

文章编号: 1001-909X(2007)03-0066-09

甲壳质生产物料平衡分析及清洁生产途径

周湘池¹, 刘必谦¹, 徐君义², 王亚军¹, 吴立山¹, 刘爱平³

(1. 宁波大学 生命科学与生物工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 浙江台州玉环县科技局, 浙江 玉环 317600; 3. 台州市丰润生物化学有限公司, 浙江 玉环 317602)

摘要: 简要介绍了甲壳质传统酸碱法、酸碱法和微生物法清洁生产工艺及其优缺点以及主要物料投入和流失物, 分析了以废弃虾、蟹壳为原料, 以酸碱法作试剂生产甲壳质的污染状况; 通过对酸碱法清洁生产工艺与传统生产工艺的比较, 提出了酸碱法生产中使甲壳质废水排放达标的若干对策, 指出了甲壳质清洁生产的可行途径; 同时展望了微生物法清洁生产甲壳质的前景。

关键词: 甲壳质; 酸碱法; 微生物法; 清洁生产

中图分类号: X38

文献标识码: A

0 引言

甲壳质及其衍生物用途广泛, 市场对其需求量巨大, 目前该系列产品已形成了产业化生产。我国是甲壳质生产大国, 生产企业主要分布于沿海地区, 约有几十家, 多数为年产规模 100 t 左右的小型企业; 甲壳质的主要产品为氨基葡萄糖类, 国内年总产量在 5 000 t 左右, 占全球目前同类产量的 80% 以上。浙江省的甲壳质产量约 4 000 t, 占全国同类产量的 80%; 主要集中在台州市玉环县生产, 产量占全省产量的 90% 以上。

传统的甲壳质生产是以废弃虾、蟹壳为原料, 使用以高浓度的无机强酸强碱为试剂的酸碱法进行的: 经酸浸, 将动物甲壳中与甲壳质紧密结合的生物钙脱掉; 经碱煮, 将蛋白质、油脂和色素等去除, 得产物——甲壳质。甲壳质是各种甲质衍生物的生产原料。在生产甲壳质过程中形成的由酸浸液、碱煮液和洗涤水构成的一种高浓度高盐度废水, 其污染物成分为大量的氯化钙及其它盐类、大量虾、蟹壳蛋白及其降解产物、虾青(红)素、油脂和原料本身带入的杂质等。日产 1 t 甲壳质, 需排放 400~1 000 t 废水, 一个年产 3 000 t 甲壳质的企业, 每年需排放 120 万 t 废水。未经处理的废水乌黑发臭, 对水产养殖和人们的生活环境均带来严重的威胁, 甚至还可诱发赤潮。目前对甲壳质生产污水的治理, 采取简单的末端治理方式, 一次性投入大, 运转费用高, 不仅没有回收到大量可利用的动物蛋

收稿日期: 2005-08-04

项 目: 浙江省重大科研社会发展资助项目 (2004C13037)

作者简介: 周湘池 (1957—), 女, 湖南湘潭市人, 副研究员, 主要从事资源综合利用与环境保护研究。

白、色素、油脂等资源,而且还花了高额处理费用仍不能实现污水达标排放。这成为当前制约甲壳质产业可持续发展的瓶颈之一。

引入清洁生产理念于甲壳质生产及其污水治理中,可使甲壳质生产达到真正意义上的清洁和基本无废物排放。从生产、环保一体化出发,采用全过程控制的方法,是甲壳质工业生产的一种可持续发展模式,符合新型工业化要求。

清洁生产技术是使生产单位产品的产污系数最低,且资源能耗最少的先进工艺技术。它以削减污染物排放量为目标,从根本上减少环境污染,是一种最大限度从资源综合利用、环境污染及生态平衡等方面满足人类长期可持续发展的技术^[1-2]。深入研究并广泛推行清洁生产工艺,是实施污染物总量控制和废水零排放及遏制环境质量恶化的有效手段。

