

功能材料

石莼基微/中孔复合结构活性炭的制备及性能

刘靖¹, 何选明^{1,2*}, 柯萍¹, 冯东征¹

(1. 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081; 2. 武汉科技大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430081)

摘要: 以海洋海藻废弃物石莼为原料, 通过热解预炭化, KOH 活化制备活性炭。以碘吸附值和亚甲基蓝吸附值为吸附性能评价指标, 探究了活化工艺对活性炭吸附性能的影响。结果表明, 当 KOH 与石莼半焦质量比(碱炭比)为 3.0 : 1.0、活化时间为 45 min、活化温度为 800 °C 时, 活性炭吸附性能最优, 其碘吸附值和亚甲基蓝吸附值最大, 分别为 1824.19 mg/g、914.98 mg/g。FTIR 测试表明, 活性炭含有大量羟基等官能团。SEM 测试表明, 活性炭表面粗糙、存在大量孔结构。活性炭的 BET 比表面积为 2616.3 m²/g, Langmuir 比表面积高达 4883.5 m²/g, 平均孔径为 2.73 nm。石莼基活性炭的孔结构为微/中孔复合结构, 有作为储能、环保材料的潜质。

关键词: 石莼; 活性炭; 吸附性能; 比表面积; 孔结构; 功能材料

中图分类号: TQ 35 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2019) 02-0225-06

Preparation and Properties of Micro- and Mesoporous Ulva-based Activated Carbon

LIU Jing¹, HE Xuan-ming^{1,2*}, KE Ping¹, FENG Dong-zheng¹

(1. Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, Wuhan 430081, Hubei, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China)

Abstract: Activated carbon was prepared by pyrolysis semi-coke of marine algae waste (ulva) and KOH activation. The effect of activation process on the adsorption performance of activated carbon was investigated by means of iodine adsorption and methylene blue adsorption. The results indicated that under the optimal conditions of mass ratio of KOH to semi-coke of ulva 3.0 : 1.0, activated time 45 min and activated temperature 800 °C, the iodine adsorption value and methylene blue adsorption value of activated carbon could be up to 1824.19 mg/g and 914.98 mg/g. The FTIR result showed that there were a large number of hydroxyl groups on the surface of activated carbon. The SEM showed that the surface of activated carbon was very rough and had plenty of pore structure. BET surface area and Langmuir surface area were up to 2616.3 m²/g and 4883.5 m²/g, respectively. Activated carbon showed micro- and mesoporous structure with a pore size of 2.73 nm. It has the potential as energy storage and environmental protection material.

Key words: ulva; activated carbon; adsorption property; specific surface area; porous structure; functional materials

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (51706160)

活性炭是一种固体炭物质, 具有丰富的孔隙结构、高的比表面积、强的吸附性能以及特殊的表面官能团等特性, 被广泛应用于水处理、医药、储能材料等领域^[1-7]。近年来, 随着中国环保力度的加强、新能源等行业的迅猛发展, 活性炭的市场前景广阔、

需求量激增^[8]。目前, 市场上活性炭主要有煤基活性炭和生物质基活性炭两种。煤基活性炭以煤炭为原料, 煤炭属于不可再生能源, 不宜过度开发。生物质基活性炭以可再生能源生物质为原料^[9-11], 目前主要为木材活性炭和椰壳活性炭, 较煤基活性炭有着更

收稿日期: 2018-05-18; 定用日期: 2018-09-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180362

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51706160)

