

甲壳素系列产品生产过程的 优化及装置的改进

顾正桂^{1,2}, 林 军^{1,2}, 顾美娟¹

(1. 南京师范大学南京市萃取分离工程技术研究中心, 江苏 南京 210097;

2. 江苏资源综合利用开发研究院, 江苏 南京 210097)

摘要:提供了一种甲壳素生产中蒸煮和连续水洗过程热量和水循环利用的方法及工艺所使用的设备, 该设备包括加碱蒸煮保温装置和水洗真空吸滤装置, 并将两部分结合起来, 综合利用热量和水; 采用该设备及工艺, 以克服现有技术蒸煮过程中蒸汽消耗量大、虾壳异味影响环境及用水量大、清洗不彻底等弊端。

关键词:甲壳素; 蒸煮; 水洗; 能耗; 综合利用

中图分类号: Q539; O636.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)01-0062-04

Optimization of process for chitin product range production and improvement of equipment

GU Zheng-gui^{1,2}, LIN Jun^{1,2}, GU Mei-juan¹

(1. Nanjing Extraction Engineering Research Center, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China;

2. Jiangsu Research Institute of Development of the Comprehensive Utilization of Resources, Nanjing 210097, China)

Abstract: A method for recycling heat and water in the process of stewing and continuous washing during the chitin production and an equipment for this technology are provided. This equipment includes attemperator for base stewing and vacuum suction for washing. The two parts can combine to comprehensive utilization of heat and water. With this equipment and technology we can overcome disadvantages in the existing technology such as huge consumption of steam, peculiar smell of shrimp shell which impacts on the environment, large water demand, washing incompletely and so on.

Key words: chitin; stewing; washing; energy consumption; comprehensive utilization

在日常生活中,人们吃完海鲜往往把螃蟹、大虾的外壳当作废料抛弃,腥味冲天且污染环境。早在1811年法国人 Braconnot 就从虾蟹壳中发现了一种有用的物质叫甲壳素。近代国内外科学家又从虾、蟹、蛹及菌类、藻类的细胞中提炼出这种宝贵的天然生物高聚物,根据分子结构不同,又称为甲壳质(几丁质)和甲壳胺(壳聚糖)。这类高聚物具有较好的生物相容性及生物降解性,对人体无毒,是一种理想的医用生物材料。甲壳素在大自然中每年生物合成量高达数千亿吨,是一种取之不尽、用之不竭、用途广泛的再生资源^[1-4]。

甲壳素的用途之一是作为辅助性治疗药剂及功能性保健品的添加剂,有关专家认为甲壳素是继蛋白质、脂肪、糖、维生素和微量元素外维持人体生命的第六要素。甲壳素对人体各种生理代谢具有广泛调节作用,可强化人体免疫功能。对甲亢、更年期综合症、肝炎、肾炎、内分泌失调、各种妇科疾病等有一

定辅助治疗效果,并能减轻放疗、化疗后的副作用。壳聚糖制成小球作为吸附剂可治疗高血脂病。用甲壳素配以其他药物可制成免疫促进剂、抗肿瘤剂、药物缓释剂、降胆固醇剂、凝血剂、合成生化剂及各种保健品添加剂等。

在新型卫生敷料中甲壳素也大有作为。将虾、蟹、蛹壳经去矿物、提纯、脱色、溶解、纺丝、后处理、纺织或非织造工艺等过程,能制成可吸收手术缝线、人造皮肤、止血棉、止血纱布、过滤材料等。这种敷料用于手术后创口、体表溃疡、褥疮、烧烫伤等可促进创面愈合,有特殊治疗效果。

甲壳素还可应用于纺织、印染、化工、造纸、食品、化妆品、农业、环保、塑料等领域。甲壳素用于环保型无甲醛织物整理,可减少皱缩率、改善手感,并能增加布料的可染性和抗静电性,织物在印花染色后再涂上一层含甲壳素的固色剂,可使织物不褪色,改善色调,提高染料的附着牢度。用甲壳素和淀粉

等原料制成的薄膜,具有强度高、可天然降解的特点,是替代目前大量使用的塑料薄膜的环保型产品。

用甲壳素精制粉末加工成的纤维有抗菌防臭功能,人体汗液中的蛋白质、脂肪本无臭味,只是被细菌分解成不饱和脂肪酸后才难闻,细菌被抑制后,在一定时间内可防止织物中的臭味产生。甲壳素的开发利用在我国前景广阔。

目前国内虽然有厂家生产甲壳素,但是随着医药和纺织行业等用量的不断增加,已经呈现出供不应求的局势。有资料显示,目前世界甲壳素用量15万t/a,国内用量2.2万t/a左右,而国内甲壳素生产厂家的累计供货量只有约1万t/a,再加上现行甲壳素生产工艺中存在一些缺陷,所以采用一条成本低廉且操作简单的生产工艺具有很高的经济价值和社会价值。

