

地沟油制备新型浮选捕收剂的研究进展

肖建军,邱祖民*,饶荣,罗春燕,黄伟,何维娟
(南昌大学环境与化学工程学院,江西 南昌 330031)

摘要:介绍了脂肪酸类阴离子捕收剂与非极性烃类油捕收剂的性质与特点。重点综述了以地沟油为原料通过直接利用法、化学水解法、酯交换法等制备浮选捕收剂的研究及地沟油捕收剂的制备方法及其应用进展。

关键词:地沟油;制备;新型浮选捕收剂;应用

中图分类号:T792;TD923

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)04-0057-03

Research progress in preparation of new type flotation collectors from waste cooking oil

XIAO Jian-jun, QIU Zu-min*, RAO Rong, LUO Chun-yan, HUANG Wei, HE Wei-juan
(School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: The characteristics of traditional fatty acid anionic collectors and non-polar hydrocarbon oil collectors are introduced. The research progress in preparation methods such as direct method, hydrolyzation and interesterification is highlighted. The applications of new type flotation collectors from waste cooking oil are reviewed.

Key words: waste cooking oil; preparation; new type flotation collectors; application

废弃食用油脂俗称地沟油、泔水油、潲水油等,是指一系列失去食用价值的油脂废弃物,于人类在食用天然植物油和动物脂肪以及油脂深加工的过程中产生^[1]。随着经济社会的不断发展,餐饮业规模日益扩大,餐饮废水中排出的废油脂日益增多,在堵塞城市管网,严重污染环境的同时,还出现了非法回收提炼的有毒地沟油重返餐桌危害人类健康的现象^[2]。地沟油的不良影响引起了人们的担忧,国内外科研工作者对其进行了大量研究,期望变废为宝,有效合理利用该资源^[3-5]。在浮选过程中,捕收剂作为最重要的一类浮选药剂可直接影响浮选效果。目前,国内外以化石原料及食用油作为主要的浮选捕收剂,且这些捕收剂药耗量一般较大^[6]。随着化石资源的日益紧缺,煤油、柴油等化石原料价格呈不断上升趋势,以动植物油为原料制备捕收剂存在“与人争油”的问题,因此寻找一种性能优良的新型捕收剂显得十分重要。以地沟油为原料制备浮选捕收剂作为某些石化类及食用油类捕收剂的替代品是合理利用的有效途径之一,不但能解决石油产品短缺的问题,缓解粮油压力,而且解决了地沟油危害人类健康的食品安全问题^[7]。本文中综述了以地沟油为原料制备浮选捕收剂的研究进展,并对其广阔的发展前景进行了展望,对地沟油合理的资源化利用及以地沟油为原料制备新型浮选捕收剂具有指导

意义。

1 2类重要浮选捕收剂

捕收剂的作用主要产生于固-液相界面,有一定选择性,可有效吸附于浮选物表面并提高浮选物的疏水性,增加可浮性,增强浮选物与气泡附着的牢固度^[8]。脂肪酸类捕收剂和非极性烃类捕收剂是2类重要的浮选捕收剂。

1.1 脂肪酸类捕收剂

脂肪酸分子是一端含有疏水性烃基长链,另一端含有亲水性羧基的异极性分子,其碱金属盐是典型的有机电解质,可溶于水,具有降低水表面张力的表面活性作用。脂肪酸及其皂类作为重要的阴离子捕收剂,广泛用于具有分子共价键的矿物以及在溶液中呈阳离子状态的具有离子键或金属键的矿物的浮选^[9]。传统的脂肪酸类捕收剂主要包括油酸、氧化石蜡皂等,有着较为明显的缺点,如选择性差;用量大,成本高;对温度较敏感,低温浮选效果不佳;以动植物油脂为原料的脂肪酸类药剂存在“与人争油”的问题^[10-11]。

1.2 非极性烃类油捕收剂

非极性烃类油捕收剂的主要成分是石油和煤分馏得到的烃油^[12]。非极性烃类油常温下为液态,化学活性差,难溶于水,以细小油滴形式存在于水中,

收稿日期:2014-10-17

基金项目:国家自然科学基金项目(21276121);江西省自然科学基金项目(20122BAB203021);江西省科技攻关项目(20121BBG70002)

作者简介:肖建军(1988-),男,硕士生;邱祖民(1963-),男,教授,博士生导师,主要从事固体废弃物处理与资源化应用、功能材料等研究,通讯联系人,0791-83969281,mzqiu@ncu.edu.cn。