作者简介: 刘靖(1994—), 男, 硕士生。联系人: 何选明(1954—), 男, 教授, E-mail: xmingh999@126.com。

大的比表面积、更好的吸附性能^[12-14]。木质、椰壳属于陆生生物质，相较于海洋生物质，其生长占用土地和淡水资源、繁殖周期长^[15]。石莼属于大型海藻，开发利用较少，石莼在某些海域快速疯长使水体表面被大面积覆盖，危害海洋生态系统，大量漂浮在海面的石莼使船舶航行受阻，航海业活动严重受阻^[16-17]。若能将石莼以干馏方式利用^[18]，可得到三相产物，油用来提取高附加值化学品，气可用作工业燃气等，而热解预炭化得到的半焦再经活化可得到高附加值产品活性炭。目前，鲜见将石莼作为活性炭原料被利用的报道。石莼基活性炭的研究可为其他海洋生物质的利用提供一定参考价值和基础数据，扩大了活性炭原料的来源，实现了资源的清洁高效利用。可利用活性炭的碘吸附值来衡量其对液体物质的吸附能力，反映出其微孔数量的多少；可利用活性炭的亚甲基蓝吸附值来衡量其脱色能力，反映其中孔数量的多少。

表 1 样品的元素分析和工业分析
Table 1 Elemental analysis and proximate analysis of samples

	元素分析(ad)				工业分析(ad)				
	w(C)/%	w(H)/%	w(O)/%	w(N)/%	w(S)/%	M/%	A/%	V/%	FC/%
HZ	6.60	5.92	31.91	3.52	1.96	6.59	14.34	70.01	9.06
BJ	40.29	2.67	6.82	1.36	0.35	2.37	37.16	37.53	22.94

注：ad 代表空气干燥基；氧含量通过差分析法计算得到；M、A、V、FC 分别代表水分质量分数、灰分质量分数、挥发分质量分数、固定碳质量分数。

表 2 样品热解半焦中的金属含量
Table 2 Metal content of pyrolysis char

	质量分数/%							
	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe	Ba	Si
BJ	3.84	0.015	2.17	0.21	0.01	2.33	0.12	0.06

1.2 制备

1.2.1 石莼预处理

石莼浸泡 12 h 后过滤，再在 60 °C 鼓风干燥箱中干燥 24 h，最后用球磨机粉碎 3 min，封存备用。

1.2.2 石莼预炭化

预炭化实验装置为自制干馏炉，设置炭化终温为 500 °C，升温速率为 10 °C/min，炭化时间为 30 min，反应结束后样品冷却至室温后取出石莼半焦，封存备用。

1.2.3 石莼半焦活化

活化实验装置为管式炉，活化剂为 KOH，控制 KOH 与石莼半焦质量比(简称碱炭比)分别为 1.0 : 1.0、1.5 : 1.0、2.0 : 1.0、2.5 : 1.0、3.0 : 1.0、3.5 : 1.0；在氮气保护下活化热解半焦，调整活化时间分别为 30、45、60、75、90、105 min；设定活化温度分别为 600、650、700、750、800、850 °C；活化反

本文采用 KOH 法活化石莼炭制备活性炭，对活化工艺进行了探究，以亚甲基蓝吸附值和碘吸附值来评价其吸附性能，采用比表面积分析、FTIR、SEM 等对活性炭结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

碘，AR，天津市大茂化学试剂厂；碘化钾，AR，天津市百世化工有限公司；KOH、磷酸氢二钠，AR，天津市福晨化学试剂厂；亚甲基蓝，生物染色剂(BS)，湘中化学试剂采供站；可溶性淀粉，AR，西陇化工股份有限公司。石莼半焦(BJ)：宁德海藻石莼(HZ)用纯水浸泡 12 h 后过滤烘干，再经粉碎机破碎后过 80 目筛；然后，在干馏炉中进行预炭化后得到 BJ。HZ、BJ 的工业分析和元素分析如表 1 所示，BJ 的金属含量分析如表 2 所示。

应完成后取出活化料，再经盐酸洗后稀释至中性，烘干得到活性炭(AC)，不同条件下制备得到的活性炭占半焦的质量分数为 10%~20%。

1.3 表征

活性炭的表面形貌采用美国 FEI 公司生产的 Nova 400 型扫描电子显微镜进行分析。活性炭表面官能团采用德国 Bruker 公司生产的 Bruker VERTEX 70 型的傅里叶变换红外光谱仪进行分析，以 KBr 为背景进行检测。活性炭的比表面积和孔径分布采用美国 Micro Meritics 公司生产的 ASAP2020HD88 型比表面仪进行分析，用低温(-196 °C)氮气吸附-脱附法检测。采用 GBT12496.10—1999 和 GBT12496.8—1999 测定活性炭的亚甲基蓝吸附值和碘吸附值，以评价活性炭吸附性能。

