与防治*,2006,28(7):499-504.
ZHANG Wei, CHANG Qigang, YING Weiqi, et al. New carbon selection method for water treatment applications[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2006,28(7):499-504.
- [17] 张巍,应维琪,常启刚,等.水处理活性炭吸附性能指标的特征与应用[J].*中国环境科学*,2007,27(3):289-294.
ZHANG Wei, YING Weiqi, CHANG Qigang, et al. Adsorptive capacity indicator based method of carbon selection for treatability[J]. *China Environmental Science*, 2007,27(3):289-294.
- [18] 颜凌燕,陈明功,汪晓艳.煤基活性炭的发展趋势及其定向制备[J].*广州化工*,2009,37(7):31-33.
YAN Lingyan, CHEN Mingong, WANG Xiaoyan. Trend development and directional preparation of coal-based activated carbon[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2009,37(7):31-33.
- [19] 解强.煤基活性炭定向制备的概念与原理[J].*西北煤炭*,2003,1(2):19-24.
XIE Qiang. Concept and principles of directional preparation of coal-based activated carbon[J]. *Northwest Coal*, 2003,1(2):19-24.
- [20] 房兆营,巩志坚,蔡涛,等.型煤型焦技术研究新进展[J].*洁净煤技术*,2010,16(3):44-47.
FANG Zhaoying, GONG Zhijian, CAI Tao, et al. The research development of the briquette and the formcoke production[J]. *Clean Coal Technology*, 2010,16(3):44-47.
- [21] 朱子宗,徐军,李硕,等.不黏煤改性及配煤炼焦优化[J].*煤炭学报*,2012,37(7):1195-1200.
ZHU Zizong, XU Jun, LI Shuo, et al. Optimization and modification of non-caking coal blending for conventional coking[J]. *Journal of China Coal Society*, 2012,37(7):1195-1200.
- [22] 田斌,许德平,杨芳芳,等.成型压力与粉煤粒度分布对冷压

- 型煤性能的影响[J]. 煤炭科学技术, 2013, 41(10): 125-128.
- TIAN Bin, XU Deping, YANG Fangfang, et al. Briquetting pressure and fine coal particle distribution affected to performances of cool pressed briquette [J]. Coal Science and Technology, 2013, 41(10): 125-128.
- [23] 王宇航, 梁大明, 李兰廷, 等. 煤的变质程度对活性炭孔结构影响的研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(3): 188-192.
- WANG Yuhang, LIANG Daming, LI Lanting, et al. Research progress on metamorphic degree affected to pore structure of activated carbon[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(3): 188-192.
- [24] 李书荣, 张文辉, 王岭, 等. 不同变质程度的煤制活性炭孔隙结构分析[J]. 洁净煤技术, 2004, 10(1): 43-45.
- LI Shurong, ZHANG Wenhui, WANG Ling, et al. Pore structure analysis of activated carbon made by different metamorphic grade coal[J]. Clean Coal Technology, 2004, 10(1): 43-45.
- [25] 梁大明, 袁国君, 张意颖. 依兰煤制活性炭[J]. 煤炭科学技术, 1998, 26(1): 37-40.
- LIANG Daming, YUAN Guojun, ZHANG Yiyang. Yilan coal base activated carbon [J]. Coal Science and Technology, 1998, 26(1): 37-40.
- [26] 公绪金, 姚鹏, 李伟光, 等. 高效净水用煤质活性炭制备及其净水效能研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2015, 31(3): 315-322.
- GONG Xujin, YAO Peng, LI Weiguang, et al. Procedure optimizations and characterizations of new-type high-efficient activated carbon used in drinking water purification[J]. Journal of Harbin University of Commerce(Natural Sciences Edition), 2015, 31(3): 315-322.
- [27] 陈雯, 刘中华, 范艳青, 等. 褐煤活性炭的制备与性能研究[J]. 煤炭转化, 2004, 27(2): 61-64.
- CHEN Wen, LIU Zhonghua, FAN Yanqing, et al. Study on preparation and properties of activated carbon from lignite [J]. Coal Conversion, 2004, 27(2): 61-64.
- [28] 杨巧文, 陈思, 赵昕伟, 等. 半焦法制备褐煤活性炭的炭化条件研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2015(7): 74-77.
