



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103408012 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 27

(21) 申请号 201310343047. 3

(22) 申请日 2013. 08. 07

(71) 申请人 江汉大学

地址 430056 湖北省武汉市沌口经济技术开  
发区江汉大学科研处

(72) 发明人 米铁 余新明

(74) 专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限  
公司 42104

代理人 俞鸿

(51) Int. Cl.

C01B 31/12(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种利用油茶籽废渣制备活性炭的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种利用油茶籽废渣制备活性炭的方法,采用化学活化法,将油茶籽废渣颗粒在惰性气氛下热解后,再将热解后的炭化料浸渍到活化剂中,拌均匀,常温下浸渍一段时间后再进行干燥,然后在惰性气氛中活化、洗涤烘干后即可得以油茶籽废渣为原料制备的活性炭。所制备的活性炭灰分低、比表面积高、微孔与中孔丰富,吸附性能优良、产品质量稳定、产品性能价格比高;大规模采用此方法制备活性炭时,可将热解炭化阶段产生的热解气用于活性炭制备后期烘干过程。制备方法及过程符合当今废弃物环境友好与资源高效利用的原则;所制得的活性炭可用于在化工行业脱色净化、溶剂回收、以及环保领域中的气体的吸收、分离和提纯等。

1. 一种利用油茶籽废渣制备活性炭的方法,其特征在于,所述制备方法如下:

将油茶籽废渣颗粒在惰性气氛下热解,升温至  $450^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 、并保温  $30\text{min} \sim 60\text{min}$ ,生成油茶籽废渣炭化料;

然后将油茶籽废渣炭化料浸渍在活化剂中,常温下浸渍  $16 \sim 24$  小时后进行脱水处理,并干燥形成混合料;

再将混合料置于炭化炉中,在惰性气氛中、升温至  $400^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$  下进行活化  $65\text{min} \sim 120\text{min}$  后停止加热,并在惰性气氛下冷却至室温制得活性炭半成品;

取出制得的活性炭半成品,先后用质量百分浓度为  $5 \sim 10\%$  的 HCl 和去离子水洗涤去除多余的活化剂,反复洗涤至滤液成中性,然后烘干即得到活性炭。

2. 根据权利要求 1 所述的利用油茶籽废渣制备活性炭的方法,其特征在于,所述油茶籽废渣颗粒的粒径为  $0.1 \sim 4\text{mm}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的利用油茶籽废渣制备活性炭的方法,其特征在于,所述油茶籽废渣颗粒与活化剂的重量比为  $1 : 0.5 \sim 5$ 。

4. 根据权利要求 1 或 3 所述的利用油茶籽废渣制备活性炭的方法,其特征在于,所述油茶籽废渣颗粒与活化剂的重量比为  $1 : 1.5 \sim 3.5$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的利用油茶籽废渣制备活性炭的方法,其特征在于,所述活化剂为碱性活化剂或盐类活化剂。

6. 根据权利要求 5 所述的利用油茶籽废渣制备活性炭的方法,其特征在于,所述碱性活化剂包括氢氧化钠或氢氧化钾;所述盐类活化剂包括碳酸钾或氯化锌。

7. 根据权利要求 5 所述的利用油茶籽废渣制备活性炭的方法,其特征在于,所述活化剂的质量百分浓度为  $20\% \sim 85\%$ 。

8. 根据权利要求 1 所述的利用油茶籽废渣制备活性炭的方法,其特征在于,所述干燥温度为  $95^{\circ}\text{C} \sim 115^{\circ}\text{C}$ 、干燥时间为  $12 \sim 24\text{h}$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的利用油茶籽废渣制备活性炭的方法,其特征在于,所述热解步骤的升温速率为  $5 \sim 30^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 、所述活化步骤的升温速率为  $5 \sim 30^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 。

10. 根据权利要求 1 所述的利用油茶籽废渣制备活性炭的方法,其特征在于,所述热解步骤中产生的热量用于油茶籽废渣炭化料浸渍后的干燥和 / 或活性炭半成品洗涤后的干燥。

