

柏松,梁健,蔡勤,等.氯化锌活化芒果皮制备活性炭及其吸附性能[J].江苏农业科学,2015,43(5):331-333.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.05.108

氯化锌活化芒果皮制备活性炭及其吸附性能

柏松¹,梁健¹,蔡勤¹,李建红²,李熹²

(1. 贵州理工学院化学工程学院, 贵州贵阳 550003; 2. 贵州省煤田地质局实验室, 贵州贵阳 550008)

摘要:工业副产物芒果皮在企业生产中常作为废弃物丢弃,不仅污染环境,也浪费了资源,针对此现状,以芒果皮为原料、氯化锌为活化剂制备活性炭。试验结果表明,制备芒果皮活性炭的最佳工艺条件为:活化时间 30 min、活化温度 600 ℃、炭化温度 400 ℃、活化剂浓度 2 mol/L。在此工艺条件下,芒果皮活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值分别为 1 394.17、184.52 mg/g,采用扫描电镜分析产品的表面形态,发现其具有丰富的不规则孔隙结构。试验结果为芒果皮的综合利用提供了新途径,具有一定的应用前景。

关键词:芒果皮;活性炭;吸附剂;制备

中图分类号: TQ424.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)05-0331-03

活性炭的孔隙结构发达,面积超过其表面积。活性炭作为优良的吸附剂和载体材料,被广泛应用于食品、医药、化工、环保等领域^[1-6],其原料为含碳无机物或有机物,主要原料为煤炭、木材、椰壳、竹等。随着活性炭产业快速、可持续发展倡导的不断深入,以作物秸秆、残渣、果壳等农业废弃资源制备活性炭吸附剂的研究引起了广泛关注^[7-12]。芒果被誉为“热带果王”,其果肉细腻、营养丰富,是世界第 2 大热带水果^[13]。芒果产于全球 100 多个国家,年产量超过 1 600 万 t。我国是芒果的主要生产国之一,产地分布于台湾、广东、福建、海南、云南(东南部)、贵州(南部)、广西(南部),是当地重要的经济作物^[14-16]。除鲜食外,大量芒果还用于加工芒果果酱、芒

果干、芒果罐头等,而芒果的工业化加工产生了大量的加工副产物——芒果皮。芒果皮中富含植物纤维,占鲜果质量的 25%~40%,除少量用作饲料外,大部分被视为废弃物抛弃,既浪费资源又污染环境^[17-18]。目前,能源短缺和环境污染已经成为当今世界面临的主要问题,利用农业废弃物芒果皮制备活性炭,不仅可以减轻对煤、木材资源的过度依赖,还可以增加多孔碳材料产业的可持续性发展。以芒果废弃物为前驱体制备活性炭的研究尚未见相关报道,本试验以芒果皮为原料,经氯化锌活化制备活性炭吸附剂,以期为芒果皮的综合利用开辟一条新途径。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验以废弃的芒果皮为原料。试验主要仪器:高分辨率蔡司场发射扫描电镜 SIGMA 型(德国卡尔蔡司公司);GZXGF-9023A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海玺恒实业有限公司);SHA-C 型恒温振荡器(常州国华电器有限公司);

(1):15-17.

[6] 侯霖,薛冬桦,李涛,等.玉米秸秆预处理及水解生成可发酵性糖[J]. 长春工业大学学报:自然科学版,2007,28(1):26-28.

[7] Lissens G, Thomsen A B, Baere L D, et al. Thermal wet oxidation improves anaerobic biodegradability of raw and digested biowaste[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 3418-3424.

[8] Tanyildizi M S, Ozer D, Elibil M. Optimization of α -amylase production by *Bacillus* sp. using response surface methodology[J]. Process Biochemistry, 2005, 40(7): 2291-2296.

[9] 费荣昌. 试验设计与数据处理[M]. 无锡:江南大学出版社, 2001.

[10] 吴江,徐龙君,谢金连. 碱浸泡预处理对固体有机物厌氧消化的影响研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(2): 252-255.

