

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2017.03.013

# 生物质真空裂解制备磁性活性炭

江洋洋, 丘克强

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 以生物质杉木屑为原料、四氧化三铁为磁性添加剂、十六烷基三甲基氯化铵和聚氧乙烯月桂醚为复配表面活性剂, 采用真空裂解技术, 制备了杉木屑基磁性活性炭。考察了体系压力、活化温度、磁性剂质量分数和活化时间对磁性活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和磁性能的影响。单一因素变量试验结果表明: 磁性活性炭对碘和亚甲基蓝的吸附值随着各体系压力、活化温度和活化时间的增加而呈现出先增大后减小的变化规律性, 而随着磁性剂添加质量分数的增加而降低。综合考虑各因素, 确定其最优制备条件为体系压力 10 kPa、活化温度 450 °C、磁性剂的质量分数 10% 和保温时间 60 min, 此条件下制备的磁性活性炭对碘和亚甲基蓝的吸附值分别为  $935 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $315 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 磁性活性炭的饱和磁化强度为  $8.24 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ , 满足中等强度磁场磁选回收活性炭的要求。

**关键词:** 杉木屑; 磁性活性炭; 真空裂解; 饱和磁化强度

中图分类号: TQ424.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2017)03-0075-07

## Preparation of Magnetic Activated Carbon by Biomass Pyrolysis Under Vacuum Condition

JIANG Yangyang, QIU Keqiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Taking Chinese fir sawdust as raw materials,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  as the magnetic agent, and hexadecyltrimethylammonium chloride as well as polyoxyethylene lauryl ether as the surfactant, a successful preparation of magnetic activated carbon has been achieved by adopting vacuum pyrolysis technique. An investigation has been made of the effects of the system pressure, activation temperature, magnetic agent mass fraction and activation time on iodine adsorption value, methylene blue adsorption value as well as magnetic properties of magnetic activated carbon. Test results of the single factor variables show that: the adsorption of iodine and methylene blue on the magnetic activated carbon has shown an initial increasing and then decreasing trend with the increase of pressure, activation temperature and activation time, which shows a decreasing tendency with the increase of mass fraction of magnetic additives. All the factors taken into consideration, the optimum preparation conditions are as follows: its system pressure 10 kPa, its activation temperature 450 DEG C, its magnetic agent mass fraction 10% and its holding time 60 min. Under the optimal conditions, the adsorption value of iodine and methylthionine chloride with magnetic activated carbon will be  $935 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $315 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  respectively, while the saturation magnetization of the prepared magnetic activated carbon will be  $8.24 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ , which meets the requirements of recycling activated carbon in medium intensity magnetic fields.

**Keywords:** fir sawdust; magnetic activated carbon; vacuum pyrolysis; saturation magnetization

收稿日期: 2017-04-04

基金项目: 国家科技支撑计划基金资助项目(2015BAL04B02), 中南大学米塔尔创新科研基金资助项目(MX2016423)

作者简介: 江洋洋(1990-), 女, 江西九江人, 中南大学硕士生, 主要研究方向为真空热解, E-mail: 15200941210@163.com

通信作者: 丘克强(1956-), 男, 广东梅县人, 中南大学教授, 博士生导师, 主要从事二次资源回收与利用方面的研究, E-mail: qiuwhs@sohu.com

## 0 引言

我国是活性炭消耗量最大的国家,目前其需求量达 60 万 t/a,且在增长。但使用后的活性炭很难回收,处理不当会污染环境。目前主要利用过滤法回收活性炭,但该方法不适用于小颗粒活性炭的回收,且易造成塞网堵塞问题。向活性炭内部引入磁性剂<sup>[1]</sup>,即给活性炭赋磁制备磁性活性炭,再利用磁分离技术可很好地回收活性炭,且该分离技术具操作简单、处理量大和速度快等优点。磁性活性炭具有磁性、吸附性和可回收性,因此在很多领域均有应用,例如用于回收尾矿黄金<sup>[2]</sup>;用于处理废水中的有机物<sup>[3]</sup>和重金属离子<sup>[4]</sup>;用于医学上治疗肿瘤<sup>[5]</sup>和光催化材料行业<sup>[6]</sup>等。因此,制备可回收的磁性活性炭不仅是吸附剂行业,也是采矿、污水处理、医疗及材料等领域普遍关注的热点问题。