## 一种利用油茶籽废渣制备活性炭的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及活性炭的制备工艺,尤其涉及一种利用油茶籽废渣制备活性炭的方法。

### 背景技术

[0002] 油茶树是我国特有的一种纯天然高级油料植物,生长在南方亚热带地区的高山及丘陵地带。主要集中在浙江、江西、河南、湖南、广西五省。油茶树的果子——油茶籽可用来榨取食用茶油。茶油色清味香、营养丰富、耐贮藏,是优质食用油;也可作为润滑油、防锈油用于工业;还可深加工成营养保健品、护肤品等精细产品,其综合利用价值很高。进入 21 世纪以来,我国南方各省各级政府对油茶产业发展充分重视,出台多项优惠、扶持政策,极大地调动了社会各方发展油茶产业的积极性。中国油茶产业进入快速发展阶段,油茶树种植与油茶加工基地建设逐步扩大,油茶产品深加工方法也得到不断改进。

[0003] 在油茶籽榨取茶油的同时,产生的副产品——油茶渣的数量也日益扩大。目前对油茶籽加工提取后的副产品主要用于制作肥料、饲料等。为了进一步深度利用这些剩余物,国内一些企业开始对油茶榨取茶油后的剩余物进行二次加工,然后再将二次加工后的下脚料再利用生产有机肥等。

[0004] 开发多种途径回收利用油茶籽废渣,获得附加值更为突出的产品成为必然。活性炭是一种具有特殊微晶结构、发达孔隙结构、巨大比表面积和较强吸附能力的含碳材料,广泛应用于吸附、分离、催化和电子等诸多领域,是一种重要的生产和生活吸附剂。随着经济的发展和人民生活水平的提高,活性炭的用量越来越大。而由煤炭、木材等为原料制备的活性炭昂贵的价格高限制了它的使用范围。为此,人们试图寻找用各种价格低廉、来源广泛的原料代替煤炭、木材等制备活性炭。近年来,国内外先后开发了利用诸如锯末、竹类、泥炭类、烟杆、麦秸、稻壳、棉杆、果壳、果核、甘蔗渣、石油废料、废旧皮革、废轮胎、造纸废料、城市垃圾及废旧塑料等各种价格较低、来源广泛的废弃物制备活性炭方法与工艺。目前来看,虽然由上述废弃物制得的活性炭性能并不高,实际应用还较少,但因其价格低廉、含碳率高、材料易得、原料充足且绿色无毒而日益受到青睐。

[0005] 油茶籽废渣碳含量高、来源广、成本低、数量大。将油茶籽废渣制成性能优良、附加值更高的活性炭是对固体废弃物资源化利用最好诠释。不仅节约资源,且更能推动其他的环保产业发展,是顺应社会可持续发展的正确途径。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的就是针对上述缺陷,提供一种利用油茶籽废渣为原料、采用化学活化法制备活性炭的方法,所制备的活性炭灰分低、比表面积高。

[0007] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:提供一种利用油茶籽废渣制备活性炭的方法,所述制备方法如下:

[0008] 将油茶籽废渣颗粒在惰性气氛下热解,升温至  $450^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 、并保温 30min

~60min,生成油茶籽废渣炭化料;

[0009] 然后将油茶籽废渣炭化料浸渍在活化剂中,常温下浸渍 16~24 小时后进行脱水处理,并干燥形成混合料;

[0010] 再将混合料置于炭化炉中,在惰性气氛中、升温至 400℃~900℃ 下进行活化 65min~120min 后停止加热,并在惰性气氛下冷却至室温制得活性炭半成品;

