

煤沥青资源化技术研究进展及污染防治*

马宇辉 苏伟 汪群慧

(北京科技大学环境工程系 北京 100083)

摘要: 针对最近十几年的煤沥青研究进行了文献计量,论述了以煤沥青为原料制备活性炭、中间相炭微球、碳纤维、浸渍剂等高附加值材料方面的研究进展,并对煤沥青工业化利用过程中的污染防治进行了总结,最后提出了该领域可能的发展方向。

关键词: 煤沥青;资源化;污染防治

DOI: 10.13205/jhjgc201306023

DEVELOPMENT OF UTILIZATION TECHNOLOGY OF COAL PITCH
AND ITS POLLUTION CONTROL

Ma Yuhui Su Wei Wang Qunhui

(Department of Environmental Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The hotspot of coal tar pitch research was analyzed by the bibliometric methods and the progress of preparation of pitch-based activated carbon, mesocarbon microbeads, carbon fibres, binder pitch, mesophase pitch, electrode, impregnating pitch was reviewed in this article. Then the control method of the pollution occurred during the course of the industry-scale utilization of coal pitch was briefly summarized. Finally, the trend of development of research on coal pitch was also predicted.

Keywords: coal pitch; utilization; pollution control

0 引言

煤沥青全称为煤焦油沥青,是煤焦油蒸馏提取馏分后的残留物,煤焦油是生产炼铁用冶金焦或民用煤气时的高温干馏副产物,煤沥青是煤焦油加工过程中分离出的大宗产品,随蒸馏条件不同,其产率一般为50%~60%。煤沥青的组成和结构都很复杂的混合物,确切成分还不清楚,但其基本组成单元是多环、稠环芳烃及其衍生物^[1]。煤沥青含有具有强粘结性的β树脂,可以作为电极材料和炼焦配煤的粘结剂^[2];煤沥青在加温炭化时,发生分解反应和缩聚反应,小分子从沥青中逸出,残留物进行脱氢缩聚,其结焦残炭值较高,炭化物易石墨化性,良好的浸润性且价廉易得,在炭素行业得到广泛的应用,在某些炭材料,如中间相炭微球的生产中,煤沥青具有极其重要的作用^[3]。

我国煤资源丰富,煤化工规模很大,煤沥青生产量自1998年起便以每年17%的速度增长,2008年生产量便已达到260万t;单就石墨电极工业而言,年产

* 环保公益性行业科研专项(201209025)。

量约为60万t左右,需要煤沥青约为20万t,可见煤沥青的利用量水平也很高,然而近十几年来大量研究均发现,煤沥青的应用是环境中致癌性多环芳烃(PAHs)的主要来源之一。美国环保署列出的优先监测的污染物中,有16种PAH均存在于煤焦油中,其中11种具有不同程度的致癌性^[4-5]。因而煤沥青利用过程中的污染防控也是一个不容忽视的问题,如能合理地将煤沥青资源化与清洁生产进行结合,煤沥青的利用将会进入一个崭新的阶段。

1 基于 Web of Science 的煤沥青研究文献计量

本部分研究所使用的数据,均来自美国科学情报研究所(ISI)出版的Web of Science收录的文献,检索方法为在Web of Science中直接输入主题“coal tar pitch” or “coal pitch”进行检索。2000—2011年,共有文献405篇。结合Excel和EndNote X4软件,对文献进行统计分析。

1.1 煤沥青研究的时间和地区分布

自2005年开始,煤沥青研究引起了研究者的重

视,并且迅速由当年的7篇增至2006年的52篇,此后几年变化不大,说明对煤沥青的研究基本处于稳定状态。煤沥青研究主要集中于亚洲(中国、日本、印度)、美国、西欧(英格兰、法国、西班牙)以及部分东欧国家(俄罗斯、波兰、保加利亚)。我国研究文献篇数最多(98篇),远多于居于第二位的美国(48篇)和第三位的西班牙(47篇),说明我国在世界煤沥青研究中处于重要地位。

