

文章编号: 1001-3571 (2018) 05-0060-07

煤基活性炭的制备和吸附性能研究

刘 银, 程 骞, 朱再胜, 赵 岩, 刘令云, 朱金波, 闵凡飞
(安徽理工大学 材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘要: 为了解煤基活性炭的吸附性能, 在采用 KOH 溶液对低灰无烟煤进行碱浸的基础上, 利用管式炉对其进行活化处理, 再采用质量分数为 5% 的盐酸溶液和去离子水对其进行清洗; 利用 XRD、SEM、BET 等技术手段对煤基活性炭的物相、孔结构和形貌进行分析, 并通过亚甲基蓝溶液吸附试验探究煤基活性炭的吸附机理。试验结果表明: 随着碱碳比和 KOH 溶液浓度的增加, 煤基活性炭的孔体积和吸附率增加; 在碱碳比为 2:1、KOH 溶液浓度为 0.20 g/mL、活化温度为 750 °C 的条件下, 煤基活性炭的总孔体积达到 1 356 m²/g, 微孔比例达到 65.563%, 平均孔径约为 2 nm; 煤基活性炭对亚甲基蓝溶液的吸附, 符合伪二级动力学吸附过程和 Freundlich 等温吸附模型。

关键词: 煤基活性炭; 低灰无烟煤; 活化处理; 孔结构; 吸附性能
中图分类号: TQ424.1⁺1 **文献标志码:** A

Study on preparation and adsorption property of coal-based activated carbon

LIU Yin, CHENG Qian, ZHU Zaisheng, ZHAO Yan, LIU Lingyun, ZHU Jinbo, MIN Fanfei
(School of Materials Science & Engineering, Anhui University of Science & Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: In order to gain an insight into the adsorption property of coal-based activated carbon, the low-ash anthracite sample first goes through immersion in KOH solution, and is then put into tubular oven for activating treatment, and is finally cleaned with 5% (by mass) hydrochloride solution and deionized water. Following an analysis of the phase, pore structure and form and appearance of the activated carbon using XRD, SEM and BET technologies, the mechanism of adsorption of the carbon is investigated through methylene blue test. Test result indicates that: the pore volume and adsorption rate of the carbon tend to increase with the increase of KOH/carbon ratio and concentration of KOH solution; with a KOH/carbon ratio of 2:1, a concentration of KOH of 0.20 g/mL and an activating temperature of 750 °C, the total pore volume is up to 1 356 m²/g, with an average pore size of around 2 nm and a proportion of micropores reaching 65.563% and the adsorption of coal-based activated carbon of methylene blue (MB) is a process which conforms to the pseudo-second-order dynamic process and the Freundlich isothermal adsorption model.

Keywords: coal based activated carbon; low-ash anthracite; activation treatment; pore structure; adsorption property

收稿日期: 2018-05-26 责任编辑: 吴迪 DOI: 10.16447/j.cnki.cpt.2018.05.014

基金项目: 安徽省科技厅重大专项资助项目 (17030901091); 安徽省高校学科 (专业) 拔尖人才学术资助项目 (gxbjZD14)

作者简介: 刘银 (1975—), 男, 安徽淮南人, 教授, 从事碳材料方面的教学和研究工作。E-mail: yinliu@ aust.edu.cn, Tel: 15077951960。

引用格式: 刘银, 程骞, 朱再胜, 等. 煤基活性炭的制备和吸附性能研究 [J]. 选煤技术, 2018 (5): 60-66.

LIU Yin, CHENG Qian, ZHU Zaisheng, et al. Study on preparation and adsorption property of coal-based activated carbon [J]. Coal Preparation Technology, 2018 (5): 60-66.

煤炭使用过程中排放的二氧化硫等有害气体带来了严重的环境污染,随着新能源和低碳经济的发展,寻求煤炭加工利用新方向迫在眉睫^[1-5]。活性炭是一种具有优异性能的环境净化材料,广泛应用于食品、工业、生活等领域,对水处理、空气净化、脱色处理、溶剂回收等具有较好的应用效果。根据文献报道,以木质、果壳和污泥等生物质碳作为原料,通过气体活化、化学活化等方法可以制备出活性炭^[6-11]。与这些生物质碳原料相比,煤炭的碳含量高、结构稳定,在制备活性炭时具有成本、性能等优势,且可以实现煤炭的高附加值利用和减少污染物排放。

