

文章编号: 1007-8827(2012)04-0294-07

中药渣制备活性炭及其工艺优化

杨娟, 丘克强

(中南大学化学 化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 以中药渣为原料, 采用真空化学活化法制备活性炭, 并以活性炭的亚甲基蓝和碘吸附值为优化指标, 选用 Doehlert 设计安排实验, 在合适的范围内, 对影响 ZnCl_2 活化法最重要的两个因素活化温度和浸渍比进行了优化。结果表明, 在实验条件范围内, 对于所有的响应, 活化温度的影响均大于浸渍比, 且两者对活性炭产率的影响都不大。得到的最优条件为活化温度 $474\text{ }^\circ\text{C}$, 浸渍比 1.225, 在此条件下制得活性炭的亚甲基蓝值和碘值分别为 $316\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $994\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 与理论模型计算值非常接近。和普通商品活性炭相比, 用该实验方法所制活性炭具有更好的实际吸附效果。

关键词: 活性炭; Doehlert 设计; 真空化学活化; 中药渣

中图分类号: TQ 424.1

文献标识码: A

1 前言

活性炭具有发达的内部孔隙结构和良好的吸附性能, 广泛应用于水处理、环境保护、农业等许多领域。制备活性炭的原料很多, 既有木材、谷壳、作物秸秆等植物类材料, 也有煤、石油焦、橡胶等^[1-5]。在能源危机和环境问题日益严重的今天, 利用价格低廉、产量丰富的农林废弃物制备活性炭受到越来越多研究者的关注。作为中医的发源地, 中草药在中国的应用日益广泛, 中药渣废弃量日渐增加。据统计, 中国仅植物类药渣年排放量就高达 65 万多吨^[6]。中药渣含水量高且含有一定营养成分, 可对环境造成污染。因此, 研究开发能将中药渣资源化利用, 同时又不对环境造成危害的技术是目前医药、化学和环境科学领域的一个重要课题^[7]。

活性炭的制备方法主要有物理活化法和化学活化法。化学活化法比物理活化法具有活化温度低, 活化时间短, 活性炭产率高的优点。在化学活化法中, ZnCl_2 是较为常用的一种活化剂, 它已经被用于多种生物质原料^[8-12]。尽管如此, 目前大部分的研究在常压条件下进行。Lua 等^[13]采用真空化学活化法, 以坚果壳为原料, ZnCl_2 为活化剂制备活性炭。结果表明, 真空条件下制备的活性炭比常压氮气中制备的活性炭具有较大的比表面积和孔体积。笔者之前的研究结果也表明, 活性炭的比表面积、孔结构、吸附性能和体系压力有着密切关系^[14]。该研

究以中药渣为原料, 结合真空化学活化法的优点, 以 ZnCl_2 为活化剂制备活性炭, 拟开辟一条新的中药渣资源化利用途径。

对于活性炭制备中各参数影响的研究, 目前一般采用单因素实验方法, 但对于一个涉及多变量的实验研究而言, 其不能反应出各因素之间的交互影响。最近已有研究者采用响应曲面优化法 (Response surface methodology, RSM) 对活性炭的制备工艺进行优化, 应用较多的主要有 Central composite design (CCD)^[15-17] 和 Box-behnken design (BBD)^[18]。作为响应面设计的另一种优化方法, Doehlert matrix (DM) 在分析化学领域具有广泛的应用, 但其在活性炭制备研究当中却鲜有报道。相比 CCD 和 BBD 两种设计方法, DM 设计具有实验次数更少、效率更高等优点^[19]。对于 ZnCl_2 化学活化法来说, 最重要的影响因素是活化温度和浸渍比。为探讨这两个因素对活性炭制备的影响, 确定最佳条件, 笔者采用 DM-渴求函数 (Desirability function)-RSM 对中药渣真空化学活化制备活性炭的工艺进行优化。

2 实验

2.1 原料

中药渣取自湖南浏阳某制药厂。其主要成分为紫锥菊、红车轴草、丹参、当归、黄芩、五味子、灵芝

收稿日期: 2012-03-20; 修回日期: 2012-06-20

基金项目: 中央高校基本科研业务费前沿研究计划前瞻布局研究重大项目 (1177-721500193)。

通讯作者: 丘克强, 教授. E-mail: qiuwhs@sohu.com

作者简介: 杨娟 (1987-), 女, 河南济源人, 硕士研究生, 冶金物理化学专业. E-mail: yang_juan8726@163.com

等。新鲜药渣含水较高,经晒干后破碎至 0.15 mm ~ 0.85 mm,备用。工业分析和元素分析见表 1。

表 1 原料的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of raw material

Proximate analysis	w/%	Ultimate analysis	w/%
Moisture	4.74	C	36.06
Ash	5.62	H	6.10
Volatile	72.62	N	3.53
Fixed carbon	17.02	S	1.08

