

食品工業國外新技术

骨胶生产中 废料的利用

全苏肉品工業科学研究所著

輕工業出版社

內 容 簡 介

肉類加工及骨膠工廠等生產骨膠后的廢料，在最近的科學研究中證明其中還有很多可以利用而且效用很大的材料。蘇聯、民主德國等國家，已經廣泛充分利用。我國現在正在號召物盡其用、綜合利用，對這種科學成果的學習推廣是具有一定作用和意義的。

本書就是介紹骨膠生產中廢料的各種利用方法和一些簡要的理論，原書系蘇聯全蘇肉品工業科學研究所出版，內容包含：（一）生產沉澱磷酸鈣問題，（二）民主德國骨膠廠的沉澱磷酸鈣生產，（三）蘇聯對角蛋白質廢料的利用，（四）其他國家對角蛋白質廢料的利用四部分。茲特翻譯出版，供我國有關方面參考。

本書可供肉品工廠、肉類聯合加工廠、骨膠工廠、制藥廠、制革廠及綜合化工廠技術人員參考，有關專業學校、訓練班亦可作補充教材或參考書之用。

ИЗДЕЛИЯ ИЗ ОТХОДОВ КЛЕЕЖЕЛАТИНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

本書根據蘇聯國家計劃委員會科學研究設計總局
全蘇肉制品工業科學研究所，莫斯科，1958年版譯出

食品工業國外新技術 骨膠生產中廢料的利用 全蘇肉品工業科學研究所著 吳季鐸 王錫勛 校

輕工業出版社出版
(北京市廣安門內白廣路)
北京市書刊出版業營業許可證出字第000号
輕工業出版社印刷 印刷
新華書店發行

787×1092公厘 1/32 • $\frac{24}{32}$ 印張 • 14,000字

1959年4月第1版
1959年4月北京第1次印刷
印數：1—3,000 定價：(10.0) 13元
統一書号：15042·071

食品工业国外新技术

骨膠生產中廢料的利用

全苏肉品工业科学研究所著

吳季鎮譯 王錫祜校

輕工業出版社

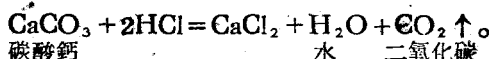
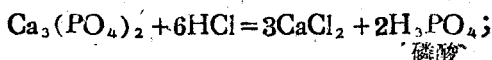
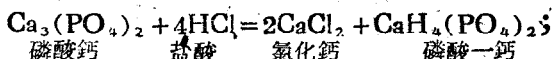
1959年·北京

目 錄

- 一、關於生产沉淀磷酸鈣的問題..... 3
- 二、民主德国卡尔堡骨胶工厂的沉淀磷酸鈣生产..... 10
- 三、苏联工业部門对角蛋白質廢料的利用..... 13
- 四、其他国家对角蛋白質廢料的利用..... 20

一、关于生产沉淀磷酸钙的问题

骨类(杂骨)用盐酸浸渍脱去无机物而制成骨胶时，可以取得酸性浸渍废液(浸液)，它主要是由磷酸一钙— $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ 与氯化钙—— CaCl_2 所组成。



骨中无机物中含有10%左右碳酸钙，它生成二氧化碳。二氧化碳在盐酸处理骨类的最初几天内呈气泡状放出。

同时在浸渍液中还含有若干数量的游离磷酸(平均约占其重量的0.5%)、氟化物、砷化物、蛋白质及其它物质。

在骨类中也含有1%的氟化钙。废液中的含氟量根据全苏肉品工业科学研究所的资料为废液重量的0.007~0.09%(即指氟化钙)。

废液中的砷化物含量完全取决于浸渍所用盐酸的纯度。在用合成盐酸时，砷化物的含量甚少，而应用硫酸制成的“硫酸盐”盐酸时，其含量显然有所增加。

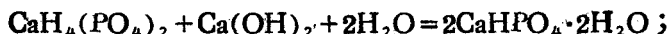
蛋白质及其分解物的含量，因盐酸的浓度、温度与浸渍过程时间的增加而提高。在该项过程正确进行时(酸的浓度与温度相适应，在搅拌时进行该项过程)，骨胶原的水解程度不大，废液中这种物质的含量也很少。

