

稻壳灰二氧化硅 (RHAS) 的制备、表征 及在菜籽油脱胶中的应用

郑学斌

(合肥职业技术学院 生物工程学院, 合肥 238000)

摘要:利用农业生产的副产物稻壳为原料,制备了比表面积大、结构细的稻壳灰 SiO_2 (RHAS),同时采用 EDX、FTIR、XRD、SEM、 N_2 吸附-脱附对 RHAS 进行了表征与分析,并以 RHAS 为脱胶剂,考察 RHAS 对菜籽油的脱胶效果。结果表明:RHAS 颗粒大小均匀、结构疏松,BET 比表面积达 $149 \text{ cm}^2/\text{g}$;RHAS 对菜籽油中的磷脂有较强的吸附脱除作用,在脱胶温度 50°C 、脱胶剂用量 4.5% 、脱胶时间 40 min 条件下,脱胶率可达 57.8% ,且再生循环 6 次脱胶,脱胶率仍达 35% 左右。RHAS 可作为一种良好的新型植物油吸附脱胶剂。

关键词:稻壳;稻壳灰二氧化硅;比表面积;吸附脱胶;菜籽油

中图分类号:TQ127.2;TS224.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)02-0054-05

Preparation and characterization of rice husk ash silica and its application in degumming of rapeseed oil

ZHENG Xuebin

(School of Biological Engineering, Hefei Vocational and Technical College, Hefei 238000, China)

Abstract: Rice husk ash silica (RHAS) with high specific surface area and fine structure was prepared from rice husk, a by-product of agricultural production, and different approaches including EDX, FTIR, XRD, SEM and BET were used to characterize the RHAS. Meanwhile, RHAS was used as the degumming agent to investigate the effect of RHAS in the degumming process of rapeseed oil. The results showed that RHAS had uniform particle size and loose structure, and the BET specific surface area was $149 \text{ cm}^2/\text{g}$. RHAS had strong adsorption effect on phospholipids in rapeseed oil, and the degumming rate could reached 57.8% under the conditions of degumming temperature 50°C , RHAS dosage 4.5% , and degumming time 40 min . After six cycles of degumming, the degumming rate was still about 35% . Therefore, RHAS could be used as a good new vegetable oil adsorption degumming agent.

Key words: rice husk; rice husk ash silica; specific surface area; adsorption degumming; rapeseed oil

植物油中磷脂化合物可与蛋白质、黏液质及微量金属结合在一起,形成 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的微粒呈胶溶态分散于毛油中,这些杂质会对油脂品质、贮存稳定性、下游深加工的催化剂和产品质量造成非常大的影响,因此脱胶是植物油精炼的重要环节^[1]。植物油脱除磷脂的方法很多,例如水化脱胶、酸法脱胶、

酶法脱胶、吸附脱胶以及超临界脱胶等,其中吸附脱胶是最为环保的方法之一^[2]。脱胶剂是一种物理吸附剂,对植物油中的磷脂具有良好的选择吸附性,能够通过吸附分离直接脱除植物油中的磷脂。早期的磷脂吸附材料 Trisyl 和 Sorbsil 有一定的脱胶效果,但价格较高^[3];Sabah 等^[4]研究了活性海泡石脱胶效果,虽然效果良好,但处理温度高达 100°C 以上,能耗较高,且高温对油品质的影响显著;王未君等^[5]以蔗糖脂肪酸三酯和磷脂酰胆碱为原料制备了一种新型蔗糖酯磷脂复合物的植物油吸附脱胶

收稿日期:2019-09-03;修回日期:2019-11-18

基金项目:安徽省高等学校自然科学研究项目(KJ2019A1116)

作者简介:郑学斌(1969),男,副教授,硕士,研究方向为动物营养、食品科学(E-mail)2924776561@qq.com。

剂,并考察其在菜籽油脱胶工艺中的应用,吸附结果表明该新型脱胶剂的脱胶率为37.2%。

稻谷加工成稻米过程中,稻壳是最主要的副产物。用稻壳制得的多孔二氧化硅具有发达的孔隙结构,在吸附、分离等领域均具有广阔的应用前景^[6]。李大伟^[7]、张蔚萍^[8]等分别研究了稻壳二氧化硅对水溶液中铜离子和铅离子的吸附特性,结果表明改性的稻壳二氧化硅对溶液中重金属离子有较好的去除效果。从稻壳中提取二氧化硅不仅可以充分利用这种农业废弃物,而且能够产生一定的经济效益,变废为宝^[9]。