2.2 制备

将中药渣与 $ZnCl_2$ 以一定的质量比浸渍后烘干,然后置于一个不锈钢反应器中,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至相应的活化温度,保温 60 min。反应过程中体系压力维持在 30 kPa,并在同样的真空条件下冷却。所得样品先后用 0.1 mol/L 的盐酸溶液和蒸馏水洗涤数次,直至洗涤液的 pH 值为 6.0 ~ 7.0,烘干后即得所需活性炭。

2.3 表征

活性炭的产率用所得活性炭的质量除以加入原料中药渣的质量求得。采用碘吸附值和亚甲基蓝吸附值表征活性炭的吸附性能。活性炭碘吸附值按 GB/T 12496.8-1999 测定,亚甲基蓝吸附值按 GB/T 12496.10-1999 测定。

2.4 吸附性能

为考察所得活性炭对有机污染物的去除效果,以亚甲基蓝为目标污染物,通过向 100 mL 亚甲基蓝溶液(200 mg/L)中加入不同质量的活性炭(0.02 g ~ 0.13 g),测定活性炭的加入量对亚甲基蓝去除率的影响,从而得到最佳的活性炭用量,并与商品活性炭进行对比。亚甲基蓝的去除率及亚甲基蓝的吸附量可根据以下两式求得^[15]:

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% , \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} , \quad (2)$$

其中, C_0 和 C_e 分别为亚甲基蓝的初始浓度(200 mg/L)和吸附完成后的平衡浓度(mg/L), V 为加入的亚甲基蓝溶液的体积(0.1 L), m 为加入活性炭的质量(g)。

2.5 实验设计

DM 设计适用于一个球形实验设计区域,强调设计点空间分布的均匀性。该设计矩阵是根据所考察的因素-水平数目及设计矩阵编码值来定义。编码值与真实值的关系可用下式表示^[20]:

$$X_i = \left\{ \frac{U_i - U_i^0}{\Delta U_i} \right\} \alpha , \quad (3)$$

其中, X_i 为因素 i 不同水平的编码值, U_i 为真实值, U_i^0 为因素水平区域的中间值, ΔU_i 为每个因素不同水平中的最大值(或者最小值)与中间值的跨距, α 为每个因素编码值的极值。DM 所需实验次数(N)可用公式 $N = k^2 + k + C_0$ 表示,其中, k 为所考察因素的数目, C_0 表示中心点的数目(实验次数),该数目用来评价模型的实验误差^[20]。在该实验中,考虑的因素数目为 2, C_0 为 1,因此,设计矩阵要进行 7 次实验。这 7 个点均匀地散布在编码变量(X_i)的空间范围内,并组成一个正六边形。Doehlert 设计矩阵及相应的实验条件见表 2,实验结果用响应面法进行分析。在实验空间内,每一种响应都可通过一个二阶模型来预测^[20]:

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{12} X_1 X_2 , \quad (4)$$

此处, X_1 是 U_1 (活化温度)的编码变量; X_2 是 U_2 (浸渍比)的编码变量; a_0 是截距项,是与响应相关的常数,对于每一个因素来说,是当 $X_i = 0$ 时的值;而 a_1 代表了活化温度的线性效应; a_2 代表浸渍比的线性效应; a_{12} 代表活化温度和浸渍比之间的交互效应; a_{11} 和 a_{22} 分别是活化温度和浸渍比的二次效应。对于每一个响应参数(Y_i),假定模型的相关系数(a_i, a_{ij})是通过实验响应进行最小二乘回归拟合所得。

3 结果与讨论

根据 Doehlert 设计矩阵中的实验条件进行实验,各实验参数及响应结果见表 2。

3.1 产率(Y_1)

