



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106423110 B

(45)授权公告日 2019.01.11

(21)申请号 201610870497.1

B01J 20/20(2006.01)

(22)申请日 2016.10.07

B01J 20/34(2006.01)

C10B 53/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106423110 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(73)专利权人 河南工业大学

地址 450001 河南省郑州市高新技术产业  
开发区莲花街100号河南工业大学科  
技处

(72)发明人 纪俊敏 刘玉兰 汪学德 张振山  
王动民

(74)专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代  
理事务所(普通合伙) 41139

代理人 周闯

(51)Int.Cl.

B01J 20/30(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

(56)对比文件

CN 103611496 A,2014.03.05,

CN 102153080 A,2011.08.17,

CN 102614829 A,2012.08.01,

JP 平4-200799 A,1992.07.21,

余少英.油茶果壳活性炭的制备及其对苯酚  
的吸附.《应用化工》.2010,第39卷(第6期),第  
823-826页.

Dinesh Mohan et al..Development of  
magnetic activated carbon from almond  
shells for trinitrophenol removal from  
water.《Chemical Engineering Journal》  
.2011,第172卷第1111-1125页.

审查员 游震亚

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

以文冠果壳为原料制备高效脱除多环芳烃  
的磁性吸附剂

(57)摘要

本发明公开了一种以文冠果壳为原料制备  
高效脱除多环芳烃的磁性吸附剂的方法,文冠果  
壳先经过除杂、预炭化、碱溶除硅等预处理;然后  
将Fe<sup>2+</sup>盐和Fe<sup>3+</sup>盐配成溶液,按比例混合;按文  
冠果壳灰质量与Fe离子质量比例,加入预处理后  
的文冠果壳灰碱沉、水洗后得到文冠果壳基磁性  
吸附剂。本发明从文冠果壳中制备活性炭原料易  
得,实现了文冠果壳的废物利用,通过磁流体改  
性制备得到的文冠果壳活性炭比表面积大、孔径  
小,可同时吸附油脂中的色素、苯并芘、多环芳烃  
等物质,吸附率高达99%。

1. 一种高效去除花生油中多环芳烃的方法,其特征在于:称取50g花生油置于三口烧瓶中,加入0.1g文冠果壳基磁性活性炭吸附剂,在吸附温度100℃下进行加热搅拌,搅拌时最大转速不得引起油脂飞溅,吸附25min后,过滤分离出吸附剂,即得到吸附净油;所述文冠果壳基磁性活性炭吸附剂的制备方法如下:

(1) 称取文冠果壳600g粉碎后过100目筛,在搅拌作用下用蒸馏水进行水洗30min,至洗液为中性为止,将洗净后的文冠果壳置于烘箱中,105℃烘干备用;

(2) 取洗净后烘干的文冠果壳放入坩埚中,在马弗炉中250℃预炭化1h;

(3) 取预炭化的文冠果壳,加入0.5%的KOH,碱炭质量比为4:1,煮沸、搅拌4h,用80℃热水抽滤至洗液为中性后,在烘箱中烘干后备用;

(4) 向烧瓶中加入8.08g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和1.98g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,加100mL蒸馏水溶解,加入步骤(3)制得的文冠果壳灰10.06g,然后滴加2mol/L KOH碱液使得体系pH=7,加热至80℃、反应4 h;反应结束后,沉淀过滤分离,蒸馏水洗涤数次,沉淀经干燥、炭化后于800℃马弗炉中煅烧4h,产品即为文冠果壳基磁性活性炭吸附剂。

2. 一种高效去除花生油中多环芳烃的方法,其特征在于:称取50g花生油置于三口烧瓶中,加入0.075g文冠果壳基磁性活性炭吸附剂,在吸附温度100℃下进行加热搅拌,搅拌时最大转速不得引起油脂飞溅,吸附25min后,过滤分离出吸附剂,即得到吸附净油;所述文冠果壳基磁性活性炭吸附剂的制备方法如下:

(1) 称取文冠果壳800g粉碎后过100目筛,在搅拌作用下用蒸馏水进行水洗40min,至洗液为中性为止,将洗净后的文冠果壳于105℃烘箱中烘干备用;

(2) 取洗净后烘干的文冠果壳放入坩埚中,在马弗炉中250℃预炭化1 h;

(3) 取预炭化的文冠果壳,加入0.5%的NaOH,碱炭质量比为4:1,煮沸、搅拌4h,用80℃热水抽滤至洗液为中性后,在烘箱中烘干后备用;