1.2 煤沥青研究涉及学科和热点分析

煤沥青研究主要集中于工程学(134篇)、化学

(127篇)、材料学(119篇),其次是能源与燃料科学(89篇)。另外,冶金学、电化学领域的煤沥青研究也较多,分别为48篇和24篇。在环境生态学领域,煤沥青研究文献数目为24篇。

频率使用较高的关键词在一定程度上可以反应该领域研究的热点。将2001—2011年分为6个时间段:2000—2001年、2002—2003年、2004—2005年、2006—2007年、2008—2009年、2010—2011年。对不同时间段文献中频次最高的10个关键词进行统计分析,得到煤沥青研究热点变化特征,如表1所示。

表1 6个时间段词频排前十位的关键词及其频次

Table 1 The top ten keywords and their frequencies during six periods

2000—2001年		2002—2003年		2004—2005年	
主题词	频次	主题词	频次	主题词	频次
coal tar pitch	6	carbonization	5	coal tar pitch	6
carbonization	4	coal tar pitch	3	coal	3
coal tar	2	pyrolysis	3	composites	3
exclusion-chromatography	2	additives	3	carbon	2
spectrometry	2	graphite	2	carbon material	2
microbeads	2	kinetics	2	carbonization	2
chromatography	2	petroleum	2	ceramics	2
mesophase pitch	2	pitch	2	silicon-carbide	2
pyrolysis	2	carbon fibres	2	microstructure	2
mesocarbon	2	Carbonization behavior	1	binder-pitch	1
2006—2007年		2008—2009年		2010—2011年	
主题词	频次	主题词	频次	主题词	频次
coal tar pitch	21	coal tar pitch	21	coal tar pitch	20
PAHs	12	pyrolysis	17	pyrolysis	13
carbonization	10	carbonization	11	adsorption	12
mesophase pitch	9	mesophase	8	carbonization	12
activated carbon	8	coke	8	activated carbon	12
carbon composites	8	microstructure	7	mesophase	7
behavior	7	composites	7	behavior	7
pyrolysis	6	PAHs	6	PAHs	7
porosity	6	adsorption	6	composites	7
mesophase	6	behavior	6	adsorbents	7

由表1可以看出:carbonization(炭化)、pyrolysis(热解)、mesophase(中间相)三个关键词在6个时间段均有出现,说明对煤沥青的热处理及炭化一直是研究者所关心的问题;从2006年开始出现关键词PAHs(多环芳烃),说明煤沥青中的特征污染物的性质及其环境影响已引起人们的注意;自2006年开始,composites(复合材料)的出现明显增多,说明利用煤沥青制备高性能炭材已成为煤沥青研究的主流;而自2008年开始,behavior(行为)、adsorption(吸附)、microstructure(微观结构)、activated carbon(活性炭)的出现明显增多,且2008—2009年的10个高频关键词中有8个(coal tar pitch、pyrolysis、carbonization、

mesophase、composites、PAHs、adsorption、behavior)在2010—2011年的前10个高频关键词中重复出现,说明对煤沥青基活性炭的制备、结构检测以及吸附机理的研究一直为近来的研究热点。

2 煤沥青资源化技术研究进展

2.1 活性炭

化工污染物的排放及水体恶化已成为一个严重问题,水中的化学污染物通常具有很强的流动性,生物降解性很低,因此吸附技术作为一种完善的处理手段对此类污染物的去除具有很强的针对性,在各种吸附技术中,活性炭吸附效果显著,因此活性炭的制备与开发吸引了很多研究者的关注。

Michio Inagaki 等将煤沥青和 MgO 按 3:7(质量比)的比例混合,在氩气保护条件下,以 5 °C/min 的升温速率升温至 900 °C 并保温 1 h,最后用 2 mol/L 的 H₂SO₄ 洗去残余 MgO,获得中孔活性炭,其中孔容积为 3.1 mL/g,而微孔容积仅为 3.1 mL/g,中孔和微孔比表面积分别为 1100 m²/g 和 240 m²/g。该活性炭的电容量在电流密度为 20 mA/g 时达到了 300 F/g,可以很好地应用于双电层电容器制造^[6]。

