

文章编号:1673-1689(2010)02-0244-05

高品质杏核壳活性炭制备工艺

王亮, 郝明明

(新疆大学 生命科学与技术学院,新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:以杏核为原料,以亚甲基蓝吸附值、碘吸附值为指标,研究活化温度、活化时间、固液比在高品质杏核壳活性炭制备的影响,通过响应面分析,确定最佳的制备工艺为:活化温度 600 ℃,活化时间 90 min,固液比为 1:3(g/mL),氯化锌质量浓度为 50 g/dL,微波功率为 700W,微波辐射时间为 7 min。

关键词:杏核;活性炭;活化

中图分类号:TS 201.1

文献标识码:A

Preparation of High-Quality Acticarbon From Corpus Amygdaloideum

WANG Liang, HAO Ming-ming

(College of Life Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: The aim of this study is to develop acticarbon preparation process from Corpus amygdaloideum. For this, with the adsorptivity of methylthionine chloride and the adsorptivity of iodine as indexes, response surface analysis was applied to acquire the optimum process parameters and listed as follows: activation temperature 600 ℃, activation time 90min, the rate of solid-liquid 1:3, the consistence of zinc chloride 50%, the power of microwave 700w, and the radiation time of microwave 7min.

Key words: corpus amygdaloideum, acticarbon, activation

活性炭(Activated Carbon, AC)作为一种无机化工产品,同一般的化学产品相比有其独有的特性。它对气体、溶液中的有机或无机物质以及胶体颗粒等有很强的吸附能力。由于它作为一种优质吸附剂具有独特的孔隙结构和表面活性官能团,具有足够的化学稳定性、机械强度及耐酸、耐碱、耐热性,以及不溶于水和有机溶剂,使用失效后容易再生等良好性能,使广泛应用于化工、环保、食品加工和军事化学防护等各个领域^[1]。

传统的活性炭原料是木材和优质煤^[2-4],木材

虽然是可再生资源,但其生产周期长,并受环境保护和生态平衡的制约,不能大量作为原料,因此,不断寻找活性炭生产的来源,探索新的工艺条件,都有十分重要的意义。由于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,而木质材料和煤矿却日趋紧张,为此研究者们寻找其他原料来替代木材和煤等来制备活性炭^[5-7]。我国现有的活性炭产品中以果壳炭应用更为广泛,但由于受原料来源限制,致使果壳活性炭产量受限,远不能满足市场需要。

收稿日期:2009-04-05

基金项目:新疆维吾尔自治区科技攻关资助项目(200831108-04)。

*通信作者:王亮(1977-),男,山东文登人,工学博士,主要从事粮食油脂与植物蛋白工程。Email:wang-liang77@hotmail.com

新疆林果资源丰富,具有新疆特色的林果资源种类众多,环塔里木盆地有将近 1 200 万亩特色林果种植基地。新疆是我国杏子的三大产区之一,2005 年全疆杏树种植面积达 134 857 公顷,总产量 68 万多吨,占全国栽培面积及总产量的 46.4% 以上。目前针对杏子的加工中,杏肉、杏仁都已经有了成熟的产品,但是杏核壳几乎当作废物全弃。以杏核壳为原料生产活性炭,将充分利用废弃杏核壳,扩大了活性炭来源新途径。

本文主要研究在活性炭的制备中,活化温度,活化时间,固液比对活性炭产品吸附能力的影响,以及确定高品质杏核壳活性炭的最佳制备工艺,产品需达到高品质活性炭标准,即碘吸附值、亚甲基蓝吸附值分别达到 980 mg/g、140 mL/g。

1 材料与方 法

1.1 原料与试剂

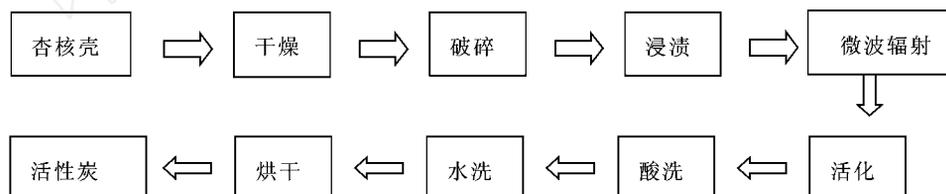
杏:购于乌鲁木齐市北园春瓜果批发市场;氯化锌、亚甲基蓝、硫酸铜、碘、硫代硫酸钠、淀粉指示剂:均为分析纯。

1.2 主要仪器

THZ-82A 型台式恒温振荡器;UV-1100 型紫外可见分光光度计;HH-2 数显恒温水浴锅;JZ-7114 型粉碎机;烘箱;SX2-10-12 型马福炉;电炉等;改装过的微波炉,微波最大输出功率 700 W。

