

# 甲壳胺对褐藻胶胶液的絮凝作用及其在漂浮工艺中的应用研究

安丰欣<sup>1)</sup> 王长云<sup>2)</sup>

1) 青岛黄海海藻工业公司, 青岛 266400

2) 青岛海洋大学, 青岛 266003

## 摘 要

研究了甲壳胺作为絮凝剂对褐藻胶胶液的絮凝作用及漂浮效果。结果表明, 甲壳胺对褐藻胶胶液具有较强的絮凝作用, 其中, 10ppm甲壳胺用量的漂浮效果较好, 可大大缩短漂浮时间, 对清胶液的透光率、粘度和胶收率均有不同程度的提高。在褐藻胶实际生产中, 用甲壳胺作絮凝剂(10ppm), 可将间歇漂浮工艺时间从4h缩短至1.5h; 并可实现漂浮工艺连续化, 同时提高了胶收率。

**关键词:** 甲壳胺 褐藻胶 漂浮工艺 絮凝剂

褐藻胶生产发展至今, 已基本实现生产过程的连续化<sup>[1, 2]</sup>。褐藻胶生产中, 藻体经碱消化后, 成为浆状粘稠胶液, 其中含有大量纤维素、半纤维素、蛋白质、色素、糖胶、海藻皮、泥沙等不溶性杂质, 统称为残渣。残渣吸水膨胀, 悬浮于胶液中, 具有可塑性; 又因胶液浓度高, 粘度大, 给过滤工序造成困难。生产中, 过滤前胶液经稀释后, 用漂浮法或沉降法除去大部分残渣<sup>[1, 2]</sup>。沉降法因工艺周期长(达12h), 沉降池容积大, 清胶液得率低, 已基本不采用。漂浮法是用机械混气或加压溶气的方法将胶液乳化, 静置后使渣层漂浮, 再分离除去渣层。实际生产中多用间歇漂浮的方法。但间歇漂浮使整个褐藻胶生产过程不能完全连续化; 漂浮时间长, 所需漂浮池数量多, 容量大; 清胶液回收量大, 得率低; 清胶液中含渣及糖胶量高, 不利于下工序的处理, 对产品的透明度也有不良影响。国内曾有人对漂浮工艺作过改进, 有些实验实现了生产设备的连续化, 但因漂浮效果差不能在实际生产中应用。研究发现, 选择有效的絮凝剂是改善漂浮效果的关键。甲壳胺是带有氨基的壳聚糖, 为阳离子电解质<sup>[3]</sup>, 对有机悬浮颗粒具有较好的絮凝作用, 已在许多领域广泛应用<sup>[4-6]</sup>。本文采用甲壳胺作絮凝剂, 探讨了甲壳胺对褐藻胶胶液的絮凝作用和对漂浮效果的影响, 并进行了实际生产应用。

## 1. 材料与方法

### 1.1 甲壳胺及甲壳胺溶液配制

甲壳胺：青岛利中甲壳质公司出品，虾壳类，脱乙酰度65%以上，工业级，粘度198  $\text{mpa} \cdot \text{s}$ 。甲壳胺溶于1%醋酸溶液中，配成1%甲壳胺溶液，备用。

### 1.2 胶液及稀胶液制备

胶液：1996年11月取样于青岛黄海海藻工业公司褐藻胶生产中的待漂浮胶液，含胶量7.8%。褐藻胶生产原料为山东荣成产海带。将待漂浮胶液在搅拌中加水稀释，混均，配成粘度95s(褐藻胶生产监控指标，用乌氏粘度计流出时间秒表示。以下同)的稀胶液，备用。

### 1.3 甲壳胺絮凝作用实验方法

将甲壳胺溶液用1%醋酸溶液稀释，分别配成5 ppm, 1 ppm, 1.5 ppm, 2 ppm浓度的甲壳胺稀溶液。取稀胶液4份，各2500ml，搅拌中室温下分别加入上述甲壳胺稀溶液25ml，混均，使甲壳胺浓度分别达到5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm(w/v, 以下同)。并取1份胶液2500ml，加25ml蒸馏水作空白对照。立即泵入微型离心泵，控制流量20ml/s，进行发泡。取发泡液于2500ml量筒中漂浮，计时，观察漂浮效果，分别在0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4 h测定液渣比。漂浮结束后，测定清胶液透光率、粘度和胶收率。

甲壳胺用作絮凝剂在大生产中的应用，于1996年11月至1997年3月在青岛黄海海藻工业公司褐藻胶生产车间进行。

### 1.4 测定方法

液渣比的测定：液渣比是胶液发泡静置后，海带渣(包括海带皮、纤维及糖胶等)上浮成渣层，下层形成澄清胶液，清胶液体积与吸出的全部渣层体积之比，即为液渣比。粘度：用乌氏粘度计(Ubbelodhe)测定<sup>[2]</sup>，测定温度25℃。透光率：用721一分光度计测定(520nm)，以蒸馏水作参比。胶收率：褐藻胶成品(干粉)相对于海带原料(干品)的得率。