利用稻壳灰二氧化硅为脱胶剂,考察在菜籽油脱胶工艺中的应用尚无文献报道。本文以稻壳为原料制备大比表面积稻壳灰二氧化硅,并对其表征,然后以稻壳灰二氧化硅为脱胶剂考察其在菜籽油脱胶工艺中的效果,以期稻壳灰二氧化硅在油脂低温适度精炼工艺中的应用提供参考,也为稻壳的高附加值利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

稻壳,来自于湖北武汉某农场;菜籽油,由武汉市中油宏大科技产业股份有限公司提供,初始磷脂含量为85 mg/g;浓硝酸、浓盐酸,均为分析纯,购自于国药集团化学试剂有限公司。

磁力搅拌水浴锅,浙江金坛市鸿科仪器厂; CWF 1100 马弗炉,英国 Carbolite 公司;电子精密天平,瑞士梅特勒-托利多公司; Nicolet IS10 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国赛默飞世尔科技; EDX-7000 型 X 射线荧光光谱仪 (EDX)、S-3000N 型扫描电子显微镜 (SEM)、7000 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本岛津公司; Autosorb-1-C 型自动化学物理吸附仪, 美国康塔公司。

1.2 实验方法

1.2.1 稻壳灰二氧化硅 (RHAS) 的制备

稻壳于自然状态下晾干后破碎至粒径约为 0.3 mm。称取 200 g 稻壳粉于 500 mL 坩埚中,加入 300 mL 稀释 10 倍的盐酸-硝酸 (体积比 5:1) 混合溶液,静置 3 h 后过滤,将滤渣放入 400 °C 马弗炉中煅烧 3 h 进行炭化,再置于 800 °C 下煅烧 2 h 可得到灰白色粉末。将所得粉末放入 500 mL 烧杯中,加入 300 mL 蒸馏水,超声 0.5 h,搅拌 1 h,洗涤过滤、烘干后,再次置于 400 °C 马弗炉中炭化 1 h,再在 800 °C 煅烧 1 h,溶于蒸馏水中、超声、搅拌、3 次洗涤过滤、烘干,即可得到超细、比表面积大的稻壳灰二

氧化硅^[10]。

1.2.2 RHAS 的表征

采用 EDX 分析样品的元素成分,测试条件为光斑尺寸 50 nm、测试电压 12 kV、准直器 5 mm、扫描时间 5 min。采用 SEM 分析样品的表面形貌,测试电压为 20 kV。采用 XRD 分析样品的晶体结构,测试条件为 Cu 靶 K α 射线、波长 0.154 nm、管电流 100 mA、管电压 40 kV、扫描速度 (2 θ) 5 (°)/min。采用 FTIR 分析样品的主要官能团,测试条件为 KBr 压片、扫描范围 4 000 ~ 400 cm⁻¹。采用自动化学物理吸附仪通过 N₂ 吸附-脱附对样品比表面积和孔径结构进行分析,测试步骤为:称取 0.1 g 样品,置于脱气管中,真空加热至 250 °C 并保持脱气处理 2 h,用 BET 方程计算样品的比表面积,利用 BJH 孔径分布模型拟合样品的孔径分布曲线。

1.2.3 RHAS 用于菜籽油脱胶

取 150 g 菜籽油样品,置于 250 mL 烧杯中,加入一定量的脱胶剂 RHAS,在一定温度下匀速搅拌吸附脱胶一定时间,然后离心得脱胶油。参照 GB/T 5537—2008 测定脱胶前后菜籽油的磷脂含量,按下式计算脱胶率。

$$\text{脱胶率} = (\text{菜籽油初始磷脂含量} - \text{脱胶油磷脂含量}) / \text{菜籽油初始磷脂含量} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 RHAS 的表征

2.1.1 EDX 分析

RHAS 经 EDX 分析,其元素组成见表 1。由表 1 可见,RHAS 中主要含有 Si、Na、K、Fe、Ca 5 种元素,其中 Si 元素的含量最高,为 99.228%, Ca 含量最低,为 0.089%。因此,本实验制备的 RHAS 纯度高达 99.2%。

