

文章编号:1007-2985(2011)04-0102-05

利用桐籽壳制备活性炭的工艺研究*

黄 诚,尹 红

(吉首大学化学化工学院,湖南 吉首 416000)

摘 要:对以桐籽壳为原料、用氯化锌法制备活性炭的工艺进行了研究,采用正交试验优化了工艺参数,最佳工艺参数为:料液比质量比 1:2.0、氯化锌质量分数为 50%、活化时间 60 min、活化温度为 60 °C。在此工艺条件下所制备的活性炭,其碘吸附值为 986.35 mg/g,亚甲基蓝吸附值为 178.23 mg/g,表观密度为 0.423 6 g/mL。

关键词:桐籽壳;活性炭;氯化锌质量分数

中图分类号:O613.71;X705

文献标志码:A

活性炭是以木材、果壳、煤等含碳材料为原料制备的一类具有高度发达的孔隙结构、高比表面积、强吸附能力的微晶质碳,对气体、溶液中的有机或无机以及胶体颗粒等有很强的吸附能力,具有足够的化学稳定性,不溶于水和其他绝大部分溶剂,广泛用于食品、环保、医药、军事等诸多领域^[1]。传统的活性炭原料是木材、果壳、优质煤,其生产方法有高温法、水蒸汽法、化学炭化法等^[2-3]。木材虽然是可再生资源,但其生长周期长,并受环境保护和生态平衡的制约,不能大量作为原料。因此,不断开发活性炭生产原料,探索新的工艺条件,有着十分重要的意义。

油桐是中国特有的油料树种,具有栽培历史悠久、分布区域广、栽培面积大、用途多等特点。桐籽壳是油桐加工桐油的副产品,其资源十分丰富。笔者的研究是以桐籽壳为原料,探讨了料液比质量、活化时间、活化温度等对活性炭碘吸附值、甲基蓝吸附值等的影响,通过正交试验,得出最佳工艺条件。对开辟油桐综合利用和活性炭原料来源有着现实的意义。

1 实验部分

1.1 试验材料与仪器

1.1.1 原料与试剂 桐籽(湘西保靖县市场购置);浓盐酸(湖南化学试剂总厂,AR);浓硫酸(湖南株洲市化学工业研究所,AR);硝酸(湖南化学试剂总厂,AR);高氯酸(国药集团化学试剂有限公司,AR);氯化锌(上海试剂一厂,AR);亚甲基蓝(国药集团化学试剂有限公司,AR);过硫酸铵(北京化学试剂三厂,AR);硫氰酸(长沙化学试剂厂,AR);硫代硫酸钠(国药集团化学试剂有限公司,AR);可溶性淀粉(湖南化学试剂总厂,AR);碘(国药集团化学试剂有限公司,AR)。

1.1.2 仪器设备 桐籽去壳机(自制);AA-6500 型原子吸收分光光度计(日本岛津公司);GZX-9146 MBE 电热恒温鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司);JA2003 电子天平(上海天平仪器厂);SRJX-4-13 马福炉(天津);JB-40 型定时电动搅拌器(江苏省金坛医疗仪器厂);pH-3C 酸度计(上海分析仪器厂);HY-4 调速多用振荡器(江苏金坛市医疗厂);UV757CRT 紫外分光光度计(上海分析仪器厂)。

* 收稿日期:2011-04-12

作者简介:黄 诚(1963-),男,湖南洞口人,吉首大学化学化工学院教授,硕士,主要从事天然产物的开发及利用研究。

1.2 试验方法

1.2.1 桐壳制备活性炭吸附剂工艺 将氯化锌与水按一定比例配成浸渍液.将桐子去壳,桐壳洗净、烘干、粉碎,称取一定量粉碎试样与一定浓度的浸渍液按一定料液比混合,充分搅拌后,放置一定时间,先于 300 °C 炭化 60 min,然后升至一定温度活化一段时间,冷却,用 1%稀盐酸洗涤,再用蒸馏水洗涤至 pH 值 5~7.烘干并粉碎到一定目数,即得产品.其主要工艺流程如下:

桐籽→去壳→洗净→烘干→粉碎→浸渍→炭化→活化→酸洗→水洗→烘干→粉碎→产品

1.2.2 桐壳活性炭常规性能分析

表观密度的测定:GB/T 12496.1-1999.铁含量的测定:GB/T 12496.19-1999.亚甲基蓝吸附值的测定:GB/T 12496.10-1999.

