

# 酸活化凹凸棒土用于棉籽油的脱色研究

陈雪芳<sup>1,2</sup>, 张海荣<sup>1,2</sup>, 郭海军<sup>1,2</sup>, 熊莲<sup>1,2</sup>, 彭芬<sup>1,2</sup>, 陈新德<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640;  
2. 中科院广州能源所盱眙凹土研发中心, 江苏 盱眙 211700)

**[摘要]**从三种类型的脱色剂中筛选出酸活化凹凸棒土适用于棉籽油脱色。采用正交实验法,研究了不同酸活化改性凹凸棒土对棉籽油脱色的影响,得到了合适的酸活化条件为硫酸用量 80 mL,硫酸浓度 9 g/L,活化温度 60 ℃,活化时间 2.5 h。同时,选用此酸活化条件下的酸化凹凸棒土,采用单因素法对棉籽油进行脱色工艺研究,得到了最佳脱色工艺条件:脱色温度 80 ℃,脱色时间 20 min,脱色剂添加量 5%,脱色率达 77%以上。

**[关键词]**凹凸棒土; 酸活化; 棉籽油; 脱色

**[中图分类号]** JTQ

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1007-1865(2016)17-0034-02

## Study on Bleaching of Cottonseed Oil with Acid Activated Attapulgite

Chen Xuefang<sup>1,2</sup>, Zhang Hairong<sup>1,2</sup>, Guo Haijun<sup>1,2</sup>, Xiong Lian<sup>1,2</sup>, Peng Fen<sup>1,2</sup>, Chen Xinde<sup>1,2\*</sup>

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640; 2. Xuyi Center of Attapulgite Applied Technology Research Development & Industrialization, Chinese Academy of Sciences, Xuyi 211700, China)

**Abstract:** Acid-modified attapulgite was suitable for cottonseed oil discoloring from three types of decolorizing agent. Using orthogonal experiment method, the acid activation of modified attapulgite was studied on the properties of cottonseed oil bleaching, suitable acid activation conditions were obtained. The optimized acid-modified condition was adding 80 mL of 9 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and keeping 2.5 h at 60 ℃. At the same time, the better acidification attapulgite discoloring performance of cottonseed oil was studied, and obtained the best discoloring process conditions: adding attapulgite 5% into cottonseed oil at 80 ℃, 20 min, and the decoloration rate could reach more than 77%.

**Keywords:** attapulgite; sulfuric acid activated; cottonseed oil; bleaching

我国盛产棉花,含有丰富的棉籽资源,每年的棉籽产量达1300万吨以上。棉籽包含15%~25%的不饱和脂肪酸油脂,其中主要含棕榈酸20%~25%、油酸18%~31%、亚油酸55%~60%和其它少量脂肪酸,因此是一种富含营养物质的油脂资源<sup>[1]</sup>。棉籽经压榨制备得到的毛棉籽油不能直接食用,需要依次通过碱炼、脱色、脱臭等工艺过程,使其达到国家标准后,才能作为餐饮烹调油。碱炼主要去除游离脂肪酸和非甘油酯物质,包括磷脂、色素、微量元素。碱炼不合格,会给脱色、脱臭带来问题,影响成品棉籽油质量。碱炼工艺已经比较成熟,最常用的是过量苛性碱碱炼工艺,可以较好地中和油中的游离脂肪酸,并降低碱炼油的色度和除掉微量元素<sup>[2]</sup>。脱色过程是棉籽油精炼中的一道重要工序,在此步骤棉籽油中的色素、微量金属及碱炼过程中夹带的肥皂等被吸附除去。棉籽油脱色常用的吸附剂为酸化白土、活性炭、中性白土及膨润土等,针对不同的吸附环境,吸附剂的吸附性能存在差异;另外,不同吸附剂成本差异较大,选用成本低廉、脱色性能较好的吸附剂对于降低棉籽油精炼成本意义重大。

凹凸棒石是含水镁铝硅酸盐纤维状粘土矿物,成本低廉,在我国苏皖地区含量丰富;其特殊的晶体结构和排列方式使其本身含有大量的孔道结构,孔径范围涉及微孔、介孔和大孔,因此具有较好的吸附性能<sup>[3-4]</sup>。天然凹凸棒石原矿因含有大量杂质,严重影响其脱色、吸附等性能。只有通过改性才能提高其吸附性能。酸活化改性是最常用的改性方法之一<sup>[5-6]</sup>,能显著提高凹凸棒土的比表面积和吸附能力,增强其对油脂色素的吸附能力。酸活化改性凹凸棒土对棉籽油脱色性能的研究鲜有报道。因此,笔者通过评价不同酸活化改性凹凸棒土对棉籽油脱色性能的影响,同时研究了棉籽油脱色工艺等方面的工作,旨在制备出成本低廉的脱色剂,为降低棉籽油脱色成本提供一些裨益。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂及仪器

