

## 碱炭比及活化温度对稻壳活性炭极微孔的影响

李大伟<sup>1,2</sup>, 马腾飞<sup>1,3</sup>, 田原宇<sup>1,2</sup>, 朱锡锋<sup>4</sup>, 乔英云<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学(华东) 化工学院, 青岛 266580; 2. 山东科技大学 低碳能源化工重点实验室, 青岛 266590; 3. 中国石油天然气股份有限公司 辽阳石化分公司, 辽阳 111003; 4. 中国科技大学 安徽省生物质洁净能源重点实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 采用 N<sub>2</sub> 吸附、CO<sub>2</sub> 吸附和热重红外联用等技术手段, 考察了在 KOH 活化稻壳炭的过程中碱炭比和活化温度对活性炭极微孔的影响。结果表明: 在不同碱炭比(0.6 : 1~3 : 1)和活化温度(640~780℃)下制备的稻壳活性炭, 极微孔主要分布在 0.42~0.70 nm。当碱炭比增加时, 极微孔孔容先增大后减小; 而当活化温度升高时, 极微孔孔容呈降低趋势。极微孔率随碱炭比或活化温度的升高而单调递减。在活化温度为 640℃、碱炭比为 1 : 1 时, 可得极微孔孔容为 0.149 mL/g、极微孔率达 36.3%的微孔活性炭。活性炭的极微孔孔容与其在 10<sup>4</sup> Pa 时的 CO<sub>2</sub> 吸附量高度线性相关。

**关键词:** 活性炭; 极微孔; KOH; 稻壳

**中图分类号:** TQ424 **文献标识码:** A

## Effects of Alkali/Char Ratio and Activation Temperature on Ultramicropores of Rice Husk Active Carbon

LI Da-Wei<sup>1,2</sup>, MA Teng-Fei<sup>1,3</sup>, TIAN Yuan-Yu<sup>1,2</sup>, ZHU Xi-Feng<sup>4</sup>, QIAO Ying-Yun<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China; 2. Research Centre for Low-carbon Energy Sources, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 3. PetroChina Liaoyang Petrochemical Company, Liaoyang 111003, China; 4. Key Laboratory for Biomass Clean Energy of Anhui Province, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Porous carbons were prepared by KOH activation of rice husk char at alkali/char ratios of 0.6 : 1 to 3 : 1 and activation temperatures from 640℃ to 780℃. The obtained porous carbons were characterized using N<sub>2</sub> adsorption and desorption technique, CO<sub>2</sub> adsorption, TG-FTIR analyses. The results indicate that the ultramicropore size of the prepared porous carbons is mostly in the range of 0.42–0.70 nm. As the alkali/char ratio increases, the volume of ultramicropores first rises and then diminishes, whereas the volume of ultramicropores tends to decrease monotonously with the increase of activation temperature. A microporous carbon with ultramicropore volume of 0.149 mL/g, ultramicropore fraction of 36.3%, pore volume of 0.411 mL/g, and specific surface area of 774 m<sup>2</sup>/g, can be produced by activation at 640℃ at the alkali/char ratio of 1 : 1. The ultramicropore volume of the porous carbons and their CO<sub>2</sub> uptake at 10<sup>4</sup> Pa display a strong linear relationship.

**Key words:** active carbon; ultramicropore; KOH; rice husk

收稿日期: 2014-05-13; 收到修改稿日期: 2014-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(51206099); 中国科学院重点部署项目(KGZD-EW-304-3); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-1031)

National Natural Science Foundation of China (51206099); Key Research Program of the Chinese Academy of Sciences (KGZD-EW-304-3); Program for New Century Excellent Talent in University of the Ministry of Education of China (NCET-11-1031)

作者简介: 李大伟(1982–), 男, 讲师, 博士后. E-mail: lidaweicunt@126.com

通讯作者: 田原宇, 教授. E-mail: tianyy1008@126.com

活性炭具有比表面积高、孔结构发达、化学性质稳定等优点,已广泛应用在吸附、分离、催化等领域<sup>[1-2]</sup>。活性炭的制备方法主要有物理活化法和化学活化法。采用基于 KOH 的化学活化法,尤其有利于制备高比表面积的活性炭。迄今,以 KOH 活化法制备活性炭,已有诸多研究<sup>[3-6]</sup>。这些研究考察了制备条件对比表面积、总孔容、微孔容积等孔结构参数的影响,但制备条件对极微孔影响的系统研究却鲜见报道。

