

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2015年7月23日 (23.07.2015)

W I P O | P C T

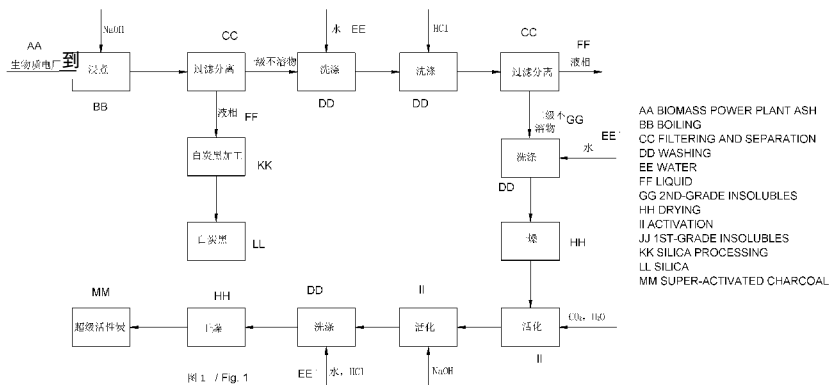
(10) 国际公布号
W O 2015/106720 A 1

- (51) 国际分类号 : C01B 31/08 (2006.01)
- (21) 国际申请号 : PCT/CN2015/071016
- (22) 国际申请日 : 2015年1月19日 (19.01.2015)
- (25) 申报语言 : 中文
- (26) 公布语言 : 中文
- (30) 优先权 : 2014 10024084.2 2014年1月20日 (20.01.2014) CN
- (71) 申请人 : 中盈长江国际新能源投资有限公司 (ZHONGYING CHANGJIANG INTERNATIONAL NEW ENERGY INVESTMENT CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市东湖新技术开发区江夏大道特一号 ,Hubei 430223 (CN)。
- (72) 发明人 : 陈义龙 (CHEN, Yilong); 中国湖北省武汉市东湖新技术开发区江夏大道特一号 ,Hubei 430223 (CN)。张岩丰 (ZHANG, Yanfeng); 中国湖北省武汉市东湖新技术开发区江夏大道特一号 ,Hubei 430223 (CN)。周欢欢 (ZHOU, Huanhuan); 中国湖北省武汉市东湖新技术开发区江夏大道特一号 ,Hubei 430223 (CN)。陶慕明 (TAO, Leiming); 中国湖北省武汉市东湖新技术开发区江夏大道特一号 ,Hubei 430223 (CN)。郑兴才 (ZHENG, Xingcai); 中国湖北省武汉市东湖新技术开发区江夏大道特一号 ,Hubei 430223 (CN)。
- (74) 代理人 : 武汉开元知识产权代理有限公司 (WUHAN KAIYUAN INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LTD.); 中国湖北省武汉市江岸区香港路145号远洋大厦14层 ,Hubei 430015 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SUPER ACTIVATED CHARCOAL FROM BIOMASS POWER PLANT ASH

(54) 发明名称 : 以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法



(57) Abstract: Provided is a method for producing super activated charcoal from a raw material of biomass power plant ash, comprising: filtering biomass power plant ash that has been first subjected to alkali boiling and obtaining insoluble materials therefrom, adding to same a hydrochloric acid solution then, after removing impurities and washing with water, obtaining a charcoal residue; heating and activating the charcoal residue in a gaseous environment of combined water vapor and gaseous CO₂ to obtain an intermediate, mixing same with NaOH, heating and activating in a gaseous environment of N₂, washing the activated product and drying same so as to obtain a super-activated charcoal. From a raw material of biomass power plant waste, the present method obtains a high added-value activated charcoal for use in supercapacitors.

(57) 摘要: 提供一种以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法, 包括: 将生物质电厂灰经碱煮后过滤, 滤出不溶物, 不溶物中加入盐酸溶液, 经除杂、水洗后得残炭, 将残炭在水蒸汽和 CO₂ 混合气的气氛下升温活化, 得到中间产物, 而后将中间产物与 NaOH 混合, 在 N₂ 气氛下升温活化, 活化产物经洗涤、干燥后得到超级活性炭。该方法以生物质电厂废弃物为原料, 得到了高附加值的超级电容器用活性炭。



2 15/ 06720 A1



(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护):ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

