

# 磷酸活化制备枣核活性炭研究

刘世军<sup>1,2,3</sup>,高 森<sup>1,2,3</sup>,唐志书<sup>1,2,3\*</sup>,崔春利<sup>1,2,3</sup>,刘红波<sup>1,2,3</sup>,

梁艳妮<sup>1,2,3</sup>,张 娣<sup>1,2,3</sup>,宋忠兴<sup>1,2,3</sup>

(1. 陕西中医药大学/陕西省中药资源产业化协同创新中心,陕西 咸阳 712083;

2. 陕西省中药基础与新药研究重点实验室,陕西 咸阳 712083;

3. 陕西省风湿与肿瘤类中药制剂工程技术研究中心,陕西 咸阳 712083)

**摘 要:**目的:以大枣核为原料,制取木质活性炭。方法:以 50%磷酸为活化剂,用煅法制备活性炭。结果:在煅制时间为 25 min 的时候,煅制出来的活性炭性能最佳,产率为 46.8%,碘吸附值为 935.76 mg·g<sup>-1</sup>,亚甲基蓝脱色力为 298.1 mL·g<sup>-1</sup>。结论 煅法制备活性炭工艺简单易行,成品性质稳定。

**关键词:**活性炭;大枣核;磷酸;煅法

活性炭是一种黑色多孔性固体吸附材料,广泛地应用在环境的保护中,用于消除大气污染的脱硫脱氮,各种工业废水的处理等<sup>[1]</sup>。常规制备和处理活性炭耗工耗时,煅法在一定程度上,操作简单易行,省时省力。

大枣(*Ziziphus jujuba* Mill.)为鼠李科(Rhamnaceae)落叶灌木或小乔木枣属植物,我国是世界上栽培大枣最丰富的国家,在陕西、河北、河南、山东等地栽培的比较多,全国各地都有。大枣性甘、温、归脾、胃经,具有补中益气,养血安神的功效<sup>[2]</sup>。现代研究表明大枣核中富含木质素及矿物质,具有开发木质活性炭的巨大潜力,如果将果核和枣叶当作废弃物丢弃,会造成大量资源的浪费,还会污染环境。在生活,化工,制药等方面,由于木质活性炭优越的性能,而被广泛应用。活性炭的原料有核桃外壳、椰壳、杏核等农林产物<sup>[3,4]</sup>,虽然也有将大枣核作为制备木质活性炭的材料<sup>[5,6]</sup>。但是用暗煅法将其制备成木质活性炭的相关报道还未曾出现过。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与材料

101 型电热鼓风干燥箱(北京科伟永兴仪器有限公司);药典筛;磷酸(重庆茂业化学试剂有限公司);SHZ-82 型恒温水浴振荡器(江苏教育玻

塑厂);UV2600 紫外可见分光光度计(岛津公司);酒精计(河北省武强县同辉仪表厂);HH-2 型电热恒温水浴锅(北京科伟永兴仪器有限公司);SHB-III 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);ACS-30 电子秤(杰力衡器有限公司);分析天平(上海佑科仪器仪表有限公司);电炉子(飞龙电器);沙子;不锈钢盆;小瓷碟。

大枣核(实验室自制);95%乙醇(安徽安特食品股份有限公司出品);碘(天津市天力士化学试剂有限公司);碘化钾(天津市天力士化学试剂有限公司);硫代硫酸钠(天津市天力士化学试剂有限公司);可溶性淀粉(重庆茂业化学试剂有限公司);重铬酸钾(重庆茂业化学试剂有限公司);亚甲基蓝(重庆茂业化学试剂有限公司);磷酸氢二钠(西安三浦化学试剂有限公司);磷酸二氢钾(西安三浦化学试剂有限公司);亚甲基蓝试验液(西安三浦化学试剂有限公司)。

### 1.2 活性炭制备

制备工艺:大枣核粉碎→活化剂活化→沥干→煅制法→水洗→干燥→粉碎过筛→活性炭。

操作要点:将枣核放入烘箱,105℃干燥,干燥完成后,粉碎过七号筛,用 5 倍量提前配制好的 50%的磷酸溶液浸渍 24 h,沥干。接着 105℃烘干,备用。先将电炉子预热,再将沥干且干燥好的样品,放入小瓷碟中,用另一个小瓷碟封闭好,再

收稿日期:2016-06-14 修回日期:2016-07-20

基金项目:陕西省科技统筹创新工程计划项目(2015KTCL03-14);陕西省科技资源开放共享平台项目(2015FWPT-01);陕西省教育厅服务地方专项计划项目(15JF001);中药产业过程大学生创新实践基地项目[陕教财(2013)171 号]。

第一作者简介:刘世军(1974-),男,陕西省合阳县人,高级工程师,博士,主要从事天然产物分离,中药制剂工艺与质量标准研究。

通信作者:唐志书(1972-),男,博士,教授,硕士生导师,主要从事中药高新制备技术应用研究,中药资源开发与综合利用研究。

用不锈钢盆倒扣,用湿沙子将缝隙封闭完全,开中火,开始计时,分别煅制时间 15、20、25、30 min,待冷却至室温,打开,收集样品,将样品用水冲洗至中性,105℃烘干后,用研钵研碎,过九号筛,密封保存即为活性炭。