根据国际纯粹与应用化学会(IUPAC)对孔的分类标准,极微孔是指孔径小于 0.7 nm 的孔道。研究表明,极微孔在活性炭吸附某些气体分子的过程中发挥着重要作用。例如,De Souza 等<sup>[7]</sup>发现,低压时活性炭的 CO<sub>2</sub> 吸附量与其极微孔孔容密切相关;Silvestre 等<sup>[8]</sup>发现,极微孔可以显著提高活性炭对 H<sub>2</sub> 的吸附。可见,研究极微孔在活化过程中的演变规律,对特定气体吸附剂的制备具有积极作用。

本工作考察了在 KOH 活化稻壳炭的过程中,碱炭比和活化温度对活性炭极微孔的影响,以期为特定气体吸附剂的研制提供科学依据。

## 1 实验方法

### 1.1 原料

将稻壳水洗、干燥后储存备用,其干基工业组成为:固定炭 18.6wt%,挥发分 70.4wt%,灰分 11.0wt%。KOH(AR)由国药集团化学试剂有限公司提供。实验用水为自制去离子水。

### 1.2 活性炭的制备

将 15 g 稻壳在 400 mL/min 的 N<sub>2</sub> 下于 520 °C 炭化 20 min,所得稻壳炭记为 RHC。取粒径为 0.15~0.90 mm 的 RHC 4.0 g,与溶于 16 mL 水的 KOH 按 0.6:1~3:1 的碱炭比(KOH/RHC,按纯 KOH 计)混合,密闭后静置 5 h 以上。之后,将样品在 N<sub>2</sub>(250 mL/min)保护下在 140 °C 干燥至恒重。所得样品置于镍舟,再移入管式炉,通入 400 mL/min 的 N<sub>2</sub>。接着,管式炉以 8 °C/min 的升温速率由室温升至 400 °C 并保温 30 min,再以 10 °C/min 升至 640~780 °C,保温 60 min。最后,将样品冷却至室温,洗涤至中性,并在 110 °C 干燥 10 h。

所得多孔炭记为 Kn-m,其中 K 为 KOH, *n* 为碱炭比, *m* 为活化温度。例如, K1-710 代表以 KOH 为活化剂,采用 1:1 的碱炭比,在 710 °C 活化制得的活性炭。K1-0 为采用 1:1 的碱炭比,在 140 °C 干燥至恒重,但不经后续加热而得到的含 KOH 稻壳炭。

### 1.3 表征

利用热重(Q500, TA Corp., USA)与红外(Nicolet 6700, Thermoscientific, USA)联用仪,在线分析 RHC 和 K1-0 的热解过程及其气体产物。样品用量约 10 mg,保护气(N<sub>2</sub>)流量为 70 mL/min,升温速率为 10 °C/min,光谱范围为 4000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。

利用比表面积及孔径分析仪(Tristar II 3020, 美国麦克),测定样品在 77 K 的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线。之后,利用 BET 方程计算样品的比表面积(*S*<sub>BET</sub>),利用 t-plot 法计算样品的微孔孔容(*V*<sub>micro</sub>),利用 BJH 法确定中孔孔分布,利用相对压力为 0.95 时所吸附液氮体积计算总孔容(*V*<sub>t</sub>)。中孔孔容(*V*<sub>meso</sub>)为 *V*<sub>t</sub> 与 *V*<sub>micro</sub> 的差值,微孔率(*V*<sub>micro</sub>/*V*<sub>t</sub>)为 *V*<sub>micro</sub> 与 *V*<sub>t</sub> 的比值。

利用比表面积及孔径分析仪(ASAP 2020, 美国麦克),测定活性炭在 0 °C 下的 CO<sub>2</sub> 吸附等温线。其后,利用 NLDFT 理论确定活性炭的极微孔孔容(*V*<sub><0.7 nm</sub>)和极微孔孔分布。极微孔率(*V*<sub><0.7 nm</sub>/*V*<sub>t</sub>)为 *V*<sub><0.7 nm</sub> 与 *V*<sub>t</sub> 的比值。

利用扫描电镜(S-4800, 日本日立公司)观察样品的表面形貌。样品的干基灰分按国标 GB/T 12496.3-1999 进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多孔炭的表征