(4) 向烧瓶中加入4.05g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和2.78g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,加100mL蒸馏水溶解,加入步骤(3)制得的文冠果壳灰6.83g,然后滴加2mol/L NaOH碱液使得体系pH=7,加热至80℃、反应4 h;反应结束后,沉淀过滤分离,蒸馏水洗涤数次,沉淀经干燥、炭化后于750℃马弗炉中煅烧6h,产品即为文冠果壳基磁性活性炭吸附剂。

## 以文冠果壳为原料制备高效脱除多环芳烃的磁性吸附剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种以文冠果壳为原料制备高效脱除多环芳烃的磁性吸附剂的方法，其产品对食用油中的色素、多环芳烃有很强的吸附效果，本发明属于活性炭技术领域，具体涉及一种以文冠果壳为原料制备高效脱除食用油中多环芳烃的磁性吸附剂的方法。

### 背景技术

[0002] 文冠果是我国特有的珍稀木本油料作物，具有发达的根系，适应性强，耐盐碱、抗寒，在草地、荒原、山区、沟壑等地都能正常生长，不仅是防风固沙、治理荒漠化的优良树种，也作为观赏树种在园林、路边绿化带中广泛种植。近年来，由于文冠果具有较高的工业价值和营养价值，越来越受到人们的关注。我国现大量种植文冠果，种仁多用于榨油，以文冠果种子为原料，采用压榨法或溶剂萃取法提取文冠果油时会产生大量的种皮废弃物。100 kg 文冠果种子可产出40~50 kg种皮废弃物，其果壳内含有大量的纤维素和半纤维素。通常文冠果果壳未被利用而被丢弃，即造成了浪费而且污染环境。我国目前对文冠果的研究主要围绕文冠果油的提取和制备生物柴油，而将废弃的文冠果果壳制备活性炭的研究鲜见报道。为了适应文冠果发展的需要，充分合理的利用资源，对文冠果油生产的副产物-文冠果壳进行开发利用，有利于促进文冠果科研、生产的发展。

[0003] 多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbon, 简称PAHs)是指分子中含有两个或两个以上苯环以线状、角状或簇状排列的碳氢化合物，苯并[a]芘是一种由5个苯环构成的多环芳烃。董广彬,李鹏等(董广彬,李鹏. 食用植物油中苯并[a]芘检测结果分析,粮油加工, 2009, 7: 67-68)测定了国内外食用植物油脂19个种类262 份样品中苯并[a]芘的残留含量,结果表明:苯并[a]芘的检出率为98.5%。其中,大豆油检出率为96.0%,其余种类均为100%。按照GB 2716-2005《食用植物油卫生标准》判定,食用油的合格率为97.7%。按照欧盟 208/2005号文件规定判定,食用油的合格率为60.0%。随着我国食品行业与国际的接轨,由多环芳烃而引起的食品安全问题,越来越受到消费者的关注和重视。国家也出台了相关法律条文和卫生指标进行监控和约束。王建华(王建华.不同加工过程花生油中16种多环芳烃\_PAHs\_的含量变化,食品科技, 2013, 38(5): 183)对不同加工过程中花生油中16种多环芳烃的含量进行了研究,加入漂白土脱色后多环芳烃的含量所有下降,但下降程度不明显,证明白土对多环芳烃的去除效果不好。曲径(曲径,徐仲. 食品卫生与安全控制学. 化学工业出版社, 2007.)报道菜籽油用0.3%~0.5% 的活性炭处理,在90 °C下搅拌 30 min,再经140 °C和91.3 kPa真空下处理4 h,可除去89%~95% 的苯并[a]芘。

[0004] 目前生产的活性炭大体分为木质(包括果壳)和煤质两类。世界森林面积正呈下降的趋势,可供采伐利用的工业林资源也日渐减少。我国煤炭资源虽然比较丰富,煤炭产量居世界第一位,但是用于生产活性炭的低灰分、弱粘结类型的煤炭资源并不多。近十几年来,拓宽活性炭的原料来源、开发适宜的制备工艺条件,成为各国学者新的研究热点。活性炭的生产原料已不仅限于木材和煤,果壳、果核、竹子、废纸、茶叶残渣、稻壳、农作物秸秆等农林废弃物等,都可用来生产活性炭。这类原料来源广泛,成本低廉,采用适当的工艺条件,也能

