

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

反应温度 取一定量蛋壳粉，加入丙酸为理论量的 120%，料液比为 1 :12， t_1 为 1h， t_2 为 40min，反应温度分别为 20℃、40℃、60℃、80℃、100℃，考察反应温度对丙酸钙得率的影响。由图 1 可知，随着反应温度逐渐增加，丙酸钙得率逐渐提高，当反应温度为 80℃ 时丙酸钙得率最高，当反应温度高于 80℃ 时，丙酸钙得率开始下降，故选择最佳反应温度为 80℃

料液比 其它条件不变，反应温度为 80℃，料液比分别为 1 :10、1 :12、1 :14、1 :16、1 :18、1 :20，考察料液比对丙酸钙得率的影响。由图 2 可知，随料液比逐渐增加，丙酸钙得率逐渐提高，当料液比为 1 :16 时，丙酸钙得率达到最高，当料液比高于 1 :16 时，丙酸钙得率逐渐降低。因此最佳料液比为 1 :16

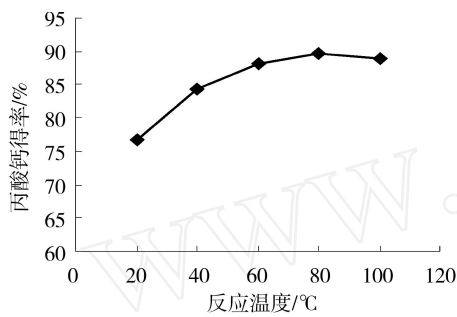


图 1 反应温度对丙酸钙得率的影响

Fig. 1 The effect of reaction temperature on the yield of calcium propionate

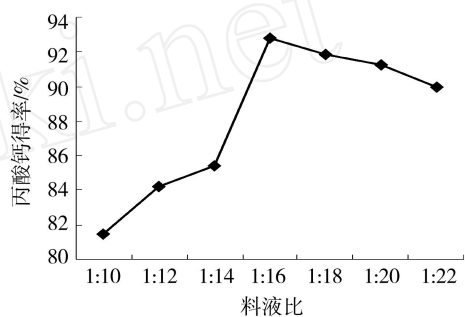


图 2 料液比对丙酸钙得率的影响

Fig. 2 The effect of solid-liquid ratio on the yield of calcium propionate

一次反应时间 其它条件不变，反应温度为 80℃，料液比为 1 :16， t_1 分别为 0.5h、1.0h、1.5h、2.0h、2.5h、3.0h，考察 t_1 对丙酸钙得率的影响。由图 3 可知：当 t_1 在 1.5h 以下时，丙酸钙得率呈直线上升趋势，当 t_1 大于 1.5h 后，丙酸钙得率增加缓慢，其原因可能是溶液中丙酸浓度下降而丙酸钙的浓度增加，反应产生丙酸钙的量逐渐减少，即最佳的一次反应时间为 1.5h

二次反应时间 其它条件不变， t_1 为 1.5h，反应温度为 80℃，料液比为 1 :16， t_2 分别为 20min、40min、60min、80min、100min，考察 t_2 对丙酸钙得率的影响。由图 4 可知，在二次反应前 60min 内，丙酸钙得率呈直线上升趋势，当 t_2 高于 60min 时，溶液中丙酸和蛋壳量下降，丙酸钙得率增加缓慢，为减少反应时间，选择最佳 t_2 为 60min

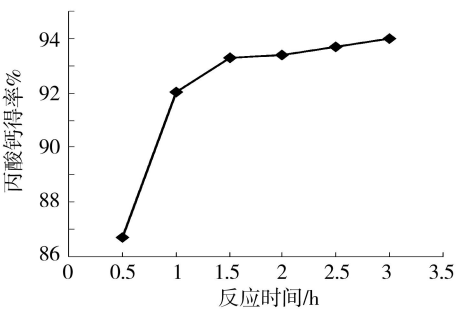


图 3 一次反应时间对丙酸钙得率的影响

Fig. 3 The effect of the first reaction time on the yield of calcium propionate reaction

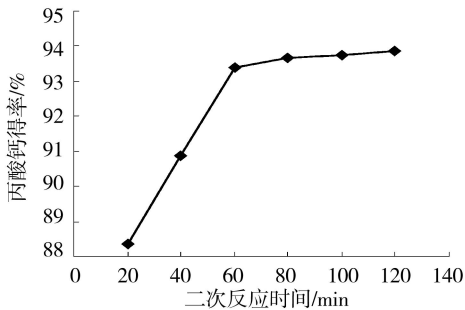


图 4 二次反应时间对丙酸钙得率的影响

Fig. 4 The effect of the second conversion time on the yield of calcium propionate

