

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2023.01.006

龙凤檀磷酸法活性炭的孔径分布与吸附性能的构效关系

马名哲^{1,2}, 孙昊^{1,2*}, 孙康^{1,2}, 范孟孟², 张燕萍^{1,2}, 蒋剑春^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 江苏省生物质能源与材料重点实验室; 国家林业和草原局林产化学工程重点实验室; 林木生物质低碳高效利用国家工程研究中心, 江苏 南京 210042; 2. 南京林业大学 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏 南京 210037)



MA Mingzhe

摘要:以硬杂木龙凤檀的加工剩余物为原料,研究了磷酸活化法的活化温度、磷酸质量分数和浸渍比对龙凤檀活性炭吸附性能的影响,通过 N_2 吸附-脱附等温线对活性炭的结构进行分析,并根据吸附理论和DFT孔径分布图,拟合计算出活性炭有效孔道所占的孔容积与液相吸附性能(碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率)的构效关系。研究表明:在磷酸质量分数60%、磷酸溶液与龙凤檀浸渍比3:1(mL:g)、活化温度500℃、活化时间120min的条件下,磷酸活化法制备的龙凤檀活性炭具有最佳的吸附性能和优异的空隙结构,碘吸附值为841 mg/g,亚甲基蓝吸附值为270 mg/g,焦糖脱色率为120%,比表面积为1516 m²/g,总孔容积为1.145 cm³/g,均优于软杂木杉木制备得到的活性炭。应用密度泛函理论(DFT),计算出龙凤檀活性炭不同孔径区间对应的孔容积,经过理论分析和拟合计算,发现碘吸附值与孔径在1.0~2.7 nm之间的孔容积、亚甲基蓝吸附值与孔径在1.7~5.0 nm之间的孔容积、焦糖脱色率与孔径在2.7~6.3 nm之间的孔容积有着很好的线性关系($R^2 > 0.95$),表明活性炭的空隙结构分布与其液相特征吸附性能之间具有很好的关联度。

关键词: 龙凤檀;磷酸法活性炭;孔径分布;液相吸附;线性拟合

中图分类号: TQ35; TQ424.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2417(2023)01-0051-06

引文格式: 马名哲,孙昊,孙康,等. 龙凤檀磷酸法活性炭的孔径分布与吸附性能的构效关系[J]. 林产化学与工业,2023,43(1):51-56.

The Relationship Between Pore Size Distribution and Adsorption Properties of Cumaru Activated Carbon Prepared by Phosphoric Acid Method

MA Mingzhe^{1,2}, SUN Hao^{1,2}, SUN Kang^{1,2}, FAN Mengmeng², ZHANG Yanping^{1,2}, JIANG Jianchun^{1,2}

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province; Key Lab. of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration; National Engineering Research Center of Low-Carbon Processing and Utilization of Forest Biomass, Nanjing 210042, China; 2. Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The influences of phosphoric acid method activation temperature, phosphoric acid concentration and impregnation ratio on adsorption performance of cumaru activated carbon were investigated by using the processing the residue of hardwood cumaru as a raw material. Structural analysis of activated carbon was analyzed by N_2 adsorption-desorption isotherm, and the structure-activity relationship between the effective pore volume and the liquid phase adsorption results (iodine adsorption value, methylene blue adsorption value and caramel decolorization rate) were calculated according to the adsorption theory and DFT pore size distribution map. The results showed that the synthesized activated carbon exhibited excellent adsorption properties and pore structure under the conditions of 60% phosphoric acid solution, the impregnation ratio of phosphoric acid to cumaru 3:1(mL:g), the activation temperature of 500℃ and the activation time of 120 min. Its iodine value, methylene blue value, caramel decolorization,

收稿日期:2021-12-05

基金项目:江苏省自然科学基金资助项目(BK20201127);国家自然科学基金资助项目(32101474)

