



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114572982 A

(43) 申请公布日 2022.06.03

(21) 申请号 202210351476.4

(22) 申请日 2022.04.02

(71) 申请人 中国科学院山西煤炭化学研究所
地址 030001 山西省太原市桃园南路27号

(72) 发明人 黄张根 韩小金 杨洁扬 崔燕
曾泽泉 王晓磊

(74) 专利代理机构 北京正和明知识产权代理事
务所(普通合伙) 11845
专利代理师 李建刚

(51) Int. Cl.

C01B 32/324 (2017.01)

C01B 32/336 (2017.01)

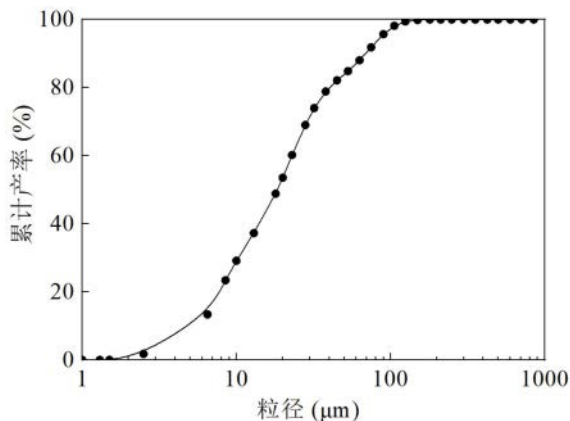
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种利用固体废物制备的活性炭、微孔活性炭及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种利用固体废物制备的活性炭、微孔活性炭及其制备方法,涉及固体废物回收利用领域。利用固体废物制备活性炭的制备方法,包括:将废塑料、气化残渣富炭部分和水进行混合,成型后进行活化,得到所述活性炭。本发明的微孔活性炭,其制备方法是将所述利用固体废物制备的活性炭吸附调节溶液,低温蒸发回收溶剂后炭化处理,调节溶液为丙酮和/或四氯化碳溶解废塑料制备所得的产物。气化残渣富炭部分具有较高的碳含量和初步的孔道结构,利用废塑料的融化粘结性,结合碳骨架掺杂制备活性炭,实现固体废物的回收利用,所制得的活性炭强度及吸附性能优良。



1. 一种利用固体废物制备活性炭的制备方法,其特征在于,包括:将废塑料、气化残渣富炭部分和水进行混合,成型后进行活化,得到所述活性炭。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述废塑料先和粘结剂混合为复合粘结剂,随后再与所述气化残渣富炭部分和水进行捏合;

优选地,所述粘结剂包括改性玉米淀粉、羧甲基纤维素、煤沥青、煤液化渣或腐殖酸钠中的一种或多种;

优选地,所述废塑料包括聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯中的一种或多种。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述复合粘结剂在与所述气化残渣富炭部分和水进行混合之前先进行粉碎;

优选地,所述粉碎后的粒径为小于0.074mm。

4. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述捏合的工具为间歇式捏合机,所述捏合的时间为4~20min。

5. 如权利要求1-4任一项所述的制备方法,其特征在于,所述气化残渣富炭部分、废塑料、粘结剂与水的比例为100:0~15:0~10:10~26。

6. 如权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述气化残渣富炭部分的炭含量大于80%。

7. 如权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述成型的工具为造粒机和/或四柱挤压机,所述成型的直径为4.0~9.5mm。

8. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述活化的温度为800~1050℃,活化气为水蒸气和/或二氧化碳气体。

9. 一种利用固体废物制备的活性炭,其特征在于,使用权利要求1-8任一项所述的利用固体废物制备活性炭的方法制得;

所述活性炭的碘吸附值为270~1050mg/g。

10. 一种微孔活性炭,其特征在于,其制备方法为:将权利要求9所述的活性炭吸附调节溶液,然后低温蒸发回收溶剂,最后进行炭化处理,得到所述微孔活性炭;