### 1.3 活性炭性能测定

根据中华人民共和国国家标准木质活性炭试验方法碘吸附值的测定(GB/T12496.8-1999),木质活性炭检验方法亚甲基蓝脱色力(GB/T12496.2-90),对所制备的活性炭性能进行测定。

## 2 结果

### 2.1 煅制时间对活性炭产率的影响

由图 1 可知,煅制时间增加,枣核活性炭的产率先上升,达到峰值后下降,当活化时间从 25 min 延长到 30 min 时,活性炭的收率从 46.8% 降低至 45.6%;可能是随煅制时间的延长,碳化反应进行得越充分,碳的烧失也就越多,被烧蚀的表面碳不断增加,致使活性炭的收率下降。

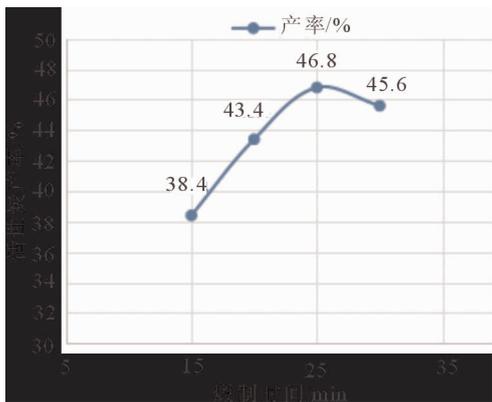


图 1 煅制时间和活性炭产率的关系

### 2.2 煅制时间对活性炭碘吸附值的影响

碘吸附值用来表示活性炭对液体物质的吸附能力,由图 2 可以看出来,枣核制取的活性炭的碘吸附值随着煅制时间的增长而增加,且在 25 min 达到峰值,而后随着煅制时间的延长,活化的程度逐渐加深,形成的微孔和中孔也逐步增多,其孔隙结构也就越来越发达,同时,时间继续延长,可能造成活性炭微孔结构的破坏,进而使碘吸附值下降<sup>[3]</sup>。

### 2.3 煅制时间对活性炭亚甲基蓝脱色力的影响

亚甲基蓝脱色力是用来表示活性炭脱色能力的依据。由图 3 可知,亚甲基蓝的脱色力在 25 min 达到峰值,这个时刻煅制出来的活性炭的脱色力最强,接着亚甲基蓝脱色力开始下降趋势,可

能是持续的高温导致了原本的微孔结构出现损伤,从而导致亚甲基蓝脱色力的下降。

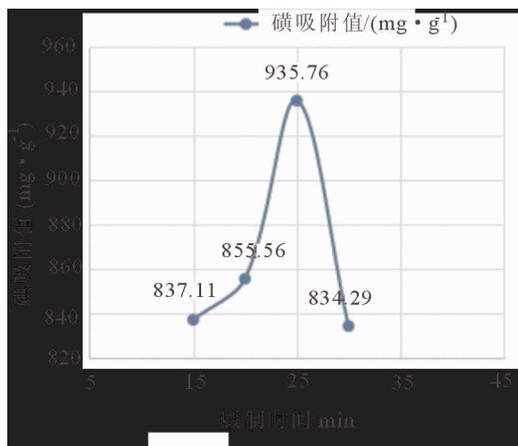


图 2 煅制时间与活性炭碘吸附值的关系

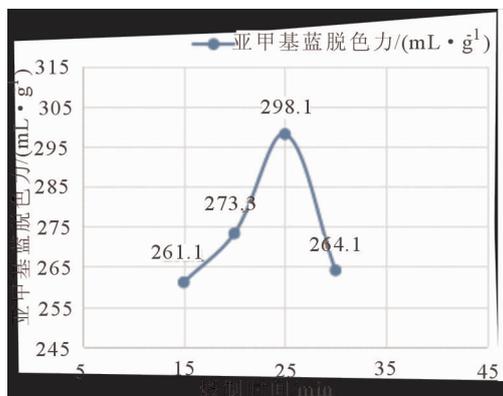


图 3 煅制时间与活性炭亚甲基蓝脱色力的关系

## 3 讨论

### 3.1 煅制时间

煅制时间不能太长,长时间的高温,反而会引起原本已经碳化很好的活性炭微孔结构发生塌陷,造成活性炭的碘吸附值,亚甲基蓝脱色力下降及对孔径分布造成不良影响。

### 3.2 操作注意

在煅制之前,药料不宜太多,应该在小瓷碟中平摊开来,薄厚一致,防止因药料太厚而煅制不彻底,进而影响实验结果。在煅烧过程中,由于枣核受热碳化,有大量气体及浓烟从锅缝中冒出,应该及时用湿沙子堵封,以防空气进入,使样品灰化。煅制结束后,应放至室温后方能开锅,以免样品遇到空气燃烧而灰化。

### 3.3 操作人员保护

在整个操作过程中,要带手套,防止被烫伤。而且在研制和过筛中,要加强劳动保护,戴上口罩尽量避免活性炭粉尘吸入呼吸道,以造成健康隐患。

(下转第 36 页)