目前国内外甲壳质生产方法大多为酸碱法,其综合污水经治理后出水的 COD 的质量浓度为 1 000 mg/L 左右,不能达到国家规定的污水排放标准。污水治理效果不理想的原因是:氯离子的存在对污水处理(尤其是生物处理)的妨碍和其本身对 COD 测定值的贡献。氯离子对 COD 测定值的贡献值计算如下:以生产 1 t 甲壳质计,需投入质量分数为 30% 的工业盐酸 8~8.5 t (不计氯化氢的挥发),则引出的氯离子质量为 2.334~2.480 t。在理论上,1 mg 氯离子完全氧化后,需耗氧 0.226 mg^[3],折合成 COD 的质量为 0.526 6~0.576 3 t,平均值为 0.55 t (包括废水中剩余的盐酸和碳酸钙反应后生成的氯化钙)。若综合废水以 1 000 t 计,则引出的 COD 的质量浓度为 526.60~576.31 mg/L (所用水全为淡水时);若采用节水措施后,综合废水以 300 t 计,则引出的 COD 的质量浓度为 1 742~1 921 mg/L。在国家规定的污水排放标准中,COD 的质量浓度为 100~150 mg/L;如果不进行酸浸废液中氯化钙副产物的回收和控制综合废水中氯离子的浓度,出水就不能达到国家规定的污水排放标准。除非用大量淡水稀释,而生产甲壳质的大多数厂家都设在淡水较缺的沿海地区,淡水稀释将大大增加污水处理成本,况且这样做也不能降低 COD 的总排放量;再者,高浓度的氯化钙等盐类的存在,妨碍了综合废水的生物处理。所以,甲壳质的生产污水不能只靠末端治理。只有从生产甲壳质的原料——鲜虾、蟹壳和污染产生的源头——酸浸废液和碱煮废液着手,采用清洁生产技术,在甲壳质生产的全过程中控制污染物的产生和排放,才有可能使出水达到国家规定的污水排放标准。

1 甲壳质传统生产的物料投入与流失及主要污染负荷与危害

1.1 投入的主要物料

以生产 1 t 甲壳质计,需消耗的原料为虾壳 28~35 t、质量分数为 30% 的工业盐酸 8~8.5 t、片碱(固体氢氧化钠) 0.5~0.8 t 和淡水 300~400 t。沿海地区的生产厂家,也有用海水冲洗原料壳的,海水用量约 600~1 000 t (表 1)。

1.2 主要流失物和污染负荷

在甲壳质生产全过程中,主要流失物为蛋白质及其降解物、油脂、色素、氯化钙和剩余盐酸等,每生产 1 t 甲壳质,相应造成 COD 总污染负荷约为 3 t。在原料中若蛋白质的含

表1 投入的主要物料
Tab.1 The input of main material

| 投料名称 | 有效组分 | 投量/t | 原料形式 |
|-----------------|------------------|---------|------------|
| 30%工业盐酸 | HCl | 8~8.5 | 强酸性、挥发性水溶液 |
| 工业片碱 (或 30%水溶液) | NaOH | 0.7 | 强碱性、易潮解固体 |
| 湿虾壳 | 甲壳质 | 30 | 水产加工废弃固体 |
| 湿蟹壳 | 甲壳质 | 30 | 水产加工废弃固体 |
| 淡水, 海水 | H ₂ O | 400+600 | 液体 |

量以 35%~45%计、碱煮及其后的水洗过程中流失蛋白质及其降解产物为 2 100~2 700 kg, 相应造成污染 (总氮) 负荷为 336.0~432.0 kg, 以油脂含量为 2.5%~4.2%计, 流失油脂为 150~250 kg, 相应造成污染负荷为 439.5~732.5 kg, 流失废碱 (折合纯氢氧化钠) 为 100~150 kg, 造成污染负荷为 20.03~30.04 kg; 在酸浸及酸浸后水洗过程中, 主要流失物为氯化钙和废酸, 它们分别以水溶性盐与废气和废液形式流失, 以原料中 CaCO₃ 的质量分数为 35%~45%计, 则流失的氯化钙为 2 591~3 331 kg, 相应造成污染负荷为 374.6~481.5 kg, 流失的废酸折合成质量分数为 30%的盐酸为 1 510~2 000 kg, 相应造成 COD 污染负荷为 99.6~131.9 kg; 在酸浸过程中, 还有以气体的形式流失的二氧化碳, 按 CaCO₃ 质量分数为 35%~45%计, 流失量为 1 035~1 330 kg (表 2)。

