

柠檬酸用颗粒活性炭化学法再生的研究^{*}



SUN K

孙 康, 蒋剑春^{*}, 邓先伦, 戴伟娣, 刘汉超

(中国林业科学研究院 林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042)

摘 要: 论述了具有焦糖脱色能力的颗粒活性炭 (GAC) 在柠檬酸溶液脱色精制应用中的再生处理方法。对传统应用的 NaOH 再生方法进行了不同工艺方法和条件的研究。结果表明, 在 NaOH 的再生过程中添加少量的氧化剂和表面活性剂, 能提高再生 GAC 的吸附能力 10% 以上。氧化剂的加入量为 GAC 用量的 3%, 表面活性剂为 0.1%。本研究为柠檬酸行业的液体精制脱色提供了一条经济的 GAC 再生方法。

关键词: 颗粒活性炭; 脱色; 柠檬酸溶液

中图分类号: TQ424.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2005)03-0093-04

STUDY ON CHEMICAL REGENERATING METHOD OF GRANULAR ACTIVATED CARBON FOR CITRIC ACID INDUSTRY

SUN Kang JIANG Jian-chun DENG Xian-lun DAI Wei-di LIU Han-chao

(Institute of Chemical Industry of Forest Products CAF, Nanjing 210042, China)

Abstract The regenerating method of granular activated carbon (GAC) capable of caramel decoloration used for decolorizing and refining citric acid solution was investigated. In experiments, improved means were adopted to advance the traditional regenerating method. During regeneration with NaOH, addition of a little amount of oxidizing agent and surface active agent can increase adsorption capacity of regenerated activated carbon over 10%. The dosage of oxidizing agent is 3% of GAC; that of surface active agent is 0.1%. This investigation offers an economical method for regenerating GAC used for decolorizing and refining products for citric acid industry.

Key words granular activated carbon; decolorization; citric acid solution

活性炭由于具有独特的孔隙结构和表面活性官能团, 化学性质稳定, 作为优质吸附剂广泛用于食品、医药、化工、冶金、电子和水处理等工业^[1]。粉状活性炭应用于液相脱色精制在我国已有几十年的历史, 并广泛用于发酵、食品等工业, 但粉状活性炭在工业上的应用尚存在粉尘飞扬, 使操作过程和环境卫生恶化, 过滤和再生都较困难^[2]。而颗粒活性炭应用于液相脱色精制, 可以克服粉状活性炭的不足, 其脱色效果好, 活性炭经过再生可以反复使用, 用量少, 操作简便, 并为整个生产过程的连续化、自动化创造了条件^[3]。

随着活性炭制造业及其应用领域的扩大, 对活性炭的再生利用是非常必要的。它不仅能节省资源, 减少二次污染, 同时会带来很可观的经济效益^[4]。近年来, 世界上主要活性炭生产国美国、日本等都已经把着眼点转向活性炭再生机理和再生技术开发方面^[5]。目前活性炭再生方法主要有热再生法和酸碱洗涤法。热再生是在一定设备中加热至 750~950℃, 使活性炭中吸附的物质发生解吸或热分解从而达到再生的目的; 酸碱洗涤法采用酸或碱液将活性炭吸附的物质溶解, 从活性炭中洗脱出, 使活性炭恢复吸附能力。

本研究主要以柠檬酸溶液脱色用颗粒活性炭为原料, 探讨再生条件对颗粒活性炭再生效果的影响,

* 收稿日期: 2004-12-01

作者简介: 孙康 (1976-), 男, 安徽当涂人, 硕士生, 从事林产化学加工研究工作

* 通讯作者: 蒋建春, 博士生导师, 研究员。

选用 NaOH 溶液并添加氧化剂、表面活性剂的再生方法。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

柠檬酸母液,某企业提供;颗粒活性炭(IH-15),中国林科院林产化学工业研究所科技开发总公司生产(A法焦糖值 100%,亚甲基蓝吸附值 14.5 mL/0.1 g);NaOH(98%)、盐酸(30%)、氧化剂、表面活性剂均为市售分析纯或化学纯。

恒温加热搅拌器、电热恒温水浴锅、722型光栅分光光度计以及 DHG-9030型电热鼓风干燥箱等均为上海产。

1.2 方法

称取一定量的吸附柠檬酸母液达饱和的活性炭放入碘量瓶中,加入一定量的 NaOH 溶液,在恒温槽中恒温,搅拌一定时间,用适量温水洗涤,加少量氧化剂、表面活性剂在常温浸泡,用盐酸调整 pH 值,再用适量清水洗涤,烘干得到再生活性炭产品,用再生活性炭与原始炭作实物吸附比较实验,并计算再生效率。

