

碱蓬活性炭的制备工艺优化及吸附性能研究

Study on optimization of preparation of activated carbons from *Suaeda salsa* and its adsorption activity

付建鑫 张炳文 张桂香

FU Jian-xin ZHANG Bing-wen ZHANG Gui-xiang

(济南大学食品科学与营养系, 山东 济南 250002)

(Department of Food Science and Nutrition, University of Jinan, Jinan, Shandong 250002, China)

摘要:以磷酸—氯化锌为双联活化剂制备碱蓬基活性炭,通过单因素试验考察 H_3PO_4 - $ZnCl_2$ 质量分数、活化温度、活化时间对活性炭制备过程的影响,并利用正交试验法优化碱蓬基活性炭制备工艺条件。结果表明,最佳制备工艺条件为 H_3PO_4 - $ZnCl_2$ 质量分数 30%、活化温度 500 °C、活化时间 80 min,该条件下碱蓬基活性炭的碘吸附值和得率分别为 865.45 mg/g, 43.39%。

关键词:盐地碱蓬; 活性炭; 碘吸附值; 得率

Abstract: With the activated carbon iodine adsorption and yield as the optimization index, the process of *Suaeda salsa* carbon taking H_3PO_4 - $ZnCl_2$ as the dual activator was studied. The single-factor test was used to examine the effect of mass fraction of H_3PO_4 - $ZnCl_2$, activation temperature, and the activation time on activated carbon preparation. The optimum conditions for the preparation of *S. salsa* based activated carbon by orthogonal experiments were as follows: H_3PO_4 - $ZnCl_2$ mass fraction 30%, activation temperature 500 °C, activation time 80 min. Under these conditions, the iodine adsorption value and yield of the *Suaeda* carbons were 865.45 mg/g and 43.39%.

Keywords: *Suaeda salsa*; activated carbon; iodine adsorption value; yield

活性炭自身具有较大的比表面积、丰富的微孔碳壁结构及较强的吸附能力,但一直以来活性炭由于制备成本高、生产过程易产生“三废”的使其利用受到了限制,因此近年来国内外致力于研究成本较低的纤维素衍生物,将其应用于生化防治^[1]、工业及生活废水处理^[2]、重金属离子的富集、回收及生态保护^[3]等多个方面。在中国报道研究中,较多的是以核

桃皮^[4-5]、竹子^[6]等作为制备活性炭的原料,利用碱蓬制备活性炭的工艺还未见报道。

盐地碱蓬[*S. salsa* (L.) Pall.]又名黄须菜,是一年生藜科碱蓬属草本盐生植物,生长时期跨度大,在世界的地域分布广阔,主要位于西伯利亚及朝鲜、日本等亚洲沿海国家,中国是其主要生长地之一^[7]。近些年,国内外主要着重于其营养成分^[8-9]、活性物质及功能^[10-12]研究。Li 等^[13]研究了碱蓬的酶促糖化,探究了影响木糖产量的条件;陈然等^[14]使用超临界 CO_2 流体萃取碱蓬油脂。但是,现有的研究中对于提取废弃物及枯萎期碱蓬利用较少。同时,国内外大部分制备工艺都是碳化成品后进行处理^[15],未见采用超微粉碎技术进行原料制备。本研究拟以超微粉碎技术对原料进行处理,大大提高活性炭的吸附性能 and 经济效益,优化 H_3PO_4 - $ZnCl_2$ 双联活化剂制备高吸附性能的超微碱蓬基活性炭的最佳工艺条件,以期对碱蓬资源的开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

盐地碱蓬:采自山东东营海滩;

可溶性淀粉、磷酸、氯化锌、碘、碘化钾、硫代硫酸钠:分析纯,天津博迪化工股份有限公司;

酒用椰壳活性炭粉:食品级,市售。

1.1.2 主要仪器设备

箱式电阻炉: SX-2.5-10 型,天津市泰斯特仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱: FX-101-0 型,上海树立仪器仪表有限公司;

医用离心机: TGL-16M 型,湘仪离心机仪器有限公司;

电子天平: FA2004 型,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;

旋转蒸发器: RE-2000B 型,郑州市亚荣仪器有限公司;

基金项目:山东省科技重大专项(编号:2015ZDJQ07003)

作者简介:付建鑫,男,济南大学在读硕士研究生。

通信作者:张炳文(1970—),男,济南大学教授,硕士。

E-mail: zbw217@163.com

收稿日期:2018-03-09

电热板:ML-15-4型,北京市永光明医疗仪器有限公司;

