行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

食用油工業白土廢棄物之回收再利用：以清淨技術製造黏土-碳吸附劑之可行性研究

計畫類別：■個別型計畫　　□整合型計畫
計畫編號：NSC 89－2211－E－041－006
執行期間：88 年 08 月 01 日至 89 年 07 月 31 日

計畫主持人：蔡文田
共同主持人：

本成果報告包括以下應繳交之附件：

□赴國外出差或研習心得報告一份
□赴大陸地區出差或研習心得報告一份
□出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
□國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

中　華　民　國　89 年　10 月　31 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

食用油工業白土廢棄物之回收再利用：以清淨技術製造黏土-碳吸附劑之可行性研究

計畫編號：NSC 89-2211-E-041-006
執行期限：88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

主持人：蔡文田 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系
計畫參與人員：陳弘彬、謝孟芳、孫筱芳、簡淑芬
嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

一、中文摘要

廢白土為食用油脂工業的最主要固體廢棄物，本研究乃利用一套水平式旋轉反應爐熱處理及化學活化再生此資源性物質。依據孔洞結構分析結果，裂解活化溫度及酸洗處理為熱處理再生程序重要操作參數；此外，以低成本、低污染氯鹽為化學活化程序之活化劑所再生製品之物性優於熱處理法，但乃低於活性白土物性，顯示部分中孔被殘留碳渣封積堵塞。同時由諸多化學性質分析得知，本研究所再生的廢白土與活性白土極為相近，顯示其化學性質並未於再生過程中受到可觀察上的改變。

關鍵詞：廢白土、熱再生、化學活化、特性量測

Abstract

A spent bleaching earth (SBE) from an edible oil refinery was regenerated by heat treatment and chemical activation in a rotary furnace. Results show that pyrolysis temperature and acid-washing are important parameters based on mesoporous structure measurements. Further, chemical activation using low cost and low pollution chloride was confirmed to be superior to heat regeneration by the comparison of physical properties. However, physical properties of regenerated solid are obviously smaller than those of fresh bleaching earth, indicating some mesopores may be closed and/or clogged by carbon residues. Also the regeneration methods studied in the present work have negligible effects on the chemical change compared to fresh bleaching earth from the results of XRD, ICP-AES, FTIR and EDX.

Keywords: Spent bleaching earth, Thermal regeneration, Chemical activation, Characterization measurements

二、緣由與目的

在植物油煉製程序中，為了改善油質及油色，需經使用活性白土（Activated bleaching earth，ABE）進行脫色處理，以脫除殘留物及色素物，因而產生所謂的廢白土（Spent bleaching earth，SBE）廢棄物；在 SBE 之特定上因尚留有高達 20 – 40 wt%的油份，有引起自燃、臭味等環境安全問題，致使此種事業廢棄物之處理刻不容緩。行政院環保署有鑑於 SBE 原為一種主含 SiO_2、Al_2O_3 等礦物性之黏土，且富含高熱值油份，遂依資源回收再利用之原則，將 SBE 列為再利用之規定對象。根據國外文獻得知[1-13]，SBE 資源再利用之方式計有充作水泥燃料及副料、充作動物飼料或肥料添加物、油份回收、再生（熱、溶劑萃取、化學）等，這些方式大多將此黏土礦物質予以循環再利用，或需高溫操作及額外化學藥品。

本研究嘗試以一套自行設計組裝的水平旋轉式再生反應系統，進行 SBE 之再生處理，其研究重點包括：

1、利用熱再生法，將 SBE 加以處理，參數包括裂解溫度、停留時間、酸洗等。
2、利用製造活性碳之化學活化技術[14]，將 SBE 加以處理，以瞭解可否在較低的操作溫度下得到較佳的效果；此操作中係使用低污染、低成本之氯鹽。