2 结果与讨论

2.1 NaOH 溶液质量分数的影响

精制柠檬酸溶液所使用的活性炭主要是吸附柠檬酸母液中的色素、蛋白质、胶体、细菌代谢物等^[6],再生过程中需要将这些物质洗脱下来。NaOH 能破坏液相吸附过程中一些吸附质分子与活性炭表面官能团生成的特异的化学键,减弱另一些吸附质与活性炭之间的范德华力,从而使色素和吸附质洗脱。此外,NaOH 溶液还能将绝大部分的蛋白质、胶体洗脱,将有机杂质变成易溶于水的盐类,还可除掉重金属离子。取 7 份吸附柠檬酸母液达饱和的颗粒活性炭每份 1 g 放入碘量瓶中,分别加入质量分数为 1%、2%、4%、6%、8%、10% 和 12% 的 NaOH 溶液 25 mL,90℃恒温,搅拌 4 h 过滤,用 722 型光栅分光光度计测定滤液的消光值,结果见图 1。从图 1 看出,采用 4% 的 NaOH 溶液最理想,这样既达到脱附色素量最大,NaOH 用量又比较少,可供工业上参考。

2.2 再生温度及时间的影响

活性炭中有机物的脱附是一个吸热过程,温度升高脱附的速度加快,脱附量加大;另一方面温度升高会加快吸附质在活性炭微孔结构内部的扩散速度,使脱附量加大^[7]。结合实验条件、再生速度等因素,将再生温度定在 90℃。取 10 g 吸附柠檬酸母液达饱和的颗粒活性炭放入碘量瓶中,加入 4% NaOH 溶液 250 mL,分别处理 1、2、3、4、5、6 和 8 h 后过滤,测滤液消光值,结果见图 2。从图 2 可看出,再生时间以 4 h 为宜。

2.3 氧化剂的选择及用量的影响

碱处理后,仍有少量的杂质残留在活性炭孔隙内,难以彻底去除。通常,第一次再生率只能达到 90% 左右。选用合适的氧化剂,对残留在活性炭孔隙内的色素及有机物杂质进行氧化分解,从而提高再生效果。取 7 份吸附饱和的颗粒活性炭每份 1 g 放入碘量瓶中,加入 4% 的 NaOH 溶液 25 mL,90℃恒温,搅拌 4 h 在其中 6 份样品中分别加入炭量的 1%、2%、3%、4%、5% 和 6% 的氧化剂,煮沸 10 min,过滤取滤液,测定其消光值,结果见图 3。从图 3 看出氧化剂用量为活性炭量的 3% 为宜。

2.4 表面活性剂用量的选择

利用表面活性剂具有的表面活性、乳化力、分散力、增溶力,可使色素及有机杂质在活性炭表面的附着力大大降低,在机械力(搅拌)的作用下,色素和有机杂质就脱落下来并转移到液相,从而提高了再生效果。表面活性剂使用量不宜过大,实验确定为活性炭用量的 0.1% 足够。

单用碱处理后第一次再生率可达 90%,加入氧化剂和表面活性剂,再生效率可达 95% ~ 103%。

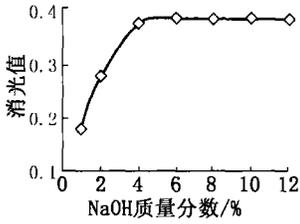


图 1 NaOH 溶液质量分数对再生效果的影响

Fig. 1 Effect of NaOH mass fraction on regeneration

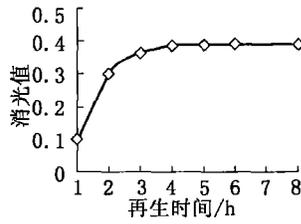


图 2 碱处理时间对再生效果的影响

Fig. 2 Effect of alkali treatment time on regeneration

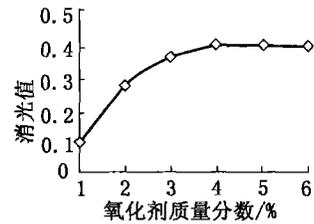


图 3 氧化剂用量对再生效果的影响

Fig. 3 Effect of dosage of oxidant on regeneration

推测可能是 IH-15 颗粒活性炭表面的官能团被氧化剂氧化, 活性炭对溶液中色素和有机杂质的吸附性能增大, 因此活性炭第一次再生效率可超过原始炭。经过碱处理、氧化剂和表面活性剂处理后, 再生效果已经很好了, 不需要再进行酸洗处理, 最后只需用盐酸来调节 pH 值至中性就可以了。