能有效吸附于呈分子键的、疏水性强的矿物表面,吸附形式为物理吸附^[8]。就煤泥浮选而言,非极性烃类油是最主要的捕收剂,特别是煤油、柴油、改性煤油等,占药耗的 80% 以上^[13]。但随着经济的发展和人类的进步,不可再生的化石资源日趋枯竭,煤油、柴油等原料价格不断攀升,导致以非极性烃类油为主要捕收剂的矿物浮选成本逐渐增大。

2 地沟油制备浮选捕收剂的研究

用于制备捕收剂的地沟油都经过了简单的脱水、脱色、除臭等初步处理。有关地沟油制备浮选捕收剂的研究主要集中在后续的处理方法上,大致有直接利用法、水解法和酯交换法。研究人员就制备的浮选捕收剂的应用也做了一定的分析考察。

2.1 直接法

Valdés 等^[14-15]尝试用未经处理的废弃橄榄油和葵花籽油富集捕收煤渣中的可燃煤粉,并研究了废弃油脂性质对捕收性能的影响。用量为煤渣质量 5% 的废弃油脂捕收的可燃煤粉热值较高,但其灰分也高,为 29% ~ 30%,不过也可看出废弃的橄榄油和葵花籽油对煤粉具有一定的捕收性能。

杨建利等^[16]以黄陵煤为浮选对象进行研究,认为地沟油对其具有捕收作用,但效果不及煤油与柴油等传统的非极性烃类捕收剂。随后用 OP 乳化剂对地沟油作乳化处理,并以乳化产品为捕收剂对煤泥进行浮选,其捕收性能较好,精煤产率高,灰分较柴油浮选的煤略低而比煤油浮选的略高,用于工业选煤仍需大量系统试验研究。

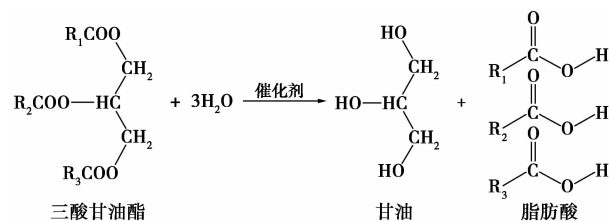
崔广文等^[17]将地沟油、松香、碱、表面活性剂、柴油等按一定比例合成新型捕收剂,该捕收剂在使用时可直接加入矿浆预处理器中,经简单搅拌即实现药剂的乳化,且捕收性能优良,浮选速度快、效果好,可节省浮选过程中起泡剂的用量,同时较柴油可节约 2/3 的药剂用量。

经初步处理的地沟油具有一定的浮选作用,但其直接使用效果并不及煤油、柴油等传统捕收剂。而乳化剂的使用能有效促进捕收剂在矿浆中的分散效果,增加捕收剂与浮选矿物的接触几率,而且乳化剂能吸附在浮选矿物表面亲水性区域并呈定向排列以增加浮选矿物表面的疏水性,从而提高地沟油捕收剂的浮选性能。

2.2 水解法

在水的存在下,油脂可以通过酯键的断裂而发生水解反应得到脂肪酸和甘油,其中酸、碱及酶对油

脂的水解有催化作用^[18]。油脂水解反应方程式如下:



式中:R₁、R₂、R₃ 分别代表 3 个碳原子数相同或者不同的 C₁₂ ~ C₂₄ 的饱和或不饱和直链烃基。油脂的碱性水解称作皂化,可生成脂肪酸盐。

Sun 等^[19]以常压多级酸催化水解法处理地沟油得到以油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸为主的混合脂肪酸,作为捕收剂在水铝石表面的附着力优于在高岭石表面的附着力,特别当 pH 在 7.0 ~ 10.0 时差异更明显。

朱静等^[20]对地沟油进行皂化合成胶磷矿阴离子捕收剂,90℃ 温度,NaOH 固体用量为 23 g,所配 NaOH 溶液的质量分数为 30% 是实验的最佳条件。但在此条件下所得产品的浮选指标仍不理想,精矿品位不高。后试图与 HS 型表面活性剂复配,在减少药耗的同时可提高浮选指标,尤以皂化产品与 HS 活性剂的质量比为 7:3 时最佳。

张鹏超等^[21]对皂化酸化地沟油制备的混合脂肪酸进行改性,在赤磷的催化作用下制备了一种 α 衍生脂肪酸矿用药剂,该药剂带有活性基团,可作为脂肪酸类捕收剂直接用于多种矿物的浮选,也可根据选矿需要使之发生其他反应得到适宜的衍生物。将该 α 衍生脂肪酸药剂用于磁选铁精矿反浮选获得精矿品位为 70.26%、回收率为 83.00% 的良好指标,较传统油酸钠捕收剂可节约 20% 左右用量。