以煤炭为原料制备出的活性炭具有发达的孔隙结构、良好的化学稳定性和机械强度,是一种优良的广谱碳质吸附材料^[12-14]。与其他生物质活性炭相比,煤基活性炭具有原料来源广泛,价格低廉,流体阻力小等特点^[15-18]。此外,煤基活性炭吸附饱和后便于回收再生,采用特殊手段加工后还能作为高效脱硫剂、催化剂和催化剂的载体^[19-20]。以低灰无烟煤作为原料,在制备出煤基活性炭的基础上,对其吸附性能进行研究,进而为工业化应用提供理论借鉴。

1 试验部分

1.1 试验材料

试验材料主要有低灰无烟煤(粒径在0.20~0.30 mm之间)、离子水(KOH溶液)、稀盐酸溶液(质量分数为5%)、去离子水、亚甲基蓝溶液,根据试验需要,采用不同材料制备煤基活性炭。并研究其孔结构和吸附性能。

1.2 试验仪器

试验仪器主要有KTL管式炉(功率为2.50 kW,电压为220 kV,最高温度为1 400 °C),用于低灰无烟煤的活化;XRD-600型X-射线衍射分析仪(辐射源为CuK α ,波长为0.154 06 nm,电压为35 kV,电流为30 mA,衍射角(2 θ)扫描范围在10°~80°之间,扫描步长为0.02,最大功率为12 kW),用于分析煤基活性炭的物相;S-3000N扫描电子显微镜(加速电压在0.5~30 kV之间,探针电流在10⁻¹²~10⁻⁸ A之间,倍率在5~300 000之间),用于观察炭化料的形貌;V-Sorb X800比表面积和孔径分析仪(吸附质为高纯氮气($\geq 99.999\%$),压力分别在0~133 kPa、0~1.33 kPa之间, P/P_0 为5 $\times 10^{-6}$ ~0.995,测量的

比表面积在0.01 m²/g以上,孔径在0.35~400 nm之间),用于分析煤基活性炭的孔径大小和孔径分布;UV-5100紫外分光光度计(电源为交流电流,电流强度在85~250 V之间,光源为钨灯,光谱带宽为4 nm,波长分辨率为0.10 nm,波长范围在195~1 000 nm之间,光度范围在-0.3~3 A之间,稳定性为 ± 0.002 A/30 min),用于亚甲基蓝溶液浓度的测定。

1.3 试验方案

(1) 煤基活性炭的制备。称取一定质量粒径在0.20~0.30 mm之间的低灰无烟煤,采用离子水清洗后,在120 °C温度下干燥24 h;按照不同的碱碳比(KOH与干燥后原煤颗粒的质量比)称量干燥后的原煤颗粒和KOH,同一碱碳比下配制不同浓度的KOH溶液,按照表1的正交试验方案进行活化处理;采用质量分数为5%的稀盐酸溶液对其进行清洗,再采用去离子水将其清洗至中性;将湿煤基活性炭在120 °C温度下干燥24 h,所得产品就是煤基活性炭。

表1 制备煤基活性炭的正交试验方案

Table 1 Coal-based activated carbon orthogonal test scheme

试验组别	因素				吸附率/%
	A 碱碳比	B KOH溶液浓度/ (g·mL ⁻¹)	C 碱浸时间/ h	D 活化温度/ °C	
活1	1:1	0.20	4	700	35.70
活2	1:1	0.14	6	750	38.74
活3	1:1	0.08	8	800	29.87
活4	1.5:1	0.20	6	800	89.48
活5	1.5:1	0.14	8	700	77.53
活6	1.5:1	0.08	4	750	77.77
活7	2:1	0.20	8	750	98.75
活8	2:1	0.14	4	800	86.74
活9	2:1	0.08	6	700	74.72

(2) 煤基活性炭的吸附性能检测。配制浓度为150 mg/L的亚甲基蓝溶液100 mL,加入0.10 g性能优良的煤基活性炭,并使其达到吸附平衡状态(一般需要6 h);将煤基活性炭过滤后,采用紫外分光光度计对其进行测试;最后,计算煤基活性炭的吸附速率和等温吸附线,通过分析确定其吸附动力和吸附过程。

