

白酒丢糟制备活性炭的初步研究

蒋 宏,陈远钊,张 良,张宿义,胡 承*

(1.四川大学生命科学学院 生物资源与生态环境教育部重点实验室,
泸州老窖集团食品与发酵工程研究所,四川 成都 610064)

摘 要: 利用丢糟,经碱处理后,用氯化锌活化生产活性炭。考察了料液比、 ZnCl_2 浓度、活化时间、活化温度对活性炭吸附效果的影响。通过正交实验,综合考虑了活性炭的吸附效果和产量,确定了较好的质量和产量的生产条件。

关键词: 综合利用; 制备活性炭; 酒糟; 氯化锌; 脱硅

中图分类号: TQ424; TS261.9; X797 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9286(2006)03-0097-03

Study on Manufacturing Active Carbon From Distiller's Grains

JIANG Hong, CHEN Yuan-zhao, ZHANG Liang, ZHANG Su-yi and HU Cheng

(Institute of Life Science, Sichuan University, Key Laboratory of Bio-resource and Eco-environment of Ministry of Education,
Food & Fermentation Engineering Institute of Luzhou Laojiao Group, Chengdu, Sichuan 610064, China)

Abstract: Using distiller's grains after the reaction of alkali, by using zinc chlorine activation method to produce activated carbon. The conditions about the proportion of distiller's grains and liquid, concentration of zinc chlorine, activation time and activation temperature were investigated. The effects of these conditions on the activated carbon's absorption were researched. Through the orthogonal experiment, it was considered that the absorption effect and output synthetically, confirmed better quality and working condition of output.

Key words: active carbon; distiller's grains; Zinc chlorine; Silicon removing

活性炭的最大特点是具有发达的孔隙结构和巨大的比表面积,吸附性能良好。其独特的孔隙结构^[1](微孔,小于 1.0 nm;过渡孔,1~25 nm;大孔,大于 25 nm)和表面官能团,对气体、溶液中的无机或有机物质及胶体颗粒等有很强的吸附能力,使它在各行各业有着广泛的用途^[2]。目前,我国的活性炭产量居世界第二,年出口量居世界第一。但是,我国生产活性炭的主要原料是传统的煤、木材等,这些都是宝贵的资源。白酒酒糟是酿酒业的副产品,据统计,我国年产白酒酒糟达 1000~1500 万吨(干重)^[3],量大而集中,如果不及时处理,就会腐败变质,不仅浪费了宝贵的资源,还会严重污染周围环境^[4]。目前酒糟一般用作饲料^[5]、农肥、制取甘油、培养食用菌、提取复合氨基酸及微量元素等。将酒糟用作饲料、农肥,其营养价值和附加值都不高;培养食用菌的酒糟用量不大;用酒糟制取甘油、提取复合氨基酸及微量元素不能将酒糟完全利用,而且有可能再次产生糟渣。以白酒丢糟^[6]为原料生产活性炭的研究,符合我国提出的建立循环经济

的目标,有效回收和循环利用废旧资源,并且提高了资源的综合开发和利用效率,为其循环化、资源化、规模化利用及产品效益提升提供了一种新的途径。

1 材料和方法

1.1 主要材料和设备

丢糟:由本实验室自制, SX-2.5-10 型箱式电阻炉, 752 紫外光栅分光光度计, PYX-DHS 隔水式电热恒温箱, HZQ-C 空气浴振荡器, ZDHW 调温电热套, SHZ-D (III) 循环水式真空泵, 1000 mL 和 2000 mL 三口烧瓶, ZnCl_2 (分析纯), NaOH (分析纯), HCl (分析纯)。

1.2 实验方法

1.2.1 丢糟碱处理

称取 100 g 丢糟,置于 2000 mL 圆底烧瓶中。倒入 500 mL 的 2 mol/L 的 NaOH 溶液,在电热套上煮沸并冷凝回流。反应 2 h 后,趁热真空抽滤,并用沸水洗涤,滤渣再用水洗涤至中性后,放入烘箱中干燥^[7]。产物称为脱硅丢糟。