1 过程改进与试验比较^[5-6]

现行甲壳素生产过程中,以虾壳等为原料,采用质量分数5%~8%的酸浸泡15h左右,水洗至中性,质量分数6%~8%的碱煮1h至100℃,保温8h左右,水洗至中性,压干形成半成品甲壳素,具体过程见图1。目前在加碱蒸煮保温环节中,采用若干个立方型水池,在底面加盘管通蒸汽加热,水池上方敞开,采用这种方式,不仅在蒸煮过程中浪费能量、蒸汽消耗量大,同时保温效果不好,尤其在冬天,保温效果更差,蒸煮和保温过程中,释放的蒸汽夹带虾壳等异味,影响环境;在水洗过程中,采用网包裹、水冲的方式,或采用搅拌桶洗,在清洗过程中,用水量大、时间长、不均匀,清洗不彻底,同时劳动强度大。

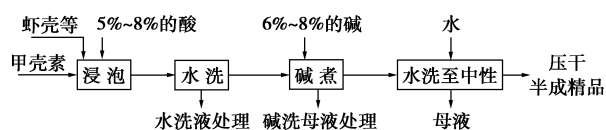
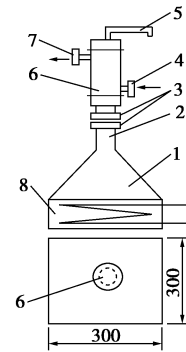


图1 传统工艺流程

1.1 加碱蒸煮装置的改进^[7]

甲壳素生产过程中,采用虾壳等为原料,先采用加酸浸泡,然后水洗,再进行加碱蒸煮至沸腾,保温8h左右。鉴于现行甲壳素生产过程中存在的上述问题,笔者设计了加碱蒸煮保温装置,见图2。该装置是一种蒸煮保温和防气体释放至环境功能于一体的新装置,设有蒸煮池,该蒸煮池的底面设有蒸汽加热盘管,在蒸煮池的上方设有封闭罩(也称为保温罩),封闭罩采用锥形(包括圆锥形、棱锥形或下方上圆的锥形等),锥形采用四棱锥形,锥形斜面与底面

成45°;该锥形的顶部与管道连接,顶部管道与该冷凝器连接,该冷凝器采用列管式,气体遇到冷凝器内列管,冷凝回流至水泥池中,冷凝器的大小可按水泥池的加入面积调整,冷凝器上方与排气管连接,与大气相通。



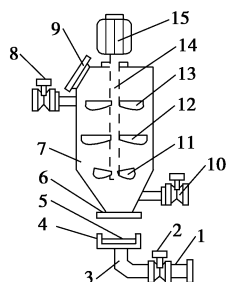
1—玻璃钢保温罩;2—蒸汽导气管;3—连接法兰;4—冷却水进出法兰;5—排气管;6—冷凝器;7—出水法兰;8—盘管式蒸煮池

图2 加碱蒸煮保温装置

生产采用玻璃钢罩蒸煮保温装置,具有结构简单、安装方便、便于蒸煮保温等功能,采用列管冷凝器,便于控制气体挥发,防止对环境造成影响,具体表现为:①玻璃钢罩采用玻璃钢制成,具有保温效果,斜面与底面成45°,起到导气的功能,上面与冷凝器连接。②冷凝器采用列管式,气体遇到冷凝器中列管,冷凝回流,防止气体释放至空气中,影响环境。③蒸煮池采用水泥砌成,盘管蒸汽加热,不仅结构简单、费用低,同时具有防腐蚀效果。

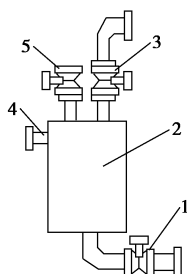
1.2 水洗装置的设计^[8]

甲壳素生产过程中,采用虾壳等为原料,先采用加酸浸泡,然后水洗至中性,再进行加碱蒸煮至沸腾,保温8h左右,再水洗至中性。传统生产设备中,水洗采用网包裹或搅拌桶。传统生产工艺在清洗过程中,用水量大、时间长、不均匀,清洗不彻底,同时劳动强度大。为了解决上述不足,笔者设计了一种甲壳素生产过程中水洗和真空吸滤结合装置(见图3),该装置为一种水洗真空吸滤新装置,它集水洗、抽滤于一体,装置除结构紧凑、使用方便外,还有脱水彻底、时间短的效果。水洗真空吸滤装置设有水洗桶,水洗桶中设有安装在同一搅拌轴上的三级涡轮式叶轮;上部设有进水阀门和加料口;侧下方设有出水口;下部设有金属滤网和水洗桶真空阀门,真空阀门通过接管、缓冲罐真空阀门与缓冲罐连接;该缓冲罐上设有进水口、放空阀门和出水阀门。图3是水洗和过滤结合装置图,图4是真空系统缓冲罐示意图。水洗和真空吸滤结合装置。



