

稻壳灰同时制备脱色剂和水玻璃的研究



CHEN Z X

陈正行, 李 玥

(江南大学 食品科学与安全教育部重点实验室, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 基于稻壳灰(RHA)含有均匀分布的主要由 SiO_2 组成的高含量矿物质的事实,研究了 RHA 综合利用的方法。RHA 先经碱法处理后转化为水玻璃和脱硅 RHA(DRHA),然后 DRHA 用硫酸活化制得应用于植物油精炼中的脱色剂纯 RHA(PRHA)。分别探讨了影响水玻璃模数和 PRHA 脱色能力的因素。结果表明,在 2~3 mol/L 范围内改变 NaOH 浓度或在 2~3 h 范围内改变溶煮时间,可获得 2.3~3.6 模数的水玻璃产品。高脱硅率有利于 PRHA 的多孔性形成。在 NaOH 溶液浓度 2 mol/L 和溶煮时间 2 h 条件下,RHA 转化为模数 3.3 的水玻璃和 DRHA, SiO_2 溶出率达到 94.83%。活化 DRHA 制备 PRHA 的最佳工艺为:硫酸质量分数 5%、活化时间 4 h、活化温度 90℃。PRHA 对中性大豆毛油的脱色能力是目前植物油工业中常用的活性凹凸棒石粘土的 3 倍。

关键词: 稻壳灰;脱色剂;植物油;水玻璃;活性凹凸棒石粘土

中图分类号:TQ91 文献标识码:A 文章编号:0253-2417(2005)S0-0146-05

STUDY ON SIMULTANEOUS PREPARATION OF DECOLORIZING AGENT AND WATER GLASS FROM RICE HULL ASH

CHEN Zheng-xing, LI Yue

(Key Laboratory of Food Science and Safety, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: A new method on comprehensive utilization of rice hull ash (RHA) was explored, based on the fact that mineral is highly and homogeneously distributed in RHA and is mainly composed of amorphous SiO_2 . RHA was first treated with alkali solution and converted into water glass and desiliconized RHA (DRHA). Then, DRHA was activated with sulfuric acid to prepare a porous decolorizing agent (PRHA) for vegetable oil industry. Factors which influenced the modulus of water glass and decolorizing capability of PRHA were investigated. Different kinds of water glass products in the range of modulus 2.3-3.6 could be prepared by changing NaOH concentration in the range of 2-3 mol/L or reaction time in the range of 2-3 h. High desiliconization was beneficial to the formation of porous structure in PRHA. Reacted with 2 mol/L NaOH at 100℃ for 2 h, RHA was converted in water glass of modulus 3.3 and DRHA. Under this condition, SiO_2 was extracted out from RHA by 94.83%. The optimum technology for activating DRHA to prepare PRHA was obtained as follows: sulfuric acid concentration 5% (mass part), activation time 4 h, temperature 90℃. The decolorizing capability of PRHA for soybeans crude oil was 3 times as much as that of activated attapulgite commonly used in vegetable oil industry.

Key words: rice hull ash; decolorizing agent; vegetable oil; water glass; activated attapulgite

稻壳是谷物加工的主要副产品之一,约占稻谷质量的 20%,是一种量大面广价廉的可再生资源,我国每年拥有稻壳达 3.6 亿吨以上。燃烧产生热量,推动发电机发电,是我国较常见的稻壳利用方法。我国稻壳和稻壳灰综合利用水平较低,在许多企业稻壳和稻壳灰已成为一大污染源。

水玻璃用途广泛,几乎遍及国民经济各部门。目前,水玻璃多以矿产石英砂为原料,主要采用干法

收稿日期:2005-02-22

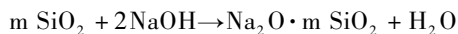
基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(20436020)

作者简介:陈正行(1960-),男,江苏无锡人,教授,博士生导师,主要从事食品资源开发利用研究。

和湿法两种方法生产。干法多采用池窑,以重油或渣油、焦油、煤、煤气、天然气为热源,加入纯碱经高温溶制而成;湿法以蒸汽为热源,加入液体氢氧化钠,经高压蒸煮而制得^[1]。

油脂中色素的存在是严重影响油脂成品品质的主要因素,并有碍于油脂的深度加工。为了保证油脂的质量,满足不同用途的要求,油脂须进行脱色处理。目前,油脂精炼脱色过程中常用活性凹凸棒石粘土(俗称活性白土),为此我国每年消耗大量的矿产资源。