收稿日期:2006-02-21

作者简介:蒋宏,硕士研究生。

* 通讯作者:胡承, E-mail:5123688@sohu.com。

1.2.2 脱硅丢糟的炭化及活化

称取 10 g 干燥的脱硅丢糟,加入一定浓度的 ZnCl_2 溶液,浸渍 12 h,放入箱式电阻炉,升温到设定温度后,计时,等活化结束后,立即取出坩埚,将活化后的物质倒入冷水中冷却、酸洗、水洗、过滤、干燥、研磨,得产品^[8]。

2 结果与分析

2.1 活性炭的产量

100 g 丢糟脱硅后,脱硅丢糟的质量为 30.4 g,活化后,活性炭产品的质量为 11.96 g。

2.2 活性炭质量的评价

活性炭的吸附性能是评价活性炭质量的最主要指标。活性炭的吸附性能取决于活性炭的孔隙结构和比表面积。活性炭的微孔、过渡孔、大孔的发达程度通常用碘吸附值、亚甲基蓝吸附值、焦糖脱色率的高低来分别评价^[1]。试验中选择亚甲基蓝吸附值作为评价活性炭吸附能力的指标^[9](GB/T 12496.8-1999)。

2.3 碱处理对活性炭吸附效果的影响

在相同条件下(料液比 1:2, ZnCl_2 浓度 50 %, 浸渍时间 12 h, 活化时间 60 min, 活化温度 500 °C, 研磨过 140 目筛), 分别测定脱硅和未脱硅的活性炭的吸附效果, 结果见表 1。

表 1 脱硅和未脱硅的活性炭的各项吸附值比较

项目	碘吸附值 (mg/g)	亚甲基蓝吸附值 (mL/0.1g)	焦糖脱色率 (%)
脱硅活性炭	1122	> 11	> 100
未脱硅活性炭	854	5	< 100

经过碱处理后的脱硅活性炭的各项吸附值都明显优于未脱硅活性炭。

2.4 影响脱硅活性炭吸附效果的因素

影响活性炭吸附效果的因素有料液比, ZnCl_2 溶液浓度, 活化时间, 活化温度。

2.4.1 活化时间对活性炭吸附效果的影响

在料液比 1:2, ZnCl_2 浓度 60 %, 活化温度 600 °C 的条件下, 考察活化时间对活性炭吸附效果的影响, 结果见图 1。

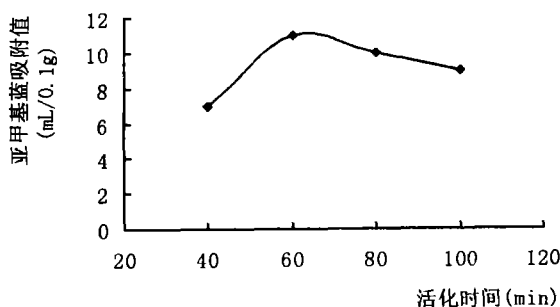


图 1 活化时间对活性炭吸附效果的影响

由图 1 可以看出,活化时间 60 min 时,活性炭对亚甲基蓝的吸附效果最好,说明此时过渡孔最发达。随着活化时间的增长,一部分过渡孔被灼烧,形成大孔,使亚甲基蓝吸附值降低。

2.4.2 活化温度对活性炭吸附效果的影响

在料液比 1:2, ZnCl_2 浓度 60 %, 活化时间 60 min 的条件下, 考察活化温度对活性炭吸附效果的影响, 结果见图 2。

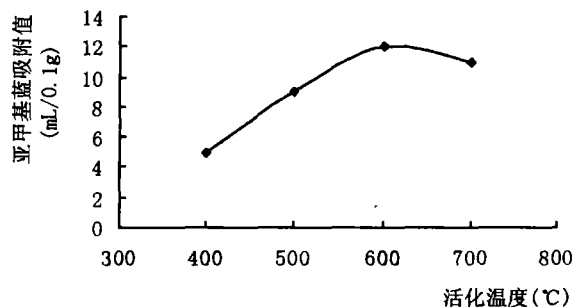


图 2 活化温度对活性炭吸附效果的影响

由图 2 可以看出,活化温度在 600 °C 左右时,活性炭对亚甲基蓝的吸附效果最好,说明此时过渡孔最发达。活化温度太低,主要形成微孔;活化温度过高,则大孔较多。