[11] He Y F, Pang Y Z, Liu Y P, et al. Physicochemical characterization of rice straw pretreated with sodium hydroxide in the solid state for enhancing biogas production[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(4): 2775-2781.

收稿日期:2014-12-08

基金项目:贵州省 2014 年大学生创新创业训练计划重点项目(编号:201414440004)。

作者简介:柏松(1983—),男,湖南祁阳人,博士,副教授,主要从事农业废弃资源综合利用研究。E-mail: basonmail@163.com。

方法具有成本低、环境效益好等特点。

参考文献:

[1] 石磊,赵由才,柴晓利. 我国农作物秸秆的综合利用技术进展[J]. 中国沼气, 2005, 23(2): 11-14, 19.

[2] Saha B C, Cotta M A. Ethanol production from alkaline peroxide pretreated enzymatically saccharified wheat straw[J]. Biotechnol Prog, 2006, 22: 449-453.

[3] Saha B C, Iten L B, Cotta M A, et al. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol[J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 3693-3700.

[4] Ruiz E, Cara C, Ballesteros M, et al. Ethanol production from pretreated olive tree wood and sunflower stalks by an SSF process[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2006, 129: 631-643.

[5] Ojumu T V, Ogunkunle O A. Production of glucose from lignocellulosic under extremely low acid and high temperature in batch process, auto-hydrolysis approach[J]. Journal of Applied Sciences, 2005, 5

7230G 型紫外分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司);QXR1000-30 型箱式电阻炉(上海黔通仪器公司);标准筛(上海新正仪器公司);PHS-3 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂)。试验试剂:盐酸、氯化锌、磷酸等均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 活性炭的吸附性能测试

所制活性炭的亚甲基蓝吸附值按照 GB/T12496.10—1999《木质活性炭试验方法 亚甲基蓝吸附值的测定》测定;碘吸附值按照 GB/T12496.8—1999《木质活性炭试验方法 碘吸附值的测定》测定。

1.3 活性炭的制备工艺流程

将芒果皮洗净、烘干后用粉碎机粉碎,在氮气气流的保护下,于 350~450 ℃炭化 30 min,自然冷却后,研磨、过筛,保留粒径为 50 目以下的颗粒,然后与一定浓度的活化剂溶液(磷酸或氯化锌)在常温下浸渍活化 24 h,并干燥至恒质量。将经活化剂浸渍并干燥的炭化料放入燃烧舟,置于管式电阻炉中。在氮气保护下,以 10 ℃/min 速度升温至活化温度,活化一定时间。活化完成后,冷却至室温并取出,于 0.2 mol/L 盐酸中搅拌 1 h,过滤后用热蒸馏水水洗至中性,100 ℃下干燥至恒质量,分筛至 200 目,即得粉末状芒果皮活性炭吸附剂。

2 结果与分析

2.1 活化剂种类的筛选

为筛选出最佳的活化剂,本研究进行平行试验,分别以氯化锌、磷酸为活化剂,采用相同的炭化温度、活化温度、活化时间、活化剂浓度,以芒果皮为原料制备活性炭,并对其碘吸附值进行比较,结果见表 1。

由表 1 可知:活化温度为 500、600 ℃时,氯化锌作为活化剂产品吸附性能较好;活化温度为 700 ℃时,磷酸作为活化剂的效果略优于氯化锌。综合比较几个平行条件,以 2 mol/L 的氯化锌为活化剂、炭化温度 350 ℃、活化温度 600 ℃、活化时间 60 min 条件下制备的活性炭碘吸附效果最好。

表 1 活化剂筛选平行试验

活化剂种类	炭化温度(℃)	活化温度(℃)	活化时间(min)	活化剂浓度(mol/L)	碘吸附值(mg/g)
氯化锌	350	500	30	1	751.24
	350	600	60	2	888.62
	350	700	90	3	601.24
磷酸	350	500	30	1	374.25
	350	600	60	2	596.24
	350	700	90	3	654.67

