



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101966990 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 29

(21) 申请号 201010543235. 7

(22) 申请日 2010. 11. 15

(73) 专利权人 西北农林科技大学

地址 712100 陕西省西安市杨凌示范区邠城
路 3 号

(72) 发明人 苏印泉 朱铭强 郑冀鲁 苑子夜
蒋花 李秀红 郭春生

(51) Int. Cl.

C01B 31/12(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101497439 A, 2009. 08. 05, 权利要求 1.

Sych, N. V.. Processing of Cornus
mas kernels to obtain highly porous
sorbent materials. 《Ekotekhnologii i
Resursosberezhenie》. 2008, 第 3 卷摘要.

审查员 宋欢

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种用山茱萸果核制备活性炭的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用山茱萸果核制备活性炭的方法,利用山茱萸果核为制造活性炭的原料,经过预处理的原料与活化剂在经耐腐蚀材料处理过的间歇釜式反应器搅拌下充分捏合后,在一定温度下炭活化得到活化料,然后经过回收活化剂、漂洗、脱水干燥等工序,制得活性炭成品。本发明所使用的山茱萸果核是目前尚未被利用的林产品废弃物,不仅解决了林产品山茱萸的多层复合利用问题,大大降低了活性炭的生产成本,同时还能成为活性炭的产业,找到一个能生产出高吸附性能活性炭的新资源。

1. 一种用山茱萸果核制备活性炭的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将去皮后的山茱萸果核除去杂质,在 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘干,通过粉碎,筛分制成 20 目山茱萸果核粉末;

(2) 将步骤 1 所得山茱萸果核粉末浸渍在活化剂中,利用经耐腐蚀材料处理过的间歇釜式反应器双向搅拌加速捏合,捏合充分后,再将其抽滤出,备用;所述活化剂采用质量浓度为 30%~65% 的氯化锌溶液;所述山茱萸果核粉末与所述活化剂的料液比为 1 : 1 ~ 1 : 5;所述的浸渍时间为 3 ~ 9h;间歇釜式反应器的转速为 4r/min,每隔 2min,向相反方向转 1 次;

(3) 将步骤 2 中所得的山茱萸果核粉,装入回转炉中,在一定的温度下,充保护气体隔氧条件下加热炭活化;在炭活化反应过程中,整个系统的启动阶段,利用氮气作为保护气通入活化管中,在其尾气出口增加一个冷凝设施收集包括木醋液、焦油的液体物质,不可冷凝气体收集在气罐中;当系统运行 20 分钟后,开动真空泵,将气罐中的不可冷凝气体通入回转炉作为保护气,同时停止氮气输入;山茱萸果核粉末的炭活化温度为 $400 \sim 900^\circ\text{C}$;炭活化时间为 1 ~ 5h;

(4) 将步骤 3 中活化后的颗粒,进行酸洗、水洗、烘干、粉碎、过筛,制备获得成品活性炭。

一种用山茱萸果核制备活性炭的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备活性炭技术领域。具体的说,本发明涉及一种用山茱萸果核制备活性炭的方法。

背景技术

[0002] 山茱萸 (*Cornus officinalis* Sieb. et Zucc.) 系山茱萸科山茱萸属小乔木或灌木,其成熟后的果实去核后又名山萸肉、药枣、枣皮等。山茱萸分布于北温带,亚热带的高山地区。主产于中国、日本、韩国、英国、美国等国家。在我国,主产于陕西、河南、浙江、山西、山东、四川、安徽、甘肃等 10 多个省。其中,陕西汉中的佛坪素有“山茱萸之乡”的美称,年产量现已突破 100 万 kg。山茱萸的干燥果核,其重量约为果肉的 1/3,有关山茱萸果肉已经有成熟的产品,但对其果核利用的研究相对较少,大量的果核如得不到有效利用,就白白浪费了宝贵的生物质资源。因此,针对山茱萸果核比较坚硬的特点,我们开发了新的工艺,将山茱萸果核转化成活性炭。

[0003] 活性炭是一种利用生物有机物质(如木材、焦炭、石油焦、各种坚果壳等)制备的具有发达孔隙结构和大比表面积的多孔炭材料。利用不同的原料和不同的工艺进行制备,进而得到了不同性能的生物质活性炭。以木材为原料的传统活性炭的制备受到生态环境保护的限制,于是利用林副产品为原料来制取活性炭越来越被重视。