2 结果与讨论

2.1 活性炭的制备工艺优化

2.1.1 碱炭比对活性炭吸附性能的影响

固定活化温度为 800 °C，活化时间为 60 min，实验方法同 1.2 节，以活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值为评价指标，考察了碱炭比对活性炭吸附

性能的影响, 结果如图 1 所示。

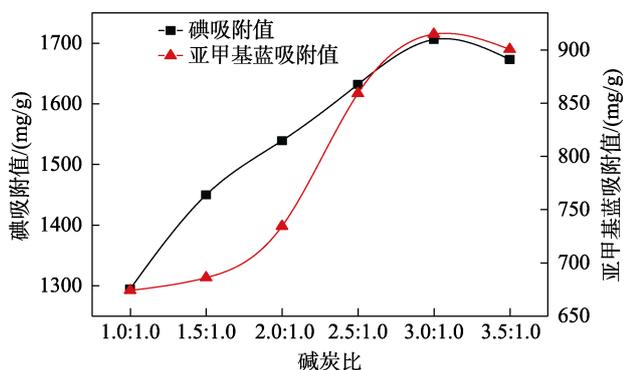
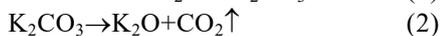
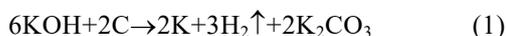


图 1 碱炭比对活性炭吸附性能的影响

Fig. 1 Effect of mass ratio of KOH to semi-coke on the adsorption property of AC

由图 1 可知, 随着碱炭比的增加, 活性炭的亚甲基蓝吸附值和碘吸附值先增大后又减小, 在碱炭比为 3.0 : 1.0 时, 二者达到最大值。原因是, KOH 与 C 反应进而造孔, 反应的主要机理如式(1)~(3)所示。KOH 添加量越多反应越充分, 吸附性能得到提高。当碱炭比达到 3.0 : 1.0 时, KOH 与石莼半焦炭骨架中活性点上的碳刚好完全反应; 当 KOH 含量过多时, 微孔周围的骨架碳原子参与反应, 导致微孔被进一步刻蚀为介孔甚至大孔, 比表面积下降进而导致吸附性能降低^[19]。



2.1.2 活化时间对活性炭吸附性能的影响

固定活化温度为 800 °C, 碱炭比为 3.0 : 1.0, 实验方法同 1.2 节, 考察了活化时间对活性炭吸附性能的影响, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 活化时间较短时, 活化反应进行不完全, 孔结构相对不发达, 活性炭的吸附性能较弱。随着活化时间的不断增加, 石莼的炭骨架上更多的碳与 KOH 反应, 孔结构更加丰富, 活性炭的吸附性能提升。当活化时

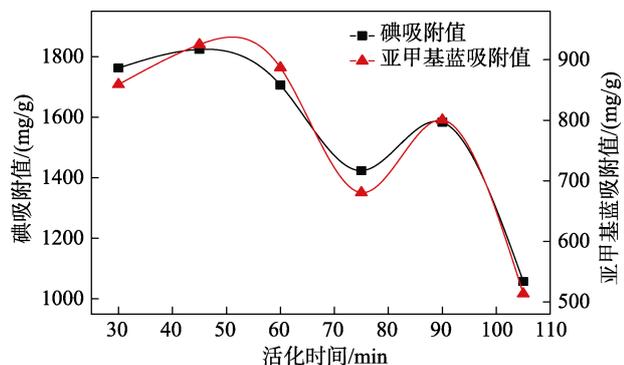


图 2 活化时间对活性炭吸附性能的影响

Fig. 2 Effect of activated time on the adsorption property of AC

间达到 45 min 时, KOH 与炭骨架活性点上的碳反应几乎消耗完全, 微晶之间的微孔基本都被打开, 吸附性能达到最佳^[20]。活化时间过长时, 石莼半焦炭骨架上的碳原子被反应侵蚀, 破坏了已形成的孔结构, 使碘吸附值和亚甲基蓝吸附值降低^[21]。