將上述 1.及 2.所再生製得的產物進行特性量測，包括孔洞結構、密度、XRD、元素組成分析、FTIR 分析、SEM-EDX 等。

三、實驗方法與步驟

本研究所使用的實驗裝置系統如圖 1 所示，大致上包括氣體（N_2）供應及裂解活化反應兩部分；廢白土取至台灣糖業公司小港副產品加工廠。整個實驗的主要操作參數如表 1 所示。

四、結果與討論

1.熱再生

根據先前有關廢白土之熱重量分析(TGA/DTG)結果得知，在 500 °C左右重量減少已趨穩定，因此在熱再生處理選擇 500 °C以上作為裂解溫度。表 2 所示為活性白土及所再生製得固體之主要物性結果，表 3 為廢白土及所再生製得固體之 C/H/N 元素值，圖 2、圖 3 及圖 4 分別表示其 N_2 等溫吸附曲線、孔徑大小曲線及 XRD 圖，依據這些量測可得到以下論點：

(1)裂解溫度確會影響再生產物特性，尤其是從 510 至 660 °C之間，但在 660 °C以上不復存在此效應。

(2)停留時間在 0.5-2 h 間對再生產物之特性影響似乎很小。

(3)酸洗產物之特性明顯地比未酸洗產物為高，顯示酸洗可將孔洞內殘留之碳渣及細粒部分去除，使孔洞發展較為完全。

(4)由 N_2 吸附/脫附等溫曲線得知，依 BDDT 分類為 type IV[15,16]，表示為一種中孔性物質；同時活性白土之吸附明顯地比再生的產物為高，顯示物性上尚有差異，此點可由表 2 可知，即表面積及孔洞體積回復率分別僅達約 40 %及 60 %，雖然孔洞結構並未被改變，但表示有部分中孔性孔洞未完全回復，導因於尚有殘留碳渣留於孔洞內部，或堵塞孔洞。此外，由 hysteresis loop 形狀得知，依 IUPAC 分類為 type H3，表示此中孔性物質孔形為 slit-shaped pores，此亦為黏土結構特徵[18]。

(5)上訴論點也可由圖 3 所示之孔徑大小分佈曲線及圖 4 XRD 分析加以證實；另表 3 之碳含量也可間接說明碳渣存在之事實，以及從 XRD 分析所呈現主要 d（001）spacing 值為 2.5 4.5 Å 及 15 17 Å，表示此白土應為黏土 montmorillonite [19]。（註：本報告並未呈現 FTIR 分析結果；事實上，於 1617 cm^{-1} 有明顯 peak；顯示可能為 aromaticity of surface carbon [20]。）

(6)從 SEM-EDX 分析亦得知熱再生法並未有可觀察到之化學組成上改變。

2.化學活化再生

在 600 °C及 1 h 停留時間下，含浸低污染、低成本氣鹽為化學活性劑，所製得之再生產物特性與上述熱再生所得論點頗多相似，主要之相異點如下：

(1)由表 2 得知，化學活化比熱再生要好；基本上約可增加 30 %之孔洞比表面積及體積，且在較低的操作溫度下即可。

(2) 由表 3 也可得知，化學活化再生產物之含碳量明顯地比熱再生產物含碳量為低；顯示殘留的碳渣可能是影響再生產物孔洞結構無法回復活性白土孔洞特徵之主因。此種碳渣也許具有外加比表面積之部分效應，但終究可能沈積於孔洞深處或使孔洞堵塞（clog），使其與外界隔離，最後造成比表面積及孔洞體積上損失，但孔洞結構所呈現的黏土層結構並未被破壞。

五、計畫成果自評

本研究計畫主要包括（1）篩選化學活性劑（使用低成本及低污染性之鹼金屬及鹼土金屬之氣鹽）；（2）自行設計組裝一套水平旋轉式裂解反應系統進行活化再生；（3）量測所再生製得白土產物，進行其主要物理及化性量測。由本計畫成果報告中之圖表得知，與原計畫目標達成率大致吻合，目前已將這些實驗結果據以整理成三篇論文，分別投稿於 Journal of Analytical and Applied Pyrolysis，Environmental Technology 及 Bull. Environ. Contam. Toxicol.

