

文章编号:2095-7386(2016)03-0025-04

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2016.03.004

植物油脱色废白土回收油脂的研究

胡健华¹,刘零怡¹,胡楚南²,马齐兵¹

(1. 武汉轻工大学 食品科学与工程学院,湖北 武汉 430023;

2. 武汉东方航空食品有限公司,湖北 武汉 430302)

摘 要:植物油脱色废白土是粉末状物料,现有制油工艺和设备难以回收其中的油脂,关键是混合油中的固液分离困难。本研究指出混合油是非水介质悬浮液,存在扩散双电层,故混合油体系稳定,采用投加某种凝聚剂,使悬浮液中的固粒产生吸附-电中和作用,固粒可迅速聚沉。在此基础上应用高效节能的卫星式浸出器可进行连续化工业生产。

关键词:废白土;悬浮液;凝聚剂;固液分离

中图分类号:TS 229

文献标识码:A

Research on clay waste oil recycling for vegetable oil decolorization

HU Jian-hua¹, LIU Ling-yi¹, HU Chu-nan², MA Qi-bing¹

(1. School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

2. Eastern Airlines Wuhan Food Co., Ltd., Wuhan 430302, China)

Abstract: Waste clay for vegetable oil decolorization is powder. The difficulty to recover the oil from the existing process and equipment at present is that of solid liquid separation in mixed oil. Mixed oil is non-aqueous medium suspension, which has diffusion double layers, so the mixed fluid system is stable. Adding some kind of coagulant to make solid particles in suspension would produce adsorption electric neutralization, which would cause the gathering of solid particles. In this case, high efficiency and energy saving satellite leaching device can conduct continuously in industrial production.

Key words: waste clay; suspension; coagulant; solid-liquid separation

1 引言

中国是食用植物油消费大国,2013年消费量在3000万吨以上^[1]。其中约有2000万吨油需脱色,以生产出一、二级食用油供应市场。在油脂脱色过程中,要使用大量白土,根据油的品种和色泽,活性白土脱色使用量为油重的1%—5%,若按3%计算,则每年需活性白土60万吨。活性白土脱色后虽经蒸汽和压缩气体处理,但不可避免地夹带油脂,夹带油量一般为活性白土量的20%—30%,若按

20%计算,每年废白土带走的油量为12万吨。对于颜色深的原油(毛油)如米糠油,棉籽油等其脱色工序油的损失更大。

多年来,对废白土的处理是一个棘手的难题^[2],有的油脂加工企业将废白土直接与煤混合做燃料(含油废白土具有约8400—12600 kJ/kg的燃烧值),但对于燃油锅炉的生产企业则无可能。因此绝大多数油厂作为废弃物卖与下家或掩埋丢掉,使其未得到充分合理的开发利用。废白土如果不及处理,不仅会污染环境,危及地下水质,而且因植

收稿日期:2016-05-13. 修回日期:2016-07-13.

作者简介:胡健华(1944-),男,教授,E-mail:hjh1602@hotmail.com.

物油分子含有大量不饱和键,在与空气接触时很容易发生自燃,引起火险。废白土的处理至今在国内外仍是较难解决的问题^[3-5]。

随着人们环保意识的增强以及国家对“三废”污染治理要求越来越高,必须重视废白土的利用。这不仅有利于环保,而且还能为企业带来可观的经济效益。本研究采用溶剂浸出法从废白土中回收油脂。

2 问题与思路

广东某地因废白土多且集中,建了一座罐组式溶剂浸出法废白土回收油脂装置。主体设备浸出罐带有蒸汽加热夹套和无级调速搅拌装置。采用下层出油和上层撇油均不理想^[6-7],无法投产。后改为卫星式浸出器进行连续生产^[8]。试车多次,发现改进后的装置对废白土堆表面层风干的物料,能正常进行生产。混合油中粉末稍加沉降即可分离,沉降后的混合油清亮,回收溶剂的蒸发汽提各项指标正常。然而一旦使用废白土堆里层物料时,混合油浑浊,白土细粒难以沉降,回收溶剂难以进行。虽利用旋流分离器,平流式沉降器以及过滤器等物理办法进行处理,但收效甚微。究其原因,是废白土水分含量较高。这一点可由如下试验得到验证。分别取定量的废白土堆的表层(经风干)和里层的物料,置于烧杯内,然后加入相同量的 6 号溶剂,用玻璃棒搅拌,可观察到表层的废白土在停止搅拌后,立即分层,上层混合油清澈透明,而里层的废白土虽有沉淀却很浑浊,长时间难以澄清,形成悬浮液状。众所周知,刚脱色分离出的废白土为防止氧化自燃,炼油工人往