Grabowska 等将煤沥青与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)按 1:1(质量比)混合,在 800 °C 下通过气体活化法制得活性炭,研究发现该活性炭的比表面积接近 1 100 m²/g,其微孔孔径主要分布于 0.6~0.8 nm。而且,聚对苯二甲酸乙二醇酯可以调整煤沥青的热塑行为,促进炭料生成无序的炭层结构,从而提高活性炭的孔隙率^[7]。

Petrova 等利用煤沥青和呋喃甲醛以 11:9(质量比)制备出具有纳米级微孔的活性炭,呋喃甲醛可提供氧原子,使之插入碳骨架,有利于活化过程中的孔隙形成,且通过调整配料比可以改变微孔的形貌。得到产品石墨化程度较高,粒度分布均匀,对 P-硝基酚和 m-氨基酚也有很好的吸附效果,将产品经硝酸氧化后,发现表面酸碱基团数目的变化对酚类污染物的滞留起到很大的影响^[8]。

Wang 以煤沥青为原料制备沥青基球形活性炭,将其用作烟气中 CO₂ 的吸附剂。研究发现 CO₂ 的平衡吸附量和活性炭中粒径小于 1 nm($S < 1$ nm)微孔的比表面积呈线性关系,当产品的比表面积为 845 m²/g,气压和温度分别为 15 kPa 和 30 °C 时,对 CO₂ 的吸附能力达到了 1.12 mmol/g。软件模拟发现 CO₂ 可以极化为极性分子,进而出现了四种吸附形式,尽管 CO₂ 与 N₂、O₂ 的分子大小相近,但其相对于后二者的吸附选择性分别为 86.99% 和 69.91%^[9]。

2.2 中间相炭微球

中间相炭微球是一种平面芳烃分子有序排列的有机液晶。当煤沥青加热到 650 K 以上时,在基质中会产生各向异性的中间相微球,球体不断从基质中吸收原料增大,最后会联合形成中间相。中间相炭微球可以作为高性能碳材料的前驱物,其多环芳烃分子的平行排列有利于锂离子的嵌入和脱离,是制备锂离子电池电极的优良材料,另外在电火花加工电极、色谱柱填料的制备中也有广泛应用。

Yang 等将煤沥青和松香热聚合制备中间相炭微

球,由于松香是半结晶聚合物的一种成核剂,可以提供晶体增长所需要的表面,明显提高了中间相炭微球的产量;热聚条件对中间相炭微球的形貌和产量也有很大的影响,当加热至 450 °C,加热时间为 1.5~2.5 h 时,产率达到了 33.8%~54.6%;中间相炭微球是由纳米级中间相球体聚集而成的,其形成机理符合 BGBU 理论^[10]。

中间相炭微球的结构受原料和添加物的影响,已有学者针对铁、钛等原子对制备过程中的石墨化反应进行了研究,但是催化石墨化一般在 1 000 °C 以上进行,关于金属粒子在低温下对中间相炭微球形成的影响的研究较少, Yang 等将煤沥青和铁离子在 415 °C 下炭化,制备出掺杂纳米铁的中间相炭微球,研究还发现纳米铁粒子的尺寸为 10~40 nm,以 Fe—O 和 Fe_{1-x}S 的形式存在,且其有利于石墨化过程的发生;样品的产率和大小会随二茂铁的加入而增加,二茂铁促进了中间相炭微球的成核与增长,加强了球体结构的有序性^[11]。

中间相炭微球的形成分为成核、增长、结合三个步骤,研究影响各个步骤反应速率的因素,对于缩小球体尺寸以及增加产量来说具有重要意义。煤沥青在热处理过程中会挥发部分轻组分,余下的分子量较大的组分才是制备中间相炭微球的原料,而轻、重组分比例的变化必会影响成核与增长速率的变化, Mooriyama 等通过控制轻组分的蒸发速度和蒸发量,观察其对中间相球体形成的影响,将煤沥青加热至 703 K,通过向其表面吹氮气使其蒸发量达到其质量的 15%~20% 并限制基质对流运动,抑制了中间相球体的结合,使球体与基质内部接触面积增大,使产量增至基质总体积的 30%,粒径分布均匀分布于 2~4 μm^[12]。

