

油脂加工

聚醚砜超滤膜分离菜籽油/乙醇混合物的研究

孙海燕, 李云雁, 陈佳丹

(武汉工业学院 化学与环境工程学院, 武汉 430023)

摘要:用聚醚砜超滤膜分离菜籽油/乙醇混合物, 研究了混合物中菜籽油质量分数(20% ~ 60%)、操作压力(0.15 ~ 0.3 MPa)和时间(10 ~ 60 min)等参数对分离效果的影响, 并探讨了该膜渗透通量的数学模型。结果表明:膜的渗透通量随着操作压力的升高而升高, 随着时间的延长和混合物中菜籽油质量分数的提高而降低;膜对油脂的截留率随着操作压力的升高、混合物中菜籽油质量分数的提高而降低。当操作压力为0.15 MPa、菜籽油/乙醇混合物质量分数为20%时, 得到最高的油脂截留率为95.03%。

关键词:超滤膜; 菜籽油; 乙醇; 截留率

中图分类号:TQ644; TQ028.8 文献标志码:A 文章编号:1003-7969(2011)04-0020-04

Solvent recovery from rapeseed oil/alcohol mixture with polyethersulfone ultrafiltration membranes

SUN Haiyan, LI Yunyan, CHEN Jiadan

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: Solvent recovery from rapeseed oil/alcohol mixture with polyethersulfone ultrafiltration membranes was studied. The effects of pressure(0.15 ~ 0.3 MPa), mass fraction of rapeseed oil in the mixture(20% ~ 60%) and operation time(10 ~ 60 min) on permeate flux and oil retention were evaluated. In addition, the mechanism of permeate flux were investigated. The results showed that increasing pressure resulted in a higher permeate flux, while the oil retention decreased; permeate flux and oil retention decreased with the increase of oil mass fraction. The highest retention of oil(95.03%) was obtained at the pressure of 0.15 MPa and oil mass fraction of 20%.

Key words: ultrafiltration membrane; rapeseed oil; alcohol; retention

在油脂的制取过程中, 90%以上采用浸出法工艺, 常用溶剂为工业己烷或轻汽油(6号溶剂油)。但这类溶剂易燃、易爆, 安全系数低, 因而选择新溶剂, 开发新工艺, 已成为油脂工业技术革新的焦点之一^[1]。在众多的新型溶剂中, 乙醇被认为是最有前途的替代溶剂之一^[2]。乙醇作为浸出植物油的溶剂, 不仅没有环境污染问题, 安全性好, 而且可用农产再生资源生产, 供给有保障。更具优势的是乙醇浸出植物油的同时可浸出油料中其他内含物, 如棉籽中的棉酚等, 从而提高了浸出工艺的效益及综合性^[3]。因此, 近年来乙醇作为油脂的浸出溶剂引起

了广泛的关注, 国内外的学者也纷纷对此进行了研究^[2-7]。但是乙醇的热容(2.75 kJ/(kg·℃))和蒸发潜热(38.93 kJ/mol)均相当高, 而且浸出的溶剂比又高于常规使用的溶剂^[4], 如果采用传统的蒸馏回收工艺将会消耗大量的能量, 从节能方面来考虑十分不可行。但是若采用膜分离技术来回收混合油中的乙醇可很好地解决这一难题。超滤分离的过程一般认为是筛分过程, 即根据物质之间相对分子质量的不同从而达到分离的目的。在菜籽油和无水乙醇的体系中, 无水乙醇的相对分子质量为46, 而油脂的平均相对分子质量为900左右, 利用两者的差异, 可以选择合适的超滤膜截留油脂而让乙醇透过, 从而达到将两者分开的目的。与文献[8-12]报道有所不同, 本文研究了用聚醚砜超滤膜来分离菜籽油/乙醇混合物。

收稿日期: 2010-07-27; 修回日期: 2011-01-17

作者简介: 孙海燕(1979), 女, 硕士研究生, 主要从事膜分离技术的研究工作(E-mail) sunhaiyan 0722@ sina.com。

通信作者: 李云雁, 副教授。

1 材料与方法

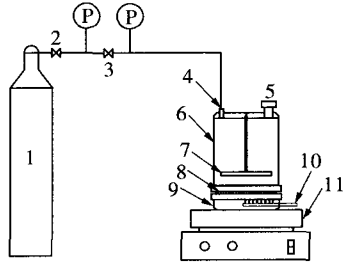
1.1 主要原料、仪器

无水乙醇(分析纯),菜籽油(三级)。超滤杯(上海摩速科学器材有限公司),电热磁力搅拌器,电子天平,黏度测定仪,旋转蒸发仪,真空泵,聚醚砜超滤膜(杭州水处理技术开发有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 超滤实验装置