[0011] 取出制得的活性炭半成品,先后用质量百分浓度为 5~10% 的 HCl 和去离子水洗涤去除多余的活化剂,反复洗涤至滤液成中性,然后烘干即得到活性炭。

[0012] 所述油茶籽废渣颗粒的粒径为 0.1~4mm。

[0013] 所述油茶籽废渣颗粒与活化剂的重量比为 1:0.5~5。

[0014] 所述油茶籽废渣颗粒与活化剂的重量比为 1:1.5~3.5。

[0015] 所述活化剂为碱性活化剂或盐类活化剂。

[0016] 所述碱性活化剂包括氢氧化钠或氢氧化钾;所述盐类活化剂包括碳酸钾或氯化锌。

[0017] 所述活化剂的质量百分浓度为 20%~85%。

[0018] 所述干燥温度为 95℃~115℃、干燥时间为 12~24h。

[0019] 所述热解步骤的升温速率为 5~30℃/min、所述活化步骤的升温速率为 5~30℃/min。

[0020] 所述热解步骤中产生的热量用于油茶籽废渣炭化料浸渍后的干燥和/或活性炭半成品洗涤后的干燥。

[0021] 本发明与现有技术相比,有益效果为:本发明所制备的活性炭灰分低、比表面积高,微孔与中孔丰富、吸附性能优良、产品质量稳定、产品性能价格比高;并且所利用的原料为油茶籽废渣,变废为宝,制备方法及过程符合当今废弃物环境友好与资源高效利用的原则;大规模采用此方法制备活性炭时,可将热解炭化阶段产生的热解气用于活性炭制备后期烘干过程;所制备的活性炭可用于在化工行业脱色净化、溶剂回收、以及环保领域中的气体的吸收、分离和提纯等。

## 附图说明

[0022] 图 1 为实施例 1 制得的活性炭样品的热失重分析图;

[0023] 图 2 为实施例 6 制得的活性炭样品的热失重分析图;

[0024] 图 3 为制备的活性炭的氮气吸附-脱附等温线;

[0025] 图 4 为制备的活性炭的中孔孔径分布。

## 具体实施方式

[0026] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明。

[0027] 实施例 1

[0028] 将从各类油茶籽榨油厂获取的油茶籽废渣粉碎、筛分得到粒径在 0.125~2mm、优选为 1mm 的油茶籽废渣颗粒;

[0029] 将油茶籽废渣颗粒在惰性气氛下,以 10~20℃/min 的升温速率、优选 12℃/min 的升温速率升温到 550℃进行热解 60min,冷却至室温得到油茶籽废渣炭化料;

[0030] 按重量比 1 :1.5~3.5、优选 1:2.5 将上一步得到的油茶籽废渣炭化料浸渍在质量百分浓度为 50% 的碳酸钾溶液中,浸渍过程中搅拌均匀,常温下浸渍 24 小时后进行脱水处理,并在 105℃ 温度下干燥 18 小时形成混合料;

[0031] 将制得的混合料置于炭化炉中,在氮气气氛中、按 5~20℃ /min 的升温速率、优选 12℃ /min 的升温速率升温至 550℃ 下进行活化 90min 后停止加热,并在氮气气氛下冷却至室温制得活性炭半成品;

[0032] 取出制得的活性炭半成品,先后用质量百分浓度为 5~10%、优选为 5% 的 HCl 溶液和去离子水洗涤去除多余的碳酸钾溶液,并反复洗涤,用 pH 试纸检测滤液为中性后,烘干即得活性炭。

[0033] 活性炭收率为 20.78%,对该活性炭吸附性能分析:以 1g 活性炭样品对 150ml 浓度为 50mg/l 的亚甲基蓝进行吸附,室温下静止 24h,然后过滤,在 445nm 处用分光光度计测试亚甲基蓝溶液的脱色率来检验制备活性炭的吸附性能,制备的活性炭对亚甲基蓝的脱除效率为 97.89%。

[0034] 实施例 2

[0035] 将从各类油茶籽榨油厂获取的油茶籽废渣粉碎、筛分得到粒径在 0.2~3mm、优选 2mm 的油茶籽废渣颗粒;

[0036] 将油茶籽废渣颗粒在惰性气氛下,以 15~25℃ /min 的升温速率、优选 18℃ /min 的升温速率升温到 700℃ 进行热解 30min,冷却至室温得到油茶籽废渣炭化料;

[0037] 按重量比 1 :1.5~2.5、优选 1:1.5 将上一步得到的油茶籽废渣炭化料浸渍在质量百分浓度为 30% 的碳酸钾溶液中,浸渍过程中搅拌均匀,常温下浸渍 20 小时后进行脱水处理,并在 102℃ 温度下干燥 16 小时形成混合料;

[0038] 将制得的混合料置于炭化炉中,在氮气气氛中、按 15~30℃ /min 的升温速率、优选 15℃ /min 的升温速率升温至 750℃ 下进行活化 75min 后停止加热,并在氮气气氛下冷却至室温制得活性炭半成品;