2.3 粘结剂

在炭素材料的制备中,通常需要加入粘结剂使之在烧结后成型。与树脂等粘结剂相比,煤沥青成本低、浸润性好,且炭化过程中可以生成炭质,因而备受关注。

Ayse Benk 以空气氧化后的煤沥青和酚醛树脂混合,作为型煤粘结剂。研究发现,两者的最佳质量比为 1:2,以上述混合物作为粘结剂的型煤前驱体在 200 °C 下经过 2 h 固化后,产品的抗张强度可达 50.45 MN/m²^[13]。

Yang H J 等以磺化后改质煤沥青作为某种铁路用高性能碳材料的粘结剂,研究表明:磺化使煤沥青的软

化点和残炭率以及 C/H 比都有所增加,降低了甲苯可溶物与喹啉可溶物的含量,将该改质煤沥青作为粘结剂,碳材料的硬度、弯曲强度以及抗压强度均有所增加,当硫磺添加量为 7% (质量分数) 时,以上三个指标达到最大,分别为 160 HV、132.82 MPa、297 MPa,磨损率随硫磺添加量增大而减小,在硫磺添加量为 7% 时减至最小,为 $3.045 \times 10^{-2} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})^{[14]}$ 。

2.4 电池电极

随着锂离子电池技术的发展,煤沥青以其巨大的经济优势成为制备锂离子电池负极的优良原料,如何提高碳素电极的性能成为学者们的研究热点。

Kim Jung-Sik 将煤沥青热解制成各向异性的中间相沥青,进而在氮气保护的条件下将其在 500 ~ 1 300 °C 下进行炭化,并研究了炭化产物的充放电性能。研究发现,随着炭化温度上升,炭化物的不可逆容量持续下降而可逆容量在 1 000 °C 时有显著提升;由各向异性中间相沥青制备的炭化物比原料煤沥青直接热解制备的炭化物具有更大的可逆容量^[15]。

Concheso 等将煤沥青在 430 °C 的条件下加热 4 h,再利用热萃取法将其分为各向异性和各向同性两相,在 300 °C 下以 40 L/h 的速率鼓入空气 10 h,对两相进行氧化稳定,使其能在炭化过程中保持结构不变,研究表明氧化稳定明显提高了两相在炭化后作为电极材料的电化学性能^[16]。

2.5 碳纤维

碳纤维属于高性能碳材料,比强度很高,且耐高温、耐腐蚀、热膨胀系数接近零,能与树脂、金属陶瓷等材料广泛地复合,一直是复合材料领域的研究热点。

Yu Baojun 用几乎不含喹啉不溶物的煤沥青作为原料,通过两步法制得可纺沥青,即先将其在 280 ~ 320 °C 进行空气氧化,提高其软化点并保持其可纺性;进而将其在 350 ~ 380 °C 进行热处理,使其软化点升高至 280 °C。该沥青结焦值达到了 82%,由其制得的碳纤维表面光滑均匀,直径为 $(19 \pm 1) \mu\text{m}^{[17]}$ 。

Vilaplana-Ortego E 等利用各向同性的煤沥青制得活化碳纤维,研究发现,活化前的碳纤维的孔隙率受原料沥青影响较大,最终产品为微孔材料且其吸附能力与其烧损量呈线性关系,进而推得了微孔容积与活化程度的函数关系^[18]。

Liu 采用化学气相沉积法将煤沥青直接热解生成了不同直径的碳纤维。结果表明:催化剂含量、

反应温度、氩气的通气速率都对碳纤维的产量与性质具有重要影响。当不添加催化剂时,获得了直径 450 ~ 650 nm 的炭微球;当温度为 1000 °C,加热时间为 40 min,氩气的速率为 150 mL/min,催化剂添加量为 10% (质量分数) 时,获得了直径约为 115 nm 的匀直的碳纤维;将温度升至 1 100 °C 则会生成直径 300 ~ 350 nm 的较为弯曲的碳纤维^[19]。

