

超滤技术在赖氨酸生产中的应用

曾碧榕 何旭敏 丁马太 夏海平

(厦门大学膜技术应用研究中心 厦门 361005)

蒋林煜 孙洪贵 苏丽明 蓝伟光

(厦大三达膜科技有限公司 厦门 361000)

陈庆良

(泉州大泉赖氨酸有限公司 泉州 362000)

摘要 本文研究采用超滤膜技术直接处理赖氨酸的发酵液。实验结果表明,所用的超滤系统能够一步截留未经过任何处理的赖氨酸发酵液中的菌体蛋白、固体颗粒等杂质,赖氨酸有效成分的损失率可以控制在3%以内,即超滤的收率可达97%以上。滤渣的量约为原料体积的10%,而同等量的发酵液经过离子交换后,浓废水量约为该滤渣的20倍,所以大大减少了后续污物处理的压力。膜通量的衰减幅度较小,膜设备运行良好。

关键词 超滤 收率 赖氨酸 膜通量

赖氨酸(Lys)不仅具有蛋白质的生物价值,还能促进分泌消化酶,在胞内运送钙,改善机体内氮的平衡等,通常被称为第一限制氨基酸,氨基酸还能起到平衡营养、最大发挥食品及饲料营养价值的作用。食品中添加0.5%的Lys,可使其营养价值提高50%,故而广泛地用于医药、营养食品和饲料等方面^[1]。Lys的产量逐年增长,其中最主要的销售市场可能是在畜牧业上作为饲料。因为,饲料中添加0.5%左右的赖氨酸,可加速禽畜的生长发育,改良肉质、增加产量、增加产肉率、增强抗病力、节约饲料、增加经济效益^[2]。赖氨酸生产传统上使用离子交换提取方法,存在周期长、三废严重、收率低、成本高等弊病,故而采用膜过滤改进传统生产工艺已经成为当务之急^[3]。

本实验采用超滤技术直接处理赖氨酸的发酵液,该工艺用于赖氨酸的生产有以下几个优点:1. 截留发酵液中的菌体蛋白、悬浮固体等杂质,有利于提高下一个工序离子交换中树脂的使用效率和寿命;2. 截留住的滤渣含有丰富的菌体蛋白及少量的赖氨酸可以作为饲料的高级添加剂;3. 减轻了后续工艺废水处理的压力。

1 实验部分

1.1 实验材料与设备

用于本实验超滤用的料液来自于泉州大泉赖氨酸有限公司生产线。中试实验在生产现场进行。

超滤设备:Suntar-Ⅲ[#]或Suntar-V[#]膜元件组成Ultra-flow超滤分离系统,膜面积为0.96·m²。OD(光学密度)值法测定赖氨酸的含量。

1.2 超滤分离的简易工艺流程

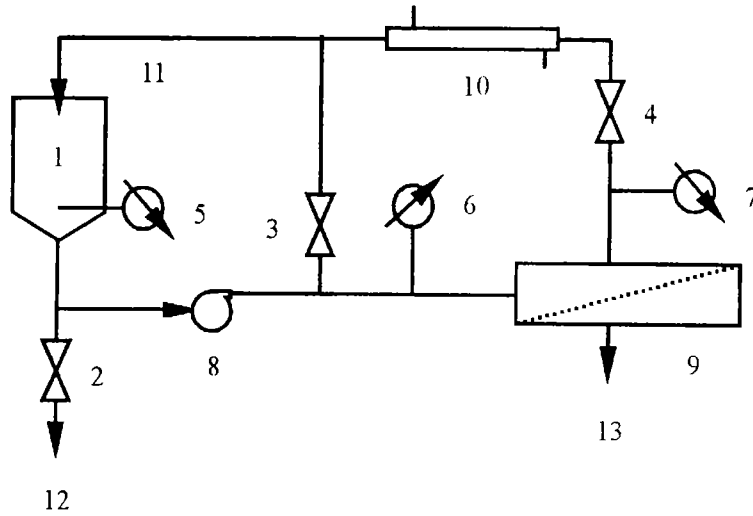


图1 赖氨酸发酵液超滤工艺流程图

1.料桶, 2.排料阀, 3.旁通阀, 4.回流阀, 5.温度计, 6.膜前压力表, 7.膜后压力表, 8.高压泵, 9.膜组件, 10.换热器, 11.回流液管道, 12.滤渣出口, 13.透过液出口

将一定量未经过任何预处理的赖氨酸发酵液, 加入到料桶中进行超滤(因料桶容积有限, 采取连续流加方式添加料液)。赖氨酸透过膜进入储罐。被截留的菌体等大分子化合物及悬浮固体随回流液经过换热器后循环到料桶中。待浓缩到呈浆糊状时, 用少量的水进行套洗(即洗滤), 让滤渣中残余的赖氨酸尽量透出。超滤过程中每间隔一定的时间测量一次膜的滤速, 并计算膜的通量。实验中, 取原液、透过液混合样、滤渣样分析。工艺流程如图1所示。