表2 主要流失物及污染负荷
Tab.2 The main waste material and pollution charge

| 名称 | 形式 | 数量/kg | 污染负荷 (COD) /kg | 流失过程 |
|-----------|-------------|---------------------------------------|----------------|--------------|
| 氯化钙 | 水溶性盐 | 2 591 (含 CaCO ₃ 质量分数为 35%) | 374.6 | 酸浸及酸浸 后水洗 |
| | | 2 961 (含 CaCO ₃ 质量分数为 40%) | 428.0 | |
| | | 3 331 (含 CaCO ₃ 质量分数为 45%) | 481.5 | |
| 蛋白质及其降解物 | — | 2 100 (含蛋白质质量分数为 35%) | 总氮 336.0 | 全程 |
| | | 2 400 (含蛋白质质量分数为 40%) | 总氮 384.0 | |
| | | 2 700 (含蛋白质质量分数为 45%) | 总氮 432.0 | |
| 二氧化碳 | 气体 | 1 035 (含 CaCO ₃ 质量分数为 35%) | | 酸浸 |
| | | 1 183 (含 CaCO ₃ 质量分数为 40%) | | |
| | | 1 330 (含 CaCO ₃ 质量分数为 45%) | | |
| 废酸 | 废气和废液 | 1 510~2 000 (折合体积分数为 30%的盐酸) | 99.57~131.90 | 酸浸及酸浸 后水洗 |
| 废碱 | 水溶性强碱 | 100~150 (折合纯氢氧化钠) | 20.03~30.04 | 碱煮及碱煮后水洗 |
| 油脂 | 漂浮油、乳化油、溶解油 | 150~250 | 439.5~732.5 | 水洗、酸浸及碱煮 |
| 虾青(红)素等色素 | 脂溶性、部分水溶性 | 若干 | 若干 | 水洗、酸浸及碱煮 |

1.3 对环境的污染危害

1.3.1 无机污染物及其危害

甲壳质的生产废水若不进行任何实质性的处理,即只进行中和处理后就排放,生产1t甲壳质引出的COD的质量约为3t $[0.55+1.76+0.59=2.90\approx 3(t)]$ 。其中8~8.5t原料盐酸中氯离子引出的COD的质量为0.55t,使受纳水体品质退化,增加环境水体的耗氧量;大气污染物如盐酸雾可损伤呼吸道、造成化学性肺炎,二氧化碳引起温室效应。

1.3.2 有机污染物及其危害

沉淀后的蛋白质由于品质差,不能做饲料添加剂,只能当废弃污泥,一般都没有被妥善处置,日晒雨淋,重新进入受纳水体,按每克氮被氧化成硝酸盐,需4.57g的氧,则384.0kg总氮贡献的COD的质量约为1.76t $(384.0\text{kg}\times 4.57)$;油脂若以三硬脂酸甘油酯(分子式 $C_{57}H_{110}O_6$,分子量为891.49)计算,以每克油脂氧化需耗氧2.93g计,则150~250kg油脂(平均为200kg)对COD的贡献约为0.59t;它们使受纳水体富营养化,严重时引起赤潮;虾青素或虾红素等引出800~2000倍色度,将影响水生动植物的光合作用,增加环境水体的耗氧量。

即使将废水中的蛋白质、油脂和色素等有机污染物(BOD)全部去掉,引出COD的质量仍为0.55t(由原料盐酸中的氯离子产生)。如此高污染程度的排出污水,将对环境造成严重污染。

2 传统酸碱法工艺与酸碱法、微生物法清洁生产工艺的简介和对比

2.1 传统酸碱法生产工艺及其缺点

甲壳质传统的生产方法为酸碱法,其传统的生产工艺流程如图1所示。

从图1可以看出,甲壳质传统工艺的生产由于污染物多元交叉,资源不能有效回收利用。污水治理方式为末端治理,因为原料盐酸中的全部氯离子均在污水体系中,COD值高,影响了生物法等常规方法治理的效果,在该方法中,即使能将蛋白质、油脂等有机物全部去除,出水也不能达标排放。