作者简介:马名哲(1997—),男,黑龙江黑河人,研究实习员,本科,主要从事生物质炭材料研究;E-mail:398779536@qq.com

* 通讯作者:孙昊,副研究员,主要从事生物质基炭材料和炭基催化剂的研究工作;E-mail:15850534739@163.com。

specific surface area, and total pore volume were 841 mg/g, 270 mg/g, 120%, 1 516 m²/g and 1.145 cm³/g, respectively. These properties were comprehensively superior to those of the activated carbon prepared from the residues of soft wood fir. The corresponding pore volume of different pore size distributions was calculated for cumaru activated carbon using the Density Functional Theory (DFT). After theoretical analysis and fitting calculation, it was found that there was a good linear relationship between iodine adsorption value and pore volume with pore diameter of 1.0–2.7 nm, between methylene blue adsorption value and pore volume with pore diameter of 1.7–5.0 nm, and between caramel decolorization rate and pore volume with pore diameter of 2.7–6.3 nm. These results indicated a good degree of association ($R^2 > 0.95$) between the pore structure distribution of activated carbon and its liquid phase adsorbing performance.

Key word: cumaru; phosphoric acid activated carbon; pore size distribution; liquid phase adsorption; linear fitting

活性炭是应用最广泛的吸附材料之一,具有比表面积高、孔隙结构和表面官能团易调控、选择性吸附能力强等特点^[1],广泛应用于食品、环保、军工、医药、化工、新能源等领域^[2]。以林业剩余物为原料,制备木质活性炭的方法主要有物理法和化学法。化学法是指使用磷酸、氯化锌、氢氧化钾等活化剂进行活化制备活性炭的方法^[3-5],活化过程中浸渍比、活化温度、活化剂浓度等^[6]都是影响活性炭孔道形成的重要因素。相比于其他化学活化方法^[7],磷酸法具有活化剂可循环利用、生产过程清洁、连续化程度高、后处理简便、成本低等优势,制备的活性炭具有较高的比表面积和发达的介孔结构,可广泛应用于食品脱色^[8]、医药精制、催化剂载体等领域。近些年,国内居民生活水平不断提高,继而实木家具的热销导致了硬杂木加工剩余物的大幅增多,亟需研究硬杂木剩余物的高附加值利用技术。目前磷酸法的研究主要聚焦于杉木、杨木等软杂木原料^[9-10],对硬杂木磷酸活化制备活性炭的孔道形成机制研究较少。在工业化应用中,活性炭的比表面积和孔隙结构通常采用碘吸附值、亚甲基蓝吸附值、焦糖脱色率等液相吸附性能来表征^[11],但上述特征液相吸附性能所对应的活性炭孔道直径范围尚不明确,进而阻碍了高端活性炭的定向制备。因此,本研究以硬杂木龙凤檀剩余物为原料,探究磷酸活化过程参数对所制活性炭液相吸附性能的影响机制,从而推动硬杂木剩余物的高值化利用;并通过活性炭全孔径分布的计算拟合,阐明孔隙结构与碘、亚甲基蓝以及焦糖吸附能力的构效关系,以期磷酸法活性炭的孔道定向构建提供理论基础,促进活性炭应用行业的产品质量精准把控,推动高端活性炭的研发和迭代升级。

1 实验

1.1 材料、试剂与仪器

龙凤檀加工剩余物,广东省佛山市大自然家居(中国)有限公司;杉木,福建省南平市。原料的元素分析及工业分析见表1。原料经筛分取粒径0.38~0.88 mm部分,烘干后备用。磷酸、碘、亚甲基蓝、硫代硫酸钠、盐酸等化学试剂均为市售分析纯。

表1 原料的元素分析及工业分析

Table 1 Elemental and proximate analysis of raw materials

样品 sample	元素分析 element analysis ¹⁾ /%				工业分析 proximate analysis ²⁾ /%			
	C	H	N	O*	水分 moisture	灰分 ash	挥发分 volatile	固定碳 fixed carbon
龙凤檀 cumaru	50.92	6.35	—	42.73	0.78	0.48	81.21	17.53
杉木 fir	50.63	6.49	—	42.88	1.31	0.76	81.35	16.58

1) *: 由差减法计算 calculation by subtraction; 2) 灰分、挥发分、固定碳按干基计算 ash, volatile and fixed carbon calculated on dry basis

KSL-1200X 型箱式电阻炉,合肥科晶材料技术有限公司;NHZ-2L 型真空捏合机,如皋盛腾捏合机械有限公司;Vario EL III 型元素分析仪,德国 Elementar 公司;ASAP2460 型比表面积分析仪,美国 Micromeritics 公司。