2 结果与讨论

2.1 计算方法

2.1.1 在超滤过程中由于存在套洗的操作, 超滤的效果以最终赖氨酸的收率或是损失率来衡量:

$$\text{过滤收率}\% = (\text{透过液体积} \times \text{透过液赖氨酸含量}) / (\text{发酵原液体积} \times \text{发酵原液赖氨酸含量}) \times 100\%$$

$$\text{滤渣损失率}\% = (\text{滤渣体积} \times \text{滤渣赖氨酸含量}) / (\text{发酵原液体积} \times \text{发酵原液赖氨酸含量}) \times 100\%$$

浓缩过程中的产品收率以截留液的测定值为准; 损失率以透过液的测定值为准。

2.1.2 膜通量(J_w)的计算公式为:

$$J_w = [3600 / \text{滤速}(S/L)] / \text{膜面积}(m^2)$$

2.2 膜型号的选择

首先根据以往对谷氨酸等发酵液分离的经验预选几种不同型号的膜片, 再经过大量的小试实验进行粗筛, 从而确定了Suntar-III#和Suntar-V#膜为中试试验用膜。为了考察Suntar-III#和Suntar-V#膜透过赖氨酸的情况, 将1、2两批料液分别经过Suntar-III#和Suntar-V#膜进行超滤中试, 滤液均呈澄清透明, 分析滤液中赖氨酸的含量, 其结果列于表1中。

表1 料液及超滤液中赖氨酸含量

批次	参数	发酵液	超滤过程透析液样品			
			a(III#)	a(V#)	b(III#)	b(V#)
1	赖氨酸含量 gL^{-1}	143.9	126.3	129.3	135.4	140.4
2	赖氨酸含量 gL^{-1}	169.2	156.6	159.0	162.9	163.9

表 1 中的 a, b 两个透过液样品均为超滤过程中不同时刻取的样品。第一批原料液中含赖氨酸 143.9g/L, 经过过滤后 a 时刻 Suntar - III # 和 Suntar - V # 膜的滤液中赖氨酸含量分别为 126.3 g/L 和 129.3 g/L, 说明两种膜对赖氨酸截留性能相近。在过滤后期加上套洗, 两膜的过滤总收率也没有区别。所以从截留性能上看, 两种膜都适用于赖氨酸发酵

液的除菌。

膜通量是考察膜应用好坏的一个重要参数, 一般情况下膜通量是随时间呈衰减趋势, 如果膜通量衰减的幅度比较大, 说明膜受污染的程度相对较大, 对实验不利。本实验中各批次料液的膜通量随时间变化的情况如图 2。

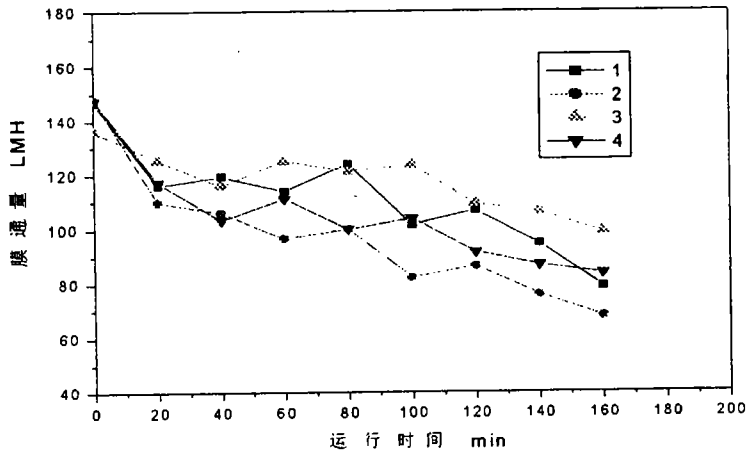


图 2 两种膜的膜通量-时间关系

1、2 为第一批分别经 Suntar-III#、V# 超滤运行状况;
3、4 为第二批分别经 Suntar-III#、V# 超滤运行状况。

从图中可以看出, 两种膜的运行都比较平稳, 膜通量的衰减较小, 如第二批料液经 Suntar - III # 膜超滤 3 个小时, 前后的膜通量分别为 135LMH 和 98LMH, 说明膜不易被堵塞, 使用性能较好。图中通量曲线的起伏主要是由系统温度变化和料液添加引起的。其中 Suntar - III # 膜的通量相对较大。因此, 确定 Suntar - III # 膜是最合适的。

