



简秀梅, 庄修政, 蒋恩臣, 等. 农业废弃物制备颗粒活性炭的工艺优化研究[J]. 华南农业大学学报, 2015, 36(2): 90-94.

# 农业废弃物制备颗粒活性炭的工艺优化研究

简秀梅, 庄修政, 蒋恩臣, 江晓聪, 李建余, 王 熊, 郭信辉, 李世博

(华南农业大学 工程学院, 广东 广州 510642)

**摘要:**【目的】研究农业废弃物颗粒活性炭的制备工艺, 得到较佳的制备工艺参数. 【方法】根据颗粒活性炭的特性, 采用正交试验分析了玉米秸秆、花生壳和松籽壳 3 种原料在不同粘结剂含量和活化时间的组合上对制得颗粒活性炭吸附性能的影响. 【结果和结论】在试验设计取值范围内, 原料种类对颗粒活性炭吸附性能的影响较显著, 粘结剂含量和活化时间的影响次之. 根据正交试验结果得出较佳的制备工艺参数, 即原料种类为玉米秸秆, 粘结剂含量 ( $w$ ) 为 35%, 活化时间为 45 min. 以此工艺参数组合制备出的颗粒活性炭碘值为  $828.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 亚甲基蓝吸附值  $143.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 比表面积  $604.98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 研究结果对提高颗粒活性炭的经济效益和环境效益具有一定的参考意义.

**关键词:** 农业废弃物; 颗粒活性炭; 制备工艺; 吸附性能

中图分类号: TQ424.14

文献标志码: A

文章编号: 1001-411X(2015)02-0090-05

## Studies on optimization preparation of granular activated carbon from agricultural wastes

JIAN Xiumei, ZHUANG Xiuzheng, JIANG Enchen, JIANG Xiacong,

LI Jianyu, WANG Xiong, GUO Xinhui, LI Shibo

(College of Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** 【Objective】The technology conditions for preparation of granular activated carbon from agricultural wastes were optimized and the factors influencing the activation were investigated in order to find an efficient way to produce granular activated carbon. 【Method】The effects of raw materials including corn stalk, peanut shell and pine-nut shell, the content of binder and the activation time on the adsorptive performance were analyzed. 【Result and conclusion】Under the designed conditions, the factor of raw material had the most significant influence, which was followed by the content of binder and the activation time. The optimum result was achieved when the raw material was corn straw, the activation time was 45 min, and the content of binder was 35%. The maximum adsorptive ability of granular activated carbon has the iodine value of  $828.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , the methylene cyaine adsorption value of  $143.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , the surface area value of  $604.98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . The results have certain influences on improving the economic and environmental benefits of granular activated carbon.

**Key words:** agricultural waste; granular activated carbon; preparation; adsorption performance

收稿日期: 2014-02-30 优先出版时间: 2015-01-21

优先出版网址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/44.1110.s.20150121.0937.011.html>

作者简介: 简秀梅(1977—), 女, 讲师, 博士, E-mail: [silkcotton@scau.edu.cn](mailto:silkcotton@scau.edu.cn)

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201003063-06); 华南农业大学创新创业训练计划

<http://xuebao.scau.edu.cn>

活性炭含有大量微孔,具有巨大的比表面积,能有效地去除色度、臭味、有机污染物和某些无机物,包含某些有毒的重金属。制备活性炭所用的原料按类别可分为木质原料、烟煤、矿物原料、塑料类原料以及其他含碳废弃物。现今商业活性炭最常用的原料是矿物原料中的无烟煤和石油渣,但木质原料中的农林废弃物资源充足且价格低廉,以其为原料制备活性炭可实现资源的有效利用,能在一定程度上缓解废弃物对环境的污染,有望取代矿物原料成为制备商业活性炭的主要原料。