丙酸用量 取一定量蛋壳粉， t_1 为 1.5h， t_2 为 60min，反应温度为 80℃，料液比为 1 :16，丙酸用

量分别为理论用量的 100%、120%、140%、160%、180%、200%，考察丙酸用量对丙酸钙得率的影响。由图 5可知，过量丙酸可以促进丙酸钙的产生，随丙酸用量的增加，丙酸钙得率逐渐增大，当丙酸为理论用量的 160%时，丙酸钙得率最高，故选择最佳丙酸用量为理论用量的 160%。

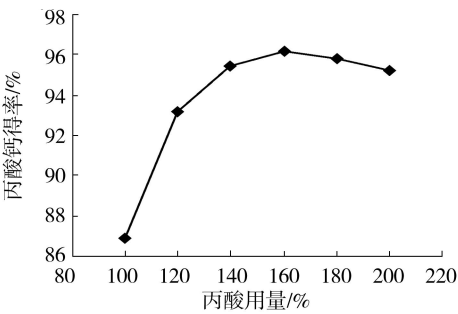


图 5 丙酸用量对丙酸钙得率的影响

Fig. 5 The effect of the amount of propionate on the yield of calcium propionate

2.2 响应面试验结果与分析

二次回归正交旋转组合试验结果经 SAS8.1 软件处理，回归方程为： $Y = 98.00187 - 0.142083X_1 + 0.46625X_2 + 0.179583X_3 + 0.427083X_4 + 0.06125X_5 - 0.326563X_1^2 + 0.126875X_1X_2 + 0.020625X_1X_3 + 0.191875X_1X_4 + 0.194375X_1X_5 - 0.351563X_2^2 - 0.149375X_2X_3 + 0.294375X_2X_4 + 0.234375X_2X_5 - 0.182812X_3^2 - 0.276875X_3X_4 - 0.244375X_3X_5 - 0.147812X_4^2 - 0.345625X_4X_5 - 0.906562X_5^2$ 。

2.2.1 试验结果方差分析

回归方程中各变量对指标（响应值）影响的显著性由 F 检验来判定，概率 $P(F > F_{\alpha})$ 值越小，则相应变量的显著性越高。试验结果方差分析如表 2 所示， $p < 0.01$ 表明此模型为极显著，回归模型的相关系数 $r^2 = 95.51$ ，可以用此模型对数据进行分析和预测。

表 2 试验结果方差分析表

Table 2 Variance analysis of test results

来源	DF	SS	MS	F	Pr>F	来源	DF	SS	MS	F	Pr>F
X_1	1	0.484504	0.484504	2.835946	0.112865	X_2X_4	1	1.386506	1.386506	8.115629	0.062196
X_2	1	5.217338	5.217338	30.53861	0.0001	X_2X_5	1	0.878906	0.878906	5.144497	0.03852
X_3	1	0.774004	0.774004	4.530474	0.05028	X_3^2	1	1.069453	1.069453	6.259824	0.024411
X_4	1	4.377604	4.377604	25.62341	0.00014	X_3X_4	1	1.226556	1.226556	7.179395	0.057151
X_5	1	0.090038	0.090038	0.527016	0.479039	X_3X_5	1	0.955506	0.955506	5.592859	0.031937
X_1^2	1	3.412578	3.412578	19.97482	0.00045	X_4^2	1	0.699153	0.699153	4.092349	0.061279
X_1X_2	1	0.257556	0.257556	1.507553	0.238432	X_4X_5	1	1.911306	1.911306	11.18744	0.004433
X_1X_3	1	0.006806	0.006806	0.039839	0.844476	X_5^2	1	26.29938	26.29938	153.938	0.0001
X_1X_4	1	0.589056	0.589056	3.44792	0.083078	回归模型	20	54.55284	2.727642	15.96569	0.0001
X_1X_5	1	0.604506	0.604506	3.538353	0.079521	残差	15	2.562659	0.170844		
X_2^2	1	3.955078	3.955078	23.15024	0.000229	总误差	35	57.1155			
X_2X_3	1	0.357006	0.357006	2.089663	0.168867						

2.2.2 两因素间的交互效应分析

本实验建立的模型中， X_2 、 X_4 、 X_1^2 、 X_2^2 、 X_4X_5 、 X_5^2 对丙酸钙得率的影响极为显著 ($p < 0.01$)； X_2X_5 、 X_3^2 、 X_3X_4 、 X_3X_5 对丙酸钙得率的影响显著 ($p < 0.05$)。

料液比 (X_2)及丙酸用量 (X_5) 将标准方程中的 X_1 、 X_3 、 X_4 固定在 0 水平， X_2 、 X_5 对丙酸钙得率的影响方程为 $Y = 98.00187 + 0.46625X_2 + 0.06125X_5 - 0.351563X_2^2 + 0.234375X_2X_5 + 0.906562X_5^2$ 。从响应面图 6 可以看出，在二者的交互作用中，丙酸用量是主要影响因素。当 $X_2 < 0$ ， $X_5 > 0$ 时区域等