图 1(a)为活性炭的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线。这些等温线在相对压力低于 0.1 时迅速上升,而后几乎呈水平线。由 IUPAC 的分类标准可知,这些等温线属于 I 型,说明样品的孔道以微孔为主。因此,它们的微孔率较高(>70%,表 1),但孔径>2 nm 的孔分布曲线较低(图 1(b))。

由表 1 可知,活性炭的比表面积均大于 600 m<sup>2</sup>/g,远超过了 RHC(114 m<sup>2</sup>/g),表明 KOH 对稻壳炭产生了显著的活化作用。此外,由表 1 可知,当碱炭比或活化温度升高时,微孔孔容显著增加,致使总孔容及比表面积显著增大,这说明碱活化条件对活性炭的孔结构产生了强烈影响。

由图 1(c)和(d)可知,稻壳炭表面孔道极少,而活性炭表面则呈现丰富的微米级(0.5~6 μm)管状大孔,在孔内壁上还显示出更小的孔道。可见,稻壳炭经活化之后,孔道数量大幅增加,这与活性炭的比表面积远大于稻壳炭相一致。

### 2.2 碱炭比对极微孔的影响

图 2 为不同碱炭比下所得活性炭的极微孔孔分

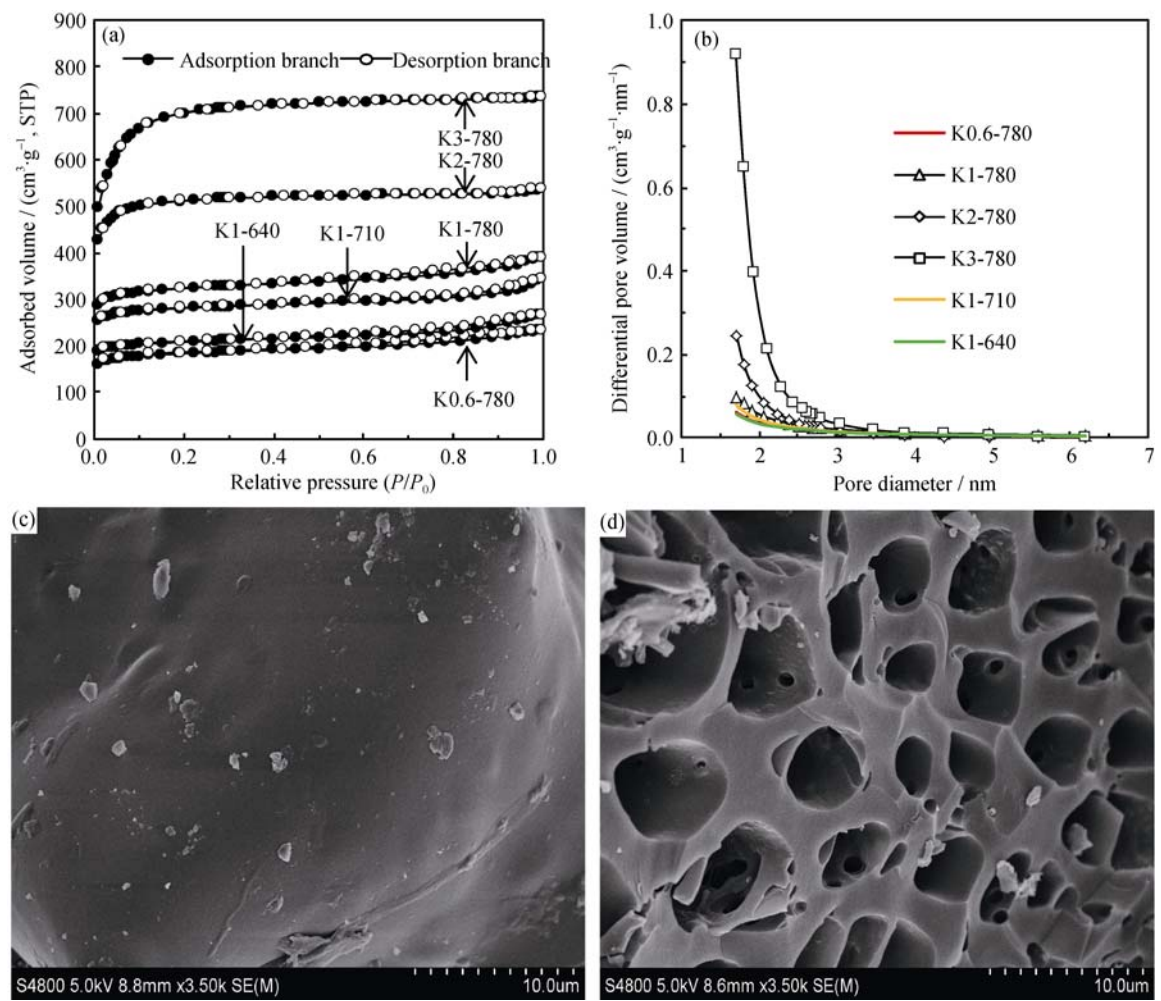


图 1 稻壳炭及活性炭的表征

Fig. 1 Characterizations for rice husk char and active carbons

(a) N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms; (b) Mesopore size distribution; (c) SEM image of rice husk char; (d) SEM image of K3-780

表 1 稻壳炭及活性炭的孔结构

Table 1 Textural properties of rice husk char and active carbons									
Sample	$S_{\text{BET}}$ / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t$ / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}$ / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}$ / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{<0.7 \text{ nm}}$ / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{<1 \text{ nm}}$ / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$(V_{\text{micro}} / V_t)$ /%	$(V_{<0.7 \text{ nm}} / V_t)$ /%	
