

混合碱法甘蔗渣基活性炭的制备工艺研究*

Studies on the Technology of Bagasse-Based Activated Carbon Prepared by Mixed Base Method

江恩源, 廖钦洪, 黄颖, 梁冬莲, 蒙冕武**

JIANG En-yuan, LIAO Qin-hong, HUANG Ying, LIANG Dong-lian, MENG Mian-wu**

(广西师范大学环境与资源学院, 广西环境工程与保护评价重点实验室, 广西桂林 541004)

(College of Environment and Resources, Guangxi Normal University, Guangxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Protection and Assessment, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要: 采用正交试验方法研究影响混合碱法制备甘蔗渣基活性炭性能的 4 种工艺因素: 活化剂配比、料液比、活化温度及活化时间。结果表明, 影响甘蔗渣活性炭吸附性能的工艺因素的强弱秩序为: 活化时间、活化温度、活化剂配比、料液比; 样品的亚甲基蓝吸附值随着活化温度的升高或活化时间的延长而呈先增后降的变化规律。其最佳工艺为: 活化剂配比 (KOH: NaOH) 7.4:1, 料液比 1.18:1, 浸渍时间 24h, 活化温度 923K, 活化时间 0.42h。经优化工艺制得的甘蔗渣基活性炭样品的亚甲基蓝吸附值为 12.7 ml/0.1g, 为活性炭国家标准 (GB/T13803.4-1999) 中一级品的 1.4 倍。

关键词: 甘蔗渣 活性炭 工艺 正交试验

中图分类号: TQ424.1 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2009)02-0177-03

Abstract The influencing factors such as the ratio of activating agents, the ratio of bagasse to mixed base, the activation temperature and time on properties of bagasse-based activated carbon prepared by mixed base method were systematically investigated by means of orthogonal test. The results showed that the sequence in terms of influence degree on the adsorption performance of the samples was as follows: activation time > activation temperature > activating agent > the ratio of bagasse to mixed base. The methylene blue adsorption value of the samples would increase first and then decrease with the prolongation activation time or the increase of activation temperature. The optimum technology on preparing activated carbon was found to be as follows: infusion time of Bagasse in the activating agent 24h, ratio of the activating agents (KOH: NaOH) 7.4:1, ratio of bagasse to mixed base 1.18:1, activation temperature 923K and activation time 0.42h. The methylene blue adsorption value of the sample prepared under the optimal conditions was 12.7 ml/0.1g which was 1.4 times as that of activated carbon of the first grade standard in GB/T13803.4-1999.

Key words bagasse, activated carbon, technology, orthogonal test

我国南方是主要的产糖区, 甘蔗渣是制糖业的主要副产品, 其资源非常丰富, 但是目前只有少量甘蔗

渣用于制板造纸、栽培农作物等^[1-3], 大部分的甘蔗渣都被直接用作燃料^[4], 既污染环境, 又浪费甘蔗渣资源。如果用甘蔗渣制备活性炭, 并将其用于制糖厂的脱色处理, 可以充分利用甘蔗渣资源, 增加企业效益。Dimitrios 等^[5]采用 NaOH 法传统加热活化甘蔗渣研制活性炭, 在 973K 下活化 0.5h 所得的活性炭样品的比表面积小于 10 m²/g。蒋卉^[6]等研究得出: 采用 ZnCl₂ 微波法制备甘蔗渣活性炭的最优工艺条件为:

收稿日期: 2008-11-17

作者简介: 江恩源 (1980-), 男, 硕士研究生, 主要从事环境材料开发工作。

* 广西教育厅科研项目 (200707M S032) 和广西环境工程与保护评价重点实验室主任基金项目 (桂科能 0702Z020) 资助。

** 通讯作者。

活化剂浓度 (ZnCl₂) 40%、浸泡时间 24h、微波功率 650W、活化时间 0.23h,在此工艺条件制得的活性炭样品的亚甲基蓝吸附值为 11.03 ml/0.1g 彭金辉等^[7]用微波辐照法制备甘蔗渣基活性炭的亚甲基蓝吸附值为 15ml/0.1g 蒙冕武等^[8]采用磷酸-微波法制得甘蔗渣基活性炭的亚甲基蓝吸附值为 15.5ml/0.1g 微波强化活化法有加热快、活化时间短等优点,但是在微波加热过程中容易产生电弧,ZnCl₂-微波法所得活性炭样品的亚甲基蓝吸附值偏低,为了克服这些缺陷,本文采用混合碱法活化甘蔗渣制备活性炭,研究了活化剂配比、料液比、活化温度及时间对活性炭性能的影响,为探求甘蔗渣的综合利用和甘蔗渣活性炭材料的进一步研究提供基础性资料