以生物质 电厂灰为原料制备超级活性炭的方法

技术领域

本发明涉及活性炭制备技术，具体地指一种以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法。

背景技术

活性炭由于具有较大的比表面积、丰富的孔隙以及稳定的化学性质而被广泛应用于水处理、空气净化、烟气脱硫脱销以及催化剂载体等领域。近年来，由于高新科技领域的需要，高性能的活性炭也被越来越多地开发应用到血液净化、汽车炭罐、超级电容器电极材料，锂离子电池负极材料以及军事、航天等高要求领域。虽然我国活性炭的产量很大，但是大部分都是中低端产品，高性能的活性炭仍然需要靠大量的进口，所以制备高性能的活性炭仍然是碳材料领域的研究热点。

目前，活性炭的制备方法主要有物理活化法、化学活化法、以及物理化学联合活化法。

物理活化法主要是以 CO_2 和 H_2O 中的任意一种作为活化剂，升温至 $600\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 对原料进行活化，得到的活性炭产物比表面积低于 $1500\text{m}^2/\text{g}$ ，且收率低于 30% ，这是由于 CO_2 在炭颗粒的孔道内扩散比较困难，扩散速度慢，使 CO_2 与微孔的接近受到较大限制，所以工业上用 CO_2 活化很少；而 H_2O 分子比 CO_2 分子小，扩散快，在较高的活化温度下活化速度较快，反应难以控制，难制备高比表面积的活性炭。

化学活化法采用炭化、活化过程同时进行，活化时间较短，且活性炭的孔隙结构主要是活化剂把原料中的氢、氧原子通过脱水除去而形成的孔隙，所以碳的得率较高，但是污染较大。目前高比表面的活性炭主要是以煤基、石油焦基为原料通过 KOH 强碱在 N_2 气氛下升温至 $700\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 进行活化，得到的活性炭比表面积最高可达 $3000\text{m}^2/\text{g}$ ，但是以固体废弃物为原料制备高性能活性炭未见报导，并且由于 KOH 的高价格，腐蚀性强而使得工业化得到的超级活性炭成本较高。

物理化学联合活化法就是将化学活化和物理活化相结合，在原料中加入化学药品，先在惰性气氛下炭化一段时间，再通入物理活化剂进行联合活化。目前主要是以 KOH-CO_2 、 $\text{KOH-H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCl}_2\text{-CO}_2$ 和 $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 为活化剂进行物理化学联合活化制备活性炭， KOH 系列化学剂制备出的活性炭多以微孔为主，比表面积高达 $3500\text{m}^2/\text{g}$ ，但是 KOH 的使用会对设备造成强烈的腐蚀，并且 KOH 价格高，使得制备出的活性炭成本高。 ZnCl_2 系列制备出的活性炭多以中孔为主，比表面积处于中等水平，并且 ZnCl_2 活化温度较低，为 $500\sim 700^\circ\text{C}$ ，因此减少了能耗及高温操作带来的一系列难题，但是 ZnCl_2 会对环境产生较大的污染，必须对废水、废气进行回收处理，使成本大大增加，并且 ZnCl_2 的使用会使产物中引入锌离子，限制了活性炭的应用。

传统的活性炭制备原料主要采用煤基、石油焦基和椰壳等，生物质电厂灰是一种工业废弃物，如果直接丢弃，里面的有效成分不能充分利用，而且污染环境。

鉴于目前大环境下能源的缺乏，寻求以廉价的废弃物为原料制备超级活性炭一直是本领域技术人员努力探索的方向。

发明内容

本发明的目的就是要提供一种以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，其不仅可以使生物质电厂灰变废为宝、净化环境，而且可以获得具有比表面积高、孔径分布窄、灰分低的超级活性炭。

为实现上述目的，本发明所提供的以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，包括以下步骤：

- 1) 将生物质电厂灰加入质量百分数为 $25\sim 35\%$ 的 NaOH 溶液中，在温度为 $85\sim 90^\circ\text{C}$ 的条件下浸煮 $1.5\sim 2.5\text{h}$ ，使其充分反应，过滤分离得到硅酸钠溶液和一级不溶物；
- 2) 将步骤 1) 中得到的一级不溶物置于水中清洗 $2\sim 3$ 次，再将其置于盐酸溶液中，控制 pH 为 $1\sim 3$ 的条件下进行密闭搅拌，过滤分离得到二级不溶物；
- 3) 将步骤 2) 得到的二级不溶物在 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 的条件下用水洗涤，直至 pH 为中性，得到残炭；
- 4) 将步骤 3) 得到的残炭置于温度为 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 的水蒸汽和 CO_2 的混合气体环境下