沉淀磷酸钙亦即带两个水分子的结晶磷酸二钙 ——

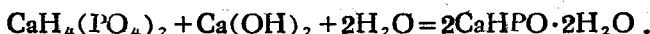
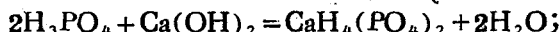
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，它是將浸漬廢液用石灰乳處理而生成的。

反應進行如下：

由磷酸一鈣



由游离磷酸



由於磷的含量很高（按照 P_2O_5 換算約占40%），沉淀磷酸鈣幾乎能完全被動植物有機體同化為所謂可溶性的檸檬酸鹽。這就是沉淀磷酸鈣較其它用作動物加喂無機飼料和作為肥料的磷酸鈣化合物的主要優越性。除上述外，還有制藥用的沉淀磷酸鈣。

必須指出，由浸漬廢液中提取沉淀磷酸鈣較之由含磷礦物中（矸核磷灰石、磷灰石）提取更為合算，不僅因為這種廢液系目前生產中無用的廢料，而且還因為它就是生產沉淀磷酸鈣的半成品。即從能夠保證動物骨類產物的化學純度的觀點來看，以它作為原料也較礦物原料有著更大的優越性。

但是不應該因為上述情況就只把沉淀磷酸鈣的生產依靠利用骨膠生產的含磷廢料，因為後者的數量受到骨膠加工規模所限制。

考慮到利用浸漬廢液問題具有現實意義，以及由於文獻中對其記載不詳，而且關於用這種浸漬廢液生產沉淀磷酸鈣的數據計算與工藝過程的公開資料幾乎也完全沒有，因此提出我們所擬定的材料與產品的計算方法及其它工藝過程的資料，以供沉淀磷酸鈣車間設計及其運轉生產之用。

用浸漬廢液生產沉淀磷酸鈣的工藝過程，基本上系由下列工序所構成。廢液用過濾法除去懸浮雜質後，以比重1.03~1.05

的除去未消合石灰、砂土和其它机械污垢，含4~6%氧化鈣的優質石灰乳，在沉淀器（裝有攪拌器的設備）中加以處理。為了避免生成微小的沉淀磷酸鈣晶体以及部分生成或沉降為磷酸三鈣沉淀，就必須在設備中持續不斷攪拌的同時，將石灰乳慢慢放入廢液中。

最好在母液的pH為5~5.5時，完成沉淀磷酸鈣的沉降，因為在這樣情況下，除了沉淀磷酸鈣的出產率合乎標準外，其中的磷酸酐含量很高，而且還使產品中的砷含量（即使使用硫酸鹽法鹽酸浸骨時）減低到最少的程度（0.0003~0.0006%）。

從母液中將已沉淀的殘渣（濃縮漿狀）分出，然後洗去氯化鈣殘余物及其它可溶性化合物（部分砷化物），並在滾筒式真空過濾器或离心机中擠去水分。洗淨與擠去水分的含有干物質50~60%的產品在干燥滾筒或其它型式的干燥器中，用烟道氣或空氣於溫度不超過60°時進行干燥。超過這樣的溫度便會引起沉淀磷酸鈣的脫水過程（失去結晶水），而檸檬酸鹽可溶性的 P_2O_5 含量亦隨之減少。干燥的產品可用鎚或磨將其粉碎。

以 P_2O_5 表示的廢液中的磷含量用下列公式進行計算：

$$K_{P_2O_5} = \frac{q_{P_2O_5}}{G} \cdot 100\% = \frac{K_M \cdot S \cdot \frac{70}{100}}{q \cdot \frac{K_1}{K_2} + S \cdot \frac{70}{100}} \% \dots\dots (1)$$

