

两步浸出制取棉籽油和脱酚棉籽粕

左青¹, 蔡新华², 李顺灵³, 左晖⁴

(1. 江苏丰尚油脂工程技术有限公司, 江苏扬州 225127; 2. 新疆新赛生物蛋白科技有限公司, 新疆双河 833013;
3. 河南金谷实业发展有限公司, 郑州 450103; 4. 广州星坤机械有限公司, 广州 510890)

我国棉籽资源丰富, 年产棉籽约 1 000 万 t。从棉籽中提取的棉籽油营养丰富, 富含不饱和脂肪酸和维生素 E。棉籽粕是提取棉籽油后的副产物, 其蛋白质含量丰富, 高达 50% 以上, 但受棉酚的影响其应用受到限制。

棉酚是一种姜黄色结晶, 存在游离态和结合态 2 种形式。其中: 结合棉酚是一种性质稳定的物质, 很难被消化吸收, 可随粪便排出体外, 毒性较低; 而游离棉酚毒性较大, 若含量超过安全限量将会导致动物生长迟缓、中毒甚至死亡^[1]。研究表明, 脱酚棉籽粕在水产养殖业饲料中可替代 33% 的鱼粉^[2], 因此, 制取低酚棉籽油和低酚棉籽粕具有重要意义。

本文依据新疆新赛生物蛋白科技有限公司 600 t/d 的棉籽浸出提油和甲醇脱酚生产实践^[3], 介绍低酚棉籽油和低酚棉籽粕生产工艺, 以期为企业提供参考。

1 预处理工艺

1.1 工艺流程

预处理工艺流程: 光棉籽→初清→计量→除铁→剥壳→壳仁分离→调质软化→轧坯→烘干。

1.2 主要工艺说明

1.2.1 剥壳

国内常用的剥壳设备有刀板式剥壳机、齿辊式剥壳机和圆盘剥壳机, 本工艺选用刀板式剥壳机。刀板式剥壳机剥壳的棉仁粉末度小, 仁壳易分离, 但棉仁容易碎, 剥壳率低, 需要与籽壳分离器一起使用, 然后再将整籽返回重新剥壳。按照棉籽的大小, 调节刀板架上的偏心轴套, 即调整转鼓刀板与固定刀板之间的间隙为 3.5 ~ 5 mm; 另外对其结构进行改进, 以延长剥壳时间。最终剥壳后棉仁整仁率不小于 93%, 粉末度不大于 3%。

1.2.2 壳仁分离

仁壳混合物通过阶梯筛、旋振筛和风选器组成的多级筛分组合, 根据物料的大小和比重调整筛网孔径和风量, 保证仁壳分离效果。生产中, 阶梯筛配置 6、5 mm 的渐变孔径筛网用于筛选出仁壳混合物中的大部分棉籽壳; 旋振筛配置 5、4 mm 渐变孔径筛网并配风选系统风选出棉仁中的细壳。最终控制棉壳含仁量不大于 0.5%, 棉仁含壳量不大于 2%。

1.2.3 调质软化

选用卧式软化锅对棉仁进行调质软化。在调质软化过程中, 水分和温度对棉籽蛋白的 KOH 溶解度和游离棉酚含量有影响, 要控制在可接受的范围内。控制软化时间, 按棉仁初始水分含量和工艺要求的最终水分含量计量加水, 调整各层进蒸汽阀门, 控制出料温度为 60 ~ 70 ℃, 水分含量为 9.0% ~ 9.5%。

1.2.4 轧坯

通过机械碾压把棉仁压成坯片, 每隔 1 h 在轧坯机下取样检测坯片的厚度和粉末度。棉坯粉末度对浸出效果和浸出顺利进行非常重要, 生产中通过调整剥壳力度来调整棉坯的粉末度, 通过改变调质软化加水量改变棉仁的软化程度和韧性。最终调整入浸棉坯粉末度不大于 5%。

1.2.5 烘干

棉坯的水分含量对浸出效果十分重要, 用热风干燥输送带和平板烘干机保持物料干燥的均匀性, 将棉坯的水分含量由 9.0% ~ 9.5% 干燥至不超过 3.5%, 最终坯片结实、厚薄适中。