[0039] 取出制得的活性炭半成品,先后用质量百分浓度为 5~10%、优选为 5% 的 HCl 溶液和去离子水洗涤去除多余的碳酸钾溶液,并反复洗涤,用 pH 试纸检测滤液为中性后,烘干即得活性炭。

[0040] 活性炭收率为 16.32%,对该活性炭吸附性能分析:以 1g 活性炭样品对 150ml 浓度为 50mg/l 的亚甲基蓝进行吸附,室温下静止 24h,然后过滤,在 445nm 处用分光光度计测试亚甲基蓝溶液的脱色率来检验制备活性炭的吸附性能,制备的活性炭对亚甲基蓝的脱除效率为 91.09%。

[0041] 实施例 3

[0042] 将从各类油茶籽榨油厂获取的油茶籽废渣粉碎、筛分得到粒径在 0.05~1.5mm、优选 1.2mm 的油茶籽废渣颗粒;

[0043] 将油茶籽废渣颗粒在惰性气氛下,以 5~15℃ /min 的升温速率、优选 12℃ /min 的升温速率升温到 650℃ 进行热解 60min,冷却至室温得到油茶籽废渣炭化料;

[0044] 按重量比 1 :1.5~2、优选 1:1.5 将上一步得到的油茶籽废渣炭化料浸渍在质量百分浓度为 50% 的碳酸钾溶液中,浸渍过程中搅拌均匀,常温下浸渍 24 小时后进行脱水处理,并在 108℃ 温度下干燥 18 小时形成混合料;

[0045] 将制得的混合料置于炭化炉中,在氮气气氛中、按 15~25℃ /min 的升温速率、优选 15℃ /min 的升温速率升温至 450℃ 下进行活化 90min 后停止加热,并在氮气气氛下冷却至室温制得活性炭半成品;

[0046] 取出制得的活性炭半成品,先后用质量百分浓度为 5~10%、优选为 5% 的 HCl 溶液和去离子水洗涤去除多余的碳酸钾溶液,并反复洗涤,用 pH 试纸检测滤液为中性后,烘干即得活性炭。

[0047] 活性炭收率为 19.42%,对该活性炭吸附性能分析:以 1g 活性炭样品对 150ml 浓度为 50mg/l 的亚甲基蓝进行吸附,室温下静止 48h,然后过滤,在 445nm 处用分光光度计测试亚甲基蓝溶液的脱色率来检验制备活性炭的吸附性能,制备的活性炭对亚甲基蓝的脱除效率为 92.08%。

[0048] 实施例 4

[0049] 将从各类油茶籽榨油厂获取的油茶籽废渣粉碎、筛分得到粒径在 0.125~2mm、优选 1.5mm 的油茶籽废渣颗粒;

[0050] 将油茶籽废渣颗粒在惰性气氛下,以 15~25℃ /min 的升温速率、优选 15℃ /min 的升温速率升温到 700℃ 进行热解 40min,冷却至室温得到油茶籽废渣炭化料;

[0051] 按重量比 1:1.5~3、优选 1:2.5 将上一步得到的油茶籽废渣炭化料浸渍在质量百分浓度为 50% 的碳酸钾溶液中,浸渍过程中搅拌均匀,常温下浸渍 24 小时后进行脱水处理,并在 100℃ 温度下干燥 20 小时形成混合料;

[0052] 将制得的混合料置于炭化炉中,在氮气气氛中、按 15~30℃ /min 的升温速率、优选 20℃ /min 的升温速率升温至 550℃ 下进行活化 90min 后停止加热,并在氮气气氛下冷却至室温制得活性炭半成品;

[0053] 取出制得的活性炭半成品,先后用质量百分浓度为 5~10%、优选为 5% 的 HCl 溶液和去离子水洗涤去除多余的碳酸钾溶液,并反复洗涤,用 pH 试纸检测滤液为中性后,烘干即得活性炭。