优选地,所述调节溶液为丙酮和/或四氯化碳溶解废塑料制备所得的产物。

一种利用固体废物制备的活性炭、微孔活性炭及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及固体废物回收利用领域,尤其涉及一种利用固体废物制备的活性炭、微孔活性炭及其制备方法。

背景技术

[0002] 人们生产生活过程中产生大量的污染物,如二氧化硫、氮氧化物、挥发性有机物等。活性炭具有多孔结构,其晶格缺陷还能产生催化作用,在同时脱除二氧化硫、氮氧化物、二恶英及其他挥发性有机物等大气污染物治理方面有广泛的利用。

[0003] 而煤炭及煤气化残渣为煤气化剩余固体废物,通常作为燃料使用,产生有害废物,因其具备初步的孔道结构,考虑可作为原料制备煤基活性炭,实现废物的回收利用。

[0004] 目前市场上广泛利用的柱状煤基活性炭需要各原料粉碎后在粘结剂的作用下重新成型、炭活化制得,传统粘结剂多用焦油、沥青等物质,带来了二次污染,专利CN109987605A公开了一种气化渣制备脱硫脱硝活性焦的方法,该过程中使用了大量的传统粘结剂。

[0005] 塑料制品自上世纪五十年代被发明以来,现已超过大部分人造材料,成为了全球应用最为广泛的化工产品之一。然而大多数废塑料的自然降解时间可达近百年,“白色污染”日趋严重,废弃塑料的回收利用,是解决资源紧张和塑料污染问题的重要途径之一,仅我国一年的废塑料回收量接近2000万吨,部分废塑料因为纯度等限制制备再生塑料时性能大幅下降,利用废塑料的融化粘结性制备煤基活性炭,是一个很好的出路。

[0006] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种利用固体废物制备的活性炭、微孔活性炭及其制备方法,以解决上述问题。

[0008] 为实现以上目的,本发明特采用以下技术方案:

[0009] 一种利用固体废物制备活性炭的制备方法,包括:将废塑料、气化残渣富炭部分和水进行混合,成型后进行活化,得到所述活性炭。

[0010] 优选地,所述废塑料先和粘结剂混合为复合粘结剂,随后再与所述气化残渣富炭部分和水进行捏合;

[0011] 优选地,所述粘结剂包括改性玉米淀粉、羧甲基纤维素、煤沥青、煤液化渣或腐殖酸钠中的一种或多种;

[0012] 优选地,所述废塑料包括聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯中的一种或多种。

[0013] 优选地,所述复合粘结剂在与所述气化残渣富炭部分和水进行混合之前先进行粉碎。

[0014] 优选地,所述粉碎后的粒径为小于0.074mm。

- [0015] 优选地,所述捏合的工具为间歇式捏合机,所述捏合的时间为4~20min。
- [0016] 可选的,所述捏合的时间可以为4min、6min、8min、10min、12min、14min、16min、18min和20min之间的任意值。
- [0017] 优选地,所述气化残渣富炭部分、废塑料、粘结剂与水的比例为100:0~15:0~10:10~26。
- [0018] 优选地,所述气化残渣富炭部分的炭含量大于80%。
- [0019] 优选地,所述成型的工具为造粒机和/或四柱挤压机,所述成型的直径为4.0~9.5mm。
- [0020] 可选的,所述成型的直径可以为4.0mm、4.5mm、5.0mm、5.5mm、6.0mm、6.5mm、7.0mm、7.5mm、8.0mm、8.5mm、9.0mm以及9.5mm之间的任意值。
- [0021] 优选地,所述活化的温度为800~1050℃,活化气为水蒸气和/或二氧化碳气体。
- [0022] 可选的,所述活化的温度可以为800℃、850℃、900℃、950℃、1000℃以及1050℃之间的任意值。
- [0023] 本发明还提供一种利用固体废物制备的活性炭,使用所述的利用固体废物制备活性炭的方法制得;
- [0024] 优选地,所述活性炭的碘吸附值为270~1050mg/g。
- [0025] 可选的,所述活性炭的碘吸附值可以为270mg/g、300mg/g、400mg/g、500mg/g、600mg/g、700mg/g、800mg/g、900mg/g、1000mg/g以及1050mg/g之间的任意值。
- [0026] 本发明还提供一种微孔活性炭,其制备方法是本发明所提供的活性炭吸附调节溶液,然后低温蒸发回收溶剂,最后进行炭化处理,得到所述微孔活性炭;
- [0027] 优选地,所述调节溶液为丙酮和/或四氯化碳溶解废塑料制备所得的产物。
- [0028] 气化残渣经过筛选后可获得较高含量的富炭产品,因其具备初步的孔道结构,结合废塑料的融化粘结性,和碳骨架掺杂制备活性炭,通过废塑料的掺入,调整了微介孔比例,介孔比例大是吸附二恶英等挥发性有机物用途的活性炭的重要指标,同时本发明提供的制备方法无需炭化,首先不消耗新的煤炭资源,同时能够降低传统粘结剂的使用量,甚至无需使用传统粘结剂,不会带来二次污染,并且实现了多种固体废物的资源化利用,该制备方法操作步骤简单,加工成本低,节能环保,有利于扩大化生产。
- [0029] 本发明提供的利用固体废物制备的活性炭,即可脱硫脱硝,也能脱除挥发性有机物,物化性能优良,净化功效好。
- [0030] 本发明提供的微孔活性炭,在活性炭的基础上,通过进一步吸附废塑料溶液再炭化,进一步优化介孔分布、大小及状态,可以在低成本、无二次污染的条件下获得吸附性能更好的高微孔活性炭。

