

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2020.01.017

酸碱再生颗粒活性炭对麸酸脱色的影响

占礼万

(南平元力活性炭有限公司, 福建 南平 353000)

摘要:味精在生产过程中产生的色素和类黑色素会带入麸酸中,因而需要使用活性炭对其进行脱色精制。文章研究了磷酸法颗粒活性炭对麸酸脱色及酸碱再生效果的影响,分析不同孔径分布的磷酸法颗粒炭对麸酸中和脱色及酸碱再生的影响规律,并通过常规吸附检测项目探索麸酸脱色及酸碱再生的适宜性。结果表明:活性炭的BET比表面积、亚甲基蓝吸附值、高碘与麸酸中和液脱色及酸碱再生效果未呈正相关关系。YL-600-2大孔径型磷酸法颗粒活性炭比YL-600-1高比表面积型的活性炭更适合用于麸酸中和液的脱色和酸碱再生;通过颗粒活性炭的脱色、再生模拟实验获得适宜的颗粒活性炭的孔径范围。以上结果对味精生产厂家进行颗粒活性炭替代粉状活性炭的再生利用选择具有重要意义。

关键词: 麸酸; 磷酸法颗粒活性炭; 脱色; 酸碱再生

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2020)01-0092-05

Effects of granular activated carbon prepared by acid-base regeneration on decolorization of glutamic acid

ZHAN Liwan

(Nanping Yuanli Activated Carbon Co., Ltd., Nanping 353000, China)

Abstract: The pigments and melanoids will be produced and brought to the glutamic acid during the production process of Monosodium Glutamate (MSG), which requires activated carbon for decolorization and purification. By analyzing the effects of granular activated carbon prepared by phosphoric acid on the decolorization of glutamic acid and its effects on acid-base regeneration, the effects of different pore size distribution of phosphoric acid granules on the neutralization, decolorization and acid-base regeneration of glutamic acid were found. The suitability of glutamic acid decolorization and acid-base regeneration was explored by conventional adsorption detection items. Results show that there confirmed no positive correlation between BET specific surface area, subunit blue adsorption value, high iodine, glutamic acid neutralization solution decolorization and acid-base regeneration effects. YL-600-2 macroporous phosphate granulated activated carbon is more suitable for decolorization and acid-base regeneration of glutamic acid neutralization solution than YL-600-1 activated carbon with high specific surface area. The suitable pore size range of suitable granular activated carbon can be obtained by the decolorization and regeneration simulation experiment of granular activated carbon. The above results are of great significance for MSG manufacturers to carry out the regeneration and utilization of granular activated carbon instead of powdered activated carbon.

Keywords: glutamic acid; granular activated carbon prepared by phosphoric acid; decolorization; acid-base regeneration

收稿日期: 2019-05-28;修回日期: 2019-11-25

作者简介: 占礼万(1974-),男,福建建瓯人,工程师。

我国是味精生产大国,每年生产味精 200 多万吨。生产厂家大多采用两步脱色法对麸酸中和液进行精制提纯,磷酸法粉状活性炭进行麸酸中和液的第一步脱色^[1-2]。由于粉状活性炭是一次性投入使用,产生大量的废弃活性炭滤渣,因此越来越多的生产厂家提出使用颗粒活性炭取代粉状活性炭的需求^[3-6]。然而市场上提供的颗粒活性炭大部分是物理法椰壳炭^[7-8]和煤质颗粒活性炭^[9],适用于吸附小分子物质用于麸酸中和液的第二步脱色,物理法椰壳炭和煤质颗粒炭采用热法再生方式,热法再生时需将活性炭从固定床中移出再生,而酸碱再生可以在固定床中完成。本实验选用南平元力活性炭有限公司开发的磷酸法大孔径颗粒活性炭为研究对象,其具备磷酸法粉状活性炭的吸脱附性能,适用于酸碱再生,应用于麸酸中和液的第一次脱色过程。通过检测颗粒活性炭的常规吸附性能和孔径-孔容分布^[10],考察不同工艺生产出来的磷酸法果壳炭活性炭对麸酸中和液的脱色效果和酸碱再生使用效果,为味精生产厂家选择颗粒活性炭提供参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验中采用的磷酸法活性炭为南平元力活性炭有限公司生产,以两种不同工艺制备得到。其中,YL-600-1 8x30 目为高比表面积颗粒活性炭,YL-600-2 8x30 目为大孔径颗粒活性炭。粗制麸酸干粉由味精生产厂家提供。质量分数均为 6% 的氢氧化钠溶液和盐酸溶液备用。