颗粒活性炭的吸附性能取决于炭化/活化方式、原料种类<sup>[1-3]</sup>和炭化前造粒处理<sup>[4]</sup>等因素。目前制备活性炭的活化方法主要有物理法、化学法、化学物理法和催化法等;李峰民等<sup>[5]</sup>发现化学活化法存在着污染环境,对设备腐蚀严重等问题;而物理活化法简单易操作,不存在腐蚀性。农业废弃物中花生壳、玉米秸秆和松籽壳为原料制备活性炭对重金属离子、亚甲基蓝与碘的吸附效果较好<sup>[6-8]</sup>。Ahmedna等<sup>[1]</sup>发现不同种类的粘结剂其成分含量会对颗粒活性炭的性能有明显影响。目前主要的粘结剂有淀粉、糖浆、焦油和动物油脂等<sup>[9-11]</sup>。其中,以淀粉为粘结剂有利于活性炭孔隙的形成,且制备过程释放的有害气体少,对环境友好<sup>[12]</sup>。

本研究在此基础上选用水蒸气为活化剂的物理活化法,以淀粉为粘结剂,采用正交试验法<sup>[13]</sup>对花生壳、玉米秸秆和松籽壳制备颗粒活性炭的工艺参数进行优化,分析原料种类、粘结剂含量<sup>[14]</sup>、活化时间对颗粒活性炭吸附性能的影响,从而得出最佳的颗粒活性炭生产工艺,对提高颗粒活性炭制备的经济效益和环境效益具有一定的参考意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

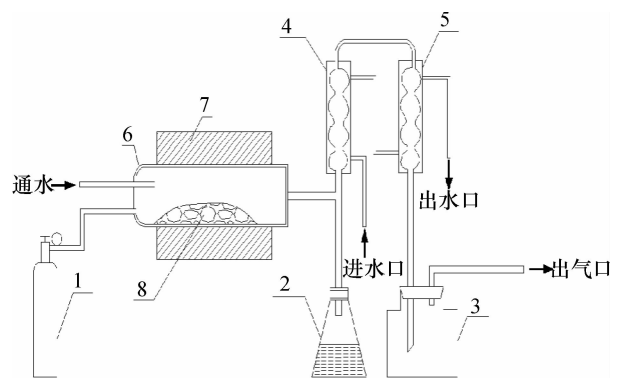
本试验所用的农业废弃物原料为玉米秸秆、花生壳和松籽壳。0.3 mmol · L<sup>-1</sup>的亚甲基蓝溶液、0.1 mmol · L<sup>-1</sup>的1/2 I<sub>2</sub>溶液、0.1 mmol · L<sup>-1</sup>的硫代硫酸钠溶液、50 g · L<sup>-1</sup>的淀粉溶液,化学药品均为分析纯,试验过程使用的水均为去离子水。

### 1.2 工艺流程

颗粒活性炭的生产工艺流程如下:

原料收集、分装后置于75℃烘箱(型号为DRF-4)中隔夜烘至恒质量。采用中药粉碎机进行粉碎(转速25 000 r · min<sup>-1</sup>),80目的标准检验筛过筛,再置

于75℃烤箱隔夜烘干。将已加入干燥原料与淀粉的烧杯置于加热器上预热,缓慢加入一定比例的水并不断搅拌。用造粒机将原料制成直径约0.5 cm的颗粒生球,置于干燥箱中以80℃隔夜烘干。以华南农业大学工程学院设计的炭化/活化一体化马弗炉进行连续炭化/活化试验,装置见图1。往反应管内加入干燥的颗粒原料,马弗炉开始升温炭化(升温速率17℃ · min<sup>-1</sup>),升至500℃时保温1 h。炭化期间反应管内有大量气体析出<sup>[15]</sup>。随后马弗炉升温至800℃并保温,通入氮气(流量为0.05 L · min<sup>-1</sup>)和水(流量为1.5 mL · min<sup>-1</sup><sup>[16]</sup>)进行活化,活化完成后停止通水与氮气,活性炭随炉降温至室温。整个过程反应管内部保持缺氧状态,最后称质量。