2.4.3 料液比对活性炭吸附效果的影响

在 ZnCl_2 浓度 60 %, 活化时间 60 min, 活化温度 600 °C 的条件下, 考察料液比对活性炭吸附效果的影响, 结果见图 3。

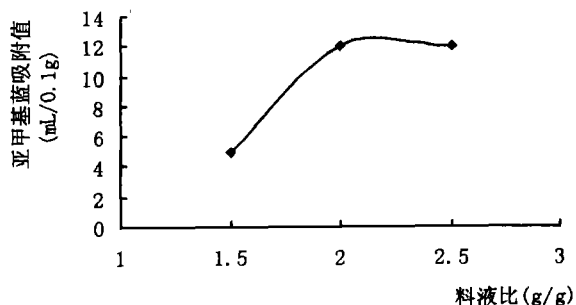
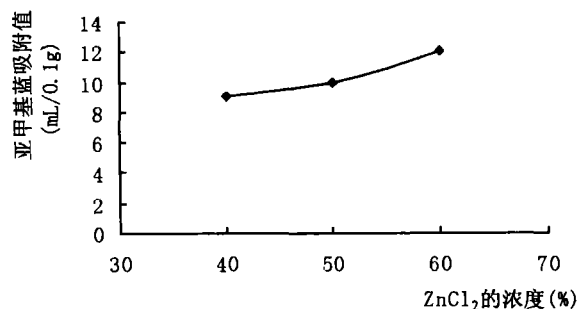


图 3 料液化对活性炭吸附效果的影响

由图 3 可以看出,当料液比大于 2 时,活性炭的吸附效果很好,也很稳定,再增大料液比,亚甲基蓝的吸附值变化不大。当料液比低于 2 时,亚甲基蓝的吸附值很低,这是由于 ZnCl_2 溶液不够多,不能将丢糟完全浸泡,导致活化效果不好。

2.4.4 活化剂 ZnCl_2 的浓度对活性炭吸附效果的影响

在料液比 1:2, 活化时间 60 min, 活化温度 600 °C 的条件下, 考察 ZnCl_2 的浓度对活性炭吸附效果的影响, 结果见图 4。

图4 活化剂 ZnCl_2 的浓度对活性炭吸附效果的影响

由图4可以看出,亚甲基蓝的吸附值随着 ZnCl_2 浓度的增大而增加,在 ZnCl_2 浓度为60%左右时,活性炭产品已经能够满足各种吸附要求,再增大 ZnCl_2 的浓度会使生产成本增加,意义不大。

2.5 最适生产条件的确定

根据单因素实验结果,选择料液比、活化时间、活化温度、 ZnCl_2 溶液浓度4个因素,取3个水平,进行正交实验,考察各因素的影响。因素与水平见表2,实验结果见表3,表4。

表2 因素与水平设计

因素	料液比	ZnCl_2 浓度 (%)	温度 (°C)	时间 (min)
水平1	1:1.5	40	400	40
水平2	1:2	50	500	60
水平3	1:2.5	60	600	80

表3 正交实验结果

序号	料液比	ZnCl_2 浓度	温度	时间	亚甲基蓝脱色力 (mL/0.1g)	产量 (g)
1	1	1	1	1	4.2	4.52
2	1	2	2	2	5.5	4.02
3	1	3	3	3	6.6	3.29
4	2	1	2	3	10.2	3.41
5	2	2	3	1	9.9	3.97
6	2	3	1	2	10.5	4.25
7	3	1	3	2	11.2	3.40
8	3	2	1	3	11.6	3.86
9	3	3	2	1	11.8	4.18

注:表中产量均是由10g脱硅丢糟经活化后所得的质量。

表4 亚甲基蓝脱色力极差分析结果

	K_1	K_2	K_3	R
料液比	16.3	30.6	34.6	18.3
ZnCl_2 浓度	25.6	27	28.9	3.3
温度	26.3	27.5	27.7	1.4
时间	25.9	27.2	28.4	2.5

表5 产量极差分析结果

	K_1	K_2	K_3	R
料液比	11.83	11.63	11.44	0.39
ZnCl_2 浓度	11.33	11.85	11.72	0.52
温度	12.63	11.61	10.66	1.97
时间	12.67	11.67	10.56	2.11

