

水蒸气活化法制备杨梅核活性炭

成纪予¹, 叶兴乾²

(1. 浙江林学院 农业与食品科学学院, 浙江 临安 311300; 2. 浙江大学 生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310029)

摘要: 以杨梅 *Myrica rubra* 核为原料制备活性炭, 采用水蒸气活化法制备杨梅核活性炭的优化工艺条件为: 活化温度 950 °C, 活化时间 1.5 h, 水蒸气用量 6 mL·g⁻¹。在该条件下, 杨梅核活性炭的得率为 34.2%, 碘吸附值达 1 167.2 mg·g⁻¹, 亚甲基蓝吸附值达 132.0 mg·g⁻¹。活化温度对杨梅核活性炭的得率和吸附能力都有显著影响 ($P < 0.05$); 活化时间只对得率有显著影响 ($P < 0.05$), 对吸附能力影响不显著; 水蒸气用量对得率和吸附能力均无显著影响。杨梅核活性炭对甲醛、苯、氨气、三氯甲烷等 4 种有毒气体的吸附能力依次为: 甲醛 > 三氯甲烷 > 苯 > 氨气。图 2 表 5 参 7

关键词: 林业工程; 杨梅核; 活性炭; 水蒸气活化; 吸附特性

中图分类号: S789.9; S667.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-5692(2010)03-0470-04

Activated carbon from *Myrica rubra* (Chinese bayberry) stones using steam preparation and its adsorption capabilities

CHENG Ji-yu¹, YE Xing-qian²

(1. School of Agriculture and Food Science, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. College of Biosystem Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, Zhejiang, China)

Abstract: Steam activation was used to prepare activated carbon from *Myrica rubra* (Chinese bayberry) stones. An orthogonal test with three factors and three levels was set: (1) activation temperature of 850, 900 and 950 °C; (2) activation time of 1.5, 20 and 2.5 h; (3) steam consumption of 4, 5 and 6 mL·g⁻¹. And adsorption capabilities of *M. rubra* stone carbon for benzene, formaldehyde, ammonia and chloroform were measured. The data were analyzed by ANOVA. The results showed that optimal conditions for activation were: temperature of 950 °C, time of 1.5 h, and steam consumption of 5–6 mL·g⁻¹ of *M. rubra* stone carbon. With these optimized conditions activated carbon from prepared bayberry stones had a 34.2% yield with iodine adsorption of 1 167.2 mg·g⁻¹ and methylene blue of 132.0 mg·g⁻¹. For activated carbon from *M. rubra* stones, activation temperature significantly ($P < 0.05$) decrease yield and increase adsorption abilities, whereas activation time only significantly decreased ($P < 0.05$) yield. *M. rubra* stone carbon also adsorbed toxic gases with formaldehyde > chloroform > benzene > ammonia. [Ch, 2 fig. 5 tab. 7 ref.]

Key words: forest engineering; *Myrica rubra* stones; activated carbon; steam activation; adsorption properties

杨梅 *Myrica rubra* 是中国南方特色水果之一, 浙江省为其主要产区。2008 年全省杨梅产量达 35 万 t。过去杨梅主要作为鲜食销售, 其果核难以收集利用。近年来随着杨梅产量的增加, 杨梅集中深加工日益扩大, 其果核几乎当作废物全弃, 而像杏核^[1]、橄榄核^[2]、枣核^[3]等已得到广泛利用, 杨梅核的加工利用却鲜有报道。如果杨梅核能够用于制备性质优良的活性炭, 不仅可作为活性炭工业生产

收稿日期: 2009-03-19; 修回日期: 2009-06-04

基金项目: 浙江省科学技术重大攻关项目(2005C12017)

作者简介: 成纪予, 讲师, 从事农林产品加工等研究。E-mail: jy_ch@163.com

的新原料,而且解决了杨梅加工厂处理固体废弃物问题。水蒸气活化法具有制备工艺简单、清洁、成本低的优点,目前工业上大多采用这种方法来制备活性炭^[4]。基于此,本实验采用正交实验设计法优化水蒸气活化法制备杨梅核活性炭的工艺参数,并初步研究杨梅核活性炭对甲醛、苯、氨和三氯甲烷 4 种常见有毒气体的吸附效果。