活化，得到活性炭中间产物；

5) 将步骤 4) 得到的活性炭中间产物与 NaOH 固体混合，并在氮气环境下由室温升温至 600-900 °C 后进行活化，得到活化产物；

6) 将步骤 5) 得到的活化产物用水至少洗涤 1 次，再用质量百分数为 20~25% 的盐酸洗涤 1~4 次，然后用水洗涤至滤液的 pH 为 6~7，最后在 90~110 °C 条件下干燥，得到超级活性炭。

进一步地，所述步骤 2) 中，搅拌时间为 4~7h。

再进一步地，所述步骤 4) 中，混合气体中水蒸汽和 CO₂ 的体积比为 0.5~3 :1。

再进一步地，所述步骤 4) 中，混合气体的流量为 100~400ml/min，活化时间为 1~3h。

再进一步地，所述步骤 4) 中，混合气体的流量为 100~400ml/min，活化时间为 1~3h。

再进一步地，所述步骤 5) 中，活性炭中间产物与 NaOH 固体的重量比为 1 :2~5。

再进一步地，所述步骤 5) 中，升温速率为 3~7 °C/min，活化时间为 1~4h。

再进一步地，所述步骤 1) 中，生物质电厂灰的孔径为 20~50 μm。

再进一步地，所述步骤 6) 中，超级活性炭的孔径为 1~5nm。

再进一步地，所述步骤 1) 中，硅酸钠溶液输送至生产白炭黑的工序，加工得到白炭黑。

再进一步地，所述步骤 1) 中，生物质电厂灰中各组份质量百分数为：SiO₂：55-75%；CaO：8-15%；K₂O：3-9%；残炭：4~8%；余量为 Fe₂O₃、MgO、P₂O₅ 以及不可避免的杂质。

再进一步地，所述步骤 1) 中，生物质电厂灰中各组份质量百分数为：SiO₂：60-70%；CaO：10-12%；K₂O：5-7%；残炭：4~6%；余量为 Fe₂O₃、MgO、P₂O₅，以及不可避免的杂质。

本发明的有益效果在于：

1、本发明先用二氧化碳-水蒸气的混合物对生物质电厂灰中提取的残炭进行预活化，之后与 NaOH 混合进行化学活化以制备高级活性炭。由于单独的物理活化主要依靠活化剂与碳源发生氧化还原反应而生成孔隙结构，所以活性炭的收率不高，为 10%~25%，而且活化之前要进行预炭化，总活化时间可达 17h；采用二氧化碳与水蒸气的混合物进行

预活化，克服了二氧化碳单独活化反应慢、反应时间长的缺点以及水蒸气单独活化速度快、稳定性差的缺点，经过混合物 1~3h 的预活化，得到孔隙较为发达的活性炭中间体，并且短时间的活化使收率下降不大。将活性炭中间体与 NaOH 混合，进行进一步扩孔，得到孔径为 1~5nm 左右的超级活性炭。有了物理活化的微孔作为基础，用 NaOH 做活化剂仍能制备出高表面积的活性炭，并且 NaOH 价格较 KOH 低很多。将水蒸气和 CO₂ 混合活化与 NaOH 活化相结合的目的在于：单独用水蒸气和 CO₂ 混合活化耗时长，需要 6~10h，并且收率低，为 15%；结合 NaOH 活化，利用化学活化反应的快速性，在前一步水蒸气和 CO₂ 混合活化扩孔的基础上，可在 2~6h 内得到性能参数优良的产品，并且产品的收率可以控制在 40% 以上。

2、原料为生物质电厂灰，变废为宝，资源利用最优化。

3、制备的活性炭比表面积高，孔径分布窄，灰分低，适合作为超级电容器电极材料。

4、产品成本低。原料为零成本，并且电厂灰粒径小，不需要再进行粉碎工作；二氧化碳和水蒸气为低成本活化剂；NaOH 价格远低于 KOH。

5、本发明得到超级活性炭与传统方法制备的活性炭相比：之前专利中仅仅从电厂废弃物中提取出了残炭以及将残炭清洗除杂、干燥而并未对残炭有活化扩孔处理，经测试，未扩孔处理的残炭比表面积为 141m²/g，孔结构不发达，很难应用到实际中；而本产品的比表面积可达 2600m²/g，孔结构发达，灰分低，可应用到超级电容器的电极材料等高端领域中。

6、经分析后可知电厂灰的粒径为 30~50 μm，组成为 60~70% 的 SiO₂、10% 的 CaO、5% 的 K₂O、4~6% 的残炭以及少量的 Fe₂O₃、MgO 和 P₂O₅，由于残炭是在高温下的瞬时燃烧，其致密程度比石油焦、沥青焦以及褐煤等低，经除杂后适合作为制备超级活性炭的原料。