根据表 2 的实验结果,利用最小二乘法对活性炭的产率进行拟合,得到产率对温度(X_1)和浸渍比(X_2)的响应模型如下:

$$Y_1 = 32.9 - 2.3X_1 - 1.6X_2 + 0.6X_1^2 - 0.5X_2^2 , \quad (5)$$

模型的相关系数(r^2)为 0.990,表明在实验数据与理论的模型预测值之间存在较好的相关性。活化温度和浸渍比对活性炭的产率均为负影响($a_1 = -2.3, a_2 = -1.6$),即随着温度和浸渍比的增加,活性炭的产率逐渐降低,且活化温度对活性炭产率的影响较大。另外,交互作用的影响 $a_{12} = 0$,表明在本实验的因素取值范围内,这两个因素对活性炭的产率基本上不存在交互作用。

根据方程(5)的回归模型,画出了图 1 所示的

等高线图和响应曲面图。从图 1 中可看出,所得的曲面比较接近于实验的真实值。在实验温度范围内,活性炭的产率随温度的升高而下降,这是由于随着温度的升高,释放的易挥发分的量增加,从而导致

活性炭产率的降低。此外,随着浸渍比的增加,易挥发分将更易通过孔道结构,有利于活化过程中易挥发分的释放,也会使活性炭产率降低^[13]。

表 2 Doehlert 实验设计表及实际响应值

Table 2 Doehlert's experimental matrix and the corresponding experimental factors and responses

No	Temperature	$U_1/^\circ\text{C}$	Impregnation ratio	U_2	Temperature	$X_1/^\circ\text{C}$	Impregnation ratio	X_2	$Y_1/\%$	$Y_2/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$Y_3/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
1	450		1.000		-				32.9	300	1001
2	550		1.000		1.0				31.0	263	828
3	500		1.433		0.5		0.866		30.4	307	988
4	350		1.000		-1.0				36.0	99	900
5	400		0.567		-0.5		-0.866		35.0	165	968
6	500		0.567		0.5		-0.866		33.1	179	882
7	400		1.433		-0.5		0.866		32.3	202	932

Note: U_1 = activation temperature, U_2 = impregnation ratio, Y_1 = total yield in the activated carbon preparation, Y_2 = capacity of the activated carbon to adsorb methylene blue, Y_3 = capacity of the activated carbon to adsorb iodine

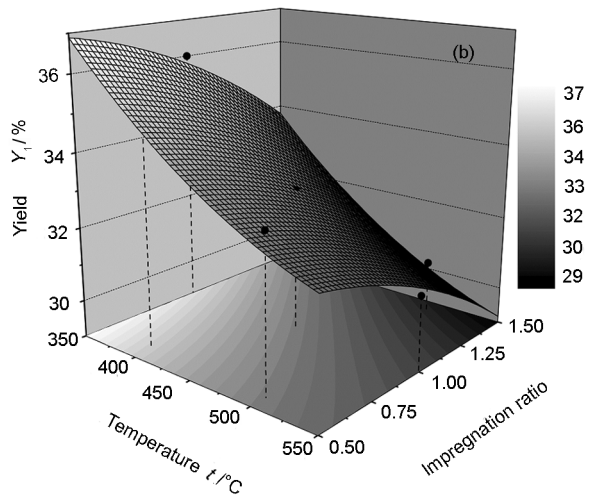
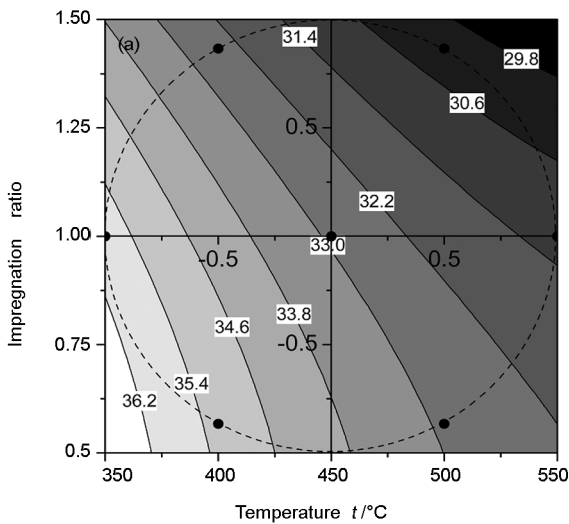


图 1 活性炭产率(a)等高线图及(b)响应曲面图

Fig. 1 (a)Contour map and (b)response surface of yield of the activated carbons

3.2 亚甲基蓝吸附 (Y_2)

亚甲基蓝分子的直径约为 0.8 nm, 预计其可进入的最小孔径为 1.3 nm^[21], 其只可以进入最大的微孔, 大多数则被中孔吸附^[22]。因此, 亚甲基蓝吸附值可被用来评价活性炭对有机污染物的吸附能力, 被作为一种筛选水处理用活性炭的简单方法^[23]。

