

doi:10.16779/j.cnki.1003-5508.2018.05.011

## 磷酸活化法制备花椒仁活性炭的研究

景文祥<sup>1</sup>,何美樟<sup>2</sup>

(1. 宜宾市林业科学研究院,四川 宜宾 644000;  
2. 筠连县农业局茶叶技术推广站,四川 宜宾 645250)

**摘要:**以花椒仁为原料,利用磷酸活化法开展了制备活性炭的工艺研究。通过单因素、正交试验,得到的磷酸活化法制备花椒仁活性炭的优化工艺为:活化剂为75% (V/V)的磷酸-水溶液,固液比( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )1:1,活化温度600℃、活化时间25 min,各工艺因素影响该活化过程的主次顺序为:活化时间>活化温度>磷酸浓度>固液比。在以上条件下制得的花椒仁活性炭焦糖脱色率为108%,得率为44%,表明花椒仁作为制备活性炭的原料是可行的。

**关键词:**花椒仁;活性炭;磷酸活化法

中图分类号:TS225.1<sup>+</sup>9 文献标识码:A 文章编号:1003-5508(2018)05-0043-04

## A Study of Activated Carbon Preparation from Chinese Prickly Ash Seed Kernel by Phosphoric Acid Activation

JING Wen-xiang<sup>1</sup> HE Mei-zhang<sup>2</sup>

(1. Yibin Academy of Forestry & Sciences, Yibin 644000, China;  
2. Tea Technology Extension Station of Junlian County Agricultural Bureau, Yibin 645250, China)

**Abstract:** In this study, the activation technology was studied for Chinese prickly ash kernel, by phosphoric acid activation method. Through the single-factor and the  $L_9(3^4)$  orthogonal tests, the optimal technological conditions were obtained as follows: concentration of phosphoric acid solution 75% (V/V), solid-liquid ratio 1:1  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , activating temperature 600℃ and activating time 25 min, Main technological factors were listed as follows in descending order: activating time, activating temperature, concentration of phosphoric acid solution, solid-liquid ratio. With the optimal technology above, the average caramel decolorization rate was 108%, the yield of the activated carbon was up to 44%. The research results could provide an effective way for the utilization of Chinese prickly ash seeds. Meanwhile, it could provide technical guidance and ideas for active carbon production and raw material selection.

**Key words:** Chinese prickly seed ash kernel, Activated carbon, Phosphoric acid activation method

花椒 (*Zanthoxylum bungeanum* Maxim) 属芸香科、花椒属落叶类小乔木,我国大部分地区均有分布,但以四川产者为佳,故又名川椒、蜀椒。花椒仁,又称椒目,是花椒通过干燥、脱皮后的种仁,具有利

水消肿、降气平喘的功效<sup>[1-2]</sup>。据不完全统计,四川省种植面积约有10万 $\text{hm}^2$ ,产量约3 $\text{t} \cdot \text{hm}^{-2}$ ,种仁约占花椒籽的60%<sup>[3]</sup>,四川省每年产花椒仁约18万t,目前种仁的处理方式是直接丢弃,浪费大量资

收稿日期:2018-08-15

基金项目:2018年四川省食用林产品质量安全监测项目

作者简介:景文祥(1990-),男,工程师,硕士研究生,研究方向为天然产物提取与利用。e-mail:lkyjwx@qq.com

源。

根据段世清等<sup>[4]</sup>报道,花椒中含碳量为45.70%,含碳量较高,具有制备活性炭的潜力,本论文利用花椒籽脱壳后的剩余物花椒仁为原料,研究磷酸活化法制备活性炭的优化工艺,既能够为花椒籽剩余物找到利用途径,又可为活性炭生产寻求新原料和提供新技术。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