稻壳灰(RHA)外观呈黑色、疏松颗粒状,主要成分是 SiO_2 (65%~70%)和没有燃烧的炭(30%~35%)。RHA中 SiO_2 晶型为无定型,可在较低能量条件下,与氢氧化钠水溶液反应。反应式如下:



使RHA中的 SiO_2 溶出生成硅酸钠($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$)水溶液(又名水玻璃、泡化碱), SiO_2 溶出后的RHA结构呈多孔状,是制备色素吸附剂的良好原料。另外,由于RHA中主要成分是硅和碳,故也可用来制备碳化硅(SiC),目前正在研究之中。本文主要介绍稻壳灰同时制备水玻璃和用于油脂精炼的脱色剂的方法。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

RHA由黑龙江北大荒米业(集团)有限公司提供;中性大豆毛油由东海粮油(张家港)集团有限公司提供;活性凹凸棒石粘土由无锡百盛有限公司提供;氢氧化钠、硫酸等试剂均为分析纯。

箱式电阻炉: SX2-4-10型,上海市实验仪器总厂;紫外-可见分光光度计: UV-1100型,北京瑞利分析仪器公司;自动吸附天平: AS-703型,东观贸易株式会社;扫描电镜: Quanta-200型,荷兰FEI公司。

1.2 实验方法

1.2.1 实验工艺 RHA中加入NaOH溶液,溶煮一定时间后抽滤并用热水洗涤,滤液即为水玻璃。滤渣用水洗涤至中性,放入110℃烘箱中干燥12h,所得产品称为脱硅稻壳灰(DRHA);DRHA中加入硫酸溶液,搅拌一定时间后抽滤并用水洗涤至中性,在110℃烘箱中干燥4h,即得脱色剂纯稻壳灰(PRHA)。

1.2.2 灰分的测定 按照国标GB 4800-1984测定。

1.2.3 SiO_2 溶出率的测定 RHA中主要成分为 SiO_2 和炭,经测定RHA的灰分中 SiO_2 的含量为95.0%。 SiO_2 溶出率计算公式如下:

$$R = [1 - (1 - A_1)/(1 - A_2)] / 0.95 A_1 \times 100\%$$

式中: R — SiO_2 溶出率,%; A_1 —反应前的灰分含量,%; A_2 —反应后的灰分含量,%; 0.95—灰分中 SiO_2 的含量。

1.2.4 水玻璃模数的测定 按照国标GB 4209-1996测定。

1.2.5 脱色方法和脱色率的测定^[2] 按照精制色拉油的实际生产工艺规程进行脱色处理。脱色后获得的滤液用光径为1cm的比色皿,在448nm处测定其吸光度,脱色率的计算公式如下:

$$\text{脱色率} = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\%$$

式中: A_0 —脱色前的吸光度; A_1 —脱色后的吸光度。

1.2.6 孔径和孔容的测定 按照参考文献[3]测定。

2 结果与讨论

2.1 NaOH溶液浓度和溶煮时间对 SiO_2 溶出率和水玻璃模数的影响

水玻璃模数,即水玻璃中 SiO_2 和碱金属氧化物的摩尔比,是水玻璃产品的重要指标,影响水玻璃的粘度、密度、沸点及煮沸时的特征、冰点及冷冻时的特征及化学性质。

从表1可以看出,NaOH溶液处理RHA时,其浓度和溶煮时间影响 SiO_2 溶出率和水玻璃模数,不同

条件下制备的水玻璃都符合国家标准(GB/T 4209-1996)对模数的要求。 SiO_2 溶出率随 NaOH 溶液浓度的增大和溶煮时间的延长而增大。水玻璃模数随 NaOH 溶液浓度的增大而减小,随溶煮时间的延长而增大。NaOH 溶液浓度低于 2 mol/L 时,水玻璃模数虽然较高,但 SiO_2 的溶出率较低;NaOH 溶液浓度大于 2 mol/L 时, SiO_2 的溶出率较高,但水玻璃模数较低。溶煮时间小于 2 h, SiO_2 溶出率和水玻璃模数均较低;溶煮时间大于 2 h,虽然水玻璃模数略有增加,但 SiO_2 溶出率变化不大。因此,可以根据不同产品型号要求,制备符合国家标准要求的多种不同模数的水玻璃产品。