所以,甲壳质生产废水若采用末端治理方式,只能是将废气变废水,废水变废渣,废渣堆放填埋,污染土壤和地下水,形成恶性循环,破坏生态环境。即使付出很高的经济代价,COD等指标还是难以达到标准。

2.2 酸碱法清洁生产工艺及其优点

甲壳质酸碱法清洁生产工艺流程如图2所示。

从图2可以看出,本工艺的优点是:变末端治理为产品源头全方位、全生产过程的控制,变单一的物化处理为生化法、物化法和废水回用及资源回收为一体的综合治理,变污染物的多元交叉为单一分隔,如将原生产工艺的先酸浸后碱煮改为先碱煮后酸浸,从而避免了大量虾、蟹壳蛋白及其降解产物、虾青素、油脂等与酸浸液的多元交叉混合,为酸浸

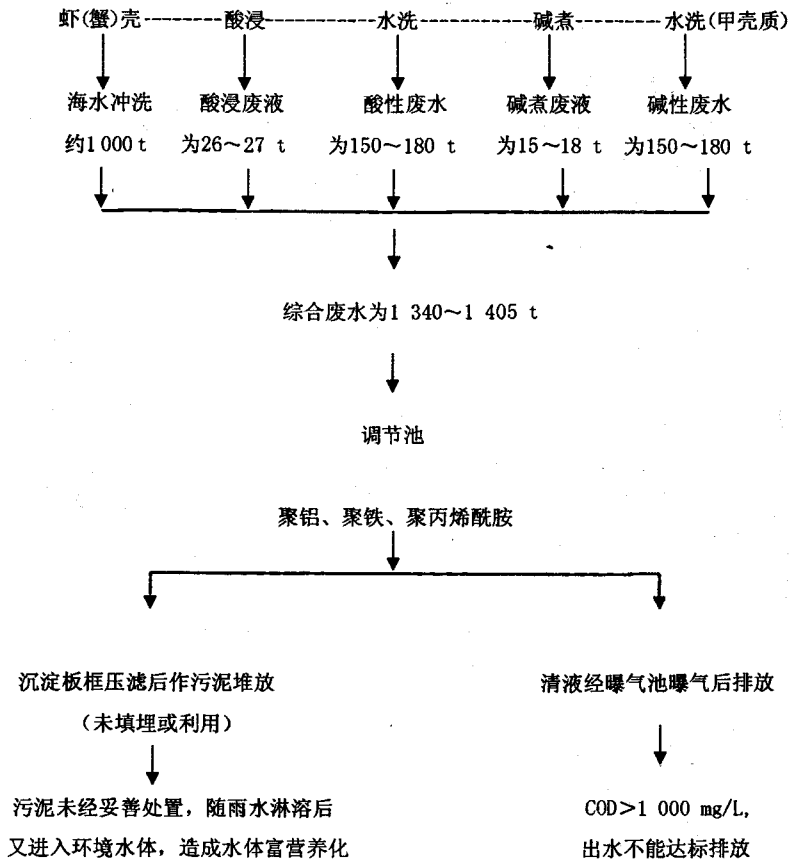


图 1 甲壳质传统生产的工艺流程

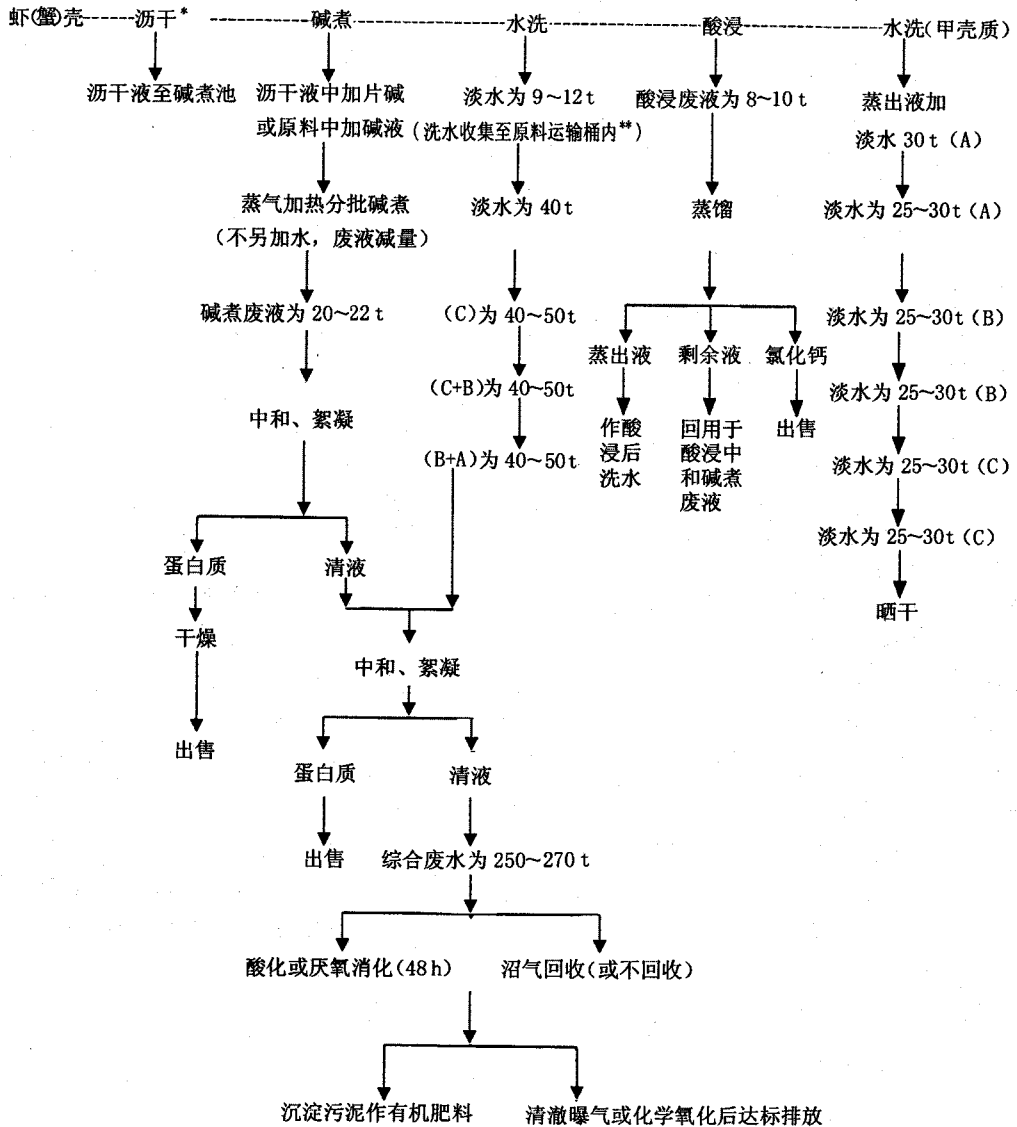
Fig. 1 The flow chart of traditional chitin production

液的回用和后续废水的生化处理创造条件, 解决了原生产工艺因酸浸液中有有机物和无机物多元交叉混合, 构成复杂, 高 COD 值和高氯根含量, 导致不能采用生化法等常规办法治理的瓶颈制约。

2.3 微生物法清洁生产工艺及其优点