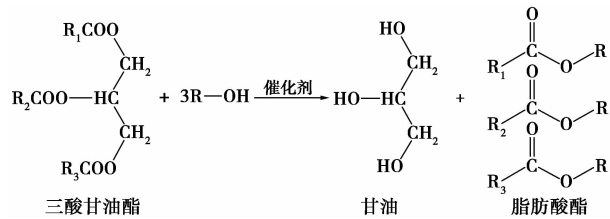
北京君致清科技有限公司公开了一系列专利^[22-25],以期解决利用地沟油皂化酸化制备混合脂肪酸用作碱土金属盐类矿物、金属氧化物类矿物、过渡金属含氧酸盐类矿物、硅酸盐类矿物等的浮选捕收剂的关键技术。

地沟油经过化学水解后得到脂肪酸或其皂类可用作阴离子捕收剂替代传统脂肪酸类捕收剂的某些应用,但其捕收性和选择性仍需进一步提高,其中优化水解工艺、改性处理等方法具有一定效果。

2.3 酯交换法

在催化剂与醇的作用下,油脂发生一系列酯交换反应得到脂肪酸酯和甘油,酯交换反应的每一步均得到一个单酯,且过程可逆^[26-27]。油脂与醇的酯

交换反应方程式如下:



式中: R_1 、 R_2 、 R_3 分别代表3个碳原子数相同或者不同的 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{24}$ 的饱和或不饱和直链烃基; $\text{R}-\text{OH}$ 表示低级脂肪醇, 多为甲醇或乙醇。

崔广文等^[28]以浓硫酸为催化剂, 在实验条件为 75°C 温度, 醇油摩尔比为 35:1, 浓硫酸用量为油的 5%, 反应 5 h, 所得具有捕收作用的酯交换产品产率最高。考察其与 0[#]柴油分别对极易浮、中等可浮、难浮、极难浮等 4 种煤种的浮选效果发现, 除中等可浮煤泥的浮选完善指标较 0[#]柴油浮选的低 0.15% 外, 地沟油酯交换捕收剂浮选的其他 3 种煤泥均比 0[#]柴油浮选的高出 1% 左右, 说明可代替 0[#]柴油用于煤泥的浮选捕收。

李海兰等^[29]在酸催化剂的作用下, 将地沟油与甲醇进行酯交换反应, 并考察了酯交换条件对白云石的浮选回收率的影响, 结果表明, 在醇油比为 15:1、催化剂用量为油的 2%、温度为 60°C 、反应时间为 6 h 的最好条件下, 白云石浮选回收率最佳为 55.3%。

李琼等^[30]以地沟油为原料首先通过酯交换法制备生物柴油, 再将所得生物柴油用于煤泥的浮选。纯生物柴油对煤泥的捕收性逊于煤油与柴油, 但其药耗明显低于二者; 而分别与煤油或柴油混合后作煤泥捕收剂, 捕收效果大为改善, 且能大幅降低煤油、柴油的用量。

煤油、柴油等非极性烃类油捕收剂虽在一定程度上可由经过酯交换反应的地沟油产品代替。而虽然经酯交换后的地沟油产品具备非极性烃类油的某些特性, 但二者在结构上具有本质的差别, 因此加强矿物与地沟油产品结构、性能、作用机理的研究有利于药剂的有效利用和减少环境污染。

3 结语与展望

介绍了脂肪酸类阴离子捕收剂与非极性烃类捕收剂 2 类重要浮选药剂的性质与特点; 综述了以地沟油为原料制备浮选捕收剂的制备方法及应用研究进展。经初步处理的地沟油可通过直接利用、化学水解、酯交换等方法获得浮选捕收剂, 所得捕收剂都

具有一定的浮选作用, 可替代传统脂肪酸类捕收剂及非极性烃类捕收剂使用, 能同时解决化石资源短缺的问题, 缓解粮油压力, 减少环境污染和食品安全问题。

尽管以地沟油为原料制备浮选药剂颇有前景, 且近年来在改善传统捕收剂性能及寻求新型替代品方面的研究取得了较大进展, 但处理好以下问题仍是未来努力的目标: ①在地沟油类捕收剂的制备方面, 应找出对产品产量与性能存在影响的各因素, 分析其影响机理和规律, 综合考虑主要影响因素, 选出最佳的工艺参数与流程; ②结合实际应用情况, 必须清楚不同方法制备的捕收剂产品所具有的性质与特点, 加强浮选物与地沟油捕收药剂结构、性能、作用机理的研究, 其应用不必局限于矿物浮选, 可尝试其他领域的应用, 如固体废弃物的分离回收; ③进一步提高地沟油产品的捕收性和选择性, 改善其分选效果, 考虑对其进行改性处理, 引入必要的活性基团, 并关注表面活性剂-捕收剂-抑制剂体系的组合匹配研究。如果以上问题能得到妥善解决, 则可达到提高资源综合利用率, 减少环境污染的目的, 由地沟油制备的捕收剂在浮选分离回收领域将有更加长足的发展。