### 1.5 主要仪器与设备

FFC—15型微型离心泵(1.1Kw)，乌氏粘度计，721—型分光光度计等。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 甲壳胺的絮凝作用及对漂浮效果的影响

考察絮凝作用和漂浮效果的指标一般有液渣比、胶液透光率、胶液粘度、胶收率和漂浮时间。本文对这些指标分别作了分析测定。

#### 2.1.1 甲壳胺对液渣比的影响

液渣比的高低是表征漂浮效果的重要指标之一。液渣比高，则形成的渣层致密，易进行

渣液分离,且因渣层含胶量低,胶收率也将较高。本实验中,稀胶液用甲壳胺作絮凝剂,漂浮4 h(一般漂浮工艺所用时间)后,测定液渣比。结果表明,甲壳胺浓度较低时(0~10ppm),液渣比随甲壳胺用量增加而增加;而甲壳胺浓度较大时(15~20ppm),液渣比反而减小,可能是多量的甲壳胺不仅与糖胶、纤维等渣质作用,还使部分胶质絮凝所致。实验还发现,甲壳胺用量为10ppm时,液渣比最高,达11.24(图1)。

### 2.1.2 甲壳胺对胶液透光率的影响

实验发现,用甲壳胺作絮凝剂,漂浮后清胶液透光率比不用甲壳胺的高,且随甲壳胺用量的增加而增高(图2)。表明甲壳胺用量增加,其絮凝作用也增强,胶液中的渣质上浮凝聚成渣层的量也增加,胶液中杂质减少,从而使胶液透光率增高。

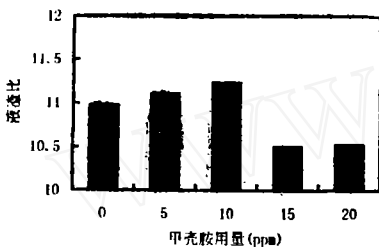


图1 甲壳胺对液渣比的影响

Fig. 1 The influence of chitosan on the ratio of fluid/residue

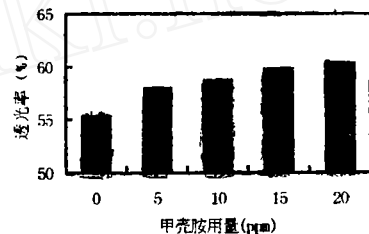


图2 甲壳胺对清胶液透光率的影响

Fig. 2 The influence of chitosan on the transmittancy of algin fluid

### 2.1.3 甲壳胺对胶液粘度的影响

粘度是终产品的品质指标之一,无特殊需要时,粘度越高越好。实验发现,甲壳胺使胶液粘度略有增加,至10ppm时达最高(93s),而超过15ppm时,粘度又下降(图3)。粘度下降的原因可能是由于过量的甲壳胺使部分大分子胶质成分絮凝随渣漂浮至渣层所致。

### 2.1.4 甲壳胺对胶收率的影响

甲壳胺用量较少时,随甲壳胺用量的增加胶收率有所增加,达10ppm时最高;甲壳胺用量较大时,胶收率比不用甲壳胺时的低(图4)。甲壳胺使漂浮作用增强,胶收率提高;而过量的甲壳胺则使部分胶质随渣质絮凝而损失,胶收率因此降低。这与液渣比及粘度的结果相吻合。

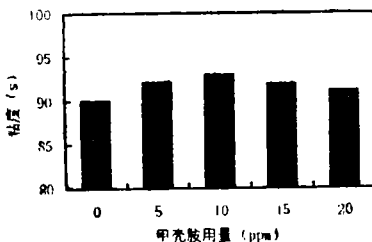


图3 甲壳胺对清胶液粘度的影响

Fig. 3 The influence of chitosan on the viscosity of algin fluid

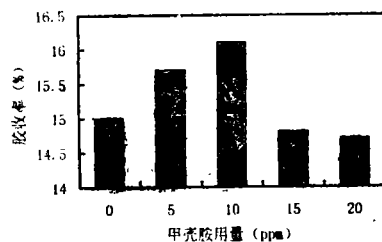


图4 甲壳胺对胶收率的影响

Fig. 4 The influence of chitosan on the yield of algin

### 2.1.5 漂浮时间的选择

上述分析结果表明,甲壳胺用量在10ppm时,液渣比、粘度和胶收率均较高,透光率也高于空白对照;其次为5ppm用量。因此,本文确定以10ppm甲壳胺为最佳用量。对该用量下不同时间测得的液渣比分析表明,1.5h达到了与空白对照4h相同的液渣比(图5)。此时的清胶液粘度(93.3s)、透光率(57.8%)和胶收率(16.0%)均比空白对照4h的高(分别为90s, 55.3%和15.0%)。因此,用10ppm甲壳胺漂浮1.5h,即可达到预期的漂浮效果,从而大大缩短漂浮时间,并对胶液的粘度、透光率和胶收率都有所提高。

