絮凝剂用壳聚糖的中试生产研究

曾德芳 , 余刚 , 张彭义 , 冯志伟(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室 , 北京 100084 , E-mail : yg-den @tsinghua. edu. cn)

摘要:在实验室制备絮凝剂用壳聚糖的基础上 ,按工业化生产的要求对壳聚糖进行了中试生产研究. 经正交试验确定了生产过程中脱钙、脱蛋白、脱乙酰等 3 步反应的最佳工艺参数. 由此中试工艺生产的壳聚糖的生产成本比国内同类产品下降了 22 % ,生产周期缩短了 66 % ,且主要性能指标均达到或超过国内外同类产品的水平.

关键词:絮凝剂 ;壳聚糖 ;中试生产 ;优化工艺
中图分类号:TQ314. 1 **文献标识码**:A **文章编号**:0250-3301(2002)01-04-0062

Production of Chitosan Used for Flocculant in Medium Scale

Zeng Defang , Yu Gang , Zhang Pengyi , Feng Zhiwei (State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control , Dept. of Environmental Science & Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China , E-mail : yg-den @tsinghua. edu. cn)

Abstract :After the preparing chitosan in laboratory scale , the production of chitosan used for flocculant in medium scale was carried out . The optimum processes for producing chitosan in the three steps of reaction including removal calcium , removal protein and deacetylation were obtained. Comparing with the other methods for producing chitosan , the cost of this method cut down 22 % , the production period shortened 66 % , and the main properties were closed to or exceeded the commercial chitosan products.

Keywords :flocculant ; chitosan ; medium scale test ; optimum process

壳聚糖作为一种新型高效絮凝剂有其独到的特点和用途 ,它除了对水中的固体悬浮物(SS)有较好的絮凝作用外[1~3] , 还对水中的大部分 COD、色度和重金属离子等有较好的去除作用 , 并且不会对环境产生二次污染[4~8]. 然而作为絮凝剂用壳聚糖的工业化产品目前在我国尚属空白[9]. 为了尽快实现这一产品的工业化生产 ,笔者等在近 5 年实验室小试研究的基础上[10] ,对絮凝剂用壳聚糖进行了中试研究 , 获得了一套适合我国国情的工业化生产絮凝剂用壳聚糖的最佳工艺路线. 由此工艺生产出的产品与国内同类产品相比 , 生产成本下降了 22 % ,生产周期缩短了 66 % , 主要性能指标均达到或超过国内外同类产品的水平.

1 中试试验方法

1. 1 主要原料和设备

(1) 主要原料 虾、蟹壳(山东烟台水产公司) ;工业盐酸(30 %) ;工业烧碱(99 %) ;助剂 A(自制) ; 助剂 B(自制) .

(2) 主要设备 2000L 搪瓷反应釜(K5000-I 型 ,国产) ;1000L 搪瓷反应釜(K5000-II 型 ,国产) ;500L 搪瓷反应釜(K5000-II 型 ,国产) ;不锈钢甩干机(800 型 ,国产) ;旋转粘度计(TV-501 型 ,德国 HAAKE 公司) .

1. 2 中试生产工艺流程

中试生产工艺流程如图 1 所示.

1. 3 中试生产过程

按一定的质量比向 2000L 搪瓷反应釜中加入 5 % HCl 溶液和助剂 A ,在搅拌下慢慢向釜中加入蟹虾壳 ,约搅拌 5～6h 后脱钙反应完毕; 反应产物经过滤、中和、水洗、干燥后得到脱钙虾蟹壳 ,称重后投入到 1000L 搪瓷反应釜中 ,并按一定的质量比加入 10 % NaOH 稀碱溶液 ,搅拌升温至 95 ℃,恒温搅拌 3h 后脱蛋白反应完

基金项目:国家"九五"科技攻关项目(96-909-05-02-04)
作者简介:曾德芳(1955～) ,男 ,副教授 ,主要从事环境与化学方面的研究 ,清华大学访问学者 ,现在武汉理工大学资源与环境工程学院(430070) .
收稿日期:2001-03-08 ;修订日期:2001-05-18

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

毕;反应产物经过滤、中和、水洗、干燥后得到甲壳素,称重后投入到 500L 的搪瓷反应釜中,并按一定的质量比加入 50 % NaOH 浓碱溶液和助剂 B,搅拌升温至 120 ℃,恒温搅拌 3h 后脱乙酰反应完毕;反应产物经过滤、中和、水洗、干燥、分拣、除杂、粉碎、过筛后即得到絮凝剂用壳聚糖成品.