Agullo 等利用化学法和物理法对碳纤维进行活化并成功制备了活性碳纤维。采用 NaOH 进行化学活化时,获得的活化碳纤维具有较好的多孔性,采用 KOH 为活化剂时,活性碳纤维孔径分布范围较小,与 CO₂ 物理活化法相比较,化学法制备的活性碳纤维具有更好的多孔性且产量更高,纤维表面的损坏也较小^[20]。

2.6 中间相沥青

中间相沥青是经热处理后含有相当数量中间相的沥青,在常温下中间相沥青为黑色无定形固体。中间相沥青主要用于制备中间相沥青碳纤维,还可以用于制备针状焦,提取中间相炭微球等,因此中间相沥青具有广阔的发展前景。

Mora E 等研究了煤沥青和石油沥青混合物在炭化阶段的行为以及喹啉不溶物含量与中间相形成的关系。研究发现,喹啉不溶物不单控制了中间相球体的聚集,还影响了沥青母体中新球体的成核化过程^[21]。

Cheng 将煤沥青中的甲苯可溶物与废弃的聚苯乙烯按不同比例混合并进行炭化,观察了中间相沥青的流动性、溶解性、光学特性及分子排列,研究发现:聚苯乙烯的加入明显提高了中间相沥青的性能,中间相沥青由非触变性变为触变性,其产率由 74% 增至 100%,可溶中间相由 9% 增至 52%,中间相沥青分子的晶型排列也得到了很大的改善,其烷基含量也有所增多^[22]。

Zhang 通过电化学加氢的方法将中间相沥青改性,大大提高了其氢含量以及甲基和亚甲基的含量,为进一步生产碳纤维制备了优质原料,且避免了催化法加氢成本高、浪费能源等缺点^[23]。

2.7 浸渍剂

浸渍剂沥青是一种常见的增密补强剂,主要用于高功率和超高功率石墨电极的浸渍工艺以及高科技产品的生产,如航空航天、人造骨骼等。在高性能碳材料的制备过程中,具有不可替代的作用。

Ren 研究了不同添加剂对浸渍剂沥青流动性的影响。发现硫酸铝和聚乙烯可以改变煤沥青的物理结构,增进其流动性;二乙烯基苯具有化学改性作用,使煤沥青流动性降低。该实验建立了浸渍剂沥青进入材料孔隙时的动力学模型,并根据 Darcy 定律,提出了微孔开放时的两种浸渍机理,还获得了在微孔闭合时的流体动力学方程^[24]。

3 煤沥青资源化过程中的污染控制

目前煤沥青在工业化生产中主要有四种用途:电极沥青、针状焦等高附加值产品、防腐防水涂料、筑路材料。煤沥青的主要污染来自沥青粉尘与沥青烟,煤沥青中含有蒽、菲、苯并芘等有毒物质,在炭素制品生产过程中,如固体沥青熔化、混捏、浸渍生制品成型等过程中沥青或焦油处于软化点以上温度,也会产生沥青的挥发,其中 3,4-苯并芘的质量分数高达 3.5%,而沥青粉尘与沥青烟中的 3,4-苯并芘是引起多种癌症的主要原因之一^[25-26]。

目前对煤沥青烟尘的治理主要采用焚烧法、静电捕集法、吸附法。根据不同工段排放污染物的不同,采用组合方式以去除污染物,例如沥青熔化、浸渍等工段产生的烟气中仅含沥青烟,只采用电捕焦油器即可;对于阳极焙烧工艺,则需采用一级前置除尘器^[27],针对焙烧过程中产生的氟化氢,可采用氧化铝作吸附剂进行净化处理,吸附后的氧化铝返回电解槽使用,无废水和固废排放,也可回收氟化物^[28];针状焦生产的原料、中间产品及副产品均为液体,可将贮槽散发出的气体先用吸收塔吸收后,再将少量未吸收的气体送入加热炉焚烧,实现达标排放。