六、參考文獻

1. Werner Z., INFORM, 5, 1375-1377 (1996).
2. Kalam A. and Joshi J.B., J. Am. Oil Chem. Soc., 65, 1536-1540 (1988).
3. Kalam A. and Joshi J.B., J. Am. Oil Chem. Soc., 65, 1917-1921 (1998).
4. Waldmann C. and Eggers R., J. Am. Oil Chem. Soc., 68, 922-929 (1991).
5. Pollard S.J.T., Sollars C.J. and Perry R., J. Chem. Tech. Biotechnol., 50, 265-275 (1991).
6. Pollard S.J.T. Sollars C.J. and Perry R., J. Chem. Tech. Biotechnol., 50, 277-292 (1991).
7. Pollard S.J.T., Sollars C.J. and Perry R., Carbon, 30, 639-645 (1992).
8. Pollard S.J.T. Sollars C.J. and Perry R., 45,

Bioresource Technol., 53-58 (1993).
9. Nebergall R., INFORM, 206-211 (1996).
10. Ng K.F., Nair N.K., Liew K.Y. and Noor A.M., J. Am. Oil Chem. Soc., 74, 963-970 (1997).
11. Hou S.C., Lin C.I. and Kuo S.L., J. Chin. Inst. Chem. Engrs. , 30, 501-506 (1999).
12. Hou S.C., Lin C.I. and Hsu J.S., J. Chem. Eng. Jpn., 33, 239-244 (2000).
13. Boukerroui A. and Ouali M.S., J. Chem. Tech. Biotechnol., 75, 773-776 (2000).
14. Bansal R.C., Donnet J.B. and Stoeckli F., Active Carbon. Marcel Dekker. New York (1988).
15. Gregg S.J. and Sing K.S.W., Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press, London (1982).
16. Lowell S. and Shields J.E., Powder Surface Area and Porosity, 3rd ed., Chapman & Hall, London (1991).
17. Smith J.M., Chemical Engineering Kinetics, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (1981).
18. Anderson J.R. and Pratt K.C., Introduction to Characterization and Testing of Catalysis, Academic Press, London (1985).
19. Hasnuddin Siddiqui M.K., Bleaching Earths, Pergamon Press, London (1968).
20. Pollard S.J.T., Low-Cost Adsorbents from Industrial Wastes, Doctor's Thesiss. Department of Civil Engineering, University of London (1990).

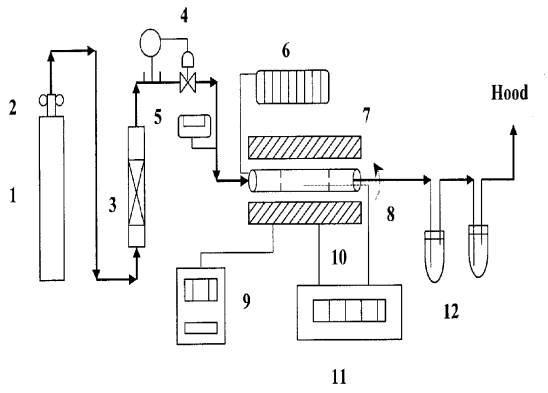

Fig. 1. Schematic diagram of regeneration apparatus: 1. N2/CO2 gas cylinder, 2. Regulator, 2. Molecular sieve column, 4. Mass flow controller, 5. Humidity monitor, 6. Gear pump, 7. Heating furnace, 8. Reactor, 9. Temperature controller, 10. Thermocouples, 11. Temperature recorder, 12. Tar collector.