附图说明

图 1 为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

为了更好地解释本发明，以下结合具体实施例进一步阐明本发明的主要内容，但本发明的内容不仅仅局限于以下实施例。

实施例 1

一种以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，包括以下步骤：

1) 将粒径为 20~50 μm 的生物质电厂灰加入质量百分数为 25~35% 的 NaOH 溶液中，在温度为 85~90 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下浸煮 1.5~2.5h，使其充分反应过滤分离得到硅酸钠溶液和一级不溶物；得到的硅酸钠溶液进入生产白炭黑的工序得到白炭黑，其中，生物质电厂灰中各组份质量百分数为：SiO₂: 55-75%；CaO: 8-15%；K₂O: 3-9%；残炭: 4~8%；余量为 Fe₂O₃、MgO、P₂O₅ 以及不可避免的杂质；

2) 将步骤 1) 中得到的一级不溶物置于水中清洗 2~3 次，再将其置于盐酸溶液中，控制 pH 为 1~3 的条件下，进行密闭搅拌 4~7h 后，过滤分离得到二级不溶物；

3) 将步骤 2) 得到的二级不溶物在 50~80 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下用水洗涤直至 pH 为中性，得到残炭；

4) 将步骤 3) 得到的残炭置于温度为 700 $^{\circ}\text{C}$ 的水蒸汽和 CO₂ 的混合气体环境下活化，得到活性炭中间产物，其中，混合气体中水蒸汽和 CO₂ 的体积比为 1:1，混合气体的流量为 200ml/min，活化时间为 1h；

5) 将步骤 4) 得到的活性炭中间产物与 NaOH 固体混合，并在氮气环境下、以升温速率为 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 由室温升温至 800 $^{\circ}\text{C}$ 后进行活化 3h，得到活化产物；其中，活性炭中间产物与 NaOH 固体的重量比为 1:2，

6) 将步骤 5) 得到的活化产物用水进行洗涤 2 次后，再用质量分数为 25% 的盐酸洗涤 1~4 次，然后用水洗涤至滤液的 pH 为 6~7，最后在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥，得到孔径为 1~5nm 的超级活性炭。产品的性能指标见表 1。

实施例 2

一种以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，包括以下步骤：

以实施例 1 方法制备得到残炭，不同之处在于：

1) 将得到的残炭置于温度为 800°C 的水蒸汽和 CO_2 的混合气体环境下活化，得到活性炭中间产物，其中，混合气体中水蒸汽和 CO_2 的体积比为 2:1，混合气体的流量为 100ml/min，活化时间为 2h；

2) 将步骤 2) 得到的活性炭中间产物与 NaOH 混合，并在氮气环境下、以升温速率为 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 由室温升温至 800°C 后进行活化 2h；得到活化产物；其中，活性炭中间产物与 NaOH 的重量比为 1:4，

3) 将步骤 5) 得到的活化产物用水进行洗涤 2 次后，再用质量百分数为 20% 盐酸洗涤 1~4 次，然后用水洗涤至滤液的 pH 为 6~7，最后在 100°C 下干燥，得到孔径为 1~5nm 的超级活性炭。产品的性能指标见表 1。

其中，生物质电厂灰中各组份质量百分数为： SiO_2 : 60-70%；CaO: 10-12%； K_2O : 5-7%；残炭: 4~6%；余量为 Fe_2O_3 、MgO、 P_2O_5 ，以及不可避免的杂质。

实施例 3

一种以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，包括以下步骤：

以实施例 1 方法制备得到残炭，

1) 将得到的残炭置于温度为 600°C 的水蒸汽和 CO_2 的混合气体环境下活化，得到活性炭中间产物，其中，混合气体中水蒸汽和 CO_2 的体积比为 3:1，混合气体的流量为 400ml/min，活化时间为 2h；

2) 将步骤 2) 得到的活性炭中间产物与 NaOH 混合，并在氮气环境下、以升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 由室温升温至 900°C 后进行活化 1h；得到活化产物；其中，活性炭中间产物与 NaOH 的重量比为 1:5，

3) 将步骤 5) 得到的活化产物用水进行洗涤 2 次后，再用质量百分数为 22% 盐酸洗涤 1~4 次，然后用水洗涤至滤液的 pH 为 6~7，最后在 110°C 下干燥，得到孔径为 1~5nm 的超级活性炭。产品的性能指标见表 1。