2 试验结果与讨论

2.1 最佳活化条件的确定

不同制备条件下所得煤基活性炭对亚甲基蓝溶液的吸附效果如图1所示。由图1可知:7号样品

的澄清度最高，其次是 4 号样品和 8 号样品。

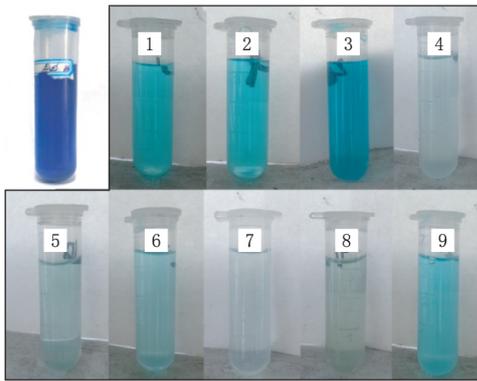


图 1 经煤基活性炭吸附后的亚甲基蓝溶液
Fig. 1 Contrast of MB before and after adsorption by activated carbon

通过正交试验结果（表 2）可以看出：影响煤基活性炭吸附率的因素从主到次依次为碱碳比、KOH 溶液浓度、活化温度、碱浸时间，最佳活化条件是碱碳比为 2:1，KOH 溶液浓度为 0.20 g/mL，活化温度为 750 °C，碱浸时间为 8 h。

表 2 煤基活性炭的吸附率指标计算结果

Table 2 Calculated adsorption rate of the activated carbon

指标	因素			
	A	B	C	D
k_1	34.77	74.64	66.74	62.65
k_2	81.59	67.67	67.65	71.75
k_3	86.74	60.79	68.72	68.70
R	51.97	13.86	1.07	9.10

碱碳比与亚甲基蓝溶液吸附率的关系如图 2 所示。随着碱碳比的增加，煤基活性炭对亚甲基蓝溶液的吸附率增加；当碱碳比为 2:1 时，煤基活性炭对亚甲基蓝溶液的吸附趋于饱和。

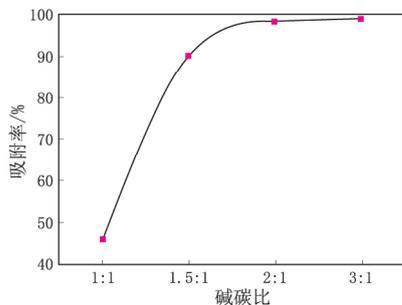


图 2 不同碱碳比的煤基活性炭对亚甲基蓝溶液的吸附率
Fig. 2 Adsorption rate of MB at different KOH/carbon ratios

2.2 煤基活性炭的物相和形貌

2.2.1 煤基活性炭的 XRD 图谱

不同活化温度的煤基活性炭 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 可知：XRD 图谱特征峰位于 25.5° 和 45° 两处，与活性炭标准谱相一致。随着活化温

度的升高，特征峰的峰值增大，说明煤基活性炭趋于石墨化。

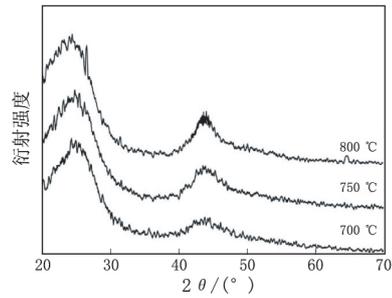


图 3 不同活化温度的煤基活性炭 XRD 图谱
Fig. 3 XRD analysis of the activated carbon at different activation temperatures

2.2.2 煤基活性炭的 SEM 照片

不同活化条件的煤基活性炭的 SEM 照片如图 4 所示，其中：图 4 (a) 是 CAC-1-0.2 煤基活性炭的 SEM 照片，CAC-1-0.2 表示活化温度为 750 °C、碱浸时间为 8 h、碱碳比为 1:1、KOH 溶液浓度为 0.20 g/mL；图 4 (b) 是 CAC-1.5-0.2 煤基活性炭的 SEM 照片，CAC-1.5-0.2 表示活化温度为 750 °C、碱浸时间为 8 h、碱碳比为 1.5:1、KOH 溶液浓度为 0.20 g/mL；图 4 (c) 是 CAC-2-0.2 煤基活性炭的 SEM 照片，CAC-2-0.2 表示活化温度为 750 °C、碱浸时间为 8 h、碱碳比为 2:1、KOH 溶液浓度为 0.20 g/mL；图 4 (d)、图 4 (e)、图 4 (f) 分别是碱碳比为 2:1、碱浸时间为 8 h 时，活化温度分别为 700、750、800 °C 的煤基活性炭的 SEM 照片。