1.2 实验设备

脱色实验装置见图 1。

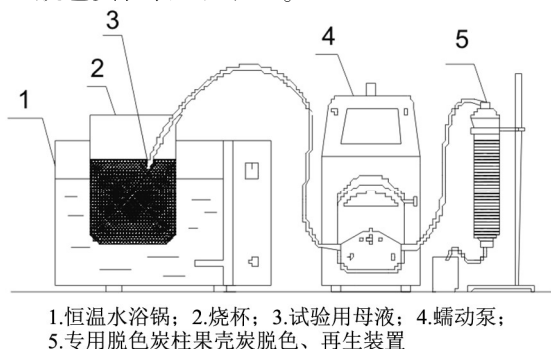


图 1 脱色实验装置示意图

Fig.1 Scheme of decolorization experiment device

1.3 实验方法

以果壳作为原料,磷酸作为活化助剂,将 YL-600-1 8x30 和 YL-600-2 8x30 经过炭化和活化即制得所需样品。

1.3.1 麸酸中和液的配制

取适当粗制麸酸干粉加蒸馏水润湿,边搅边加入饱和 NaOH 溶液,调节溶液 pH 在 6.5~7.0 之间。然后在 60 °C 水浴保温 1 h 左右后,用纱布对上述液体进行过滤,并冷却至室温备用。

1.3.2 脱色实验

取 100 g 磷酸法颗粒活性炭放置于专用脱色炭柱中,加入 70~80 °C 水进行润洗后,将炭柱放在脱色装置中,连接好蠕动泵。通过蠕动泵将母液从炭柱下方进至颗粒活性炭中,流量控制在 8.9 ml/min (实际流量 10 ml/min),母液放置于 25 °C 水浴条件下,从炭柱下方对滤液进行收集,每 100 ml 后取 10 ml 测试滤液透光并记录,待记录 8 个值后脱色结束。

1.3.3 炭柱的再生

炭柱的再生通过 3 个步骤实现:①反冲洗:将脱色失效炭柱进行反冲洗,从炭柱上方反进(70~80)°C 水,待冲出反冲水较清澈,停止反冲洗,反冲水量为 200 ml。②碱洗:往炭柱中加入 200 ml 6% 氢氧化钠溶液静置 2 h 后,放空。从炭柱上方正进(70~80)°C 水,流量控制为 20~25 ml/min,水洗至 pH 为 8~10 后放空,用水量为 3 L。③酸洗:往炭柱中加入 200 ml 6% 盐酸溶液静置 2 h 后,放空。从炭柱上方正进(70~80)°C 水,流量控制为 20~25 ml/min,水洗至 pH 为 3~5 后放空,用水量 2.5 L。再生结束。

1.3.4 再生炭柱脱色

将再生后的炭柱重复步骤 1.3.2 进行脱色实验。

1.4 表征方法

采用德国 Bruker 集团公司 D8-advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品结构进行表征。其中,Cu-K α 为射线源辐射(40 kV、40 mA),2 θ 角为 10°~80°,步长为 0.02°,扫描速度为 4°/min。取适量待测,将样品均匀研磨成粉末,在载玻片上压实成型后进行测试。采用美国 FEI 公司生产的 NOVA SEM 450 场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察玻璃表面形貌。将样品于 120 °C 下干燥 24 h 后,进行 30 s 的喷金处理可进行测试。工作电压为 20.00 kV,放大 5~10 万倍。利用美国 Micromeritics

公司制造的 ASAP2020 型测定装置测定活性炭孔隙性能;通过 BET 测试法测定在液氮气氛下的吸附等温曲线,并计算孔径 1.7~300 nm 的 BJH 吸附孔容孔径分布、BET 比表面积和 BET 吸附平均孔径。A 法焦糖脱色力、亚甲基蓝脱色力和碘吸附值均按国家标准 GB/T 12496-1999 检测。