2 正己烷浸出和甲醇脱酚工艺

2.1 三级棉籽油的正己烷浸出和混合油碱炼工艺

2.1.1 工艺流程

三级棉籽油的浸出和混合油碱炼工艺流程见图 1。

2.1.2 主要工艺说明

2.1.2.1 浸出

采用环形拖链式浸出器, 其由一套液压装置驱

作者简介: 左青(1958), 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事油脂企业的生产技术管理工作 (E-mail) zuoqing_bj@163.com。

动链条转动。浸出器结构为上下两层,上层为浸出棉籽油段,下层为甲醇脱酚和棉坯沥干段,有一个新鲜正己烷存料格。浸出时正己烷与物料的比例为1:1,浸出温度控制在50~55℃。环形浸出器的退料刮板高度超过料层高度(约0.8 m),2块退料板与两侧箱体形成相对独立的料箱,混合油在料箱内对棉仁浸泡和喷淋,延长接触时间。料床假底下面配9个集油格和11台混合油泵(含1台出油泵),按浓度梯度,混合油通过混合油泵经喷淋管喷淋、料

层渗透后,逐级进入后一级油斗,直至最后用新鲜溶剂泵喷淋新鲜溶剂浸洗。采用此环形浸出器可使物料与溶剂充分接触,极大提升浸出效果,降低棉籽粕残油,最终得到的混合油浓度在30%左右。浸出完成后,物料在下层沥干15 min左右,随后进行甲醇萃取脱酚,脱酚后沥干12 min左右,浸出器运行一圈需4 h,其中浸出(含沥干)时间为3 h,脱酚(含沥干)时间为1 h。经提油沥干后得到含25%~30%正己烷、1%左右残油、3.5%~4.0%棉酚的脱脂棉籽粕。

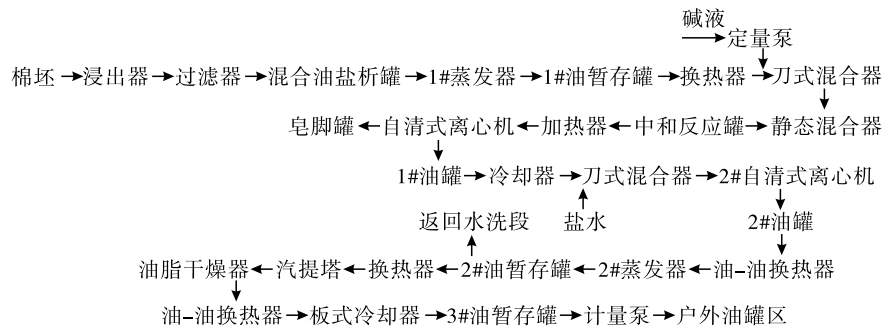


图1 三级棉籽油的浸出和混合油碱炼工艺流程

Fig. 1 Process flow of grade 3 cottonseed oil leaching and miscella refining

2.1.2.2 蒸发汽提及混合油碱炼

从浸出器流出的混合油经过滤器过滤3次后,进入盐析罐盐析除杂,确保混合油固体杂质含量不超过0.1%,然后进第一蒸发器(真空度7 kPa),控制出油温度为55℃、混合油浓度在55%~65%,然后进油暂存罐,当液位达50%~55%时开启出油阀门,经流量计计量后混合油经换热器加热到50~55℃,与定量泵泵入的碱液[碱液浓度在11%~15%(按12.69%),超量碱为理论碱量的20%~50%(一般是按油质量的0.8%)]一起进刀式混合器和静态混合器混合,然后进中和反应罐滞留12~15 min,在中和反应罐液位达到35%~40%时出油,经加热器加热后进自清式离心机(防爆型,氮封)分离皂脚和清油,刚开机生产的不合格碱炼混合油返回中和反应罐,合格的碱炼混合油经冷却器冷却后,注入水洗水(视除杂效果控制加盐量)水洗,再进入自清式离心机分离废水和碱炼混合油。碱炼混合油进入油罐,当液位达40%时经油-油换热器换热后泵入第二蒸发器(真空度75 kPa),出油温度90℃,混合油浓度达到95%~97%。从第二蒸发器出来的混合油进入油暂存罐,经换热器换热后进入汽提塔汽提(真空度75 kPa),出油温度为103℃,再进入油脂干燥器脱水脱溶(真空度80 kPa),出油温度105℃,出油经取样化验达到三级棉籽油指标后,再经换热、冷却等后进户外油罐区储存。离心机分离出的皂脚进入皂脚罐,待液位达到30%~40%时泵