由图 4(a)、图 4(b)、图 4(c) 可知：随着 KOH 用量的增加，煤基活性炭的孔隙更加丰富。在图 4(c) 中可以清晰地看到条纹状的孔隙，由于碱碳比为 1:1，KOH 的催化活化作用并不明显，煤基活性炭表面只存在很细很小的孔隙；图 4(b) 裂缝状孔中出现深层次的圆孔和椭圆形孔；图 4(a) 是碱碳比为 2:1 的煤基活性炭表面，存在许多裂缝状孔和向内延伸的椭圆形孔，且裂缝状孔比图 4(b)、图 4(c) 的更深更长，椭圆形孔也更多。这说明 KOH 不但可以蚀煤表面，并形成椭圆状孔，而且能够促进煤发生分层，进而形成条形孔。由图 4(d)、图 4(e)、图 4(f) 可知：随着活化温度的不断升高，裂缝状孔越来越多，且裂缝变宽，逐渐呈现出分层现象。这是因为在高温活化作用下，无机碳被分解且部分碳趋向石墨化，显现出层状石墨的初期结构；当活化温度达到 800 °C 时，其层状结构明显。

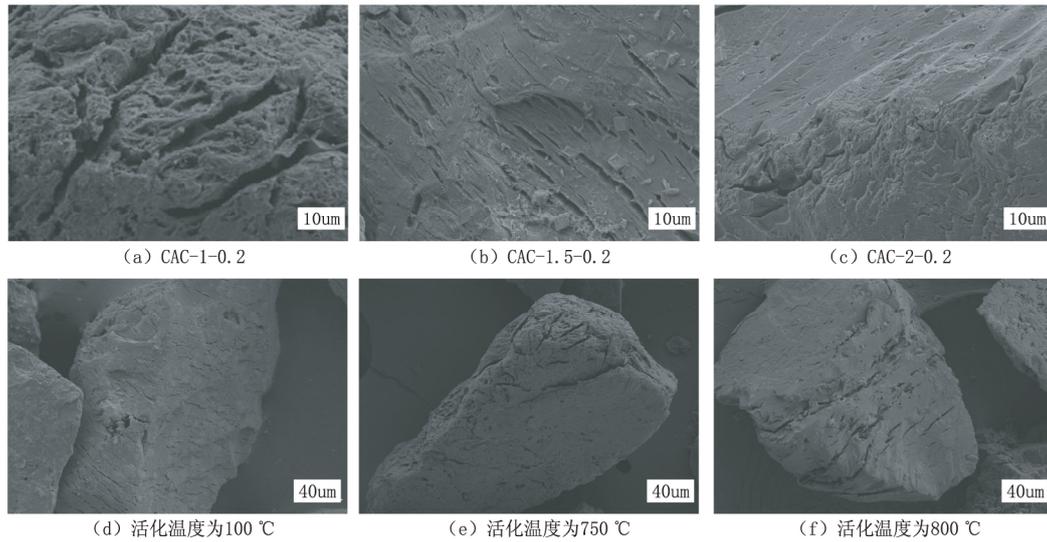


图 4 不同活化条件的煤基活性炭的 SEM 照片

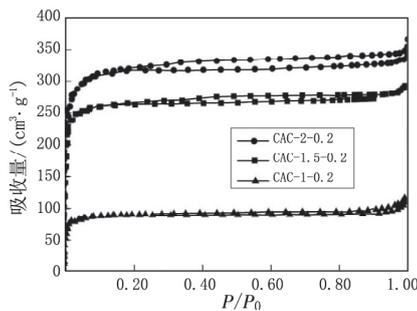
Fig. 4 SEM images of the activated carbon at different activation conditions

2.3 煤基活性炭的比表面积和孔结构

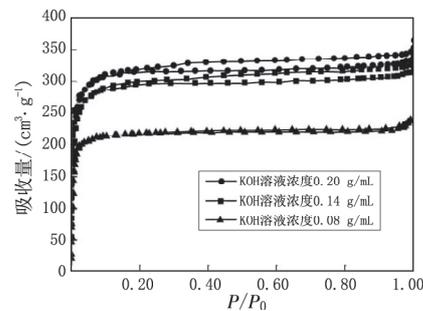
2.3.1 煤基活性炭的比表面积

煤基活性炭对氮气的等温吸附线如图 5 所示。由图 5 (a) 可知: 当原煤粒径相同时, 随着碱碳比的增加, 煤基活性炭的比表面积增大, 但增加幅度减小。这主要归因于 KOH 的琢蚀效果, 煤基活

