

毛糠蜡脱油的研究和密封过滤设备技术

郑士圻 蔡振元 吴采桑

(应用化学系)

摘 要

在常温常压条件下,含少量添加剂的酒精对米糠油的溶解能力可提高10多倍,而对米糠蜡几乎不溶解.通过公斤级毛糠蜡脱油试验,脱油蜡含油在6.2%以下,脱蜡油不含蜡分,效果比乙酸乙酯的方法好.用95%酒精代替无水酒精,适当调节添加剂用量脱油不受影响.

密封过滤设备可同时作为萃取分离器使用,滤网在器内再生方便,适用于毛糠蜡精制脱油及其它固-液态的分离.

一、前 言

米糠蜡是糠油精炼的副产物,含量为米糠油的2—4%,据统计,全国米糠蜡年产资源在25000 t以上^[1].米糠蜡用途广,光泽度比巴西蜡强,硬度接近巴西蜡,是当前唯一可代替巴西蜡的蜡品.从糠油精炼得到的毛糠蜡含有25—70%的米糠油,必须将油的含量降至12%以下,才能成为工业用蜡.我国采用皂化法使毛糠蜡脱油^[2],得蜡率45—55%,蜡提取率只有70%左右,蜡品质量不稳定,油又被皂化、不能回收,还要消耗大量烧碱.用有机溶剂脱油比皂化的方法好,从四十年代起国内外就有人研究,使用的溶剂主要有:正己烷、丁酮、异丙醇、三氯乙烯、乙酸乙酯、苯和醇的混合溶剂等.七十年代国内曾对苯-醇混合溶剂进行研究,可是混合溶剂回收麻烦,密封过滤的技术没有解决,未能投入生产.1982年浙江湖州粮油蒸谷厂避开过滤技术难关,采用乙酸乙酯自然沉降方法,分离精制毛糠蜡获得成功^[3],同年投入工业生产^[6].其蜡制品含油在10%以下(丙酮可溶物),得蜡50—55%,蜡提取率85—90%.熔点77.2—79.2℃,脱蜡油含蜡分在3—6%.1982年我们对泉州油厂毛糠蜡脱油精制进行研究,首先选用热酒精为溶剂,脱油精制取得效果^[4].之后,考虑到热酒精法要消耗大量热能和保温设施,还需对毛糠蜡中蜡和油关系进行研究.在酒精中加入少量添加剂,找到在常温条件下能快速除去毛糠蜡中油脂的方法.小试结果表明蜡制品(脱油蜡)油含量在9%以下(公斤级试验在6.2%以下),脱蜡油不含蜡分,蜡提取率比乙酸乙酯的方法高,溶剂用量比乙酸乙酯低.用95%酒精代替无水酒精,适当调节添加剂数量,脱油率不受影响.

本文1987年6月1日收到.

二、小 试 部 分

(一) 酒精对糠油和糠蜡溶解量($S_{测}$)的测定及其计算方法

1. 原料来源及处理: (1) 米糠油 (Boil): 泉州油厂一级商品油经二次过滤, 得清晰的过滤油, (2) 纯糠蜡 (Pwax): 在300g A.R. 丙酮中加入50g 精糠蜡, 浸泡48h, 强烈搅拌40min, 抽滤至干, 将滤液倒入一已知重量的蒸馏瓶中, 蒸去丙酮, 至恒重, 蜡自然凉干, 得纯糠蜡. (3) 溶剂: 无水酒精 (EtOH(无)), 95%酒精 (95%EtOH). (4) 添加剂: 自制.

2. 实验方法: 在100ml酒精中 (分别含添加剂或不含添加剂), 加入一定米糠油(Boil), 恒温, 强烈搅拌40min, 静置; 用注射器取上层澄清液, 注入一已知重量的蒸馏瓶中, 称蒸馏瓶重量; 于沸水浴减压蒸去酒精, 至酒精不再蒸出后, 继续减压蒸馏10min, 称蒸馏瓶重量; 按下式计算不同温度下糠油在酒精中的溶解量 ($S_{测}$):

$$S_{测} = \frac{(\text{蒸馏瓶} + \text{油}) \text{重量} - \text{蒸馏瓶重量}}{(\text{蒸馏瓶} + \text{溶液}) \text{重量} - (\text{蒸馏瓶} + \text{油}) \text{重量}} \times 100\%$$

用纯糠蜡代替糠油, 按上述方法实验, 得蜡在酒精中的溶解量.

3. 实验结果: 见表1.

