

# 油茶果壳制备活性炭的工艺研究

范康福, 吴雪辉

(华南农业大学食品学院, 广东广州 510642)

**摘要:** 以氢氧化钾作为活化剂来制备油茶果壳活性炭, 分别考察了活化剂浓度, 料液比, 活化温度, 活化时间对活性炭产品碘吸附值、亚甲基蓝脱色率的影响, 然后通过正交试验优化, 得出最佳制备工艺为: 温度 700 °C, 料液比 1:5, 活化剂浓度 6 mol/L, 活化时间 90 min, 所得成品亚甲基蓝脱色率达到 96.25%, 脱色效果良好; 碘吸附值达到 1145.59 mg/g, 吸附性能优良, 符合商品活性炭标准。

**关键词:** 活性炭; 油茶籽壳; 脱色率; 碘吸附值

文章编号: 1673-9078(2013)2-339-341

## Preparation of Activated Carbons from Camellia Nutshell

FAN Kang-fu, WU Xue-hui

(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** The preparation of activated carbon from camellia nutshell was introduced, using potassium hydroxide as the catalyst. The influences of activator concentration, ratio of solid to liquid, activation temperature and activation time on iodine sorption value and methylene blue decolorization rate of activated carbon were studied. The orthogonal results showed that the best preparation conditions were as follows: activation temperature 700 °C, the ratio of solid to liquid 1:5, the concentration of catalyst 6mol/L and activating time 90 minutes. Then the decolorization rate and the iodine sorption value got up to 96.25% and 1145.59 mg/g, respectively, which conformed to the standards of commercial activated carbon.

**Key words :** activated carbon; camellia nutshell; decolorization rate; iodine adsorption value

活性炭是一种具有很强吸附能力的微晶质碳, 广泛应用于食品、医药、化学化工、军工矿产、环境保护等领域中, 其需求量随着社会的发展和人民生活水平的提高, 呈逐年上升的趋势。近年来, 由于活性炭传统制备原料木材资源的短缺, 以花生壳、果壳、蔗渣、稻草秸秆等为原料制备活性炭的工艺得到了广泛研究<sup>[1-3]</sup>。

油茶是我国特有的木本油料树种, 与油橄榄、油棕、椰子并称世界四大木本油料。我国现有油茶种植面积近 333.33 万  $\text{hm}^2$ , 约产茶油 30 万 t, 同时得到大量的油茶果壳副产物, 约占整果的 60%。油茶果壳的利用率极低, 一般只是用来作为燃料或者肥料, 造成了极大的资源浪费<sup>[4-5]</sup>。油茶果壳含有大量的半纤维素、纤维素、木质素, 是活性炭制备的良好原料。以油茶果壳作为原料来制备活性炭, 既促进了油茶果壳的综合利用, 提高产品附加值, 具有很好的研究价值

收稿日期: 2012-10-15

基金项目: 广东省林业科技创新项目 (2012KJGX011-03)

作者简介: 范康福 (1985-), 男, 硕士生, 研究方向: 食品加工、保藏与包装

通讯作者: 吴雪辉 (1965-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 粮油食品加工

和发展前景。

### 1 材料和方法

#### 1.1 材料和仪器

红花油茶果壳: 由华南农业大学经济林研究中心提供

氢氧化钾、碘、亚甲基蓝、重铬酸钾、可溶性淀粉、盐酸等均为分析纯。

UV-5100 型紫外可见分光光度计, 上海元析仪器有限公司; HY-5 回旋振荡器, 常州澳华仪器有限公司; DHG-9053B5-III 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海新苗医疗器械制造有限公司; TDL-5-A 型离心机, 上海安普科学仪器厂; SHZ-D(II) 型循环水真空泵, 巩义市予华仪器有限责任公司; NP-B-38-250 型超声波, 新栋力超声电子设备有限公司; 5X24-10 型箱式电阻炉, 上海市实验仪器厂有限公司; DK-8D 电热恒温水槽, 上海森信实验仪器有限公司; 粘土石墨坩埚, 广州市瑞晖铸造机械有限公司。