2.2 芒果皮活性炭制备的最佳工艺条件筛选

为优化芒果皮制备活性炭的工艺条件,进行以氯化锌为活化剂的 4 因素 3 水平正交试验,综合评价活化时间、活化温度、炭化温度、活化剂浓度 4 个因素对芒果皮活性炭性能的影响。因素水平见表 2,试验结果见表 3。

由表 3 可知: $R_b > R_A > R_D > R_C$,即 4 个因素对芒果皮制备活性炭吸附剂的影响大小为:活化温度>活化时间>活化剂浓度>炭化温度,说明活化温度对产品的碘吸附值影响最大,活化时间、活化剂浓度次之,炭化温度的影响最小。由表 3 还可知: $k_{A1} > k_{A2} > k_{A3}$ 、 $k_{B2} > k_{B1} > k_{B3}$ 、 $k_{C3} > k_{C2} > k_{C1}$ 、 $k_{D2} > k_{D1} > k_{D3}$,表明在一定温度范围内,较高的活化温度对产品的吸附

表 2 影响活性炭性能的因素和水平

水平	因素			
	A:活化时间(min)	B:活化温度(℃)	C:炭化温度(℃)	D:活化剂浓度(mol/L)
1	30	500	300	1
2	60	600	350	2
3	90	700	400	3

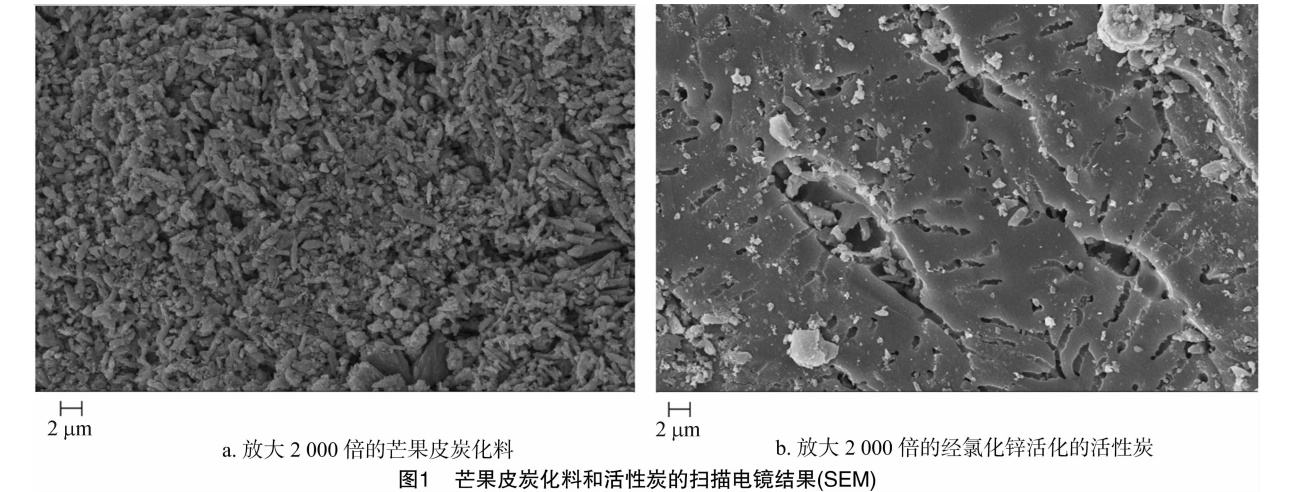
表 3 $L_9(3^4)$ 正交试验结果

序号	A:活化时间(min)	B:活化温度(℃)	C:炭化温度(℃)	D:活化剂浓度(mol/L)	碘吸附值(mg/g)
1	30	500	300	1	1 066.39
2	30	600	350	2	1 288.60
3	30	700	400	3	782.86
4	60	500	350	3	947.22
5	60	600	400	1	1 175.62
6	60	700	300	2	691.76
7	90	500	400	2	902.80
8	90	600	300	3	981.34
9	90	700	350	1	568.40
k_1	1 045.950	972.137	913.163	936.803	
k_2	938.200	1 148.520	934.740	961.053	
k_3	817.513	681.007	953.760	903.807	
R	228.437	467.513	40.597	57.246	