入皂脚调质罐,经加热器加热后进入皂脚脱溶干燥器进行脱溶脱水,皂脚含油率为28.43%。

混合油碱炼工艺的优点:①混合油中色素尚未经过蒸发、汽提过程中高温固化,易脱除,因此可减少白土用量;②减少固体杂质,防止对第二蒸发器和汽提塔污染和产生结垢;③混合油黏度和密度低于棉籽原油,碱炼生成的皂脚易从混合油中分离,不易乳化,皂脚夹带中性油少,精炼率高;④在汽提后增加了脱溶塔,可直接生产三级油;⑤棉籽混合油中非极性溶剂可阻碍酸、碱与甘油三酯分子的接触,从而减少中性油皂化。

2.2 甲醇脱酚和溶剂回收工艺

2.2.1 工艺流程

甲醇脱酚和正己烷、甲醇回收工艺流程见图2。

2.2.2 主要工艺说明

2.2.2.1 甲醇脱酚

脱酚过程是甲醇从脱脂棉籽粕中萃取棉酚和棉子糖的过程,温度、时间、投容量、甲醇浓度、物料入浸水分和粉末度对脱酚效果均有影响,主要影响因素是棉坯的入浸水分和粉末度。棉坯水分含量过高,甲醇循环液浓度降低,甲醇渗透效果差,造成脱酚效果差;但若入浸水分过低,会导致脱脂棉籽粕的渗透极差、溶剂分离困难、脱脂棉籽粕遇甲醇膨胀、浸提液含渣量大等问题,增加甲醇消耗。因此,生产中要求棉坯入浸水分不超过3.5%,粉末度不超过5%。

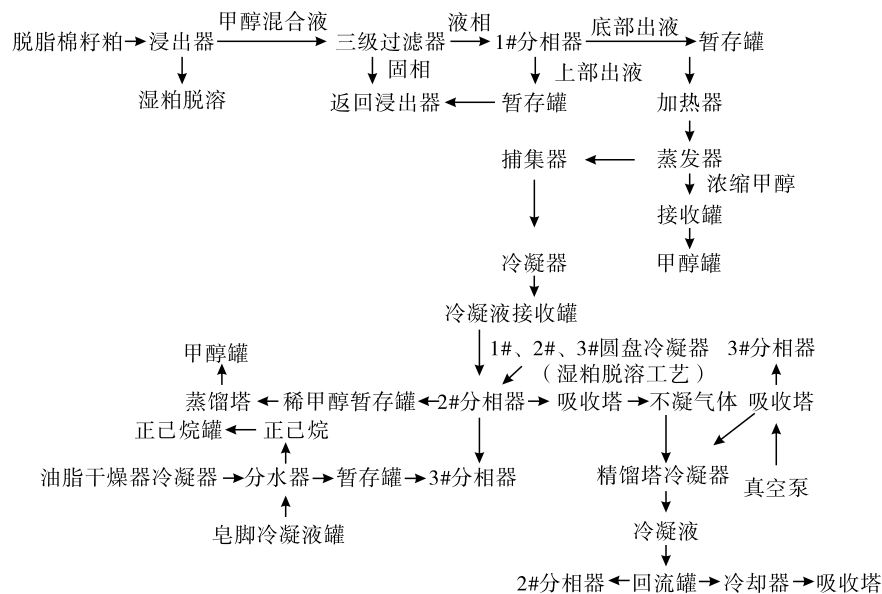


图2 甲醇脱酚及甲醇和正己烷回收工艺流程

Fig. 2 Process flow of methanol degossypolization and recovery of methanol and *n*-hexane