1:氮气保护气;2:集液瓶;3:废气瓶;4:第1级冷凝装置;5:第2级冷凝装置;6:反应管;7:管式电炉;8:填充颗粒原料。

图1 活性炭制备装置

Fig. 1 Preparation device of activated carbon

### 1.3 颗粒活性炭性能检测

活性炭碘吸附:主要是对水溶液中微小直径的有机分子吸附检测;碘吸附量按国家标准 GB/T 12469.8-1999 测定。

亚甲基蓝吸附:主要是对水溶液中中等直径的有机分子进行吸附检测;亚甲基蓝吸附量用 UV762 紫外双光束分光光度计测定(上海佑科仪器仪表有限公司)。

BET 比表面积:根据 N<sub>2</sub> 吸附多层理论,用 Gemini VII 2390 比表面积分析仪测定(Micromeritics, USA)。

### 1.4 正交试验设计

选择活性炭的原材料、粘结剂用量和活化时间作为对颗粒活性炭吸附性能的影响因素,采用 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)试验法,研究这3个因素对活性炭吸附性能的影响,设计如表1。

表1 正交试验因素表

Tab.1 The design table in orthogonal experiment

水平	因子		
	原料(A)	w(粘结剂)(B)/%	$t_{\text{活化}}(C)/\text{min}$
1	玉米秸秆	25	30
2	花生壳	35	45
3	松籽壳	45	60

表2 正交试验结果

Tab.2 The result of the orthogonal experiment

组合 编号	A	B	C	吸附值/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	
				碘	亚甲基蓝
①	1	1	3	616.25	27.97
②	1	2	1	573.53	23.49
③	1	3	2	479.80	27.48
④	2	1	2	449.65	23.49
⑤	2	2	3	520.25	26.15
⑥	2	3	1	484.60	22.65
⑦	3	1	1	610.51	9.98
⑧	3	2	2	686.74	23.59
⑨	3	3	3	591.15	7.92

## 2 结果与分析

### 2.1 正交试验结果

正交试验结果(表2)表明,各种组合对活性炭的吸附性能的影响差异很大,对试验结果进行了直观分析,各因子与产品性能关系分析见图2.