表 1 RHAS 的元素组成 %

Si	Na	K	Fe	Ca
99.228	0.287	0.203	0.144	0.089

2.1.2 SEM 分析 (见图 1)

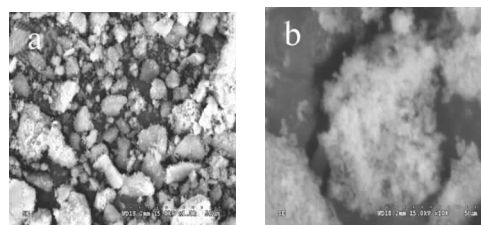


图 1 RHAS 的 SEM 图

从图 1a (放大 1 000 倍) 可见, RHAS 颗粒比较均匀且主要以小颗粒形式存在, 平均粒径在 1 ~ 10

μm 之间,样品颗粒整体呈球形或椭球形。从图 1b (放大 10 000 倍)可见,RHAS 表面凹凸不平且存在缺陷位,具有发达的网状结构,因此会具有相对多的孔结构和大的比表面积^[11]。

2.1.3 FTIR 分析(见图 2)

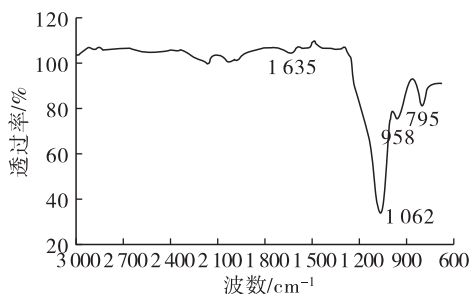


图 2 RHAS 的 FTIR 图谱

由图 2 可见,1 062 cm^{-1} 处强而宽的吸收带是 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰,958 cm^{-1} 处的吸收峰属于 Si—OH 的弯曲振动吸收峰,795 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—O 键对称伸缩振动峰,1 635 cm^{-1} 附近的峰是水的 H—O—H 弯曲振动峰,为典型白炭黑的特征峰,其分子式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[12],说明 RHAS 有水合二氧化硅成分。

2.1.4 XRD 分析(见图 3)

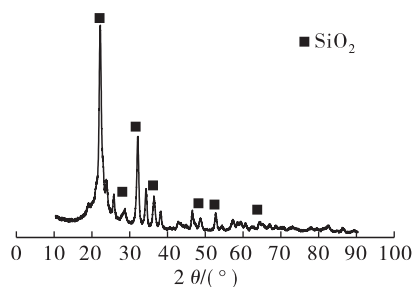


图 3 RHAS 的 XRD 图

由图 3 可见,RHAS 在 2θ 为 22.01° 、 28.42° 、 31.28° 、 36.04° 、 48.78° 、 53.82° 、 64.02° 时出现强的吸收峰,而这些峰为单质二氧化硅的大部分的特征峰,因此可以证明 RHAS 为二氧化硅。通过计算^[13],RHAS 的结晶度约为 70.69%。

2.1.5 比表面积及孔结构分析

RHAS 的 N_2 吸附-脱附等温曲线与 BJH 脱附孔径分布如图 4 所示。由图 4a 可见,样品的 N_2 吸附-脱附曲线为 IV 型,说明材料孔结构中含有介孔结构,且由吸附-脱附等温线形成的滞后环形状可知,介孔多为狭缝孔与堆积孔^[14]。由图 4b 可见,RHAS 的孔径在 8~339 nm 范围内连续分布。经计算,RHAS 的 BET 比表面积为 $149 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔体积为 $0.51 \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径为 95 nm。

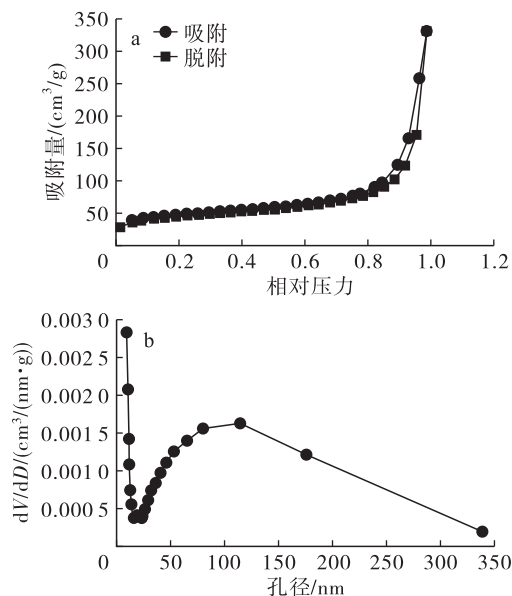


图 4 RHAS 的 N_2 吸附-脱附等温曲线 (a) 与 BJH 脱附孔径分布 (b)