花椒仁采自四川省自贡市沿滩区,经花椒籽烘干、脱壳后的剩余物,经风干、筛分贮存于干燥的玻璃器中。

葡萄糖、无水碳酸钠、氯化铵、甘油、重铬酸钾,均为分析纯,购自成都天华化工科技有限公司;磷酸,为分析纯,购自成都市科隆化工试剂厂。

### 1.2 仪器与设备

型马弗炉,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;UV-1750型紫外-可见分光光度计,岛津仪器(苏州)有限公司;SHZ-III型循环水真空泵,上海亚荣生化仪器厂;AR124CN型电子分析天平,奥豪斯仪器(上海)有限公司;DZKW-4型恒温水浴锅,北京中兴伟业仪器有限公司;实验用水为实验室自制超纯水,电阻率 $\geq 18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

## 2 实验方法

### 2.1 磷酸活化法制备花椒仁活性炭

精确称取10 g(精确至0.0001 g)花椒仁于坩埚中,加入一定浓度的磷酸按一定比例混匀,浸渍一定时间后,放入马弗炉中,在设定温度下活化一段时间,取出、冷却,加入纯水搅拌洗涤、抽滤,至滤液pH值为7.0,放入烘箱中105℃烘至恒重,称重并按公式(1)计算得率,测定碘吸附值。

$$\omega(\%) = \frac{m}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\omega$ 为活性炭得率,%; $m$ 为活性炭质量,g; $m_0$ 为花椒仁质量,g。

### 2.2 测定活性炭焦糖脱色率

#### 2.2.1 单因素试验焦糖脱色率

按照标准<sup>[5]</sup>中方法配置、鉴定A法焦糖原液,

并进行A法焦糖脱色试验,置于紫外-可见分光光度计426 nm波长下测定吸光度。

#### 2.2.2 正交试验焦糖脱色率

按照国家标准GB/T 12496.9-2015中方法进行测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 单因素试验

#### 3.1.1 磷酸浓度对花椒仁活性炭得率及焦糖脱色率的影响

按照2.1中方法,精确称取10 g(精确至0.0001 g)花椒仁于坩埚中,分别加入浓度为10%(V/V,下同)、30%、50%、70%、100%的磷酸-水溶液,按固液比( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )1:2浸渍24 h后,置于700℃马弗炉中活化120 min,结果见图1。

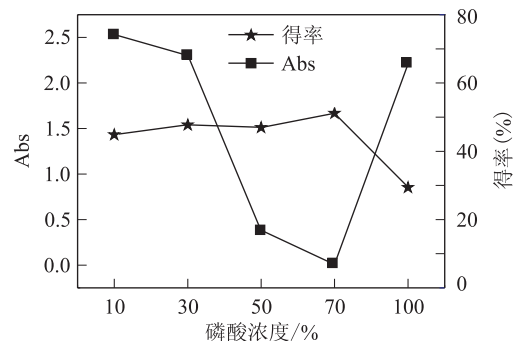


图1 磷酸浓度对花椒仁活性炭焦糖脱色率的影响

低浓度的磷酸对花椒仁活化效果不明显,脱色率较低(磷酸浓度为10%~30%),随着磷酸浓度的增大焦糖色素的吸光度呈现先下降后上升趋势,是因为高浓度的磷酸对花椒仁润胀作用加强<sup>[6]</sup>,加速了造孔的速度,但当磷酸浓度达到100%后,活化时会使物料快速膨胀,活化不均匀,物料喷出,得率下降。故磷酸浓度应选择在65%~75%范围内。

#### 3.1.2 活化温度对花椒仁活性炭得率及焦糖脱色率的影响

按照2.1中方法,精确称取10 g(精确至0.0001g)花椒仁于坩埚中,加入浓度为70%的磷酸-水溶液,按固液比( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )1:2浸渍24 h后,分别置于400℃、500℃、600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃马弗炉中,活化120 min,结果见图2。

由于活化温度的升高加速了活化反应的程度,

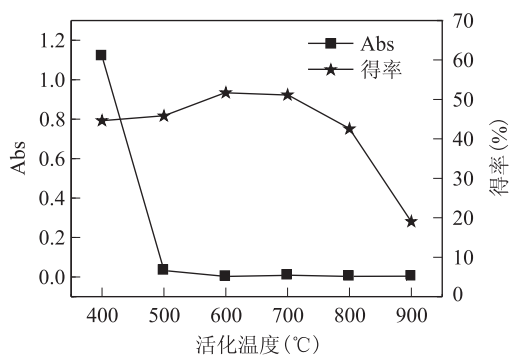


图2 活化温度对花椒仁活性炭焦糖脱色率的影响

焦糖色素的吸光度呈现先下降后稳定趋势,但随着活化温度的升高,活性炭的烧蚀率增大,得率降低。故活化温度应  $550\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 3.1.3 浸渍时间对花椒仁活性炭得率及焦糖脱色率的影响