其中，生物质电厂灰中各组份质量百分数为： SiO_2 : 55-75%；CaO: 8-15%； K_2O : 3-9%；残炭: 4~8%；余量为 Fe_2O_3 、MgO、 P_2O_5 以及不可避免的杂质。

实施例 4

一种以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，包括以下步骤：

以实施例 1 方法制备得到残炭，

1) 将得到的残炭置于温度为 800℃ 的水蒸汽和 CO₂ 的混合气体环境下活化，得到活性炭中间产物，其中，混合气体中水蒸汽和 CO₂ 的体积比为 1:2，混合气体的流量为 300ml/min，活化时间为 4h；

2) 将步骤 2) 得到的活性炭中间产物与 NaOH 混合，并在氮气环境下、以升温速率为 6℃/min 由室温升温至 600℃ 后进行活化 4h；得到活化产物；其中，活性炭中间产物与 NaOH 的重量比为 1:3，

3) 将步骤 5) 得到的活化产物用水进行洗涤 2 次后，再用质量百分数为 25% 盐酸洗涤 1~4 次，然后用水洗涤至滤液的 pH 为 6~7，最后在 90℃ 下干燥，得到孔径为 1~5nm 的超级活性炭。产品的性能指标见表 1。

其中，生物质电厂灰中各组份质量百分数为：SiO₂: 60-70%；CaO: 10-12%；K₂O: 5-7%；残炭：4~6%；余量为 Fe₂O₃、MgO、P₂O₅，以及不可避免的杂质。

表 1 超级活性炭的性能参数

| 实施例 | | BET 比表面积 (m ² /g) | 孔容 (cm ³ /g) | 平均孔径 (nm) | 灰分 (%) | 收率 (%) |
|------|-----------|------------------------------|-------------------------|-----------|--------|--------|
| 1 | | 2453.4 | 1.24 | 1.91 | 0.31 | 53.6 |
| 2 | | 2607.2 | 1.31 | 2.16 | 0.39 | 47.8 |
| 3 | | 2531.6 | 1.28 | 1.92 | 0.35 | 50.1 |
| 4 | | 2469.2 | 1.26 | 2.06 | 0.34 | 48.2 |
| 现有产品 | 日本 YP-50F | 1666 | 0.75 | 2~3 | 0.3 | |
| | 国内 SPC-01 | 1800~2000 | 0.85~1.1 | 1.9~2.1 | 0.5 | |
| | 国内 TF-01 | 2000±100 | 1.0~1.2 | 2~5 | 0.07 | |

其中收率=超级活性炭质量/残炭质量

现有产品为市场上已经工业化的超级电容电极材料用活性炭产品，对比产品参数可知，本发明制备的超级活性炭比表面积比现有产品高，孔容孔径相当，灰分比现有产品略高，这是因为本发明是以电厂废弃物为原料，其本身含有较其它煤基或椰壳原料更多的杂质。TF-01 产品是以 KOH 为活化剂进行活化而得到的，此产品虽然灰分低，但是以 KOH 为活化剂得到的产品代价较高，对设备腐蚀严重，产品的成本高，相比之下，在产品性能参数相当的情况下，本发明制备的超级活性炭在市场上更具价格优势。

其它未详细说明的部分均为现有技术。尽管上述实施例对本发明做出了详尽的描述，但它仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部实施例，人们还可以根据本实施例在不经创造性前提下获得其他实施例，这些实施例都属于本发明保护范围。

权利要求书

1、一种以物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，其特征在于：包括以下步骤：

1) 将生物质电厂灰加入质量百分数为 25~35% 的 NaOH 溶液中，在温度为 85~90 °C 的条件下浸煮 1.5~2.5h，使其充分反应，过滤分离得到硅酸钠溶液和一级不溶物；

2) 将步骤 1) 中得到的一级不溶物置于水中清洗 2~3 次，再将其置于盐酸溶液中，控制 pH 为 1~3 的条件下进行密闭搅拌，过滤分离得到二级不溶物；

3) 将步骤 2) 得到的二级不溶物在 50~80 °C 的条件下用水洗涤，直至 pH 为中性，得到残炭；

4) 将步骤 3) 得到的残炭置于温度为 600~800 °C 的水蒸汽和 CO₂ 的混合气体环境下活化，得到活性炭中间产物；

5) 将步骤 4) 得到的活性炭中间产物与 NaOH 固体混合，并在氮气环境下由室温升温至 600~900 °C 后进行活化，得到活化产物；

6) 将步骤 5) 得到的活化产物用水至少洗涤 1 次，再用质量百分数为 20~25% 的盐酸洗涤 1~4 次，然后用水洗涤至滤液的 pH 为 6~7，最后在 90~110 °C 条件下干燥，得到超级活性炭。