Savita 等^[4-8]报道的由稻壳灰制水玻璃的生产方法,都采用一步碱浸法。该工艺简单, SiO_2 的浸出率较高,但产品水玻璃的模数最高不超过 3,不能生产所有型号的水玻璃。

2.2 SiO_2 溶出率对纯稻壳灰 (PRHA) 脱色效果的影响

从表 1 可以看出,改变 NaOH 溶液浓度和溶煮时间可获得 SiO_2 保留率不同的 DRHA。以此为原料,经活化处理(硫酸浓度 5%、处理时间 4 h、处理温度 90 °C),得到不同 SiO_2 保留率的 PRHA,其脱色效果见图 1。

由图 1 可以看出,PRHA 中 SiO_2 保留率与 PRHA 的脱色能力几乎成反比,即 PRHA 中 SiO_2 保留率越低,其脱色能力越高,说明 SiO_2 的溶出有助于脱色能力的提高。这是因为无定型的 SiO_2 均匀分布于 RHA 中,NaOH 溶液处理可在较低能量条件下,使 SiO_2 溶出生成硅酸钠($\text{Na}_2\text{O}\cdot m\text{SiO}_2$)。由于 SiO_2 的溶出,RHA 的结构呈多孔状, SiO_2 溶出率越高,RHA 的开孔率越高,吸附性能越好,成为制备吸附剂的良好原料。

2.3 工艺条件确定

根据单因素试验结果,选择 NaOH 溶液浓度、溶煮时间、活化温度为 3 个主要因素,选取 3 个水平,进行正交试验,结果见表 2。

由极差分析结果可以看出,影响最大的是 NaOH 溶液浓度,其次为溶煮时间,活化温度影响最小。考虑到实际操作中的成本以及 NaOH 溶液处理 RHA 时对水玻璃质量的影响,制备 PRHA 的合理工艺如下。脱硅条件:NaOH 溶液浓度 2 mol/L,溶煮时间 2 h;活化条件:用 5% 硫酸,活化温度 90 °C,活化时间 4 h。此时,可同时获得模数为 3.3 的水玻璃。

2.4 微观结构分析

由 RHA、DRHA 和 PRHA 的孔径孔容分布(见表 3)及其比表面积,可以得到以下结论:1)从孔容(ΔV_i)变化观察,RHA 经 SiO_2 脱除处理后获得的 DRHA,其孔容得到很大提高,尤其是孔半径较小的孔容增加特别明显。DRHA 与 PRHA 的孔容分布相差不大,说明活化处理并不改变由于 SiO_2 脱除造成的孔容分布;2)从孔容分布($\Delta V_i/V_n$)变化观察,RHA、DRHA 和 PRHA 的数据较接近,说明 SiO_2 脱除处理和随后的活化处理对各孔径的分布影响不大;3)从比表面积变化观察,DRHA (408 m^2/g) 和 PRHA (392 m^2/g) 具有近似的比表面积,较 RHA (47 m^2/g) 的比表面积提高 8 倍以上,也远高于活性凹凸棒石粘土的比表面积(180 ~ 240 m^2/g)^[9]。以上分析也说明,DRHA 和 PRHA 较小孔半径孔容的增加对其比表面积的贡献更大。

表 1 NaOH 溶液浓度和溶煮时间对 SiO_2 溶出率和水玻璃模数的影响

Table 1 Influences of NaOH concentration and reaction time on modulus of water glass and dissolution of SiO_2

NaOH 溶液浓度/(mol·L ⁻¹) NaOH concentration	溶煮时间/h reaction time	SiO_2 溶出率/% dissolution of SiO_2	水玻璃模数 modulus of water glass
1	2	69.13	3.6
2	1	82.41	2.4
2	2	94.83	3.3
2	3	95.74	3.4
3	2	97.45	2.3