目前国内外主要是以现成活性炭为原料,通过黏结、混合、吸附或共沉淀将磁性添加剂与活性炭结合制备磁性活性炭<sup>[7-9]</sup>。相应地,其制备方法可分为黏结法、共沉淀法<sup>[10]</sup>、水热法<sup>[11]</sup>和高温煅烧法<sup>[12]</sup>等。但黏结法和水热法容易造成磁性活性炭孔径堵塞,吸附性较差;而共沉淀法和高温活化法存在能源消耗大的问题。相较而言,低温下制备具有高吸附性能磁性活性炭的方法还很少。真空条件能降低反应活化能,且有利于制备高性能的活性炭<sup>[13]</sup>,但目前采用真空裂解技术制备磁性活性炭的研究还较少。另外,磁性活性炭原料一般为现成的活性炭<sup>[14]</sup>或煤<sup>[15]</sup>,成本较高。近年来,越来越多的科研工作者直接以废弃生物质<sup>[16-17]</sup>为原料制备磁性活性炭,该方法不仅可以解决废弃物污染环境<sup>[18]</sup>的问题,变废为宝,实现资源化利用;还可以让磁性剂参与生物质裂解制备活性炭的整个过程,有利于磁性剂进入活性炭内部,不易脱落;另外,还简化了工艺流程<sup>[19]</sup>。本研究拟直接以废弃的生物质——杉木屑为原料、四氧化三铁为磁性添加剂、十六烷基三甲基氯化铵和聚氧乙烯月桂醚为复配表面活性剂,采用真空裂解技术,以一步法制备杉木屑基磁性活性炭。并系统考察体系压力、活化温度、磁性剂添加量之比和活化时间对磁性活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和磁性能的影响,以便为工业化生产生物质磁性活性炭提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂和仪器

1) 材料与试剂。杉木屑,来自江西省某木材加工厂。氯化锌、浓硫酸、浓盐酸、氯化铁、碘、碘化钾、

十六烷基三甲基氯化铵、碘、碘化钾、硫代硫酸钠、重铬酸钾、硫酸铜,均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂。可溶性淀粉(分析纯)、聚氧乙烯月桂醚(优级纯),国药集团化学试剂有限公司;亚甲基蓝(纯度为 98.5%),天津市化学试剂研究所。

2) 主要仪器。722 可见一分光光度计,上海泰宇恒平科学仪器有限公司;HY-2 调速多用振荡器,国华电器有限公司;WTS 型温控装置,东南大学自动化仪表研究所;DWJ-3L 低温冷阱,北京松源华兴科技发展有限公司;TW-1A 型旋片式真空泵,温岭市挺威真空设备有限公司;FW177 型中草药粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司;DP-A 型精密数字压力计,南京桑力电子设备厂;20 目和 200 目标准检验筛,辽宁省金属制品厂;101-0AB 电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;加热电阻炉及不锈钢反应器,自制。

### 1.2 实验方法

图 1 所示为真空条件制备磁性活性炭流程图。

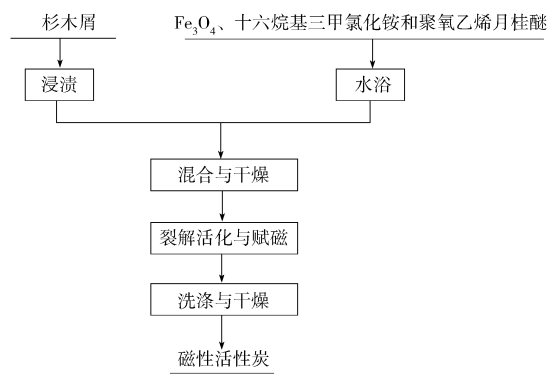


图 1 真空条件制备磁性活性炭流程图

Fig. 1 Flow chart of the preparation of magnetic activated carbon under vacuum condition

具体操作如下:取干燥的杉木屑,用粉碎机粉碎,过 20 目标准选择筛。另称取 20 g 氯化锌,用 50 g 水溶解,并滴加 3 mL 浓盐酸,防止氯化锌水解。称取 10 g 备用的杉木屑加入氯化锌溶液中,搅拌使杉木屑完全浸没在氯化锌溶液中,并浸渍 24 h。分别称取相同质量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、十六烷基三甲基氯化铵和聚氧乙烯月桂醚,将三者加水搅拌,混合均匀,并在 70 °C 条件下水浴 1 h,得到备用的磁化剂。将被氯化锌浸渍后的杉木屑和备用的磁化剂混合均匀后,于 105 °C 条件下烘干。

称取上述 10 g 预处理后的原料,并置于自制的反应器中,连接反应装置,确保装置的密封性能良好后,打开真空泵并调至一定压力。设置所需的初始温度、升温速率、最终温度、反应时间和保温温度,然后运行反应装置。反应完毕,待装置里面温度降低到 200 °C 以下后,关闭真空泵、冷阱和压力计。

待冷却至室温后, 取出反应器中的磁性活性炭, 将其在沸水中煮沸一段时间, 然后用蒸馏水清洗数次, 至溶液 pH 值呈中性后烘干。研磨磁性活性炭, 粉碎后过 200 目标准筛, 再烘干, 即可得磁性活性炭。