1—接管;2—真空阀门;3—90度管;4—凹形法兰;5—金属滤网;
6—连接法兰;7—水洗桶;8—进水管;9—加料口;10—出水口;
11—第三级叶轮;12—第二级叶轮;13—第一级叶轮;14—轴;
15—调速电机

图 3 水洗真空吸滤装置结构示意图



1—排水阀;2—缓冲罐;3—真空阀;4—进水口;5—放空阀

图 4 真空缓冲罐示意图

生产时,按图 3 连接好实验装置,不同部件均采用法兰连接,首先将物料放入水洗桶中,连续通入清洗水,打开出水阀,并控制桶中水位,清洗完毕后,关闭进水阀门,直到水流尽,关闭出水阀,打开真空阀,同时打开真空阀门,关闭放空阀和出水阀,开始抽真空,抽滤时间 20 min,停止真空,打开放空阀,放出真空系统缓冲罐中的水,打开水洗桶下面的法兰,将清洗后的虾壳吹干。

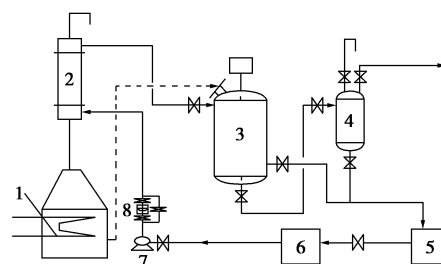
甲壳素生产中水洗真空吸滤装置具有结构简单、操作方便、便于脱尽水和有机物等功能,采用三级涡轮式叶轮,水洗均匀、用水量少,采用真空系统,有利于将少量的水和有机物脱尽,具体表现为:①水洗桶上面设计成圆筒形,下面为梯形,叶轮设计为上大下小,顶部设计加料口和进水口,叶轮搅动时,桶内均匀洗涤,下部设出水口,水洗完毕后,放出其中的水。②底部与凹形法兰连接,凹形法兰与缓冲罐进料口连接。③水洗真空抽滤完毕后,打开凹形阀门,放出水洗桶中干燥物,清除滤网上的固体物。

1.3 蒸煮和连续水洗过程中水和热量的循环利用实验研究^[6]

鉴于现有技术存在的上述问题,本研究工作提供一种甲壳素生产中蒸煮和连续水洗过程中热量和

水利用的循环方法,使蒸煮和连续水洗过程中热量和水的循环利用。以克服现有技术蒸煮过程中浪费能量、蒸汽消耗量大、保温效果不好,虾壳异味影响环境以及用水量大,清洗不彻底,劳动强度大等弊病。

为了循环利用整个生产过程中的热量和水,采用图 5 所示的工艺流程。影响产品脱有机物等效果的因素有蒸煮过程温度和加热时间、水洗过程中加热温度和用水量、沙滤的目数及萃取剂种类等。

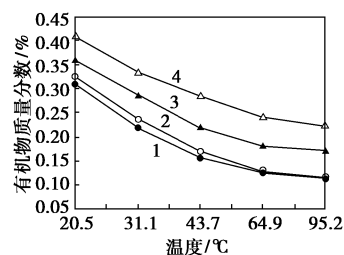


1—玻璃钢保温罩;2—冷凝器;3—水洗桶;4—真空缓冲罐;
5—液-液萃取装置;6—循环池;7—循环泵;8—流量计

图 5 节能减排型工艺流程

1.3.1 蒸煮过程温度和加热时间的影响

采用图 2 所示的蒸煮装置,加碱蒸煮预处理虾壳,加热温度和时间是关键影响因素,加热时间和时间的影响见图 6,水洗过程时间为 40 min,体积流量为 10 m³/h,温度控制在 35℃。从图 6 可知,加热温度低于 70℃和加热时间小于 40 min 时,脱酯效果较差;加热温度达到 80℃和加热时间达到 60 min 时,脱有机物已达到效果。



时间/min:1—90;2—60;3—40;4—20

图 6 蒸煮时间及温度对脱有机物的影响

1.3.2 水洗过程中加热温度和用水量的影响

采用图 3 所示的水洗装置进行水洗研究,控制蒸煮装置的温度为 95℃,加碱蒸煮时间为 60 min,水洗流量为 10 ~ 15 m³/h,水洗温度和时间的影响见图 7。从图 7 可知,水洗温度高于 35℃、水洗时间大于 40 min 时,粗品甲壳素中有机物质量分数低于 0.1%,提高水洗温度和时间,有机物含量变化不大。