往采取向废白土喷加冷水的方法降温。因此废白土含有一定量的水分。废白土经一定时间堆放,里层的水分肯定会高于表层。

对于粉末状物料(如米糠,废白土,蚕蛹粉等)的油脂浸出,一般采用浸泡的方式,如采用浸出罐,卫星式浸出器等^[9]。若采用其他形式的浸出器,则需增加预处理工序(如造粒成型等)。罐组式浸出器是一罐一罐间歇式生产的。对于粉状物料,油脂浸出时存在溶剂渗透困难,粕中残油高,蒸汽和溶剂消耗较高等缺陷。为了增加通透性,防止物料压结,还需要添加一些填充料,如稻壳等,以便生产能正常运转。此外,劳动强度较大并存在一定的安全隐患。

卫星式浸出器具有结构简单,投资少,节省能耗,生产成本低等一系列优点。特别适用于小规模生产。将其应用在废白土回收油脂上是适宜的,但如前述,必须解决混合油悬浮液的固相和液相分离问题。为此对混合油中的固体粒子凝聚进行研究。

3 凝聚机理

3.1 活性白土

活性白土是用粘土(主要是膨润土)为原料,经无机酸酸化处理,再经水漂洗,干燥制成的吸附剂。其相对密度 2.3—2.5,在水及油中膨润极小,水分(2 h, 105 ℃) ≤ 12%,脱色力 ≥ 154;外观为灰白色或浅色精细粉末;粒度(过 0.076 mm 筛) ≥ 95%,游离酸(以 H₂SO₄ 计) ≤ 0.20%,重金属含量(Pb) ≤ 10 mg/kg;(As) ≤ 3 mg/kg。活性白土的化学成分见表 1。

表 1 一般活性白土的化学组成

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
含量/%	62.34	17.24	2.73	0.12	0.15	2.09	5.44	0.15	0.72	0.12	0.03

3.2 混合油体系

废白土浸出得到的混合油,含有 6 号溶剂,油脂及其少量的油脂伴随物,此外还有一定量的废白土。废白土因其粉末度大,颗粒极小而分散在混合油中,形成较稳定的体系。因此可以认为,混合油是废白土颗粒作为分散相与液体介质(连续相为溶剂与油)所构成的固-液两相体系。因油和溶剂的介电常数较小:一般食用植物油的介电常数为 3.0—3.2,为弱极性物资;6 号溶剂的介电常数约为 2,属非极性物质。二者均难溶于水,故混合油是非水介质的悬浮液。

3.3 凝聚理论分析

一般认为,非水介质中颗粒表面电荷有两种可能的起源;离解的阳离子或阴离子的优先吸附和表面基团的选择性离解。当非水介质中没有可吸附离子存在时,表面基团的离解是出现表面电荷的主要根源。在自然界中,固体与液体接触时,固体表面的荷电现象实际上是普遍存在的。按照现代观念,固体金属中的电子云可以一定程度地伸展到与紧贴固体接界的溶剂分子层领域,从而引起溶剂分子或其它不带电荷的分子将偶极向着金属表面,即不同程度的定向,这时离子也能依靠静电和范德华力集聚

在紧贴相界面的分子层中与金属组成荷电体。它导致了固-液界面的液体一侧带有相反电荷,这种界面电荷影响界面周围介质中的离子分布,与界面电荷符号相反的介质中的离子被吸向界面。而相同符号的离子则被排离界面,与此同时,离子的热运动又促使它们均匀混合在一起。因此,在带电界面上形成一个扩散双电层。所谓扩散,即界面周围介质中的反离子的过量是以扩散形成分布的,而不是非常整齐地集中排列在带电界面的周围。

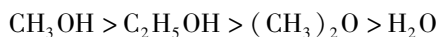
非水介质具有解离程度低及介电常数低的特点,解离程度低使非水介质的离子浓度也低,因此,在非水介质中将有更厚的双电层,其衰减要比在水中缓慢得多。另一方面,介质的低导电率还引起相界面电场分布的不均一以及更长的平衡时间。