获得具有较高纯度和细微孔隙结构的活性炭产品。

[0005] 磁性吸附材料,已成为众多领域的一个研究热点。能够在外磁场作用下快速富集及定向运动,目前,磁性材料的主要研究应用领域有:重金属离子( $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ ) 及有机污染物等的污水处理领域,蛋白质、DNA 分离、靶向药物载体等生物医学领域及加氢催化剂、纳米贵金属催化、光催化等催化领域,尚未有关于其对油脂中色素及多环芳烃脱除的研究。

[0006] 本发明的目的在于提供一种高效去除多环芳烃的文冠果壳活性炭吸附剂,所得的活性炭比表面积大,孔径小,可同时吸附色素、多环芳烃和苯并芘等有害物质,并提供其制备方法,成本低廉,制备工艺简便,吸附性能优良。如果孔径太大,容易吸附食用油中的油脂分子及营养物质(如甾醇、谷维素等),影响食用油的营养价值。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种高效去除多环芳烃的文冠果壳活性炭吸附剂,所得的活性炭比表面积大,孔径小,可同时吸附色素、多环芳烃和苯并芘等有害物质,并提供其制备方法,成本低廉,制备工艺简便,吸附性能优良。如果孔径太大,容易吸附食用油中的油脂分子及营养物质(如甾醇、谷维素等),影响食用油的营养价值。

[0008] 本发明采用的技术方案如下:

[0009] 一种以文冠果壳为原料制备高效真菌毒素吸附剂的方法,其特征是:依次包括下列步骤:

[0010] (1)除杂:取文冠果壳粉碎后过100 目筛,在搅拌作用下用蒸馏水进行水洗(20~40min),至洗液为中性为止,将洗净后的文冠果壳置于烘箱中(105 °C)烘干备用。

[0011] (2)预炭化:取洗净后烘干的文冠果壳放入坩埚中,在马弗炉中(250~350 °C)预炭化1~2 h;预炭化是为了使文冠果壳初步裂解,让部分有机物在挥发过程中形成微观的孔隙结构。预炭化温度太高时,有机物有可能生成复杂的热解产物堵塞孔道,或者导致含碳物质与二氧化硅结合成难溶的复合物;温度太低,有机物挥发不够充分,难以提高产品的比表面积和孔隙率等指标。

[0012] (3)碱溶除硅:取预炭化的文冠果壳,加入0.5%~5% 的KOH或NaOH碱液(碱炭比为4:1),煮沸、搅拌4h,用80°C的热水抽滤至洗液为中性后,烘干备用。碱溶除硅是为了除去文冠果壳中多余的硅元素,因为过多的硅元素会使产品的灰分增加,降低产品的吸附能力。另外碱液浸泡可以显著提高产品的比表面积和总孔体积。碱液的浓度和浸泡时间不宜过高和过长,否则会导致设备的腐蚀和成本的增加。

[0013] (4)磁改性:将 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 可溶性盐配成溶液,按照摩尔比为1.5 :1~2.5: 1比例混合,然后将步骤(3)制得的文冠果壳灰加入铁溶液中,机械搅拌2 h,接着滴加一定质量的25% 戊二醛溶液逐到上述混合液中,在氮气保护下吸附饱和后,升温;用碱溶液调节pH 值7~9,沉淀出磁性粉末活性炭,陈化、静置。铁盐和亚铁盐在-OH 作用下的化学反应式如下:  
$$\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$$

[0014] (5)活化煅烧:将步骤(4)得到的磁改性文冠果壳灰用蒸馏水洗涤3~4 次,直至pH = 6.8~7.2、再抽滤、于700 °C~800 °C马弗炉中煅烧4~6 h,即得到磁性炭基吸附剂。高温烧结可使残留的有机物充分挥发,进一步提高产品的孔隙率和总孔体积。

[0015] 本发明相对于现有技术,有以下优点:

[0016] 本发明以来源丰富、价格低廉、可再生的文冠果壳为原料,符合我国制定的可持续发展和延伸农业产业链的战略要求。本发明制得的文冠果壳活性炭孔径小(1.5~50 nm)、比表面积大(650~1000m<sup>2</sup>/g),亚甲基蓝值>12mL/g,能有效脱除油脂中多环芳烃,对油脂中多环芳烃的脱除率达85%~95%。吸附多环芳烃后在外加磁场的作用下就能实现固液分离,分离后经过脱附处理,吸附剂又可以重复利用,节约成本。

## 附图说明

[0017] 【图1】为本发明的工艺流程图示意图。

## 具体实施方式

[0018] 实施例1:

[0019] (1)称取文冠果壳800 g 粉碎后过100 目筛,在搅拌作用下用蒸馏水进行水洗40min,至洗液为中性为止,将洗净后的文冠果壳于105 °C烘箱中烘干备用。