超滤实验装置如图1所示,主要由超滤杯、氮气瓶和磁力搅拌器组成。将待分离的液体从进料口加入到超滤杯中,液体体积占超滤杯容积的1/3~2/3为宜,从氮气瓶中通入氮气至超滤杯,通过分压阀来调节所需压力,实验中膜的有效面积为36.3 cm²。



1. 氮气瓶;2. 总压阀;3. 分压阀;4. 进气口;5. 进料口;
6. 超滤杯;7. 转子;8. 超滤膜;9. 超滤杯底座;
10. 渗透液出口;11. 磁力搅拌器。

图1 超滤实验装置

1.2.2 膜的预处理

首先将膜置于水中浸泡24 h,取出置于50℃、5%的氢氧化钠溶液中浸泡1 h;用蒸馏水清洗至中性后再置于1 mol/L的盐酸溶液中,在室温下浸泡20 min,用蒸馏水洗至中性;再依次置于蒸馏水、50%乙醇水溶液和无水乙醇中分别浸泡12 h。处理完毕后,在室温下,分别在压力为0.1 MPa和0.2 MPa预压1 h,通过溶剂为无水乙醇。

1.2.3 膜分离过程

将配制好的200 g左右一定质量分数的菜籽油/乙醇混合物倒入超滤杯中,将超滤杯置于磁力搅拌器上搅拌,确保体系密封后通入氮气,调节到合适的压力,待3~5 min后开始记录渗透液的量,每隔10 min记录1次,1 h后停止。

1.2.4 油脂截留率的测定

见参考文献[13]。

1.2.5 渗透通量的测定

以单位时间、单位面积上通过膜的渗透液的质量表示,单位为kg/(m²·h)。

2 结果与讨论

2.1 渗透通量随时间的变化

分别配制质量分数为20%、30%、40%、50%、

60%的菜籽油/乙醇混合物,在操作压力为0.2 MPa、常温下测定混合物的渗透通量。在操作过程中,每10 min记录1次渗透液的量,实验结果如图2所示。从图2可以看出,混合物的渗透通量随着时间的延长呈现显著下降的趋势,这主要是因为膜的阻力随着时间的延长而增大,而这种阻力的增加源于浓差极化^[7]和凝胶层的形成以及部分膜孔堵塞。另外,20%的菜籽油/乙醇混合物的渗透通量最大,运行前10 min的渗透通量达到41.487 6 kg/(m²·h),60%的菜籽油/乙醇混合物的渗透通量最小。

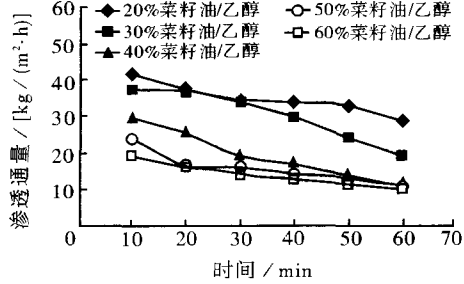


图2 渗透通量随时间的变化关系

2.2 菜籽油/乙醇混合物中菜籽油质量分数对渗透通量和油脂截留率的影响

分别配制质量分数为20%、30%、40%、50%、60%的菜籽油/乙醇混合物,在操作压力0.2 MPa、室温下运行1 h,测定混合物的渗透通量和油脂截留率,结果如图3所示。由图3可以看出,随着混合物中菜籽油质量分数的增加,混合物的渗透通量和油脂截留率都减小。这是因为随着混合物中油脂质量分数的增加,乙醇的扩散系数减小,并且浓差极化现象更严重,所以导致渗透通量减小。又因乙醇更容易透过膜,所以膜表面油脂浓度大于其在主体溶液中的浓度,随着混合物中油脂质量分数的增加,油脂扩散通过膜的浓度差推动力增大,使渗透液中油脂的浓度增加,导致油脂截留率降低。

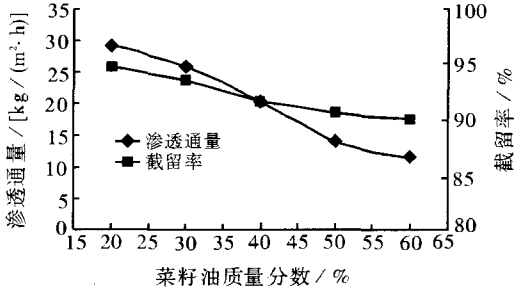


图3 菜籽油质量分数与渗透通量和油脂截留率的关系

2.3 操作压力对渗透通量和油脂截留率的影响

分别调节操作压力为0.15、0.20、0.25、0.30 MPa,20%的菜籽油/乙醇混合物在常温下运行1 h,测定操作压力下的渗透通量和油脂截留率,结果如图4所示。由图4可知,混合物的渗透通量随着压力的升