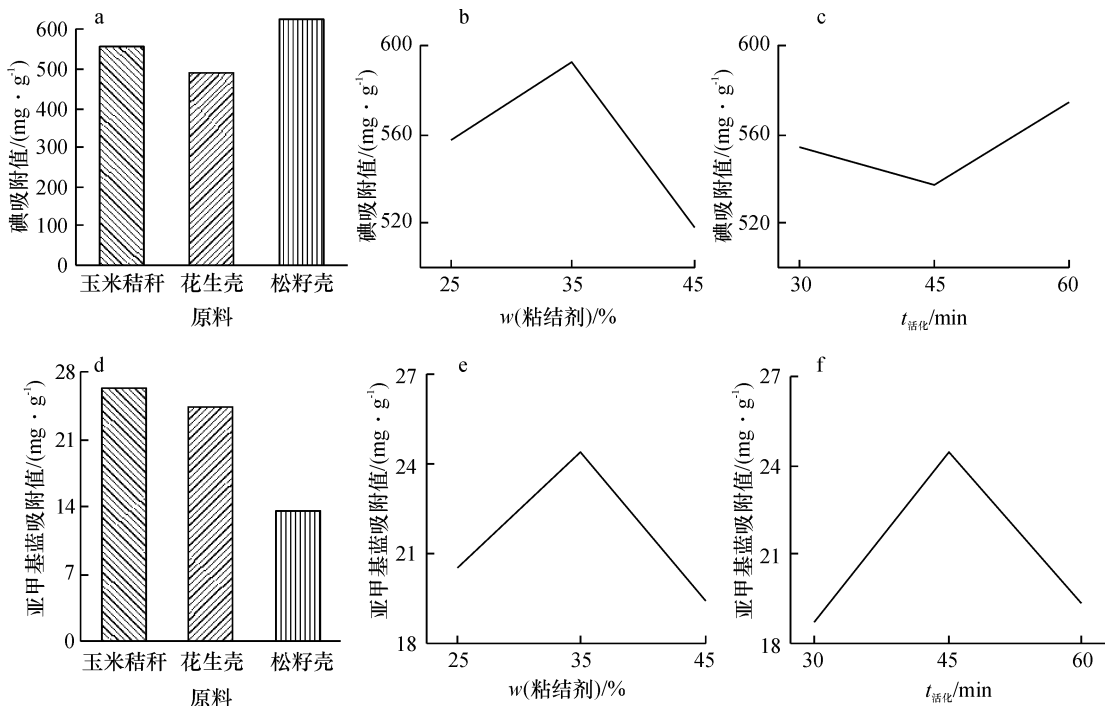


图2 各因子与活性炭吸附性能的关系

Fig.2 Relations between factors and product adsorption performances

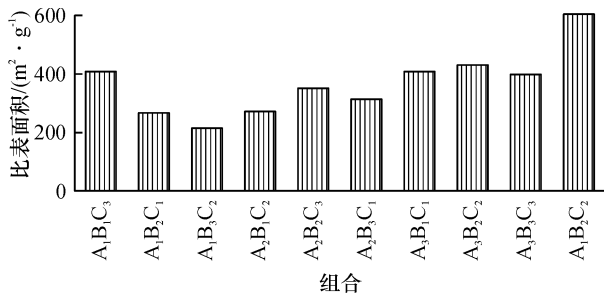
试验结果表明,原材料对碘吸附值、亚甲基蓝吸附值的影响都是最大的,说明原材料是主要影响因素.对亚甲基蓝吸附来讲,原料选取玉米秸秆最好;对碘吸附来讲,原料选松籽壳最好,但与选玉米秸秆相差不多,综合考虑原料选取玉米秸秆.粘结剂用量和活化时间对碘吸附和亚甲基蓝吸附的影响都很大,是次要因素.结合经济性综合考虑,最佳的工艺参数设计为  $A_1B_2C_2$ , 即:原料为玉米秸秆,  $w$ (粘结剂)为 35%, 活化时间为 45 min.

### 2.2 较佳工艺验证

按照正交试验分析出的较佳工艺参数,制备出颗粒活性炭,并进行碘吸附、亚甲基蓝吸附以及相关

试验,结果表明,在相同条件下较佳工艺参数设计得出的颗粒活性炭的碘吸附值为  $828.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,亚甲基蓝吸附值为  $143.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,明显优于正交设计试验的其他活性炭组合.

比表面积测试结果如图3所示,正交试验设计得出的较佳工艺参数组合的活性炭比表面积达  $604.98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,是试验范围内的最大值,比表面积大使其吸附能力比其他活性炭强.从表征层面上验证在本次试验的范围内结果的科学性,得出较佳的颗粒活性炭制备组合为  $A_1B_2C_2$ , 即:原料为玉米秸秆,粘结剂质量分数为 35%, 活化时间为 45 min.



A<sub>1</sub> ~ A<sub>3</sub> 分别表示玉米秸秆、花生壳、松籽壳; B<sub>1</sub> ~ B<sub>3</sub> 表示  $w$ (粘结剂) 分别为 25%、35% 和 45%; C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> 表示活化时间分别为 30、45 和 60 min.

图3 各组合活性炭的比表面积

Fig. 3 Total BET surface area of activated carbon of different combinations

### 3 讨论与结论

通过正交试验研究了炭化活化条件对制备成型活性炭性能的影响,在所考察的3个因素中,原料为最主要的影响因素,粘结剂含量与活化时间均为次要因素.