Table 1 Sample identification and regeneration conditions [a]

Sample ID	Gas	Pyrolysis temperature (K)	Holding time (h)	Acid-washing [b] (Y/N)
RBE-1U	N_2	510	1	N
RBE-2U	N_2	660	0.5	N
RBE-3U	N_2	660	1	N
RBE-5U	N_2	770	0.5	N
RBE-6U	N_2	770	1	N
RBE-1	N_2	510	1	Y
RBE-2	N_2	660	0.5	Y
RBE-3	N_2	660	1	Y
RBE-4	N_2	660	2	Y
RBE-5	N_2	770	0.5	Y
RBE-6	N_2	770	1	Y
RBE-7	N_2	770	2	Y
RBE-8	CO_2	900	1	Y
RBE-Na	N_2	600	1	Y
RBE-K	N_2	600	1	Y
RBE-Mg	N_2	600	1	Y
RBE-Ca	N_2	600	1	Y
RBE-Ba	N_2	600	1	Y
RBE	N_2	600	0.5	Y

[a] Regeneration in the conditions of N_2 ' CO_2 flow of 300 cm^3/min, and the ramp rate of 10 °C/min and the fixed revolution rate of 3 rpm.
[b] Washing with warm 3N HCl solution and distilled water five times.

Table 2 Physical properties of activated bleaching earth (ABE) and regenerated samples from spent bleaching earth

Sample ID	S_{BET} [a] (m^2/g)	Vt [b] (cm^3/g)	$\tilde{n}_s$ [c] (g/cm^3)	$\tilde{n}_p$ [d] (g/cm^3)	$\mathring{a}_p$ [e] (-)
ABE	268	0.3585	2.3049	1.2621	0.4524
RBE-1U	42	0.0976	2.3114	1.8859	0.1841
RBE-2U	73	0.1627	2.4304	1.7417	0.2834
RBE-3U	86	0.1820	2.3622	1.6520	0.3007
RBE-5U	85	0.1783	2.4007	1.6811	0.2997
RBE-6U	84	0.1794	2.3163	1.6363	0.2936
RBE-1	81	0.1716	2.0786	1.5321	0.2629
RBE-2	107	0.2135	2.1867	1.4907	0.3183
RBE-3	101	0.2014	2.1699	1.5100	0.3041
RBE-4	106	0.2002	2.2137	1.5339	0.3071
RBE-5	96	0.1898	2.1997	1.5518	0.2945
RBE-6	102	0.2142	2.2128	1.5012	0.3216
RBE-7	91	0.1773	2.2721	1.6196	0.2872
RBE-8	97	0.1943	2.2571	1.5690	0.3049
RBE-Na	109	0.1939	2.1530	1.5189	0.2945
RBE-K	117	0.2203	2.1641	1.4654	0.3229
RBE-Mg	110	0.2008	2.1580	1.5056	0.3023
RBE-Ca	110	0.2067	2.1348	1.4812	0.3062
RBE-Ba	120	0.2242	2.1676	1.4587	0.3270
RBE	85	0.1727	2.1169	1.5502	0.2677

[a] Denoted as BET surface area; [b] Denoted as total pore volume based on *ca.* P/P_0=0.97; [c] Denoted as true density (He displacement method) ; [d] Denoted as particle density using the eq.[17] : $\tilde{n}_p = 1 / [V_t + 1 / (\tilde{n}_s)]$; [e] Denoted as particle porosity using the eq.: $\mathring{a}_p = 1 - (\tilde{n}_p / \tilde{n}_s)$.

Table 3. C/H/N elements analysis of activated bleaching earth (ABE) and some regenerated samples from spent bleaching earth (SBE).

Sample ID	C (wt %)	H (wt %)	N (wt %)
ABE	0.181	1.192	0.084
SBE	26.22	4.26	0.37
RBE-1U	13.16	1.72	0.10
RBE-3U	12.73	1.18	0.12
RBE-5U	14.17	1.20	0.45
RBE-1	13.06	1.59	0.18
RBE-3	13.17	1.39	0.31
RBE-5	13.94	1.24	0.11
RBE-Na	11.32	1.28	0.04
RBE-K	9.91	1.32	0.00
RBE-Mg	13.06	1.41	0.09
RBE-Ca	11.91	1.57	0.37
RBE-Ba	10.97	1.77	0.53