振动式超微粉碎机:WZJ-6J型,济南倍力粉技术工程有限公司。

1.2 方法

1.2.1 双联活化剂的配置 取磷酸与蒸馏水按1:1的体积比配置成50%的磷酸储备液,按照不同的浓度要求将氯化锌溶于50%的磷酸溶剂(配置时加少许盐酸防止氯化锌水解),即为目标质量浓度的双联活化剂 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-ZnCl}_2$ 。

1.2.2 活性炭制备工艺流程

碱蓬→超声清洗→烘干→超微粉碎→过筛(200目)→活化浸渍→碳化→调至pH中性→洗涤→过滤→干燥→产品

摘取的碱蓬,在超声清洗器中以450 W超声功率清洗20 min,120℃鼓风干燥备用。干燥后的碱蓬超微粉碎、过200目筛。按照1:3(g/mL)的料液比加入一定质量浓度的活化液,加入蒸馏水100 mL搅拌均匀,浸渍10~12 h。电热板加热至滤渣挥发近干有黑烟冒出,放入马弗炉进行碳化,通入 N_2 流量为0.1 L/min,以15℃/min条件下升温至一定温度^[16],保温一段时间后冷却到常温取出。将块状活性炭进行粉碎,用0.5 mol/L稀碱液浸泡活性炭30 min,蒸馏水洗涤至pH中性,干燥后即为活性炭产品,命名为SC-A,市售酒用食品级椰壳活性炭粉命名为SC-B。

1.2.3 碱蓬活性炭碘吸附值测定 按GB/T 12496.8—1999执行。

1.2.4 碱蓬活性炭得率测定 根据式(1)计算:

$$X = \frac{M_1}{M_2} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

X——碱蓬活性炭提取率,%;

M_1 ——活性炭质量,g;

M_2 ——原料碱蓬质量,g。

1.2.5 单因素试验设计 在单因素试验中,主要考查了 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-ZnCl}_2$ 质量分数、活化温度、活化时间3个因素。其中,控制活化温度为400℃,活化时间为70 min, $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-ZnCl}_2$ 质量分数选用15%,20%,25%,30%,35%,40%;控制活化时间为70 min, $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-ZnCl}_2$ 质量分数为30%,活化温度选用200,300,400,500,600,700℃;控制 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-ZnCl}_2$ 质量分数为30%,活化温度为400℃,活化时间选用40,50,60,70,80,90 min。

1.2.6 正交试验因素与水平 在单因素试验基础上,选取 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-ZnCl}_2$ 质量分数、活化时间、活化温度3个因素,选用 $L_9(3^1)$ 正交试验,以碘吸附值和得率为考察指标,优化 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-ZnCl}_2$ 双联活化剂制备碱蓬活性炭的工艺。

1.2.7 统计分析及验证实验 对正交试验响应值进行极差分析和方差分析,以确定影响活性炭得率和碘吸附值条件的显著因素。在最佳试验条件的基础上进行3次平行实验,碱蓬活性炭的碘吸附值和得率与普通市售椰壳活性炭进行比较。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-ZnCl}_2$ 质量分数对活性炭吸附性能和得率的影响 由图1可知,随着 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-ZnCl}_2$ 质量分数从15%增大到25%时,碘吸附值和得率呈现上升的趋势,当活化剂质量分数从30%增长到40%时,得率和碘吸附值明显下降。

当 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-ZnCl}_2$ 质量分数<25%时,溶液中 PO_4^{3-} 和 Zn^{2+} 含量较低,占主要成分的是水溶剂,故活化剂溶液流动性较好, H_3PO_4 和 ZnCl_2 的浸渍活化效果良好, H_3PO_4 与有机碳进行了较好的结合,同时 ZnCl_2 在碱蓬表面占据位点形成孔洞,有利于微孔形成^[17],所以碘吸附值随着 PO_4^{3-} 和 Zn^{2+} 浓度逐渐升高而增大;当 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-ZnCl}_2$ 质量分数>25%以后,随着浓度增加碘吸附值明显下降,这是由于 H_3PO_4 浓度较高时,溶液密度较高,水溶剂较少导致活化剂无法较好地在原料间进行浸润,影响了浸渍效果。 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-ZnCl}_2$ 质量分数>30%时,得率曲线变化的原因主要是活性炭表面嵌附过多的 Zn^{2+} ,进行活化时使每个位点的局部温度过高,造成了活性炭烧失严重,从微孔、中孔碳转化成为大孔碳^[18-19]降低了吸附性能。综合考虑,选择活化剂浓度为25%。