根据表 2, 通过对实验数据进行最小二乘多元非线性回归, 得到的模型方程如下:

$$Y_2 = 300 + 74.5X_1 + 47.6X_2 - 119X_1^2 - 76X_2^2 + 52.5X_1X_2, \quad (6)$$

回归方程的相关系数 (r^2) 为 0.991, 表明理论模型和实验数据符合较好。由方程 (6) 可知, 活化温度与浸渍比的线性影响系数均为正值, 表明在一

定范围内, 两者对活性炭的亚甲基蓝吸附均具有较好的促进作用, 适当增加活化温度和浸渍比对活性炭的中孔发展有利。两个因素交互作用影响的系数 $a_{12} = 52.5$, 表明交互作用对活性炭吸附亚甲基蓝值的影响是正相关的。

根据方程 (6) 的回归模型, 画出了图 2 所示的等高线图和响应曲面图。在固定的浸渍比下, 随着温度的升高, 亚甲基蓝值呈现出先增后减的趋势, 在某一温度下 (450 °C ~ 500 °C) 达到极大值。当温度较低时, 随着温度的升高, ZnCl_2 的脱水作用及易挥发分的挥发越明显, 使活性炭的比表面积和孔体积增大, 从而使得活性炭的亚甲基蓝值逐渐增加。而当温度较高时, 亚甲基蓝值随温度升高缓慢下降, 这

可能是由于活性炭在高温下的热收缩将导致比表面积和孔体积下降,从而导致亚甲基蓝值逐渐减小^[13]。此外,随着浸渍比的增加,亚甲基蓝值先迅速升高,而后基本不变。这是由于 $ZnCl_2$ 的加入能够抑制焦油的产生,避免堵塞微孔,从而使活性炭形成多孔性结构。同时,随着浸渍比的增加, $ZnCl_2$ 对

活性炭的扩孔作用也不断增强,这种趋势在较高的活化温度下尤为明显,从图 2a 中可看出,在较低温度(350 °C ~ 400 °C)时,浸渍比对亚甲基蓝吸附值影响较小,在较高温度(450 °C ~ 500 °C)时,浸渍比对亚甲基蓝吸附值影响较大。

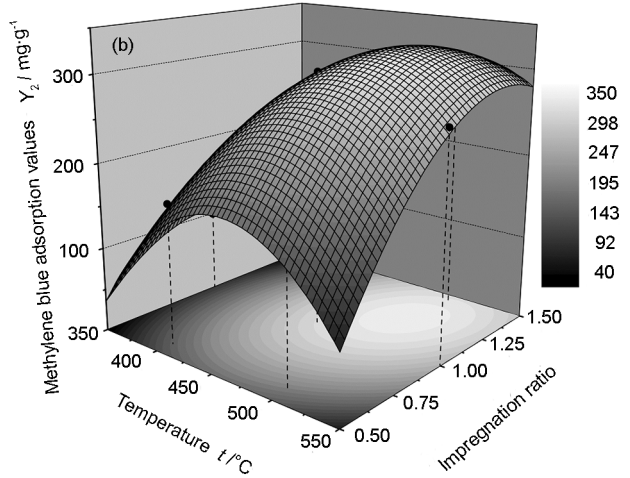
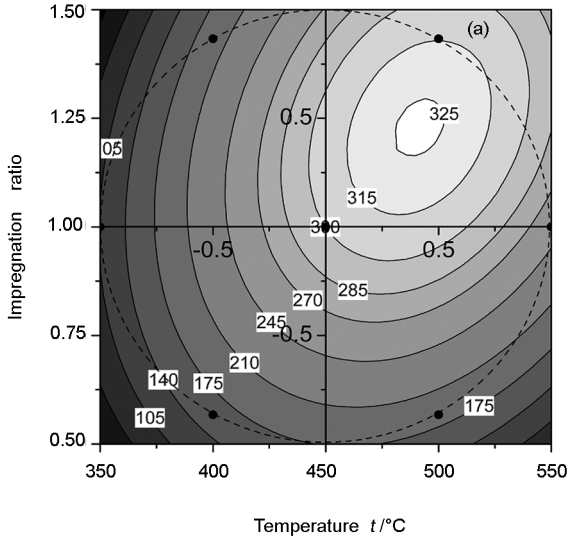