1.2 龙凤檀活性炭的制备

按照一定的浸渍比(2:1~5:1, mL:g)将质量分数40%~70%的磷酸溶液与一定质量的龙凤檀木屑

混合后,真空捏合均匀。将混合样品置于箱式电阻炉中,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至活化温度($400\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$)活化 120 min 。待磷酸活化结束后,用去离子水在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下洗涤样品至 pH 值为 $6\sim 7$,继而将样品加入体积分数 5% 的盐酸中, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下处理 10 min ,重复洗涤 3 次后,水洗至中性,干燥后即为磷酸活化制备的龙凤檀活性炭样品。

1.3 测试与表征

采用元素分析仪测定生物质原料的元素含量,按照国家标准 GB/T 12496—1999 测定原料的工业组成。通过比表面积分析仪在 77 K 条件下测定活性炭的比表面积和孔隙结构。其中,比表面积采用 BET 法计算,孔容由相对压力为 0.99 时氮气吸附总量计算,微孔孔容、介孔孔容和孔径分布通过 DFT 理论拟合计算得到。活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率等吸附性能分别通过国家标准 GB/T 12496.8—2015、GB/T 12496.10—1999 和 GB/T 12496.9—2015 方法进行测试。

2 结果与分析

2.1 活化参数对龙凤檀活性炭液相吸附性能的影响

2.1.1 活化温度 磷酸活化过程中,在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右已经完成炭化阶段,且主要形成微孔,在 $200\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时形成稳定的缩聚炭结构;继续提高活化温度,在氧的参与下磷酸有选择地侵蚀炭体表面,有助于形成介孔;但当活化温度高于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,具有一定耐高温抗氧化能力的磷酸炭结构逐渐气化逸出,炭物质失去磷酸的保护而被烧失,整个热解过程将处于无效热效应的状态中^[9,12]。因此,在浸渍比 $3:1$,磷酸质量分数 50% 条件下,探究活化温度($400\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$)对龙凤檀活性炭液相吸附性能的影响,结果见表 2。由表可知,随着活化温度的提高,碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率均呈现先增加再减少的趋势,当活化温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,碘吸附值和焦糖脱色率达到最大值,分别为 850 mg/g 和 110% ,说明 $400\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时活化温度的升高可以促进磷酸的侵蚀作用,继而形成发达的微孔和介孔结构;但继续提高活化温度,碘吸附值和焦糖脱色率出现了显著下降,亚甲基蓝吸附值出现轻微提升后也开始下降,这说明过度的侵蚀成孔作用会导致活性炭孔道的变宽甚至坍塌,进而降低了吸附碘、焦糖和亚甲基蓝的有效孔容积,从而影响液相吸附性能。故选取 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为最佳活化温度,并在此条件下继续探究浸渍比和磷酸质量分数的影响。

表 2 不同条件对龙凤檀活性炭吸附性能的影响

Table 2 Influence of different conditions on the adsorption properties of cumaru activated carbon

条件 condition	碘吸附值/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) iodine value	亚甲基蓝吸附值/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) methylene blue value	焦糖脱色率/% caramel decolorization rate	
活化温度 activation temperature	$400\text{ }^{\circ}\text{C}$	829	225	50
	$450\text{ }^{\circ}\text{C}$	845	240	105
	$500\text{ }^{\circ}\text{C}$	850	262.5	110
	$550\text{ }^{\circ}\text{C}$	750	270	80
	$600\text{ }^{\circ}\text{C}$	734	255	75
浸渍比 impregnation ratio	$2:1$	683	240	40
	$3:1$	850	262.5	110
	$4:1$	879	262.5	112
	$5:1$	813	270	115
磷酸质量分数 phosphoric acid mass fraction	40%	806	225	80
	50%	850	262.5	110
	60%	841	270	120
	70%	835	277.5	115

的变宽甚至坍塌,进而降低了吸附碘、焦糖和亚甲基蓝的有效孔容积,从而影响液相吸附性能。故选取 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为最佳活化温度,并在此条件下继续探究浸渍比和磷酸质量分数的影响。