表1 含添加剂的酒精对糠油和糠蜡 $S_{测}$ 的影响

序号	溶剂 试样	添加剂 (g) 与100g溶 剂之比	$S_{测}$				备 注
			22°C	30°C	40°C	60°C	
1	EtOH(无)	0	2.70		12.3	27.9	分层
	Boil		3.05		12.4	28.5	
2	EtOH(无) Boil	0.274		75.5			100ml溶剂按80g计算, 单相
3	EtOH(无) Boil	0.800		174			100ml溶剂按80g计算, 单相
4	95%EtOH	0	2.50		3.15	5.90	分层
	Boil		2.51		3.31	6.25	
5	95%EtOH Boil	0.862		67.7			100ml溶剂按80g计算, 单相
6	95%EtOH Boil	1.20		79.9			100ml溶剂按80g计算, 单相
7*	95%EtOH	0		0.14			固-液相, 取液相澄清液测定
	Pwax	2.0		0.36			
7*	EtOH(无)	0		0.11			固-液相, 取液相澄清液测定
	Pwax	2.0		0.7			

*萃取物丙酮不溶, 但易溶于水, 为此认为该提取物不是糠蜡.

从表1看出:含少量添加剂的无水酒精,在常温常压下,对提高糠油的溶解量有显著效果,其溶解量可增大10多倍,但对糠蜡的溶解量没有多大影响。95%酒精同样具有类似的结果。

(二) 毛糠蜡脱油精制实验

1. 原料: (1)毛糠蜡(Rwax): 泉州油厂提供, 含油量25—75%。(2)溶剂: 无水酒精, 95%酒精, 回收的95%酒精。(3)添加剂: 用量为毛糠蜡重量的0.5—1.5%。

2. 实验方法: 方法(1): 称毛糠蜡100g置于250ml磨口圆底烧瓶中, 加入含有添加剂的酒精100—150g, 捣细搅拌20 min, 用布氏漏斗抽滤。滤渣重新放进圆底烧瓶, 再加入一定量的酒精溶剂, 搅拌10 min, 抽过滤(可根据要求重复萃取过滤分离)。合并滤液, 蒸馏回收滤液和脱蜡油, 将滤渣蒸去溶剂, 得脱油蜡。方法(2): 称毛糠蜡100g置于磨口圆底烧瓶中, 加入100g酒精, 在水浴中回流30 min, 停止加热, 强烈振荡使逐渐冷却到温度在25℃左右, 再加入含有添加剂的酒精50g, 搅拌20 min, 按方法(1)抽滤分离, 得脱蜡油和脱油蜡。

3. 实验结果: 根据毛糠蜡的含油率和所使用的酒精溶剂, 将添加剂加入量控制在毛糠蜡重量的0.5—1.5%, 按实验方法(1)或方法(2)对毛糠蜡脱油精制, 结果见表2。

实验表明: 溶剂总用量最高为毛糠蜡重量的6.2倍, 萃取次数最多7次, 脱油蜡含油(丙酮可溶物)量均在8.15%以下, 熔点78—82℃, 脱蜡油不含蜡分。

表2 毛糠蜡脱油精制结果

序号	溶剂(含添加剂) 试样	溶 剂 总倍 量	萃 取 次 数	脱 油 蜡 丙 酮 可 溶 物 (%)	熔 点 (°C)	脱 蜡 油 含 蜡 (%)*	备 注
8	EtOH(无) Rwax	2.2	2	8.15	78—80	~0	Rwax(干)含油~25%
9	EtOH(无) Rwax(干)	2.1	2	6.2	78—80	~0	
10	EtOH(无) Rwax(干)	4.5	5	2.7	78—79.5	~0	
11	EtOH(无) Rwax(油蜡)	6.2	7	5.3	77—79	~0	Rwax(油蜡)含油~75%
12	95%EtOH Rwax	4.4	3	2.9	80—82	~0	
13	95%EtOH Rwax	5.3	6	2.1	78—80	~0	
14	95%EtOH Rwax(干)	6	2	4.1	79—80	~0	用回收的95%酒精

*脱蜡油的丙酮不溶物于水中全溶解。

(三) 其它有关方面的实验

1. 毛糠蜡在酒精中聚集态特征：将毛糠蜡各10g分别置于甲、乙两个50ml的磨口锥形瓶中，在甲瓶加入30g90%酒精，在乙瓶加入含添加剂0.03g的90%酒精溶液30g，捣细、塞上玻塞，强烈振荡5 min，静置4 h，观察变化如下：

项 目	甲 瓶	乙 瓶
蜡层高度比	6	1
溶剂与蜡层界面	模糊	清晰
瓶壁沾粘蜡质物	多	少
蜡质物分布状态	松浮	紧实

2. 脱油蜡的吸溶剂性：将含溶剂（5[#]-5）脱油蜡于布氏漏斗用水泵抽过滤，称蜡重50g，自然凉干称重32g。

$$(5^{\#}-5) \text{脱油蜡溶剂吸收率} = \frac{\text{抽干湿蜡重} - \text{凉干干蜡重}}{\text{凉干干蜡重}} \times 100 = \frac{50 - 32}{32} \times 100 = 56.3(\%)$$