2.2 RHAS 用于菜籽油脱胶的单因素实验

2.2.1 脱胶时间对脱胶效果的影响

在脱胶温度 40°C 、脱胶剂用量 2.0% 时,考察脱胶时间对脱胶效果的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可见:在 10~30 min 之间,随着脱胶时间的延长 RHAS 对菜籽油的脱胶率不断升高,30 min 以后吸附过程基本达到平衡,脱胶率不再有明显的波动;40 min 时脱胶率最高,为 48%,说明此时所有吸附位点均被占据,脱胶剂吸附达到饱和,随着脱胶时间的继续延长,脱胶率又有所降低,这可能是 RHAS 在吸附较长时间后对磷脂发生一定的解吸有关,也有可能是 RHAS 含有约 30% 的未结晶结构(XRD 结果显示),过度搅拌造成部分吸附饱和的 RHAS 颗粒破碎,将吸附的磷脂释放。

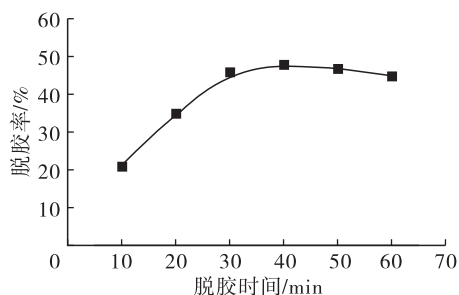


图 5 脱胶时间对脱胶效果的影响

2.2.2 脱胶温度对脱胶效果的影响

在脱胶时间 30 min、脱胶剂用量 2.0% 时,考察脱胶温度对脱胶效果的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可见,脱胶温度在 $20\sim 50^\circ\text{C}$ 之间时,RHAS 对菜籽油的脱胶率随着脱胶温度的升高呈上升趋势。这是因为随着温度升高,油脂黏度逐渐变小,分子运动

加快,且 RHAS 的颗粒均匀细小、分散性好,能更好地与油相中胶质物质结合,在高温的体系中熔融性更好,有利于吸附进行,所以脱胶率呈现上升趋势。在 50℃ 时脱胶率达到最高,随脱胶温度继续升高脱胶率有下降趋势。分析认为,随着脱胶温度的继续升高,磷脂的絮凝作用开始不断减弱,使吸附脱胶效果不再提升,这可能还与升高温度使吸附平衡偏向解吸过程有关^[15]。

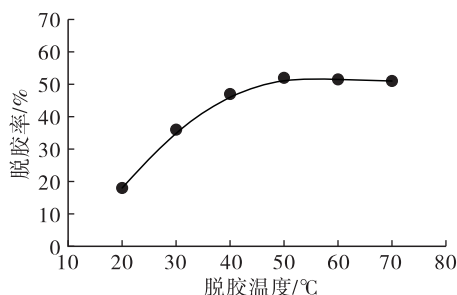


图6 脱胶温度对脱胶效果的影响

2.2.3 脱胶剂用量对脱胶效果的影响

在脱胶温度 40℃、脱胶时间 30 min 时,考察脱胶剂用量对脱胶效果的影响,结果如图 7 所示。由图 7 可见,随着脱胶剂用量的增加,脱胶率先升高后降低,在脱胶剂用量为 4.0% 时达到最大。这是由于 RHAS 中的水合二氧化硅中羟基和氢键与磷脂发生结合反应,也可能是因为磷脂与其他成分进行复合反应时,磷脂复合物的形成效果与反应物的浓度以及反应物的复合比例存在一定的关系^[14]。图 7 也说明样品油中存在不能被脱胶剂选择吸附的磷脂,且可被脱胶剂选择吸附的那部分磷脂已经被最大限度地吸附脱除。

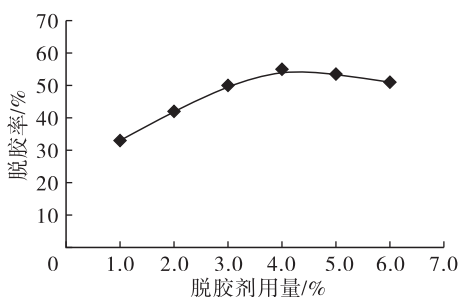


图7 脱胶剂用量对脱胶效果的影响

2.3 RHAS 用于菜籽油脱胶的正交实验

在单因素实验的基础上,以脱胶率为考察指标,以脱胶时间(A)、脱胶温度(B)和脱胶剂用量(C)为因素,进行正交实验,优化 RHAS 用于菜籽油脱胶的工艺条件,正交实验因素水平见表 2,正交实验设计及结果见表 3。