参考文献

- [1] 郭晓亚, 慈冰冰, 于晶露, 等. 废油脂的利用及我国生物柴油的生产状况[J]. 现代化工, 2010, 30(10): 6-8.
- [2] Datta A, Dutta P, Sadhu A, et al. Single-step scalable conversion of waste natural oils to carbon nanowhiskers and their interaction with mammalian cells[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, DOI: 10.1007/s11051-013-1808-x.
- [3] Lin Y, Lin H. Study on the spray characteristics of methyl esters from waste cooking oil at elevated temperature[J]. Renewable Energy, 2010, 35(9): 1900-1907.
- [4] Zhang H, Ozturk U A, Wang Q, et al. Biodiesel produced by waste cooking oil; Review of recycling modes in China, the US and Japan [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 38: 677-685.
- [5] Chen M, Leng B, Wu S, et al. Physical, chemical and rheological properties of waste edible vegetable oil rejuvenated asphalt binders [J]. Construction and Building Materials, 2014, 66: 286-298.
- [6] Pearse M J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(2): 139-149.
- [7] 肖建军, 邱祖民, 黄伟, 等. 晶硅切割废砂浆中碳化硅的泡沫浮选研究进展[J]. 现代化工, 2015, 35(3): 37-40.
- [8] 黄波. 煤泥浮选技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- [9] 张泾生, 阙焯兰. 矿用药剂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [10] 武汉理工大学. 一种利用餐饮废油脂制备的浮选药剂及其应用: CN, 101844109A[P]. 2010-09-29.

利用磁性核可以对特定区域同时做到给药以及利用近红外光波进行光热理疗的效果。Yang 等^[10]使用同样的手段将上述体系中的金纳米胶体粒子换成稀土发光材料 YVO₄:Eu, 制备出了磁性荧光微球, 具有靶向给药的能力同时, 还可以利用荧光强度随药物浓度改变而变化的特点实现对载药微球实时监测药物释放情况的检测。

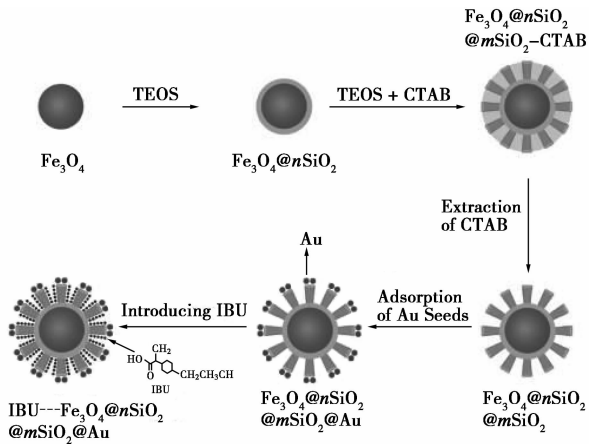


图 1 多功能 Fe₃O₄@nSiO₂@mSiO₂@Au 纳米复合材料的形成机理示意图

同样是 Yang 等^[11]的研究小组, 利用 3 种不同粒径的 Fe₃O₄ 纳米粒子作为模板, 制备出 3 种中空 SiO₂ 微球, 之后用 Pechini 溶胶凝胶法将稀土发光材