RHC	114	0.069	0.051	0.018	—	—	—	—	
Effects of KOH/char ratio	K0.6-780	678	0.359	0.262	0.097	0.120	0.156	73.0	33.4
	K1-780	1199	0.600	0.479	0.121	0.139	0.196	79.8	23.1
	K2-780	1842	0.828	0.802	0.026	0.088	0.126	96.9	10.6
	K3-780	2695	1.137	1.106	0.031	0.078	0.117	97.3	6.9
Effects of activation temperature	K1-640	774	0.411	0.302	0.109	0.149	0.190	73.5	36.3
	K1-710	1041	0.527	0.422	0.105	0.149	0.202	80.1	28.3
	K1-780	1199	0.600	0.479	0.121	0.139	0.196	79.8	23.1

布曲线。这些炭样的极微孔径均集中在 0.42~0.70 nm。在 0.42~0.51 nm 段, K1-780 的孔分布曲线与 K0.6-780 较为接近, 说明二者在该范围的孔容相当; 而在 0.51~0.70 nm 段, K1-780 的孔分布曲线较高, 说明其在该范围的孔容较大。可见, 当碱炭比从 0.6 增大至 1 时, 0.51~0.70 nm 的孔得以发育, 而 0.42~

0.51 nm 的孔变化较小。当碱炭比继续增大时, 所得活性炭(K3-780)在 0.42~0.70 nm 的孔分布曲线均低于 K1-780, 表明该范围的孔容下降。这说明将碱炭比从 1 增加至 3, 不利于极微孔的发展。由图 3 还可看出, K0.6-780、K1-780、K3-780 的最可几极微孔孔径分别为 0.56、0.59、0.57 nm, 表明随着碱炭比

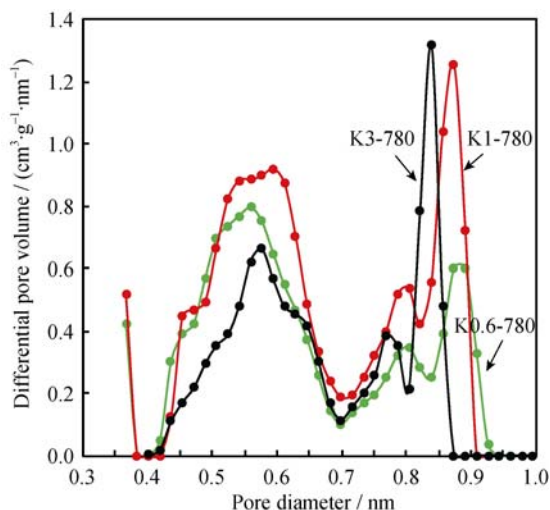


图 2 碱炭比对活性炭极微孔孔分布的影响

Fig. 2 Effects of alkali/char ratio on pore size distributions of ultramicropores of active carbons