2 结果与讨论

2.1 活性炭的结构与形貌

采用 XRD 对所得样品的结构进行表征,结果如图 2 所示。YL-600-1 和 YL-600-2 的 XRD 衍射图中均未观察到尖锐的衍射峰,而是出现了弥散且较宽的馒头峰。由此可知,所得样品均为非晶态,结构上表现为近程有序、长程无序的特征。

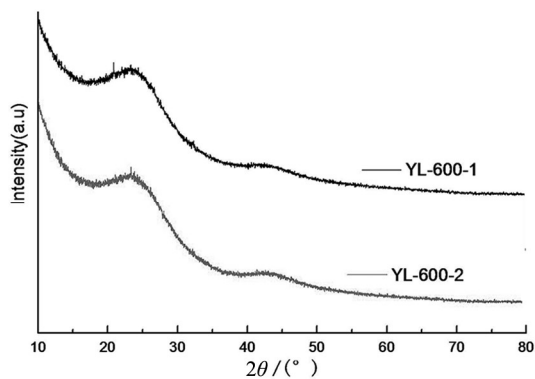


图 2 样品的 XRD 谱图。

Fig.2 XRD patterns of the samples

进一步采用 FESEM 对活化及炭化后活性炭的形貌进行表征,结果如图 3 所示。虽然活化和炭化工艺相同,但两种活性炭的表面形貌完全不同。YL-600-1 活性炭表面为蜂窝状的空洞;而 YL-600-2 表面观察到的孔明显减少且结构更为致密。两种活性炭截然不同的表面特征是由其本征的结构所决定。YL-600-1 为高比表面积颗粒活性炭,其表面富含的孔隙是高比表面积的重要原因;而 YL-600-2 为大孔径颗粒活性炭,表面存在的大孔赋予其大孔径的特性。

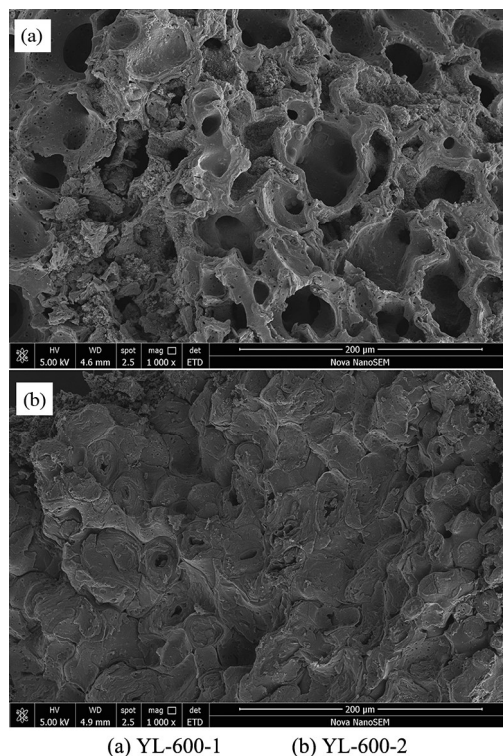


图 3 样品的 SEM 照片。

Fig.3 SEM images of the samples

2.2 活性炭的吸附性能

样品的孔隙分布及孔结构性对吸附性能产生重要影响。为了比较颗粒活性炭 YL-600-1 及 YL-600-2 的吸附性质,采用 BET 测试法测定了两种活性炭的吸附性能和孔隙分布数据见表 1 所示。表 1 中,每 0.1 g YL-600-1 颗粒活性炭对亚甲基蓝的吸附量高于 YL-600-2 型的颗粒活性炭,这主要是 YL-600-1 型颗粒活性炭的比表面积($1\,971\text{ m}^2/\text{g}$)较高所引起;YL-600-2 及 YL-600-1 型活性炭的 BJH 吸附平均孔径分别为 4.571 和 3.178 nm,说明两种类型的活性炭均为介孔结构。图 4 为两种活性炭通过脱附过程所得到的孔容孔径分布对比图,通过累积孔容微分分析计算得到 YL-600-1 及 YL-600-2 型活性炭分别在孔径 3.131 及 4.487 nm 左右的贡献最大。