2.1.2 活化温度对活性炭吸附性能和得率影响 由图2可知,随着温度的升高活性炭的得率呈先升高后下降的趋势,这是因为随着温度的不断升高,试验过程中不断有碳形成 CO_2 气体逸出,有机碳纤维损失继而活性炭烧失严重导致得

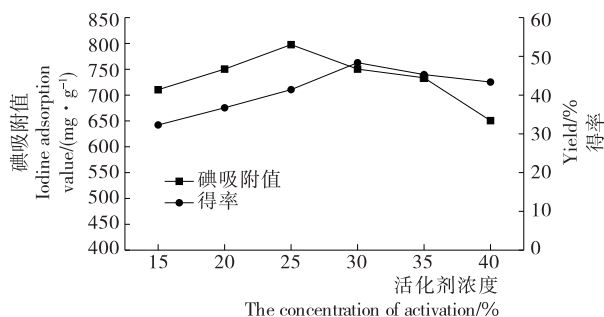


图1 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-ZnCl}_2$ 浓度对活性炭SC-A吸附能力和得率的影响

Figure 1 Effect of the concentration of $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-ZnCl}_2$ on adsorption properties and yield of SC-A

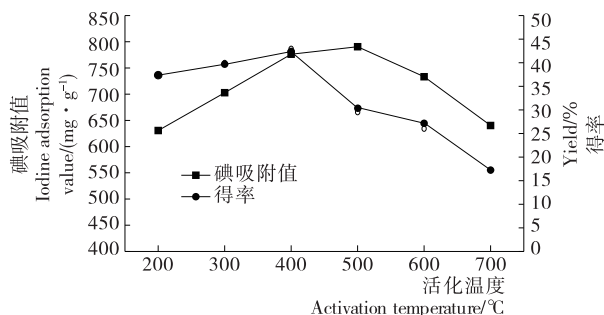


图2 活化温度对活性炭SC-A吸附能力和得率的影响

Figure 2 Effect of activation temperature on adsorption properties and yield of SC-A

率下降,并且温度越高损失率越大。随着活化温度升高,碘吸附值曲线呈先上升后下降的趋势。在较低的温度控制区间,温度升至 500 ℃,碘吸附值达到最大值;当活化进入高温控制区间时,碘吸附值明显下降,这是因为当温度处于过高水平,会使前期形成的活性炭微孔、中孔继续烧失成大孔,碳支架坍塌进而比表面积减小^[19-20],降低了碘吸附能力。综合考虑,选择活化温度为 400 ℃,此时碘吸效果较好并且得率也保持在较高水平。

2.1.3 活化时间对活性炭吸附性能和得率影响 由图 3 可知,随着活化时间的延长,活性炭得率 50 min 到达峰值之后呈下降的趋势,原因可能是随着活化时间的延长,反应愈加充分造成有机碳损失更多,从而使活性炭得率有所下降。在试验范围内,活化时间达到 70 min 之后,碘吸附值也呈下降的趋势,这是因为随着活化时间的延长,前期形成的活性炭孔壁结构逐渐松散,形成大孔,比表面积降低^[19],造成了活性炭的吸附能力下降。

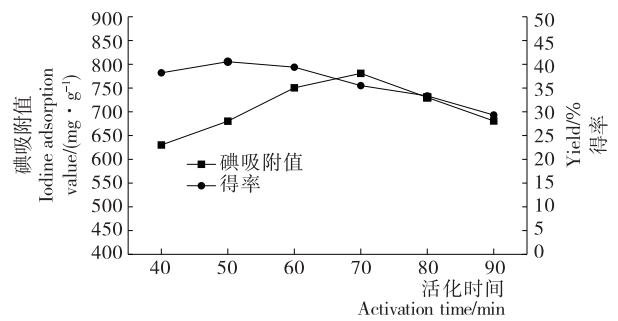


图 3 活化时间对活性炭 SC-A 吸附能力和得率的影响
Figure 3 Effect of activation time on adsorption properties and yield of SC-A

2.2 正交试验结果与分析

正交试验因素及水平见表 1,试验结果见表 2。

以极差最小的因素(活化时间)来检验其他因素的显著性,结果见表 3、4。

由表 2 可知,对活性炭得率影响能力从大到小依次是 B、A、C,对碘吸附值影响能力从大到小依次是 A、B、C;碘吸附值和得率最佳工艺条件均为 A₃B₃C₃,即 H₃PO₄-ZnCl₂ 质量分数 30%、活化温度 500 ℃、活化时间 80 min。

由表 3、4 可知,活化温度、活化剂浓度分别对碱蓬基活性炭得率、碘吸附值影响显著,说明活化温度是影响得率指标的关键因素,活化剂浓度是影响碘吸附值指标的关键因素,与前面极差分析结果一致。