由表 3 可见,脱胶时间、脱胶温度和脱胶剂用量这 3 个因素对脱胶率影响大小为脱胶温度 > 脱胶剂

用量 > 脱胶时间。脱胶的最优工艺组合为 A₂B₂C₃, 即脱胶时间 40 min、脱胶温度 50℃、脱胶剂用量 4.5%, 该条件下脱胶率达 57.8%。

表2 正交实验因素水平

水平	A/min	B/°C	C/%
1	30	45	3.5
2	40	50	4.0
3	50	55	4.5

表3 正交实验设计及结果

实验号	A	B	C	脱胶率/%
1	1	1	1	48.2
2	1	2	2	55.5
3	1	3	3	51.4
4	2	1	2	53.6
5	2	2	3	57.8
6	2	3	1	49.5
7	3	1	3	52.7
8	3	2	1	56.3
9	3	3	2	50.7
<i>k</i> ₁	51.7	51.5	51.3	
<i>k</i> ₂	53.6	56.5	53.3	
<i>k</i> ₃	53.2	50.5	54.0	
<i>R</i>	1.9	6.0	2.7	

2.4 RHAS 的再生循环使用

RHAS 每次使用后,放入马弗炉中 400℃ 炭化 1 h, 800℃ 煅烧 1 h, 然后再溶于蒸馏水中超声 0.5 h, 搅拌 1 h 后洗涤过滤, 烘干, 得到再生 RHAS。在最优脱胶条件下, 将再生 RHAS 应用于菜籽油的脱胶实验, 考察 RHAS 使用次数对脱胶效果的影响, 结果如图 8 所示。由图 8 可见, 第 2 次使用后, RHAS 的脱胶率反而上升达到了 59.5%, 这是由于在煅烧再生过程中, 磷脂的挥发造成了 RHAS 的孔增加的缘故, 然而, 继续煅烧再生使用后, 随着再生次数的增加, 脱胶率逐渐下降, 特别是第 4 次使用后, 脱胶率急剧下降, 这是由于多次煅烧再生造成了 RHAS 内部的孔结构坍塌, 磷脂大分子无法被 RHAS 吸附所致^[16]。

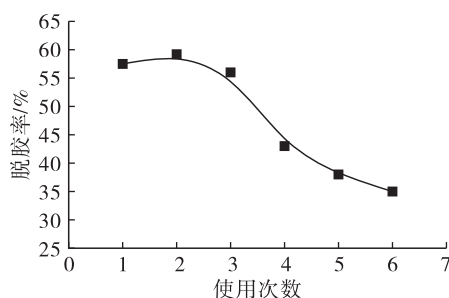


图8 RHAS 使用次数对脱胶效果的影响

3 结论

利用农业副产物稻壳为原料,经过高温炭化、焙烧、超声、搅拌、3次洗涤过滤、烘干过程制备了稻壳灰二氧化硅(RHAS)。同时采用EDX、FTIR、XRD、SEM、N₂吸附-脱附对RHAS进行了表征与分析,并以RHAS为脱胶剂,优化了其应用于菜籽油的脱胶工艺条件。结果表明:RHAS颗粒大小均匀、结构疏松,BET比表面积达149 cm²/g;利用正交实验进行优化得到的最优吸附脱胶条件为脱胶温度50℃、脱胶剂用量4.5%、脱胶时间40 min,在此条件下脱胶率可达57.8%;RHAS经再生循环6次脱胶,脱胶率仍达35%左右。

参考文献:

- [1] 马齐兵,包李林,熊巍林,等. 精炼对菜籽油品质的影响[J]. 中国油脂,2018,43(6):16-18,35.
- [2] 周润松,鞠兴荣,王博,等. 碱炼脱酸条件对菜籽油综合品质的影响[J]. 中国油脂,2019,44(1):9-14.
- [3] 倪培德. 油脂加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [4] SABAH E, MAJDAN M. Removal of phosphorus from vegetable oil by acid-activated sepiolite[J]. J Food Eng, 2009,91(3):423-427.
- [5] 王未君,杨博,刘昌盛,等. 蔗糖脂肪酸三酯在菜籽油脱磷工艺中的应用及蔗糖酯磷脂复合物的制备[J]. 中国油料作物学报,2018,40(6):889-894.
- [6] WITTOON T, CHAREONPANICH M, LIMTRAKUL J. Syn-

thesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol-gel process using chitosan as template[J]. Mater Lett, 2008, 62(10):1476-1479.