1 实验部分

1.1 实验原料及试剂

原料采用广西某糖厂甘蔗渣,其外观洁白、匀称,经筛选除去杂质、干燥后备用。制备活性炭用的氢氧化钾、氢氧化钠均采用化学纯。测定活性炭性能的试剂如亚甲基蓝等均采用分析纯

1.2 制备方法

称取甘蔗渣 8.0g(精确至 0.1g)于浸渍器中。按表 1 的比例配好浸渍液,加到甘蔗渣中,浸渍 24h,使甘蔗渣充分浸透后,捞起、沥干,按表 2 所示的工艺条件进行处理,然后用蒸馏水洗涤,回收碱液,再用蒸馏水充分洗涤至中性,干燥 8~12h,粉碎至 20 目,筛选后即得活性炭样品。具体工艺流程如图 1 所示。

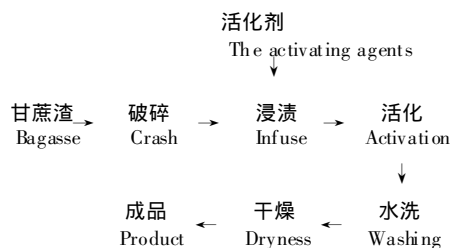


图 1 混合碱法制备甘蔗渣活性炭流程

Fig. 1 Process of the bagasse-based activated carbon prepared by mixed base method

1.3 试验方法

经过初步试验研究,选择对活性炭吸附性能影响较大的 4 种工艺因素作为正交试验的研究对象: A 活化剂配比 (KOH: NaOH,其浓度均为 2.0mol/L,下同)、B 活化温度 (K)、C 活化时间 (h)、D 料液比。每个工艺因素选取 4 个水平 (见表 1),选用 L₁₆(4⁴)正交试验方案^[9]进行试验

为了进一步得出工艺因素对甘蔗渣活性炭吸附性能的影响规律,我们在正交试验的基础上,选取了

两个对样品吸附性能影响较大的工艺因素进行单因素试验研究

1.4 测试方法

甘蔗渣基活性炭亚甲基蓝吸附性能测试按 GB/T 12496.10-1999 进行测定

表 1 正交实验因素水平

水平 Level	A	B(K)	C(h)	D
I	8.6:1	893	0.25	1.43:1
II	7.4:1	923	0.42	1.25:1
III	3.0:1	973	0.58	1.21:1
IV	1.9:1	1003	0.75	1.18:1

表 2 混合碱法甘蔗渣活性炭正交试验结果及极差分析

Table 2 The analysis and the results of the orthogonal test of bagasse-based activated carbon prepared by mixed base method

序号 No.	A	B(K)	C(h)	D	亚甲基蓝吸附值 Methylene blue adsorption value (ml/0.1g)
1	8.6:1	893	0.25	1.43:1	3.0
2	8.6:1	923	0.42	1.25:1	12.0
3	8.6:1	973	0.58	1.21:1	2.5
4	8.6:1	1003	0.75	1.18:1	2.5
5	7.4:1	893	0.42	1.21:1	12.7
6	7.4:1	923	0.25	1.18:1	12.0
7	7.4:1	973	0.75	1.43:1	2.5
8	7.4:1	1003	0.58	1.25:1	4.0
9	3.0:1	893	0.58	1.18:1	6.5
10	3.0:1	923	0.75	1.21:1	3.5
11	3.0:1	973	0.25	1.25:1	7.0
12	3.0:1	1003	0.42	1.43:1	10.5
13	1.9:1	893	0.75	1.25:1	3.0
14	1.9:1	923	0.58	1.43:1	9.5
15	1.9:1	973	0.42	1.18:1	5.5
16	1.9:1	1003	0.25	1.21:1	2.0
K ₁	5.0	6.3	6.0	6.4	
K ₂	7.8	9.3	10.1	6.5	
K ₃	6.9	4.4	5.6	5.1	
K ₄	5.0	4.8	2.9	6.6	
R	2.8	4.9	7.2	1.5	