以市售椰壳食品级活性炭粉为对比,在最佳工艺条件下进行 3 次平行实验,结果见表 5。

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment			
水平	A 活化剂浓度/%	B 活化温度/℃	C 活化时间/min
1	20	300	60
2	25	400	70
3	30	500	80

表 2 正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal experiment					
试验号	A	B	C	得率/%	碘吸附值/(mg·g ⁻¹)
1	1	1	1	30.20	433.65
2	1	2	2	35.48	498.50
3	1	3	3	39.24	563.98
4	2	1	2	30.78	603.27
5	2	2	3	39.21	735.27
6	2	3	1	41.12	718.77
7	3	1	3	35.34	730.62
8	3	2	1	36.66	760.13
9	3	3	2	42.90	853.27
得率	k ₁	34.60	32.44	36.24	
	k ₂	37.53	37.38	36.40	
	k ₃	39.23	41.55	38.72	
	R	4.63	9.11	2.48	
碘吸 附值	k ₁	498.71	589.18	637.52	
	k ₂	685.77	664.63	651.68	
	k ₃	781.34	712.00	676.62	
	R	282.63	122.82	39.10	

表 3 得率方差分析

Table 3 Squara-error analysis of the yield					
方差来源	偏差平方和	自由度	F 临界值	F 比	显著性
A	16.920	2	19.000	2.691	不显著
B	121.501	2	19.000	19.326	显著
C	6.287	2	19.000	1.000	不显著
误差	6.029	2			

表 4 碘吸附值方差分析

Table 4 Squara-error analysis of iodine adsorption					
方差来源	偏差平方和	自由度	F 临界值	F 比	显著性
A	124 004.785	2	19.000	52.721	显著
B	23 023.828	2	19.000	9.789	不显著
C	2 352.101	2	19.000	1.000	不显著
误差	2 352.100	2			

表 5 平行与比较实验结果

Table 5 Results of parallel and comparison experiments		
试验号	得率/%	碘吸附值/(mg·g ⁻¹)
1	42.80	853.37
2	43.45	872.23
3	43.91	866.64
平均值	43.39	865.45
市售活性炭 SC-B	—	627.23

由表 5 可知,H₃PO₄-ZnCl₂ 双联活化法制备的碱蓬基活性炭的平均碘吸附值为 865.45 mg/g,得率为 43.39%,普通

市售活性炭碘吸附值为 627.73 mg/g。碱蓬基活性炭的碘吸附值高于市售活性炭 37.98%，吸附性能明显优于市售普通活性炭。

3 结论

(1) 正交试验获得的最佳工艺参数为 H_3PO_4 - ZnCl_2 质量分数 30%，活化温度 500 °C，活化时间 80 min，在此优化条件下制备的碱蓬活性炭平均得率为 43.39%；碘吸附值达 865.45 mg/g，比普通市售活性炭高出 37.98%。

(2) 双联活化剂 H_3PO_4 - ZnCl_2 制备高性能碱蓬活性炭，是一种原料廉价、方法高效、高性能吸附能力的方法，可以为碱蓬资源的开发利用提供理论参考。

(3) 本试验制备的成品活性炭具有良好的吸附性能，再运用到生物及食品工业生产中，存在 Zn^{2+} 残留的问题。在优化试验基础上，可以进一步脱除离子以及进行活性炭表面改性，使其用途更加广泛。