其中：

$q_{P_2O_5}$ —— 100 公斤骨類所取得浸液中的 P_2O_5 含量（公斤）；

G —— 100公斤骨類浸漬結果所取得浸液的重量（公斤）；

K_M —— 骨類無水無機物中的 P_2O_5 含量等於

$$\frac{P_2O_5 \cdot 87}{Ca_3(PO_4)_2} = 40\% \dots\dots (2)$$

S——取決於骨類水分及其脂肪含量的濕骨類中脫脂絕對干物質的含量(%)：

70——100公斤無水與脫脂骨類中的無機物含量(公斤)；

q——100公斤骨料對商品鹽酸的理論耗用量(公斤)；

K₁——標準合成鹽酸的濃度，我們以31%計；

K₂——浸漬所用稀釋鹽酸的濃度；依浸漬過程溫度之不同，濃度可能變動於2.5~7%之間(最適宜的條件：K₂=5%，溫度為15°)。

估計到酸的消耗平均約占廢液重量的0.2%(換算成HCl)，或占酸的化學計算耗用量的5%左右，我們得出下列公式：

$$q = 1.05 \frac{4\text{HCl} \cdot \frac{100}{31} \cdot \frac{70S}{100}}{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1.05 \frac{144 \cdot \frac{70S}{31}}{310} = 1.1S \text{ 公斤} \dots\dots (3)$$

注：式(2)中全部骨類無機部分所含87%磷酸化合物和式(3)中全部無機物質，因計算簡便，沒有大的誤差，故均以磷酸三鈣計。

將公式(2)與公式(3)內的KM與q的數值相應代入公式(1)中，我們得出下列公式：

$$\text{KP}_2\text{O}_5 = \frac{40 \cdot \frac{70S}{100}}{1.1S \frac{31}{K_2} + \frac{70S}{100}} \% \dots\dots\dots (4)$$

或者：

$$\begin{aligned} \text{KP}_2\text{O}_5 &= \frac{q_{\text{P}_2\text{O}_5}}{G} \cdot 100 = \frac{28S}{\frac{S}{K_2} (34.1 + 0.7K_2)} = \\ &= \frac{28K_2}{34.1 + 0.7K_2} \% \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

100公斤骨类所取得的廢液中 P_2O_5 的含量:

$$q_{P_2O_5} = \frac{40 \cdot 70S}{100 \cdot 100} = 0.28S \text{ 公斤} \dots\dots\dots (6)$$

100公斤骨类所取得廢液的重置:

$$G = 1.10S \frac{31}{K_2} + \frac{70S}{100} = \frac{S}{K_2} (34.1 + 0.7K_2) \text{ 公斤} \dots\dots\dots (7)$$

由此可知, 为了計算廢液中的 P_2O_5 含量及廢液重量, 就必須充分知道骨料中的干物質含量 (S) 与浸漬过程所用稀釋盐酸的濃度 (K_2)。

* **氯化鈣含量** 在廢液中除了氯化鈣外, 还含有極少量的其它氯化物 (氯化鎂、氯化鈉)。为了計算起見我們把全部氯化物設为 $CaCl_2$ 。

100公斤骨类所取得廢液中的氯化鈣含量:

$$q_{CaCl_2} = \frac{q_3 \cdot CaCl_2}{100 \cdot 2HCl} = \frac{1.1S \cdot 31 \cdot 110}{100 \cdot 72} = 0.52S \text{ 公斤} \dots\dots\dots (8)$$

廢液中氯化鈣的濃度为:

$$\begin{aligned} K_{CaCl_2} &= \frac{q_{CaCl_2} \cdot 100}{G} \% = \frac{0.52S \cdot 100}{\frac{S}{K_2} (34.1 + 0.7K_2)} = \\ &= \frac{52K_2}{34.1 + 0.7K_2} \% \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

在已知S与 K_2 的数值时, 用公式 (8) 与 (9) 便能够很容易的将氯化鈣含量及其濃度計算出来。

沉淀磷酸鈣的产率 (以骨料重量百分比計算):

$$P = \frac{G(K\bar{P}_2O_5 - 0.3) \cdot 100}{100 \cdot 40} \% \dots\dots\dots (10)$$