2 结果与分析

2.1 甘蔗渣基活性炭的正交试验结果与分析

由表 2 可以得出,采用混合碱法中不同的工艺条件制得的甘蔗渣基活性炭的吸附性能相差很大,为判断所选择的 4 个因素对甘蔗渣活性炭吸附性能影响的强弱程度,将同一因素同一水平的吸附值相加,取算术平均值,并计算出各水平下的极差 (R),对正交试验所得的亚甲基蓝吸附值进行分析,结果表明:所选用的工艺因素 C 即活化时间对甘蔗渣活性炭的吸附

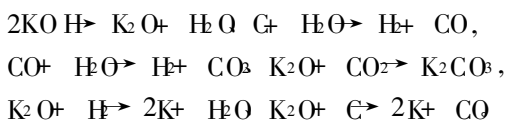
能力的影响最大,因素 B即活化温度对甘蔗渣活性炭的吸附能力的影响次之,而因素 A和 D即活化剂配比、料液比对甘蔗渣活性炭的吸附能力的影响稍弱。结合表 1和表 2中 $K_1 \sim K_4$ 的值可以得出:随着活化剂配比的增大(即活化剂中 KOH含量的增加),所制得的甘蔗渣基活性炭的亚甲基蓝吸附值开始时有所增加,之后逐渐下降,随着料液比的增大,所制得的甘蔗渣基活性炭的亚甲基蓝吸附值变化不明显。因此,要提高甘蔗渣活性炭的吸附性能,必须注意活化时间、活化温度的调控以及活化剂配比等工艺的优化设计。

由表 2还可以得出,采用混合碱活化法制得的甘蔗渣基活性炭的亚甲基蓝吸附最佳值可以达到 12.7 ml/0.1g,为活性炭国家标准(GB/T13803.4-1999)中一级品的 1.4倍,相应的最优工艺条件为:活化剂配比 7.4:1,活化温度 923K,活化时间 0.42h,料液比 1.18:1

2.2 甘蔗渣活性炭的单因素试验研究

2.2.1 活化时间对甘蔗渣活性炭吸附性能的影响

在活化剂配比 7.4:1,活化温度 923K,料液比 1.18:1的条件下,考察活化时间对甘蔗渣活性炭吸附性能的影响结果(图 2)显示,当其它条件一定时,随着活化时间的延长,甘蔗渣活性炭的亚甲基蓝吸附值呈现出先增加后下降的变化规律。这是因为在活化过程中,甘蔗渣含的 C与 KOH发生如下反应^[10]:



当活化时间较短(0.33h)时,KOH-C的活化反应尚未完全,样品中形成的微孔数量较少,相应的比表面积较小,所以其吸附值也较小,只有当活化时间增加到一定值(0.42h)时,活化基本完成,样品中形成了丰富的微孔结构,其吸附值达到最大 12.7ml/0.1g。然而当延长活化时间至 0.5h时,甘蔗渣活性炭的亚甲基蓝吸附值急剧下降,进一步延长活化时间至 0.75h时,其亚甲基蓝吸附值降至 3.0 ml/0.1g。这是因为在活化的过程中,新微孔的形成与原先微孔的破坏是交叉进行的(如上述两个含 C单质的反应),所以活化时间太长时,将使部分微孔变成中孔或大孔,亚甲基蓝吸附值下降。所以在本实验条件下,活化时间以 0.42h为宜。