### 1.3 分析方法

1) 按照 GB/T 12496.10—1999 《木质活性炭检验方法 亚甲基蓝吸附值的测定》要求测定磁性活性炭的亚甲基蓝吸附值。

2) 按照 GB/T 12496.8—1999 《木质活性炭试验方法 碘吸附值的测定》要求测定磁性活性炭的碘吸附值。

3) 采用美国 Quantum Design 公司多功能物性测量系统 (physical property measurement system, PPMS) 测定磁性活性炭的饱和磁化强度。

4) 采用美国 FEI 公司的 QUANTA 200 环境扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 分析磁性活性炭的表面形貌。

5) 采用德国产的 Bruer Axs D8 Advance 型 X 射线全自动衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 分析磁性活性炭的物相。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁性活性炭的表征

#### 2.1.1 磁性活性炭的扫描电镜图

图 2 a~b 为无磁性添加剂活性炭的 SEM 图, c~d 为磁性活性炭的背散射电子成像 (back scattered electron imaging, BSE) 图。

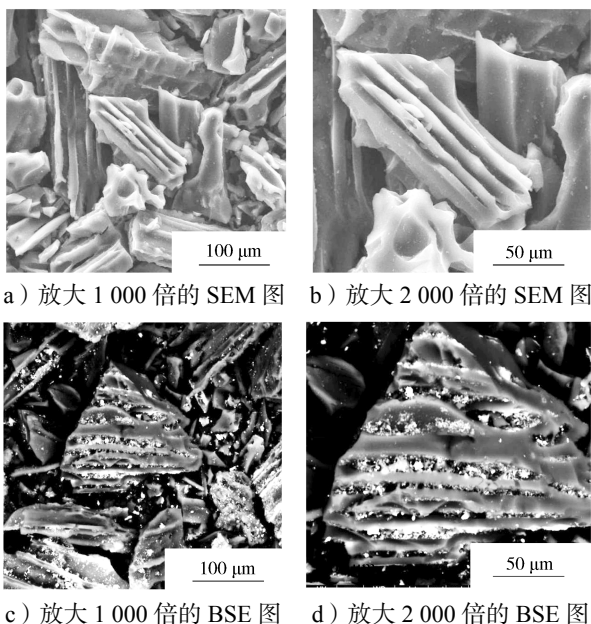


图 2 活性炭的 SEM 图及磁性活性炭的 BSE 图

Fig. 2 SEM images of activated carbon and SEM and BSE of magnetic activated carbon

图 2 中, 无磁性添加剂的活性炭和磁性活性炭制备条件如下: 活化温度为 450 °C, 体系压力为 10 kPa, 反应时间为 60 min, 其中磁性活性炭的磁性剂添加质量分数为 10%。

由图 2a~b 可以看出, 真空下无磁性添加剂的活性炭的表面光滑, 无凸起物附着在表面和孔径内。而由图 c~d 可以得知, 添加了磁性剂的磁性活性炭的表面和内部导管内部粗糙不平, 呈凹凸状, 孔径内塞有丰富的附着物。且附着物为白色, 在背散射成像中, 原子序数越大, 背散射电子越多, 反映在图片上其颜色越亮; 结合下面磁性活性炭的 XRD 图可知, 附着物主要为磁性添加剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。另外, 图中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  几乎全部附着在活性炭内部导管内, 无散落在活性炭外的磁性颗粒。

#### 2.1.2 磁性活性炭的物相分析

综合考虑所得磁性活性炭的吸附性能与磁性能, 确定最优制备条件如下: 反应温度为 450 °C, 体系压力为 10 kPa, 反应时间为 60 min。图 3 所示为最优条件下制备的无磁性添加剂的活性炭与磁性活性炭的 XRD 图。

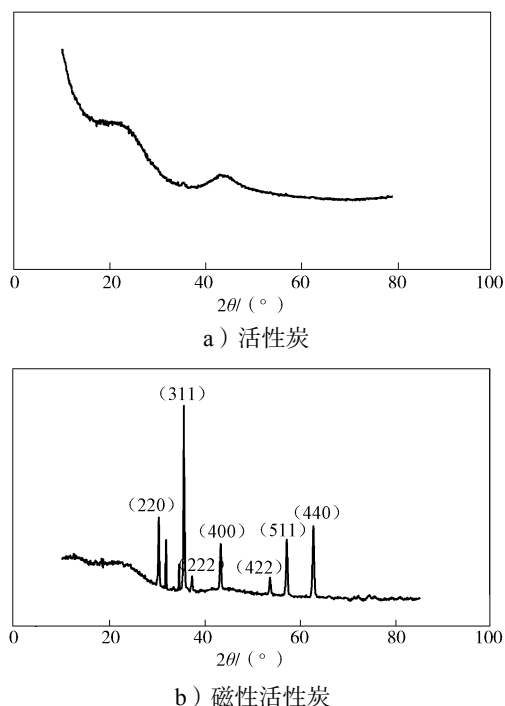


图 3 最优条件下活性炭及磁性活性炭的 XRD 图

Fig. 3 XRD images of activated carbon and magnetic activated carbon under the optimal condition