2.3 超滤收率

中试 3~5 批次超滤所用发酵液的赖氨酸含量

及料液 pH 值分别列于表 2 中:

表 2 发酵液性质

批次	3	4	5
赖氨酸含量 gL^{-1}	152.5	143.9	145.2
料液的 pH	3.49	3.39	3.41

上述发酵液进行超滤实验的操作参数及有关结果如表 3 所示:

表 3 超滤实验参数及结果

批次	体积 L	温度 $^{\circ}C$	膜前压 MPa	套洗倍数	浓缩倍数	平均膜通量 LMH	收率 %	损失率 %
3	420	40	0.53	0.21	11.67	84.6	96.3	2.8
4	400	42	0.55	0.30	10.26	107.5	97.5	1.7
5	400	43	0.56	0.25	10.00	96.5	96.0	2.4

由于赖氨酸在水中的溶解度比较大, 通过增加套洗水的量, 理论上应该可以将滤渣中的赖氨酸

100%地透析出来。但是,套洗水量的增加会降低透析液中有效组分的浓度,从而相应增加后续浓缩工序的总体积,使后续生产成本相应提高。如表3所示,套洗水控制在20%~25%之间就可以使滤渣的损失率控制在3.0%以内,即超滤收率可达97%以上。适宜的套洗水比率主要根据滤渣量而定。滤渣量大,套洗水的量可相对增加。表3还显示,发酵液经过超滤之后,滤渣量仅约为原料的10%。对于后续的滤渣处理,无论是压干或者烘干所需的能耗都要减少很多(同等量的发酵液经过离交后,浓废水量约为该滤渣的20倍),同时含有少量赖氨酸和大量