[0004] 利用山茱萸果核制备活性炭,迄今为止未见报道。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种以废弃的山茱萸果核为原料制备活性炭的方法,不仅解决了山茱萸果核制备活性炭过程中的技术难点,而且充分利用废弃山茱萸果核,扩大了活性炭来源的新途径。

[0006] 技术方案:一种用山茱萸果核制备活性炭的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将去皮后的山茱萸果核除去杂质,在 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘干,通过粉碎,筛分制成 20 目的粉末;

[0008] (2) 将步骤 1 所得山茱萸果核粉末浸渍在活化剂中,利用经耐腐蚀材料处理过的间歇釜式反应器双向搅拌加速捏合,捏合充分后,再将其抽滤出,备用;

[0009] (3) 将步骤 2 中所得的山茱萸果核粉,装入回转炉中,在一定的温度下,充保护气体(如氮气)隔氧条件下加热炭活化;

[0010] (4) 将步骤 3 中活化后的颗粒,进行酸洗、水洗、烘干、粉碎、过筛,制备获得成品活性炭。

[0011] 所述的制备活性炭的方法,所述步骤 (2) 中所述活化剂采用质量浓度为 30%~65% 的氯化锌溶液。

[0012] 所述的制备活性炭的方法,所述步骤 (2) 中所述山茱萸果核粉末与所述活化剂的料液比为 1 : 1 ~ 1 : 5。

- [0013] 所述的制备活性炭的方法,所述步骤(2)中所述的浸渍时间为3~9h。
- [0014] 所述的制备活性炭的方法,所述步骤(3)中山茱萸果核粉末的炭活化温度为400~900℃。
- [0015] 所述的制备活性炭的方法,所述步骤(3)中的炭活化时间为1~5h。
- [0016] 所述的制备活性炭的方法,所述步骤(2)中间歇釜式反应器的转速为4r/min,每隔2min,向相反方向转1次。
- [0017] 所述的制备活性炭的方法,所述步骤(3)中的所述炭活化过程中使用不可冷凝气体作为一种保护气体。
- [0018] 在炭活化反应过程中,整个系统的启动阶段,利用氮气作为保护气通入活化管中,在其尾气出口增加一个冷凝设施收集木醋液,焦油等液体物质,不可冷凝气体收集在气罐中。当系统运行20分钟后,开动真空泵,将气罐中的不可冷凝气体通入回转炉作为保护气,同时停止氮气输入。
- [0019] 与现有技术相比,本发明具有的优点和效果如下:
- [0020] (1) 本发明所采用的制备活性炭的原料比较新,即目前以山茱萸果核为原料制备活性炭的研究尚未见有报道。另外,用山茱萸果核为原料制造的活性炭得以应用,可从生产原料角度扩大制备活性炭的原料来源。
- [0021] (2) 本发明所采用的制备活性炭的原料易得,成本低。山茱萸果核是目前获取山茱萸果肉后的废弃物,若将其直接燃烧一则污染环境,二则浪费林业资源。山茱萸果核制造活性炭,不仅将其变废为宝,大大提高了山茱萸副产品的利用价值,而且降低了活性炭的制造成本。
- [0022] (3) 本发明利用经耐腐蚀材料处理过的间歇釜式反应器双向搅拌,加速捏合,大大缩短浸渍时间,提高效率。
- [0023] (4) 本发明利用炭活化过程中产生的不可冷凝气体产物作为保护气,减少了保护气体(如氮气)的损耗,节约了成本。
- [0024] (5) 本发明采用化学活化法制备山茱萸活性炭的工艺,其产品吸附性能均高于相关标准。

具体实施方式

- [0025] 以下结合具体实施例,对本发明进行详细说明。
- [0026] 实施例1:
- [0027] 干燥:将山茱萸果核去除杂质,在 $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ 干燥12h脱水。
- [0028] 粉碎:将干燥后的原料粉碎过20目筛。
- [0029] 浸渍:按照重量比料液比1:1.5用60%的氯化锌溶液混匀,利用经耐腐蚀材料处理过的间歇釜式反应器双向搅拌,浸渍3小时,加速捏合。再将其抽滤出,备用。
- [0030] 炭活化反应:将浸渍过的原料放入回转炉中,通入保护气体,例如氮气,在温度为 550°C 下炭活化4小时,使原料孔隙结构逐渐发达起来并最终变成活性炭。
- [0031] 酸洗:活化料冷却后,采用1mol/L的盐酸溶液煮沸30~60min。
- [0032] 水洗:用热的蒸馏水冲洗活化料使其pH值接近于7。这样可以降低活化料中的铁及其他杂质含量,提高产品品质。