1 材料与方 法

1.1 材料、试剂与仪器

杨梅核(直径为 3 ~ 5 mm)由浙江省神仙居酒业有限公司提供。主要试剂为碘、碘化钾、亚甲基蓝、甲醇、甲醛、苯、氨水、三氯甲烷等,均为分析纯。主要仪器与设备为炭化炉,高温箱式电炉,烘箱,电子分析天平,UV-2550 型紫外-可见分光光度计,THZ-82 型恒温水浴振荡器。

1.2 实验方法

1.2.1 杨梅核制备活性炭工艺流程 杨梅核水蒸气活化法制备活性炭工艺流程如图 1 所示。

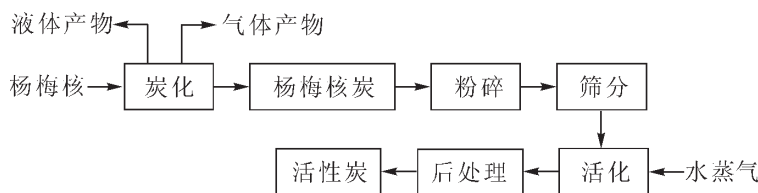


图 1 水蒸汽活化法制备杨梅核活性炭的工艺流程

Figure 1 Procedure of steam-activated carbon from Chinese bayberry stone

1.2.2 炭化条件 从炭得率及其质量指标方面考虑(表 1),最终炭化条件为 450 ℃,炭化 2 h。炭化的杨梅核产物在炉内冷却至室温后取出称量,备用。

1.2.3 活化条件 将装有适量杨梅核炭的瓷圆皿置于活化炉内部中间固定位置,根据设定的不同条件进行活化,实验过程注意防水蒸气泄漏。制备得到的活性炭经过热蒸馏水(90 ℃左右)洗至中性,干燥称量,备用。将活性炭的得率、碘吸附值和亚甲基蓝吸附值作为检测指标,考察活化温度、活化时间和水蒸气用量对实验结果的影响。依照 $L_9(34)$ 正交表进行正交试验,优化水蒸气活化法制备杨梅核活性炭工艺,考察的因素及水平见表 2。

1.2.4 活化得率和吸附特性的测定 活化得率(%)为活化后炭的质量与活化前杨梅核炭的质量的百分比;碘吸附能力($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)参照 GB/T 12496.8 - 1999;亚甲基蓝脱色力($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)参照 GB/T 12496.10 - 1999。

1.2.5 杨梅核活性炭对有毒气体的吸附作用 选择正交实验最优工艺制备的活性炭为实验原料。室温(25 ℃左右)条件下,将苯、三氯甲烷、氨水及甲醛液体分别放置于干燥器底部,然后用称量瓶放置 0.1 g 杨梅核活性炭试样,在室温下进行吸附。每隔一定时间对样品进行称量,直到杨梅核活性炭达到恒量,即说明吸附达到平衡^[5]。计算公式为:

$$\text{活性炭吸附量}(\%) = \frac{\text{吸附后炭样的质量}(\text{g}) - \text{吸附前炭样的质量}(\text{g})}{\text{吸附前炭样的质量}(\text{g})} \times 100.$$

1.2.6 数据统计 实验重复 3 次·组⁻¹,重复测定 3 次·指标⁻¹,实验结果以平均值表示。实验数据采用

表 1 不同炭化温度下制得杨梅核炭的得率和质量指标

Table 1 Yield and quality indicators of Chinese bayberry stone carbon under different carbonization temperature

炭化终温/℃	得率/%	灰分/%	挥发分/%	固定碳/%
350	40.05	1.42	26.93	73.45
400	37.20	1.62	22.40	77.78
450	33.66	1.78	17.02	81.20
500	29.50	1.86	13.29	83.85
550	27.82	2.00	11.98	86.02

表 2 正交实验的因素及水平

Table 2 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素		
	A 温度/℃	B 时间/h	C 水蒸气用量/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	850	1.5	4
2	900	2.0	5
3	950	2.5	6