图 3a 为活性炭的 XRD 图, 观察该图可知其呈平缓不尖锐的大鼓包状, 无明显衍射峰, 说明活性炭为无定型结构。图 3b 为磁性活性炭的 XRD 图, 在  $2\theta=30.3^\circ, 35.6^\circ, 37.3^\circ, 43.3^\circ, 53.8^\circ, 57.3^\circ$  和  $62.9^\circ$  等处出现了强衍射峰, 分别是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 220,

311, 222, 400, 422, 511 和 440 等晶面的衍射峰, 与四氧化三铁的标准卡片 (PDF65-3107) 一致。物相分析结果说明, 在上述条件下制备的磁性活性炭中磁体为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 加入的磁性剂四氧化三铁在杉木屑真空裂解过程中未被氧化, 也没有与原料发生反应。其中最强的衍射峰为 (311), 此时  $\theta=17.8^\circ$ , 根据德拜谢乐 (Debye Scherrer) 公式近似计算可知, 磁性活性炭中四氧化三铁颗粒的平均晶粒大小为 24.3 nm, 结晶度较高。另外, 该 XRD 图中还出现了少量杂峰, 其中  $2\theta=31.8^\circ$  为 ZnO 的特征衍射峰, 这可能是因为在样品中添加的氯化锌在高温下发生反应, 生成了不溶于水的氧化锌。

## 2.2 活化温度对磁性活性炭性能的影响

控制升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 活化时间为 60 min, 体系压力为 10 kPa, 磁性剂添加质量分数为 10% 不变, 改变活化温度, 在真空下高温活化、裂解杉木屑制备磁性活性炭, 所得磁性活性炭的碘吸附性能和亚甲基蓝吸附值如图 4 所示。

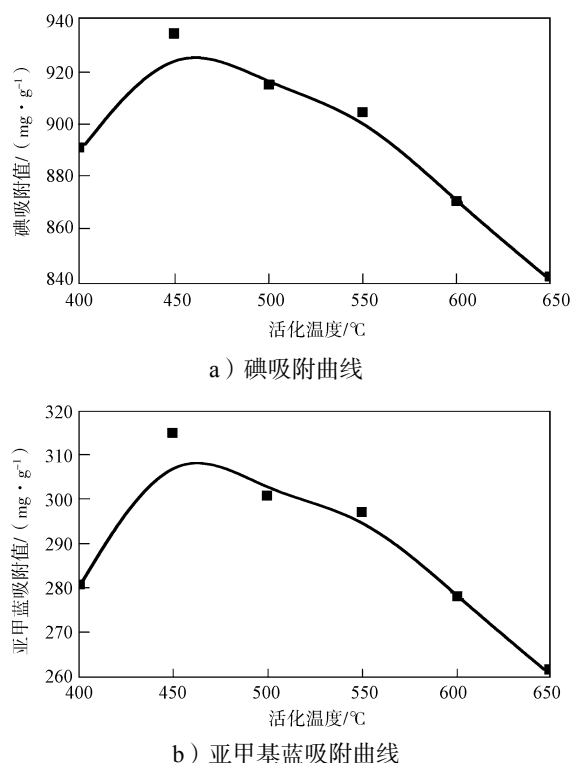


图 4 活化温度对磁性活性炭吸附性能的影响

Fig. 4 Effect of activation temperature on adsorption properties of magnetic activated carbon

根据图 4a 所示的碘吸附曲线可以得知, 随着活化温度的不断升高, 碘吸附值呈现出先增大后减少的变化趋势, 且在  $450^\circ\text{C}$  时制备的磁性活性炭对碘的吸附值最大, 为  $935\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由图 4b 所示亚甲基蓝吸附曲线可以得知, 随着活化温度升高, 亚甲基

蓝的吸附值曲线也是先升高后逐渐下降。在活化温度为  $450^\circ\text{C}$  时, 制备的磁性活性炭对亚甲基蓝的吸附值最大, 为  $315\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是因为, 反应开始阶段, 随着活化温度的升高, 杉木屑中浸渍的  $\text{ZnCl}_2$  的活化程度加深, 因而加强了原料的脱水作用, 高温下裂解灰分顺着内部孔径和导管被真空泵迅速抽离, 有利于形成大量的孔结构, 磁性活性炭的吸附性增强。达  $450^\circ\text{C}$  以后, 继续升高活化温度, 一方面, 活化程度加深, 炭结构被裂解, 严重破坏了孔结构, 孔径数量减少; 另一方面, 磁性活性炭在较高温度下会收缩, 比表面积和孔径体积减小<sup>[20]</sup>, 这两个原因均会导致碘和亚甲基蓝吸附值减小。