2.1.2 浸渍比 在活化温度 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、磷酸质量分数 50% 条件下,不同浸渍比对龙凤檀活性炭吸附性能的影响见表 2。由表可以看出,随着磷酸溶液与龙凤檀原料浸渍比从 $2:1$ 增加到 $3:1$,制得活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率显著提高。但继续提高浸渍比,活性炭的吸附性能均出现缓慢提升的趋势,碘吸附值甚至出现了下降。这是由于在活化过程中,磷酸聚合物起骨架的作用,且其尺寸随磷酸量的增加而变大,当活化后去除磷酸聚合物,则会暴露出丰富的微孔或介孔孔隙,进而显著提高活性炭的比表面积和有效孔容积^[13];但当磷酸达到一定量后,磷酸聚合物的尺寸难以继续扩大,同时过多的磷酸聚合物反而不利于碳骨架的稳定^[14]。综合考虑产品性能和磷酸的回收利用,选取 $3:1$ 为最佳浸渍比。

2.1.3 磷酸质量分数 在活化温度 500 °C、浸渍比 3:1 条件下,不同磷酸质量分数对龙凤檀活性炭吸附性能的影响见表 2。由表可知,与浸渍比的影响规律一样,随着磷酸质量分数的增加,龙凤檀活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率先显著提高,再缓慢增加,碘吸附值和焦糖脱色率还出现了轻微降低。因此,最佳的磷酸质量分数为 60%。

综上所述,在活化温度 500 °C、磷酸质量分数 60%、磷酸溶液与龙凤檀浸渍比 3:1 条件下,制得的龙凤檀活性炭具有最佳的特征液相吸附性能:碘吸附值为 841 mg/g,亚甲基蓝吸附值为 270 mg/g,焦糖脱色率为 120%。目前国内生产磷酸法活性炭的原料主要为杉木、松木等木屑^[15],其中杉木屑制备出的活性炭性能优于松木屑^[9]。因此,为了对比硬杂木与软杂木制备的磷酸法活性炭之间的性能差异,在上述最佳工艺条件下,选用杉木作为原料,制得杉木活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率分别为 837 mg/g、255 mg/g 和 110%,均低于龙凤檀活性炭。同时,龙凤檀活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率等吸附性能也明显优于核桃壳^[16]、稻壳^[17]、竹屑^[18]等原料制备的磷酸法活性炭。这说明使用龙凤檀等硬杂木制备的磷酸法活性炭具有优异的吸附性能,为龙凤檀活性炭在食品、催化剂、医药等领域的应用打下了良好基础。

2.2 龙凤檀和杉木制备活性炭的孔隙结构对比

龙凤檀活性炭和杉木活性炭的 N₂ 吸附-脱附等温线和 DFT 孔径分布如图 1 所示。两种磷酸法活性炭的等温线均为 IV 型,吸附量随相对压力的增加而逐渐升高,且出现了明显的 H4 型回滞环,表明活性炭具有丰富的介孔结构。从 N₂ 吸附-脱附等温线可以看出,龙凤檀活性炭的总孔容积高于杉木活性炭。经计算得到,龙凤檀和杉木活性炭的总孔容积分别为 1.145 和 1.099 cm³/g,比表面积分别为 1 516 和 1 402 m²/g,均高于核桃壳^[16]、稻壳^[17]原料制备的活性炭。从 DFT 孔径分布来看,龙凤檀和杉木活性炭均具有高比例的介孔孔容,同时龙凤檀活性炭 < 10 nm 的孔径分布明显优于杉木活性炭,这也证实了 2.1 节所述的龙凤檀活性炭比杉木活性炭具有更好的特征液相吸附性能。