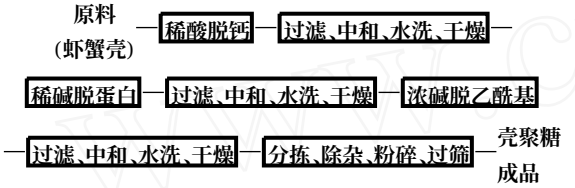

图 1　中试生产工艺流程

Fig. 1　Production flow chart in medium scale

生产过程中排放的酸碱废液混入沉淀池调至 pH = 12 后静置分层,上层液体经中和后成为有机肥,下层沉淀为 $Ca(OH)_2$ 熟石灰,晒干后可用作建筑材料. 整个生产周期约为 26h.

2　结果与讨论

2.1　最佳生产工艺的确定

该中试生产的最佳工艺是根据脱钙、脱蛋白、脱乙酰等 3 步反应中的时间、温度、浓度和性能指标等因素的正交试验确定的.

脱钙反应的正交试验(图 2,图 3)用于确定在 20 ℃条件下脱钙率达到最高时所需的反应时间和 5 % HCl 的投加量.

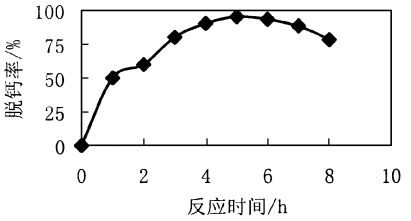

图 2　脱钙率随反应时间的变化

Fig. 2　Time dependent variations of calcium removal efficiency

脱蛋白反应的正交试验(图 4 ～ 图 6)用于确定蛋白脱去率达到最高时 10 % NaOH 的用量、反应时间和反应温度.

而脱乙酰反应的正交试验(图7～图9)则用于确定在脱乙酰度(DD %)和粘度(η)达到最大值时所需 50 % NaOH 的用量、反应时间和反应温度.