微生物法清洁生产工艺流程如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 微生物法清洁生产工艺的优点是: 整个生产过程中不使用酸碱等化学试剂, 环境友好, 产品可作为生产食品级和医用级甲壳质衍生物的原料。副产物中主要为氨基酸、多肽、蛋白质和有机酸的钙盐及虾青(红)素等, 可一起回收作为高档和特种饲料添加剂, 也可单独回收各有用组分, 其中的钙盐也可用于人类的补钙产品。洗产品的废水可以进入下一轮发酵, 故无生产废水产生, 少量的场地冲洗废水, 可进入沼气池或化粪池。



* 指原料为新鲜虾、蟹壳且为近距离运输时的情况； ** 在远距离运输时，为防止原料腐败而产生空气污染，在原料运输桶内加入碱性溶液

图 2 甲壳质酸碱法清洁生产工艺流程

Fig. 2 The flow chart of acid-alkali cleaning production of chitin

2.4 酸碱法清洁生产工艺与传统生产工艺的比较

酸碱法清洁生产工艺与传统生产工艺相比，一是原料运输方式由敞开式改为封闭式。将废碱液装入桶内进行运输，防止原料发出臭气污染空气。二是酸碱处理顺序由先酸浸后碱煮改为先碱煮后酸浸。这样可以将大量的蛋白质及其降解产物、虾青素、油脂等集中在碱