1.2.3 水分测定 精确称取一定量的均匀样品,置于已干燥、冷却和称重的有盖称量瓶中,移入 100~105 °C 烘箱内,开盖干燥 2~3 h 后取出,加盖,置干燥器中冷却 0.5 h,称重,再烘干 1 h,冷却,称重,重复此操作直至恒重.依照公式

$$X = [(m_2 - m_{10}) / W] \times 100\%$$

计算.其中: X 为水分含量(质量分数, %); m_1 为恒重后称量瓶和样品质量(g); m_2 为恒重前称量瓶和样品质量(g); W 为样品质量(g).

1.2.4 碘吸附值测定 将 200 目的试样在 105~110 °C 下烘干 2 h,冷却,准确称取一定量试样于 250 mL 干燥磨口锥形瓶中.加入 1:9 盐酸 10 mL,使试样润湿,加热到沸腾,微沸 0.5 min,冷却至室温,加入 50 mL 碘标准溶液,振荡 15 min,迅速过滤到 100 mL 干燥烧杯中.取 10 mL 滤液于 250 mL 锥形瓶中,加水 100 mL,用 0.1 mol/L 硫代硫酸标准溶液滴定到溶液呈淡黄色,加入 2 mL 淀粉指示剂,继续滴定至溶液成无色,记录所消耗的硫代硫酸标准溶液体积.结果计算:

$$A = [5(10C_1V_1 - C_2V_2) \times 127] / M$$

其中: A 为试样的碘吸附值(mg/g); C_1 为碘标准溶液浓度(mol/L); C_2 为硫代硫酸标准溶液浓度(mol/L); V_1 为碘标准溶液消耗量(mL); V_2 为硫代硫酸标准溶液消耗量(mL); M 为试样质量(g); 127 为碘摩尔质量(g/mol).

1.2.5 桐壳活性 pH 值测定 称取一定试样于 100 mL 三角烧瓶中,加入 50 mL 刚煮沸的蒸馏水,煮沸 5 min,补加蒸发的水,过滤,弃去初液,余液冷却后,用 pH 值计测定其值.

1.2.6 桐壳活性能评价 准确称取干燥试样 0.200 g,置于 100 mL 具磨口塞的三角瓶中,用滴定管加入 20 mL 亚甲基蓝实验液.待试样全部润湿后,置于电动振荡机上振荡 30 min,用直径 12.5 mm 的中速定性滤纸过滤,将滤液置于 1 cm 比色皿中,用分光光度计在波长 665 nm 处测定其吸光度.吸光度值越小,表明其吸附能力越强.

2 结果与讨论

2.1 料液比对活性炭性能的影响

本实验氯化锌的质量浓度为 50%,炭化时间为 60 min,炭化温度为 300 °C,活化时间 60 min,活化温度为 500 °C.在不同的料液比下,制取活性炭,并测定其性能指标,结果见表 1.

表 1 料液比对活性炭性能的影响

A(料液比)	pH 值	铁/%	亚甲基蓝/mL	碘吸附值/(mg·g ⁻¹)
1:1.0	6.6	0.015	8.50	896.47
1:1.5	6.4	0.013	9.50	926.86
1:2.0	6.2	0.012	12.00	976.75
1:2.5	6.3	0.013	11.50	942.35
1:3.0	6.1	0.016	11.00	918.68

注 料液比为桐壳与 ZnCl₂ 溶液的质量比

实验结果表明,随着料液比增加,活性炭对亚甲基蓝脱色能力和碘吸附值都逐渐增大.当料液比达到 1:2.0 时,所制活性炭对亚甲基蓝脱色能力和碘吸附值均达到最大值.故本工艺的料液比控制在 1:2.0

为佳.

2.2 活化剂浓度对活性炭性能的影响

本实验料液比为 1 : 2.0, 炭化时间为 60 min, 炭化温度为 300 °C, 活化时间 60 min, 活化温度为 500 °C. 用不同质量浓度的氯化锌溶液浸渍桐壳制取活性炭, 其性能指标测定结果见表 2.