用密封过滤器（参考公斤级试验）过滤序号（17）等的脱油蜡实验，其溶剂吸收率在82—110%之间。

3. 蜡制品表现特征：它与脱油蜡除溶剂的方法有关。（1）自然蒸发除溶剂：粉末状，淡黄色调均匀。（2）于60—66℃水浴减压除溶剂：粉末状，淡黄-棕黄，色调不匀。（3）水汽蒸馏脱溶剂：棕色块状，含有水分。（4）沸水浴加热除溶剂：棕色-褐色块状。

三、公斤级试验

含添加剂的酒精尽管对毛糠蜡脱油效果很好，但要实现制蜡工业化，密封过滤和滤网能否再生是个关键技术问题。根据脱油过程的蜡、溶剂、油脂之间性质关系，在1984年将自制的过滤装置投入公斤级试验。

1. 原料与设备：（1）毛糠蜡（Rwax）：泉州油厂提供。（2）溶剂：95%酒精，工业酒精（实验室点火的酒精），无水酒精。（3）添加剂：1—1.5%。（4）密封过滤器与萃取器：自己设计，泉州油厂和华侨大学机械厂加工，碳钢材质。（5）小型离心泵：LSK-1。（6）空气压缩器：（用自行车打气筒代替）。

2. 流程简图：毛糠蜡萃取过滤脱油流程如图1所示。

3. 操作方法：于混合槽中投入1 kg毛糠蜡，加入含添加剂酒精1500ml，转动搅拌器G-1将毛糠蜡捣碎，确认捣细度已达要求（不堵塞管道阀门）时，打开管道L₁₋₁的连通阀，往混合槽中加入3000ml溶剂，打开管道L_{p-1}连通阀（PU入口阀）和PU上排气阀排

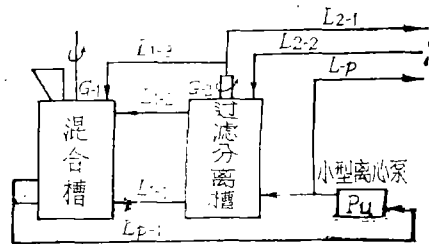


图1 毛糠蜡萃取过滤脱油流程简图

气冲液后，关闭PU排气阀，启动PU至所要求的压力，打开PU出口管道L_{p-2}阀门，开始记

录萃取时间，并将管道 L_{1-2} 的连通阀打开，每隔 2—3 min 反复关闭或打开 L_{1-1} 的连通阀，连续萃取20—30 min；打开 L_{1-3} 的连通阀，关闭 L_{1-1} 和 L_{1-2} 阀门，10 min 后打开 L_{2-1} 关闭 L_{1-3} 的阀门，将滤液送至10000—20000ml滤液贮瓶（塑料桶），一般3—5 min就能将混合槽中清液全部过滤送出完毕，关闭 PU 出口阀，停泵，接通 L_{2-2} 管线与打气筒出气管，打开 L_{2-2} 与过滤分离槽的连通阀；充气加压将槽中过滤清液继续压入滤液贮瓶，得萃取过滤清液3300—3500ml，结束第一次萃取分离。关闭 G_{-2} 、 L_{2-1} 、 L_{2-2} 与过滤分离槽的连通阀，打开 L_{1-1} 、 L_{1-2} 的连通阀，于混合槽中加入3500ml，打开 PU 进口阀，启动 PU 进行第二次萃取。在第二次萃取开始时，应将 G_{-2} 管旋转来回二个 360° 。二次萃取毕，如蜡品不合格，可根据工艺要求按第二次萃取的操作方法，进行三次、四次……萃取。最后将蜡与酒精溶剂用 PU 由 $L-P$ 送至10000ml脱油蜡贮瓶处理，全过程结束，历时2.5—3 h。

4. 实验结果：见表 3。

表 3 1 kg毛糠蜡于密封过滤器脱油精制结果

序 号	溶 剂 试 样	溶 剂 (ml)		载 蜡 溶 剂	脱 油 蜡		备 注
		1 次 萃 取	2 次 萃 取		丙酮可 溶物 (%)	熔 点 色 泽	
13	95%EtOH Rwax	4500	3500	3500	1.4	78℃ 淡黄粉 末状	添加剂投入量14.5g, 脱蜡油丙酮全溶解
11	工业酒精 Rwax	4550	3600	650*	6.2	78—79℃ 淡黄粉末	添加剂投入量12.5g
13	EtOH(干) Rwax(干)	4700	3950	3500	3.1		Rwax(干)含油~25%, 添加剂投入量10.0g

* 拆开过滤分离槽观察时，结构良好，用工业酒精洗出沉积蜡。

萃取过滤分离是在混合槽、过滤分离槽密封装置的系统中进行。试验表明蜡和油脂能快速分离，滤网可在封闭器内再生使用。每次萃取时间50—60 min，分离过滤只需3—5 min，公斤级扩试获得成功。