性炭表面与 KOH 反应, 琢蚀形成大量孔隙。由图 5 (b) 可知: 当碱碳比相同时, 随着 KOH 溶液浓度的增大, 煤基活性炭的比表面积增大。考虑到 KOH 在水中的溶解度和溶液对原煤颗粒的碱浸效果, 在 KOH 溶液浓度为 0.20 g/mL 时所得煤基活性炭的比表面积最大。



(a) 不同碱碳比



(b) 不同KOH溶液浓度

图 5 煤基活性炭对氮气的等温吸附线

Fig. 5 Coal - based activated carbon's nitrogen isothermal adsorption curve

2.3.2 煤基活性炭的孔结构

采用 BJH 模型计算出的煤基活性炭介孔体积微分布和积分分布如图 6 所示。由图 6 (a) 可知: CAC - 2 - 0.2 煤基活性炭中 2 ~ 5 nm 的介孔分布最多, 且孔径集中在 2.50 nm 左右; 其次是 CAC - 2 - 0.14 和 CAC - 1.5 - 0.2 煤基活性炭, 以 CAC - 1 - 0.2 煤基活性炭的介孔容积最小。由图 6 (b) 可知: 对于孔径范围为 2 ~ 3 nm 的活性炭, 孔体积迅速增加; 随着孔径的增加, 孔体积增幅趋于平缓, 当孔径为 10 nm 时, 孔体积达到最大。

布如图 7 所示。由图 7 可知: 微孔孔径集中在 0.60 ~ 0.80 nm 之间, CAC - 2 - 0.2 煤基活性炭的总微孔体积最大, CAC - 1 - 0.2 煤基活性炭的总微孔体积最小。采用无烟煤制得的煤基活性炭主要以微孔和介孔为主, 大孔体积所占比例极少, 一般大孔内分着许多介孔, 同时介孔内又连接着许多微孔。

采用 SF 计算出的微孔体积微分布和积分分

布如图 7 所示。由图 7 可知: 微孔孔径集中在 0.60 ~ 0.80 nm 之间, CAC - 2 - 0.2 煤基活性炭的总微孔体积最大, CAC - 1 - 0.2 煤基活性炭的总微孔体积最小。采用无烟煤制得的煤基活性炭主要以微孔和介孔为主, 大孔体积所占比例极少, 一般大孔内分着许多介孔, 同时介孔内又连接着许多微孔。

煤基活性炭的孔结构参数见表 3。随着碱碳比的增大, 煤基活性炭的比表面积明显增大, 微孔和总孔的容积也增大, 但微孔比例减小, 故平均孔径增大。

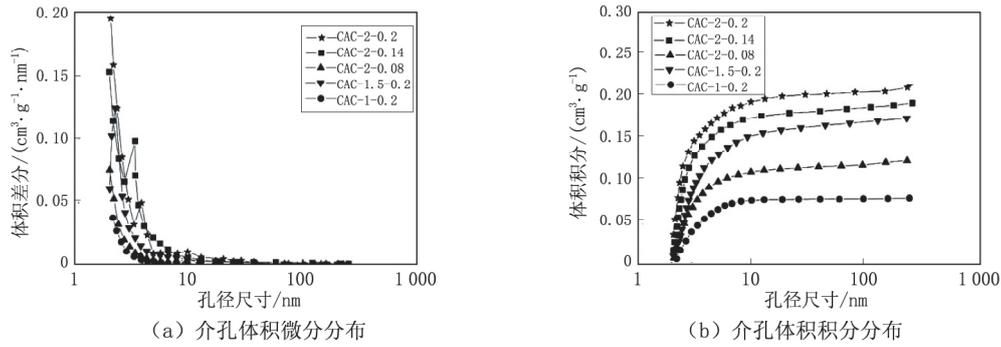


图 6 采用 BJH 模型计算出的煤基活性炭的孔体积分布

Fig. 6 Distribution of pore volume of coal-based activated carbon calculated with BJH model