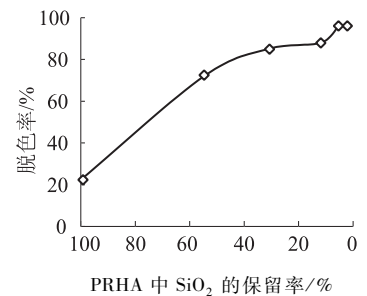


图 1 SiO_2 保留率对脱色效果的影响

Fig. 1 Influence of SiO_2 content on decolorizing efficiency

表2 正交试验结果
Table 2 Results of orthogonal test

试验号 test No.	NaOH 溶液浓度/(mol·L ⁻¹) NaOH concentration	溶煮时间/h reaction time	活化温度/℃ activating temp.	脱色率/% decolorizing efficiency
1	1.5	1.5	50	84.28
2	1.5	2.0	70	89.36
3	1.5	2.5	90	93.53
4	2.0	1.5	70	94.32
5	2.0	2.0	90	98.18
6	2.0	2.5	50	96.54
7	2.5	1.5	90	96.75
8	2.5	2.0	50	96.18
9	2.5	2.5	70	97.63
K ₁	267.17	275.35	277.00	
K ₂	289.04	283.72	281.31	
K ₃	290.56	287.70	288.46	
k ₁	89.06	91.78	92.33	
k ₂	96.35	94.57	93.77	
k ₃	96.85	95.90	96.15	
R	7.79	4.12	3.82	

扫描电镜照片(图2)也证实了以上结论。由图2可以看出,RHA颗粒表面非常密实平整,因而比表面积较小。RHA经NaOH溶液溶煮作用后获得的PRHA,由于SiO₂的脱除,在其表面和内部形成了丰富的蜂窝状多孔结构,使其比表面积约为RHA的8倍和活性凹凸棒石粘土的2倍。

活性凹凸棒石粘土的表面虽不像RHA那样密实平整,具有一定的孔隙,但多孔性远不如PRHA。

表3 脱除SiO₂和活化处理对RHA结构的影响

Table 3 Influences of SiO₂ removal and activation treatment on RHA structure

孔半径/nm pore radius	$\Delta V_i^{1)}/(\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$			$\Delta V_i/V_n^{2)}/\%$		
	RHA	DRHA	PRHA	RHA	DRHA	PRHA
≤0.9	18.0	151.1	141.7	58.2	45.6	43.1
0.9~2.2	9.4	109.2	102.8	30.3	32.8	31.4
2.2~5	2.7	50.5	50.8	8.8	15.3	15.4
5~11	1.0	20.7	48.6	3.0	6.3	10.1

1) ΔV_i :相应孔径范围内的孔容 pore volume in the relevant aperture; 2) V_n :总孔容 total pore volume

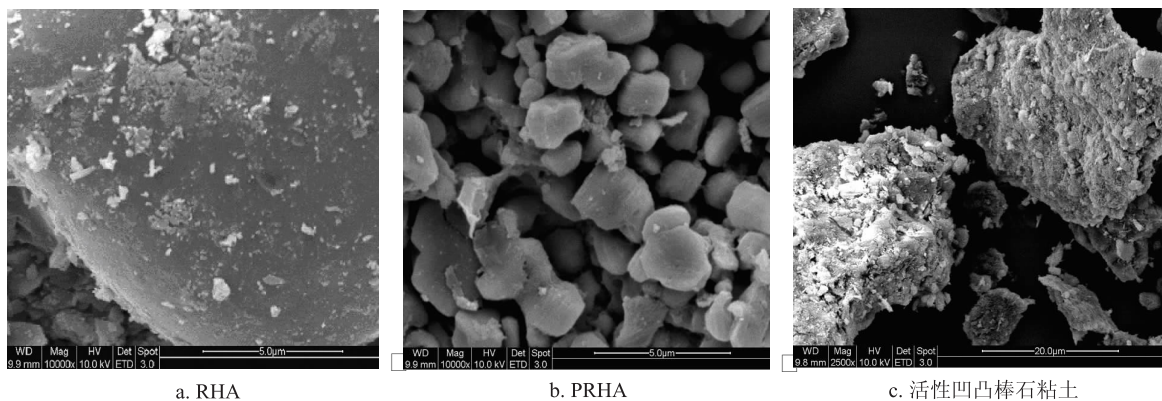


图2 RHA、PRHA和活性凹凸棒石粘土的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photoes of RHA, PRHA and activated attapulgite

RHA含有碱性氧化物^[10],此类碱性氧化物可与油脂中主要色素类胡萝卜素发生竞争性吸附。因此,经NaOH溶液溶煮得到的DRHA虽然形成了多孔性的结构,但脱色能力并不优越^[11]。而DRHA经硫酸活化处理获得的PRHA,除去了其中的碱性氧化物,增加了对类胡萝卜素活性吸附点的数量。可见,与DRHA相比,PRHA脱色效果的增加主要归因于其吸附性能的提高。