表 1 所示为不同的活化温度下制备的磁性活性炭的饱和磁化强度。

表 1 活化温度对磁性活性炭磁性能的影响

Table 1 Effect of activation temperature on magnetic properties of magnetic activated carbon

活化温度 / ( $^\circ\text{C}$ )	400	450	500	550	600
饱和磁化强度 / ( $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ )	4.42	8.24	3.47	3.52	5.10

分析表 1 中的数据可以得知, 随着活化温度的升高, 饱和磁化强度呈现出先升高再下降的变化趋势。当温度在  $400\sim 600^\circ\text{C}$  范围时, 所制备的磁性活性炭的饱和磁化强度在  $3.47\sim 8.24\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  范围内, 且在活化温度为  $450^\circ\text{C}$  时, 饱和磁化强度达最大值, 为  $8.24\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ , 满足中等强度磁场磁选回收活性炭的要求。这可能是因为: 在低温时, 杉木屑的灰分未裂解完全, 一定质量的磁性活性炭内含有的磁性剂较少, 磁性活性炭的饱和磁化强度较小; 温度达到  $450^\circ\text{C}$  时, 杉木屑中的易挥发成份被挥发干净, 此时饱和磁化强度最大; 温度继续升高,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  自身可能发生相转变, 或被 C 还原成无磁性的  $\text{FeO}$  或  $\text{Fe}^{[21]}$ , 导致饱和磁化强度下降。不同温度下的磁性剂结构与组分还需进一步探索。

考虑磁性活性炭的吸附性与磁性, 确定最佳活化温度为  $450^\circ\text{C}$ , 而一般在常压下制备磁性活性炭所需的活化温度在  $800^\circ\text{C}$  以上<sup>[22]</sup>, 可见, 本实验所提出的方法在真空下制备磁性活性炭, 能降低反应活化温度, 减少能源消耗。

## 2.3 不同体系压力对磁性活性炭性能的影响

控制升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、活化时间为 60 min、活化温度为  $450^\circ\text{C}$ 、磁性剂的添加质量分数为 10% 不变, 以杉木屑为原料, 改变体系压力, 所得磁性活性炭的碘吸附性能和亚甲基蓝吸附性能如图 5 所示。

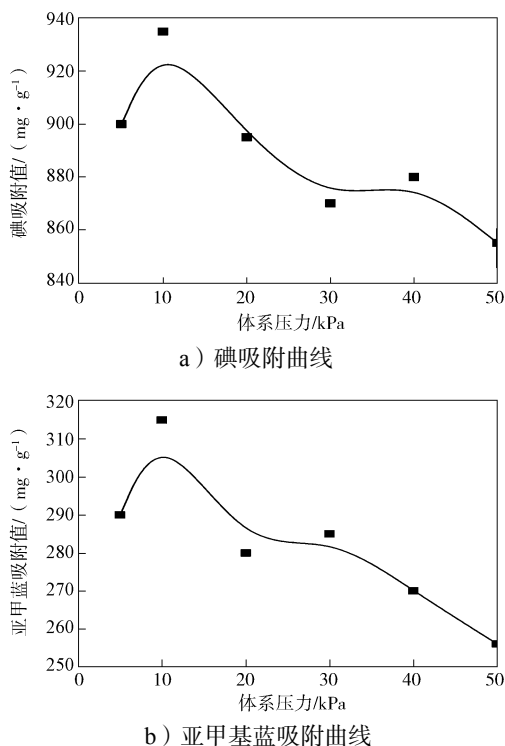


图5 体系压力对磁性活性炭吸附性能的影响  
Fig. 5 Effect of system pressure on the adsorption of magnetic activated carbon

由图5可以得知,随着体系压力的增大,磁性活性炭对碘和亚甲基蓝的吸附值先增大后减小。在10 kPa时,磁性活性炭对碘和亚甲基蓝的吸附值均最大,分别为935 mg·g<sup>-1</sup>和315 mg·g<sup>-1</sup>。其后,体系压力越大,碘和亚甲基蓝的吸附值越小。出现这一现象的可能原因是:一方面,压力越大,真空度越小,装置内的氧气含量越多,杉木屑越容易被氧化,磁性活性炭内部的孔结构被破坏得越严重<sup>[23]</sup>;另一方面,杉木屑裂解后的含碳物质被抽离炭结构的速度小,造成部分孔径被堵塞<sup>[24]</sup>。因此,磁性活性炭的孔径体积减小,磁性活性炭对碘和亚甲基蓝的吸附值也减少。但是当体系压力过小时,ZnCl<sub>2</sub>的挥发速度加快,活化效果变差,磁性活性炭比表面积与孔径体积变小;另外,裂解成份挥发过快,反而会破坏孔结构<sup>[13]</sup>,从而导致磁性活性炭的碘和亚甲基蓝吸附值下降。