性能是有利的,因为提高活化温度利于炭化料的分解,产生丰富的孔隙结构,但活化温度过高会将孔隙结构过度烧蚀成大的空洞,从而影响样品的吸附性能。活化时间过短会导致炭化料活化不充分,致使产品吸附性能偏低;活化时间过长,孔隙结构会被活化剂过度侵蚀,不利于孔隙结构的保留,进而影响活性炭产品的吸附能力。炭化温度对产品吸附性能的影响相对较小,但较高的炭化温度有利于芒果皮中挥发组分的溢出,促进孔隙结构的形成,使产品吸附性能相对较好。活化剂浓度过高或过低都会影响产品的吸附性能,这是因为在活化过程中,活化剂氯化锌渗入芒果皮炭化料内部,使纤维素或其他高分子断裂,形成碳骨架芳构化,浓度过高会导致高温活化过程中炭化料烧蚀过度,微孔结构被破坏而形成大孔或更大的缝隙,活化剂浓度为 2 mol/L 时产品的吸附效果最佳。综合以上试验结果和分析,在 $A_1B_2C_3D_2$ 条件下产品的碘吸附值最高,即:在活化时间 30 min、活化温度 600 ℃、炭化温度 400 ℃、活化剂浓度 2 mol/L 条件下,制备的活性炭碘吸附值最高。在此条件下以芒果皮为原料制备的活性炭碘吸附值为 1 394.17 mg/g,亚甲基蓝吸附值为 184.52 mg/g,均高于我国国家相关标准(GB/T13803.2—1999《木质净水用活性炭》),木质净水用活性炭二级品质量标准:碘吸附值>900 mg/g,亚甲基蓝吸附值>105 mg/g)。

2.3 芒果皮活性炭的电镜扫描分析

本研究采用扫描电镜对芒果皮炭化料、经氯化锌活化的活性炭的微观形貌进行观察对比(图 1)。图 1-a 为放大 2 000 倍的芒果皮炭化料 SEM 图,其表面粗糙,凹凸不平,有大量颗粒状木质纤维结构。图 1-b 为放大 2 000 倍的经氯化锌活化制得的芒果皮活性炭,样品表面为典型片层状石墨结构,氯化锌的活化侵蚀纹理明显,颗粒状木质纤维结构已被全部破坏,样品表面布满丰富不规则的孔隙结构,且结构中存在更小的孔隙并向活性炭内部延伸,有利于活化剂氯化锌进入炭结构内部进行侵蚀,形成内部的多孔结构。



2.4 产品质量指标检测结果

参照 GB/T 13803.2—1999《木质净水用活性炭》,对制备的活性炭吸附剂产品指标进行测定(表4)。

由表4可知:利用芒果皮制备的活性炭吸附剂的相关质量指标达到国家木质净水用活性炭二级品标准,具有一定的应用价值。

表4 产品质量指标检测结果

项目	测定方法	检测结果	木质净水用活性炭二级品标准
强度(%,≥)	GB/T 12496.6—1999《木质活性炭试验方法强度的测定》	94.20±0.60	90.00
表观密度(g/mL)	GB/T 12496.1—1999《木质活性炭试验方法表观密度的测定》	0.45±0.03	0.32~0.47
水分(%,≤)	GB/T 12496.4—1999《木质活性炭试验方法水分含量的测定》	9.70±0.10	10.00
pH值	GB/T 12496.7—1999《木质活性炭试验方法pH值的测定》	5.91±0.04	5.50~6.50
灰分(%,≤)	GB/T 12496.3—1999《木质活性炭试验方法灰分含量的测定》	4.80±0.30	5.00