#### 1.2 实验方法

##### 1.2.1 活性炭的制备工艺

茶果壳→粉碎→过筛→活化剂浸渍→炭化→活化→水洗

→干燥粉碎→活性炭

具体步骤：将油茶果壳清洗、干燥、粉碎过筛后；称取一定量的茶果壳粉末，加入活化剂溶液，于超声环境下浸渍 90 min，抽滤、烘干；在 250 °C 马弗炉中炭化 4 h，然后升温至活化温度，活化一定时间；得到的炭水洗至中性，干燥、粉碎后得到活性炭产品。

### 1.2.2 活性炭脱色率的测定<sup>[6]</sup>

用亚甲基蓝脱除率作为活性炭脱色力的判断指标。

准确吸取浓度 50 mg/L 的亚甲基蓝溶液 50 mL 于 250 mL 锥形瓶中，置电炉上加热至 90 °C。准确称取活性炭 0.5 g，倒入锥形瓶中，于回旋振荡器上震荡 20 min 后，在 3000 r/min 的转速下离心 10 min，取上清液以 1 cm 比色皿测定 660 nm 处的吸光度，计算脱色率。

$$\text{脱色率}(\%) = [(A_0 - A) / A_0] \times 100$$

注：A<sub>0</sub> 处理前亚甲基蓝溶液吸光度；A 处理后亚甲基蓝溶液浓度

### 1.2.3 活性炭碘吸附值的测定

参照 GB-T 12496.8-1999 木质活性炭试验方法碘吸附值的测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 油茶果壳制备活性炭的单因素试验结果

#### 2.1.1 活化剂浓度对活性炭吸附性能的影响

在料液比（质量比）1:10，活化温度 400 °C，活化时间 60 min，活化剂浓度分别为 3、6、9、12、15 mol/L 条件下制备活性炭并测定其碘吸附值和脱色率，结果见图 1。

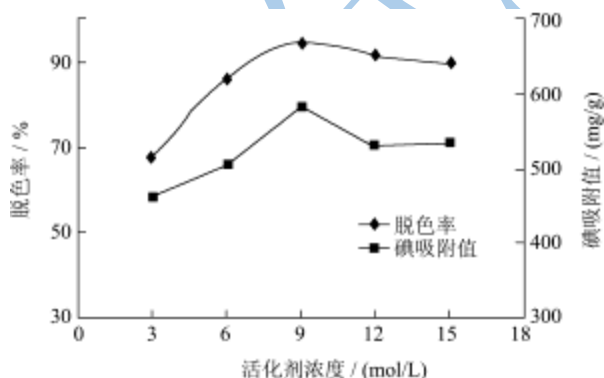


图 1 活化剂浓度对活性炭吸附性能的影响

Fig.1 The influence of activator concentration on adsorption properties

由图 1 可知，随着活化剂浓度的升高，活性炭的碘吸附值和脱色率都呈现先升高再降低的趋势，在 9 mol/L 时达到最大值。这是因为化学活化是通过原材结构的脱水和氧化作用来形成微孔结构<sup>[7]</sup>。随着

活化剂浓度的升高，活化剂同物料接触更加充分，使活化反应进行得更彻底，进而产生更多的微孔，提高活性炭的吸附性能。但是过高的活化剂浓度会使活化反应过于激化，生成的微孔遭到破坏，反而使得活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝脱色率降低。因此，最适活化剂浓度为 9 mol/L。

#### 2.1.2 料液比对活性炭吸附性能的影响

在活化剂浓度 9 mol/L，活化温度 400 °C，活化时间 60 min，料液比分别为 1:1、1:5、1:10、1:15、1:20、1:25 的条件下制备油茶果壳活性炭并测定其碘吸附值和脱色率，结果见图 2。