附图说明

[0031] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本申请的某些实施例,因此不应被看作是对本申请范围的限定。

[0032] 图1为本申请实施例中所使用的气化残渣的粒径分布图;

[0033] 图2为本申请实施例中所使用的气化残渣的红外图谱;

[0034] 图3为本申请实施例6中微孔活性炭的孔径分布图。

具体实施方式

[0035] 下面将结合具体实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0036] 本申请实施例中所使用的气化残渣经过分选后,碳含量为81.7%,挥发分为4.1%,比表面积为276m²/g,其粒径分布图和红外图谱分别如图1和图2所示。

[0037] 实施例1

[0038] 一种利用固体废物制备活性炭的制备方法,包括如下步骤:

[0039] S1:取100g废聚乙烯(PP)塑料原料粉碎至粒径小于0.074mm。

[0040] S2:将S1产物与2000g气化残渣富炭部分及360g水进行混合,随后使用间歇式捏合机捏合4分钟,装入造粒机成型,成型直径为9.5mm。

[0041] S3:将S2产物晾晒干,筛分出碎料,得成型的中间产物备用。

[0042] S4:将S3成型的中间产物装入转炉活化,活化温度为800℃,活化剂为水蒸气,得成品。

[0043] 经检测,成品碘吸附值为298mg/g,耐磨强度为92.8%,耐压强度为38.6daN,脱硫值为17.3mg/g。

[0044] 实施例2

[0045] 一种利用固体废物制备活性炭的制备方法,如下步骤:

[0046] S1:取200g废聚氯乙烯(PVC)塑料原料和60g煤沥青混合,粉碎至粒径小于0.074mm。

[0047] S2:将S1产物与2000g气化残渣富炭部分及440g水进行混合,随后使用间歇式捏合机捏合8分钟,装入造粒机成型,成型直径为9.5mm。

[0048] S3:将S2产物晾晒干,筛分出碎料,得成型的中间产物备用。

[0049] S4:将S3成型的中间产物装入模拟斯列普炉活化,活化温度为900℃,活化剂为水蒸气,得成品。

[0050] 经检测,成品碘吸附值为380mg/g,耐磨强度为96.8%,耐压强度为37.6daN,脱硫值为19.3mg/g。

[0051] 实施例3

[0052] 一种利用固体废物制备活性炭的制备方法,包括如下步骤:

[0053] S1:取100g废丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合物(ABS)、100g废聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料原料和40g改性淀粉、40g腐殖酸钠混合,粉碎至粒径小于0.074mm。