2.5 PRHA与活性凹凸棒石粘土对中性大豆毛油的脱色效果比较

由图3可以看出,PRHA在中性大豆毛油中添加量仅达到1%时的脱色效果已超过活性凹凸棒石粘土在中性大豆毛油中添加量达到3%时的脱色效果。该实验相当于吸附等温线的测定^[12],充分说明了PRHA的脱色能力。

在相同添加量1%的条件下,分别经PRHA和活性凹凸棒石粘土处理后的中性大豆毛油的吸收曲线(图4)说明,PRHA在各波长的脱色能力明显优于目前油脂工业中常用的脱色剂——活性凹凸棒石粘土。

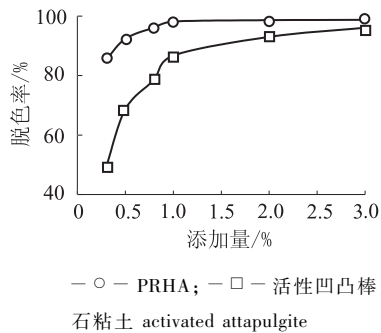


图3 添加量对中性大豆毛油脱色效果的影响

Fig. 3 Effects of activated attapulgite and PRHA dosage on decolorizing efficiency

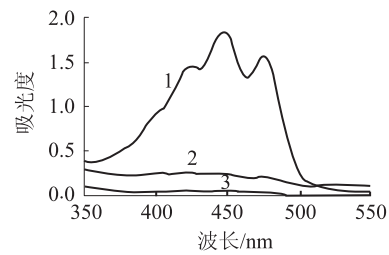


图4 不同脱色剂对中性大豆毛油脱色效果的比较

Fig. 4 Comparison of decolorizing efficiency exhibited by activated attapulgite and PRHA

3 结论

研究表明,以RHA为原料,在NaOH溶液浓度2~3 mol/L和溶煮时间2~3 h的脱硅条件下,可得到模数符合国家标准各型号水玻璃产品。当NaOH溶液浓度为2 mol/L和溶煮时间为2 h时,RHA中SiO₂的溶出率为94.83%,水玻璃模数为3.3;NaOH溶液溶煮处理后获得的DRHA在90℃下,用5%硫酸活化4 h,得到脱色性能优良的PRHA产品。应用于大豆油精炼脱色试验证明,PRHA的脱色能力是目前油脂工业常用脱色剂活性凹凸棒石粘土的3倍。

参考文献:

- [1]戴志成. 硅化合物的生产与应用[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1994.
- [2]PROCTOR A, PALANIAPPAN S. Soy oil lutein adsorption by rice hull ash[J]. J Am Oil Chem Soc, 1989, 66(11):1 618-1 621.
- [3]高尚愚, 陈维. 活性炭基础与应用[M]. 北京: 中国林业出版社, 1984.
- [4]SAVITA R K, ANDREW P. Silica gel from hull ash: preparation and characterization[J]. Cereal Chemistry, 1998, 75(4):484-487.
- [5]张声俭. 稻壳的开发利用[J]. 粮食与饲料工业, 1999, 22(1):20-22.
- [6]杨兴存. 利用稻壳生产水玻璃的研究[J]. 山东建材, 1997, 18(5):14-15.
- [7]杨众达. 用稻壳、稻草制取水玻璃的方法[P]. 中国专利: 90 106 479, 1992-07-08.
- [8]鞠韶阳. 用稻壳灰炭制取水玻璃及副产品活性炭的方法[P]. 中国专利: 98 113 837, 1999-09-22.
- [9]韩景生. 油脂精炼工艺学[M]. 北京: 中国财政经济出版社, 1989.
- [10]PROCTOR A. X-Ray diffraction and scanning electron microscope studies of processed rice hull silica[J]. J Am Oil Chem Soc, 1990, 67(9): 576-583.
- [11]李玥, 陈正行, 董梅. 稻壳灰制取大豆油精炼中脱色剂的研究[J]. 中国油脂, 2004, 29(3):30-32.
- [12]邓先伦. 活性炭对柠檬酸及其盐溶液中色素吸附机理和应用研究[J]. 林产化学与工业, 2002, 22(3): 55-58.