高而增大,而截留率则随着压力的升高而减小。压力对膜分离性能的影响表现在两方面:一方面,随着压力的升高,膜被压实,同时浓差极化和膜的污染加重,从而使得渗透通量减小而截留率上升;另一方面,随着压力的升高,将有着更高的驱动力使得混合物透过膜的通量增大,在乙醇通过的同时也将携带着油脂一起透过,即使得渗透通量增加而油脂截留率降低^[2]。显然在本实验中,后一效应占主导,这也符合一些传质模型所预测的,在较低的压力范围内,压力升高渗透通量线性增加而截留率降低的趋势。

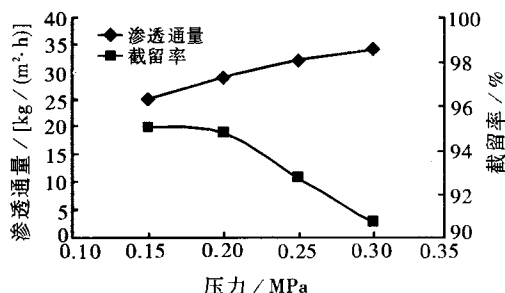


图4 渗透通量和油脂截留率随操作压力的变化关系

2.4 渗透通量数学模型的建立

渗透通量的数学模型有孔模型和筛子模型^[14]。为了探讨聚醚砜超滤膜超滤菜籽油/乙醇混合物属于哪种模型,用不同质量分数的菜籽油/乙醇混合物,在操作压力为0.2 MPa条件下,对混合物渗透通量的实测值和理论值(根据不同的数学模型推算出来的)进行了比较,结果如图5所示。从图5可以看出,与孔模型相比,筛子模型推算的渗透通量更接近于在实验中得到的实测值,但是仍与实测值有一定的差距,这是因为这两种模型都是以渗透通量与操作压力成正比,与混合物的黏度成反比为前提的,但在实际应用中,渗透通量不仅与操作压力、混合物黏度存在一定的关系,同时还与搅拌速度、操作温度、膜性能以及混合物成分与膜组成物质之间的相互作用等因素有关,因此理论值和实测值之间有一定的误差是容许的。另外,随着混合物中菜籽油质量分数的升高,两种模型的理论值有趋于一致的发展趋势。

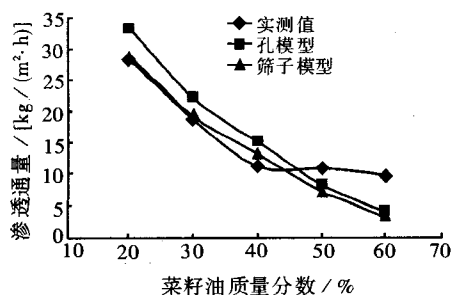


图5 不同菜籽油质量分数下模型理论值与实测值比较

在不同操作压力下,20%的菜籽油/乙醇混合物的渗透通量的实测值和理论值(根据不同的数学模型推算出来的)之间的关系如图6所示。由图6可见,筛子模型的理论值更接近于实测值,这与图5的实验结果是一致的。压力较低时,两种模型的理论值与实测值相差很小,但是随着压力的升高,理论值与实测值的误差有增大的趋势,这是因为随着压力的提高,膜的浓差极化现象严重,更易形成凝胶层,此时,渗透通量的变化不再与压力成简单的正比关系,而可能更加依赖于凝胶层阻力的变化。

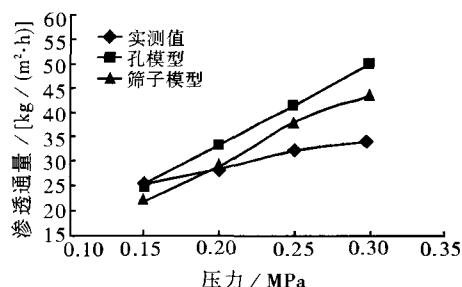


图6 不同操作压力下模型理论值与实测值比较

3 结论

聚醚砜超滤膜分离菜籽油/乙醇混合物过程中,随着操作压力的升高,混合物的渗透通量增大,油脂截留率下降;随着混合物中菜籽油质量分数的提高和时间的延长,渗透通量和油脂截留率都有下降的趋势。当操作压力0.15 MPa、菜籽油/乙醇混合物质量分数为20%时,油脂的截留率最高,可达95.03%。