由表4极差分析结果可以看出,对于亚甲基蓝脱色

效果料液比影响最大,其次是 ZnCl_2 浓度,然后是活化时间,活化温度影响最小。由表5极差分析结果可以看出,对于产量活化时间影响最大,其次是活化温度,然后是 ZnCl_2 浓度,料液比影响最小。

在正交实验的基础上,保证活性炭的吸附效果达到国家标准的前提下,再将料液比、 ZnCl_2 浓度、温度、时间进行合适的调整以求获得最佳的产量。在料液比水平2, ZnCl_2 浓度水平2,温度水平2,时间水平2的条件下制得活性炭,测定其亚甲基蓝脱色效果为10.1,达到国家标准。

通过以上实验结果,可考虑最适中试生产条件为:料液比1:2; ZnCl_2 浓度50%;活化时间60min;活化温度500℃。

2.6 丢糟制备的活性炭吸附效果与国家标准的比较

在最适中试生产条件下,测定丢糟制备的活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值、焦糖脱色率,并和国家标准比较,结果见表6。

表6 最适中试条件下丢糟活性炭的吸附性能

项目	林业部一级 LY216-79	二级	酒糟制备活性炭
碘吸附值 (mg/g)	≥700	—	1122
亚甲基蓝吸附值 (mL/0.1g)	≥12	≥10	10.1
焦糖脱色率 (%)	≥100	≥90	>100
活性炭收率 (%)	—	—	11.96

表6表明,丢糟制备的活性炭的各项吸附指标都达到了国家标准。

3 结论

3.1 经过脱硅后的丢糟生产的活性炭的质量要远远高于未脱硅的活性炭产品。

3.2 在保证活性炭吸附效果的前提下,最适中试生产条件为:料液比1:2, ZnCl_2 浓度50%,活化时间60min,活化温度500℃。

3.3 丢糟经脱硅处理后生产的活性炭产品的各项吸附指标都达到或超过国家标准。

3.4 丢糟制备活性炭的收率没有木材和煤高^[4],但是其节约了宝贵的资源,并为丢糟循环化、资源化、规模化地利用提供了一条新途径。

参考文献:

- [1] 郑其庚. 活性炭的应用[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2002.
- [2] 魏娜,赵乃勤,贾威,王哲仁,韩森. 活性炭的制备及应用研究进展[J]. 炭素技术, 2003, (3): 29-33.
- [3] 王肇颖,肖敏. 白酒酒糟的综合利用及其发展前景[J]. 酿酒科技, 2004, (1): 65-67.

(下转第101页)

方面:由于挥发性物质的蒸汽压与环境温度及溶剂性质有关,除了控制温度,在检测过程中,待测组分是溶解在啤酒中的,啤酒就相当于溶剂;而配制标准溶液时,不可能以啤酒为溶剂,最多以麦汁为溶剂。这样就会因为同一组分在两种溶剂中的蒸汽压不同而产生误差。其次,由于是取液面以上的蒸汽,要保证每次取样量都一致有一定的难度。再次,啤酒中的挥发性组分,其含量本来就很少,挥发到空气中的就更少,如果直接进样,必须保证有足够大的进样量;否则样品中含量相对较少的组分将难以检出,即使检出也难以定量。为了更好地进行分析,顶空进样已由静态顶空进样发展到顶空自动进样以及吹扫-捕集等多种方式。

1.1.1 静态顶空进样与顶空自动进样

取样 100 g 于 200 mL 的样品瓶中,在 60 °C 水浴中密闭保温 1 h。在同一温度下抽取顶空蒸汽作为样品手动进样。此为静态顶空进样,如果将样品瓶与自动进样装置相连,就可实现顶空自动进样。显然,后者比前者在进样量的控制上更为准确,且样品更具有代表性。

1.1.2 吹扫-捕集

这一方法的优点是能对顶空蒸汽中的待测组分进行有效浓缩,并用于色谱分析。其过程包括:①试样的稳定,取一定量的样品于样品瓶中,在一定的温度下保持一定时间,以使待测组分在气液两相间达到平衡;②吹扫,用惰性气体将顶空蒸汽吹扫至冷阱中;③吸附与解吸,待测组分在冷阱中被冷却、吸附完毕后,冷阱被快速加热而使待测组分解吸出来;④进样,解吸后的样品被送到 GC 进样口进样。