1.3 制备水解液的工艺流程

选取杏核壳原料,去除杂质,将杏核壳在 100 下干燥 24 h 脱水,磨碎至 0.80 mm,用一定浓度的氯化锌溶液浸渍 24 h,随后进行微波辐照,然后活化,冷却后产品进行酸洗(采用体积比为 1:9 的稀盐酸溶液煮沸 30 min)两次,水洗(用温的自来水冲洗活化料使其 pH 值接近于 7),烘干后粉碎过 200 目筛,得到成品活性炭。氯化锌浓度为 50 g/dL,微波功率为 700 W,微波辐射时间为 7 min。



1.4 测试指标和分析测定方 法

亚甲基蓝吸附值的测定按照 GB/T 12496.10-1999 进行。碘吸附值的测定按照 GB/T 12496.8-1999 进行。

2 结果与讨论

确定影响因素为:活化温度、活化时间、固液比,以碘吸附值和亚甲基蓝吸附值作为指标,进行三因素五水平的响应面分析,试验安排如表 1 所示。

表 1 响应面分析的因素水平表

水平	X ₁ (活化温度/)	X ₂ (活化时间/ min)	X ₃ (固液比)
- 1.68	516	56.4	1 1.32
- 1	550	70	1 2
0	600	90	1 3
1	650	110	1 4
1.68	684	123.6	1 468

$a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3$, 以及 SAS 'RSREG 程序对表 2 数据进行处理,回归系数及方差分析结果见表 3。

表 2 响应面分析试验结果

Tab. 2 The result of response surface analysis

序号	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁ (亚甲基蓝吸附值)	Y ₂ (碘吸附值)
1	- 1	- 1	- 1	14.16	887
2	- 1	- 1	1	14.65	920
3	- 1	1	- 1	14.93	931
4	- 1	1	1	15.44	963
5	1	- 1	- 1	14.65	932
6	1	- 1	1	15.16	964
7	1	1	- 1	15.44	976
8	1	1	1	15.95	1 007
9	- 1.68	0	0	15.8	936
10	1.68	0	0	16.6	1 008
11	0	- 1.68	0	16.08	1 081
12	0	1.68	0	17.39	1 154
13	0	0	- 1.68	18.32	1 190

采用回归方程 $Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 +$

续表 2

序号	X_1	X_2	X_3	Y_1 (亚甲基蓝吸附值)	Y_2 (碘吸附值)
14	0	0	1.68	19.16	1 245
15	0	0	0	20	1 300
16	0	0	0	20	1 302
17	0	0	0	20	1 307
18	0	0	0	20	1 301
19	0	0	0	20	1 300
20	0	0	0	20	1 300
21	0	0	0	20	1 305
22	0	0	0	20	1 303
23	0	0	0	20	1 300

表 3 响应面回归系数取值

Tab. 3 The coefficient of regression of response surface analysis

系数	Y_1 (亚甲基蓝吸附值)	Y_2 (碘吸附值)
a_0	20.043 28	1 305.074
a_1	0.246 431	21.900 5
a_2	0.391 245	21.730 69
a_3	0.251 355	16.145 73
a_{11}	-1.760 114 ^a	-146.2667 ^a
a_{22}	-1.570 963 ^a	-94.824 61 ^a
a_{33}	-0.862 087 ^b	-59.469 21 ^b
a_{12}	0.002 5	0
a_{13}	0.002 5	-0.25
a_{23}	0.002 5	-0.25
R^2	88.85 %	89.40 %

注:a表示 $P < 0.001$, b表示 $P < 0.01$, c表示 $P < 0.05$

由表 3 可以看出,方程 Y_1 、 Y_2 的相关系数 R^2 值分别达到了 88.85%、89.40%,说明方程的因变量与全体自变量之间的回归效果显著,可用于对试验进行分析。

2.1 Y_1 (亚甲基蓝吸附值)

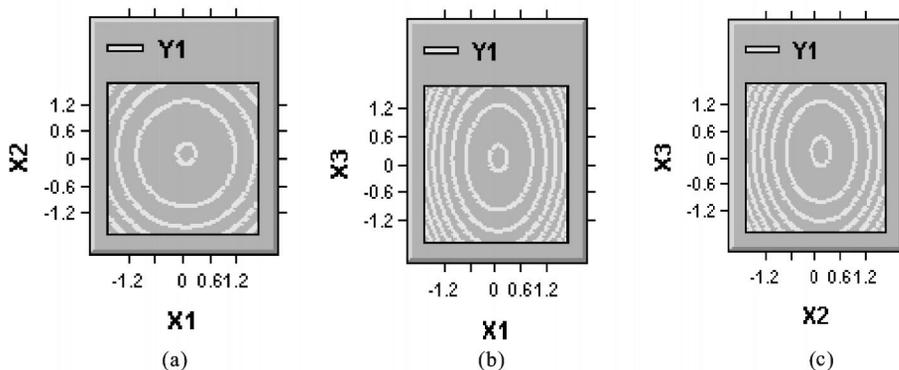
由表 3 可以看出, X_1^2 、 X_2^2 以及 X_3^2 显著地影响 Y_1 (亚甲基蓝吸附值) ($P < 0.01$)。 Y_1 (亚甲基蓝吸附值) 随 X_1 (活化温度)、 X_2 (活化时间) 和 X_3 (固液比) 的升高而升高;但到达一定值后, Y_1 (亚甲基蓝吸附值) 随 X_1 (活化温度)、 X_2 (活化时间) 和 X_3 (固液比) 的升高反而降低,说明在 X_1 (活化温度)、 X_2 (活化时间) 和 X_3 (固液比) 的取值范围内, Y_1 (亚甲基蓝吸附值) 有极大值存在[见图 1(a, b, c, d, e, f)]。