碱炼棉籽油,由山东省夏津县海博棉籽壳加工厂提供。凹凸棒土原土来源于江苏盱眙猪咀山矿。工业级浓硫酸,购自国药集团。

HH-2 数字恒温水浴锅;湘仪牌 TG16-WS 台式高速离心机;723 可见分光光度计。

### 1.2 酸活化凹凸棒土的制备方法

采用量筒准确量取一定体积的硫酸溶液,将其倒入 100 mL 三口圆底烧瓶中,将反应器置于恒温水浴锅中加热,设定搅拌速度,然后将定量的凹凸棒土原土缓慢加入,恒温恒速搅拌至反应

结束,用去离子水多次洗涤至 pH 6.5~7.0,即为酸活化凹凸棒土,烘干,过 200 目筛,备用。

由于酸活化工艺中主要影响酸化性能的是酸的用量、酸浓度、活化温度、活化时间等 4 个因素,为考察这些因素的影响大小,笔者设计了如表 1 所示的 L<sub>25</sub>(5<sup>4</sup>)正交实验表设计实验方案,对以上 4 个因素进行优化。

表 1 正交实验因素、水平设计  
Tab.1 Orthogonal experiment factor and level design

序号	因素			
	用量/mL	酸浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	活化温度/℃	时间/h
1	30	1.5	50	0.5
2	45	3	60	1
3	60	6	70	1.5
4	80	9	80	2
5	100	12	90	2.5

### 1.3 酸活化凹凸棒土用于棉籽油脱色

准确称取一定量的棉籽油放于 100 mL 三口圆底烧瓶中,置于浴中加热;然后加入一定量的酸活化凹凸棒土,控制搅拌速度,反应结束后移出混合液体,离心,利用分光光度计测定液体吸光度。

### 1.4 棉籽油脱色率的测定方法

通过对棉籽油进行全波长扫描,选取 460 nm 作为测定棉籽油吸光度检测波长。

棉籽油脱色率的测定方法:采用分光光度计于 460 nm 波长处测定棉籽油脱色前、后吸光度,脱色率计算公式如下:

$$\text{脱色率} = \frac{A_1 - A_0}{A_0} \times 100\%$$

其中, A<sub>0</sub>、A<sub>1</sub> 分别为棉籽油脱色前、后吸光度值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 筛选脱色剂

在脱色温度为 80 ℃、脱色剂用量占棉籽油质量的 4% 情况下,笔者采用活性炭、酸活化凹凸棒土和膨润土分别对棉籽油脱色 40 min,脱色率结果如表 2。

[收稿日期] 2016-07-05

[基金项目] 中科院广州能源所盱眙凹土研发中心建设(HAP201418)

[作者简介] 陈雪芳(1988-),女,河南开封人,助理研究员,主要研究方向为非金属矿高值化利用。

\*为通讯作者:陈新德(1967-),男,教授级高级工程师,博士生导师,主要研究方向为生物质能源的开发与综合利用、非金属矿的综合利用。

表2 不同脱色剂效果评价

Tab.2 Effect evaluation of different decolorizing agent

脱色剂种类	脱色条件			脱色率/%
	温度/℃	时间/min	脱色剂用量 (w/w)/%	
活性炭	80	40	4	44.99
酸活化凹凸棒土	80	40	4	67.60
膨润土	80	40	4	55.61

由表2可以得出, 活性炭用于棉籽油的脱色性能最差, 棉籽油脱色率只有44.99%; 膨润土的脱色效果次之, 酸活化凹凸棒土对棉籽油的脱色效果相对最好, 为67.60%。说明酸活化凹凸棒土更适合用于棉籽油脱色。

2.2 酸活化工艺对棉籽油脱色性能评价

从表3可以看出, 各因素影响顺序为酸用量>酸化温度>酸化时间>酸浓度。最佳工艺条件为A<sub>4</sub>B<sub>4</sub>C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>, 即为酸添加量为80 mL, 酸化温度为60℃, 酸化时间为2.5 h, 酸浓度为9 g/L, 此条件下得到的酸活化凹凸棒土对棉籽油的脱色效果最优, 此时脱色率为77.55%。