的升高, 最可几极微孔孔径先增大后减小。这也反映出, 将碱炭比从 0.6 增至 1, 能促进极微孔的发育, 但继续提高碱炭比, 会减少极微孔。

表 1 列出了不同碱炭比下所得活性炭的极微孔孔容, 由表 1 可知, 当碱炭比为 1 时, 极微孔孔容达到最大值, 为 0.139 mL/g。这是因为, 当碱炭比  $\leq 1$  时, 增大碱炭比, 在高温下会有更多的活性物种与稻壳炭活性位反应<sup>[9]</sup>, 从而形成更多极微孔; 而当碱炭比较高时 ( $> 1$ ), 增大碱炭比会使孔壁变薄或孔道连通<sup>[9]</sup>, 致使极微孔扩展为较大的微孔。因此, 活性炭 K3-780 的  $V_{\text{micro}}$  大于 K1-780, 但其  $V_{<0.7 \text{ nm}}$  小于 K1-780 (表 1)。

由表 1 还可知, 随着碱炭比的升高, 极微孔率单调递减。这是因为, 当碱炭比增加时, 产生了大量孔径较大的微孔 ( $\geq 0.7 \text{ nm}$ ), 微孔孔容 ( $V_{\text{micro}}$ ) 急剧增加, 致使总孔容 ( $V_t$ ) 的增幅显著超过了  $V_{<0.7 \text{ nm}}$  的变化量。因此,  $V_{<0.7 \text{ nm}}$  在  $V_t$  中所占比例, 随着碱炭比的增加而持续降低。

### 2.3 活化温度对极微孔的影响

图 3 为不同活化温度下所得活性炭的极微孔孔分布曲线, 由图可知, 这些活性炭的极微孔均集中在 0.42~0.70 nm。在 0.42~0.57 nm 段, K1-640 的孔分布曲线最高, 在该范围的极微孔孔容最大, 这说明低活化温度利于较小极微孔的发育; 而在 0.57~0.70 nm 段, K1-780 的孔分布曲线最高, 其极微孔孔容最大, 说明高活化温度可以促进较大极微孔的发育。这些结果还说明, 随着活化温度的升高, 极微孔孔径呈增大趋势。由图 3 还可得, K1-640、K1-710、K1-780 的最可几极微孔孔径分别为 0.54、0.55、0.59 nm, 说

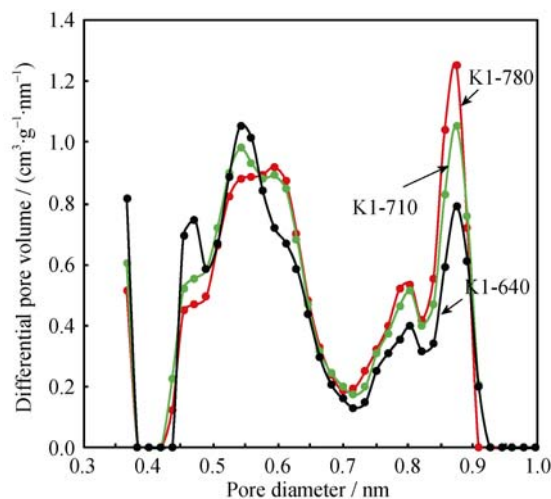


图 3 活化温度对活性炭极微孔孔分布的影响

Fig. 3 Effects of activation temperature on pore size distributions of ultramicropores of active carbons

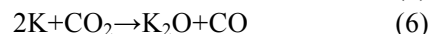
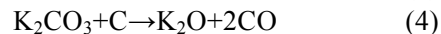
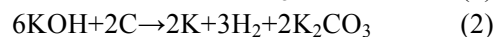
明随着活化温度升高时, 最可几极微孔孔径增大, 这也说明极微孔孔径呈增大趋势。

不同活化温度下所得活性炭的极微孔孔容列于表 1。由表可知, 极微孔孔容最大值达到 0.149 mL/g, 出现在活化温度较低时。随着活化温度的升高, 极微孔孔容呈降低趋势。这是因为活化温度较高时, 活化反应更为剧烈<sup>[9]</sup>, 致使极微孔孔壁变薄甚至被烧穿, 从而扩展为大微孔甚至中孔。表 1 表明, K1-780 的  $V_{\text{micro}}$  及  $V_{\text{meso}}$  均大于 K1-640, 说明活化温度较高时, 微孔及中孔显著增多, 这与上述解释相吻合。