2.1.3 活化温度对活性炭吸附性能的影响

固定活化时间为 45 min, 碱炭比为 3.0 : 1.0, 实验方法同 1.2 节, 考察了活化温度对活性炭吸附性能的影响, 结果如图 3 所示。一般认为, KOH 活化反应开始时是固-固反应, KOH 随着温度的升高而熔融 (KOH 熔点为 380 °C), 固液反应消耗碳生成 K_2CO_3 ; 当温度继续升高时, K_2CO_3 将被分解成 K_2O 、 CO_2 等, K_2O 进一步与碳反应; 当温度达到 800 °C 左右时, 被 C 还原的金属 K (沸点 762 °C) 以蒸气形式析出, 进入炭微晶之间进一步活化; 但温度再升高时, 过高的温度将烧蚀微孔, 使得已形成的孔隙结构破坏^[8,22]。故活化温度为 800 °C 时, 活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值均达到最大, 分别为 1824.19、914.98 mg/g, 此时活性炭的吸附性能最佳。

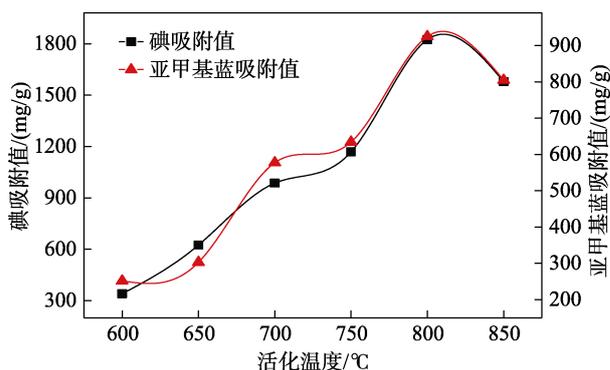


图 3 活化温度对活性炭吸附性能的影响

Fig. 3 Effect of activated temperature on the adsorption property of AC

2.2 比表面积和孔结构分析

将活化温度为 800 °C、碱炭比为 3.0 : 1.0、活化时间为 45 min 条件下制备的活性炭进行 -196 °C 低温氮气吸附-脱附实验, 以分析其比表面积和孔径分布, 绘制了吸附等温线, 采用 BET 法、Langmuir 法计算比面积, H-K 法分析微孔结构, BJH 法分析中孔分布^[7]。

2.2.1 氮气吸附-脱附等温线

图 4 为活性炭的氮气吸附-脱附等温线。由图 4 可知, 吸附等温线属于 IUPAC-IV 型等温线^[23]。根据毛细孔凝聚理论·Kelvin 方程分析^[12], AB 段吸附主要为单分子层吸附, BC 段吸附主要为多分子层吸附, CD 段发生毛细孔凝聚现象, DE 段孔几乎被填满, 吸附达到饱和。CD 段的坡度比较平缓, 说明中孔分

布比较宽，AB 段十分陡，说明吸附表面对被吸附分子作用力较强，大于被吸附分子之间的作用力^[24]。

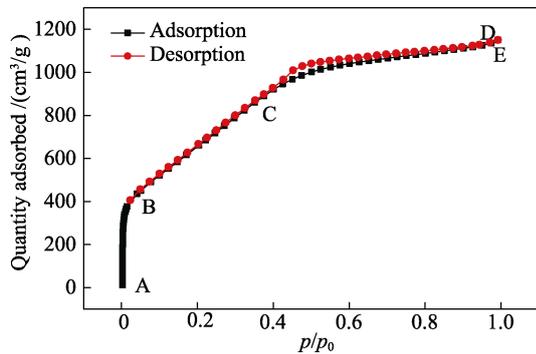


图 4 样品低温氮气吸附-脱附等温线

Fig. 4 Low-temperature N₂ adsorption/desorption isotherms

2.2.2 孔径分布

图 5 为样品孔径分布曲线。由图 5 可知，H-K 法分析活性炭的微孔孔径分布，发现微孔结构丰富，微孔孔径主要集中在 0.5~1.0 nm，在 0.6 nm 处有明显的峰，说明孔径为 0.6 nm 的孔分布最多。BJH 法