式中：

0.3——留在母液中廢液所含 P_2O_5 的平均數量（重量%）；

40——風干沉淀磷酸鈣中的 P_2O_5 含量。

將公式（7）與公式（5）內 G 與 Kp_2O_5 的數值相應代入公式（10）中，我們得出下列公式：

$$P = \frac{S}{K_2} (34.1 + 0.7K_2) \cdot \left(\frac{28K_2}{34.1 + 0.7K_2} - 0.3 \right) \% \quad (11)$$

$$[\text{校者注：可能應爲 } P = \frac{S}{K_2 \cdot 40} (34.1 + 0.7K_2) \times \left(\frac{28K_2}{34.1 + 0.7K_2} - 0.3 \right) \%]$$

或者：

$$P = \frac{S(27.79K_2 - 10.28)}{40K_2} \% \quad (12)$$

$$[\text{校者注：可能爲 } P = \frac{S(27.79K_2 - 10.28)}{40K_2} \%]$$

由此可知，沉淀磷酸鈣的產率也用 S 與 K_2 來表示。

石灰耗用量 如石灰中氧化鈣含量為85%時，其理論的耗用量為沉淀磷酸鈣重量的：

$$B = \frac{CaO \times 100 \times 100}{2CaHPO_4 \times 85} \% = 25\% \quad (13)$$

根據 S 與 K_2 的數值，並利用上述的各公式製成下列 q 、 Kp_2O_5 、 $q_{P_2O_5}$ 、 G 、 q_{CaCl_2} 、 K_{CaCl_2} 與 P 的數值表（見9頁）。

分析本表能夠確定：

浸漬廢液中磷的含量取決於骨類浸漬過程所應用稀釋鹽酸的濃度，它常變動於1.95~5%之間；100公斤骨類所取得浸漬廢液中的磷酸酐含量為16.8公斤（水分與脂肪總含量40%的新鮮骨料）至23.8公斤（乾燥與脂肪少的柵形骨料）；廢液的數量常因骨料中干物質的增加與鹽酸濃度的減低而增長；浸漬廢

S, %	K ₂ , %	q, 公斤	KP ₂ O ₅ , %	qP ₂ O ₅ , 公斤	G, 公斤	qCaCl ₂ , 公斤	KCaCl ₂ , 公斤	P, %	附注
60	2.5	66	1.95	16.8	860	31.2	3.6	35	q是平均數值。稀釋的磷酸對其影響很小。
	3		2.30		724		4.2	36	
	4		3.0		553		5.7	37	
	5		3.70		451		7.0	38	
	6		4.85		389		8.1	38.5	
	7		5.0		334		9.3	39	
65	2.5	71.5	1.95	18.2	932	33.8	3.6	38	
	3		2.30		787		4.2	39	
	4		3.0		590		5.7	40	
	5		3.70		480		7.0	41	
	6		4.85		444		8.1	42	
	7		5.0		360		9.3	42.5	
75	2.5	82.5	1.95	21	1,075	39	3.6	44	
	3		2.30		905		4.2	45	
	4		3.0		692		5.7	46.5	
	5		3.70		564		7.0	48	
	6		4.85		479		8.1	48.5	
	7		5.0		417		9.3	49	
85	2.5	93.5	1.95	23.8	1,219	44.2	3.6	50	
	3		2.30		1,025		4.2	51	
	4		3.0		784		5.7	52.5	
	5		3.70		639		7.0	54	
	6		4.85		541		8.1	54.5	
	7		5		471		9.3	55	

液中氯化鈣的含量及其濃度，約為磷酸酐量及濃度的1.85倍，因此，關於氯化鈣的利用問題可能成為進一步研究的對象。

至於商品沉淀磷酸鈣的產率則取決於S的數值，它的變動範圍可能很大（從新鮮骨料的35%至櫛形骨料的55%）。骨膠工廠利用一般品種骨料所加工的骨料，可得飼料用的商品沉淀磷酸鈣，平均占骨料重量的40%。在利用母液處理時，可另外再取得3~4%的沉淀磷酸鈣肥料。