图 2 亚甲基蓝吸附值的(a)等高线图及(b)响应曲面图

Fig. 2 (a) Contour map and (b) response surface of methylene blue values

3.3 碘吸附值 (Y_3)

与亚甲基蓝相比,碘分子直径较小,更易被微孔吸附,且吸附量较大。根据表 2,多元非线性回归拟合方程如下:

$$Y_3 = 1001 - 29X_1 + 20.2X_2 - 137X_1^2 - 32.3X_2^2 +$$

$$82X_1X_2, \tag{7}$$

拟合的相关系数 (r^2) 为 0.988,模型和实验值符合较好,根据方程(7)作出等高线和响应曲面见图 3。

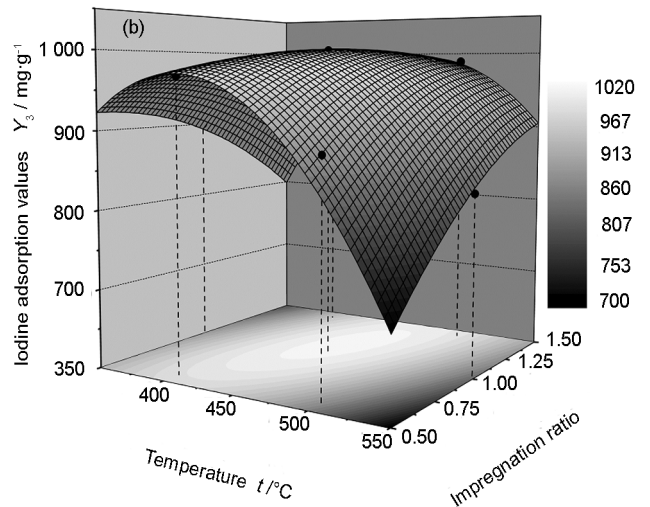
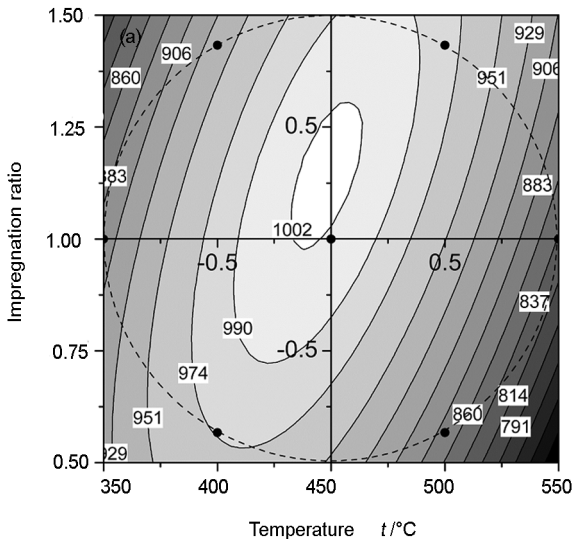


图 3 碘吸附值的(a)等高线图及(b)响应曲面图

Fig. 3 (a) Contour map and (b) response surface of iodine adsorption value

从回归方程中可看出,随着温度的升高,碘吸附值先增加后降低。这与亚甲基蓝吸附值类似,升高温度后, $ZnCl_2$ 的脱水作用更明显,增强了活化效果,但达到一定温度后,继续升高温度,活性炭的热收缩会破坏形成的孔结构,导致比表面积下降,使吸附性能下降。同时,由于裂解反应在真空条件下进行,随着温度进一步升高, $ZnCl_2$ 的饱和蒸汽压升高,蒸发加剧,过度挥发,也会使活化效果下降^[14]。

从图3中也可看出,同亚甲基蓝值一样,在实验设计的活化温度与浸渍比范围内,碘值也存在一个极大值,这充分说明实验中所采用的活化温度和浸渍比范围较合适。此外,该实验结果与之前的单因素研究结果相符,在固定浸渍比1:1不变时,最佳的活化温度约为 $450\text{ }^\circ\text{C}$ ^[24]。但是相比之前的单因素实验,笔者的实验方法不仅能够同时得到活化温度和浸渍比对活性炭吸附性能的影响,且能够对实验设计区域内的其他实验结果进行预测,后文的实验结果表明,这种预测也具有较高的准确性。

3.4 优化

优化的主要目的是找到真空化学活化中药渣制备活性炭的最佳活化温度和浸渍比。由表2可知,在实验设计的活化温度及浸渍比范围内,活性炭的产率均在一个较高的水平(30%以上),且实验中所用的原料为廉价的中药废弃物,因此,优化时不考虑活性炭的产率,仅根据活性炭的亚甲基蓝值和碘值