3 结论与讨论

以芒果皮为原料、氯化锌为活化剂制备活性炭吸附剂是可行的。最佳制备工艺条件为:活化时间30 min、活化温度600℃、炭化温度400℃、活化剂浓度2 mol/L。该条件下制备的芒果皮活性炭碘吸附值为1 394.17 mg/g,亚甲基蓝吸附值为184.52 mg/g。

扫描电镜显示芒果皮活性炭吸附剂表面呈典型片层石墨结构,具有丰富的不规则孔隙结构,孔隙结构向活性炭内部衍生,有利于活化剂氯化锌进入炭结构内部进行侵蚀,形成内部的多孔结构。

实验室工艺条件下利用芒果皮制备的活性炭吸附剂产品,其质量指标达到国家木质净水用活性炭二级品标准,有望在水处理、脱色等方面得到应用,该方法为芒果皮的综合利用提供了一条新途径。

参考文献:

[1] 许锦文,李善文. 颗粒活性炭在青稞酒生产中的应用[J]. 酿酒科技,2012(11):82-83.

[2] 宋晓岚,张颖,程蕾,等. 活性炭在防治大气污染方面的应用研究与展望[J]. 材料导报,2011,25(7):122-126.

[3] 何莹,廖筱锋,廖利. 污泥活性炭的制备及其在污水处理中的应用研究现状[J]. 材料导报,2014,28(7):90-94.

[4] 王金表,蒋剑春,孙康,等. 医药缓释载体用活性炭研究进展[J]. 化工新型材料,2014(5):4-6.

[5] 张智渊,徐明德,张长明. 活性炭在饮用水深度处理中的应用研究[J]. 工业安全与环保,2014,40(2):56-58.

[6] 李利敏,杨萍,张冠洲,等. 活性炭吸附罗非鱼下脚料蛋白酶解

液及对风味成分的影响[J]. 食品研究与开发,2014(11):5-9.

[7] 杨晓庆,陈晓波,张丹,等. 甘蔗渣微波活性炭的制备及再生研究[J]. 江苏农业科学,2012,40(11):276-278.

[8] 刘耀源,邹长武,李晓芬,等. 玉米秸秆活性炭制备与NaOH改性对甲醛吸附的影响[J]. 炭素技术,2014,03(3):6-9.

[9] Danish M, Hashim R, Mohamad Ibrahim M N, et al. Optimization study for preparation of activated carbon from *Acacia mangium* wood using phosphoric acid[J]. Wood Science and Technology,2014,48(5):1069-1083.

[10] Foo K Y, Hameed B H. Preparation of activated carbon by microwave heating of *Lansium domesticum* empty fruit bunch waste[J]. Bioresource Technology,2012,116:522-525.

[11] 李晓强,兰丽娟,盖东杰. 盐酸改性椰壳活性炭对甲苯的吸附性能[J]. 江苏农业科学,2013,41(9):342-344.

[12] 吴真,林鹿. 麦草水解残渣制备活性炭[J]. 江苏农业科学,2014,42(1):232-233.

[13] 李丽,盛金凤,孙健,等. 芒果加工新技术及综合利用研究进展[J]. 食品工业,2014,35(6):223-227.

[14] 王维民,汪敏. 芒果皮粗多糖提取的影响因素及工艺的研究[J]. 农产品加工·学刊,2005(9):128-131.

[15] 徐志,吴莉宇. 芒果皮萃取物在抗食品病原微生物中的应用[J]. 华南热带农业大学学报,2002,8(4):11-14.

[16] 周荣光,杨兆祥,王金,等. 芒果皮提取物的体外清除自由基作用研究[J]. 云南中医中药杂志,2012,33(2):50-52.

[17] 姚壮和. 微波辅助提取芒果皮黄色素的研究[J]. 现代食品科技,2013(8):1973-1977.

[18] 黄春萍,罗群,李洁. 芒果皮中芒果苷提取工艺优化及其抑菌性分析[J]. 南方农业学报,2014,45(8):1452-1456.