对中孔分析可知，活性炭的中孔孔径分布主要集中于 2.0~5.3 nm，在 2.3 nm 处有明显的峰，说明孔径为 2.3 nm 的孔分布最多。这些优良孔结构特性使其满足作为超级电容器电极材料的基本要求，可进一步探索其储能行为。

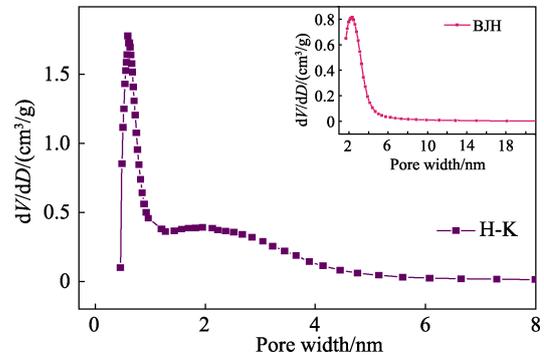


图 5 样品孔径分布曲线

Fig. 5 Pore size distribution curves of AC

2.2.3 样品比表面积分析

表 3 为样品的比表面积参数。

表 3 样品的比表面积参数

Table 3 Specific surface area parameters of AC

样品	BET 比表面积/(m ² /g)	Langmuir 比表面积/(m ² /g)	总孔容/(cm ³ /g)	平均孔径/(nm)
石莼基活性炭	2616.3	4883.5	1.785	2.73
煤基活性炭	2483.0	—	1.410	—
废旧棉织物活性炭	1368.7	—	0.620	6.95
椰壳活性炭	2687.0	—	1.470	—

—代表无此项数据。

由表 3 可知，石莼基活性炭的 BET 比表面积为 2616.3 m²/g，Langmuir 比表面积达到 4883.5 m²/g，总孔容达到 1.785 cm³/g，平均孔径为 2.73 nm，活性炭具有极高的比表面积和孔容，孔结构为微/中孔结构。椰壳基活性炭的 BET 比表面积可达 2687.0 m²/g，石莼基活性炭比表面积略低，但石莼基活性炭的总孔容略大，因为椰壳基活性炭孔径主要集中在 1~2 nm，石莼基活性炭有小于 1 nm 的孔^[12]。石莼基活性炭的 BET 比表面积大于煤基活性炭比表面积 (2483.0 m²/g)，也大于废旧物基 (非生物物质) 活性炭比表面积(1368.7 m²/g)^[20,22]。故石莼基活性炭凭借其高比表面积和微/中孔结构可在储能或吸附领域得以应用。

2.3 红外光谱分析

将石莼半焦与活性炭进行 FTIR 检测，探究活化后表面官能团的变化，结果如图 6 所示。

由图 6 可知，活性炭与石莼半焦的红外吸收峰峰位基本一致，但峰强均有所下降，说明活化后活性炭的官能团种类与数量减少。石莼半焦在 3450.1 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于醇类、酚类、酸类的 O—H 伸缩