[0054] 活性炭收率为 19.34%,对该活性炭吸附性能分析:以 1g 活性炭样品对 150ml 浓度为 50mg/l 的亚甲基蓝进行吸附,室温下静止 24h,然后过滤,在 445nm 处用分光光度计测试亚甲基蓝溶液的脱色率来检验制备活性炭的吸附性能,制备的活性炭对亚甲基蓝的脱除效率为 90.10%。

[0055] 实施例 5

[0056] 将从各类油茶籽榨油厂获取的油茶籽废渣粉碎、筛分得到粒径在 0.125~2mm、优选 1mm 的油茶籽废渣颗粒;

[0057] 将油茶籽废渣颗粒在惰性气氛下,以 15~30℃ /min 的升温速率、优选 18℃ /min 的升温速率升温到 700℃ 进行热解 40min,冷却至室温得到油茶籽废渣炭化料;

[0058] 按重量比 1:1.5~3.5、优选 1:2.5 将上一步得到的油茶籽废渣炭化料浸渍在质量百分浓度为 30% 的 KOH 溶液中,浸渍过程中搅拌均匀,常温下浸渍 18 小时后进行脱水处理,并在 110℃ 温度下干燥 16 小时形成混合料;

[0059] 将制得的混合料置于炭化炉中,在氮气气氛中、按 10~30℃ /min 的升温速率、优选 12℃ /min 的升温速率升温至 550℃ 下进行活化 65min 后停止加热,并在氮气气氛下冷却至室温制得活性炭半成品;

[0060] 取出制得的活性炭半成品,先后用质量百分浓度为5~10%、优选为5%的HCl溶液和去离子水洗涤去除多余的KOH溶液,并反复洗涤,用pH试纸检测滤液为中性后,烘干即得活性炭。

[0061] 活性炭收率为20.83%,对该活性炭吸附性能分析:以1g活性炭样品对150ml浓度为50mg/l的亚甲基蓝进行吸附,室温下静止24h,然后过滤,在445nm处用分光光度计测试亚甲基蓝溶液的脱色率来检验制备活性炭的吸附性能,制备的活性炭对亚甲基蓝的脱除效率为96.01%。

[0062] 实施例6

[0063] 将从各类油茶籽榨油厂获取的油茶籽废渣粉碎、筛分得到粒径在0.125~2mm、优选2mm的油茶籽废渣颗粒;

[0064] 将油茶籽废渣颗粒在惰性气氛下,以10~30°C/min的升温速率、优选15°C/min的升温速率升温到700°C进行热解40min,冷却至室温得到油茶籽废渣炭化料;

[0065] 按重量比1:2.5~3.5、优选1:2.5将上一步得到的油茶籽废渣炭化料浸渍在质量百分浓度为70%的KOH溶液中,浸渍过程中搅拌均匀,常温下浸渍18小时后进行脱水处理,并在105°C温度下干燥18小时形成混合料;

[0066] 将制得的混合料置于炭化炉中,在氮气气氛中、按10~30°C/min的升温速率、优选18°C/min的升温速率升温至450°C下进行活化120min后停止加热,并在氮气气氛下冷却至室温制得活性炭半成品;

[0067] 取出制得的活性炭半成品,先后用质量百分浓度为5~10%、优选为5%的HCl溶液和去离子水洗涤去除多余的KOH溶液,并反复洗涤,用pH试纸检测滤液为中性后,烘干即得活性炭。

[0068] 活性炭收率为16.78%,对该活性炭吸附性能分析:以1g活性炭样品对150ml浓度为50mg/l的亚甲基蓝进行吸附,室温下静止24h,然后过滤,在445nm处用分光光度计测试亚甲基蓝溶液的脱色率来检验制备活性炭的吸附性能,制备的活性炭对亚甲基蓝的脱除效率为97.91%。

[0069] 上述所有实施例中热解步骤中产生的热量用于油茶籽废渣炭化料浸渍后的干燥和/或活性炭半成品洗涤后的干燥,对其进行循环利用。按上述方法所制备的活性炭灰分低、比表面积高,微孔与中孔丰富、吸附性能优良、产品质量稳定、产品性能价格比高。并且所利用的原料为油茶籽废渣,变废为宝,制备方法及过程符合当今废弃物环境友好与资源高效利用的原则。大规模采用此方法制备活性炭时,可将热解炭化阶段产生的热解气用于活性炭制备后期烘干过程。按照本发明所制备的活性炭可用于在化工行业脱色净化、溶剂回收、以及环保领域中的气体的吸收、分离和提纯等。