1.2 有机溶剂萃取

从理论上讲,用有机溶剂萃取啤酒中的挥发性有机物质用于气相色谱分析是可行的,且这种方法能对样品中的待测组分进行富集。笔者也做了一些实验,用三氯化碳或石油醚作为溶剂对啤酒样品进行多级萃取,以萃取液进行气相色谱分析。三氯化碳的萃取效果不及石油醚。用石油醚萃取液进行气相色谱分析,可定性出乙醛、甲醇、正丙醇、异丁醇、乙酸乙酯、丁酸乙酯等组分。但用两者都未能定性出异戊醇。这一方法存在的问题是,由于啤酒成分过于复杂,使用这一方法时两相分层不明显,要得到理想的有机相比较困难,且操作繁琐。另外,有机溶剂本身具有很强的挥发性,在繁琐的操作过程中

必有待测组分及溶剂的损失。如果萃取使用的是分析纯有机溶剂,多次进样后,其中所含杂质对色谱柱可能造成一定程度的污染,而使检测无法继续。因此,对这一方法的可行性还应做进一步的研究。

1.3 蒸馏

称取酒样 100 g 于 500 mL 蒸馏瓶中,加水 50 mL 和数粒玻璃珠,装好冷凝器,以 100 mL 容量瓶接收蒸馏液,收集馏出液 95 mL。放置至室温后定容,作为色谱分析用样品。这种方法的优点是操作比较简单;缺点是某些组分会有损失,特别是沸点较高的组分,损失会更大。但对于沸点较低的醇类、酯类及羰基化合物来说,这种方法基本上可以接受。

2 色谱柱

色谱柱的选择是由样品中待测组分的类型和性质决定的。啤酒中能影响其品质的挥发性物质主要有高级醇、酯类、羰基化合物、酚类及含硫化合物等。其中,高级醇在啤酒中含量较多的是异戊醇、异丁醇等。酯类在啤酒中含量较多的是乙酸乙酯、乙酸异戊酯等。羰基化合物在啤酒中比较重要的是乙醛和双乙酰^[2]。对这 3 类物质的分离可选择 PEG 柱。

3 检测器

由于在此研究的是低沸点有机化合物,它们都具有可燃性,因此可以用氢火焰离子化检测器(FID)。

4 定量方法

可以用内标法或外标法对啤酒中的不挥发组分进行定量。用外标法定量时应保证每次进样的准确性。用内标法定量时,则应慎重选择内标物质。必须保证所选用的内标物是啤酒中不存在或含量甚微的物质,且其出峰时间不能与啤酒中其他组分峰有重叠。在对醇、酯的测定中可使用正丁醇为内标物^[3]。

参考文献:

- [1] GB 4928, 啤酒试验方法[S].
- [2] 戴仁泽. 啤酒发酵进展[M]. 北京:轻工业出版社, 1985. 128-149.
- [3] 苗延林. 气相色谱法测定啤酒中的高级醇等物质[J]. 中国酿造, 2000, (1): 23-24.
- [4] 凯利 H, 巴德 E. 魏同成译. 活性炭及其工业应用[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990.
- [5] 程抱奎. 开发酒糟资源节省饲料用粮[J]. 粮食与饲料工业, 1999, (3): 30-31.
- [6] 寇运同, 胡永松, 王忠彦. 固态法白酒酒糟研究利用的评述[J]. 酿酒科技, 1994, (5): 64-67.
- [7] 李玥, 陈正行. 稻壳制备活性炭的研究[J]. 粮油加工与食品机械, 2004, (3): 15-19.
- [8] 李湘洲. 棉秆制活性炭的研究[J]. 林产工业, 2004, (4): 35-37.
- [9] 戴伟娣, 常侠, 童雅娟, 高一苇, 施荫锐, 蒋剑春. 活性炭的液相吸附评价与单宁酸值的测定[J]. 林产化工通讯, 2004, (5): 10-13.

(上接第 99 页)