方差分析(ANOVA)进行邓肯氏(Dunken)差异分析,
 $P < 0.05$ 表明差异显著。

2 结果与分析

2.1 工艺优化结果

由正交实验结果(表 3 ~ 4)可知,用水蒸汽活化法制备杨梅核活性炭,各因素影响活性炭得率、碘吸附能力、亚甲基蓝脱色能力的主次顺序均为:温度>时间>水蒸气用量。所有试样的碘吸附值、亚甲基蓝脱色力都比较好,尤其是活化温度为 900 ℃以上的活性炭性能更好。活性炭对碘、亚甲基蓝分子吸附的最小孔隙直径分别是 1.0 和 1.5 nm^[6]。说明这种微孔在活化温度为 900 ℃以上更为发达。

方差分析结果(表 5)与极差分析所得结果一致。活化温度对杨梅核活性炭的活化得率、碘吸附值以

表 3 正交实验方案及结果

Table 3 Results of orthogonal experiment

处理	活化得率/ %	碘吸附值/ (mg·g ⁻¹)	亚甲基蓝吸附 值/(mg·g ⁻¹)
A ₁ B ₁ C ₁	58.3	708.0	42.0
A ₁ B ₂ C ₂	43.8	852.3	74.5
A ₁ B ₃ C ₃	41.2	893.5	110.5
A ₂ B ₁ C ₂	41.7	972.7	94.6
A ₂ B ₂ C ₃	24.6	1 165.0	126.0
A ₂ B ₃ C ₁	22.0	1 203.5	154.0
A ₃ B ₁ C ₃	34.2	1 167.2	132.0
A ₃ B ₂ C ₁	27.8	1 102.7	126.7
A ₃ B ₃ C ₂	17.5	1 219.0	162.0
指标和	309.2	9 283.9	1 022.3
指标平方和	11 854.8	9 842 068.0	127 786.6

表 4 极差分析

Table 4 Analysis on result data

水平	活化得率平均值/%			碘吸附值平均值/(mg·g ⁻¹)			亚甲基蓝吸附值平均值/(mg·g ⁻¹)		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	47.8 (143.3)	44.7 (134.2)	36.0 (108.1)	817.9 (2 453.8)	949.3 (2 847.9)	1 004.7 (3 014.2)	75.7 (227.0)	89.5 (268.6)	107.6 (322.7)
2	29.4 (88.3)	32.1 (96.2)	34.3 (103.0)	1 113.7 (3 341.2)	1 040.0 (3 120.0)	1 014.7 (3 044.0)	124.9 (374.6)	109.1 (327.2)	110.4 (331.1)
3	26.5 (79.5)	26.9 (80.7)	33.3 (100.0)	1 163.0 (3 488.9)	1 105.3 (3 316.0)	1 075.2 (3 225.7)	140.2 (420.7)	142.2 (426.5)	122.8 (368.5)
极值	21.3	17.8	2.7	345.0	156.0	70.5	64.6	52.6	15.3

说明:括号内为水平合计。

表 5 正交实验方差分析

Table 5 Variance analysis of orthogonal experiment

指标	方差来源	偏差平方和	自由度	方差	F 值	F _{0.05}	显著性
活化得率	A	797.0	2	398.5	32.5	19.00	*
	B	505.2	2	252.6	20.6	19.00	*
	C	11.2	2	5.6	0.5	19.00	
	误差	24.5	2	12.3			
碘吸附值	A	208 969.6	2	104 484.8	19.4	19.00	*
	B	36 841.3	2	18 420.7	3.4	19.00	
	C	8 737.2	2	4 368.6	0.8	19.00	
	误差	10 764.6	2	5 382.3			
亚甲基蓝吸附值	A	6 825.6	2	3 412.8	35.0	19.00	*
	B	4 247.4	2	2 123.7	21.8	19.00	*
	C	396.3	2	198.2	2.0	19.00	
	误差	195.2	2	97.6			

及亚甲基蓝脱色力都有显著影响($P < 0.05$)。活化时间只对活化得率有显著影响($P < 0.05$),对碘吸附值、亚甲基蓝脱色力影响不显著。水蒸气用量对活性炭得率、碘吸附值及亚甲基蓝脱色力均无显著影响。综合考虑技术和经济指标,在保证吸附性能的前提下,应尽量提高活化得率。通过正交实验结果、指标数据分析、各因素水平对指标的影响以及各因素对主要指标影响的显著性水平分析,得出水蒸汽法制备杨梅核活性炭的优化工艺条件为:活化温度 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$,活化时间 1.5 h ,水蒸汽用量 $6.0\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$,制备得到的活性炭得率为 34.20% ,碘吸附值达 $1\,167.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,亚甲基蓝吸附值达 $132.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.2 杨梅核活性炭对有毒气体吸附的研究