2.5 再生效果

活性炭的再生率用 X 来表示, 以消光值 A 表示溶液浓度, 计算式如下:

$$X = V(A_{原} - A_1) / V(A_{原} - A_0)$$

$$X = (A_{原} - A_1) / (A_{原} - A_0)$$

式中: $A_{原}$ —原始柠檬酸溶液消光值; A_0 —原始活性炭处理柠檬酸溶液中色素和有机杂质后的消光值; A_1 —经再生活性炭处理后的柠檬酸溶液中色素和有机杂质的残留消光值; V —柠檬酸溶液的体积; $V(A_{原} - A_0)$ —原始活性炭的吸附量; $V(A_{原} - A_1)$ —再生后活性炭的吸附量。

分别取需再生的吸附柠檬酸母液达饱和的颗粒活性炭 4 份, 编号为: GAC1[#]、GAC2[#]、GAC3[#] 和 GAC4[#], 每份 2 g。GAC1[#] 加 4% 的 NaOH 溶液 50 mL; GAC2[#] 增加水洗步骤; GAC3[#] 增加氧化剂、表面活性剂; GAC4[#] 增加酸洗步骤。90 °C 恒温, 搅拌 4 h 处理后, 分别过滤、干燥得再生活性炭产品。将 4 个样品和原始炭各 1 g 放入碘量瓶中, 分别加入 50 mL 柠檬酸溶液, 作实物对照实验。参照实验室多次吸附实验的结果, 选取吸附条件为 70 °C 下恒温, 搅拌 40 min, 过滤, 测定滤液的消光值 A 。用滤液的消光值 A 代替溶液的残留浓度 C , 由前述公式算出再生率 X ^[8], 得出不同方法再生吸附饱和的颗粒活性炭与原始活性炭吸附效果的比较, 结果见表 1。由表 1 数据可见, 碱处理后用水洗及加氧化剂、表面活性剂能达到满意的效果。称 2 g 原始活性炭经吸附饱和, 再生处理后得 1.90 g 再生得率为 95%。

表 1 不同方法再生吸附饱和的颗粒活性炭的比较¹⁾

Table 1 Comparison of different methods for regenerating saturated GAC

样品 samples	再生方法 regeneration methods	滤液的消光值 absorbance	再生效率 % regeneration efficiency
原始炭 original carbon		0.048	
GAC1 [#]	碱处理 alkali treatment	0.066	90.3
GAC2 [#]	水洗 + 碱处理 water washing + alkali treatment	0.060	93.2
GAC3 [#]	水洗 + 碱处理 + 氧化剂 + 表面活性剂 water washing + alkali treatment + oxidant + surfactant	0.042	103.2
GAC4 [#]	水洗 + 碱处理 + 氧化剂 + 表面活性剂 + 酸洗 water washing + alkali treatment + oxidant + surfactant + acid washing	0.042	103.2

1) 柠檬酸原液的消光值 absorbance of citric acid solution $A_{原} = 0.232$

3 结论

3.1 实验结果表明, 在柠檬酸脱色精制用颗粒活性炭的再生过程中, 增加水洗及添加氧化剂、表面活性剂等操作, 能有效提高活性炭的再生率, 在工业生产中值得推广应用。

3 2 吸附饱和的颗粒活性炭首先用水淋洗,有利于取得更好的再生效果,比直接用碱处理可提高 3% 的吸附能力。

3 3 再生过程中添加 3% 的氧化剂,能起到氧化颗粒活性炭表面的官能团,使得活性炭对所用柠檬酸溶液中色素和有机杂质的吸附性能增大。

3 4 选用的表面活性剂能增加色素和有机杂质的溶解性能,从而再生效果更好,表面活性剂添加量以活性炭量的 0.1% 为宜。

参考文献:

- [1] 安部郁夫,立本英机. 活性炭的应用技术 [M]. 高尚愚译. 南京: 东南大学出版社, 2002.
- [2] 林瑾琳, 何铨之, 高芸珍, 等. GH-15 活性炭脱除味精色素的研究 [A]. 第二次全国活性炭学术讨论会论文集 [C]. 太原, 1983 155-160.
- [3] 炭素材料学会. 活性炭基础与应用 [M]. 高尚愚等译. 北京: 中国林业出版社, 1984.
- [4] 秦玉春, 王海涛, 朱海哲. 活性炭的再生方法 [J]. 炭素技术, 2001, (6): 29-31.
- [5] 刘守新, 王岩, 郑文超. 活性炭再生技术研究进展 [J]. 东北林业大学学报, 2001, 29(3): 61-63.
- [6] M L SOM P E, MEER J L. Caric Acid Comprehensive Biotechnology [M]. In: YONG M M. New York: Persimmon Press Ltd, 1985.
- [7] 牛健南. 活性炭再生中时间及温度的影响 [J]. 中国给水排水, 1994, 10(6): 40-42.
- [8] HASLEM J W. 活性炭净化 [M]. 林秋华译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980.