蛋白的滤渣还可以作为饲料添加剂出售,增加经济效益。滤渣中赖氨酸的含量如表4。

表4 滤渣赖氨酸含量

批次	3	4	5
酸含量/gL ⁻¹	50.10	25.75	35.99

2.4 超滤过程膜通量的变化情况

超滤过程中膜通量随操作时间的变化关系如图3所示。同一超滤过程中对应的膜通量-温度关系如图4所示。各批次套洗前的浓缩比-膜通量关系如图5所示。

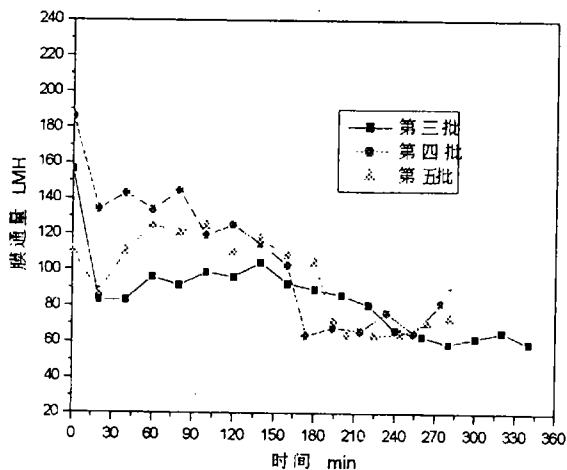


图3 赖氨酸发酵液超滤的膜通量-时间关系

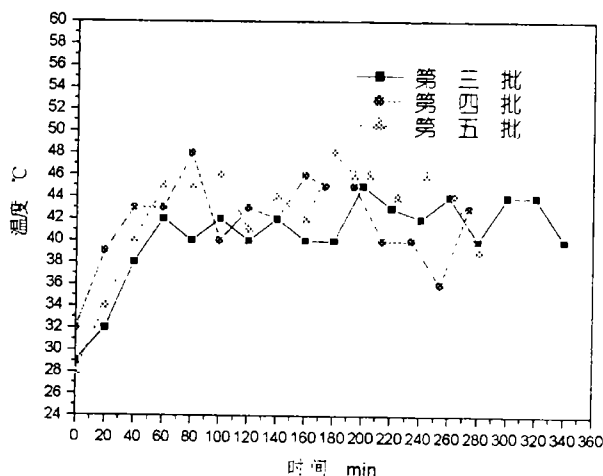


图4 赖氨酸超滤过程中的温度-时间关系

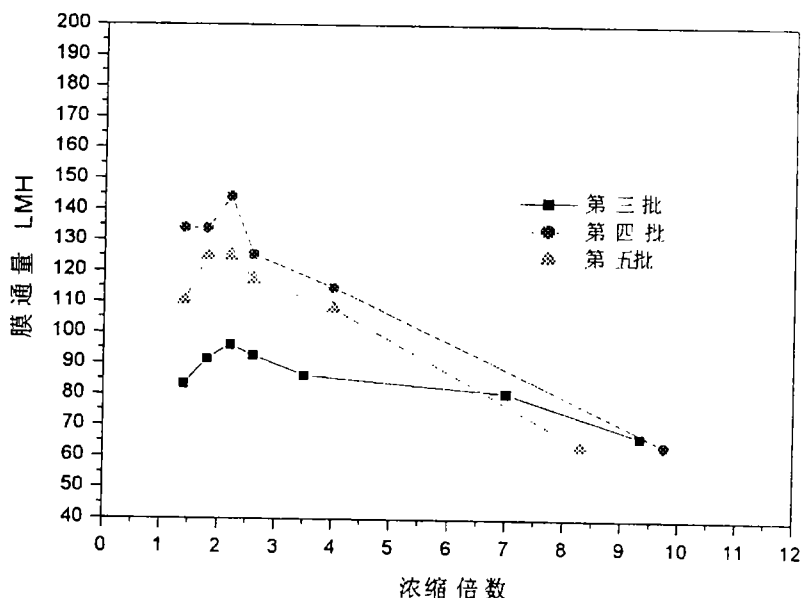


图5 套洗前超滤浓缩比-膜通量变化曲线

图3显示各批次膜通量衰减主要集中在超滤过程的前期约20分钟。料液与膜面接触之后,透过阻力迅速增加,导致膜通量较快下降。高压泵运行致使系统温度升高,膜通量呈增加趋势;同时,膜面的沉积层达到动态平衡状态,有利于系统比较长时间的平稳运行。总的来说,各批次的平均膜通量都比较大,最高的达到107.5 LMH(见表3),而且各批次中膜平稳运行的时间都相对较长。随着超滤时间的推延,料罐里料液粘度变大,流动性变差,固形物在膜面的沉积量增加,致使膜通量降低。这种现象在套洗前的一段时间内尤为明显。各批套洗水的流加时间(即运行时间)分别为80分钟、100分钟、80分钟。

在运行中,系统的温度波动幅度比较大。对照图3与图4可见,初期膜通量的变化主要由温度引

起的,表明此时料液对膜的污染还比较小;后期,随着浓缩倍数的增加,料液粘度大幅增加,膜通量的衰减明显加快(如图5所示)。

3 结论

本实验所用的超滤系统能够一步截留未经过任何处理的赖氨酸发酵液中的菌体蛋白、固体颗粒等杂质,有效成分的损失率可以控制在3%以内,即超滤收率可达97%以上,滤渣的量约为原料体积的10%,经烘干后可成为高级饲料添加剂。不仅大大减少了原生产工艺污水的COD和BOD值,使污水处理费用减少,而且有一定的附加经济效益。

参考文献

- 1 冯容保,发酵法赖氨酸生产,北京,轻工业出版社,1986:1-20
- 2 王伟,浅谈我国赖氨酸工业生产技术现状,2000,(4):30-32
- 3 严希康,杨雅琴,用超滤法从发酵滤液中分离赖氨酸,华东理工大学学报,1995,21(04):451-454

(上接第17页)

2.2 催化剂的催化活性

在 β -萘酚:溴乙烷为1:1.3(摩尔比),通 N_2 保护,反应温度为75℃,反应时间为5h的条件下,收率可达81.7%,并且催化剂可回收利用。

2.3 产品鉴定结果分析

2.3.1 用提勒熔点管测得熔点为36~37℃,与文献值^[5]相符。

2.3.2 产品经红外光谱仪(IR-408型)测定,所得IR谱图(图2)的特征峰与文献报道^[6]相符。

3 结论

3.1 以大孔型氯甲基化交联聚苯乙烯为载体,以2-氯乙醇为试剂在载体和活性中心之间引入聚乙氧基隔离基,合成既有聚醚链段又有季磷盐的新型催化剂。

3.2 研究了该系列催化剂在反应条件为: β -萘酚:溴乙烷为1:1.3(摩尔比),通 N_2 保护,反应温度为75℃,反应时间为5h时的收率可达81.7%,并且催化剂可回收利用。

参考文献

- 1 杨建文,俞善信.聚合物固载相转移催化剂合成的进展[J].高分子通报,1993,12(4):234-243
- 2 杨建平,胡爱珠,童兴龙.相转移催化法合成 β -萘乙醚[J].精细石油化工,1997,11(6):25-27
- 3 乔庆东,于大勇,张琴等.超声波相转移催化合成 β -萘乙醚[J].精细化工,1997,14(6):32-34
- 4 中华人民共和国国家标准.GB 5758-86 文摘编写规则[S].北京:中国标准出版社,1986.
- 5 化学工业出版社组织编写.中国化工产品大全(下卷)[M].北京:化学工业出版社,1994.806
- 6 程存归,陶生龙,柳俊杰等.Williamson反应合成 β -萘乙醚的研究[J].湖南化工,1999,29(1):24-25