如图 2 所示,室温下, 0.1 g 杨梅核活性炭对甲醛的吸附 25 d 左右达到饱和,其吸附量可达到 130% 左右。杨梅核活性炭对苯蒸气的吸附 20 d 左右达到饱和,其饱和吸附量为 100.0% 左右。杨梅核活性炭对氨气的吸附曲线比较平缓,易达到吸附饱和,吸附 14 d 左右达到饱和,其饱和吸附量约 70.0% 。杨梅核活性炭对三氯甲烷的吸附效果相当好,吸附 1 d,吸附量就可以达到 65.0% 左右,吸附速率很快,但吸附到 25 d 之后,才逐渐达到饱和,饱和吸附量约 120.0% 。整个吸附过程中,杨梅核活性炭的吸附率有升有降,主要是在吸附过程中吸附与解吸同时存在^[7],当吸附速率与解吸速率达到平衡时,即达到了饱和。杨梅核活性炭对这 4 种有毒气体的都有良好的吸附作用,吸附效果依次为甲醛 $>$ 三氯甲烷 $>$ 苯 $>$ 氨气。

3 结论

本研究结果表明,水蒸气活化法制备的杨梅核活性炭具有良好的亚甲基蓝脱色力和碘吸附能力,并且对甲醛、苯、氨气、三氯甲烷等有毒气体均有良好的吸附作用。可见,杨梅核可作为制备优质活性炭的一种新原料。

参考文献:

- [1] SAVOVA D, APAK E, EKINCI E, *et al.* Biomass conversion to carbon adsorbents and gas [J]. *Biomass Bioenerg*, 2001, **21** (2), 133 - 142.
- [2] LAFI W K. Production of activated carbon from acorns and olive seeds [J]. *Biomass Bioenerg*, 2001, **20** (1): 57 - 62.
- [3] HAIMOUR N M, EMEISH S. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid [J]. *Waste Manage*, 2006, **26** (6): 651 - 660.
- [4] CHRISTOPHER A T, WAYNE E M, LYND A H W, *et al.* Steam- or carbon dioxide-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production [J]. *Bioresour Technol*, 2000, **75**: 197 - 203.
- [5] 薛锐生, 沈曾民. 活化条件对活性炭微球结构与性能的影响[J]. 炭素, 2001, **28** (4): 3 - 7.
XUE Ruisheng, SHEN Zengmin. Effects of activation conditions on structure and performance of activated carbon microbeads [J]. *Carbon*, 2001, **28** (4): 3 - 7.
- [6] 周学辉, 潘祖耀, 石苏华, 等. 水蒸气活化法制山核桃壳活性炭研究[J]. 林产化工通讯, 1999, **33** (5): 3 - 7.
ZHOU Xuehui, PAN Zuyao, SHI Suhua, *et al.* Study on production of activated carbon of hickory nuts with steam activation [J]. *J Chem Ind For Prod*, 1999, **33** (5): 3 - 7.
- [7] 张遂安, 叶建平, 唐书恒, 等. 煤对甲烷气体吸附——解吸机理的可逆性研究实验[J]. 天然气工业, 2005, **25** (1): 44 - 46.
ZHANG Suian, YE Jianping, TANG Shuheng, *et al.* Theoretical analysis of coal: methane adsorption/desorption mechanism and its reversibility experimental study [J]. *Nat Gas Ind*, 2005, **25** (1): 44 - 46.

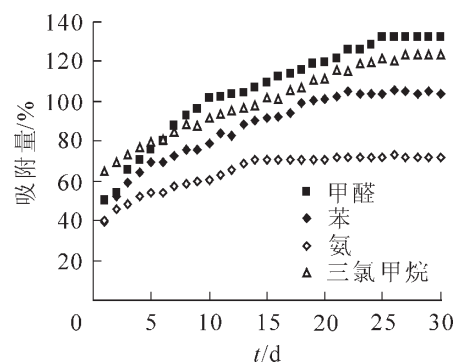


图 2 杨梅核活性炭对有毒气体的吸附效果
Figure 2 Adsorption effect of Chinese bayberry stone activated carbon on toxic gases