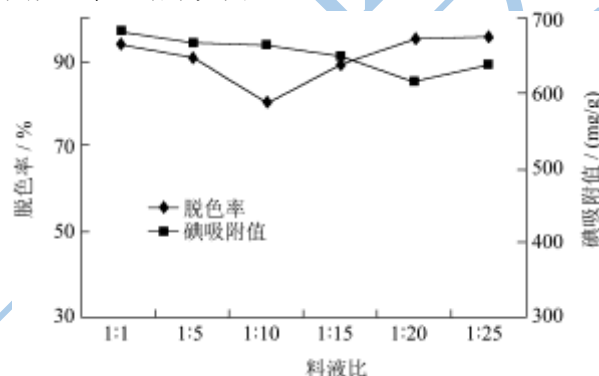


图 2 料液比对活性炭吸附性能的影响

Fig.2 The influence of the solid to liquid ratio on adsorption properties

从图 2 可以看出，碘吸附值和脱色率都随料液比的变化都呈现先减小再增大的趋势，且碘吸附值、脱色率分别在料液比 1:10、1:20 时达到最低。造成这种趋势的原因可能是由于干物料本身所具有的毛细结构和液相之间发生了毛细作用，而当活化剂用量增大到一定程度之后，活化剂与物料之间的接触面积增大，反应更加充分，于是吸附脱色性能又呈上升趋势。综合考虑活性炭的碘吸附值、脱色率以及成本，料液比 1:1 为最适料液比。

#### 2.1.3 活化温度对活性炭吸附性能的影响

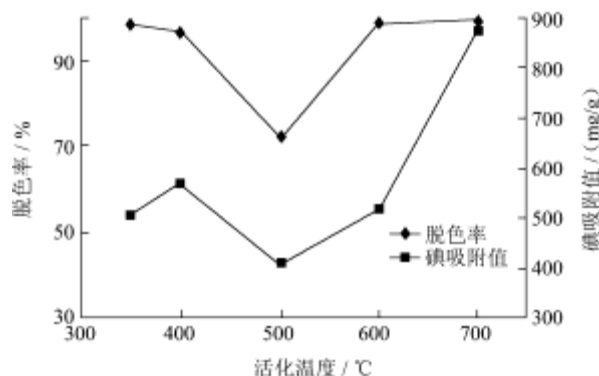


图 3 活化温度对活性炭吸附性能的影响

Fig.3 The influence of activating temperature on adsorption properties

在活化剂浓度 9 mol/L, 料液比 1:1, 活化时间 60 min, 活化温度分别为 350、400、500、600、700 °C 条件下制备油茶果壳活性炭并测定其碘吸附值和脱色率, 结果见图 3。

由图 3 可见, 碘吸附值和脱色率随活化温度的变化基本呈现先减小再增大的趋势, 并且在 500 °C 时达到最小值, 300~500 °C 时, 脱色率的下降幅度比碘吸附值要大, 而 500 °C 以上时, 碘吸附值的增加速度更快。这是因为活化剂形成活性中心的过程, 在一定程度上破坏了物料表面的微孔结构; 而当活性中心开始起作用后, 随着反应温度升高, 反应越激烈, 生成的微孔又呈现增加趋势, 进而使得活性炭的吸附性能增强<sup>[8]</sup>。经试验, 温度越高能耗越高, 而活性炭得率越低, 因此 700 °C 为最佳活化温度。

### 2.1.4 活化时间对活性炭吸附性能的影响

在活化剂浓度 9 mol/L, 料液比 1:1, 活化温度 700 °C, 活化时间分别为 30、60、90、120、150 min 条件下制备油茶果壳活性炭并测定其碘吸附值和脱色率, 结果见图 4。

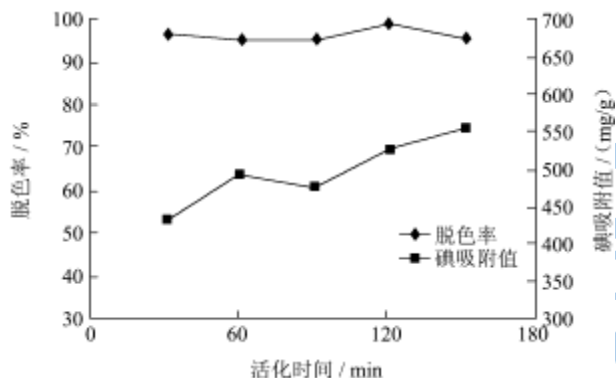


图 4 活化时间对活性炭吸附性能的影响

Fig.4 The influence of activating time on adsorption properties

由图 4 可以看出, 活性炭的亚甲基蓝脱色率随着活化时间的延长呈现先增大后减小的趋势, 并在 120 min 时达到最大值; 在此时间范围内, 碘吸附值随活化时间的延长而增大, 并在 150 min 时达到最大。随着活化过程的进行, 当微孔转变为中孔、大孔的速率大于其生成速率时, 活性炭的吸附脱色性能就会降低。综合考虑脱色率及碘吸附值, 选取 90、120、150 min 三个水平进行正交优化试验。