此外,甲醇浓度、料液比和新鲜甲醇补充量也会影响脱酚效果。甲醇循环液中甲醇浓度越高,对物料中棉酚的脱除率越高,但过高的甲醇浓度会增加甲醇精馏系统的负荷。降低料液比,可以显著降低脱酚后物料的棉酚含量。增加新鲜甲醇溶剂用量能够提高脱酚效果,但是过量的新鲜甲醇会增加系统的甲醇蒸气压强,增加尾气负荷,也会使物料中甲醇含量增高,从而增加了烘干的负荷。因此,生产中控制甲醇与物料的料液比为1:0.8,甲醇循环液中甲醇体积分数为93%~95%,补充的新鲜甲醇溶剂的体积分数为99%,脱酚温度40~45℃,甲醇逆流萃取脱酚3次。

甲醇脱酚工艺的优势:①物料在料床上被分割在若干个料格中,料层高度0.8 m,有2次上下翻转,逆流会形成不同的混合液浓度梯度,通过混合液浓度梯度监控和液位识别,实现混合液浓度梯度的增加;②在甲醇脱酚浸出段可通过增加假底栅板的间隙加快溶剂渗透速率,并通过增加甲醇喷淋口来加大甲醇回流量,从而提升脱酚效果;③在脱酚段栅板下面设置3个甲醇液收集斗,并配置3台混合油循环泵,同时浸出器栅板下面安装了反冲洗装置,可定时冲洗栅板以解决脱脂棉籽粕溶胀堵塞栅板缝隙的问题;④通过减小集油格的体积、增加锥度来提高混合液流速,避免了集油格集料;⑤在浸出器最后一次喷淋时使用高浓度甲醇,并留有足够的沥干时间,从而保证脱酚效果。

2.2.2.2 正己烷和甲醇回收

从浸出器出来的脱酚甲醇混合液成分复杂(含

40%以上的挥发性物质,其中甲醇25%~30%)经三级过滤器过滤后分离出95%左右的固体杂质,液相进1#分相器,1#分相器上部出口溢出的正己烷返回浸出器浸出段,1#分相器底部的甲醇与水的混合液(含棉子糖和棉酚)经加热器加热后进蒸发器(85℃,75 kPa)浓缩甲醇,收集甲醇液泵进甲醇罐;在蒸发器顶部捕集的甲醇混合蒸气(含棉子糖)进冷凝器冷凝,冷凝液进入2#分相器,上层分出正己烷进正己烷储存罐,从下部流出的稀甲醇混合液进暂存罐经蒸馏塔精馏(精馏温度93℃,回流比3:1)后,甲醇浓度接近99%,出来的甲醇蒸气进冷凝器冷凝后进暂存罐,再泵入浸出器循环使用。在蒸馏塔的1/3位置定期排放一定残渣液体。蒸馏出甲醇后的液体含40%~45%的固形物,主要成分是棉子糖和棉酚。

2.3 湿粕脱溶工艺

采用5台立式19层圆盘烘干机,组成三级串联烘干系统,前两级为2台一组,第三级为1台一组。从浸出器出来的湿粕含溶60%~70%,送到立式圆盘烘干机,在每层圆盘上摊成薄饼进行梯度升温烘干。第一级烘干机出料温度65℃,第二级烘干机出料温度95℃,第三级烘干机出料温度105℃。

烘干机湿式捕集器捕集粉末,混合气体经冷凝后进入2#分相器分出正己烷和甲醇,稀甲醇进蒸馏塔提纯。

3 棉籽油和棉籽粕品质

3.1 棉籽油

所生产的三级棉籽油的红值为4.8(罗维朋25.4

mm 槽),水分及挥发物含量不超过 0.2%,不溶性杂质含量为 0.05%,酸值(KOH)为 0.2 mg/g,过氧化值为 0.02 g/100 g,游离棉酚含量不超过 100 mg/kg,达到 GB/T 1537—2019《棉籽油》中三级棉籽油的要求,精炼油得率达 95.92%。