按照 2.1 中方法,精确称取 10 g (精确至 0.0001 g) 花椒仁于坩埚中,加入浓度为 70% 的磷酸-水溶液,按固液比( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 1:2 依次浸渍 0 h、3 h、6 h、12 h、24 h、48 h、72 h 后,置于  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  马弗炉中,活化 120 min,结果见图 3。

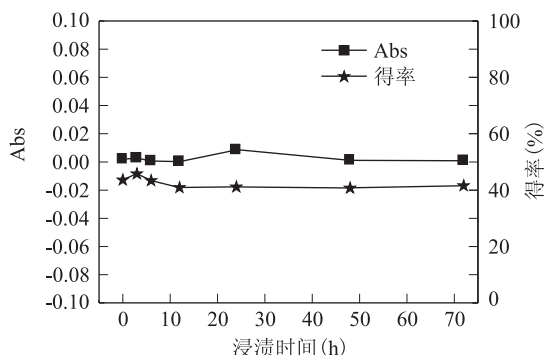


图3 浸渍时间对花椒仁活性炭焦糖脱色率的影响

浸渍过程是指磷酸通过润涨作用进入花椒仁中的过程,需要推动力和时间,由图 3 可以看出,浸渍时间对花椒仁活性炭的焦糖脱色率和得率均影响不大,是由于在磷酸和花椒仁混匀后活化,在活化的过程中快速润涨。故浸渍时间对磷酸活化法制备花椒仁活性炭影响不大,不做讨论。

### 3.1.4 固液比对花椒仁活性炭得率及焦糖脱色率的影响

按照 2.1 中方法,精确称取 10 g (精确至 0.0001 g) 花椒仁于坩埚中,加入浓度为 70% 的磷酸-水溶液,按固液比( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 1:0.5、( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 1

:1、( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 1:2、( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 1:3、( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 1:4、( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 1:5 浸渍 24 h 后,置于  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  马弗炉中,活化 120 min,结果见图 4。

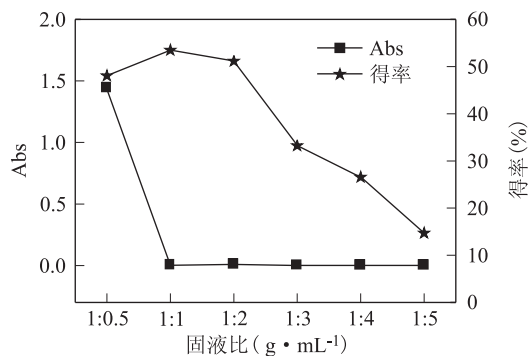


图4 固液比对花椒仁活性炭焦糖脱色率的影响

随着磷酸加入量的不断增大,焦糖色素吸光度呈先下降后趋于稳定,是由于较少的磷酸量对花椒仁润涨不够充分,吸光度较高,当固液比大于( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 1:1 时,润涨充分,但较大的固液比会使活性炭的烧蚀率增大,且较大的固液比会使得制备成本增加。故固液比( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 应 1:0.75 ~ 1:1.25。

### 3.1.5 活化时间对花椒仁活性炭得率及焦糖脱色率的影响

按照 2.1 中方法,精确称取 10 g (精确至 0.0001 g) 花椒仁于坩埚中,加入浓度为 70% 的磷酸-水溶液,按固液比( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 1:2 浸渍 24 h 后,置于  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  马弗炉中,依次活化 5 min、15 min、30 min、120 min、180 min、240 min,结果见图 5。