### 2.2 油茶果壳制备活性炭的正交试验结果

在单因素试验的基础上, 采用正交试验法  $L_9(3^4)$  确定油茶果壳制备活性炭的最佳工艺条件, 具体的试验因素水平见表 1, 试验结果见表 2。

由正交试验结果可以得出, 工艺参数对碘吸附值影响由大到小依次为  $A>B>C>D$ , 对亚甲基蓝脱色率的影响由大到小依次为  $A>D>C>B$ 。为了得到碘

吸附值和脱色率都较高的活性炭产品, 对不同的优化方案(即:  $A_3B_1C_2D_1$ 、 $A_3B_1C_2D_2$ 、 $A_3B_2C_3D_3$ 、 $A_3B_1C_3D_3$ ) 进行整合, 并做验证性试验, 最终确定最佳理论工艺参数为  $A_3B_1C_2D_1$ , 即活化温度 700 °C, 活化时间 90 min, 活化剂浓度 6 mol/L, 料液比 1:5, 所得油茶果壳活性炭脱色率达到 96.25%, 碘吸附值达到 1145.59 mg/g, 大于 1000 mg/g, 脱色、吸附性能良好。

表 1 试验因素水平

Table 1 Factors and levels of the experiment

水平	A (活化温度/°C)	B [活化剂浓度/(mol/L)]	C (料液比)	D (活化时间/min)
1	500	6	1:1	90
2	600	9	1:5	120
3	700	12	1:10	150

表 2 正交试验结果

Table 2 Results of the orthogonal experiment

试验号	A	B	C	D	碘吸附值/(mg/g)	脱色率/%
1	500	6	1:1	9	515.45	73.87
2	500	9	1:5	120	421.23	85.25
3	500	12	1:10	150	437.60	90.25
4	600	6	1:5	150	713.16	98.00
5	600	9	1:10	90	548.87	94.56
6	600	12	1:1	120	601.79	95.37
7	700	6	1:10	120	863.79	98.96
8	700	9	1:1	150	864.03	97.91
9	700	12	1:5	90	864.27	96.73
$k_1$	458.09	697.47	660.42	642.86		
$k_2$	621.27	611.38	666.22	628.94		
$k_3$	864.03	634.55	616.75	671.60		
R	405.94	86.09	49.47	42.66		
$K'_1$	83.12	90.28	89.05	88.39		
$K'_2$	95.98	92.57	93.33	93.19		
$K'_3$	97.87	94.12	94.59	95.39		
R	16.74	3.84	5.54	7.00		

### 3 结论

氢氧化钾活化法制备油茶果壳活性炭, 最佳工艺条件为: 活化剂浓度 6 mol/L, 料液比 1:5, 活化温度 700 °C, 活化时间 90 min, 亚甲基蓝脱色率达到 96.25%, 碘吸附值达到 1145.59 mg/g, 脱色、吸附效果良好。

### 参考文献

[1] 严兴,赵玲,尹平河,周铁海.甘蔗渣制取活性炭的试验研究

- [J].江西农业学报,2009,21(3):96-98
- [2] 韩彬,周美华,荣达.稻草秸秆活性炭的制备及其表征[J].农业环境科学学报,2009,28(4):828-832
- [3] 董瑞,肖凯军,任源. $H_3PO_4$ 法制备核桃壳活性炭及其处理啤酒废水的研究[J].现代食品科技,2011,27(8):960-964
- [4] 沈善登,周丽凤.油茶籽综合利用关键技术探讨[J].中国油脂,2012,37(7):67-70
- [5] 谭晓风,马履一,李芳东,等.我国木本粮油产业发展战略研究[J].经济林研究,2012,30(1):1-5
- [6] 黎先胜,黄光文,胡克坚.茶籽壳氯化锌法制备活性炭的工艺研究[J].食品工业,2010,(4):32-34
- [7] Murat Kılıç, Esin Apaydın-Varol, Ayşe ErenPütün. Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with  $ZnCl_2$ ,  $K_2CO_3$ ,  $NaOH$  and  $H_3PO_4$ [J]. Applied Surface Science, 2012, 261: 247-254
- [8] 刑伟,张明杰,阎子峰.超级活性炭的合成及活化反应机理[J].物理化学学报,2002,18(4):340-34

现代食品科技