表 1 还表明, 活化温度升高时, 极微孔率单调递减, 这是因为随着活化温度的升高,  $V_{<0.7 \text{ nm}}$  因扩孔效应呈减小趋势, 而  $V_t$  则因孔隙发育持续增大 (表 1)。可见, 采用高活化温度不利于制备富含极微孔的活性炭, 这与一些学者的研究结果相一致<sup>[10]</sup>。

### 2.4 孔结构演化机理

稻壳炭的主要成分是  $\text{SiO}_2$  (~32.4wt%) 和 C (54.5wt%), 在与 KOH 接触并被加热的过程中, 可以发生如下反应<sup>[11-13]</sup>:



反应(1)在室温下即可发生。测试表明, 稻壳活性炭的灰分(主要为  $\text{SiO}_2$ )远低于稻壳炭(2.3~6.3wt% < 32.4wt%), 说明发生了反应(1), 致使  $\text{SiO}_2$  转化为水溶性硅酸盐。

由图 4(b)可知, 在 640℃ 时, K1-0 位于 2217~

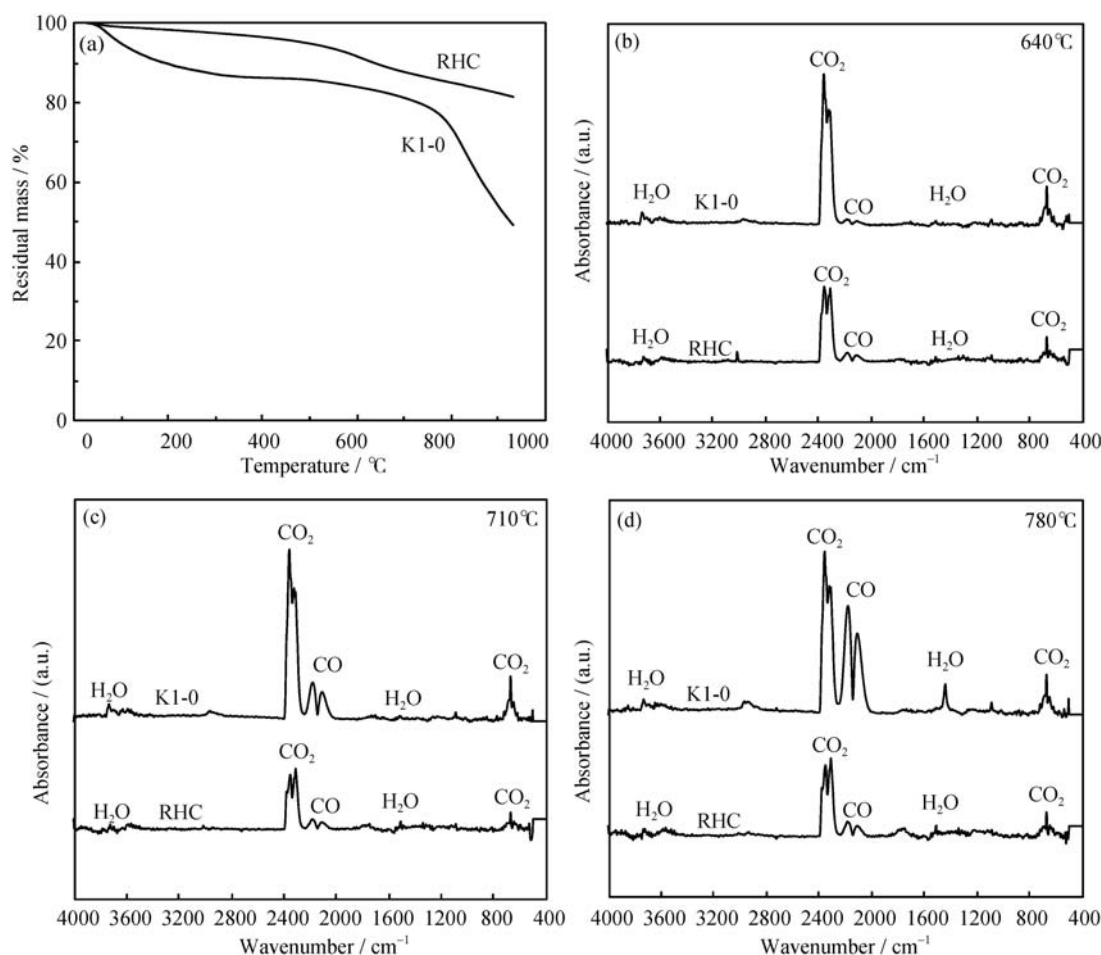


图 4 热解温度对稻壳炭(RHC)及含 KOH 稻壳炭(K1-0)重量及气体产物的影响

Fig. 4 Effects of heating temperature on mass and gaseous products of rice husk char (RHC) and KOH-containing char (a) Thermogravimetric curves; FTIR spectra of gaseous products released at heating temperatures of 640°C (b), 710°C (c) and 780°C (d)

2391  $\text{cm}^{-1}$  的  $\text{CO}_2$  特征峰<sup>[14]</sup>高于稻壳炭,说明在稻壳炭中加入 KOH, 会促进  $\text{CO}_2$  的生成。这是因为反应(2)约在 400°C 发生<sup>[15]</sup>, 生成的  $\text{K}_2\text{CO}_3$  在 477°C 即可与炭反应生成  $\text{CO}_2$ <sup>[15]</sup>。需要说明的是, K1-0 在 640°C 时释放的  $\text{CO}_2$ , 不应归因于反应(3), 因为反应(3)需要在 700°C 之上才能发生<sup>[13]</sup>。