2.2 Y_2 (碘吸附值)

由表 3 可以看出, X_1^2 、 X_2^2 以及 X_3^2 显著地影响 Y_2 (碘吸附值) ($P < 0.01$)。 Y_2 (碘吸附值) 随 X_1 (活化温度)、 X_2 (活化时间) 和 X_3 (固液比) 的升高而升高;但到达一定值后, Y_2 (碘吸附值) 随 X_1 (活化温度)、 X_2 (活化时间) 和 X_3 (固液比) 的升高反而降低,说明在 X_1 (活化温度)、 X_2 (活化时间) 和 X_3 (固液比) 的取值范围内, Y_2 (碘吸附值) 有极大值存在[见图 2(a, b, c, d, e, f)]。

3 结 语

1) 活化温度对活性炭产品品质的影响:当活化温度低于 600 时,活性炭的吸附量随活化温度的升高而增大。这说明活化剂能在高温下有效地与活性炭中的碳反应,进而使活性炭内不断发生开孔和扩孔作用,从而生成具有发达孔隙的活性炭。当活化温度高于 600, 所得活性炭的吸附量开始下降,此时活化剂与碳相互反应收缩,从而使以往开孔的孔道重新封闭,导致活性炭吸附量下降。活化温度进一步提高,活化反应进行基本完全的活性炭上的炭骨架或多或少的会与氧发生反应生成气体排出,造成活性炭上已有的部分微孔和中孔分别转变为中孔和大孔,使得比表面积降低,其碘值和亚甲基蓝吸附值有所下降。



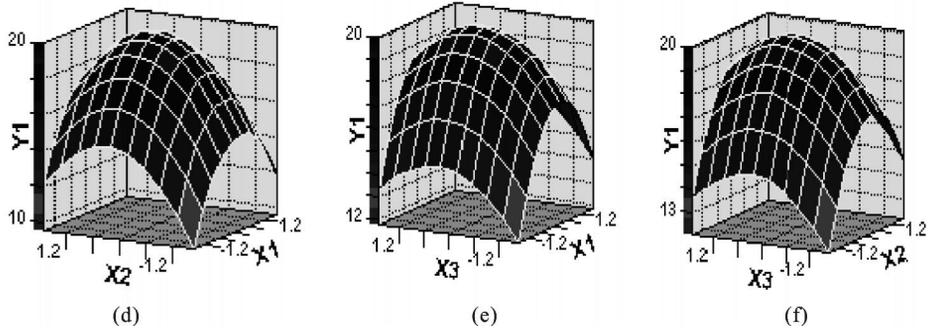


图 1 Y_1 随 X_1 、 X_2 和 X_3 变化的等高线图和响应面图

Fig. 1 The contour plots and the composite index of Y_1 as affected by X_1 , X_2 and X_3