[0054] S2:将S1产物与2000g气化残渣富炭部分及200g水进行混合,随后使用间歇式捏合机捏合15分钟,装入挤压机成型,成型直径为8mm。

[0055] S3:将S2产物晾晒干,筛分出碎料,得成型的中间产物备用。

[0056] S4:将S3成型的中间产物装入转炉活化,活化温度为950℃,活化剂为水蒸气,得成品。

[0057] 经检测,成品碘吸附值为476mg/g,耐磨强度为94.8%,耐压强度为41.3daN,脱硫值为31.7mg/g。

[0058] 实施例4

[0059] 一种利用固体废物制备活性炭的制备方法,包括如下步骤:

[0060] S1:取100g废丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合物(ABS)、200g废聚苯乙烯(PS)塑料原料和40g煤液化渣、80g羧甲基纤维素、80g腐殖酸钠混合,粉碎至粒径小于0.074mm。

[0061] S2:将S1产物与2000g气化残渣富炭部分及450g水进行混合,随后使用间歇式捏合机捏合20分钟,装入造粒机成型,成型直径为5.0mm。

[0062] S3:将S2产物晾晒干,筛分出碎料,得成型的中间产物备用。

[0063] S4:将S3成型的中间产物装入模拟斯列普炉活化,活化温度为950℃,活化剂为二氧化碳和水蒸气混合气,得成品。

[0064] 经检测,成品碘吸附值为916mg/g,耐磨强度为91.8%,耐压强度为20.6daN,脱硫值为35.7mg/g。

[0065] 实施例5

[0066] 一种利用固体废物制备活性炭的制备方法,包括如下步骤:

[0067] S1:取200g废聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料原料和80g煤沥青混合,粉碎至粒径小于0.074mm。

[0068] S2:将S1产物与2000g气化残渣富炭部分及410g水进行混合,随后使用间歇式捏合机捏合8分钟,装入造粒机成型,成型直径为4.0mm。

[0069] S3:将S2产物晾晒干,筛分出碎料,得成型的中间产物备用。

[0070] S4:将S3成型的中间产物装入模拟斯列普炉活化,活化温度为1020℃,活化剂为二氧化碳气体,得成品。

[0071] 经检测,成品碘吸附值为1043mg/g,耐磨强度为87.6%,耐压强度为17.9daN,四氯化碳吸附率为71.3%。该活性炭主要以平均孔径4.5nm中大孔为主。

[0072] 实施例6

[0073] 一种微孔活性炭,制备方法包括如下步骤:

[0074] S1:取200g废聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料原料和80g煤沥青混合,粉碎至粒径小于0.074mm。

[0075] S2:将S1产物与2000g气化残渣富炭部分及410g水进行混合,随后使用间歇式捏合机捏合8分钟,装入造粒机成型,成型直径为4.0mm。

[0076] S3:将S2产物晾晒干,筛分出碎料,得成型的中间产物备用。

[0077] S4:将S3成型的中间产物装入模拟斯列普炉活化,活化温度为1020℃,活化剂为二氧化碳气体,得活性炭。

[0078] S5:将S4所得活性炭吸附120g20%PET的丙酮溶液,80℃回收丙酮溶剂后装入转炉炭化,炭化温度为650℃,得成品微孔活性炭。

[0079] 经检测,微孔活性炭碘吸附值为843mg/g,耐磨强度为93.3%,耐压强度为17.9daN,二氧化碳吸附量为2.6nmol/g。如图3所示,该活性炭主要以0.5nm微孔为主。

[0080] 对比例1

[0081] 取60g的煤沥青、600g的主焦煤、1400g的气化残渣混合后进行粉碎,粒径小于

0.074mm,加入420g的水捏合8分钟后,装入造粒机成型,成型粒径为9.5mm。晒干,筛分出碎料后进入转炉进行炭化,炭化温度650℃,炭化后挥发分控制为8.9%,筛分。筛分后的物料装入斯列普炉进行活化,活化温度为950℃,活化剂为水蒸气,得成品。