2.2.2 活化温度对甘蔗渣活性炭吸附性能的影响

在活化剂配比 7.4:1,活化时间 0.42h,料液比 1.18:1的条件下,考察活化温度对甘蔗渣活性炭的亚甲基蓝吸附性能的影响结果(图 3)显示,当其它条

件一定时,随着活化温度的升高,甘蔗渣活性炭的亚甲基蓝吸附值呈先增大后减小的变化规律。这可能是由于当活化温度太低(903K)时,KOH-C的活化反应速度较慢,影响活性炭孔隙的形成,使微孔不能打开,所得的甘蔗渣活性炭比表面积较小,吸附值也较小;只有活化温度升高至 923K时,KOH-C的活化反应速度加快,产生大量的微孔,甘蔗渣活性炭的吸附能力明显增加,达到最大值 12.7 ml/0.1g。而当活化温度升到 953K时,甘蔗渣活性炭的亚甲基蓝吸附值开始减小,进一步升高活化温度至 993K时,其亚甲基蓝吸附值降至 4.0 ml/0.1g。这是因为活化温度过高时,KOH-C的活化反应速度过快,使微孔发生烧结,扩大成中孔或大孔,引起活性炭的亚甲基蓝吸附值下降。所以在本实验中,活化温度以 923K为佳。

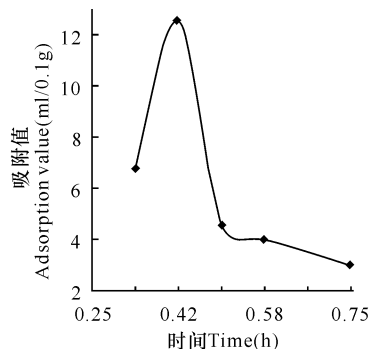


图 2 混合碱法甘蔗渣活性炭亚甲基蓝吸附值与活化时间的关系

Fig. 2 The relationship between activation time and the methylene blue adsorption value of bagasse-based activated carbon prepared by mixed base method

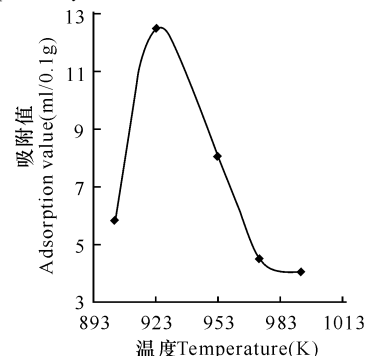


图 3 混合碱法甘蔗渣活性炭亚甲基蓝吸附值与活化温度的关系

Fig. 3 The relationship between activation temperature and the methylene blue adsorption value of bagasse-based activated carbon prepared by mixed base method

3 结论

(1)混合碱(KOH-NaOH)活化法制备甘蔗渣活性炭的 4种工艺因素对其吸附性能的影响为:活化时

(下转第 192页 Continue on page 192)

是保证养殖生物质量的最佳办法。在赤潮发生后,应尽快对海区生物产品进行贝毒检测,特别是神经性贝毒

参考文献:

[1] Devassy V P, Bhattathiri P M A, Qasim S Z. *Trichodesmium phenomenon* [J]. Indian J Mar Sci, 1979, 7: 168-186

[2] Dupouy C, Petit M, Dandonneau Y. Satellite detected cyanobacteria bloom in the southwestern tropical pacific implication for oceanic nitrogen fixation[J]. Int J Remote Sens, 1988, 9: 389-396.

[3] Suvapepun S. Occurrences of red tide in the Gulf of Thailand [R]//Okaichi T, Anderson D M, Nemoto T, (Eds). International Symposium on Red Tides, Takamatsu (Japan), 10-14, 1987, Red Tides Biology, Environmental Science and Toxicology. Elsevier, New York, 1987: 41-44.

[4] Carpenter E J, Montoya J P, Burns J, et al. Extensive bloom of a N-2-fixing diatom/cyanobacterial association in the tropical Atlantic ocean [J]. Mar Ecol Prog Ser, 1999, 185: 273-283

[5] Chang J, Chiang K P, Gong G C, et al. Seasonal variation and cross-shelf distribution of the nitrogen-fixing cyanobacterium, *Trichodesmium*, in southern east China

sea [J]. Cont Shelf Res, 2000, 20: 479-492

[6] Hahn S T, Capra M F. The cyanobacterium *oscillatoria erythraea*-a potential source of toxin in the ciguatera food-chain [J]. Food Addit Contam, 1992, 9: 351-355.