2、根据权利要求 1 所述以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，其特征在于：所述步骤 2) 中，搅拌时间为 4~7h。

3、根据权利要求 1 或 2 所述以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，其特征在于：所述步骤 4) 中，混合气体中水蒸汽和 CO₂ 的体积比为 0.5~3 :1。

4、根据权利要求 1 或 2 所述以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，其特征在于：所述步骤 4) 中，混合气体的流量为 100~400ml/min，活化时间为 1~3h。

5、根据权利要求 3 所述以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，其特征在于：所述步骤 4) 中，混合气体的流量为 100~400ml/min，活化时间为 1~3h。

6、根据权利要求 1 或 2 所述以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，其特征在于：所述步骤 5) 中，活性炭中间产物与 NaOH 固体的重量比为 1 :2~5。

7、根据权利要求 1 或 2 所述以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，其特征在于：所述步骤 5) 中，升温速率为 3~7 °C/min，活化时间为 1~4h。

8、根据权利要求 6 所述以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，其特征在于：所述步骤 1) 中，生物质电厂灰的孔径为 20~50 μm 。

9、根据权利要求 1 或 2 所述以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，其特征在于：所述步骤 6) 中，超级活性炭的孔径为 1~5nm。

10、根据权利要求 1 或 2 所述以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，其特征在于：所述步骤 1) 中，硅酸钠溶液输送至生产白炭黑的工序，加工得到白炭黑。

11、根据权利要求 1 或 2 所述以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，其特征在于：所述步骤 1) 中，生物质电厂灰中各组份质量百分数为： SiO_2 : 55-75%；CaO: 8-15%； K_2O : 3-9%；残炭：4~8%；余量为 Fe_2O_3 、MgO、 P_2O_5 以及不可避免的杂质。

12、根据权利要求 11 所述以生物质电厂灰为原料制备超级活性炭的方法，其特征在于：所述步骤 1) 中，生物质电厂灰中各组份质量百分数为： SiO_2 : 60-70%；CaO: 10-12%； K_2O : 5-7%；残炭：4~6%；余量为 Fe_2O_3 、MgO、 P_2O_5 ，以及不可避免的杂质。