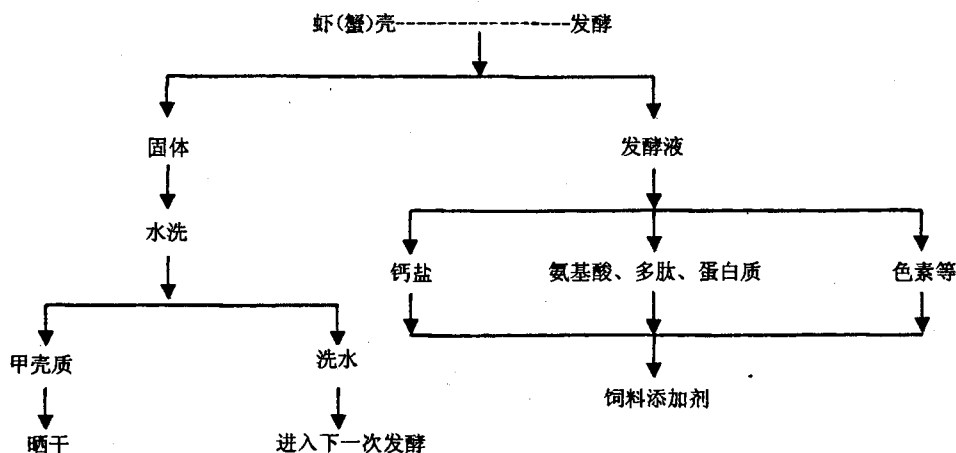


图3 微生物法清洁生产工艺流程

Fig. 3 The flow chart of microbe method to produce chitin

煮液中，因碱煮废液的体积小于综合废水的体积，故在碱煮废液中回收蛋白质，其回收率要高于末端回收。蛋白质在较前面的工段进行回收，避免了在最后工段回收时回收物发臭现象的出现，同时也利于对酸浸废液中有用物质的回收。三是酸浸废液由不回收改为回收利用。将酸浸液滤去虾壳等固体物质后，用双效或多效蒸发器蒸发至一定体积后，将滤液冷却结晶，回收氯化钙。蒸馏剩余液回用到酸浸池，部分用于中和碱煮废液。回收的蛋白质因富含虾红（青）素，色泽鲜红，可作为高效优质蛋白饲料添加剂，不仅从根本上削减了有机物的排放，而且能变废为宝，产生经济效益。剩余的蒸馏剩余液还可作为酸浸后虾壳的第一、二次洗水。四是整个生产过程中用水减少，因淡水回用率高，故不需使用海水。五是综合废水通过自然沉降、分离，经厌氧或UASB处理，再絮凝或再好氧或再化学强氧化处理后可达标排放。

酸碱法清洁生产工艺的缺点是，在生产过程中使用了强酸和强碱及化学絮凝剂等，对环境造成一些污染影响。

3 甲壳质的清洁生产途径

3.1 改革传统的酸碱法生产工艺

据上所述，由于生产废水中氯离子（主要以氯化钙和废酸形式存在）质量浓度高，而氯离子是不能被生物降解的污染物，其本身对COD值的贡献很大且妨碍对废水的生物处理。将生产中的废液和废水分开处理，清污分流；碱煮先于酸浸，避免交叉污染；分别回收酸浸废液中的有用物质如剩余盐酸和氯化钙及碱煮液中的蛋白质、油脂和色素等，则其综合排放的废水通过絮凝沉淀及UASB——好氧工艺或其它工艺处理，有可能使废水达到二级污水排放标准^[4]。也可采用电化学方法、或膜过渡等方法处理废液中的氯离子。