[0082] 成品碘吸附值为417mg/g,脱硫值为20.4mg/g。

[0083] 由实施例1-5可知,本发明提供的利用气化残渣富炭部分、废塑料作为原料制备活性炭的制备方法,充分利用固体废物,无需大量使用会带来二次污染的传统粘结剂,节能环保,操作简单,成本低廉,其制备的活性炭耐磨耐压强度高,吸附性能优良。

[0084] 通过对比例1可知,目前常规的制备活性炭的方法,使用主焦煤和大量传统粘结剂作为原料,生产过程中必需进行高温炭化,不仅浪费了大量的煤炭资源,生产过程能耗高,且容易产生二次污染。

[0085] 通过比较实施例4与对比例1可知,本发明提供的利用气化残渣富炭部分、废塑料等固体废物制备活性炭的制备方法,无需炭化,操作更简单,能耗更低,资源损失更少,且其所制得的活性炭的碘吸附值、脱硫值等性能均优于常规制备方法。

[0086] 通过实施例6可知,由本发明提供的微孔活性炭的制备方法所制得的微孔活性炭,比活性炭整体孔径更小,微孔数量占比更多,综合性能更优,应用更广泛。

[0087] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

[0088] 此外,本领域的技术人员能够理解,尽管在此的一些实施例包括其它实施例中所包括的某些特征而不是其它特征,但是不同实施例的特征的组合意味着处于本发明的范围之内并且形成不同的实施例。例如,在上面的权利要求书中,所要求保护的实施例的任意之一都可以以任意的组合方式来使用。公开于该背景技术部分的信息仅仅旨在加深对本发明的总体背景技术的理解,而不应当被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已为本领域技术人员所公知的现有技术。