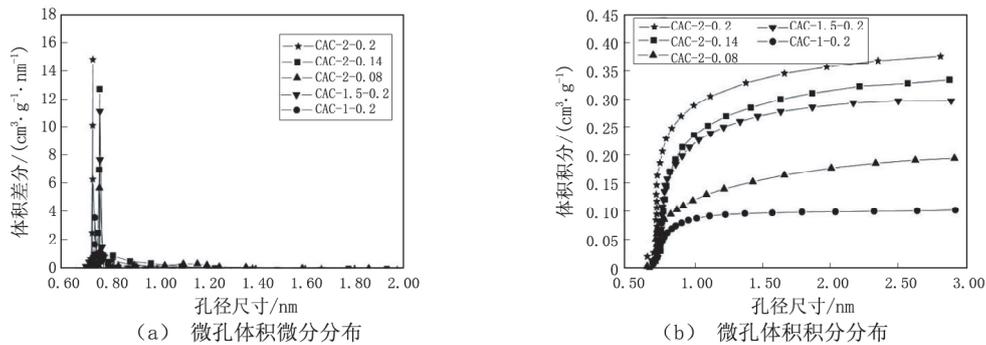


图 7 采用 SF 计算出的煤基活性炭孔体积分布

Fig. 7 Distribution of pore volume of coal-based activated carbon calculated with SF

表 3 煤基活性炭的结构参数

Table 3 Parameters of pore structure

煤基活性炭	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_t/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{mes}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{mic}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{mic}/V_t/\%$
CAC-2-0.2	1 356	0.604	0.208	0.396	65.563
CAC-1.5-0.2	1 126	0.472	0.174	0.298	63.136
CAC-1-0.2	346	0.186	0.080	0.105	56.758
CAC-2-0.14	1 212	0.508	0.191	0.327	64.370
CAC-2-0.08	893	0.310	0.123	0.187	60.226

注: S_{BET} 为比表面积, V_t 为总孔体积, V_{mes} 为介孔体积, V_{mic} 为微孔体积, V_{mic}/V_t 为微孔率。

2.4 煤基活性炭对亚甲基蓝溶液的吸附

选择吸附效率高、比表面积大、孔隙丰富的 CAC-2-0.2 煤基活性炭进行亚甲基蓝溶液吸附试验, 结果如图 8 所示。

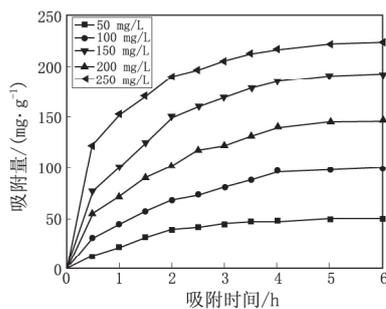


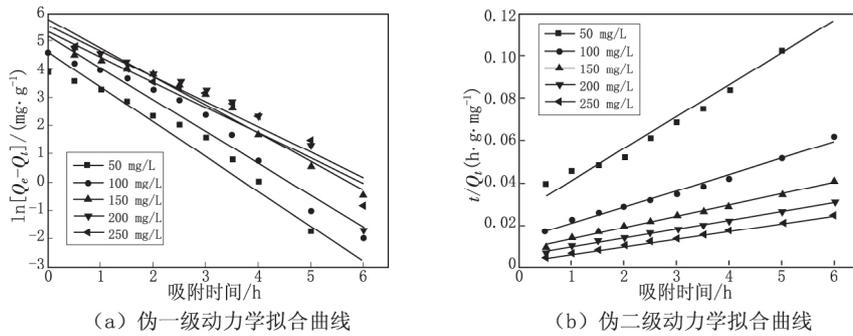
图 8 CAC-2-0.2 煤基活性炭对不同初始浓度亚甲基蓝溶液的吸附速率

Fig. 8 CAC-2-0.2 activated carbon's rate of adsorption of MB with different initial concentrations

由图 8 可知: 随着吸附时间的延长, 活性炭的吸附逐渐趋于平衡, 4 h 后吸附达到平衡。随着亚甲基蓝溶液初始浓度的增加, 吸附平衡时的吸附量增大, 吸附率有所下降, 吸附达到平衡的时间有所延长。

通过伪一级动力学模型和伪二级动力学模型的模拟分析 (图 9) 可以看出: CAC-2-0.2 煤基活性炭对亚甲基蓝溶液的吸附与伪一级动力学方程的相关性最高达到 0.958, 与伪二级动力学方程的相关性最高达到 0.998, 这说明 CAC-2-0.2 煤基活性炭对亚甲基蓝溶液的吸附更符合伪二级动力学吸附过程。