必須指出，由於缺乏對飼料用沉淀磷酸鈣的標準（技術條件），因而完全不能明確用戶對該項產品所提出的某些要求。但是，如果注意到化學工業部根據現行技術條件（化學工業部

第2088—49号技术条件)所规定的飼料用磷酸三鈣,其允許含磷量为0.012%以下与含磷量为0.1%以下,那末就可以認為骨胶工厂所加工的飼料用沉淀磷酸鈣在这方面不会遇到困难。

由於加工食用明胶的企业都專門应用有証明的原料,因而就能够取得合乎細菌学質量指标(无病原微生物群落)的沉淀磷酸鈣,那是毫无疑問的了。

二、民主德国卡尔堡骨胶工厂 的沉淀磷酸鈣生产

生产沉淀磷酸鈣的(磷酸二鈣—— $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)骨胶工厂可利用在骨羹脫去无机物时所取得的,主要含有磷酸鈣盐的浸漬廢液。

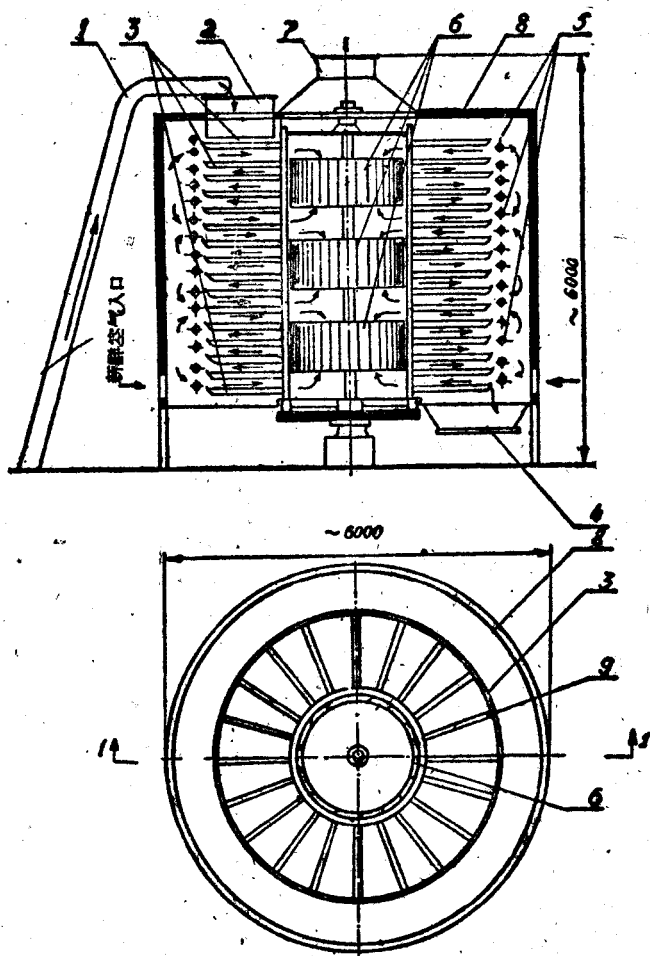
在沉淀磷酸鈣的生产过程中是将浸漬廢液以濃度为5~6%的氧化鈣(CaO)石灰乳進行处理,石灰乳可用含有氧化鈣90~95%的優質石灰来制备。

攪拌利用壓縮空气進行。在漿狀物沉淀后,将沉淀磷酸鈣与母液分离,将氯化鈣洗去,并将过多的水分榨出,然后進行干燥。

說明沉淀磷酸鈣的生产,首先要介紹下列兩項操作过程:

1. 沉淀磷酸鈣沉淀的靜置(分出母液之后,沉淀磷酸鈣呈糊狀“靜置”即“成熟”——是使反应完全与增加晶体而進行的);
2. 沉淀磷酸鈣的干燥是在透平式干燥器中進行。