表 2 氯化锌质量分数对活性炭性能的影响

ZnCl ₂ 质量浓度/%	pH 值	铁/%	亚甲基蓝/mL	碘吸附值/(mg · g ⁻¹)
20	6.7	0.018	9.50	906.82
30	6.5	0.019	10.00	928.46
40	6.4	0.014	11.00	952.13
50	6.2	0.013	12.50	982.75
60	6.0	0.017	11.50	948.67

结果表明, 随着氯化锌质量分数的增加, pH 值减小, 即产品酸性增强, 而活性炭对亚甲基蓝脱色能力和碘吸附值都逐渐增大. 当氯化锌质量分数达到 50% 时, 所制活性炭对亚甲基蓝脱色能力和碘吸附值均达到最大值. 故本工艺氯化锌质量分数控制在 50% 为佳.

2.3 活化时间对活性炭性能的影响

本实验料液比为 1 : 2.0, 氯化锌质量分数为 50%, 炭化时间为 60 min, 炭化温度为 300 °C, 活化温度为 500 °C. 用不同的活化时间制取活性炭, 其性能指标测定结果见表 3.

表 3 氯化锌质量分数对活性炭性能的影响

活化时间/min	pH 值	铁/%	亚甲基蓝/mL	碘吸附值/(mg · g ⁻¹)
20	6.0	0.021	9.00	896.87
30	6.1	0.023	10.00	928.53
40	6.3	0.018	11.50	978.13
50	6.4	0.022	12.50	980.69
60	6.6	0.024	13.00	982.37

结果表明, 随着活化时间的增加, pH 值增大, 即产品酸性减小, 而活性炭对亚甲基蓝脱色能力和碘吸附值都逐渐增大. 当活化时间超过 40min 后, 所制活性炭对亚甲基蓝脱色能力和碘吸附值吸附能力变化很小. 故本工艺活化时间控制在 60 min 为佳.

2.4 活化温度对活性炭性能的影响

本实验料液比为 1 : 2.0, 氯化锌质量分数为 50%, 炭化时间为 60 min, 炭化温度为 300 °C, 活化时间为 60 min. 在不同的活化温度下制取活性炭, 其性能指标测定结果见表 4.

表 4 活化温度对活性炭性能的影响

活化温度/°C	pH 值	铁/%	亚甲基蓝/mL	碘吸附值/(mg · g ⁻¹)
300	6.1	0.018	10.00	921.37
400	6.3	0.016	11.50	937.53
500	6.4	0.019	12.50	978.13
600	6.5	0.017	14.00	992.08
700	6.3	0.019	13.00	982.37

结果表明, 随着活化温度增加, 活性炭对亚甲基蓝脱色能力和碘吸附值都逐渐增大, 当活化温度超过 600 °C 后, 所制活性炭对亚甲基蓝脱色能力和碘吸附值吸附能力变化小. 故本工艺的活化温度控制在 600 °C 为佳.

2.5 桐壳制备活性炭工艺正交实验

为确定桐壳制备活性炭的工艺条件对产品的影响, 选取料液比、氯化锌质量分数、活化温度及活化时间进行 L₉3⁴ 正交实验, 因素水平见表 5.

表 5 桐壳制备活性炭工艺正交实验水平因素表

水平	因素			
	A(料液比)	B[ZnCl ₂ 质量分数/%]	C[活化温度/°C]	D[活化时间/min]
1	1 : 1.0	30	400	40
2	1 : 2.0	40	500	50
3	1 : 3.0	50	600	60

注 料液比为桐壳与 ZnCl₂ 溶液的质量比

正交实验中,以桐壳活性炭性能评价吸光度值作为评价工艺条件指标,桐壳制备活性炭工艺 L₉3⁴ 正交实验结果见表 6.

表 6 桐壳制备活性炭工艺正交实验结果

序号	A	B	C	D	吸光度
1	1	1	1	1	2.502
2	1	2	2	2	2.851
3	1	3	3	3	0.178
4	2	1	2	3	0.487
5	2	2	3	1	0.589
6	2	3	1	2	0.190
7	3	1	3	2	0.035
8	3	2	1	3	0.089
9	3	3	2	1	2.236
K ₁	5.531	3.024	2.781	5.327	
K ₂	1.266	3.529	5.574	3.076	
K ₃	2.360	2.604	0.802	0.754	
K ₁ /3	1.844	1.008	0.927	1.776	
K ₂ /3	0.422	1.176	1.858	1.023	
K ₃ /3	0.787	0.868	0.267	0.251	
R	1.422	0.308	1.591	1.525	

极差大小表明因素对指标的影响程度.极差大,因素对指标的影响大,该因素为重要因素;极差小,因素对指标的影响小,该因素为不重要因素.依据极差大小,从表 6 可知,实验中各因素的主次顺序为 C-D-A-B.故对本工艺的影响程度顺序依次为活化温度、活化时间、料液比、氯化锌质量分数.因素的最佳水平组合为 A₂B₃C₃D₃.即料液质量比 1 : 2.0 氯化锌质量分数为 50%,活化温度为 600 °C,活化时间为 60 min.