为了进一步研究 CAC-2-0.2 煤基活性炭对不同初始浓度亚甲基蓝溶液吸附的动力学参数, 对其进行拟合, 拟合参数见表 4。



注: Q_e 为平衡时的吸附量, Q_i 为最大饱和吸附量。

图 9 CAC-2-0.2 煤基活性炭对不同初始浓度亚甲基蓝溶液吸附的拟合曲线
Fig. 9 Fitted curves of the data simulated using pseudo-first-order and pseudo-second-order for CAC-2-0.2 activated carbon's adsorption of MB with different initial concentrations

表 4 CAC-2-0.2 煤基活性炭对不同初始浓度亚甲基蓝溶液的吸附动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of CAC-2-0.2 carbon's adsorption of MB with different initial concentrations

初始浓度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	伪一级动力学方程		伪二级动力学方程	
	k_1 / h^{-1}	R^2	$k_2 /$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	R^2
50	-1.229 18	0.946 24	8.84×10^{-3}	0.974 16
100	-1.128 37	0.951 34	4.67×10^{-3}	0.987 05
150	-0.900 39	0.958 41	3.61×10^{-3}	0.990 13
200	-0.994 83	0.886 20	3.46×10^{-3}	0.996 12
250	-0.897 16	0.936 00	3.37×10^{-3}	0.999 53

由表 4 可知: 随着亚甲基蓝溶液初始浓度的增

大, 伪二级吸附动力学方程的 R^2 增大, 说明初始浓度越大, CAC-2-0.2 煤基活性炭对其吸附与伪二级吸附拟合度越高。随着亚甲基蓝溶液初始浓度的增加, 伪二级吸附速率常数 k_2 减小, 这是因为初始浓度增加, 达到吸附平衡的时间增加。

CAC-2-0.2 煤基活性炭对亚甲基蓝溶液的吸附平衡曲线和 Langmuir、Freundlich 方程拟合曲线如图 10 所示, 其中 C_e 为亚甲基蓝的平衡浓度。由图 10 可知: CAC-2-0.2 煤基活性炭对亚甲基蓝溶液的等温吸附与 Freundlich 模型拟合度更高。将试验数据带入拟合方程, 就可得到等温吸附线 (图 11)。

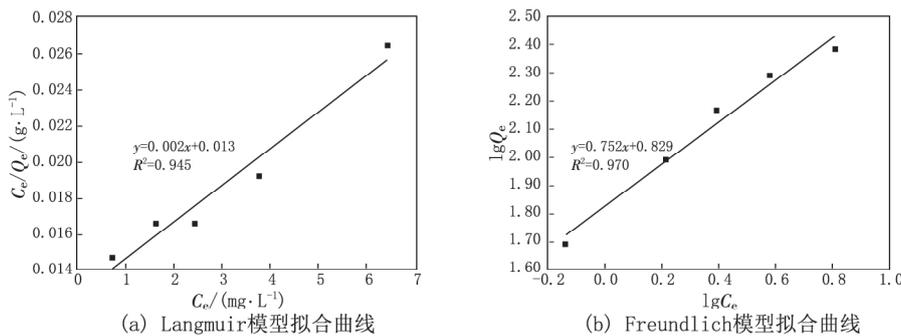


图 10 CAC-2-0.2 煤基活性炭对亚甲基蓝吸附的 Langmuir、Freundlich 模型拟合曲线

Fig. 10 Fitted curves of the CAC-2-0.2 carbon's MB adsorption data simulated with Langmuir and Freundlich models

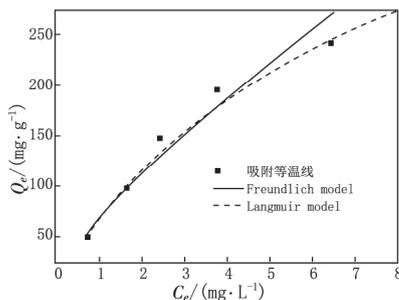


图 11 CAC-2-0.2 煤基活性炭对亚甲基蓝溶液的等温吸附线

Fig. 11 CAC-2-0.2 carbon's MB isothermal adsorption curve

综上所述, CAC-2-0.2 煤基活性炭对亚甲基蓝溶液的吸附过程同时存在化学吸附和物理吸附, 煤基活性炭表面存在的有机基团与亚甲基蓝溶液形成化学吸附, 其孔隙对亚甲基蓝溶液形成多层物理吸附。