表 1 样品常规吸附性能和孔隙分布数据

Tab.1 Adsorption properties and pore distribution data of the sample

样品	碘值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	亚甲基蓝吸附值/ ($\text{ml} \cdot 0.1\text{g}^{-1}$)	A 法焦糖 脱色率/%	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	BET 吸附 平均孔径/nm	BJH 吸附 平均孔/nm	BJH 脱附 平均孔径/nm
YL-600-1	1 381	20	75	1 971	1.369	2.778	3.178	3.131
YL-600-2	838	16	120	1 348	1.185	3.516	4.571	4.487

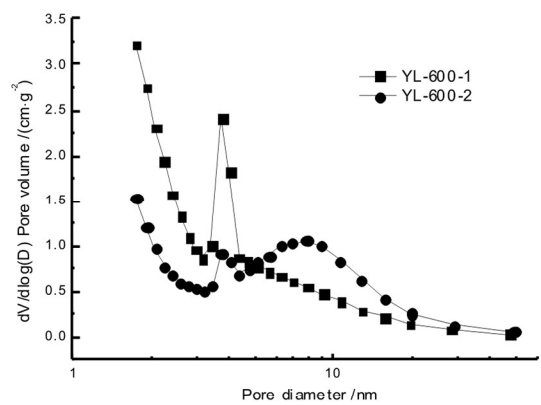


图 4 样品的孔径分布曲线
Fig.4 Pore size distributions of the samples

2.3 活性炭脱色液的透光度表征

采用脱色实验装置(如图 1)对脱色液的透光度进行表征。实验前,测得麸酸中和液原液透光率(T)为 2%,图 5(a)、(b)分别是通过磷酸法获得的 YL-600-1 型及 YL-600-2 型颗粒活性炭原炭和 4 次再生炭脱色液的透光度随滤液体积的变化关系曲线,图 5(a)中两种活性炭原炭及再生后的脱色透光率随滤液体积的增加均呈现减小趋

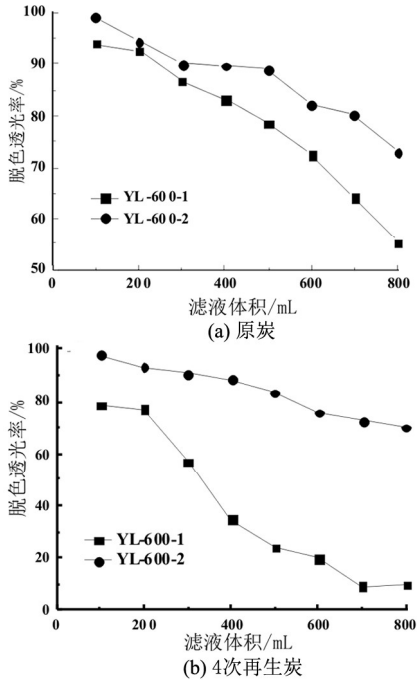


图 5 YL-600-1 和 YL-600-2 颗粒活性炭在不同滤液体积下脱色液的透光度比较
Fig.5 Comparison of light transmittance of YL-600-1 and YL-600-2 granular activated carbon in different filtrate volumes

势。其中, YL-600-1 的脱色透光率的减小速率随滤液体积的增大而加快;在相同滤液体积下, YL-600-2 型原炭的脱色透光率较 YL-600-1 的大;图 5(b)中, 4 次再生炭 YL-600-2 的脱色透光率仍然比 YL-600-1 的大,说明 YL-600-2 对于味精生产过程中产生的色素和类黑色素具有更好的脱色效果。

图 6(a)、(b)分别为 YL-600-1 型和 YL-600-2 型原炭和再生颗粒活性炭的脱色透光率随滤液体积变化曲线。在图 6(a)中, YL-600-1 型原炭的脱色透光率最高,而随着活性炭再生次数的增加,其脱色透光率逐渐减小,可能是由于该类活性炭的小孔径导致其在再生过程中不能完全地取出其所吸附的色素,从而影响了其二次使用的效果。相比于 YL-600-1 型的颗粒活性炭, YL-600-2 型再生后的脱色透光率与原炭的脱色透光率变化(降低)不明显,说明大孔径的 YL-600-2 具有更好的循环效果,表明 YL-600-2 高比表面积型磷酸法颗粒活性炭比 YL-600-1 大孔径型磷酸法颗粒活性炭更适合麸酸中和液的脱色和酸碱再生。实验结果同表 1 中的 A 法焦糖脱色率的测