进行优化。对于这种多重响应的优化方法较多,渴求函数是一种应用较多且简单实用的方法。渴求函数 d 是根据下式将响应值 y_i 转换为渴求值 d_i ($0 \leq d_i \leq 1$)^[20]:

$$\text{若 } y_i \leq y^-, d_i = 0; \text{若 } y_i \geq y^+, d_i = 1; \text{若 } y_- \leq y_i \leq y^+, d_i = \left(\frac{y_i - y^-}{y^+ - y^-} \right)^r$$

其中 y^- 、 y^+ 分别为选定的下界值和上界值, r 为转化因素。假定某优化过程有 m 个响应,那么整体渴求函数为: $D = (d_1 d_2 \cdots d_m)^{1/m}$, 能使 D 值最大化的因素水平设置即为最优化条件。

优化时选定亚甲基蓝值的上下界值为 $350\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $50\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 碘值的上下界值为 $1200\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $600\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。最终得到的渴求函数的等高线图和响应曲面图如图4所示。由图4可看出,根据模型得到最佳的条件:活化温度 $474\text{ }^\circ\text{C}$, 浸渍比1.225。在该优化的条件下,模型计算的响应值和实验测量值如表3所示。结果表明,实验值与理论值存在较好的一致性,说明该理论模型可靠。

表3 最优条件下制得活性炭的各响应预测值和实验值对比

Table 3 Calculated and experimental response values of the optimal activated carbon

Conditions	Responses	$Y_1/\%$	$Y_2/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$Y_3/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
474 $^\circ\text{C}$ / 1.225	calculated	31.6	323	997
	experimental	32.2	316	994

Note: Conditions: activation temperature / impregnation ratio

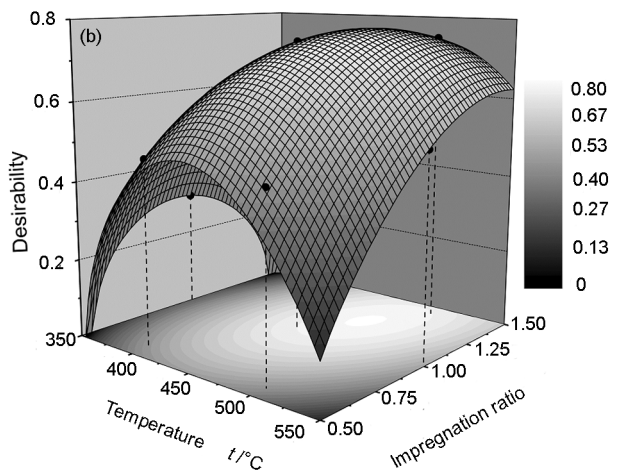
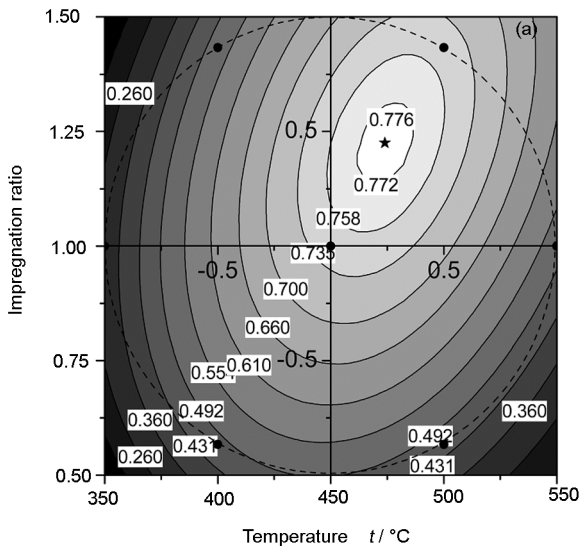


图4 渴求函数的(a)等高线图及(b)响应曲面图

Fig. 4 (a) Contour map and (b) response surface of desirability function

4 活性炭实际吸附效果

根据实验设计,将最佳条件下制备的活性炭用

于目标污染物亚甲基蓝溶液的吸附。图5(a)为不同质量活性炭对 200 mg/L 亚甲基蓝溶液(100 mL)去除率的影响,随着活性炭质量的增加,亚甲基蓝的

去除率逐渐增加。在活性炭加入量为 0.085 g 活性炭/100 mL 亚甲基蓝溶液时,对 200 mg/L 亚甲基蓝的去除率可达 99% 以上。而对于商品活性炭,要达到同样的去除率,活性炭的用量需达到 0.10 g 活性炭/100 mL 亚甲基蓝溶液。此外,在活性炭加入量较少时,实验所制备活性炭具有较大的吸附量,随着