废白土在混合油中形成的悬浮液相当稳定,难于沉降,分离困难。这是因为:一方面分散在混合油中的颗粒因为布朗运动会不停地作杂乱无章的运动,两个带有双电层的粒子会受到电荷斥力的影响,从而使它们的双电层相相排斥,无法完全的重叠。另一方面,微粒因为具有较小的粒径和很大的表面能,粒子之间存在很大的范德华吸引力。颗粒之间的稳定和聚沉是根据这两种力的作用的结果所决定的。当双电层斥力小于粒子之间的范德华引力时,颗粒将会聚集在一块,从而发生聚沉。相反,如果颗粒间无法互相靠近,存在一定距离,从而能稳定的存在。显然混合油中存在的双电层斥力较大。

为了破坏混合油悬浮液的稳定状态,可以采用两种方法,一是向混合油分散体系投加电解质,使溶液中离子浓度增高,则扩散层的厚度减小。该过程的实质是加入的反离子与扩散层原有的反离子之间的静电斥力把原有部分反离子挤压到吸附层中,从而使扩散层厚度减小,继而电位降低,颗粒间的相互排斥力也减小。另一方面由于扩散层减薄,它们相撞时的距离也减少,因此相互间的吸引力相应变大。从而其排斥力与吸引力的合力由斥力为主变成以引力为主(排斥势能消失了),颗粒得以迅速凝聚。二是添加某种试剂,改变液相(混合油)的组成和性质,以增大固相与液相的物理特性差异,利用某种力场使颗粒凝聚。根据 Verwey 的电渗测量结果^[10],在任何非水溶剂中下列几个氧化物酸度顺序为:

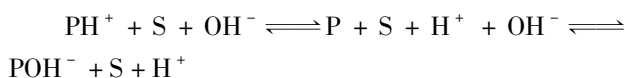


上列不等式左边的氧化物在溶剂中的电荷更负。另一方面,液体介质的酸度顺序(对氧化物而言)为:



由此可见,氧化物在左边的溶剂中将荷较正的电荷。布朗斯台德(Bronsted)的酸碱理论(凡能给出质子的分子或离子就是酸,而能够结合质子的分子或离子就是碱)可用来解释其它情况下的荷电情况,例如, TiO_2 。在正丁基胺中荷负电;而在正丁醇中荷正电; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。在环己酮中荷负电;而在异丙醇中荷正电。

在非水悬浮液体系中,一般含有少量水是难以避免的。水作为弱电解质离解产生质子和氢氧离子,根据酸-碱反应理论, H^+ 及 OH^- 参与的表面荷电过程可示意如下:



当颗粒表面 P 比液体分子 S 的碱性更强时,荷电过程向上式的左端进行,颗粒荷正电;反之亦然。水分子是极性分子,导致水具有特殊性,即存在氢键(键能较高,键长较大),氢键的存在使固液分离更加困难。这可能是废白土含水高时,混合油更浑浊的原因。

当向混合油中投加介电常数较大的溶剂时,如上所述,混合油中的部分颗粒的荷电将发生反转,由荷负电变为荷正电,而颗粒表面对异号离子有强烈的吸附作用,由于这种作用中和了电位所带电荷,减少了静电斥力,降低了 ζ 电位,使混合油脱稳和凝聚易于发生。颗粒易于接近而相互吸附并凝结成团。

4 试验方法与结果^[11]

4.1 实验方法

用铁架台将带有搅拌器的磨口三口瓶固定在水浴锅中加热,并接上冷凝回流管,称取一定量的脱色废白土置于三口瓶中,再按比例加入 6 号溶剂和凝聚剂,用带塞子的温度计密封三口瓶,在一定条件下浸提废白土中残油,反应结束后,将反应混合物转移到锥形瓶,并置于摇床中,在一定频率下摇动 5min,停止摇动,观察不同凝聚剂加入下各锥形瓶中废白土沉降时间及混合油透明情况。

4.2 实验结果

分别以 FeCl_3 、 AlCl_3 、 Na_2CO_3 、 CaCO_3 、 NH_4HCO_3 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 FeSO_4 、 HCOOH 、 CH_3COOH 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 为凝聚剂按上述步骤操作,进行大量的探索性试验。结果表明,甲醇对混合油中废白土微粒凝聚效果最好。在一定条件下,废白土凝聚的沉淀