3.2 棉籽粕

成品棉籽粕的质量指标见表 1,卫生指标见表 2。

表 1 成品棉籽粕的质量指标

质量指标	GH/T 1042—2007			成品棉籽粕
	优级	一级	二级	
粗蛋白质/%	≥50.0	≥50.0	≥48.0	60~62
粗纤维/%	≤7.5	≤8.0	≤9.0	8.2
水分/%	≤8.0	≤8.0	≤12.0	6~8
粗灰分/%	≤8.0	≤8.5	≤9.0	
氨基酸总量/%	≥90.0	≥87.0	≥85.0	
游离棉酚/(分光光度法)	≤0.040	≤0.040	≤0.055	<0.040
残油/%				1.0
残溶(正己烷)/(mg/kg)				450
残留甲醇/(mg/kg)				500
色泽				浅黄色

表 2 成品棉籽粕的卫生指标

Table 2 Hygienic indexes of cottonseed meal

卫生指标	GB 13078—2017	成品棉籽粕
黄曲霉毒素 B ₁ /(μg/kg)	≤30	≤30
霉菌总数/(CFU/g)	<4 × 10 ³	<4 × 10 ³
沙门氏菌(25 g 中)	不得检出	未检出

由表 1 可知,本工艺下所得成品棉籽粕的粗蛋白质含量为 60%~62%,粗纤维含量为 8.2%,水分含量为 6%~8%,游离棉酚含量不超过 0.040% (400 mg/kg),质量指标符合 GH/T 1042—2007《脱酚棉籽蛋白》中二级脱酚棉籽蛋白的质量标准。由表 2 可知,成品棉籽粕的黄曲霉毒素 B₁ 含量不超过 30 μg/kg,霉菌总数小于 4 × 10³ CFU/g,未检出沙门氏菌,符合 GB 13078—2017《饲料卫生标准》中的有关规定。

另外,KOH 蛋白质溶解度是棉籽粕的重要品质指标,一般优质棉仁 KOH 蛋白质溶解度在 99%^[4]。

本工艺条件下,棉仁经预处理后得到的水分含量在 3.5% 的棉坯,其 KOH 蛋白质溶解度为 93%~95%,50~55℃正己烷浸出后,脱脂棉籽粕的 KOH 蛋白质溶解度为 78%~80%,脱酚棉籽粕的 KOH 蛋白质溶解度为 66%~70%,湿粕脱溶后成品棉籽粕的 KOH 蛋白质溶解度降至 50%~52%,满足南方水产养殖相关企业对饲料 KOH 蛋白质溶解度大于 50%的需求。

4 结束语

在本工艺条件下,所生产的棉籽油达到 GB/T 1537—2019《棉籽油》中三级棉籽油的要求,所生产的棉籽粕的质量和卫生指标分别符合 GH/T 1042—2007《脱酚棉籽蛋白》和 GB 13078—2017《饲料卫生标准》的要求,最终成品棉籽粕的游离棉酚含量在 400 mg/kg 以下,KOH 蛋白质溶解度为 50%~52%,满足应用需求。但该工艺仍然存在以下问题:①蒸汽和电消耗高。建议在浸出器引入负压沥干技术,在第一蒸发器前配闪蒸罐,减少蒸发汽提负荷。②烘干机的脱溶负荷高。建议选用优质高度密封的双螺杆液压螺旋挤压机,挤压机连接冷凝器,在微负压下,沥干时间在 5~6 min,将湿粕含溶由 60%~70%降到 40%~45%,以便在第三级烘干机采取降温或缩短烘干时间以降低烘干机负荷。③棉籽粕产品香味弱,适口性差。建议在复合饲料中注意氨基酸组成和适口性。

致谢:感谢陕西省粮油设计院曹建奇研究员,中国粮油学会油脂分会何东平教授、刘玉兰教授的技术支持!

参考文献:

- [1] 王裕玉,杨雨虹,刘大森.棉籽饼粕在水产养殖中的应用[J].中国饲料,2011(2):7-11,17.
- [2] 崔思寒,李三省,阿力木江·穆提拉,等.基于棉籽粕优质水产饲料配方的优化[J].中国酿造,2013(5):89-92.
- [3] 祝强,刘进才,唐金泉.一种新的棉籽脱酚生产工艺[J].中国油脂,2004,29(1):68-70.
- [4] 邵会,韩文杰,韩建峰,等.影响低温棉籽蛋白 KOH 蛋白质溶解度因素的研究[J].中国油脂,2016,41(5):30-33.