另外, 由图 4(b)可知, 在 640°C 时, K1-0 热解气的 CO 的特征峰(2000~2250  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[14]</sup>不明显, 说明在该温度下, 不能发生反应(4)~(6), 因此它们不是 K1-640 出现极微孔的原因。当温度从 640°C 升高至 780°C 时, K1-0 的 CO 特征峰增大(图 4(b)~(d)), 说明温度继续升高时( $\geq 710^\circ\text{C}$ ), 反应(4)~(6)得以发生, 且呈加剧趋势, 使大量炭元素以 CO 形式脱离 K1-0, 并使 K1-0 的重量迅速降低(图 4(a))。

综上所述, 由于活化反应的发生, 会有  $\text{SiO}_2$  及炭元素脱离稻壳炭<sup>[16]</sup>, 这将导致极微孔等孔道的形成或扩展。此外, 当活化温度高于单质钾的沸点(762°C)时, 生成的钾单质为气态, 可穿行在稻壳炭的类石

墨微晶层片之间, 致使类石墨微晶层片被撑开或扭曲, 这对活性炭的孔结构可以产生较大影响<sup>[9, 15]</sup>。

## 2.5 极微孔对低压 $\text{CO}_2$ 吸附量的影响

图 5 为活性炭的极微孔孔容对其低压  $\text{CO}_2$  吸附量( $10^4 \text{ Pa}$ )的影响。由图可知, 极微孔孔容越大, 低

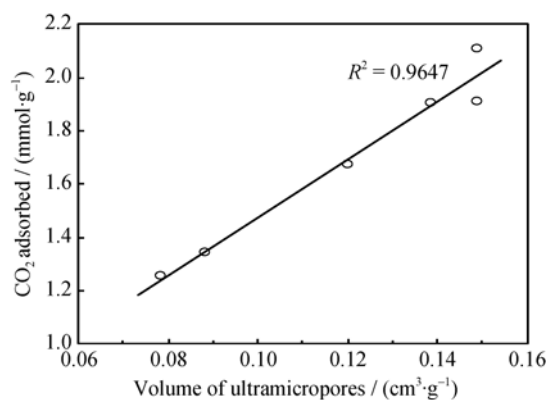


图 5 极微孔孔容与  $10^4 \text{ Pa}$  下  $\text{CO}_2$  吸附量的关系

Fig. 5 Relation between ultramicropore volume and  $\text{CO}_2$  uptake at  $10^4 \text{ Pa}$

压  $\text{CO}_2$  吸附量越大,二者具有较强的相关性,这与 Hao 等<sup>[17]</sup>的报道相一致。拟合结果表明,极微孔孔容与低压  $\text{CO}_2$  吸附量的线性相关系数高达 0.9647,这再次表明二者密切相关。可见,研究活化条件对极微孔的影响,对制备特定气体吸附用活性炭具有积极意义。