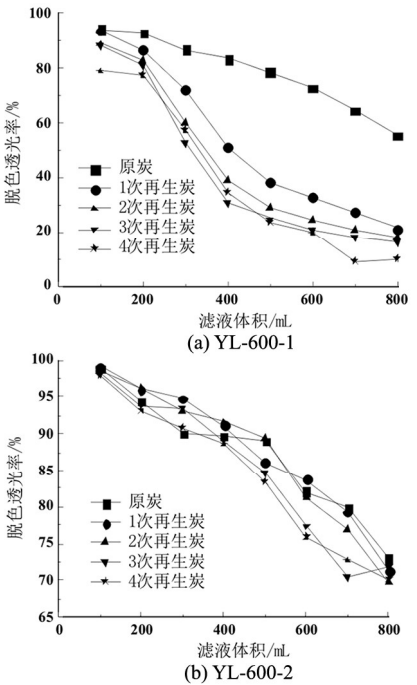


图 6 原炭和再生颗粒活性炭的脱色透光率随滤液体积变化曲线
Fig.6 Decolorization transmittance of activated carbon and regenerated granular activated carbon with different filtrate volume

定值呈正相关,同时说明活性炭吸附力的 BET 比表面积、亚基蓝吸附值、高碘对麸酸中和液脱色及酸碱再生效果未呈正相关,其产生原因需要进一步的实验研究。

3 结论

以活性炭为吸附剂,通过探究磷酸法得到两种不同类型的颗粒活性炭对麸酸脱色及酸碱再生效果的影响,不同孔径分布的磷酸法颗粒炭对麸酸中和脱色及酸碱再生的影响,并通过常规吸附检测项目表征麸酸脱色及酸碱再生的适宜性。结果表明:麸酸脱色和酸碱再生用磷酸法颗粒炭的

BJH 脱附孔径范围宜控制在 4~30 nm 较适宜。表征活性炭吸附力的 BET 比表面积、亚基蓝吸附值、高碘与麸酸中和液脱色及酸碱再生效果未呈正相关关系。YL-600-2 大孔径型磷酸法颗粒活性炭比 YL-600-1 高比表面积型的更适合用于麸酸中和液的脱色和酸碱再生;通过颗粒活性炭的脱色、再生模拟实验,找出适宜的颗粒活性炭的孔径范围,可以为颗粒活性炭使用厂家进行适宜产品的定制,实现个性化服务。这对味精生产厂家进行颗粒活性炭替代粉状活性炭的再生利用选择具有重要意义。

参考文献:

- [1] 张可潘. 浅谈味精工业发展现状及解决对策[J]. 商场现代化, 2015, 5(9): 33-34.
- [2] 张利波, 程松, 夏洪应. 味精生产过程中产生的废弃活性炭的再生[J]. 环境工程学报, 2015, 9(7): 3479-3484.
- [3] 谭心, 刘勃, 洪卫, 等. 活性炭表面性质定向调控技术研究进展[J]. 现代化工, 2016(4): 42-45.
- [4] 彭志鹏. 浸渍法制备活性炭非织造布及其性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [5] 贺翔. 两种活性炭对压滤清液脱色性能比较[J]. 化工管理, 2014, 8(24): 93.
- [6] 姬慧军, 韩隽. 关于优化味精生产的研究[J]. 食品工业, 2017, 38(11): 50-53.
- [7] 司洪宇, 杨黎军, 孙坤元, 等. 超低温预处理对椰壳基活性炭物理特性的影响[J]. 山东科学, 2016, 9(6): 74-80.
- [8] 兰天, 楚颖超, 张玲玲, 等. 椰衣和椰壳生物质炭的制备及其对溶液中 Pb(2+) 的吸附[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2016, 42(4): 469-477.
- [9] NASRUDDIN N, MARTIN A, ALHAMAID M I, et al. Adsorption isotherms of hydrogen on granular activated carbon derived from coal and derived from coconut shell[J]. Heat Transfer Engineering, 2016, 38(4): 403-408.
- [10] 张常虎, 司东. 高吸附性活性炭制备及应用研究[J]. 西安文理学院学报(自然科学版), 2018, 21(5): 83-87.

(责任编辑: 陈 雯)