表2为不同体系压力下制备的磁性活性炭的饱和磁化强度。

表2 体系压力对磁性活性炭磁性能的影响

Table 2 Effect of system pressure on magnetic properties of magnetic activated carbon

体系压力/kPa	10	20	30	40
饱和磁化强度/(emu·g <sup>-1</sup> )	8.24	5.06	3.26	4.75

根据表2中的数据可知,体系压力越大,其饱和

磁化强度越小。可见,体系压力越小,越有利于制备磁性能好的磁性活性炭。当体系压力为10 kPa时,饱和磁化强度值最大,为8.24 emu·g<sup>-1</sup>。

#### 2.4 磁性剂添加量对磁性活性炭性能的影响

控制升温速率为10 °C/min,保温时间为60 min,体系压力为10 kPa,裂解温度为450 °C不变,在真空下高温活化、裂解杉木屑制备磁性活性炭,所得磁性活性炭的磁性能、碘吸附性能和亚甲基蓝吸附性能如图6所示。由图6可知,随着磁性剂添加量的增多,所得磁性活性炭的碘和亚甲基蓝吸附值都减小。原因是:一方面,随着磁性剂添加量的增加,一定质量的磁性活性炭内的活性炭含量减少,对碘和亚甲基蓝的吸附量减少;另一方面,在活化过程中,附着在生物质表面的磁性剂有部分进入结构内部,堵塞孔径,造成孔径体积下降。

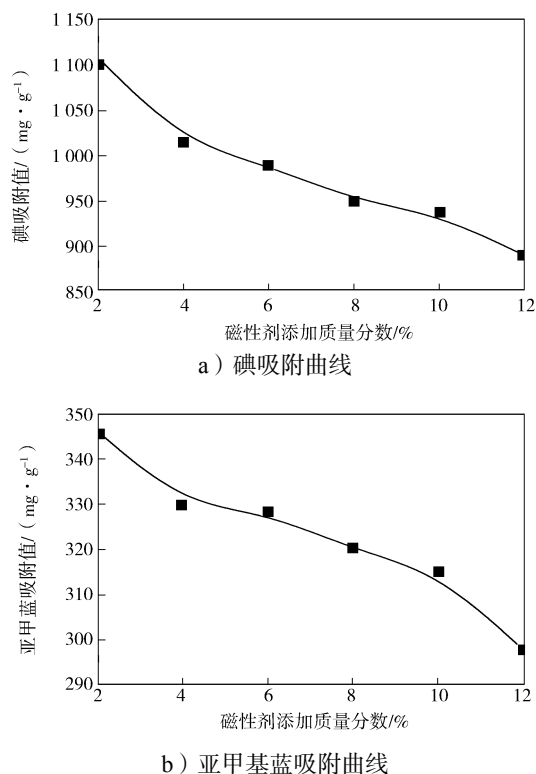


图6 磁性剂添加量对磁性活性炭吸附性能的影响  
Fig. 6 Effect of magnetic additives on the adsorption properties of magnetic activated carbon

表3为添加不同质量分数磁性剂制备的磁性活性炭的饱和磁化强度。根据表中的数据可知,磁性剂添加量越大,磁性活性炭的饱和磁化强度越大。因此,综合考虑磁性活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和饱和磁化强度,确定最佳磁性剂的添加质量分数为10%。此条件下制备的磁性活性炭的饱和磁化强度为8.24 emu·g<sup>-1</sup>,碘吸附值和亚甲基蓝吸附值分别为935 mg·g<sup>-1</sup>和315 mg·g<sup>-1</sup>。

表3 磁性剂添加量对磁性活性炭磁性能的影响

Table 3 Effect of magnetic additives on magnetic properties of magnetic activated carbon

磁性剂添加质量分数 / %	4	6	8	10	12
饱和磁化强度 / ( $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0.69	4.01	6.49	8.24	10.43

#### 2.4 活化时间对磁性活性炭性能的影响

确定升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、体系压力为  $10\text{ kPa}$ 、裂解温度为  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、磁性剂添加质量分数为  $10\%$  不变,以杉木屑为原料,改变裂解时间,所得磁性活性炭的碘吸附性能和亚甲基蓝吸附性能见图 7。