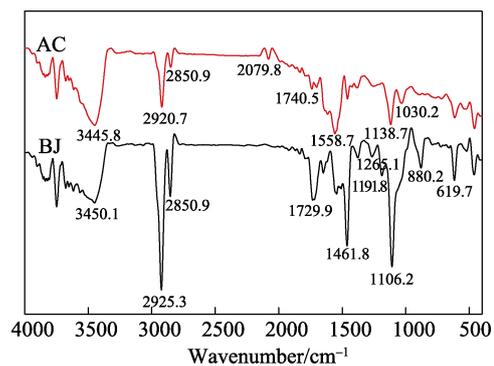


图 6 不同样品的红外光谱图

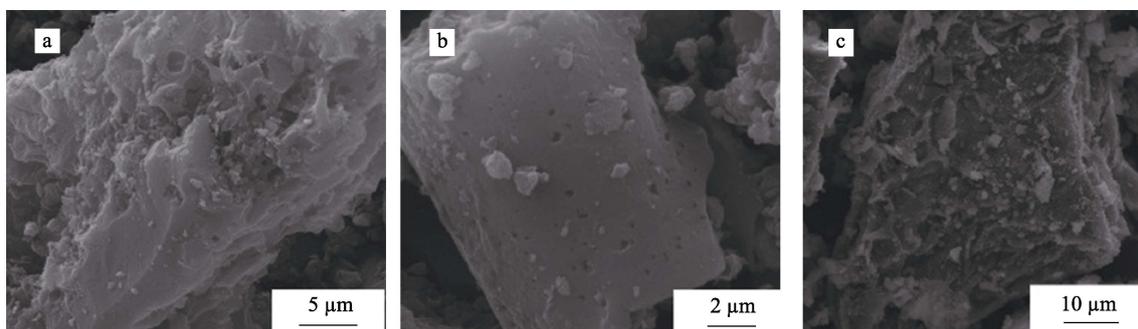
Fig. 6 FTIR spectra of samples

振动，石莼半焦在 1729.9、1265.1、1106.2 cm⁻¹ 处的吸收峰来自于酯类的 C=O 伸缩振动和 C—O—C 的伸缩振动，1450~1600 cm⁻¹ 内的吸收峰来自芳环的 C=C 骨架振动。与石莼半焦相比，石莼基活性炭在 3445.8、1558.7 和 1030.2 cm⁻¹ 处有吸收峰，对应于醇类 O—H、C—O 的伸缩振动；2079.8 cm⁻¹ 处对应于 C≡C 及累积 C=C 的伸缩振动，1740.5、1558.7 cm⁻¹ 分别为 C=O、C=C 的伸缩振动引

起^[21,25]。对比可知, 活性炭具有醇羟基、羰基等特殊官能团, 这些官能团具有一定亲水性, 可增强石莼活性炭在液相吸附中的亲水性。

2.4 扫描电镜分析

活性炭和石莼半焦的表面形貌采用 SEM 进行表征, 结果如图 7 所示。



a、b—不同放大倍数的 AC; c—BJ

图 7 不同样品的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of different samples

由图 7a 可以看出, 活性炭表面十分粗糙, 布满褶皱, 存在明显被刻蚀的迹象。由图 7b 可以更清晰地看见有大量的孔结构存在。图 7c 为石莼半焦的 SEM 图, 可以看出 BJ 表面几乎不存在孔结构。

2.5 X 射线衍射分析

图 8 为石莼基活性炭的 XRD 图谱。

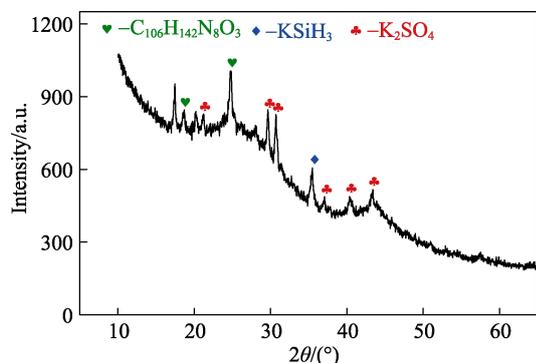


图 8 石莼基活性炭的 XRD 图

Fig. 8 XRD pattern of the prepared AC

由图 8 可知, 石莼基活性炭在 $2\theta=24.7^\circ$ 处有一个较宽的衍射峰 (完整石墨 2θ 为 26.0°), 对应于石墨的(002)晶面, 峰位左移代表活性炭结构存在缺陷, 这对其作为吸附或其他功能型材料是有利的; 在 $2\theta=43.4^\circ$ 处出现较弱的(100)晶面衍射峰, 说明活性炭的微晶层间结构与石墨相似, 活性炭为无定形结构^[21,26]。活性炭 XRD 图谱也出现了较多强度不一的衍射峰, 衍射峰主要对应于含 K、S、Si 等元素化合物的杂质峰^[24], 这与石莼半焦本身成分复杂相关, 与表 1、2 结果一致。