结果表明,本工艺制取桐壳活性炭的最佳条件为:料液质量比 1 : 2.0,氯化锌质量分数为 50%,活化温度为 600 °C,活化时间为 60 min.在此条件下所制备的桐壳活性炭有较高的吸附性能.

2.7 桐壳制备活性炭产品性能测试

按最佳工艺条件制备桐壳活性炭,并测定其性能,结果见表 7.

表 7 桐壳活性炭的性能指标

指标	水/%	pH 值	表观密度/ (g · mL ⁻¹)	碘吸附值/ (mg · g ⁻¹)	亚甲基蓝吸附 值/(mg · g ⁻¹)	铁/%
产品	8.328	6.3	0.423 6	986.35	178.23	0.012

2.8 桐壳活性炭与活性白土脱色产品性能比较

在 4 个 50 mL 烧杯中,分别加入 50 g 机榨桐油,分为 2 组.第 1 组置于室温下,不搅拌,加入 10% 的吸附剂,一个烧杯中加入桐壳活性炭,另一个加入活性白土,24 h 后,真空抽滤,按国标 GB5525-85 法测定其色值.第 2 组在恒温搅拌器上加热至 40 °C,加入 10% 的吸附剂,继续加热至 65 °C,一个烧杯中加入桐壳活性炭,另一个烧杯中加入活性白土,保温,搅拌 25 min,真空抽滤,待油温降至室温后,按国标 GB5525-85 法测定其色值.实验结果见表 8.

表 8 桐壳炭的最佳脱色条件与活性白土脱色性能的比较

吸附剂	加入量/%	搅拌速度	时间/h	温度/°C	吸光度
白土	10	0	24	室温	0.210
桐壳活性炭	10	0	24	室温	0.215
白土	10	中速	3/4	65	0.175
桐壳活性炭	10	中速	3/4	65	0.180

结果表明,桐壳活性炭对机榨桐油的脱色性能和活性白土相差不大,因此桐壳活性炭在油脂工业中具有广泛应前景.

3 结论

(1) 通过正交实验,确定了采用氯化锌法制备桐籽壳活性炭的最佳工艺条件为:料液质量比 1 : 2.0,氯化锌质量分数为 50%,活化温度为 600 °C,活化时间为 60 min. 在此条件下所制备的桐壳活性炭有较高的吸附性能.

(2) 实验表明,桐壳活性炭对机榨桐油的脱色性能和活性白土相差不大,在油脂工业中具有广泛应前景.

参考文献:

- [1] 古可隆. 活性炭的应用(一) [J]. 林产化工通讯, 1999, 33(4): 37 - 40.
- [2] 刘 强. 粉末状木质活性炭的生产方法与工艺探索 [J]. 炭素, 2005(1): 40 - 41.
- [3] 欧阳娜娜, 杨 焰. 核桃壳制活性炭的工艺研究 [J]. 湖南林业科技, 2006, 33(1): 26 - 27.

Study on the Process of Activated Carbon Preparation from Tung Shell

HUANG Cheng, YIN Hong

(Food Science Institute of Jishou University, Jishou 416000, China)

Abstract: The process of activated carbon preparation from tung shell was discussed in the presence of $ZnCl_2$. Based on the orthogonal test, the optimal condition was obtained as follows: the ratio of tung shell to solution (w/w) is 1 : 20; the mass fraction of $ZnCl_2$ solution is 50%; the tung shell is treated for 60 min at 60 °C. The obtained activated carbon has iodine absorption value of 986.35 mg/g, methyl blue absorption value of 178.23 mg/g and apparent density of 0.423 6 g/mL.

Key words: tung shell; activated carbon; mass fraction of $ZnCl_2$

(责任编辑 易必武)