欢迎订阅 2006 年下列刊物

《造纸化学品》是中国造纸化学品工业协会会刊,是由中国造纸化学品工业协会、全国造纸化学品信息站、杭州市化工研究院联合主办的国内外公开发行的、全面报道造纸用化学品唯一的全国性科技期刊。

该刊集学术研究、经营管理、技术信息、市场商情为一体,融科学性、实用性、新颖性为一体。主要报道造纸用化学品(尤其是精细化学品)的研制、开发、应用及国内外发展动向等。设有专题综述、科学实验、应用技术、经验交流、国内外动态、新产品、新技术、市场与信息、产品介绍、技术成果转让、造纸与化学品商情等栏目。该刊以造纸界、化工界、科研机构、事业单位从事科研、生产的广大科技人员、技术工人、管理干部及大专院校相关专业的师生为服务对象。双月刊(国内刊号 CN 33-1124/TQ, 国际刊号 ISSN 1007-2225, 双月 25 日出版), 全年发行 7 期(包括 1 期增刊), 订价为 45 元(含邮费)。欢迎单位和个人订阅。需订阅者从邮局直接汇款, 并注明订阅《造纸化学品》、数量及收件人详细地址、邮编。编辑部尚有 2004 年精装合订本, 每本 65 元; 1999、2000 年精装合订本, 每本 50 元(以上均含挂号邮费)。

汇款地址: 310014 浙江省杭州市湖墅石灰坝 7 号《造纸化学品》编辑部; 电话: (0571) 88313782-2301, 2302 传真: (0571) 8831556; E-mail: paperchem@mail.hz.zj.cn 或 paperchem.hz@yahoo.com.cn http://www.paper-chem.com

《粘接》杂志是全国胶粘剂行业创刊最早(1980 年)的科技期刊, 国内外公开发行, 及时为您报道胶粘剂及相关领域的最新理论、研究成果、实用技术和产品; 为您提供国内外胶粘剂及相关行业动态、生产设备及原材料等宝贵信息。主要栏目有: 研究报告及专论、综述、译文、应用技术、信息、专利等。内容丰富、信息量大, 是各大院校师生、科研院所、胶粘剂生产厂家等相关人员的良师益友。被美国《化学文摘》(CA)、《中国化工文摘》、清华同方《中国学术期刊》(光盘版)、中国核心期刊数据库收录, 是中国科技核心期刊、中国科技论文统计用刊、中国学术期刊综合评价数据库来源期刊。

双月刊, 大 16 开本, 64 页, 单价 10.00 元, 全年订价 60.00 元; 国内邮发代号: 38-40 全国各地邮局均可订阅, 也可直接与编辑部联系。地址: 441003 湖北省襄樊市清河路 33 号《粘接》编辑部; 电话: (0710) 3820251-825 传真: (0710) 3820811; http://www.zhanjie.com.cn E-mail: zhanjz@263.net

《化工学报》是由中国化学会和化学工业出版社共同主办、化学工业出版社出版的学术刊物, 主要刊载过程科学与技术领域具有创造性的、代表我国在这一方面基础与应用研究水平的学术论文, 报道有价值的基础数据, 扼要报道阶段性研究成果, 快速报道重要研究工作的最新进展, 选载对学科发展起指导作用的综述与专论。按研究领域设以下栏目: 热力学, 传递现象, 多相流, 催化、动力学与反应器, 分离工程, 过程系统工程, 表面与界面工程, 生物化学工程、制药、食品和天然产物加工, 能源和环境工程, 材料科学与工程, 现代化工技术, 其他。读者对象为过程科学及技术领域和相关过程工业的科研、设计人员, 大专院校师生, 以及有关工程技术人员。

该刊在《中文核心期刊要目总览》中被列为化工类第一名, 被国际 6 大检索系统中美国 EI/CA, 俄罗斯《文摘杂志》及日本《科学技术文献速报》收录。月刊, 大 16 开, 每月 25 日出版, 公开发行。2006 年每期 208 页, 定价 35 元, 全年 420 元。可通过邮局订阅, 邮发代号: 2-370。也可汇款到编辑部订阅(免邮费)。编辑部地址: 100029 北京朝阳区惠新里 3 号 电话: (010) 64983351, 64983083 传真: (010) 64983351; E-mail: hgxb126@126.com。