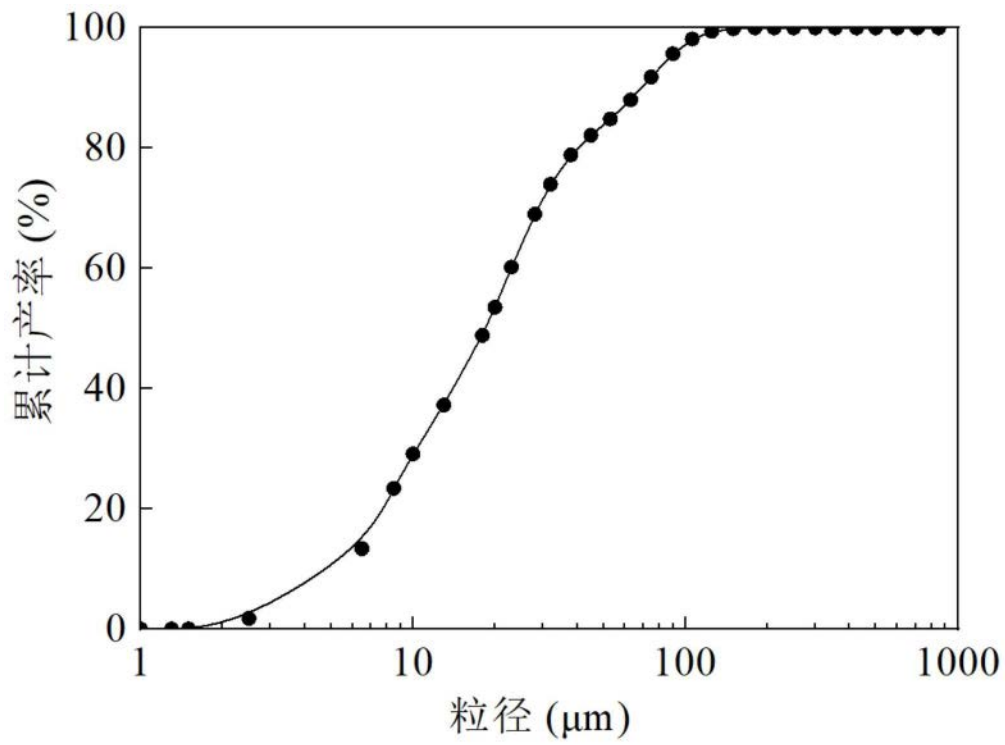


图1

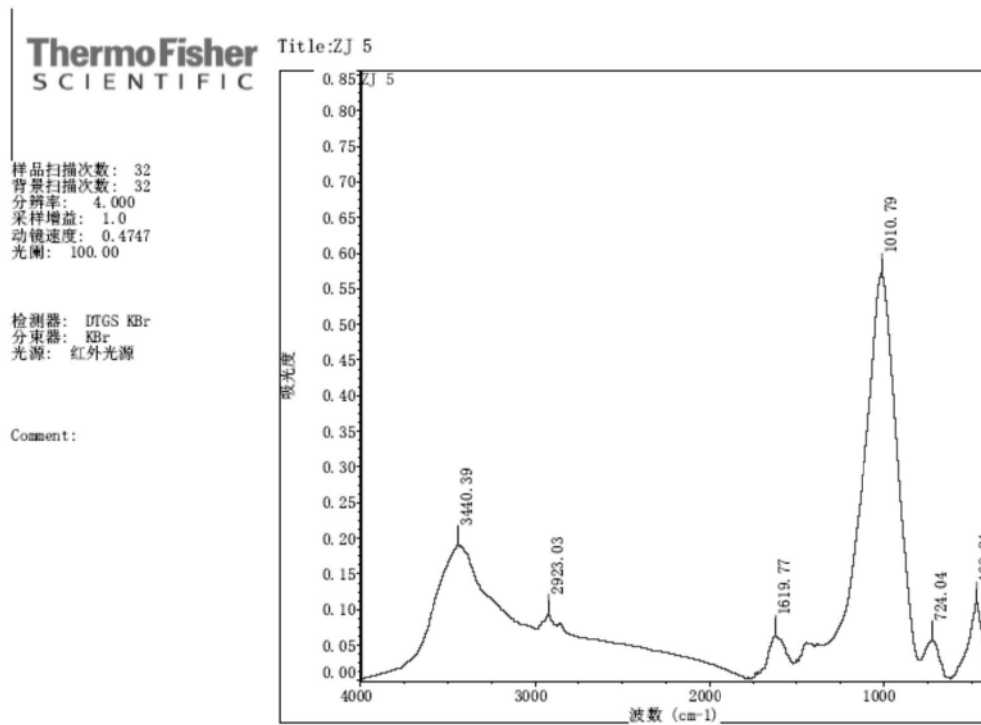


图2

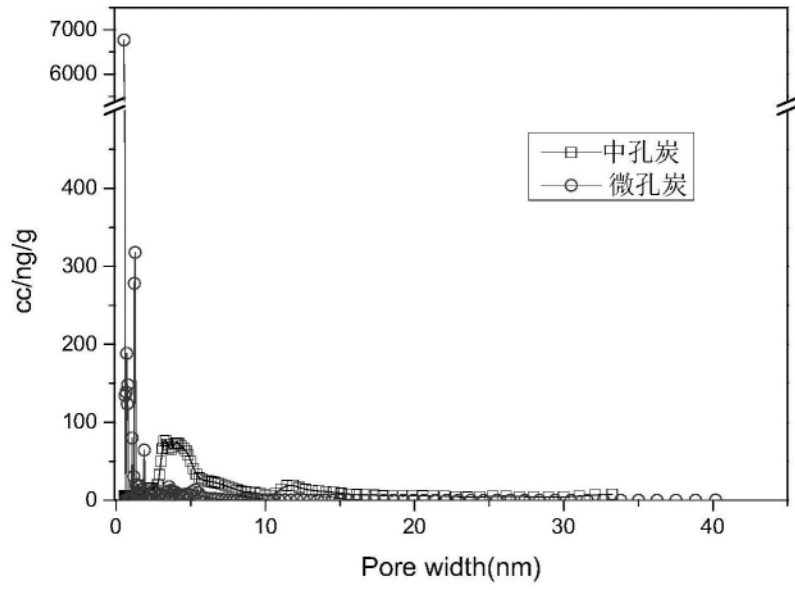


图3