- YANG Qiaowen, CHEN Si, ZHAO Xinwei, et al. Carbonation condition study of making activated carbon from semi-coke of lignite [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2015(7): 74-77.
- [29] 陈凤娟, 张瑞平, 张双全. 新型复配黏结剂代替煤焦油制备柱状活性炭[J]. 煤炭技术, 2015, 34(9): 305-308.
- CHEN Fengjuan, ZHANG Ruiping, ZHANG Shuangquan. Preparation of extruded activated carbon with new binder instead of coal tar[J]. Coal Technology, 2015, 34(9): 305-308.
- [30] 张双全, 钱中秋, 王祖讷. 催化-氧化理论及其在活性炭制备中的应用[J]. 中国矿业大学学报, 2000, 29(2): 178-181.
- ZHANG Shuangquan, QIAN Zhongqiu, WANG Zune. Theory of "catalysis-oxidation" and its use in preparing activated carbon [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2000, 29(2): 178-181.
- [31] 张双全, 罗雪岭, 樊亚娟, 等. 用复合添加剂调变活性炭孔隙制备中孔活性炭[J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36(4): 463-466.
- ZHANG Shuangquan, LUO Xueling, FAN Yajuan, et al. Preparation of mesoporous activated carbon in the presence of compound additives and its mechanism [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 36(4): 463-466.
- [32] 邢宝林, 张传祥, 谌伦建, 等. 配煤对煤基活性炭孔径分布影响的研究[J]. 煤炭转化, 2011, 34(1): 43-46.
- XING Baolin, ZHANG Chuanxiang, CHEN Lunjian, et al. Effect of coal blending on the pore size distribution of the activated carbon [J]. Coal Conversion, 2011, 34(1): 43-46.
- [33] 张军, 刘娟, 杨明顺, 等. 添加 Fe_3O_4 对煤基活性炭孔结构的影响[J]. 煤炭科学技术, 2010, 38(6): 118-121.
- ZHANG Jun, LIU Juan, YANG Mingshun, et al. Fe_3O_4 added affected to pore structure of coal based activated carbon [J]. Coal Science and Technology, 2010, 38(6): 118-121.
- [34] 尤东光, 张中华, 杨明顺, 等. 添加剂及原料煤对煤基磁性活性炭性能的影响[J]. 煤炭加工与综合利用, 2010(1): 30-33.
- YOU Dongguang, ZHANG Zhonghua, YANG Mingshun, et al. Effects of additives and raw coal on the properties of coal based magnetic activated carbon [J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2010(1): 30-33.
- [35] 姚鑫, 杨川, 张博, 等. 褐煤基中孔磁性活性炭的制备[J]. 黑龙江科技大学学报, 2014, 24(6): 585-590.
- YAO Xin, YANG Chuan, ZHANG Bo, et al. Preparation of mesoporous magnetic activated carbon from lignite [J]. Journal of Heilongjiang University of Science & Technology, 2014, 24(6): 585-590.
- [36] 张文辉, 李书荣, 陈鹏, 等. 太西无烟煤镜质组、丝质组制备活性炭试验研究[J]. 新型炭材料, 2000, 15(2): 61-64.
- ZHANG Wenhui, LI Shurong, CHEN Peng, et al. Study on the preparation of activated carbon from vitrinite and fusinite concentrated from Taixi anthracite [J]. New Carbon Materials, 2000, 15(2): 61-64.
- [37] 解强, 丁曙光, 乐政. 缓慢炭化部分氧化对制备煤质活性炭的影响[J]. 燃料化学学报, 1995, 23(3): 242-247.
- XIE Qiang, DING Shuguang, LE Zheng. Effect of slow carbonization and partial oxidation on preparation of activated carbon from coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995, 23(3): 242-247.
- [38] GERGOVA K, ESER S. Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones [J]. Carbon, 1996, 34(7): 879-888.
- [39] 陆超, 沈朝峰, 汪后港, 等. 不同活化剂对煤质活性炭孔隙结构影响[J]. 炭素技术, 2016, 35(6): 33-36.
- LU Chao, SHEN Chaofeng, WANG Hougang, et al. Influence of different activators on pore structures of activated carbons prepared from coals [J]. Carbon Techniques, 2016, 35(6): 33-36.