3 结论

(1) 影响煤基活性炭吸附性能的因素从主到次依次为碱碳比、KOH 溶液浓度、活化温度、碱浸时间。随着碱碳比的增加, 煤基活性炭的比表面积、总孔容、介孔比例均增加, 但增加幅度减小;

随着 KOH 溶液浓度的增加,煤基活性炭的比表面积增大。

(2) 煤基活性炭的最佳制备方案为碱碳比 2:1、KOH 溶液浓度 0.20 g/mL、碱浸时间 8 h、活化温度 750 ℃。在最佳试验条件下,CAC-2-0.2 煤基活性炭的比表面积最大为 1 356 m²/g,总孔体积最大为 0.604 cm³/g,微孔体积最大为 0.396 cm³/g,微孔比例最大为 65.56%。

(3) 随着亚甲基蓝溶液初始浓度的增加,煤基活性炭饱和吸附量增大,吸附能力增强,在 4 h 左右达到吸附平衡。CAC-2-0.2 煤基活性炭对亚甲基蓝的吸附更符合伪二级动力学吸附过程和 Freundlich 吸附模型,亚甲基蓝在煤基活性炭表面同时存在化学吸附和物理吸附。

参考文献:

- [1] 徐国想,许兴友,邓先和,等.我国能源利用及能源战略的思考[J].化工生产与技术,2006,13(3):62-64.
- [2] 党岳.经济新常态下我国能源结构的研究[J].应用能源技术,2015(12):1-3.
- [3] 孙升林,吴国强,曹代勇,等.煤系矿产资源及其发展趋势[J].中国煤炭地质,2014,26(11):1-11.
- [4] 刘冰,马宇.产业政策演变、政策效力与产业发展——基于我国煤炭产业的实证分析[J].产业经济研究,2008(5):9-15.
- [5] 张玉卓.从高碳能源到低碳能源——煤炭清洁转化的前景[J].中国能源,2008,30(4):20-22.
- [6] 岳钦艳,解建坤,高宝玉,等.污泥活性炭对染料的吸附动力学研究[J].环境科学学报,2007,27(9):1431-1438.
- [7] 夏洪应.优质活性炭制备及机理分析[D].昆明:昆明理工大学,2006.
- [8] PETRIE B, BARDEN R, KASPRZYK - HORDEM B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring [J]. Water Research, 2015, 72: 3-27.
- [9] NAHM S W, SHIM W G, PARK Y K, et al. Thermal and chemical regeneration of spent activated carbon and its adsorption property for toluene [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 500-509.
- [10] GAO Y, YUE Q, XU S, et al. Preparation and evaluation of adsorptive properties of micro-mesoporous activated carbon via sodium aluminate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 274: 76-83.
- [11] BOOPATHY R, KARTHIKEYAN S, MANDAL A B, et al. Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies [J]. Environ Sci Pollut R, 2013, 20(1): 533-542.
- [12] XING B L, LI L. Microwave method preparation of coal based activated carbon and its electrochemical performance study [J]. Materials Review, 2013, 27(9): 133-136.
- [13] 吴永红,张兵,肖大君.宁夏无烟煤基活性炭的制备及吸附性能研究[J].化工新型材料,2015,43(11):105-107.
- [14] 邓军,张丹丹,张阆妮,等.基于程序升温的煤低温氧化表面活化能试验研究[J].煤炭科学技术,2015,43(6):54-58.
- [15] 雒和明,俞树荣,冯辉霞,等.改性焦粉对亚甲基蓝吸附特性及其机理[J].煤炭学报,2009,34(7):971-976.
- [16] ABBAS M, RAO B P, REDDY V, et al. Fe₃O₄/TiO₂ core/shell nanocubes: singlebatch surfactantless synthesis, characterization and efficient catalysts for methylene blue degradation [J]. Ceram Int, 2014, 40(7): 11177-11186.
- [17] HADUDA - SRANIC M, NUJIC M. Arsenic removal by nanoparticles: a review [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015, 22(11): 1-30.
- [18] XIAO Z, YUAN M, YANG B, et al. Plant-mediated synthesis of highly active iron nanoparticles for Cr(VI) removal: investigation of the leading biomolecules [J]. Chemosphere, 2017, 150: 357-364.
- [19] 中国国家标准化管理委员会.煤质颗粒活性炭试验方法——亚甲基蓝吸附值的测定:GB/T 7702.6—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [20] 秦艳丽,胡杰,王玉福.亚甲基蓝的变温红外光谱研究[J].沈阳理工大学学报,2010(4):41-43.