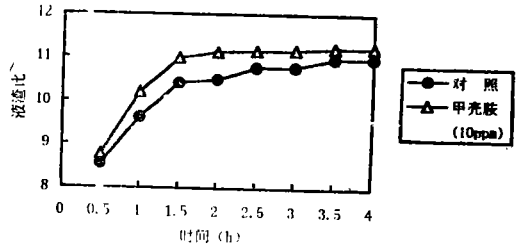


图5 液渣比与漂浮时间的关系

Fig. 5 The relationship between the ratio of fluid/residue and the time of floating

### 2.2 甲壳胺在褐藻胶生产中的应用

在实际生产间歇漂浮工艺中,取10ppm甲壳胺用量试验。结果表明,漂浮时间可缩短至1.5h(原间歇漂浮工艺为4h),底层渣少,上层渣较密而薄,放池时渣层无松动现象,胶液损失少。与未加甲壳胺的漂浮工艺相比,清胶液透光率平均提高2.9%,粘度增加3.2s,胶收率提高0.6%(表1)。

表1 甲壳胺在褐藻胶生产漂浮工艺中的应用效果(均为20批次平均值)

Table 1 The effects of chitosan on the floating process of algin production (averages of 20 batches)

	甲壳胺用量 ppm	漂浮时间 (h)	透光率 (%)	粘度 (s)	胶收率 (%)
对照(间歇漂浮)	0	4	55.2	90.0	15.0
间歇漂浮	10	1.5	58.1	93.2	15.6
连续漂浮	10	连续	57.3	92.7	15.5
连续漂浮	5	连续	56.8	91.6	15.3

用10ppm甲壳胺进行了连续漂浮试验,漂浮池体积 $20\text{m}^3$ 。用甲壳胺作絮凝剂可实现漂浮工艺的连续化,胶液流量可达 $10\text{m}^3/\text{h}$ ,使漂浮速度加快,提高了漂浮效果,大大提高了生产效率。清胶液透光率、粘度、胶收率等也均有提高(表1)。

考虑到成本因素,还进行了5ppm甲壳胺用量连续漂浮的试验。胶液流量 $7\text{m}^3/\text{h}$ 。如此也实现了漂浮工艺的连续化,清胶液透光率、粘度、胶收率等也略有提高(表1),但在放池时易出现掉渣现象,漂浮效果比 $10 \times 10^{-6}$ 的略差。

## 3. 结 语

甲壳胺对褐藻胶生产漂浮工艺有明显的改善作用。甲壳胺作絮凝剂,可提高漂浮效果,缩短漂浮时间,提高胶液透光率及胶收率。10ppm甲壳胺用量在实验室及大生产中均取得较好结果,可实现漂浮工艺的连续化。本研究为提高褐藻胶生产漂浮工艺的漂浮效果,实现漂

浮工艺连续化提供了资料。这对最终实现整个生产过程的连续化, 缩短工艺流程时间, 提高生产效率, 具有重要意义。

### 参 考 文 献

- [1] 陈正霖, 高金诚, 王学良, 1989。褐藻胶。青岛海洋大学出版社, pp.56—141。
- [2] 纪明侯, 1997。海藻化学。北京: 科学出版社。pp.208—304。
- [3] 姜涌明, 赵国骏, 郭敏亮等, 1996。甲壳素和壳聚糖的应用。海洋天然产物与天然生化药物论文荟萃。全国首届海洋生命活性物质与天然药物学术讨论会论文集。厦门, 1996。pp.388—391。
- [4] 杨靖先, 1985。海洋中一种丰富的甲壳质资源在科研生产中的应用。海洋通报, 4: 56—60。
- [5] Sandford, P. A. And G. P. Hatchings, 1987. Chitosan—a natural, cationic biopolymer: commercial applications. In: Industrial polysaccharides: genetic engineering, structure/property relations and applications. M. Yalpani (eds.), Elsevier Science, Netherlands, pp. 363—376.
- [6] 张文清, 金鑫荣, 蔡培光等, 1994。壳聚糖作为吸附絮凝剂的应用进展。食品工业, 4: 51—52。

## STUDIES ON THE FLOCCULATION EFFECTS OF CHITOSAN ON ALGIN FLUID AND ITS APPLICATION TO THE FLOATATION PROCESS OF ALGIN PRODUCTION

An Fengxin<sup>1</sup> Wang Changyun<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Qingdao Yellow Seaweed Industrial Co., Qingdao 266400

<sup>2</sup> Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003

### Abstract

The floating effects of chitosan used as a flocculant on algin suspension were studied. Chitosan at low concentrations, especially at 10ppm (w/v), appeared to have a strong flocculation effect on algin suspension. It was found that the use of chitosan in floating experiments induced the improving of floating effects, reducing floating time, and enhancing the viscosity and transmittancy of the algin fluid. In the practical production, the time of intermittent floatation procedure was reduced from 4h to 1.5h by using 10ppm (w/v) chitosan in algin suspension of the floatation process. Consecutive floatation process was achieved in large-scale algin production with good floating effects and high yields of algin.

**Key words:** Algin, floatation process, chitosan, flocculant