即使搅拌也不会再扩散,故确定选用甲醇作为凝聚剂,随后又对其用量进行了研究。

甲醇为无色易挥发和易燃的液体,密度为0.79,沸点 65 ℃,介电常数 20 ℃ 时为 32.7,能与水和多数有机溶剂混溶,但不能与 6 号溶剂相溶。甲醇的沸点在 6 号溶剂沸点的范围之内,6 号溶剂的沸点范围(馏程)为 60—90 ℃。因此使用起来极为方

便。甲醇具有饱和一元醇的通性,由于分子中只有一个碳原子,故还有其特殊的性质。

5 拟采用的工艺流程及说明

5.1 工艺流程

根据实验室研究和工业化实践,废白土中回收油脂的连续生产拟采用图 1 所示工艺流程。

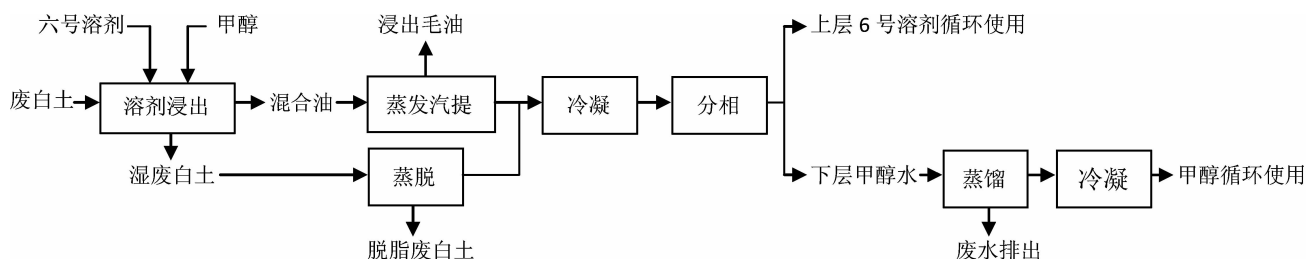


图 1 废白土回收油脂连续化生产工艺流程

5.2 流程说明

本工艺采用武汉轻工大学研制的卫星式浸出器为主体设备进行工业化连续生产。整个装置与常规的浸出法制油相同,不同的是增加了甲醇蒸馏装置(可采用高效精馏设备—折流式超重力床),这是因为从混合油和湿废白土中回收溶剂和凝聚剂时需用直接蒸汽汽提,故含有水,而凝聚剂甲醇溶于水,因此必须将二者分离。这与油脂加工企业的废水蒸煮罐相似。卫星式浸出器是一种高效节能型设备,唯一不足的是其混合油中固体微粒含量过多,本研究彻底解决了这一问题。对于某些小品种油料,尤其是粉末状物料的浸出将有更广泛的应用。

(本研究完成于 2009 年,2016 年实验室再次验证)

参考文献:

- [1] 王瑞元. 现代油脂工业发展[M]. 北京:中国轻工业出版社,2015:185-194.
- [2] 杜连启. 废白土回收油脂方法[J]. 粮食与油脂,2003(8):51-52.
- [3] 忻耀年. 介绍一种新型由脱色废白土中回收油脂的方法—Contiblex 法[J]. 天津粮油科技,1995(1):26-27.
- [4] 陈钊,娄羿,孔宏卫,等. 脱色废白土综合利用[J]. 粮食与油脂,2009(3):7-9.
- [5] 魏安池,陈福明,曾毅. 水相分离法从油脂脱色废漂土中回收油的研究[J]. 中国油脂,2000,25(1):63-65.
- [6] 钟国晋,杜文书. 回收废白土中油脂的工艺实践[J]. 中北大学学报(自然科学版),2007,28(5):439-441.
- [7] 杜文书,朱志伟,马忠平. 废白土中油脂回收工艺与实践[J]. 中国油脂,2004,29(2):76-77.
- [8] 胡健华,赵国志. 油脂浸出工艺学[M]. 北京:中国商业出版社,1997:104-107.
- [9] 周秋香,杨红健. 油脂精炼废白土中油脂回收和废白土再生工艺的研究[J]. 中国油脂,2003,28(4):26-27.
- [10] 卢寿慈. 工业悬浮液:性能,调制及加工[M]. 北京:化学工业出版社,2003:55-57.
- [11] 陈凤飞. 从废白土中回收油脂的工业化方法研究及利用废白土一步法制生物柴油的初探[D]. 武汉:武汉工业学院,2009:16-20.