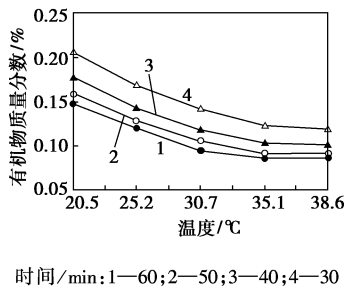
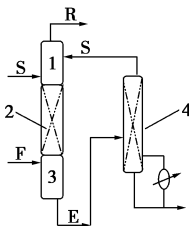


图7 水洗时间及温度对脱有机物的影响

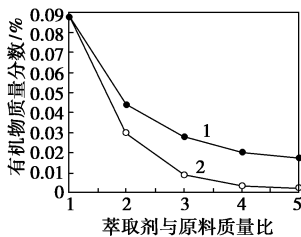
1.3.3 萃取剂对水洗后的有机废水处理的影响

文献[9]曾报道废水处理的方法,具有一定的效果,但考虑处理过程的费用,采用液-液萃取法效果明显,可显著降低处理成本。采用图2所示的蒸煮和水洗流程,温度和蒸煮时间分别控制为94~97℃和60 min,水洗过程温度和时间控制为34.2~36.5℃和40 min,水洗后的水中有机酯类质量分数为0.8724%,采用图8所示的装置流程,以邻苯二甲酸二丁酯(S)为萃取剂进行萃取,萃取剂的用量及萃取级数影响见图9。



1—萃取静置段;2—萃取段;3—萃取静置段;4—萃取剂回收塔

图8 逆流萃取流程图



1—一级萃取;2—二级萃取

图9 萃取剂用量及级数对萃取过程的影响

由图9知,横坐标1为不含溶剂、2表示萃取剂与原料质量比为0.1:1、3为0.2:1、4为0.3:1、5为0.4:1情况,当萃取剂与废水质量比达到0.2:1、萃取级数为2时,萃取后,水中有机物质量分数低于0.01%,水循环至蒸煮装置,萃取剂脱酯后循环使用,图8中R为萃余相,E为萃取相。

1.3.4 过程条件优化结果

根据单参数的影响,在图5所示的装置中进行

正交试验。在水泥池1中加入待处理物料、水及6%~8%的碱,首先打开冷凝器的冷却水,冷却水下进上出,打开蒸汽,控制水池温度为95℃,加热1h,保温8h,蒸煮完毕后停止加热,然后将蒸煮后的物料打入水洗桶中,连续通入清洗水,打开出水阀,并控制桶中水位,清洗完毕后,关闭进水阀门,直到水流尽;关闭水洗桶上所有阀门,打开真空阀和水洗桶底部阀门,开始抽真空,抽滤时间20 min;最后停止真空,打开放空阀,放去真空罐中的水,放开水洗桶下面的出料阀,虾壳取出后吹干;水洗后的水经过萃取,然后进入循环池,循环水进入换热器(即冷凝器)预热,再进入水洗桶中;重复上述操作。采用上述操作步骤,进行正交试验可得到表1所示的最佳结果,采用该方法,在相同条件下,蒸汽量消耗减少了37.5%,用水量减少了60%左右,废水经萃取可循环使用,生产中无异味气体释放出来。表1结果表明,温度和蒸煮时间控制为94~97℃和60 min,保温8h,水洗流量10~15 m³/h,过程温度和时间控制为34.2~36.5℃和40 min,水洗后的水中有机酯类质量分数为0.8724%,以邻苯二甲酸二丁酯(S)为萃取剂进行萃取,萃取剂与废水质量比为0.2:1、萃取级数为2时,萃取后,水中有机物质量分数低于0.01%,水循环至蒸煮装置。该生产过程中能耗与传统方法相比减低了37.5%,用水量减少了60%左右,脱酯效果明显提高。

表1 优化结果

方法	加碱煮 煮时间/ h	保温 时间/ h	蒸煮蒸汽 消耗量/ t·h ⁻¹	水洗用 水量/ m ³ ·h ⁻¹	粗品有机 酯等质量 分数/%	萃取后水中 有机物质量 分数/%
原方法	1	8	0.40	20~25	0.7082	0.0697
现方法	1	8	0.25	10~15	0.1153	0.0091

2 结论

提供了一种甲壳素生产中蒸煮和连续水洗过程热量和水循环利用的方法及工艺所使用的设备,该设备包括加碱蒸煮保温装置和水洗真空吸滤装置,并将两部分结合起来,综合利用热量和水;采用该设备及工艺,在温度和蒸煮时间为94~97℃和60 min,保温时间为8h,水洗流量为10~15 m³/h,水洗过程温度和时间控制为34.2~36.5℃和40 min,水洗后的水中有机酯类质量分数为0.8724%,以邻苯二甲酸二丁酯(S)为萃取剂进行萃取,萃取剂与废水质量

(下转第67页)