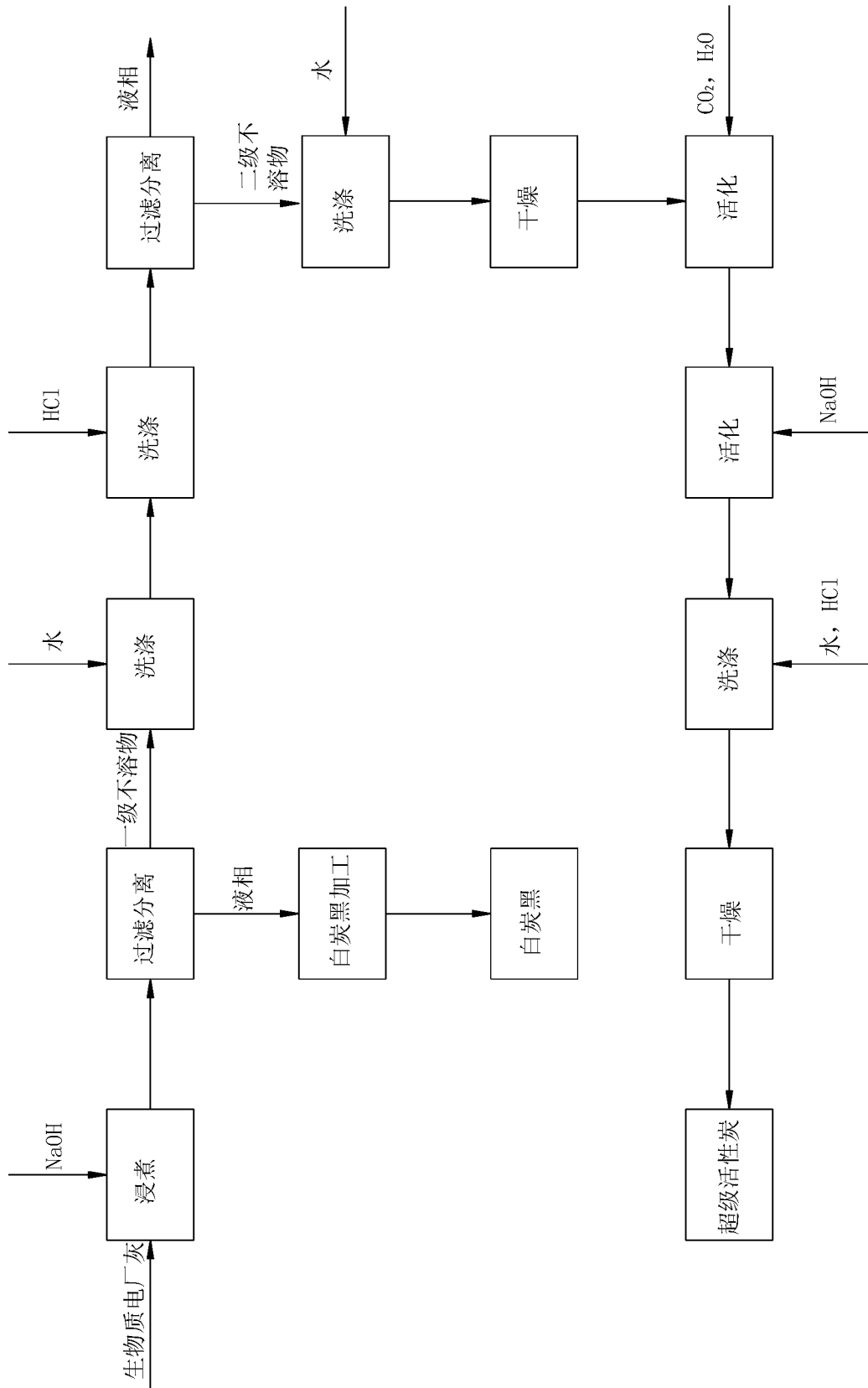


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/071016

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|---|---|--|
| C01B 31/08 (2006.01) i | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) | | |
| C01B 31/- | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| CNABS, CNKI, CNTXT, EPODOC, WPI, WEB OF KNOWLEDGE: activated carbon, activation, water vapo?, steam, carbon dioxide, alkali, sodium hydroxide, NaOH | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| PX | CN 10377 1407 A (ZHONGYING CHANG JIANG INTERNATIONAL NEW ENERGY INVESTMENT CO., LTD.), 07 May 2014 (07.05.2014), claims 1-12 | 1-12 |
| Y | CN 101264885 A (JIANGNAN UNIVERSITY), 17 September 2008 (17.09.2008), claims 1 and 3 | 1-12 |
| Y | CN 101397136 A (KUNMING POLYTECHNIC COLLEGE), 01 April 2009 (01.04.2009), claims 1 and 2, and embodiment 3 | 1-12 |
| Y | CN 1478722 A (JOINT FACTORY OF INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY OF FOREST PRODUCT, CAF AND JIANGSU LIYANG ACTIVE CARBON COMBINATION FACTORY), 03 March 2004 (03.03.2004), claim 1 | 1-12 |
| Y | CN 101475167 A (JIANGSU ZHUXI ACTIVATED CARBON CO., LTD.), 08 July 2009 (08.07.2009), claims 1 and 2 | 1-12 |
| Y | CN 101012059 A (TSINGHUA UNIVERSITY), 08 August 2007 (08.08.2007), claim 1 | 1-12 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 23 March 2015 (23.03.2015) | | 16 April 2015 (16.04.2015) |
| Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451 | | Authorized officer LI, Yinghui Telephone No.: (86-10) 62084736 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/071016

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | CN 101112984 A (SICHUAN UNIVERSITY), 30 January 2008 (30.01 .2008), the whole document | 1-12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/071016

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|--|-------------------|----------------|------------------|
| CN 103771407 A | 07 May 2014 | None | |
| CN 101264885 A | 17 September 2008 | CN 101264885 B | 25 August 2010 |
| CN 101397136 A | 01 April 2009 | None | |
| CN 1478722 A | 03 March 2004 | None | |
| CN 101475167 A | 08 July 2009 | None | |
| CN 101012059 A | 08 August 2007 | None | |
| CN 101112984 A | 30 January 2008 | None | |