[0070] 再生利用实例

[0071] 采用溶剂加热再生法来对活性炭进行再生能力测试。

[0072] 选取选择产率与脱色率较高的实例1与实例6两种样品进行活性炭的再生能力分析。分别称取1g的活性炭产品对200ml浓度为50mg/l的亚甲基蓝,进行吸附实验,常温下静止48h,然后过滤。在445nm处用分光光度计测试亚甲基蓝溶液的脱色率,然后把过滤后的活性炭用98%的乙醇进行加热活化,然后过滤几次,干燥后称取0.5g再生后的活性炭对100ml浓度为50mg/l的亚甲基蓝,进行吸附实验静止60min,然后过滤。在445nm处用分光

光度计测试亚甲基蓝溶液的脱色率。比较再生前和再生后的活性炭对亚甲基蓝的脱色能力。结果见表 1。

[0073] 表 1 活性炭再生性能的比较

样品	脱色率	
	第一次/%	第二次/%
实例 1 样品	92.23	80.88
实例 6 样品	68.91	50.46

[0075] 从表 1 可以看出两种活性炭样品的再生性能都比较好,1 # 样品脱色率第二次与第一次的比值为 88.39%;2 # 样品 2 脱色率第二次与第一次的比值为 68.51%。所以样品 1 的再生性能比样品 2 的再生性能要好。

[0076] 活性炭热稳定性实例

[0077] 选择实例 1 与实例 6 两种活性炭样品在 N<sub>2</sub> 气体的保护下,进行热重分析以评价两种活性炭的热稳定性。如图 1、图 2,两个活性炭的热失重图可以看出,两个样品在 450℃ 以前的重量变化很小。在 500℃ 到 800℃ 之间,失重相对较大。在 500℃ 到 800℃ 范围内,样品 1 的热稳定性比样品 2 的热稳定性要好。

[0078] 活性炭氮气吸附性能与孔结构参数

[0079] 选择实例 1、实例 2 和实例 4 制备的活性炭样品在 77K 下进行氮气吸附性能测试,考察制备的活性炭的比表面积与孔结构参数,如图 3、4 所示。实例 1 制备的活性炭中最高达比表面积达 800m<sup>2</sup>/g,中孔孔径发达。上述三种实例制备的活性炭的孔结构参数如下表 2 所示。

[0080] 表 2 油茶籽废渣活性炭孔结构参数

	BET 比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	微孔表面积 (m <sup>2</sup> /g)	累积孔容 (cm <sup>3</sup> /g)	累积介孔孔容 (cm <sup>3</sup> /g)	平均孔宽度 (nm)
实例 1	800.07	505.97	0.2868	0.1601	25.27
实例 2	742.53	571.50	0.0992	0.0679	20.15
实例 4	742.30	565.1151	0.1022	0.0698	20.34

[0082] 上面结合附图对本发明的实施例进行了描述,但是本发明并不局限于上述的具体实施方式,上述的具体实施方式仅仅是示意性的,而不是限制性的,本领域的普通技术人员在本发明的启示下,在不脱离本发明宗旨和权利要求所保护的范围情况下,还可做出很多形式,这些均属于本发明的保护范围之内。