高线密度较大，表明在该区域内即使 X_2 和 X_5 稍微有变化， Y 值的变化也比较大。

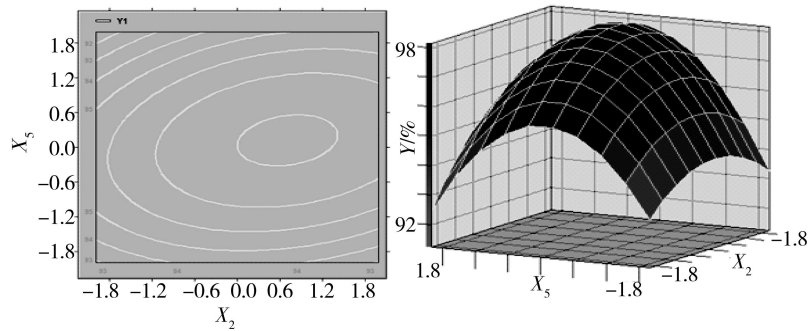


图 6 料液比 (X_2)和丙酸用量 (X_5)交互影响丙酸钙得率的响应面和等高线图

Fig. 6 Surface plot and contour plot for X_2 and X_5 interaction effects on yield of calcium propionate

t_4 (X_3)及丙酸用量 (X_5) 将标准方程中 X_1 、 X_2 、 X_4 固定在 0 水平， X_3 和 X_5 对丙酸钙得率的影响的方程为 $Y_1 = 98.00187 + 0.179583X_3 + 0.06125X_5 - 0.182812X_3^2 - 0.244375X_3X_5 - 0.906562X_5^2$ 。从响应面图 7 可以看出，当 $X_3 < 1.6$ ， $X_5 < 0$ ，区域等高线密度较大，表明在该区域内即使 X_2 和 X_5 稍微有变化， Y 值的变化也比较大。

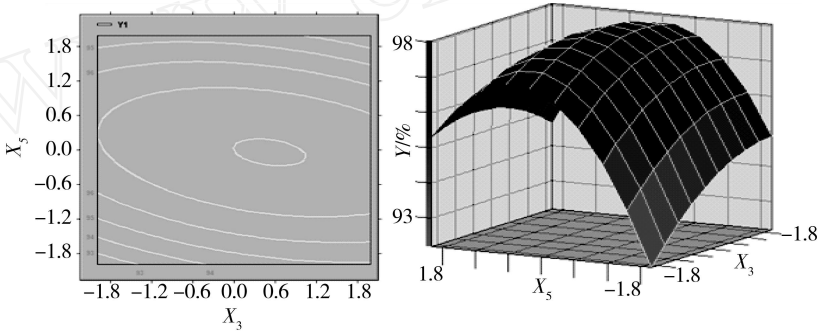


图 7 t_4 (X_3)和丙酸用量 (X_5)交互影响丙酸钙得率的响应面和等高线图

Fig. 7 Surface plot and Contour plot for X_3 and X_5 interaction effects on yield of calcium propionate

t_2 (X_4)及丙酸用量 (X_5) 将标准方程中 X_1 、 X_2 、 X_3 固定在 0 水平， X_4 和 X_5 对丙酸钙得率的影响的方程为 $Y = 98.00187 + 0.427083X_4 + 0.06125X_5 - 0.147812X_4^2 - 0.345625X_4X_5 - 0.906562X_5^2$ 。从响应面图 8 可以看出，在二者的交互作用中，丙酸用量是主要影响因素。当 $X_4 < 1.8$ ， $X_5 < -1.6$ 时区域等高线密度较大，表明在该区域内即使 X_2 和 X_5 稍微有变化， Y 值的变化也比较大。

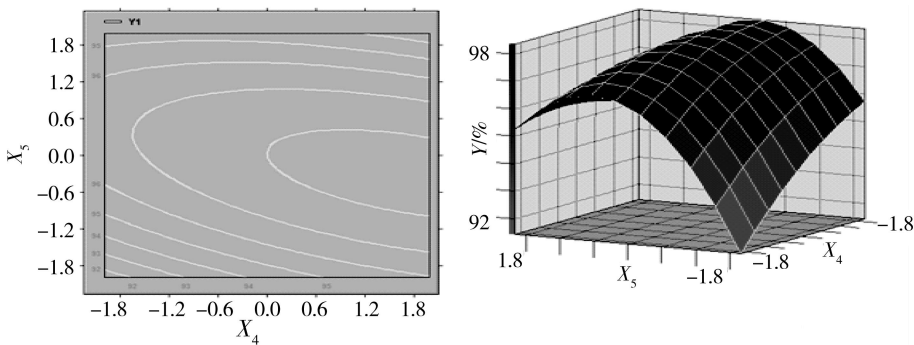


图 8 t_2 (X_4)和丙酸用量 (X_5)交互影响丙酸钙得率的响应面和等高线图

Fig. 8 Surface plot and contour plot for X_4 and X_5 interaction effects on yield of calcium propionate