| <p>A. 主题的分类</p> <p>C01B 31/08 (2006. 01) i</p> <p>按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|---|-----|-------------------|---------|----|---|------|---|---|------|---|--|------|---|--|------|---|---|------|---|---|------|
| <p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)</p> <p>C01B 31/ -</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))</p> <p>CNABS, CNKI, CNTXT, EPODOC, WPI, WEB OF KNOWLEDGE: 活性炭, 活性碳, 活化, 水蒸气, 二氧化碳, 碱, 氢氧化钠, activated carbon, activation, water vapo?r, steam, carbon dioxide, alkali, sodium hydroxide, NaOH</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 103771407 A (中盈长江国际新能源投资有限公司) 2014 年 5 月 7 日 (2014 - 05 - 07) 权利要求 1-12</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101264885 A (江南大学) 2008 年 9 月 17 日 (2008 - 09 - 17) 权利要求 1和 3</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101397136 A (昆明理工大学) 2009 年 4 月 1 日 (2009 - 04 - 01) 权利要求 1和 2, 和实施例 3</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1478722 A (中国林科院林产化工研究所江苏省溧阳市活性炭联合工厂) 2004 年 3 月 3 日 (2004 - 03 - 03) 权利要求 1</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101475167 A (溧阳竹溪活性炭有限公司) 2009 年 7 月 8 日 (2009 - 07 - 08) 权利要求 1和 2</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101012059 A (清华大学) 2007 年 8 月 8 日 (2007 - 08 - 08) 权利要求 1</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table> | | | 类型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求 | PX | CN 103771407 A (中盈长江国际新能源投资有限公司) 2014 年 5 月 7 日 (2014 - 05 - 07) 权利要求 1-12 | 1-12 | Y | CN 101264885 A (江南大学) 2008 年 9 月 17 日 (2008 - 09 - 17) 权利要求 1和 3 | 1-12 | Y | CN 101397136 A (昆明理工大学) 2009 年 4 月 1 日 (2009 - 04 - 01) 权利要求 1和 2, 和实施例 3 | 1-12 | Y | CN 1478722 A (中国林科院林产化工研究所江苏省溧阳市活性炭联合工厂) 2004 年 3 月 3 日 (2004 - 03 - 03) 权利要求 1 | 1-12 | Y | CN 101475167 A (溧阳竹溪活性炭有限公司) 2009 年 7 月 8 日 (2009 - 07 - 08) 权利要求 1和 2 | 1-12 | Y | CN 101012059 A (清华大学) 2007 年 8 月 8 日 (2007 - 08 - 08) 权利要求 1 | 1-12 |
| 类型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PX | CN 103771407 A (中盈长江国际新能源投资有限公司) 2014 年 5 月 7 日 (2014 - 05 - 07) 权利要求 1-12 | 1-12 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | CN 101264885 A (江南大学) 2008 年 9 月 17 日 (2008 - 09 - 17) 权利要求 1和 3 | 1-12 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | CN 101397136 A (昆明理工大学) 2009 年 4 月 1 日 (2009 - 04 - 01) 权利要求 1和 2, 和实施例 3 | 1-12 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | CN 1478722 A (中国林科院林产化工研究所江苏省溧阳市活性炭联合工厂) 2004 年 3 月 3 日 (2004 - 03 - 03) 权利要求 1 | 1-12 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | CN 101475167 A (溧阳竹溪活性炭有限公司) 2009 年 7 月 8 日 (2009 - 07 - 08) 权利要求 1和 2 | 1-12 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | CN 101012059 A (清华大学) 2007 年 8 月 8 日 (2007 - 08 - 08) 权利要求 1 | 1-12 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在c栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2015 年 3 月 23 日</p> | | <p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2015 年 4 月 16 日</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>ISA/CN 的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN)</p> <p>北京市海淀区蓟门桥西土城路6号</p> <p>100088 中国</p> <p>传真号 (86-10) 62019451</p> | | <p>受权官员</p> <p>李应会</p> <p>电话号码 (86-10) 62084736</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| C. 相关文件 | | |
|-----------------|---|---------|
| 类型 ^k | 引用文件，必要时，指明相关段落 | 相关的权利要求 |
| A | CN 101 112984 A (四川大学) 2008 年 1 月 30 日 (2008 - 01 - 30) 全文 | 1-12 |

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/071016

| 检索报告引用的专利文件 | | | 公布日 (年/月/日) | 同族专利 | 公布日 (年/月/日) |
|-------------|-------------|---|-----------------|------|-----------------------------|
| CN | 103771407 | A | 2014 年 5 月 7 日 | 无 | |
| CN | 101264885 | A | 2008 年 9 月 17 日 | CN | 101264885 B 2010 年 8 月 25 日 |
| CN | 101397136 | A | 2009 年 4 月 10 日 | 无 | |
| CN | 1478722 | A | 2004 年 3 月 3 日 | 无 | |
| CN | 101475167 | A | 2009 年 7 月 8 日 | 无 | |
| CN | 101012059 | A | 2007 年 8 月 8 日 | 无 | |
| CN | 101 1 12984 | A | 2008 年 1 月 30 日 | 无 | |