活性炭加入量的增加,两种活性炭的吸附量接近于相等。这是由于活性炭加入量增加而亚甲基蓝的加入量不变,当活性炭的加入量达到一定程度,足以将溶液中的亚甲基蓝全部吸附,导致两者的吸附量趋近相等。由此可知,真空化学活化法所制活性炭,其吸附性能优于商品活性炭。

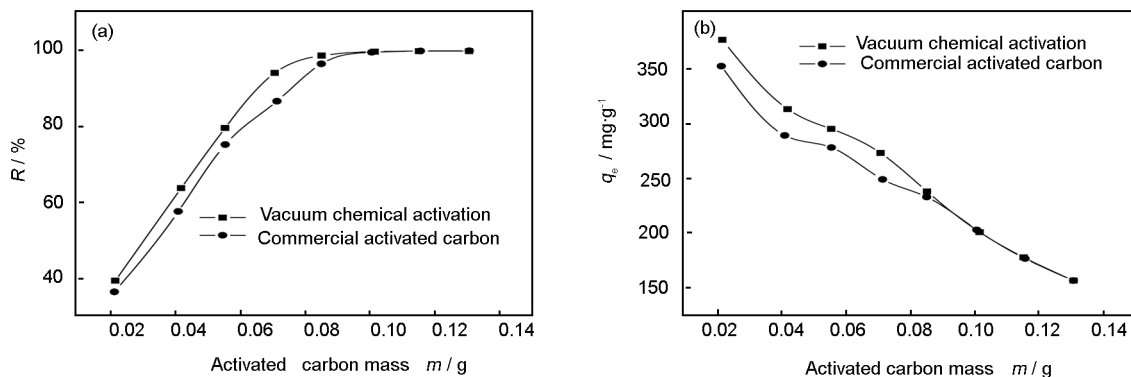


图5 活性炭加入量对亚甲基蓝的(a)去除率及(b)吸附量的影响

Fig. 5 Effect of activated carbon mass on (a) the removal efficiency and (b) adsorption capacity of methylene blue

5 结论

采用 Doehlert 设计结合响应曲面法优化了中药渣真空化学活化法制备活性炭的工艺。考察了活化温度和浸渍比两个最主要的影响因素,对于所有的响应,活化温度的影响均大于浸渍比。在实验选择的活化温度和浸渍比范围内,所得活性炭的产率均在 30% 以上。根据活性炭的亚甲基蓝值和碘值进行最优化,所得最优条件为活化温度 474 °C,浸渍比 1.225。在最优条件下所制活性炭产率为 32.2%,亚甲基蓝值为 316 mg·g⁻¹,碘值为 994 mg·g⁻¹,与理论计算值存在较好的一致性,说明通过 Doehlert 设计建立理论模型,具有较高的准确性。同时,实验中得到的活性炭具有较好的吸附性能,对亚甲基蓝的去除效果要优于普通的商品活性炭。

参考文献

[1] Aljundi I H, Jarrah N. A study of characteristics of activated carbon produced from Jordanian olive cake[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 81(1): 33-36.

[2] Aravindhan R, Rao J R, Nair B U. Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2-3): 688-694.

[3] Aygun A, Yenisoy-Karakas S, Duman I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 66(2-3): 189-195.

[4] Ioannidou O, Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2007, 11(9): 1966-2005.

[5] Paraskeva P, Kalderis D, Diamadopoulos E. Production of activated carbon from agricultural by products[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2008, 83(5): 581-592.

[6] 杨磊, 夏禄华, 张衷华, 等. 植物提取生产中固废废弃物生态化利用的现状和发展趋势[J]. *现代化工*, 2008, 28(4): 14-17, 19
(Yang Lei, Xia Lu-hua, Zhang Zhong-hua, et al. Present situation and development trend of eco-utilization of residue production in plant extraction[J]. *Modern Chemical Industry*, 2008, 28(4): 14-17, 19.)

[7] 邹艳敏, 吴静波, 仰榴青, 等. 中药渣的综合利用研究进展[J]. *江苏中医药*, 2008, 40(12): 113-115.
(Zhou Yan-min, Wu Jing-bo, Yang Liu-qing, et al. Progress on comprehensive utilization of medicine herb residue[J]. *Jiangsu Journal of Traditional Chinese Medicine*, 2008, 40(12): 113-115.)