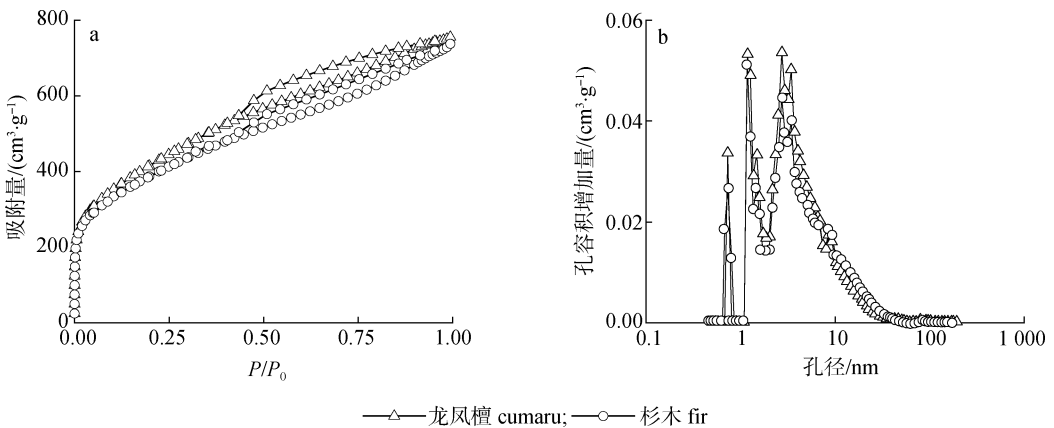


图 1 不同原料制得活性炭的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 和 DFT 孔径分布 (b)

Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and DFT pore size distributions (b) of the activated carbon prepared from different raw materials

2.3 孔隙结构与吸附性能的构效关系

结合表 2 的分析结果,由于改变磷酸质量分数制备的活性炭各项性能波动较小,有利于拟合计算,同时在实际生产中改变磷酸质量分数更容易,故本研究选取活化温度 500 °C、活化时间 120 min 和浸渍比 3:1 条件下,不同磷酸质量分数制备得到的龙凤檀活性炭,进行孔径分布与特征吸附性能之间的拟合计算。根据吸附理论^[19],只有吸附质分子或离子能进入和填充的活性炭孔隙才是有效的孔道,这种孔隙的孔容积才是活性炭的有效孔容,确定不同吸附质对应的有效吸附孔径分布区间成为活性炭性能表征的关键。黄律先^[20]和古可隆^[21]研究发现:直径是吸附质分子直径的 1.7 ~ 5.0 倍范围的孔道吸附效果最好,也有学者认为活性炭吸附碘、亚甲基蓝和焦糖分子的最小孔道直径分别为 1.0、1.5 和 2.8 nm^[22],但仍没有一个明确的孔径区间范围。因此,综合考虑 3 种特征液相吸附的分子直径和线性拟合结果,本研

究选取直径分布在 1.0~2.7、1.7~5.0 和 2.7~6.3 nm 区间的活性炭孔隙作为碘、亚甲基蓝和焦糖特征分子的有效吸附孔道。根据 DFT 孔径分布图^[23],分别计算出碘吸附值(I)、亚甲基蓝吸附值(M)和焦糖脱色率(C),3 种吸附质对应的特征孔径范围内的孔容积($V_{1.0-2.7}$ 、 $V_{1.7-5.0}$ 和 $V_{2.7-6.3}$)如表 3 所示,并将有效吸附孔容积与特征吸附性能进行线性拟合^[24-25],拟合方程分别为: $I = 405.5V_{1.0-2.7} + 679.9$ ($R^2 = 0.9614$), $M = 300.1V_{1.7-5.0} + 134.0$ ($R^2 = 0.9718$), $C = 277.2V_{2.7-6.3} + 23.1$ ($R^2 = 0.9589$)。由拟合方程可知,龙凤檀活性炭的 3 种特征吸附性能(碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率)与有效孔容积($V_{1.0-2.7}$ 、 $V_{1.7-5.0}$ 和 $V_{2.7-6.3}$)的线性拟合关系良好,拟合度均在 0.95 以上。充分说明活性炭的液相吸附性能与对应孔径分布的孔容积大小密切相关,为龙凤檀活性炭在不同应用领域中的孔隙定向调控提供了理论基础。

表 3 龙凤檀活性炭的有效孔容积与碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率之间的构效关系

Table 3 Structure - activity relationships between the effective pore volume of cumaru activated carbon and its iodine value, methylene blue value, and caramel decolorization

磷酸质量分数/% phosphoric acid mass fraction	碘吸附值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) iodine value	$V_{1.0-2.7}$ / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	亚甲基蓝吸附值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) methylene blue value	$V_{1.7-5.0}$ / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	焦糖脱色率/% caramel decolorization rate	$V_{2.7-6.3}$ / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
40	806	0.311 4	225	0.309 5	80	0.211 8
48	814	0.328 2	240	0.348 4	90	0.246 0
50	850	0.410 5	262.5	0.421 4	110	0.293 5
60	841	0.396 3	270	0.471 4	120	0.362 1
70	835	0.394 9	277.5	0.462 5	115	0.328 4