- [7] 李大伟,陈登宇,朱锡锋. 稻壳炭基高比表面多孔氧化硅的表征及Cu(II)吸附特性[J]. 化工学报,2011,62(12):3434-3439.
- [8] 张蔚萍,张怡人,胡庆华. 氨基改性稻壳基介孔SiO₂的制备及其吸附铅离子的研究[J]. 九江学院学报(自然科学版),2017(2):8-10.
- [9] 苏学军,宗春燕,韩蔚蓝,等. 稻壳基二氧化硅的制备及应用研究进展[J]. 化学工程师,2016,30(7):57-60.
- [10] 陈刚,梁冠桥,张龙. 高品质稻壳基二氧化硅的制备新工艺[J]. 技术与教育,2018,32(1):9-13,39.
- [11] 郑婧,林吟沁. 化学沉淀法合成超细二氧化硅[J]. 硅酸盐通报,2016,35(9):2941-2945.
- [12] 郭树军,周新木,刘厚凡,等. 稻壳制备高纯白炭黑的工艺研究[J]. 粮油食品科技,2010,18(5):13-16.
- [13] 卜龙利,王晓昌,王妙刚,等. 微波法制备活性炭负载金属催化剂的表征分析[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版),2008,40(4):532-537.
- [14] 李慧,孙青,吴翠平,等. 用硼泥制备多孔二氧化硅及其性能表征[J]. 硅酸盐通报,2014,33(8):2124-2127.
- [15] 汪增乾,包李林,熊巍林,等. 四级浓香菜籽油酶法脱胶工艺条件优化[J]. 中国油脂,2019,44(7):28-31.
- [16] 雷时成,胡冰,孙怡,等. 表没食子儿茶素没食子酸酯磷脂复合物的制备及其理化性质[J]. 食品科学,2013,34(13):91-94.

(上接第49页)

- [9] DIEGO L G G, RAMÓN A. Coupling MOS sensors and gas chromatography to interpret the sensor responses to complex food aroma: application to virgin olive oil[J]. Food Chem, 2010, 120(2):572-579.
- [10] 陈海云,耿树香,宁德鲁,等. 不同品种及成熟度油橄榄中脂肪酸的检测分析[J]. 广东农业科学,2012,39(24):111-113,117.
- [11] 韩深,卢晓宇,邵瑞婷,等. GC-FID甲酯化法测定橄榄油中六种脂肪酸[J]. 分析实验室,2007,26(s1):136-139.
- [12] 赵梦炯,姜成英,陈炜青,等. 油橄榄不同品种果实性状及品质研究[J]. 甘肃林业科技,2011,36(2):34-36.
- [13] BACCOURI O, GUERFEL M, BACCOURI B, et al. Chemical composition and oxidative stability of Tunisian monovarietal virgin olive oils with regard to fruit ripening[J]. Food Chem, 2008, 109(4):743-754.

- [14] NELSON T L, HOKANSON J E, HICKEY M S. Omega-3 fatty acids and lipoprotein associated phospholipase A₂ in healthy older adult males and females[J]. Eur J Nutr, 2011, 50(3):185-193.
- [15] VELASCO J, DOBARGANS C. Oxidative stability of virgin olive oil[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2002, 104(9):661-676.
- [16] 赵梦炯,姜成英,吴文俊,等. 油橄榄果实不同时期色泽和脂肪酸含量的动态变化[J]. 河北科技师范学院学报,2018,32(1):25-28.
- [17] 陈振超,倪张林,莫润宏,等. 7种木本油料油脂品质综合评价[J]. 中国油脂,2018,43(11):87-92.
- [18] 龙奇志,黄永辉,钟海雁,等. 茶油挥发性成分的固相微萃取-气相色谱-质谱分析[J]. 中国食品学报,2009,9(3):187-194.
- [19] 钟诚,王兴国,金青哲,等. 国内初榨橄榄油品质特性研究[J]. 中国油脂,2013,38(10):35-38.