2.2.3 鸡蛋壳制备 $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ca}$ 工艺参数优化求解及结果验证

通过对响应面优化工艺结果拟合分析丙酸钙得率最大值 x 的相应变量值为 $X_1 = -0.225976$, $X_2 = -0.257025$, $X_3 = 0.580235$, $X_4 = -0.207842$, $X_5 = -0.028412$, 在此条件下, 丙酸钙的得率为 98.26%。根据以上最优制备丙酸钙条件对预测值进行验证, 结果为 $(98.26 \pm 0.3)\%$ ($n=4$)。预测值与实测值基本一致, 说明该预测条件与实际情况较符合。

2.3 丙酸钙纯度与有关性质鉴定及含量测定

采用 HG2921-1999 对产品进行鉴定, 丙酸钙纯度为 96.52%, Pb 含量 $5.68 \times 10^{-4}\%$, 水不溶物 0.12%, 水分 0.09%。产品纯度比标准丙酸钙低, 需进一步纯化, 铅等重金属离子的含量远低于丙酸钙行业标准, 其它测定指标符合 HG2921-1999 要求, 表明蛋壳是一种制备丙酸钙的优质原料。

3 结论

通过二次回归正交旋转设计方法对蛋壳与丙酸直接反应工艺进行优化, 取得了较好的实验结果。得到了直接反应法的回归方程预测模型, 方差分析表明, 此模型是极显著的, 可以用此模型对数据进行分析 and 预测。其中料液比与丙酸用量、反应时间 t_1 与丙酸用量、反应时间 t_2 与丙酸用量交互作用显著。最优工艺条件为: 反应温度 77.7°C , 料液比为 1:17.4, t_1 为 1.8h, t_2 为 55.8min, 丙酸用量为理论用量的 159.7%, 在此条件下, 得到蛋壳制备 $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ca}$ 的得率为 98.26%, 纯度为 96.52%, 其它指标均符合 HG2921-1999 丙酸钙行业标准。

参 考 文 献

- [1] 李晓燕, 华璐, 王学东等, 大红山铜矿周围河流沉积物中铜、镉和铅的分布特征. 环境化学, 2009, 28 (2) : 308—309
- [2] 王蕾, 滕彦国, 王金生等, 攀枝花尾矿库溪流中钒的分布及化学形态. 环境化学, 2009, 28 (3) : 445—448
- [3] 宾冬梅, 易诚, 马美湖等, 利用蛋壳生产柠檬酸钙的初步研究. 现代食品科技, 2006, 22 (3) : 6—9
- [4] 张富捐, 蛋壳灰分制备新型膳食补充剂 丙酮酸钙. 食品工业科技, 2005, 5 : 146—148
- [5] 张继武, 华平, 利用鸡蛋壳制备葡萄糖酸钙的研究. 中国资源综合利用, 2006, 24 (9) : 15—17
- [6] Rivera M, Araiza M, Bostow W et al, Synthesis of Hydroxyapatite from Eggshells. Materials Letters, 1999, 41 : 128—134
- [7] 段旭光, 曾雷, 宾冬梅等, 用蛋壳制备丙酮酸钙. 家禽科学, 2009, 5 : 6—8
- [8] HG2921-1999 食品添加剂丙酸钙. 1999

STUDY ON THE PROCESSING CONDITIONS OF PREPARING CALCIUM PROPIONATE USING CALCIUM CARBONATE IN EGGSHELL

LI Tao MA Mei-hu CAI Zhao-xia ZHOU Yan-hua

(National R&D Center for Egg Processing, Huazhong Agricultural University, Wuhan, 430070, China)

ABSTRACT

The preparation of calcium propionate by second conversion using recycled eggshell was studied in this paper. On the basis of single-factor test, regression equation was established by orthogonal rotating combinatorial design of four factors and five levels. The result of variance analysis showed that there exist significant difference in the model. According to this model, the optimal reaction conditions are as follows: reaction temperature 77.7°C , the liquid ratio 1:17.4, the amount of propionate 159.7%, the first reaction time 1.8 h, second conversion time 55.8min. Under these conditions, the yield of calcium propionate was 98.26%. the purity reached 96.52%. All other parameters conformed to the HG2921-1999 industrial standard

Keywords: eggshell waste, calcium propionate, second conversion, response surface methodology