3 结论

3.1 以硬杂木龙凤檀剩余物为原料,以碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和焦糖脱色率为性能指标,考察活化温度、浸渍比和磷酸质量分数对所制活性炭吸附性能的影响。结果表明:磷酸法龙凤檀活性炭的最佳制备工艺为磷酸质量分数 60%、浸渍比 3:1、活化温度 500 °C、活化时间 120 min。此条件下,龙凤檀活性炭的碘吸附值为 841 mg/g,亚甲基蓝吸附值为 270 mg/g,焦糖脱色率为 120%,比表面积为 1 516 m^2/g ,总孔容积为 1.145 cm^3/g ,均优于相同条件下软杂木杉木制备的活性炭。

3.2 依据吸附理论和 DFT 孔径分布图,对龙凤檀活性炭的孔径分布与特征吸附性能进行拟合计算。结果表明:龙凤檀活性炭的碘吸附值与 1.0~2.7 nm 的孔容积、亚甲基蓝吸附值与 1.7~5.0 nm 的孔容积、焦糖脱色率与 2.7~6.3 nm 的孔容积之间展现了很好的线性关系, R^2 值均大于 0.95。

参考文献:

- [1] 蒋剑春,孙康. 活性炭制备技术及应用研究综述[J]. 林产化学与工业,2017,37(1):1-13.
JIANG J C,SUN K. Review on preparation technology activated carbon and its application[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2017,37(1):1-13.
- [2] WANG J,NIE P,DING B,et al. Biomass derived carbon for energy storage devices[J]. Journal of Materials Chemistry A,2017,5(6):2411-2428.
- [3] 王程,张玉全,李治军,等. 微波热裂解-KOH 活化制备杏壳活性炭及其对甲基橙的吸附性能[J]. 化工新型材料,2020,48(3):207-212.
WANG C,ZHANG Y Q,LI Z J,et al. Preparation of apricot shell AC by microwave pyrolysis-KOH activation and absorption of methyl orange [J]. New Chemical Materials,2020,48(3):207-212.
- [4] 郭刚军,马尚玄,胡小静,等. 氯化锌活化制备澳洲坚果壳活性炭试验[J]. 林业工程学报,2020,5(6):106-113.
GUO G J,MA X S,HU X J,et al. Preparation of the activated carbon from macadamia shell by zinc chloride activation[J]. Journal of Forestry Engineering,2020,5(6):106-113.
- [5] 徐茹婷,卢辛成,许伟,等. 磷酸法玉米秸秆基活性炭的制备及其表征[J]. 生物质化学工程,2022,56(1):1-6.
XU R T,LU X C,XU W,et al. Preparation and characterization of corn straw based activated carbon by phosphoric activation[J]. Biomass Chemical Engineering,2022,56(1):1-6.
- [6] 左宋林. 磷酸活化法制备活性炭综述(I)—磷酸的作用机理[J]. 林产化学与工业,2017,37(3):1-9.
ZUO S L. Review on phosphoric acid activation for preparation of activated carbon(I):Roles of phosphoric acid[J]. Chemistry and Industry of