实验证明,粘度越高的壳聚糖,其絮凝效果

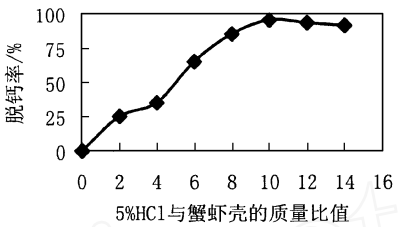

图 3　脱钙率与 5 % HCl 用量的关系

Fig. 3　Calcium removal efficiency dependent of ratio of 5 % HCl and shell

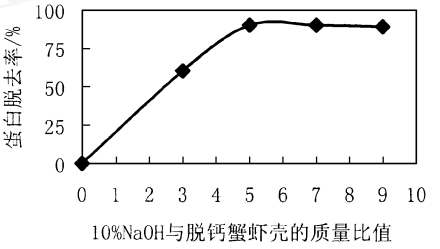

图 4　蛋白脱去率与 10 % NaOH加量的关系

Fig. 4　Protein removal efficiency depcndent of ratio of 10 % NaOH and shell

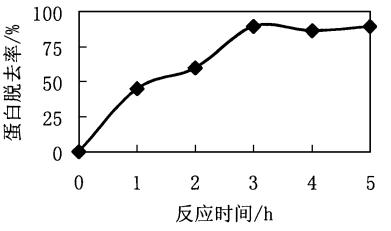

图 5　蛋白脱去率与反应时间的关系

Fig. 5　Protein removal efficiency dependent of reaction time

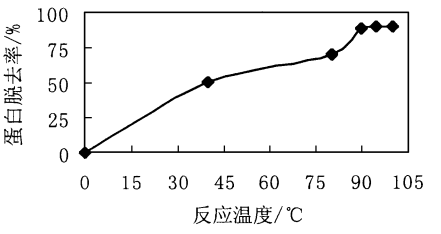

图 6　蛋白脱去率与反应温度的关系

Fig. 6　Protein removal efficiency dependent of reaction temperature

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

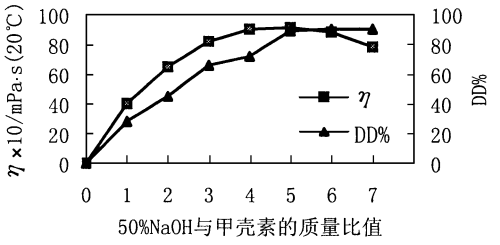

图 7 粘度(η)和脱乙酰度(DD %)与 50 % NaOH用量的关系

Fig. 7 Viscosity ,deacetylation degree dependent of ratio of 50 % NaOH and shell

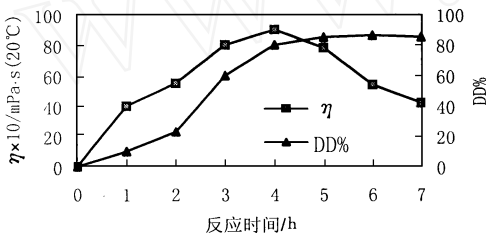

图 8 粘度(η)和脱乙酰度(DD %)与反应时间的关系

Fig. 8 Relationship between viscosity ,deacetylation degree and reaction time

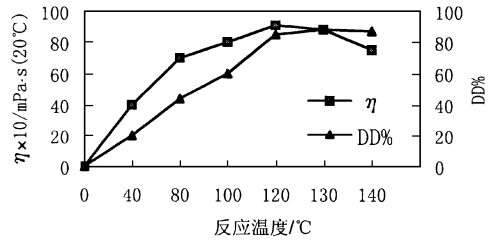

图 9 粘度(η)和脱乙酰度(DD %)与反应温度的关系

Fig. 9 Relationship between viscosity ,deacetylation degree and reaction temperature

越好,而脱乙酰度或水溶性可能要比粘度低的壳聚糖差些,但对于水处理用壳聚糖来说,只要其脱乙酰度在 85 %以上,其水溶性均可达到水处理的要求. 所以,在制备絮凝剂用壳聚糖的过程中,将脱乙酰度在 85 % 以上而粘度最高的那种制备工艺作为最佳制备工艺.

综合上述正交试验得出生产絮凝剂用壳聚糖的最佳工艺,在稀酸脱钙阶段,反应物的质量比为:蟹(虾)壳∶5 % HCl∶助剂 A = 1∶10∶0.1,常温下搅拌反应 5～6 h;在稀碱脱蛋白阶段,反应物的质量比为:脱钙蟹(虾)壳∶10 % NaOH = 1∶5,95 ℃下搅拌反应 3h;在浓碱脱乙酰基阶段,反应物的质量比为:甲壳素∶50 %NaOH∶助剂 B = 1∶5∶0.1,120 ℃下搅拌反应 4h.

2.2 中试产品生产成本估算

表 1 列出了絮凝剂用壳聚糖中试生产的原料成本和生产成本.

表 1 絮凝剂用壳聚糖中试生产原料及生产成本

Table 1 The material and cost of producing chitosan used for flocculant

项目名称	规 格	单价 /元·t^{-1}	吨产品耗量 /t	单耗成本 /元·t^{-1}
工业盐酸	30 %	500.0	15.230	7615.0
工业烧碱	99 %	2000.0	2.500	5000.0
蟹虾壳	干品	3000.0	9.14	27420.0
助剂 A	自制	522.0	0.194	477.1
助剂 B	自制	1040.0	0.510	530.4
水	自来水	3.0	50.000	150.0
电	工业用电		762kW·h	457.2
工资				579.0
生产成本				42228.7

表 1 所列原料及其吨产品耗量是指生产 1t 絮凝剂用壳聚糖成品所需的原料及其用量. 其中助剂 A 是由有机酸、无机酸和水配制而成的一种混酸溶液,其作用是加快脱钙反应速度,使脱钙更加彻底[11～14];助剂 B 是由抑泡剂、分散剂和水配制而成的一种水溶液,其作用是防止反应物在脱乙酰基阶段从反应釜中溢出,并使反应更加均匀彻底[15～17]. 在吨产品耗量中,烧碱的实际消耗量明显低于稀酸耗量或其投加量,因为烧碱在脱蛋白、脱乙酰反应中主要起引发或催化作用[18],反应后大部分可以再生重复使用,故实际耗量很少. 工资部分按 3 班生产 1t、每班 5 人、每人每班工资为 38.6 元计算,故吨产品所需的工资总额为 579 元.