3.2 开发新的甲壳质生产工艺

为了甲壳质生产的可持续发展和促进社会、经济、环境三大效益的协调发挥^[5-12]，应摒弃强酸强碱等对环境不友好的试剂，开发不产生二次污染的甲壳质生产新工艺。如用酶或微生物代替酸碱生产甲壳质，使用脱蛋白质和油脂的细菌脱蛋白质和油脂，使用乳酸菌等脱钙或脱矿物质等，有望实现生产废水零排放、生产废液和生产用水减量化和副产物全部回收。

3.3 开发生产甲壳质的新原料

以含有甲壳质的其它生物体为原料，如柠檬酸发酵过程中产生的（废）菌丝体或工程蝇等，其生产过程产生的污染可大大降低。

4 小结

传统甲壳质生产中污水不能达标排放的根本原因是体系中存在高浓度的氯离子。采用酸碱法清洁生产工艺后，排污减量 98.5%，生产污水达标排放（以综合污水处理至达二级标准计算， $150 \times 300 \text{ t} = 0.045 \text{ t}$ ， $0.045/3 = 0.015 = 1.5\%$ ， $100\% - 1.5\% = 98.5\%$ ）。该工艺的缺点是在生产中使用了强酸和强碱等对环境不友好的试剂。

微生物法或发酵法生产甲壳质，不使用酸碱作试剂，资源可全部回收，节约生产用水，生产污水可零排放，是较理想的清洁生产方法，值得推广应用。

参考文献：

- [1] 李明顺，区宇波. 废水零排放与 COD 总量控制 [J]. 环境保护，1998 (10): 17-19.
- [2] 蒋海涛，韩润平. 绿色化学浅议 [J]. 江苏环境科学，2001, 14 (1): 40-41.
- [3] 《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法指南：上册 [M]. 北京：中国环境科学出版社，1990: 233-234.
- [4] 周湘池，刘必谦，杜宇峰，等. UASB——好氧法处理甲壳质清洁生产废水 [J/OL]. 环境污染与防治，2003, 1 (1) [2005-01-03]. http://www.zjepc.com/article_mag/magarticlelist.asp.
- [5] 车秀文，林楠. 清洁生产势在必行 [J]. 大众标准化，2004 (5): 45-47.
- [6] 张泽勇. 从可持续发展战略角度认识清洁生产技术 [J]. 环境保护科学，2004, 30 (123): 41-45.
- [7] 张健，刘志远. 实施清洁生产提高环境和经济效益 [J]. 江西煤炭科技，2004 (2): 63-64.
- [8] 车秀文，林楠. 清洁生产：给中国一个绿色的未来 [J]. 科技和产业，2004, 4 (4): 29-31.
- [9] 彭庆彦，李淑英，郝德祥. 清洁生产是控制环境污染的有效途径 [J]. 北方环境，2004, 29 (3): 75-77.
- [10] 李才付. 控制污水排放 推行清洁生产 [J]. 乙烯工业，2004, 16 (2): 61-66.
- [11] 孙萍. 清洁生产是实现总量控制保护环境的关键 [J]. 有色金属设计，2004, 31 (3): 64-67.
- [12] 王福良. 发展循环经济推行清洁生产 [J]. 宁夏工程技术，2004, 3 (3): 291-293.

The significance of clean production of chitin

ZHOU Xiang-chi¹, LIU Bi-qian¹, XU Jun-yi², WANG Ya-jun¹,
WU Li-shan¹, LIU Ai-ping³

(1. *Life Science and Technology Faculty of Ningbo University, Ningbo 315211, China*; 2. *The Scientific and Technological Bureau of Yuhuan County, Taizhou, Zhengjiang, Yuhuan 317600, China*; 3. *The Fengrun Biochemistry Limited Company, Taizhou, Yuhuan 317602, China*)

Abstract: This paper briefly introduced the advantages and drawbacks of traditional acid and alkali treating method and microbe degradation method in the production of chitin, also the main reaction component and waste of these two methods were discussed. As the material, shrimp and crab shell were treated by acid and alkali liquid; this abiological method resulted in serious pollution. Through the comparison of these two methods, we submitted the drain criteria of waste water produced during the acid and alkali liquid treatment, pointing out possible strategies of solving the pollution problem. In the future, the microbe degradation will be a promising method to produce chitin.

Key words: chitin; acid and alkali method; biologic method; clean production