表3 酸活化工艺对棉籽油脱色率的影响

Tab.3 Effect of acid activation process on discoloring rate of cottonseed oil

序号	用量/mL	酸浓度 (g·L <sup>-1</sup> )	活化温度 /℃	时间/min	棉籽油脱色率/%
S1	1	1	1	1	73.26
S2	1	2	2	2	66.92
S3	1	3	3	3	64.87
S4	1	4	4	4	69.41
S5	1	5	5	5	71.47
S6	2	1	2	3	65.72
S7	2	2	3	4	67.52
S8	2	3	4	5	68.81
S9	2	4	5	1	74.29
S10	2	5	1	2	73.01
S11	3	1	3	5	67.78
S12	3	2	4	1	69.92
S13	3	3	5	2	73.44
S14	3	4	1	3	72.92
S15	3	5	2	4	71.47
S16	4	1	4	2	70.44
S17	4	2	5	3	77.21
S18	4	3	1	4	76.78
S19	4	4	2	5	77.55
S20	4	5	3	1	77.29
S21	5	1	5	4	75.24
S22	5	2	1	5	75.92
S23	5	3	2	1	76.44
S24	5	4	3	2	74.46
S25	5	5	4	3	66.13
K1	69.186	70.488	74.378	74.240	
K2	69.870	71.498	71.620	71.654	
K3	71.106	72.068	70.384	69.370	
K4	75.854	73.726	68.942	72.084	
K5	73.638	71.874	74.330	72.306	
R	6.668	3.238	5.436	4.870	

由表3可以看出, 酸的用量对凹凸棒土脱色性能的影响远大于酸浓度、酸化时间等的影响, 原因在于凹凸棒石原土中凹凸棒石晶体间及晶体孔道内填充了碳酸盐类胶结物, 导致棒晶团聚现象, 使其孔道结构、表面形态以及晶体堆积状态都处于无规则状态, 吸附能力比较差。通过酸活化可以有效溶出碳酸盐类胶结物, 使凹凸棒石晶体呈现有序排列、孔道结构打开, 吸附能力大大增强<sup>[7]</sup>。酸浓度较小时, 凹凸棒石晶体结构不会被破坏, 比表面积

增大, 孔容增加; 但是酸浓度过大时, 凹凸棒石晶体结构会遭到破坏, 四面体结构失去支撑造成结构坍塌, 吸附能力反而会呈现下降趋势。

2.3 脱色工艺对棉籽油脱色率的影响

2.3.1 脱色时间对棉籽油脱色率的影响

在80℃下, 采用编号为S19的酸化凹凸棒土对棉籽油进行脱色, 凹凸棒土添加量为3%, 考察不同脱色时间对棉籽油脱色效果的影响。结果见图1。

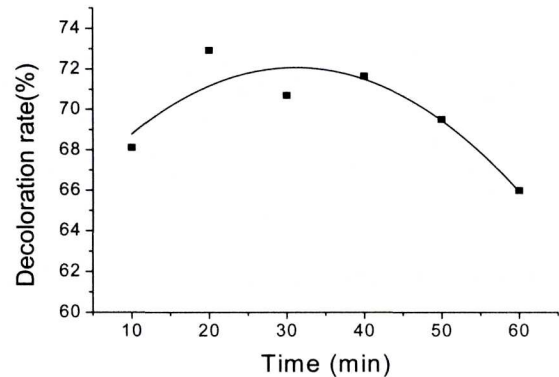


图1 脱色时间对棉籽油脱色率的影响

Fig.1 Effect of reaction time on discoloring rate of cottonseed oil

从图1可以看出, 不同脱色时间对棉籽油脱色效果不同, 脱色率随着脱色时间的增加呈现先增加后降低的趋势, 这是由于脱色前期, 随着脱色时间的延长, 脱色剂与液体不断接触, 充分混合, 脱色率处于不断上升阶段; 当脱色时间继续延长时, 脱色剂吸附容量达到饱和, 继续增加脱色时间不能提高脱色效果, 反而会由于脱色剂的存在导致油的氧化作用增强, 棉籽油被氧化使油色加深的原因造成。因此, 脱色时间为20 min时, 脱色率相对最高为73.26%。