四、含添加剂的酒精法与乙酸乙酯法的比较

含添加剂的酒精法与乙酸乙酯法的比较见表 4。

酒精脱油的方法优点多，便于实现工业化。萃取过滤分离的装置结构简单，易加工、费用省、分离效率高，除用于米糠蜡脱油分离外，对其它固-液态分离也具有普遍实用意义。

表4 含添加剂的酒精脱油法与乙酸乙酯脱油方法的比较

内 容	乙酸乙酯方法	酒精脱油方法	含添加剂的酒精法的优缺点
溶剂	乙酸乙酯	95%酒精在	便宜, 易得
脱油蜡纯度(丙酮可溶物%)	在10%以下	9%以下	纯度高
脱蜡油含蜡分	3—6%	~0	选择性强
溶剂倍量	10以上	10以下	用量少
生产工艺流程	原料要经脱水去杂预处理, 自然沉降分离	不必脱水, 强制过滤分离	流程简单, 生产能力强
生产周期	自然沉降, 周期长	强制过滤周期短	短, 操作容易控制
脱蜡油用途	食用	除食用外, 尚有更高工业使用价值	范围广
添加剂	无	有	要辅设添加剂配制工序

五、密封过滤装置

根据叶滤机原理^[5], 改滤叶为自由旋转型的管式过滤芯装置; 为了让滤饼在密封器内能反复脱落再生, 在滤芯的滤布(过滤介质)两侧近处装上二条与过滤管平行的金属线, 当过滤芯旋转时滤饼即被金属线拨落(开); 为使密封过滤器也可作为萃取器, 在过滤芯内部又装上半径比过滤管略小的密闭管以减少过滤芯内滤液的容量, 达到更有效地利用溶剂的目的。过滤装置如图2。

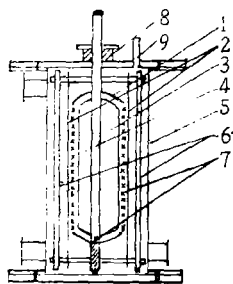


图2 密封过滤器简图

1. 过滤芯;
2. 金属线;
3. 密闭管体;
4. 滤液排出管;
5. 密封槽外壳;
6. 固定架;
7. 滤孔;
8. 填料函;
9. 进气管;

六、结果与讨论

1. 含添加剂的酒精在常温常压下是毛糠蜡优良的脱油剂。脱油效果比乙酸乙酯的方法好, 优点多, 可发展作为制蜡工业的脱油溶剂。

2. 密封过滤器结构简单、操作方便, 过滤面积可通过过滤芯管径的大小和管的长度来调节, 直立装置或横卧装置都行, 还可从单管式发展成多管式, 生产弹性大。本过滤装置将萃取和过滤分离结合在一起。只要对混合槽的温度进行调节, 在固-液态分离方面如有机工业中的脱色重结晶, 石油工业中的脱蜡等具有普遍实用意义。

3. 采用本方法得到的脱蜡油除可供食用外, 还可加工为乳化剂等, 应用范围扩大了。

4. 添加剂无毒、便宜、易得。

参 考 文 献

- 〔1〕崔杨棣,米糠蜡的应用开发,浙江粮科所,(1983)。
- 〔2〕张根旺、刘景顺,植物油副产品的综合利用,河南科学技术出版社,(1982)。
- 〔3〕浙江省粮科所,醋酸乙酯提制米糠蜡的试验研究,浙江粮油科技,4(1981)。
- 〔4〕郑士圻、蔡振元、吴采桑,乙醇法精制米糠蜡的研究,华侨大学学报(自然科学版),7,3(1986)。
- 〔5〕丁绪维、张洪沅等,化工操作原理与设备,上海科学技术出版社,(1965)。
- 〔6〕湖州市粮油蒸谷厂,醋酸乙酯法提制米糠蜡生产考核报告,浙江粮油科技,1.2(1982)。

A Study on De-oiling of Raw Rice Bran and Sealed Filtering Equipments

Zheng Shiji Cai Zhengyuan Wu Caisang

Abstract

Under room temperature and atmospheric pressure, a little additive will increase the solubility of rice bran oil in ethanol for a dozen times but has no effect on the solubility of bran wax.

A study on de-oiling of raw rice bran, carrying out with one kilogram of raw bran wax, reveals that oil in separated wax up to 6.2% and no wax in separated oil. Apparently, this is a method much better than ethyl acetate method. If the amount of additive is controlled appropriately, absolute alcohol may be substituted by industrial alcohol.

The sealed filter can be used as an extractor at the same time. The filtering net can be recovered in the device conveniently. The sealed filter is suitable for bran wax and oil separation as well as for other solid-liquid separation systems.