- Forest Products,2017,37(3):1-9.
- [7]孙龙梅,张丽平,薛建华,等. 活性炭制备方法及应用的研究进展[J]. 化学与生物工程,2016,33(3):5-8.
SUN L M,ZHANG L P,XUE J H, et al. Research progress on preparation methods and applications of activated carbon[J]. Chemistry and Bioengineering,2016,33(3):5-8.
- [8]卢辛成,蒋剑春,孙康,等. 磷酸活化稻秆制备中孔活性炭的研究[J]. 林产化学与工业,2013,33(4):43-47.
LU X C,JIANG J C,SUN K, et al. Preparation of mesoporous activated carbon from rice straw using phosphoric acid[J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2013,33(4):43-47.
- [9]蒋剑春. 活性炭制造与应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2017.
JIANG J C. Activated Carbon Manufacturing and Application Technology[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2017.
- [10]张秋红,左松林,卫歆雨,等. 磷酸法活性炭作为离子液体超级电容器电极材料的研究[J]. 新型炭材料,2018,33(1):61-70.
ZHANG Q H,ZUO S L,WEI X Y, et al. H_3PO_4 activated carbons as the electrode materials of supercapacitors using an ionic liquid electrolyte [J]. New Carbon Materials,2018,33(1):61-70.
- [11]董宇. 活性炭的吸附性能及表征方法[J]. 中国资源综合利用,2020,38(7):64-66.
DONG Y. The adsorption performance and characterization method of activated carbon[J]. China Resources Comprehensive Utilization,2020,38(7):64-66.
- [12]SOLUM M S,PUGMIRE R J,JAGTOYEN M, et al. Evolution of carbon structure in chemically activated wood[J]. Carbon,1995,33(9):1247-1254.
- [13]司崇殿,郭庆杰. 活性炭活化机理与再生研究进展[J]. 中国粉体技术,2008(5):48-52.
SI C D,GUO Q J. Progress research on activation mechanism and regeneration of activated carbon[J]. China Powder Technology,2008(5):48-52.
- [14]左宋林. 磷酸活化法活性炭孔隙结构的调控机制[J]. 新型炭材料,2018,33(4):289-302.
ZUO S L. A review of the control of pore texture of phosphoric acid-activated carbons[J]. New Carbon Materials,2018,33(4):289-302.
- [15]孙昊,孙云娟,缪存标,等. 我国活性炭产业发展典型案例分析——以福建元力活性炭股份有限公司为例[J]. 生物质化学工程,2021,55(1):1-9.
SUN H,SUN Y J,MIAO C B, et al. A typical case analysis of activated carbon industry development in China:Fujian Yuanli Active Carbon Co.,Ltd. [J]. Biomass Chemical Engineering,2021,55(1):1-9.
- [16]李艳. 磷酸活化法核桃壳活性炭的结构与性能研究[D]. 南京:东南大学,2015.
LI Y. Structure and properties of activated carbon prepared from walnut shell by phosphoric acid aticaction [D]. Nanjing:Southeast University,2015.
- [17]厉悦,李湘洲,刘敏. 磷酸法稻壳基活性炭制备及表征[J]. 江苏农业科学,2012,40(8):280-282.
LI Y,LI X Z,LIU M. Preparation and characterization of rice husk-based activated carbon by phosphate method[J]. Jiangsu Agricultural Sciences,2012,40(8):280-282.
- [18]邓先伦,蒋剑春,姜兆雄. 竹屑磷酸法制取活性炭的研究[J]. 林产化学与工业,2005,25(4):31-34.
DENG X L,JIANG J C,JIANG Z X. Study on making activated carbon from bamboo sawdust by phosphoric acid method[J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2005,25(4):31-34.
- [19]宋剑飞. 活性炭吸附 VOCs 及其构效关系研究[D]. 长沙:中南大学,2014.
SONG J F. Studies on the adsorption of VOCs by activated carbons and the structure-function relationship [D]. Changsha:Central South University,2014.
- [20]黄律先. 木材热解工艺学[M]. 北京:中国林业出版社,1996.
HUANG L X. Wood Pyrolysis Technology[M]. Beijing:China Forestry Publishing House,1996.
- [21]古可隆. 活性炭的应用(一)[J]. 林产化工通讯,1999,33(4):37-40.
GU K L. Application of activated carbon(1)[J]. Forest Products Chemical Communication,1999,33(4):37-40.
- [22]王志高,蒋剑春,邓先伦,等. 磷酸法竹质颗粒活性炭的制备研究[J]. 林产化学与工业,2007,27(2):36-40.
WANG Z G,JIANG J C,DENG X L, et al. Study on preparation of granular activated carbon from bamboo sawdust aticacted with H_3PO_4 [J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2007,27(2):36-40.
- [23]XIA C L,SHI S Q. Self-activation for activated carbon from biomass:Theory and parameters[J]. Green Chemistry,2016,18(7):2063-2071.
- [24]WU Y J,XIA C L,CAI L P, et al. Controlling pore size of activated carbon through self-activation process for removing contaminants of different molecular sizes[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2018,518:41-47.
- [25]孙昊,赵大力,金彦任,等. 活性炭孔隙结构对炭基金属氧化物催化剂 HCN 防护性能的影响[J]. 林产化学与工业,2020,40(3):39-44.
SUN H,ZHAO D L,JIN Y R, et al. Effect of pore structure on HCN defence performance of activated carbon supported metallic oxide catalyst [J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2020,40(3):39-44.