[0033] 烘干:将活化料置于烘箱中烘干后,粉碎过 200 目筛,即可得到成品活性炭。

[0034] 实施例 2:

[0035] 干燥:将山茱萸果核去除杂质,在 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥 12h 脱水。

[0036] 粉碎:将干燥后的原料粉碎过 20 目筛。

[0037] 浸渍:按照重量比料液比 1 : 3 用 50% 的氯化锌溶液混匀,利用经耐腐蚀材料处理过的间歇釜式反应器双向搅拌,浸渍 6 小时,转速为 4r/min,每隔 2min,向相反方向转 1 次,加速捏合。再将其抽滤出,备用。

[0038] 炭活化反应:将浸渍过的原料放入回转炉中,通入保护气体,例如氮气,在温度为 650°C 下炭活化 3 小时,使原料孔隙结构逐渐发达起来并最终变成活性炭。

[0039] 酸洗:活化料冷却后,采用 1mol/L 的盐酸溶液煮沸 30 ~ 60min。

[0040] 水洗:用热的蒸馏水冲洗活化料使其 pH 值接近于 7。这样可以降低活化料中的铁及其他杂质含量,提高产品品质。

[0041] 烘干:将活化料置于烘箱中烘干后,粉碎过 200 目筛,即可得到成品活性炭。

[0042] 实施例 3:

[0043] 干燥:将山茱萸果核去除杂质,在 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥 12h 脱水。

[0044] 粉碎:将干燥后的原料粉碎过 20 目筛。

[0045] 浸渍:按照重量比料液比 1 : 4.5 用 35% 的氯化锌溶液混匀,利用经耐腐蚀材料处理过的间歇釜式反应器双向搅拌,浸渍 9 小时,转速为 4r/min,每隔 2min,向相反方向转 1 次,加速捏合。再将其抽滤出,备用。

[0046] 炭活化反应:将浸渍过的原料放入回转炉中,通入保护气体,例如氮气,在温度为 800°C 下炭活化 2 小时,使原料孔隙结构逐渐发达起来并最终变成活性炭。

[0047] 酸洗:活化料冷却后,采用 1mol/L 的盐酸溶液煮沸 30 ~ 60min。

[0048] 水洗:用热的蒸馏水冲洗活化料使其 pH 值接近于 7。这样可以降低活化料中的铁及其他杂质含量,提高产品品质。

[0049] 烘干:将活化料置于烘箱中烘干后,粉碎过 200 目筛,即可得到成品活性炭。

[0050] 实施例 4:

[0051] 为了进一步说明本发明,称取 500g 已去杂、过 20 目筛的山茱萸果核,按照本发明的步骤及工艺条件进行浸渍、炭活化、酸洗、水洗、烘干、粉碎后,获得 192g 的成品活性炭。

[0052] 按照本发明利用山茱萸果核生产活性炭的方法,其性能指标与标准指标相比列在表 1 中

[0053] 表 1 本发明的检测结果与标准指标的对照表

	测试项目	标准指标	检测结果
[0054]	比表面积 (m^2/g)	500-900	> 1000
	碘吸附值 mg/g	≥ 850	1200
	亚甲基蓝吸附值 (mL/g)	> 80	170

	氯化物 %	≤ 0.25	0.23
[0055]	灼烧残渣 %	≤ 5	4.1
	干燥减量 %	≤ 10	9.1

[0056] 表中的标准指标是根据 HG3-1290-80 公布的中华人民共和国化学工业部, 活性炭部颁标准, 检测结果是本发明检测的测试项目指标。从表 1 可以看到利用山茱萸果核制造的活性炭, 主要性能指标吸附量大于部颁标准。

[0057] 因此, 本发明所提供的用山茱萸果核制造活性炭方法工艺流程完善, 产品质量超过部颁标准。

[0058] 应当理解的是, 对本领域普通技术人员来说, 可以根据上述说明加以改进或变换, 而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。