干燥器系鋼制的立式圓柱体(見下图),其中装有若干个臥式圓盘(16~20个),它是由許多段叶板(扇形板)所构成,叶板为空隙狀小裂口分开。圓盘装於立式架框上,并环繞中心軸進行慢慢的旋轉,每轉为4~6分鐘。在其上面装有使物料



透平式干燥器剖面图：

1. 特制平板输送机；2. 加料斗；3. 圆盘；4. 干料斗；5. 翅管式蒸汽加热器；
6. 透平通风机；7. 废空气排出口管道接口；8. 圆柱壁；9. 裂口。

由上面圓盤通過空隙流到下一圓盤的不動刮板。在干燥器的中心裝有三個透平輪（通風機），它們安裝於中心軸上。圍繞各圓盤裝有翅管式蒸汽加熱器。在圓柱體的上部裝有可均衡向干燥器加料的加料斗，其下部裝有受料斗，其中部裝有傳動機械。圓柱體的直徑與高度均約為6米。干燥器的操作進行如下：含水分40%左右的沉淀磷酸鈣利用特制的平板輸送機送入加料斗。經斗以薄層狀將物料送到上層的旋轉圓盤葉板上，在其經過加料斗下面的裂口時，加料便自動停止，亦即加料是按照搏動式（間斷式）進行的。在圓盤旋轉一整周后，物料即被固定刮板通過裂口撥到底下一層圓盤上，再按此順序撥到下一層圓盤。這項操作程序重複16~20次（以圓盤的個數來決定）。最下層圓盤中的干料由刮板刮下收到受料斗中，然后再送去篩分。

物料的干燥方式是不流動薄層和間歇攪拌的方式：在從上層葉板移到下層葉板時，交換了蒸发表面（這樣可盡量少生成粉末）。

新鮮空氣從下面流入圓柱體，經加熱器中加熱后通過附有材料的圓盤的上面，然后由下部的透平轉子吸去。再由其排開而通過裝於其上一層的圓盤，并重新在加熱器中加熱而循環地流入下面（中部的）透平機。上部的透平機中空氣的流動過程大致與上述相同，只是潮濕的廢空氣由干燥器的中心點排出。

由此可知，材料是按向流方式（干燥空氣流過干燥物料中，而濕的物料則用濕熱空氣進行干燥）用通過間隔預熱空氣進行干燥，這樣就可以保持整個干燥器，受到適宜的作用。這樣，物料還可以在相當低的溫度下進行干燥（ 100° 以下）。低溫是生產高質量沉淀磷酸鈣所必需的。

这种干燥器，較从前用的沉淀磷酸鈣脫水用的滾筒式干燥器有以下的优点：

1. 几乎完全消灭揚灰現象
2. 沉淀磷酸鈣在干燥之后，不需搗碎因为产品几乎没有发生結块現象（不超过5~6%）；
3. 因为应用低温条件进行干燥，所以保证了高质量沉淀磷酸鈣的生产；
4. 減低电能与蒸汽的耗用量。

該工厂生产三种产品：制藥用的沉淀磷酸鈣即第一次篩过的；飼料用的沉淀磷酸鈣即第二次篩过的；少量的肥料用的沉淀磷酸鈣（总量中約5~6%——块状物和帶出的細粉）。

三、苏联工业部門对角 蛋白質廢料的利用

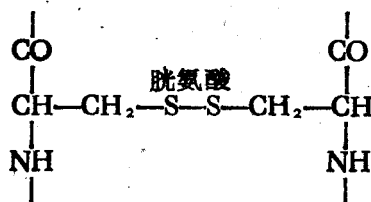
許多工业部門，类如：肉品、制革、紡織、魚制品和其它部門，在加工主要产品之后均剩有大量的角屑、角蹄粉、羽杆、魚鱗、羊毛、猪鬃及其它蛋白質廢料。这些廢料在有关大小工厂中積存的数量很大，但都很少加以利用。这是因为上述廢料中所含的蛋白質——角蛋白質(Кератин)的化学性質很难找到合理的加工方式的緣故。