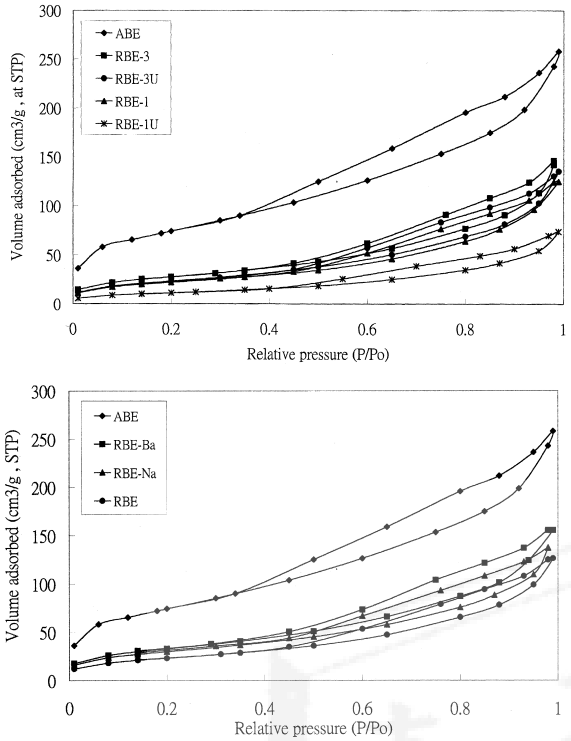

Fig.2. Adsorption isotherms of nitrogen for fresh bleaching earth (BE) and regenerated bleaching earth (RBE series).

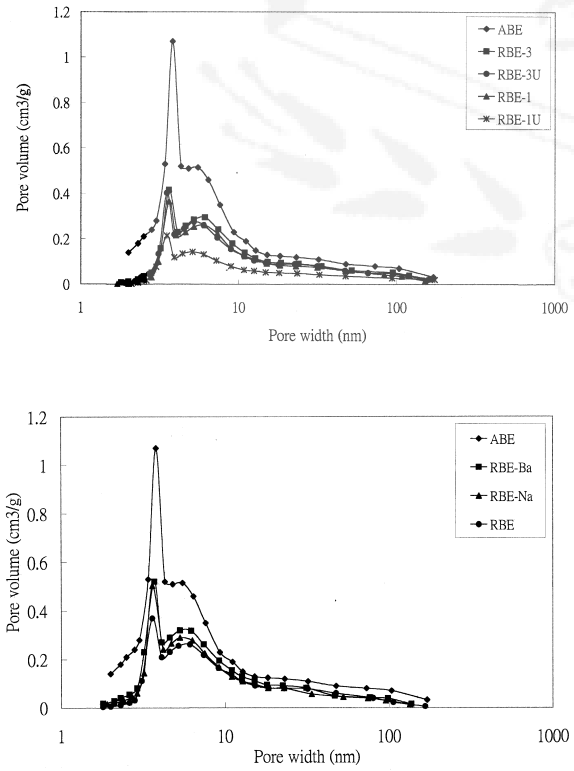

Fig.3. Pore size distribution curves for fresh bleaching earth (BE) and regenerated bleaching earth (RBE series).

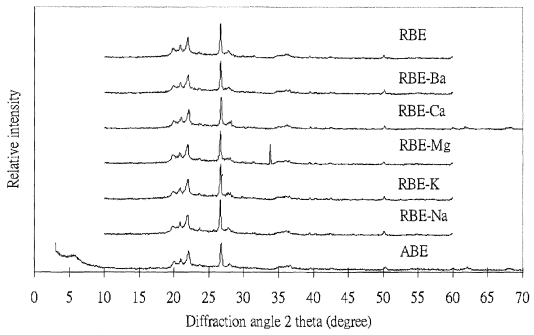

Fig.4. XRD diffractograms for fresh bleaching earth (BE) and regenerated bleaching earth (RBE series).