3 结论

(1) 通过热解方式处理石莼, 制得热解半焦再

经活化制备高附加值的活性炭, 实现了资源的多级清洁高效利用; 活性炭表面十分粗糙且布满孔结构, 说明 KOH 具有优良的造孔作用。

(2) 在碱炭比为 3 : 1、活化时间为 45 min、活化温度为 800°C 的条件下, 活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值均达到最大 (1824.19、914.98 mg/g), 表现出优良的吸附性能。

(3) 活性炭 BET 比表面积为 $2616.3\text{ m}^2/\text{g}$, 总孔容为 $1.785\text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径为 2.73 nm; 活性炭微孔和中孔结构丰富, 为微/中孔复合结构。

(4) FTIR、SEM 和 XRD 测试表明, 活性炭含有羟基等特殊官能团, 具有粗糙的孔隙表面及无定形结构。

(5) KOH 活化海洋海藻废弃物石莼, 可制备高比表面积高吸附性能的活性炭。所制活性炭在碘吸附、亚甲基蓝吸附实验中表现优异, 可进一步探究其在工业废水中降低化学需氧量 (COD) 的能力, 也可对其进一步改性, 应用于电容/电池的电极材料, 提高其应用价值。

参考文献:

- [1] Ren Nanqi (任南琪), Zhou Xianjiao (周显娇), GuoWanqian (郭婉茜), *et al.* A review on treatment methods of dye wastewater[J]. CIESC Journal (化工学报), 2013, 64(1): 84-94.
- [2] Zuo Weiyuan (左卫元), Tong Haijuan (仝海娟), Shi Bingfang (史兵方). Cr(VI) adsorption from aqueous solutions using activated carbon modified with Fe [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报), 2015, 9(1): 45-50.
- [3] Tian X, Ma H, Li Z, *et al.* Flute type micropores activated carbon from cotton stalk for high performance supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2017, 359: 88-96
- [4] Lu Q, Xu Y Y, Mu S J, *et al.* The effect of nitrogen and /or boron doping on the electrochemical performance of non-caking coal-derived activated carbons for use as supercapacitor electrodes[J]. New