试验表明原料为活性炭吸附性能的主要影响因素,这是由不同原料中木质素含量差异导致的.李密等<sup>[17]</sup>认为木质素含量是影响活性炭比表面积与碘值的主要因素,其质量分数越高,所制得的活性炭比表面积与碘值就越少.范树国等<sup>[18]</sup>、陈为健等<sup>[19]</sup>和贾俊<sup>[20]</sup>通过硫酸法测定了玉米秸秆、花生壳与松籽壳的木质素含量分别为 14.93%、28.90% 和 34.52%,且以玉米秸秆为原料所制的活性炭在比表面积及碘吸附上比其他2种木质素含量高的原料好.在本正交试验设计的活性炭中,以玉米秸秆为原料的颗粒活性炭比表面积在3种原料中最高,表明了原料木质素对活性炭的吸附性能有一定的影响.

本研究结果表明随着粘结剂用量的增大,炭的碘吸附能力和亚甲基蓝吸附能力呈开口向下的抛物线形状.宋燕等<sup>[21]</sup>认为这与比表面积及孔容有关,随粘结剂含量的增大,成型活性炭的 BET 比表面积、总孔容及微孔孔容均呈现出下降趋势,但由于密度的变化与比表面积及孔容的变化趋势相反,即随着粘结剂的添加量增大而呈增大的趋势.在粘结剂不足时,颗粒密度为主要因素,吸附量随粘结剂用量增加而增加;在粘结剂过量时,炭表面的孔结构堵塞严重,吸附量随粘结剂用量增加而减少.

本研究结果表明刚开始随活化时间的延长,所制活性炭对碘的吸附量存在着下降的趋势,而对亚

甲基蓝的吸附量则相反;当活化时间进一步延长时,所制活性炭对碘的吸附量呈逐步上升趋势,而对亚甲基蓝的吸附量则呈下降趋势.这是因为亚甲基蓝的吸附孔直径大于 13 Å,主要是对于水溶液中中等直径的有机分子进行吸附<sup>[22-24]</sup>,碘的吸附则主要是对于水溶液中微小直径的有机分子.而在炭材料的活化期间,孔结构的发展有如下3个阶段<sup>[25]</sup>:水蒸气活化使炭基体中已经存在的闭孔重新打开;水蒸气进一步烧失炭基体,使孔扩大;对基体内部的特定结构进行有选择的活化,产生新孔.因此,刚开始活化时主要是造微孔,当活化时间延长(30 min)时,主要是以扩孔为主,从而引起部分微孔过度烧失,中孔增多.当活化时间进一步延长(60 min)时,部分中孔被过度烧失,但水蒸气活化对炭基体内部的特定结构的选择性活化引起不断有新微孔生成.因此碘吸附值呈现先下降再上升的趋势,而亚甲基蓝吸附值呈现先上升再下降的趋势.

正交试验结果得出的较佳工艺参数,是原料为玉米秸秆, $w$ (粘结剂)为 35%,活化时间为 45 min;在此条件下制备的活性炭的碘吸附值为 828.60 mg·g<sup>-1</sup>,亚甲基蓝吸附值为 143.22 mg·g<sup>-1</sup>,比表面积为 604.98 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,且碘吸附值和亚甲基蓝吸附值均超过国家要求值<sup>[26]</sup>.

#### 参考文献:

- [1] AHMEDNA M, MARSHALL W E R. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties[J]. Bioresource Technol, 2000, 71(2): 113-123.
- [2] CAO X, MA L, GAO B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(9): 3285-3291.
- [3] 刘莹莹,秦海芝,李恋卿,等.不同作物原料热裂解生物质炭对溶液中 Cd<sup>2+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup> 的吸附特性[J]. 生态环境学报, 2012, 21(1): 146-152.
- [4] 崔静,赵乃勤,李家俊.活性炭制备及不同品种活性炭的研究进展[J]. 炭素技术, 2005, 24(1): 26-31.
- [5] 李锋民,郑浩,邢宝山,等.植物生物质制备活性炭研究进展[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(28): 3730-3735.
- [6] 徐涛,刘晓勤.花生壳活性炭研究进展[J]. 花生学报, 2007, 36(3): 1-4.
- [7] 付瑞娟,薛文平,马春,等.花生壳活性炭对溶液中 Cu<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 的吸附性能[J]. 大连工业大学学报, <http://xuebao.scau.edu.cn>