[7] Andrew P Negri, Owen Bunter, Brian Jones, et al. Effects of the bloom-forming alga *Trichodesmium erythraeum* on the pearl oyster *Pinctada maxima* [J]. Aquaculture, 2004, 232: 91-102.

[8] Post A F, Dedej Z, Gotthieb R, et al. Spatial and temporal distribution of *Trichodesmium* spp in the stratified Gulf of Aqaba Red Sea [J]. Mar Ecol Prog Ser, 2002, 239: 241-250.

[9] 周贞英. 平潭岛的东洋水束毛藻 [J]. 福建师范学院学报, 1962, 4: 75-79.

[10] 陈亚瞿. 东海 1972年一次毛藻赤潮的分析 [J]. 水产学报, 1982, 6(2): 181-189.

[11] 陈继梅, 陈典金. 束毛藻引起赤潮水危害坛紫菜的观察 [J]. 海洋科学, 1982, 4: 232-234.

[12] 邹景忠, 董丽萍, 秦保平. 渤海湾富营养化和赤潮问题的初步探讨 [J]. 海洋环境科学, 1983, 2(2): 41-55.

[13] 李凤华, 赖春苗. 广西海域赤潮调查及对策建议 [J]. 环境科学与管理, 2007, 32(9): 76-109.

[14] 冯士箴, 李凤岐, 李少菁. 海洋科学导论 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1999: 479-484.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 179页 Continue from page 179)

间的影响最大,活化温度的影响次之,而活化剂配比、料液比的影响较小,随着活化剂配比的增大,其亚甲基蓝吸附值先增加后下降

(2)其他工艺因素一定时,混合碱活化法制备的甘蔗渣活性炭的亚甲基蓝吸附值随着活化温度的升高或活化时间的延长而呈先增后降的变化规律

(3)混合碱活化法制备甘蔗渣活性炭的最佳工艺条件为:活化剂配比 7.4: 1,活化温度 923K,活化时间 0.42h,料液比 1.18: 1 经优化工艺条件制得的甘蔗渣活性炭的亚甲基蓝吸附值为 12.7 ml/0.1g,为活性炭国家标准 (GB/T13803.4-1999)中一级品的 1.4倍。

参考文献:

[1] Chinnara S, Venkoba R G. Implementation of an UASB anaerobic digester at bagasse-based pulp and paper industry [J]. Biomass and Bioenergy, 2006, 30: 273-277.

[2] Membrillo I, Sánchez C, Meneses M, et al. Effect of substrate particle size and additional nitrogen source on production of lignocellulolytic enzymes by *pleurotus ostreatus* strains [J]. Bioresource Technology, 2008, 99: 7842-7847.

[3] Beukes N, Chan H, Doi R H, et al. Synergistic associa-

tions between *Clostridium cellulovorans* enzymes XynA, ManA and EngE against sugarcane bagasse [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2008, 42: 492-498.

[4] Janvijitsakul K, Kuprianov V I. Similarity and modeling of axial CO and NO concentration profiles in a fluidized-bed combustor (co-) firing biomass fuels [J]. Fuel, 2008, 87: 1574-1584.

[5] Dimitrios K, Sophia B, Panagiota P, et al. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times [J]. Bioresource Technology, 2008, 99: 6809-6816.

[6] 蒋卉, 蒋文举, 金燕, 等. ZnCl₂ 微波法制甘蔗渣活性炭工艺条件研究 [J]. 资源开发与市场, 2005, 21(2): 93-94.

[7] 彭金辉, 张世敏, 张利波. 微波辐照甘蔗渣制造活性炭 [J]. 云南化工, 2000, 27(1): 6-7.

[8] 蒙冕武, 蒋治良. 微波法制备甘蔗渣活性炭及表征 [J]. 林产化学与工业, 2000, 20(3): 22-26.

[9] 陈魁. 试验设计与分析 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1996: 94.

[10] 立本英机, 安部郁夫. 活性炭的应用技术: 其维持管理及存在问题 [M]. 高尚愚, 译. 南京: 东南大学出版社, 2002: 39-40.

(责任编辑: 邓大玉)