- Carbon Materials, 2017, 32(5): 442-450.
- [5] Wang Xiaojing (王晓静), Liu Chao (刘超), Dong Yue (董悦), *et al.* Modification of activated carbon with tetrafluoroboric acid and its performance in adsorption desulfurization of dibenzothiophene[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2015, 43(5): 607-613.
- [6] Gao X, Wei X, Zhou J, *et al.* Superior capacitive performance of active carbons derived from *Enteromorpha prolifera*[J]. Electrochimica Acta, 2014, 133(7): 459-466.
- [7] Hesas R H, Arami-Niya A, Wan M A W D, *et al.* Microwave-assisted production of activated carbons from oil palm shell in the presence of CO₂, or N₂, for CO₂ adsorption[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2015, 24(3): 196-205.
- [8] Jiang Jianchun (蒋剑春), Sun Kang (孙康). Review on preparation technology of activated carbon and its application[J]. Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业), 2017, 37(1): 1-13.
- [9] Hu Lijuan (胡立娟), Wu Feng (吴峰), Peng Shanzhi (彭善枝), *et al.* Progress in preparation and utilization of biomass-based activated carbons[J]. Chemistry (化学通报), 2016, 79(3): 205-212.
- [10] Sun Longmei (孙龙梅), Zhang Liping (张丽平), Xue Jianhua (薛建华), *et al.* Research progress on preparation methods and applications of activated carbon[J]. Chemistry & Bioengineering (化学与生物工程), 2016, 33(3): 5-8.
- [11] Zhang Huiping (张会平), Xiao Xinyan (肖新颜), Yang Lichun (杨立春). Preparation of activated carbon from carbonized coconut shell by K₂CO₃ chemical activation[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition) (华南理工大学学报: 自然科学版), 2006, 34(3): 63-66.
- [12] WangYuxin (王玉新), Su Wei (苏伟), Shi Zhiqiang (时志强), *et al.* Preparation and application of activated carbons with high specific surface area from coconut shell[J]. Journal of Tianjing University (天津大学学报), 2008, 41(6): 703-708.
- [13] Huang Shanshan (黄珊珊), Zhao Xiaoyan (赵小燕), Xie Fengmei (谢凤梅), *et al.* Preparation of hyper coal-based activated carbons for electric double layer capacitor[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2014, 42(5): 539-544.
- [14] Liu Pengpeng (刘鹏鹏), Zhou Sukun (周素坤), Wang Chao (王超), *et al.* Preparation and properties of mesoporous activated carbons from NaOH-pretreated corncob residues[J]. Journal of Beijing Forestry University (北京林业大学学报), 2018, 40(3): 128-134.
- [15] Zhao Zhonghua (赵中华), Shi Lei (石磊), Liu Shanshan (刘珊珊). Biomass energy development and marine biomass energy prospects[J]. Science and Management (科学与管理), 2008, 15(4): 13-15.
- [16] Chávez-Sánchez T, Piñón-Gimate A, Serviere-Zaragoza E, *et al.* Ulva blooms in the southwestern Gulf of California: Reproduction and biomass[J]. Estuarine Coastal & Shelf Science, 2018, 200: 202-211.
- [17] Guo Wei (郭伟), Zhao Liang (赵亮), Li Xiumei (李秀梅). The interannual variation of Green Tide in the Yellow Sea[J]. Acta Oceanologica Sinica (海洋学报), 2016, 38(12): 36-45.
- [18] Yi Shuang (易霜), He Xuanming (何选明), Cheng Xiaohan (程晓晗), *et al.* Low temperature coprolysis products of lignite and ulva[J]. Chemical Engineering (化学工程), 2016, 44(7): 64-68.
- [19] Ferrera-Lorenzo N, Fuente E, Suárez-Ruiz I, *et al.* KOH activated carbon from conventional and microwave heating system of a macroalgae waste from the Agar-Agar industry[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 121(1): 25-31.
- [20] Zhang Jian (张建), Hou Yingfei (侯影飞), Zhou Hongyang (周洪洋), *et al.* Study on oil removal from oilfield wastewater using activated semicoke[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报), 2010, 4(2): 355-359.
- [21] Li Haihong (李海红), Yang Pei (杨佩), Xue Hui (薛慧), *et al.* Preparation and characterization of activated carbon from cotton woven waste with potassium hydroxide[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(1): 174-180.
- [22] Yu Junfeng (余峻峰), Chen Peirong (陈培荣), Yu Zhimin (俞志敏), *et al.* Preparation and characteristic of activated carbon from sawdust bio-char by chemical activation with KOH[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学), 2013, 30(9): 1017-1022.
- [23] Xin Baolin (邢宝林), Chen Lunjian (谌伦建), Zhang Chuanxiang (张传祥), *et al.* Study on preparation of coal-based activated carbons by NaOH activation[J]. Coal Conversion (煤炭转化), 2010, 33(1): 69-73.
- [24] Guo Hui (郭晖), Zhang Jisheng (张记升), Zhu Tianxing (朱天星), *et al.* Preparation of high specific surface area activated carbon electrode materials from walnut shell[J]. Materials Review (材料导报), 2016, 30(2): 24-27.
- [25] Wang Gege (王格格), Li Gang (李刚), Lu Jiangyin (陆江银), *et al.* Effect of pyrolysis process on physical structure of biochar[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报), 2016, 10(12): 7289-7293.
- [26] Isahak W N R W, Hamzah N, Nordin N A M, *et al.* Dehydration studies of biomass resources for activated carbon production using BET and XRD techniques[J]. Advanced Materials Research, 2013, 620: 491-495.