2.3.2 脱色剂用量对棉籽油脱色率的影响

在80℃、20 min条件下, 考察了脱色剂用量对棉籽油脱色效果的影响, 结果见图2。

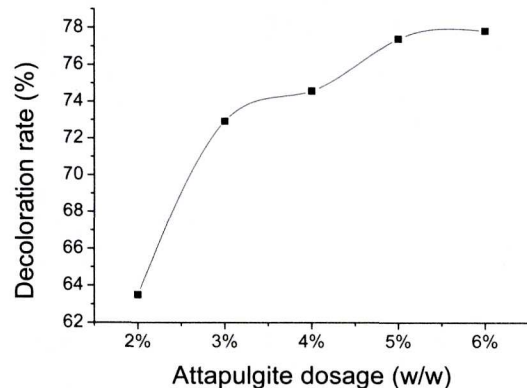


图2 脱色剂用量对棉籽油脱色率的影响

Fig.2 Effect of attapulgite dosage on discoloring rate of cottonseed oil

由图2可以看出, 在脱色剂添加量很小时, 随着脱色剂用量的增加, 脱色率快速增加, 当酸活化凹凸棒土添加量超过3%后, 脱色率缓慢增加; 继续增加脱色剂用量至5%时, 脱色率不再继续增加, 原因在于脱色过程具有催化氧化作用, 棉籽油的过度氧化会导致油的回色。

2.3.3 脱色温度对棉籽油脱色率的影响

在酸活化凹凸棒土添加量5%、脱色时间20 min条件下, 考察了脱色温度对棉籽油脱色的影响, 结果见图3。

由图3可以看出, 脱色温度在60~70℃左右时, 脱色率相对比较稳定, 随着脱色温度的继续提高, 脱色率呈现先增加后快速降低的趋势, 在80℃时脱色率达最大值, 此时棉籽油的脱色率达77%以上。脱色温度继续升高时, 会加速棉籽油的氧化过程, 油回色严重, 导致脱色率迅速下降。

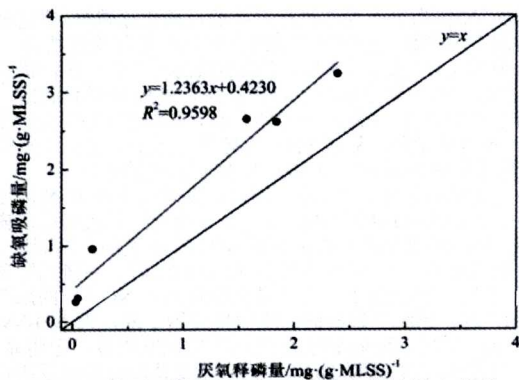


图6 厌氧释磷量和缺氧吸磷量的线性拟合曲线

Fig.6 The linear fitting curve between the amounts of phosphorus release & uptake

### 3 结论

(1)在合适的进水  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度范围内, DPAOs 经过驯化后能够以  $\text{NO}_2^-$ -N 为电子受体进行反硝化除磷反应。

(2)在短程反硝化除磷系统中,  $\text{NO}_2^-$ -N 的抑制浓度为  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当系统进水中的  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度大于  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 系统的除磷作用和 PHA 的合成作用均会受到抑制, 而系统的反硝化效果及 COD 去除效果亦会出现较为明显的变化, 究其原因可能与系统中 GAO 开始占据优势有关。

(3)在短程反硝化除磷系统中, 厌氧释磷量与缺氧吸磷量有着良好的线性关系, 而对于  $\text{NO}_2^-$ -N 对 DPAOs 的抑制机理, 本研究将在后续试验中进行深入分析和探究。

### 参考文献

[1]王振, 袁林江, 刘爽. A/A 系统反硝化除磷的强化及其稳定性研究[J]. 环境科学, 2009, 30(10): 169-174.  
[2]Kuba T, van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system[J]. Water Research, 1996, 30(7): 1702-1710.