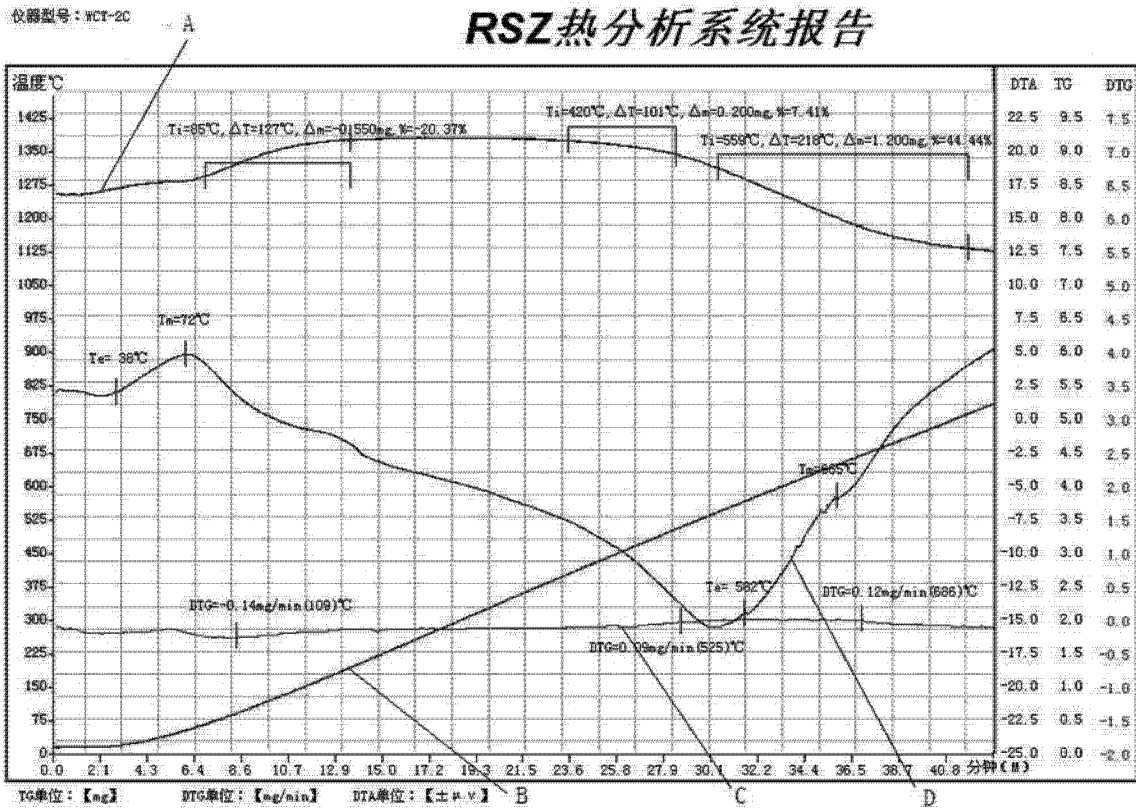


图 1

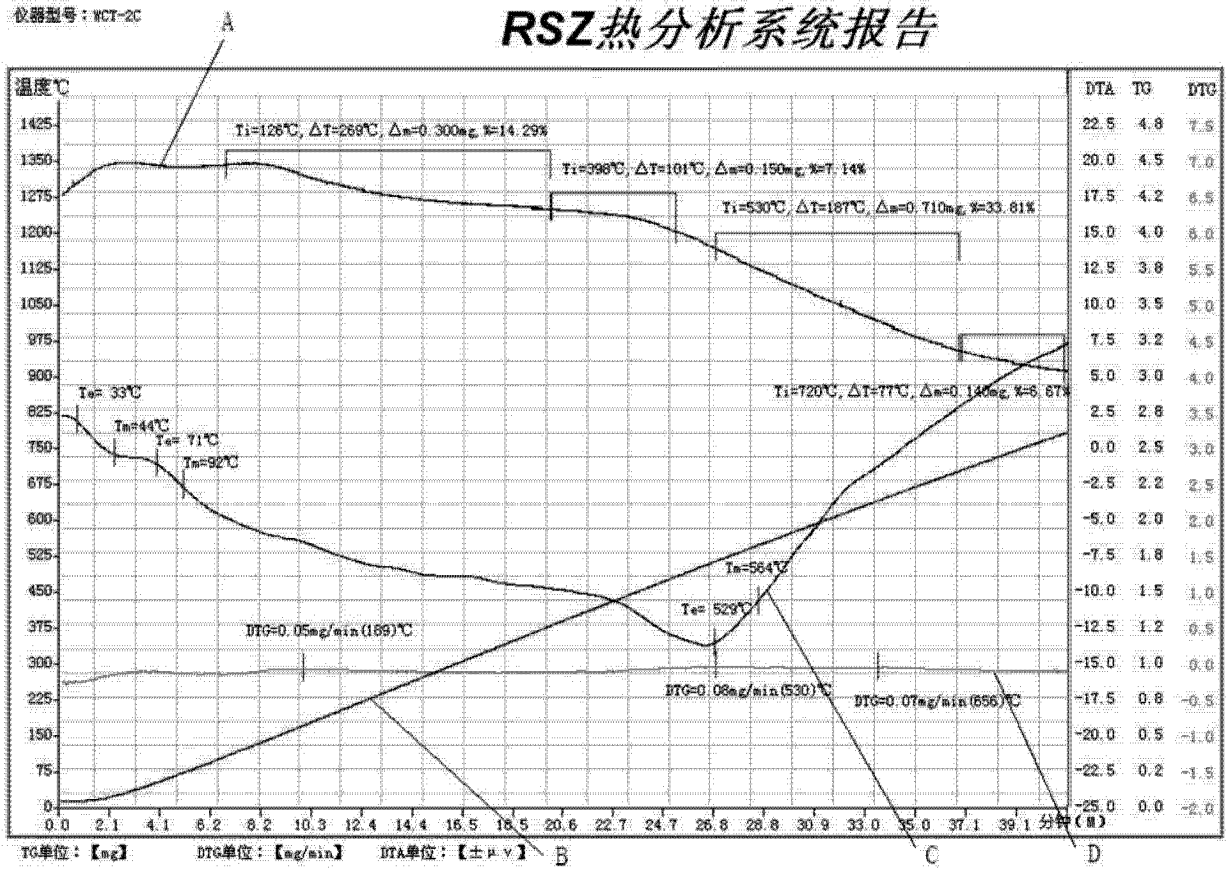


图 2