[0020] (2)取洗净后烘干的文冠果壳放入坩埚中,在马弗炉中(250 °C)预炭化1 h;

[0021] (3)取预炭化的文冠果壳,加入0.5% NaOH(碱炭比为4:1),煮沸、搅拌4 h,用80°C热水抽滤至洗液为中性后,在烘箱中烘干后备用;

[0022] (4)向烧瓶中加入4.05gFeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和2.78gFeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,加100mL蒸馏水溶解,加入步骤(3)制得的文冠果壳灰6.83g,然后滴加2mol/LNaOH碱液使得体系pH= 7,加热至80 °C、反应4 h;反应结束后,沉淀过滤分离,蒸馏水洗涤数次,沉淀经干燥、炭化后于750 °C马弗炉中煅烧6 h,产品即为文冠果壳基磁性活性炭吸附剂。经检测,吸附剂的比表面积为746.5 m<sup>2</sup>/g。

[0023] 称取50 g 花生油(多环芳烃总含量763.94μg/kg,其中苯并[a]芘含量24.01μg/kg)置于三口烧瓶中,加入0.075 g上述制备好的文冠果壳基磁性活性炭吸附剂,在吸附温度100 °C下进行加热搅拌,搅拌时最大转速不得引起油脂飞溅,吸附25 min后,过滤分离出吸附剂,即得到吸附净油。对所得净油中苯并[a]芘含量进行测定,并计算脱除率。经测定花生油中多环芳烃残留量为245.35 μg/kg,其中苯并[a]芘残留量为2.40 μg/kg,油脂中苯并[a]芘的脱除率高达93%。并因其添加量小,对油脂香味的影响不明显。

[0024] 实施例2:

[0025] (1)称取文冠果壳600 g 粉碎后过100 目筛,在搅拌作用下用蒸馏水进行水洗30min,至洗液为中性为止,将洗净后的文冠果壳置于烘箱中(105 °C)烘干备用。

[0026] (2)取洗净后烘干的文冠果壳放入坩埚中,在马弗炉中(250 °C)预炭化1h;

[0027] (3)取预炭化的文冠果壳,加入0.5% KOH(碱炭比为4:1),煮沸、搅拌4 h,用80°C热水抽滤至洗液为中性后,在烘箱中烘干后备用

[0028] (4)向烧瓶中加入8.08g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O和1.98gFeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,加100mL蒸馏水溶解,加入步骤(3)制得的文冠果壳灰10.06g,然后滴加2mol/LKOH碱液使得体系pH= 7,加热至80 °C、反应4 h;反应结束后,沉淀过滤分离,蒸馏水洗涤数次,沉淀经干燥、炭化后于800 °C马弗炉中煅烧4h,产品即为文冠果壳基磁性活性炭吸附剂。

[0029] 称取50 g 花生油(多环芳烃总含量763.94μg/kg,其中苯并[a]芘含量24.01μg/kg)置于三口烧瓶中,加入0.1 g上述制备好的文冠果壳基磁性活性炭吸附剂,在吸附温度

100 °C 下进行加热搅拌,搅拌时最大转速不得引起油脂飞溅,吸附25 min后,过滤分离出吸附剂,即得到吸附净油。对所得净油中多环芳烃含量进行测定,并计算脱除率。经测定花生油中多环芳烃残留量为131.21 μg/kg,其中苯并[a]芘残留量为0.23μg/kg。油脂中多环芳烃的脱除率为83%,苯并[a]芘脱除率高达99%。并因其添加量小,对油脂香味的影响不明显。

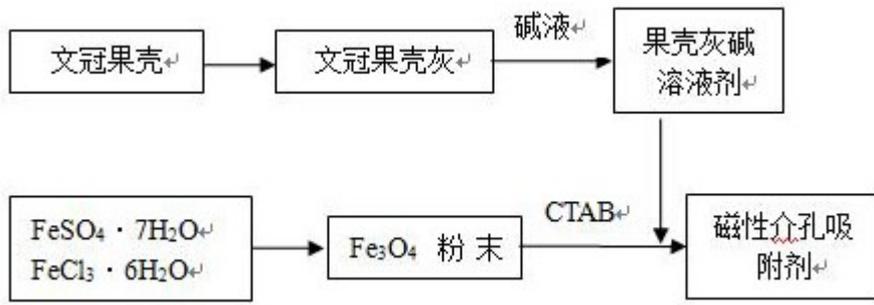


图1