[3]彭永臻, 王亚宜, 顾国维, 等. 连续流双污泥系统反硝化除磷脱氮特性[J]. 同济大学学报, 2004, 32(7): 933-938.  
[4]华光辉, 张波. 城市污水生物除磷脱氮工艺中的矛盾关系及对策[J]. 给水排水, 2000, 26(12): 1-4.  
[5]郝晓地, 刘壮, 刘国军. 欧洲城市污水处理技术新概念-可持续生物除磷脱氮工艺(上)[J]. 给水排水, 2002, 28(6): 6-11.  
[6]Lee D S, Jeon C O, Park J M. Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in a SBR using single sludge system[J]. Water Research, 2001, 35(16): 117-120.  
[7]Hu J Y, Ong S L, Ng W J, et al. A new method for characterizing denitrifying phosphorus removal bacteria by using three different types of electron acceptors[J]. Water Research, 2003, 37(14): 3463-3471.  
[8]侯红勋, 彭永臻, 殷芳芳, 等.  $\text{NO}_2^-$  作为电子受体对反硝化吸磷影响动力学研究[J]. 环境科学, 2008, 29(7): 12-14.  
[9]张立成. 不同电子受体反硝化除磷脱氮性能研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2009, 25(3): 544-546.  
[10]国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 243-248.  
[11]Oehmen A, Keller-Lehmann B, Zeng R J, et al. Optimisation of poly-beta-hydroxyalkanoate analysis using gas chromatography for enhanced biological phosphorus removal systems[J]. J.Chromatogr. A, 2005, 1070: 131-136.  
[12]傅金祥, 池富强, 王颖, 等. 反硝化作用脱氮除磷特性的静态试验[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2007, 23(2): 36-38.  
[13]张超, 陈银广. 聚糖菌的代谢机制及生物学特性研究进展[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(8): 78-81.  
[14]张斌, 邱志刚, 薛斌, 等. 聚糖菌颗粒污泥的反硝化特性与微生物群落分布[J]. 应用与环境生物学报, 2014, 20(4): 551-557.  
[15]Rensink J H, Donker H J G W, Simons S J. Phosphorus removal at low sludge loadings[J]. Water Science and Technology, 1985, 17(11-12): 177-186.  
[16]林燕, 杨永哲, 王志盈, 等. 硝酸盐浓度及缺氧好氧时段对反硝化聚磷诱导过程的影响[J]. 给水排水, 2003, 29(4): 36-39.  
[17]王亚宜. 反硝化除磷脱氮机理及工艺研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2004.  
[18]苗至加. 强化生物除磷系统聚磷菌的富集反硝化除磷特性[D]. 北京工业大学, 2013.

(本文文献格式: 王振, 孟圆, 向衡.  $\text{NO}_2^-$ -N 对反硝化除磷系统运行效能的影响[J]. 广东化工, 2016, 43(17): 11-14)

(上接第 35 页)

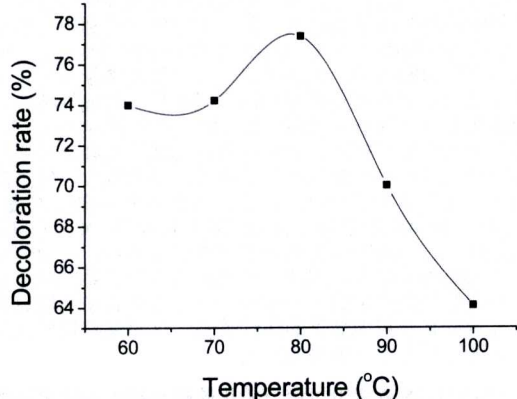


图3 脱色温度对棉籽油脱色率的影响

Fig.3 Effect of temperature on discoloring rate of cottonseed oil

### 3 实验结论

(1)活性炭、膨润土和酸化凹凸棒土三种类型的脱色剂相比, 酸化凹凸棒土更适合于棉籽油脱色。

(2)适合棉籽油脱色的凹凸棒土活化条件为硫酸用量  $80 \text{ mL}$ , 硫酸浓度  $9 \text{ g/L}$ , 活化温度  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , 活化时间  $2.5 \text{ h}$ 。

(3)酸化凹凸棒土用于棉籽油脱色的最佳工艺条件是: 脱色温度  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 脱色时间  $20 \text{ min}$ , 脱色剂添加量  $5\%$ 。

### 参考文献

[1]张志强, 李玲玲, 赵树超. 棉籽油脱色工艺探讨[J]. 中国油脂, 2010(8): 18-20.  
[2]孙健, 李卫东, 舒泉先. 棉籽油脱色工艺研究[J]. 粮油加工, 2007(9): 75-77.  
[3]胡涛. 酸化凹凸棒土在牛羊油脱色中的应用研究[J]. 中国油脂, 2009(1): 45-49.  
[4]张印民. 我国凹凸棒粘土应用研究现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2010(3): 18-20.  
[5]马玉恒, 方卫民, 马小杰. 凹凸棒土研究与应用进展[J]. 材料导报, 2006(9): 43-46.  
[6]赵旭, 袁忠勇. 凹凸棒粘土的改性处理和应用研究进展[J]. 洛阳师范学院学报, 2009(5): 1-10.  
[7]Barrios M S. Acid Activation of a Palygorskite with Hcl Development of Physicochemical, Textural and Surface-Properties[J]. Applied Clay Science, 1995, 10(3): 247-258.

(本文文献格式: 陈雪芳, 张海荣, 郭海军, 等. 酸化凹凸棒土用于棉籽油的脱色研究[J]. 广东化工, 2016, 43(17): 34-35)