- 2009,28(3): 200-203.
- [8] 胡志杰,郑尊彬. 水蒸气活化法制备松籽壳活性炭工艺[J]. 林业科技开发,2008,22(6): 85-87.
- [9] QIU G, GUO M. Quality of poultry litter-derived granular activated carbon [J]. *Bioresource Technol*, 2010, 101(1): 379-386.
- [10] 张香兰,王向龙,李科,等. 以聚乙烯醇为粘结剂制备成型活性炭的研究[J]. 洁净煤技术, 2008,14(3): 23-25.
- [11] PENDYAL B, JOHNS M M, MARSHALL W E, et al. The effect of binders and agricultural by-products on physical and chemical properties of granular activated carbons [J]. *Bioresource Technol*, 1999, 68(3): 247-254.
- [12] 刘立恒,辜敏,杜云贵,等. 淀粉粘结剂对 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 分离效果及 GAC 孔结构影响[J]. 煤气与热力, 2012,32(1): 43-47.
- [13] 徐仲安,王天保,李常英,等. 正交试验设计法简介[J]. 科技情报开发与经济,2002,12(5): 148-150.
- [14] 舒新前,葛岭梅. 粘结剂对定型活性炭质量的影响[J]. 西安矿业学院学报, 1993(1): 46-51.
- [15] KALDERIS D, KOUTOULAKIS D, PARASKEVA P, et al. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse[J]. *Chem Eng J*, 2008, 144(1): 42-50.
- [16] UCHIMIYA M, WARTELLE L H, KLASSON K T, et al. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil[J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(6): 2501-2510.
- [17] 李密,杨琴,刘守新. 木质原料性质对 KOH 活化法制备活性炭的影响[J]. 东北林业大学学报,2009,37(2): 38-39.
- [18] 范树国,周丽娟,邱璐,等. 硫酸法测定4种常见农作物秸秆的木质素含量[J]. 江苏农业科学,2010(5): 395-398.
- [19] 陈为健,程贤甦,陈跃先,等. 硫酸法测定花生壳中木质素的含量[J]. 闽江学院学报,2002,23(2): 72-73.
- [20] 贾俊. 高沸醇溶剂法分离松子壳木质素及 Lignin-PEG-PAPI 的制备[D]. 长春:长春工业大学,2012.
- [21] 宋燕,凌立成,李开喜,等. 粘结剂添加量及后处理条件对成型活性炭甲烷吸附性能的影响[J]. 新型炭材料, 2000,15(2): 6-10.
- [22] EL-HENDAWY A A, SAMRA S E, GIRGIS B S, Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs [J]. *Colloid Surface A*, 2001, 180(3): 209-221.
- [23] CANTRELL K B, HUNT P G, UCHIMIYA M, et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar [J]. *Bioresource Technol*, 2012,107: 419-428.
- [24] ROZADA F, OTERO M, MORÁN A, et al. Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: Production and optimization [J]. *J Hazard Mater*, 2005, 124(1/2/3): 181-191.
- [25] 王增义,张双全,王晓歌. 工艺条件与活性炭性能[J]. 河北煤炭建筑工程学院学报, 1996(3): 10-14.
- [26] 张旭,阴兆栋,吴淑梅. 净化水用煤质颗粒活性炭国家标准与饮用水安全[C]//中国城市科学研究会. 第六届中国城镇水务发展国际研讨会论文集. 济南:中国城市出版社, 2011.

【责任编辑 霍 欢】