参考文献

- [1] 徐思, 肖信彤, 张义, 等. 生物基活性炭纤维活化机理及应用研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(8): 213-215.
- [2] 李冰璐, 胡娟, 左军, 等. 生物活性炭吸附工艺去除地下水中甲基叔丁基醚的可行性研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(3): 20-27, 43.
- [3] 时亦飞. 枣木基活性炭的制备与改性及吸附甲醛研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2017: 22-27.
- [4] 郭晖, 张记升, 朱天星, 等. 利用核桃壳制备高比表面积活性炭电极材料的研究[J]. 材料导报, 2016, 30(2): 24-27, 33.
- [5] 罗永华, 王若敏. 山核桃壳活性炭的制备工艺对其吸附活性的影响[J]. 食品与机械, 2014, 30(4): 227-230.
- [6] 孙媛媛. 芦竹活性炭的制备、表征及吸附性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2014: 27-29.
- [7] 崔洋洋, 周凤琴, 郭庆梅, 等. 中药碱蓬的文献考证与研究进展[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(10): 2 645-2 646.
- [8] 段迪, 杨青, 李涛, 等. 紫红色表型盐地碱蓬叶片营养成分分析[J]. 山东师范大学学报: 自然科学版, 2008(3): 118-120.
- [9] 张泽生, 王丽, 杨建波, 等. 盐地碱蓬的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(6): 775-776, 813.
- [10] 赵学思, 师仁丽, 李岩, 等. 碱蓬黄酮提取物的体外抗氧化及抑菌性研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(13): 63-66, 71.
- [11] 沙爱龙, 杨雪萍, 王伟, 等. 硬枝碱蓬多糖对免疫抑制小鼠血清中 NO 含量及 NOS 活性的影响[J]. 四川动物, 2013, 32(1): 90-92.
- [12] LEI Guo, CHAO Liu. Extraction and Antioxidant Activity of Ultrasonic-Assisted Flavonoids from Suaeda salsa[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 1 481(140): 303-307.
- [13] LI Shao-xin, LI Ji-hong, HU Xu-teng, et al. Study on enzymatic saccharification of Suaeda salsa as a new potential feedstock for bio-ethanol production[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013, 44(6): 927-933.
- [14] 陈然然, 邵荣, 杨剑, 等. 碱蓬籽油脂的超临界 CO_2 提取工艺优化[J]. 化学工程师, 2015, 29(1): 61-64, 71.
- [15] 杨晓丽, 地里热巴·沙它尔, 李翔, 等. 灵芝超微粉理化特性研究[J]. 食品与生物技术学报, 2013, 32(1): 69-74.
- [16] 李晓强, 兰丽娟. 椰壳活性炭和煤基活性炭的表面形貌及吸附性能比较[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(6): 288-290.
- [17] 王玉新, 刘聪敏, 周亚平. 竹质中孔活性炭的制备及其吸附性能研究[J]. 功能材料, 2008(3): 420-423.
- [18] TING Yang, AIK Chong Lua. Textural and chemical properties of zinc chloride activated carbons prepared from pistachio-nut shells[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 100(2): 58-64.
- [19] 郭晖, 张记升, 朱天星, 等. 利用核桃壳制备高比表面积活性炭电极材料的研究[J]. 材料导报, 2016, 30(2): 24-27, 33.
- [20] ARAÚJO B R, REIS J O, REZENDE E I, et al. Application of termite nest for adsorption of Cr(VI) [J]. Journal of Environmental Management, 2013, 129: 216-223.
- [38] 范文来, 徐岩. 白酒功能因子与品质安全问题[J]. 酿酒科技, 2012(3): 17-22.
- [39] 胡国芬, 王建平. 川芎嗪的药理作用及临床应用进展[J]. 中国药物与临床, 2006, 6(10): 773-774.
- [40] 胡光源, 范文来, 徐岩. 董酒中萜烯类物质的研究[J]. 酿酒科技, 2011(7): 29-33.
- [41] 范文来, 徐岩. 白酒中重要的功能化合物萜烯综述[J]. 酿酒, 2013(6): 11-16.
- [42] KORKCH A R, JULIANI H R, ZYGADLO J A. Bioactivity of essential oil and their components[M]. BERGER R G. Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability. Heidelberg, Germany: Springer, 2007: 87-115.
- [43] LY G, KNORRE A, SCHMIDT T J, et al. The anti-inflammatory sesquiterpene lactone helenalin inhibits the transcription factor NF- κ B by directly targeting p65 [J]. Journal of Biological Chemistry, 1988, 273(50): 33 508.
- [44] 徐岩, 张荣, 吴群, 等. 白酒中生物活性物质脂肽类化合物的鉴定及其功能的研究[J]. 酿酒科技, 2014(12): 1-4.
- [45] 尤贺, 唐文竹, 孙玉梅, 等. 产生物表面活性剂的地衣芽孢杆菌种子培养条件研究[J]. 工业微生物, 2016, 46(3): 31-35.
- [46] SENNEVILLE E, CAILLON J, CALVET B, et al. Towards a definition of daptomycin optimal dose: Lessons learned from experimental and clinical data[J]. International Journal of Antimicrobial Agents, 2015, 47(1): 12-19.
- [47] KAWAGOE Y, SHIRAISHI S, KONDO H, et al. Cyclic lipopeptide iturin A structure dependently induces defense response in Arabidopsis, plants by activating SA and JA signaling pathways[J]. Biochemical & Biophysical Research Communications, 2015, 460(4): 1 015-1 020.
- [48] LEE M H, LEE J, NAM Y D, et al. Characterization of antimicrobial lipopeptides produced by Bacillus sp. LM7 isolated from chungkookjang, a Korean traditional fermented soybean food[J]. International Journal of Food Microbiology, 2016, 221: 12-18.

(上接第 195 页)