[8] Oliveira L C A, Pereira E, Guimaraes I R, et al. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2009, 165(1-3): 87-94.

[9] Azevedo D C S, Araujo J C S, Bastos-Neto M, et al. Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 100(1-3): 361-364.

[10] Kalderis D, Bethanis S, Paraskeva P, et al. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chem-

- ical activation method at low retention times [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(15): 6809-6816.
- [11] Olivares-Marín M, Fernández-González C, Macías-García A, et al. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with $ZnCl_2$ [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(17): 5967-5971.
- [12] Yorgun S, Vural N, Demiral H. Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by $ZnCl_2$ activation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 122(1-3): 189-194.
- [13] Lua A C, Yang T. Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 290(2): 505-513.
- [14] Yang J, Qiu K Q. Preparation of activated carbon by chemical activation under vacuum [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3385-3390.
- [15] Hameed B, Tan I, Ahmad A. Preparation of oil palm empty fruit bunch-based activated carbon for removal of 2,4,6-trichlorophenol: Optimization using response surface methodology [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2009, 164(2-3): 1316-1324.
- [16] Tan I, Ahmad A, Hameed B. Preparation of activated carbon from coconut husk: Optimization study on removal of 2,4,6-trichlorophenol using response surface methodology [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2008, 153(1-2): 709-717.
- [17] Ahmad A, Hameed B, Ahmad A. Removal of disperse dye from aqueous solution using waste-derived activated carbon: Optimization study [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2009, 170(2-3): 612-619.
- [18] Gratuito M, Panyathanmaporn T, Chumnanklang R, et al. Production of activated carbon from coconut shell: optimization using response surface methodology [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(11): 4887-4895.
- [19] Ferreira S L C, Santos W N L, Quintella C M, et al. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry--review [J]. *Talanta*, 2004, 63(4): 1061-1067.
- [20] 汪冬庚, 刘文英. Doehlert 设计矩阵及其在药学中的应用 [J]. *药学进展*, 2005, 29(11): 497-502.
(Wang Dong-geng, Liu Wen-ying. Doehlert matrix and its application in pharmaceutical science [J]. *Progress in Pharmaceutical Sciences*, 2005, 29(11): 497-502.)
- [21] Barton S S. The adsorption of methylene blue by active carbon [J]. *Carbon*, 1987, 25(3): 343-350.
- [22] Warhurst A, McConnachie G, Pollard S. Characterisation and applications of activated carbon produced from *Moringa oleifera* seed husks by single-step steam pyrolysis [J]. *Water Research*, 1997, 31(4): 759-766.
- [23] Baçaoui A, Yaacoubi A, Dahbi A, et al. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes [J]. *Carbon*, 2001, 39(3): 425-432.
- [24] 杨娟, 丘克强, 武菲, 等. 真空化学活化法制备活性炭 [J]. *过程工程学报*, 2009, 9(3): 586-591
(Yang Juan, Qiu Ke-qiang, Wu Fei, et al. Preparation of activated carbon by vacuum pyrolysis [J]. *Chinese Journal of Process Engineering*, 2009, 9(3): 586-591.)

Preparation of activated carbons by $ZnCl_2$ activation from herb residues under vacuum

YANG Juan, QIU Ke-qiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Activated carbons were prepared by $ZnCl_2$ activation from herb residues under an absolute pressure of 30 kPa and the Doehlert matrix was used to optimize activation temperature and impregnation ratio based on adsorption capacities of methylene blue and iodine by the activated carbons. Results showed that activation temperature and impregnation ratio had little effect on the total yield of the activated carbons. The activation temperature had a greater influence than the impregnation ratio in methylene blue and iodine adsorption. The optimized activated carbon was obtained under an activation temperature of 474 °C and an impregnation ratio of 1.225, and had a methylene blue value and an iodine value of 316 and 994 $mg \cdot g^{-1}$, respectively. The experimental values agree well with those calculated from the Doehlert model. The activated carbon optimized in this study had a higher adsorption capacity compared with commercial ones.

Keywords: Activated carbon; Doehlert design; Vacuum chemical activation; Herb residues

Corresponding author: QIU Ke-qiang, Professor, E-mail: qiuwhs@sohu.com

Author introduction: YANG Juan (1987-), female, Postgraduate student, E-mail: yang_juan8726@163.com