2.3 主要技术经济指标比较

从表 2 可以看出,与国内外同类产品相比,本产品的生产成本下降了 22 %,生产周期缩短了 66 %,主要性能指标均达到或超过国内外同类产品的水平. 其主要原因是本研究采用了动态的搅拌反应工艺(传统生产工艺主要以静态

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的浸泡法为主)[18],并选择最佳的反应配比、反应温度和反应助剂等,从而使反应速度大大加快,生产周期大大缩短,而且产品粘度和收率等均有所提高.

表 2　中试产品与国内外同类产品主要技术经济指标比较

Table 2　The comparison of main economic & technical indexes between this chitosan and the commercial products

壳聚糖产品	生产周期 / h	生产成本 / 元·t^{-1}	脱乙酰度 / %	粘度(20 ℃) / mPa·s
中试产品	26	42228.7	88.5	910
青岛海林公司 (HL-10)	76	53856.5	88.0	720
美国 Sigma 公司 (C-3646)			85.0	780

3　小结

通过中试研究得出了絮凝剂用壳聚糖中试生产的最佳工艺参数,由此中试工艺生产的壳聚糖与国内同类产品相比,生产成本下降了 22 %,生产周期缩短了 66 %,而粘度、脱乙酰度等主要性能指标均达到或超过国内外同类产品的水平.

参考文献:

1　江霜英,高廷耀,张文均. 复合混凝剂 CAF 的研制与净水效果试验. 化工环保,2000,**20**(5):32～35.

2　黄清谈. 壳聚糖——絮凝剂的后起之秀. 牙膏工业,1999,(2):29～30.

3　王吉龙,郦和生,樊大勇. 壳聚糖用于活性污泥絮凝沉降条件的研究. 石化技术,1998,**5**(4):222～223.

4　袁毅桦,赖兴华,陈纯馨 等. 壳聚糖对印染废水的絮凝作和脱色效果. 应用化学,2000,**17**(2):217～218.

5　陈扬. 壳聚糖的制备工艺及作为吸附剂在水处理中的应用. 西北纺织工学院学报,1999,**13**(3):294～298.

6　柴平海,张文清,金鑫荣. 甲壳素/壳聚糖开发和研究的新动向. 化学通报,1999,(7):8～10.

7　严淑兰,陆大年. 壳聚糖的应用. 陕西化工,2000,**29**(1):11～15.

8　Feng Chin Wu, Ruling Teng, Rueyshin Juang, Comparative adsorption of metal and dye on flake and bead-types of chitosan prepared from fishery wastes. Harzardous Materials, 2000, **B73**:63～75.

9　祁鲁梁,李永存,杨小莉. 水处理药剂及材料实用手册. 北京:中国石化出版社,2000.3～24.

10　曾德芳,余刚,张彭义 等,天然有机高分子絮凝剂壳聚糖制备工艺的改进. 环境科学,2001,**22**(3):123～125.

11　Rinaudo M, Pavlov G, Desbrieres J. Influrence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. Polymer, 1999, (40):7029～7032.

12　Signini R, Desbrieres J, Campana Filho S P. On the stiffness of chitosan hydrochloride in acid-free aqueous solution. Carbohydrate Polymers, 2000, **43**(4):351～357.

13　Qu X, Wirsen A, Albertsson A C. Effect of lactic/ glycolic acid chains on the thermal degradation kinetics of chitosan derivatives. Polymer, 2000, **41**(13):4841～4847.

14　Chen Ron Huei, Tsaih Min Larng. Effect of temperature on the intrinsic viscosity conformation of chitosans in dilute HCl solution. International Journal of Biological Macromolecules, 1998, **23**(2):135～141.

15　Roula B Qaqish, Mansoor M Amiji. Synthesis of a fluorescent chitosan derivative and its application for the study of chitosan-musin interactions. Carbohydrate Polymer, 1999, **38**(1):99～107.

16　Gaserod Olav, Smiddsord Olav, Skjak-Brek Gudmund. Microcapsules of alginate-chitosan ——I: A quantitative study of the interaction between alginate and chitosan. Biomaterials, 1998, **19**(5):1815～1825.

17　骆鑫,陈世光. 壳聚糖制备工艺改进. 华西药学杂志,1999,**14**(1):41～42.

18　蒋挺大. 甲壳素. 北京:中国环境科学出版社,1996. 18～56.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net