除了在加工阶段进行污染防治,从初始阶段即将煤沥青作为原料在使用之前便将其进行无害化处理,控制苯并芘等有害物的生成,则是根本的对策。目前从沥青本身出发减少苯并芘的研究,主要集中在四个方面:用含臭氧的空气氧化;用紫外线照射;用低沸点溶剂萃取;聚合物改性煤沥青法^[29-30]。已有学者用聚乙二醇与煤沥青反应减少其中的致癌多环芳烃,达到了很好的脱除效果。

4 总结与展望

随着煤化工行业的发展,尤其自 2005 年以来,针对煤沥青利用技术的研究日益增多,我国在其中扮演了重要角色。就目前而言,日本以及部分欧美国家对于煤沥青粘结剂与浸渍剂的开发利用日趋完善,而我国生产的粘结剂沥青除品种单一外,还存在结焦值偏

低,温度与黏度拐点明显等缺点,生产高性能炭材料所需的浸渍剂沥青的制备还处于实验室阶段,其大批量生产还基本属于空白。因此,在提升实验室研究水平的前提下,应当更注重将实验成果转化于实际生产中。煤沥青在材料以及工程科学领域的研究是近年来以及未来煤沥青加工的热点,以煤沥青生产的中间相炭微球、碳纤维等产品将在航天、军事领域发挥重要的作用,而活性炭等产品的制备则会成为环保技术与废物资源化技术的一个很好的结合点。在煤沥青产生与综合利用过程中,也应对其风险控制节点、典型污染物的排放途径和强度及其环境风险评估等方面进行研究,争取实现清洁生产。随着煤沥青科学的不断发展,煤沥青的利用将会进入一个崭新的阶段。

参考文献

- [1] Mendez A, Santamaria R, Menendez R, et al. Influence of granular carbons on the pyrolysis behaviour of coal-tar pitches[J]. *J Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 58(4): 825-840.
- [2] Fernandez A M, Barriocanal C, Dlez M A, et al. Influence of additives of various origins on thermoplastic properties of coal[J]. *Fuel*, 2008, 88(12): 2365-2372.
- [3] Scrosati B. Impedance spectroscopy study of PEO-Based nanocomposite polymer electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1718-1721.
- [4] Zieliński J, Osowiecka B, Liszyńska B, et al. Benzo[a]pyrene in coal tar pitch: chemical conversion in situ by alkylation[J]. *Fuel*, 1996, 75(13): 1543-1548.
- [5] Maximilian Zander, Gerd Collin. A review of the significance of polycyclic aromatic chemistry for pitch science [J]. *Fuel*, 1993, 72(9): 1281-1285.
- [6] Inagaki M, Kato M, Morishita T, et al. Direct preparation of mesoporous carbon from a coal tar pitch [J]. *Carbon*, 2007, 45(55): 1121-1124.
- [7] Ewa Lorenc-Grabowska, Grazyna Gryglewicz, Jacek Machnikowski. Activated carbons from coal/Pitch and polyethylene terephthalate blends for the removal of phenols from aqueous solutions[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23: 2675-2683.
- [8] Bilyana Petrova, Boyko Tsytysarski, Temenuzhka Budinova. Activated carbon from coal tar pitch and furfural for the removal of p-nitrophenol and m-aminophenol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172: 102-108.
- [9] Wang Zhinan, Zhan Liang, Ge Ming, et al. Pitch based spherical activated carbon for CO₂ removal from flue gas [J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66: 5504-5511.
- [10] Yang Youjie, Lin Qilang, Huang Yunqing, et al. Efficient preparation of mesocarbon microbeads by pyrolysis of coal-tar pitch in the presence of rosin [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 91: 310-315.