料前驱体修饰在中空 SiO₂ 表面, 经过高温煅烧获得具有稀土发光材料 YBO₃:Eu 修饰的中空 SiO₂ 复合微球 (HMMs@YBO₃:Eu)。经过对模型药物阿霉素 (DOX) 的药物负载与缓释测试和短期的细胞毒性测试, 结果表明, 所制备的复合微球的药物负载量为 150 mg/g, 而且随着药物载体在 PBS 缓冲溶液中的释放药物, 稀土荧光层的荧光强度增强, 利用这一特性可以通过检测荧光强度来获知载体中药物的剩余量。对于短期细胞毒性测试, 即使在较高的复合物载体质量浓度 (200 μg/mL) 下, 受测试的细胞依然拥有 95.3% 的存活率, 表明这种复合物载体具有用于生物医药载体的潜在价值。Whitaker 等^[12]结合层层自组装和改进的 Stöber 法合成了 SiO₂ 纳米壳层 (见图 2)。其合成机理和过程主要是: 首先, 用水溶性阳离子引发剂偶氮二异丁基脒盐酸盐 (AIBA) 在水和乙醇混合溶液中通过分散聚合, 制备表面带正电的聚苯乙烯微球 PS^[13-14]; 其次, 用改进的 Stöber 法在 PS 微球上沉积包覆 SiO₂ 层, 得到 PS-SiO₂ 核壳微球; 然后, 在沉积新的二氧化硅壳层前用带正电荷的聚电解质聚烯丙胺盐酸盐 (PAH) 处理 PS-SiO₂ 核壳颗粒使之表面电荷改性, 层层自组装 (LbL) 生长 SiO₂, 达到希望得到的壳层数量或者厚度后去除 PS 模板; 最后分别用十八醇 (疏水处理)

(上接第 59 页)

[11] Weng X, Mei G, Li Y, *et al.* Preparation of flotation reagent from waste cooking oil [A]. 2011 5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering [C]. Wuhan: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2011.

[12] 龚明光. 泡沫浮选 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.

[13] 黄波. 界面分选技术 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2008.

[14] Valdés A F, Garcia A B. On the utilization of waste vegetable oils (WVO) as agglomerants to recover coal from coal fines cleaning wastes (CFCW) [J]. *Fuel*, 2006, 85 (5/6): 607-614.

[15] Valdés A F, González-Azpiroz M D, Blanco C G, *et al.* Experimental prediction of the agglomeration capability of waste vegetable oils (WVO) in relation to the recovery of coal from coal fines cleaning wastes (CFCW) [J]. *Fuel*, 2007, 86 (10/11): 1345-1350.

[16] 杨建利, 杜美利, 黄婕, 等. 地沟油制备煤泥浮选捕收剂的研究 [J]. *中国煤炭*, 2013, 39 (6): 67-69.

[17] 崔广文, 王京发, 王乐明, 等. 新型煤泥浮选自乳化捕收剂 SEC 的应用研究 [J]. *选煤技术*, 2014, (3): 6-8.

[18] 阚建全. 食品化学 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2009.

[19] Sun W, Ouyang K, Zhang L, *et al.* Preparation of hydrolyzate of hog-wash oil (HHO) and its application in separating diaspore from kaolinite [J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23 (9): 670-675.

[20] 朱静, 葛英勇, 杨景皓, 等. 地沟油合成胶磷矿阴离子捕收剂 [J]. *中国矿业*, 2014, 23 (7): 109-113.

[21] 张鹏超, 梅光军, 翁孝卿, 等. 用餐饮废油脂制取一种浮选药剂 [J]. *现代矿业*, 2013, (3): 47-50.

[22] 北京君致清科技有限公司. 地沟油制备的捕收剂用于磷灰石浮选的方法: CN, 102240603A [P]. 2011-11-16.

[23] 北京君致清科技有限公司. 地沟油制备的捕收剂用于铁矿石浮选脱硅的方法: CN, 102240602A [P]. 2011-11-16.

[24] 北京君致清科技有限公司. 地沟油制备的捕收剂用于萤石浮选的方法: CN, 102240601A [P]. 2011-11-16.

[25] 北京君致清科技有限公司. 地沟油制备的浮选药剂的制备方法、用途和使用工艺: CN, 102240605A [P]. 2011-11-16.

[26] 李翔宇, 蒋剑春, 李科, 等. 酯交换法制备生物柴油反应机理和影响因素分析 [J]. *太阳能学报*, 2011, 32 (5): 741-745.

[27] Pukale D D, Maddikeri G L, Gogate P R, *et al.* Ultrasound assisted transesterification of waste cooking oil using heterogeneous solid catalyst [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 22: 278-286.

[28] 崔广文, 王洁, 王京发, 等. 地沟油制备煤泥捕收剂及其应用效果研究 [J]. *选煤技术*, 2012, (6): 1-3.

[29] 李海兰, 刘志红. 地沟油酯化法制备浮选捕收剂 [J]. *化工矿物与加工*, 2013, (6): 12-14.

[30] 李琼, 叶贵川, 朱明, 等. 废弃油脂制备煤泥捕收剂的研究 [J]. *洁净煤技术*, 2014, 20 (1): 1-4. ■