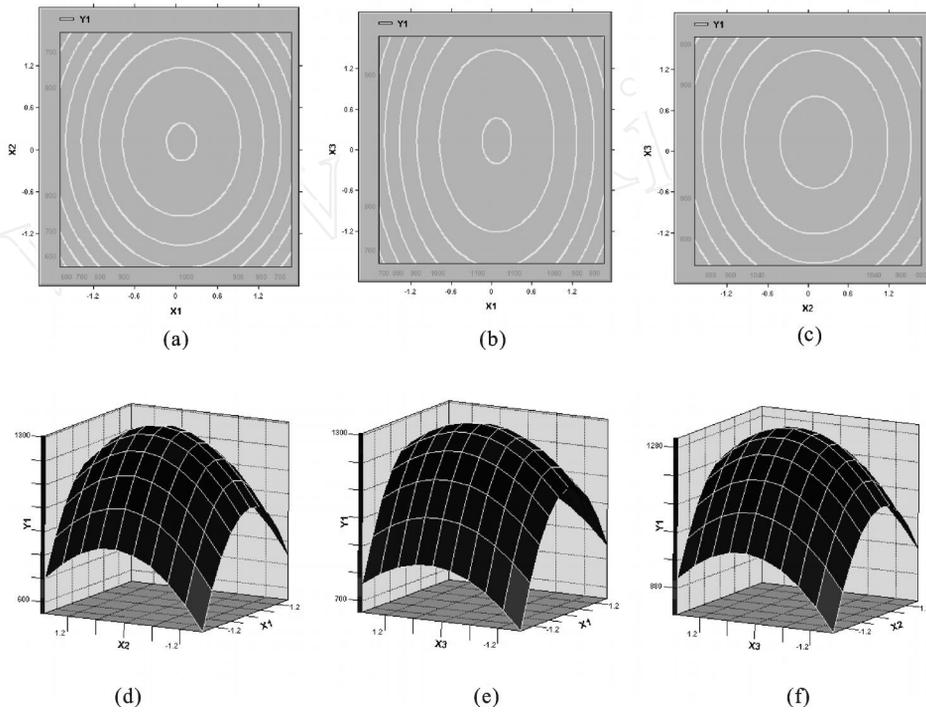


图 2 Y_2 随 X_1 、 X_2 和 X_3 变化的等高线图和响应面图

Fig. 2 The contour plots and the composite index of Y_2 as affected by X_1 , X_2 and X_3

2) 活化时间对活性炭产品品质的影响:温度固定时,活化时间越长,烧失率越大,密度下降越多。吸附量随时间先升高再降低,这是因为:当其它因素不变时,随着活化时间的延长,当其内部孔隙结构发展到一定程度后,孔的增长由原来孔的加深变为孔的拓宽。活化反应使原来的微孔逐渐扩大,向中孔发展。同时在中孔或大孔的内壁上又可能会产生新的孔,形成更大的孔隙结构,增加吸附量。但当活化时间过长时,孔壁进一步烧失,导致孔的合并,形成大量中孔和大孔,吸附能力下降。

3) 固液比对活性炭产品品质的影响:固液比不仅影响碘吸附值,而对亚甲基蓝吸附值和碘吸附值也有一定的影响,这可能是因为固液比的增加,有更多的氯离子进入纤维素分子之间,有利于孔隙的形成;当固液比继续增大时,会使得微孔变大成中孔,影响活性炭对亚甲基蓝色素分子和碘的脱色。

4) 确定高品质杏核壳活性炭的最佳制备工艺:活化温度 600 ,活化时间 90 min,固液比为 1 : 3 (g : mL),氯化锌浓度为 50 g/dL,微波功率为 700 W,微波辐射时间为 7 min。

参考文献(References) :

- [1] 窦智峰,姚伯元. 高性能活性炭制备技术新进展[J],海南大学学报(自然科学版),2006,24(1):74-82.
Dou Zhi-feng, Yao Bo-yuan. New progresses in preparation techniques of activated carbon with high quality[J]. **Natural Science Journal of Hainan University**,2006,24(1):74-82. (in Chinese)
- [2] Issa I Salame, Teresa J Badosz. Comparison of the surface features of two wood-based activated carbon [J]. **Ind Eng Chem Res**, 2000, 39 (2) : 301 - 306.
- [3] 张晓昕,郭树才,邓贻钊. 高表面积活性炭的制备[J],材料科学与工程,1996,14(4):34-37.
ZHANG Xiao-xin, GUO Shu-cai, DENG Yi-zhao. The new technique to prepare high surface area activated carbon[J]. **Materials Science of Engineering**,1996,14(4):34-37. (in Chinese)
- [4] Rodriguez Reinoso F, Molina Sabio M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview[J]. **Carbon**, 1992, 30:1111-1118.
- [5] 李海潮,张世润. 提高果壳活性炭得率研究[J]. 林产化工通讯,2002,36(3):12-14.
LI Hai-qiao, ZHANG Shi-rong. Preparation of high yield nutshell activate carbon[J]. **Journal of Chemical industry of forest products**,2002,36(3):12-14. (in Chinese)
- [6] 王彦波,乔永钦. 稻壳灰生产白炭黑、活性炭工艺参数的研究[J]. 中国粮油学报,1996,(2):32-36.
WANG Yan-bo, QIAO Yong. Study on the process of white carbon black and activated carbon with rice husk ash[J]. **Journal of the Chinese cereals and oils association**,1996,(2):32-36. (in Chinese)
- [7] 周建斌,张齐生. 油茶壳制活性炭的研究[J]. 林业科技开发,2003,17(5):54-55.
ZHOU Jian-bin, ZHANG Qi-sheng. Study on carbon with camellia oleifera seed shell[J]. **China forestry Science and Technology**,2003,17(5):54-55. (in Chinese)

(责任编辑:杨萌)