- [11] Yang Yishuang, Wang Chengyang, Chen Mingming. Preparation and structure analysis of nano-iron/mesocarbon microbead composites made from a coal tar pitch with addition of ferrocene [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70: 1344-1347.
- [12] Moriyama R, Hayashi, Godab R, et al. Changes in the yield and size distribution of mesophase spheres on suppressing convective motion in a fused coal tar pitch [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 92: 205-213.
- [13] Benk A. Utilisation of the binders prepared from coal tar pitch and phenolic resins for the production metallurgical quality briquettes from coke breeze and the study of their high temperature carbonization behaviour [J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(9): 1152-1161.
- [14] Yang Huijun, Luo Ruiying. Effect of coal tar pitch modified by sulfur as a binder on the mechanical and tribological properties of bronze-impregnated carbon-matrix composites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528: 2929-2935.
- [15] Kim J S. Charge/discharge characteristics of the coal-tar pitch carbon as negative electrode in Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97: 70-72.
- [16] Conchesoa A, Granda M, Menendez R. Influence of oxidative stabilization on the electrochemical behaviour of coal tar pitch derived carbons in lithium batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 1225-1232.
- [17] Yu Baojun, Wang Chengyang, Chen Mingming, et al. Two-step chemical conversion of coal tar pitch to isotropic spinnable pitch [J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 104: 155-159.
- [18] Vilaplana Ortego E, Macia Agullo J A, Alcan iz-Monge J, et al. Comparative study of the micropore development on physical activation of carbon fibers from coal tar and petroleum pitches [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 112: 125-132.
- [19] Liu Xuguang, Yang Yongzhen, Ji Weiyun. Controllable growth of nanostructured carbon from coal tar pitch by chemical vapor deposition [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 104: 320-326.
- [20] Macia-Agull, C Moore, Cazorla-Amor, et al. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation carbon [J]. *Carbon* 2004, 42: 1367.
- [21] Mora E, Santamara R, Blanco C, et al. Mesophase development in petroleum and coal-tar pitches and their blends [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2003, 68: 409-424.
- [22] Cheng Xianglin, Zha Qingfang, Li Xuejun, et al. Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene [J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89: 1436-1441.
- [23] Zhang Jianan, Guo Shanfu, Wang Yonggang, et al. Effect of electrolytic systems on electrochemical hydrogenation of mesophase coal tar pitch [J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, 80: 81.
- [24] Ren C Q, Li T H, Lin Q L, et al. Preparation of carbon materials by modeling of impregnating coal-tar pitch into carbon perform [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, 172: 424-430.
- [25] Schneider K, Koller M, Kalberlah F, et al. Cancer risk assessment for oral exposure to PAH mixtures [J]. *J Appl Toxicol*, 2002, 22(1): 73-83.
- [26] Ahn Y S, Park R M, Stayner L, et al. Cancer morbidity in iron and steel workers in Korea [J]. *American Journal of Industrial Medicine*, 2006, 49(8): 647-657.
- [27] Hugues Vendette. Anode paste plants: Innovative solution for optimum emission performances [C] // *Light Metals*, 2010: 993-996.
- [28] Mannweiler Ulrich. Treatment of waste gases in anode plant: comparison of technologies [C] // *第二届国际铝用炭素技术会议论文集*, 2006: 145-150.
- [29] Sidorov O F. Carbonization of coal pitch with reduced carcinogenic hydrocarbon emissions [J]. *Coke and Chemistry*, 2012, 55(2): 66-72.
- [30] Tatiana Brzozowska, Janusz Zieliński, Jacek Machnikowski. Effect of polymeric additives to coal tar pitch on carbonization behaviour and optical texture of resultant cokes [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1998, 48(1): 45-58.

作者通信处 汪群慧 100083 北京市海淀区学院路30号北京科技大学土木与环境工程学院环境工程系
电话 (010) 62332778
E-mail wangqh59@sina.com

2012-12-11 收稿

(上接第111页)

- [29] Startin A, Elliott G. Treating industrial hot gases with ceramic filters [J]. *Filtration & Separation*, 2001, 38(9): 38-40.
- [30] 石国亮. 高温气体净化用无机膜制备及应用研究[D]. 太原: 中北大学, 2006.
- [31] 崔鹏, 赵先治, 周民杰, 等. 光催化-膜分离集成反应器及其应用 [J]. *催化学报* 2006, 27(9): 752-754.
- [32] 徐积武, 高李璟, 徐威, 等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化膜的制备及其酯化性能研究 [J]. *现代化工* 2012, 32(3): 30-34.

作者通信处 张小赛 210022 南京市雨花西路安德里30号工程设计楼204
E-mail 13913974309@163.com

2012-12-28 收稿