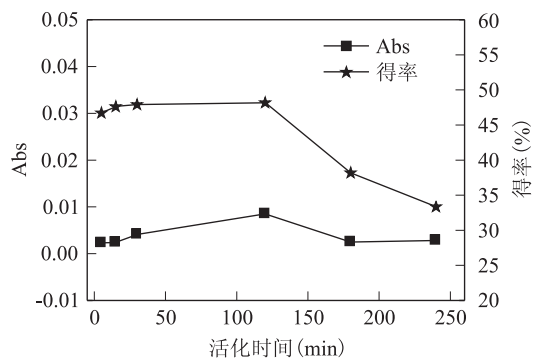


图5 活化时间对花椒仁活性炭焦糖脱色率的影响

活化时间在 15 min ~ 120 min 内对焦糖色素吸光度和得率的影响并不大,但随着活化时间的延长,活性炭烧蚀率增大,得率下降,且长的活化时间会增加能耗,增大制备成本。故活化时间应 15 min ~ 25 min。

### 3.2 磷酸活化法制备花椒仁活性炭的工艺优化

#### 3.2.1 正交试验

在单因素试验的基础上,选择磷酸浓度、活化温度、固液比、活化时间4个因素,设计了 $L_9(3^4)$ 的正交试验,进行磷酸活化法制备花椒仁活性炭的工艺优化,详情见表1。

表1  $L_9(3^4)$  正交试验结果

试验序号 No.	磷酸浓度 (%)	活化温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	固液比 ( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	活化时间 (min)	焦糖脱色率 (%)	得率 (%)
1	65	550	1:0.75	15	37	47
2	65	600	1:1	20	96	43
3	65	650	1:1.25	25	60	41
4	70	550	1:1	25	80	42
5	70	600	1:1.25	15	28	48
6	70	650	1:0.75	20	25	43
7	75	550	1:1.25	20	91	40
8	75	600	1:0.75	25	105	42
9	75	650	1:1	15	36	44
$K_1$	64.33	69.33	55.57	33.67		
$K_2$	44.33	76.33	70.67	70.67		
$K_3$	77.33	40.33	59.57	81.67		
R	33.00	36.00	15.10	48.00		

正交试验表明,磷酸活化法制备花椒仁活性炭的优化工艺为:磷酸浓度75%,活化温度 $600^{\circ}\text{C}$ ,固液比( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )为1:1,活化时间25 min。各主要因素对花椒仁活性炭焦糖脱色率的影响次序为:活化时间>活化温度>磷酸浓度>固液比。

#### 3.2.2 优化工艺验证试验

按照2.1中方法,精确称取10 g(精确至0.0001 g)花椒仁于坩埚中,分别加入浓度为75%的磷酸-水溶液,按固液比( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )1:1混匀后,置于 $600^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中活化25 min,结果见表2。

表2 优化工艺验证试验结果

序号 No.	焦糖脱色率 /%	得率 /%
1	111	43
2	105	45
平均值	108	44

两次试验所得活性炭焦糖脱色率平均值为108%,花椒仁活性炭得率平均值为44%,优于正交试验中的组合,证明正交试验所得优化工艺是稳定的,具有可重复性。

## 4 结论

试验表明花椒仁作为制备活性炭的原料是可行的,磷酸活化法制备花椒仁活性炭的工艺为:活化剂为75%(V/V)的磷酸-水溶液,固液比( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )1:1活化温度 $600^{\circ}\text{C}$ ,活化时间25 min,在该条件下得到的花椒仁活性炭焦糖脱色率为108%,得率为44%。

### 参考文献:

- [1] 张廷模. 中药化学[M]. 北京:高等教育出版社,2010.
- [2] 王建,王诗源. 中药学[M]. 中国医药科技出版社,2015.
- [3] 苑艳丽,王志明,巨旺军. 花椒籽为原料生产食用花椒仁油[J]. 西部粮油科技,1996,24(6):17~20.
- [4] 段世清,龚茂初. 花椒成分研究[J]. 四川化工,1996,(4):32~34.
- [5] 林业科学研究院林产化学工业研究所. GB/T 12496.9-2015 木质活性炭试验方法 焦糖脱色率的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2015.
- [6] 景文祥. 腰果壳制备高纯度腰果酚及活性炭的研究[D]. 中南林业科技大学,2015.