通过对两种渗透通量数学模型的理论值与实验值的比较,可知该种聚醚砜超滤膜较适数学模型为筛子模型。

参考文献:

- [1] 赵国志,刘喜亮,刘智锋. 油脂浸出的新溶剂与新工艺[J]. 粮油食品科技, 2005(6):16-18.
- [2] 张大煜. 用乙醇作溶剂浸出油脂新工艺的介绍与评估[J]. 中国油脂, 1992, 17(6):8-10.
- [3] HRON R J, KUK M S, WAN P J. Ethanol extraction of oil gossypol and Aflatoxin from cottonseed[J]. J Am Oil Chem Soc, 1994, 71(4):417-421.
- [4] 钱俊青. 95%乙醇浸出工艺的混合油脱胶及溶剂回收方法[J]. 中国农业科学, 2002, 35(3):345-348.
- [5] 张雪松,朱媛. 乙醇法提取花椒油树脂的研究[J]. 食品与生物技术学报, 2008, 27(2):75-77.
- [6] KOSEOGLU S S, LAWHON J T, LUSAS E W. Membrane processing of crude vegetable oils: pilot plant scale removal of solvent from oil miscellas[J]. J Am Oil Chem Soc, 1990, 67:315-322.
- [7] ABRAHAM G. Process engineering economic evaluation of the ethanol extraction of cottonseed: preliminary analysis

油脂化学

微波处理油料对油脂品质影响的研究进展

王 会^{1,2}, 杨 湄², 刘昌盛², 黄凤洪²

(1. 华中农业大学 食品科技学院, 武汉 430070; 2. 中国农业科学院 油料作物研究所, 武汉 430062)

摘要: 介绍分析了微波处理油料对出油率、原料本身结构、油脂主要理化指标、油脂脂肪酸组成及微量成分和油脂氧化稳定性的影响。结果指出微波处理油料可提高出油率和油脂氧化稳定性, 增加营养成分含量, 值得推广应用。

关键词: 油料; 微波处理; 油脂品质

中图分类号: TS222; TQ021.9

文献标志码: A

文章编号: 1003 - 7969(2011)04 - 0023 - 04

Research advance in effect of microwave treatment of oilseeds on the quality of oil

WANG Hui^{1,2}, YANG Mei², LIU Changsheng², HUANG Fenghong²

(1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2. Institute of Oil Crops Research, CAAS, Wuhan 430062, China)

Abstract: The effects of microwave treatment of oilseeds on oil yield, the structural of oilseeds, main physicochemical indexes, fatty acid compositions, trace nutritional components and oxidation stability of the oil were analyzed. Microwave treatment of oilseeds could increase the oil yield, oxidation stability of the oil and the content of nutritional components. The microwave treatment of oilseeds should be widely applied.

Key words: oilseeds; microwave treatment; oil quality

提油前对油料进行适当的预处理, 可提高产量

和改善油脂品质。传统的预处理包括脱皮、粉碎(破碎)、膨化、碾磨、热处理和酶水解等, 其目的在于破坏油料的细胞壁结构, 提高出油效率^[1], 但上述方法存在处理时间长、能耗高、对油脂营养品质破坏大等问题。

作为一种现代加工技术, 微波技术由于具有省时、高效的特点和由内而外的加热特性, 近年来在食

收稿日期: 2010 - 07 - 16

基金项目: 中国农业科学院油料作物研究所所长基金(2009 - 1)

作者简介: 王 会(1987), 女, 在读硕士, 主要从事油料加工技术方面的研究工作(E-mail) wanghui871011@163.com。

通信作者: 黄凤洪, 博士生导师。

[J]. J Am Oil Chem Soc, 1991, 68 (6): 418 - 421.
[8] TRES M V, MOHR S, CORAZZA M L, et al. Separation of *n* - butane from soybean oil mixtures using membrane processes[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 333(1/2): 141 - 146.
[9] WU Chisheng, LEE E H. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membrane [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 154(2): 251 - 259.
[10] RIBEIRO A P B, DE MOUR J M L N, GONÇALVES L A G, et al. Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 282(1/2): 328 - 336.

[11] DE MORAIS COUTINHO C, CHIU M C, BASSO R C, et al. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: a review[J]. Food Research International, 2009, 42: 536 - 550.
[12] SHUKLA R, CHERYAN M. Performance of ultrafiltration membranes in ethanol - water solutions: effect of membrane conditioning[J]. Journal of Membrane Science, 2002, 198(1): 75 - 85.
[13] 华耀祖. 超滤技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 14 - 16.
[14] 王湛. 膜分离技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.