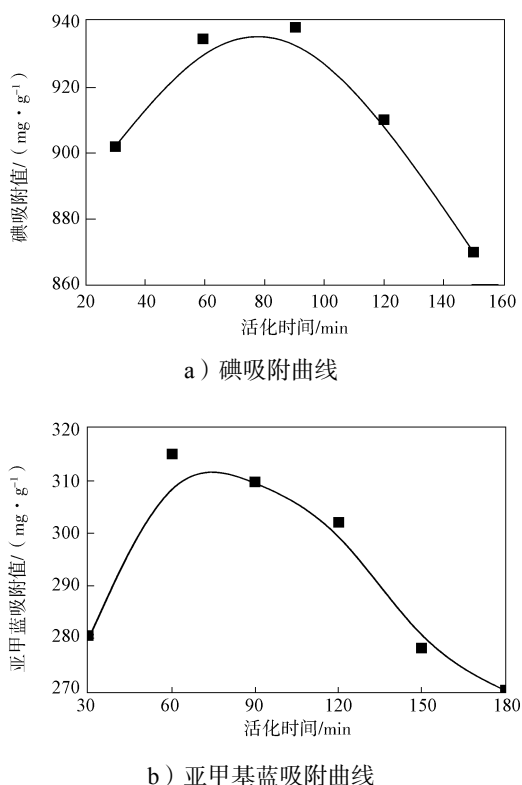


图7 活化温度对磁性活性炭吸附性能的影响

Fig. 7 Effect of activation temperature on the adsorption properties of magnetic activated carbon

由图 7 可知,随着活化时间的增加,所得磁性活性炭的碘和亚甲基蓝吸附值均先增大后减小。在活化时间为  $90\text{ min}$  时,碘吸附值最大,而亚甲基蓝吸附值在  $60\text{ min}$  时最大。一般情况下,亚甲基蓝吸附值与中孔的数量有关,而碘吸附值与微孔的数量有关<sup>[25]</sup>。刚开始,随着活化时间的增加,中孔和微孔的数量均增加;一定时间后,随着活化时间的进一步增加,杉木屑内部深度裂解,微孔数量增加,部分微孔转变为中孔,中孔转变为大孔,最后中孔和微孔数量均减小。这一现象导致了碘吸附值与亚甲基蓝吸附值的极值出现时间存在差异。

### 3 结论

综合考虑体系压力、活化温度、磁性剂添加量之比和活化时间对磁性活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值和磁性能的影响,最终确定磁性活性炭的最佳制备条件如下:体系压力为  $10\text{ kPa}$ 、活化温度为  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、磁性剂添加质量分数为  $10\%$ 、活化时间为  $60\text{ min}$ ;在该制备条件下,制备的磁性活性炭对碘和亚甲基蓝的吸附值分别为  $935\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $315\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

经 SEM 与 XRD 检测确定,最佳制备条件下制备的磁性活性炭表面与导管内附有丰富的磁性剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。磁性活性炭的饱和磁化强度为  $8.24\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ,达到中等强度的磁场磁选回收活性炭的要求。

#### 参考文献:

- [1] MAHMOUD M E, AHMED S B, OSMAN M M, et al. A Novel Composite of Nanomagnetite-Immobilized-Baker's Yeast on the Surface of Activated Carbon for Magnetic Solid Phase Extraction of  $\text{Hg}(\text{II})$ [J]. Fuel, 2015, 139(1): 614-621.
- [2] 石同吉. 氰化提金技术发展现状评述[J]. 黄金科学技术, 2001, 9(6): 22-29.  
SHI Tongji. Discussion on Developing Technique Status Extrating Gold Form Cyanide[J]. Gold Science and Technology, 2001, 9(6): 22-29.
- [3] GONG J L, WANG B, ZENG G M, et al. Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution Using Magnetic Multi-Wall Carbon Nanotube Nanocomposite as Adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2/3): 1517-1522.
- [4] PYRZYNSKA K, BYSTRZEJEWSKI M. Comparative Study of Heavy Metal Ions Sorption onto Activated Carbon, Carbon Nanotubes, and Carbon-Encapsulated Magnetic Nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 362(1/2/3): 102-109.
- [5] RUDGE S, PETERSON C, VESSELY C, et al. Adsorption and Desorption of Chemotherapeutic Drugs from a Magnetically Targeted Carrier (MTC)[J]. Journal of Controlled Release, 2001, 74(1/2/3): 335-340.
- [6] WANG S, ZHOU S. Titania Deposited on Soft Magnetic Activated Carbon as a Magnetically Separable Photocatalyst with Enhanced Activity[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(21): 6191-6198.
- [7] KAKAVANDI B, KALANTARY R R, JAFARI A J, et al. Pb (II) Adsorption onto a Magnetic Composite of Activated Carbon and Superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles: Experimental and Modeling Study[J].