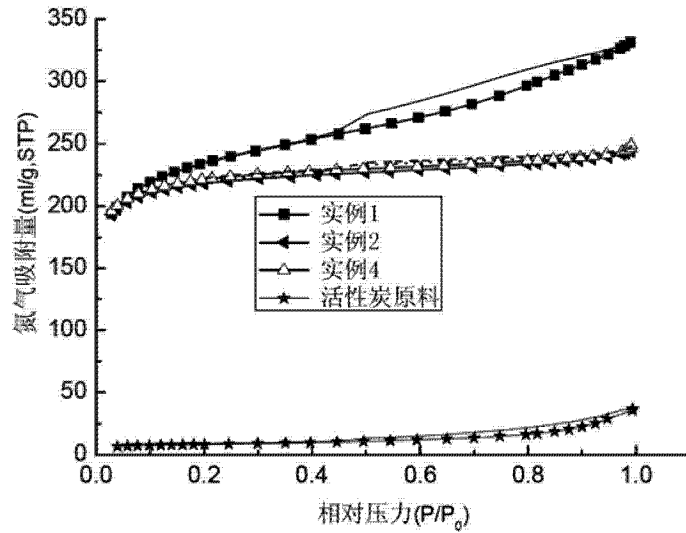


图 3

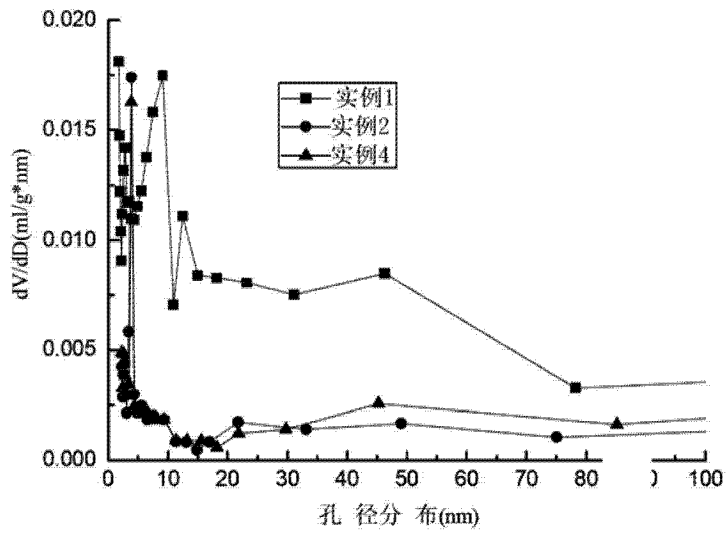


图 4