### 3 结论

采用不同碱炭比(0.6:1~3:1)和活化温度(640~780 °C)制备的稻壳活性炭,其极微孔主要分布在 0.42~0.70 nm,最可几极微孔孔径为 0.54~0.59 nm。当碱炭比增加时,极微孔孔容先增大后减小;而当活化温度升高时,极微孔孔容呈降低趋势。极微孔率随碱炭比或活化温度的升高单调递减。在活化温度为 640 °C、碱炭比为 1:1 时,可得极微孔孔容为 0.149 mL/g、极微孔率为 36.3%、比表面积达 774 m<sup>2</sup>/g 的微孔活性炭。多孔炭的极微孔孔容与其低压  $\text{CO}_2$  吸附量具有较高的线性相关性。

### 参考文献:

- [1] XIE QIAN, ZHANG XIANG-LAN, LI LAN-TING, *et al.* Porosity adjustment of activated carbon: theory, approaches and practice. *New Carbon Materials*, 2005, **20**(2): 183–190.
- [2] TAN SAN-XIANG, TANG SHAO-ZAO, LIU YING-LIANG, *et al.* Preparation and antibacterial property of copper-loaded activated carbon microspheres. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(3): 299–306.
- [3] PARASKEVA P, KALDERIS D, DIAMADOPOULOS E. Production of activated carbon from agricultural by-products. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2008, **83**: 581–592.
- [4] DIAS J M, ALVIM-FERRAZ M C M, ALMEIDA M F, *et al.* Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *J. Environ. Manage.*, 2007, **85**(4): 833–846.
- [5] KE YI-HU, YANG ER-TAO, LIU XIN, *et al.* Preparation of porous carbons from non-metallic fractions of waste printed circuit boards by chemical and physical activation. *New Carbon Materials*, 2013, **28**(2): 108–115.
- [6] LABUS K, GRYGLEWICZ S, MACHNIKOWSKI J. Granular KOH-activated carbons from coal-based cokes and their  $\text{CO}_2$  adsorption capacity. *Fuel*, 2014, **118**: 9–15.
- [7] DE SOUZA L K C, WICKRAMARATNE N P, ELLO A S, *et al.* Enhancement of  $\text{CO}_2$  adsorption on phenolic resin-based mesoporous carbons by KOH activation. *Carbon*, 2013, **65**: 334–340.
- [8] SILVESTRE-ALBERO A M, WAHBY A, SILVESTRE-ALBERO J, *et al.* Carbon molecular sieves prepared from polymeric precursors: porous structure and hydrogen adsorption properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**(15): 7125–7131.
- [9] WANG XIU-FANG, TIAN YONG, ZHANG HUI-PING. Preparation and activation mechanism of high specific surface area coal-based activated carbon. *CIESC Journal*, 2009, **60**(3): 734–737.
- [10] YANG R, LIU G Q, LI M, *et al.* Preparation and  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  adsorption of super activated carbon derived from biomass source hemp (*Cannabis sativa* L.) stem. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **158**: 108–116.
- [11] JIMENEZ V, RAMIREZ-LUCAS A, DIAZ J A, *et al.*  $\text{CO}_2$  capture in different carbon materials. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(13): 7407–7414.
- [12] GUO YU-PENG, YANG SHAO-FENG. Preparation of active carbon with high specific surface area from rice husks. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, **21**(3): 335–338.
- [13] WANG J C, HEERWIG A, LOHE M R, *et al.* Fungi-based porous carbons for  $\text{CO}_2$  adsorption and separation. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(28): 13911–13913.
- [14] YANG JING-BIAO, CAI NING-SHENG. A TG-FTIR study on catalytic pyrolysis of coal. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006, **34**(6): 650–654.
- [15] LI DONG-YAN, ZHOU HUA-LEI, TIAN YA-JUN, *et al.* High-specific-surface-area activated carbon from anthracite. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, **36**(1): 583–586.
- [16] LI DA-WEI, ZHU XI-FENG. Rice husk-based activated carbons with high mesoporosity prepared by a combination of  $\text{CO}_2$  activation and boiling in an alkaline solution. *New Carbon Materials*, 2013, **28**(5): 363–368.
- [17] HAO W, BJORKMAN E, LILLIESTRALE M, *et al.* Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for  $\text{CO}_2$ . *Appl. Energy*, 2013, **112**: 526–532.