- CLEAN-Soil, Air, Water, 2015, 43(8): 1157-1166.
- [8] ZHAO Hongying, WANG Yujing, WANG Yanbin, et al. Electro-Fenton Oxidation of Pesticides with a Novel  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Activated Carbon Aerogel}$  Cathode: High Activity, Wide pH Range and Catalytic Mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 125: 120-127.
- [9] FILIPPOU O, DELIYANNI E A, SAMANIDOU V F. Fabrication and Evaluation of Magnetic Activated Carbon as Adsorbent for Ultrasonic Assisted Magnetic Solid Phase Dispersive Extraction of Bisphenol A from Milk Prior to High Performance Liquid Chromatographic Analysis with Ultraviolet Detection[J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1479: 20-31.
- [10] SHEN Y F, TANG J, NIE Z H, et al. Preparation and Application of Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles for Wastewater Purification[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 68(3): 312-319.
- [11] YANG N, ZHU S, ZHANG D, et al. Synthesis and Properties of Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Activated Carbon Nanocomposite Particles for Dye Removal[J]. Materials Letters, 2008, 62(4/5): 645-647.
- [12] 韩 军. 新疆煤质活性炭 / 磁性活性炭的制备及其吸附性能的研究 [D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2012.  
HAN Jun. The Preparation of the Xinjiang Coal-Based Activated Carbon/Magnetic Activated Carbon and Adsorptivity Research[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2012.
- [13] 杨 娟. 生物质资源制备高品质活性炭的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2011.  
YANG Juan. Study on the Preparation of High Quality Activated Carbon from Biomass Resources[D]. Changsha: Central South University, 2011
- [14] CHEN W, PARETTE R, ZOU J, et al. Arsenic Removal by Iron-Modified Activated Carbon[J]. Water Research, 2007, 41(9): 1851-1858.
- [15] 徐龙君, 刘 科, 刘成伦. 一种煤基磁性活性炭的制备方法及其煤基磁性活性炭: CN101972629A[P]. 2011-02-16.  
XU Longjun, LIU Ke, LIU Chenglun. A Method for Preparing Coal Based Magnetic Activated Carbon and Its Coal Based Magnetic Activated Carbon: CN101972629A[P]. 2011-02-16.
- [16] MOHAN D, SARSWAT A, SINGH V K, et al. Development of Magnetic Activated Carbon from Almond Shells for Trinitrophenol Removal from Water[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(2/3): 1111-1125.
- [17] 罗珍贞, 王星敏, 汤 敏, 等. 原位掺铁制备磁性活性炭吸附处理苯胺 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 5203-5209.  
LUO Zhenzhen, WANG Xingmin, TANG Min, et al. In-Situ Preparation of Magnetic Activated Carbon and Removal Performance of Aniline[J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(9): 5203-5209.
- [18] 刘竹林, 王建丽, 黄艳贵, 等. 农作物废弃物-铁精矿球团性能研究 [J]. 湖南工业大学学报, 2013, 27(6): 73-77.  
LIU Zhulin, WANG Jianli, HUANG Yangui, et al. Research on the Properties of Agricultural Residuals-Iron Concentrate Pellets[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2013, 27(6): 73-77.
- [19] 和艳丽. 磁性活性炭的制备及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对活性炭孔结构影响的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2014.  
HE Yanli. Study on the Preparation of Magnetic Activated Carbon and the Effect of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  on the Pore Structure of Activated Carbon[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [20] HAYASHI J I, KAZEHAAYA A, MUROYAMA K, et al. Preparation of Activated Carbon from Lignin by Chemical Activation[J]. Carbon, 2000, 38(13): 1873-1878.
- [21] 陶利春. 磁性花生壳基活性炭的制备及其吸附性能研究 [D]. 西安: 西南交通大学, 2016.  
TAO Lichun. Study on Preparation and Adsorption Properties of Magnetic Peanut Shell Based Activated Carbon[D]. Xi'an: Southwest Jiaotong University, 2016.
- [22] ZHANG S, TAO L, ZHANG Y, et al. The Role and Mechanism of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in the Preparation of Magnetic Peanut Shell Based Activated Carbon[J]. Powder Technology, 2016, 295: 152-160.
- [23] YANG J, QIU K. Development of High Surface Area Mesoporous Activated Carbons from Herb Residues[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 167(1): 148-154.
- [24] CAO N Z, DARMSTADT H, ROY C. Activated Carbon Produced from Charcoal Obtained by Vacuum Pyrolysis of Softwood Bark Residues[J]. Energy & Fuels, 2001, 15(5): 1263-1269.
- [25] BACAOUI A, DAHBI A, YAACOUBI A, et al. Experimental Design to Optimize Preparation of Activated Carbons for Use in Water Treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(17): 3844-3849.

(责任编辑: 廖友媛)