角蛋白質生成於分布在皮表面的細胞內，并且参与有机体中支持結構的形成。它屬於不溶性的蛋白質（硬朮）并具有纖維（原纖維）結構。其特有的属性如稳定性、彈性、膨脹少以及因其特殊結構而在水、盐溶液与其它溶剂中的完全不溶性，与其結構的特点是分不开的。各角蛋白質大分子分子中間的二硫化物鍵联成三度結構。

在創造角蛋白質的合理加工方式方面，曾因其不溶性与彈性小而沒有得到成功。

由於天然角蛋白質不能制成溶液状态，因而难以利用生产高质量的胶、膜、塑料及其它工业制品。由此可知，为了解决角蛋白質廢料的加工任务必須找到其溶解或塑化方法。

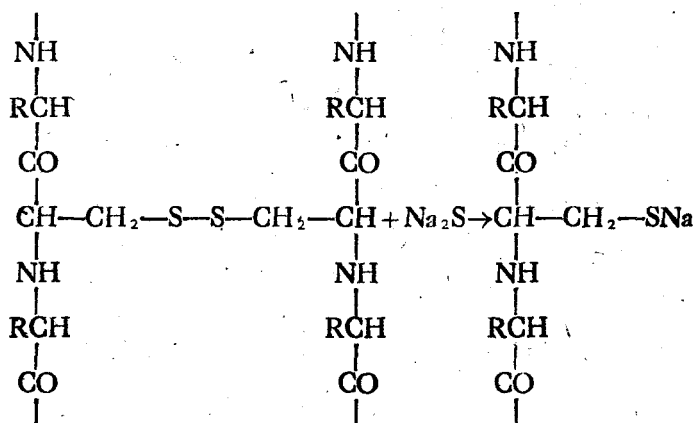
在其成分中基本上含有所謂“不可代替”的氨基酸。角蛋白質的特点是它含有大量的胱氨酸。胱氨酸是一种二氨基酸，它由所謂胱氨酸鍵或二硫化物鍵与邻近的多縮氨基酸鍵相連：



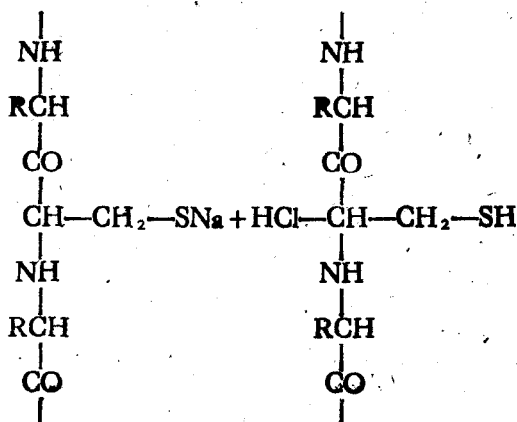
蛋白質的这样結構說明了羊毛与其它角蛋白質材料的彈性的属性，及其对水分、溶剂与酵素的稳定性。角蛋白質中所存在的二硫化物鍵能够使我们假設其在还原剂的影响下，可以轉化为可溶性变体。要保持角蛋白質并将它轉变成可溶性必須使用那些基本上仅破坏二硫化物鍵而不根本破坏多縮氨基酸結構的試剂。

用还原剂处理角蛋白質时，使二硫化物轉化为硫氢化物。由於角蛋白質橫鍵被破坏，因而使其轉化为可溶性变体——可溶角蛋白（Кератин）。

取得可溶角蛋白的最簡便与合理的方式是用硫化鈉或硫氢化鈉处理含角蛋白質的原料，反应过程可用下列公式設想：



对反应物加入盐酸或其他酸时，可以使可溶性角蛋白钠盐变成可溶性角蛋白：



可溶角蛋白的制造

由於长期研究的结果，創造了提取可溶角質素的工艺过程，并且确定了操作过程的最适宜条件：角蛋白質原料可用10%濃