

小诺霉素发酵液组合连续絮凝分离 技术研究

董明^{1,2}, 邵琼芳^{1,3}, 周解², 石琦², 高浩其¹

(1. 宁波工程学院化工分院, 浙江宁波 315016; 2. 江西师范大学生命科学学院, 江西南昌 330046;
3. 江西科技师范学院化学系, 江西南昌 330013)

摘要: 将发酵液的输送过程、絮凝过程和固液分离过程组合为一连续操作体系, 对小诺霉素发酵液进行组合连续絮凝分离技术研究。其技术路线为: 泵和管道输送发酵液→絮凝剂和发酵液在管道混合器中混合→絮凝柱连续流动絮凝→分离器固液分离。结果显示在适当条件下, 组合连续絮凝分离技术比容器实验絮凝法的过滤速率提高 63%, 沉降速率提高 48%。

关键词: 容器实验法改进; 发酵液分离; 组合絮凝; 连续操作

中图分类号: TQ460.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)04-0040-04

A novel separation technology for micronomicin fermentative broth by assembled continuous flocculation

DONG Ming^{1,2}, SHAO Qiong-fang^{1,3}, ZHOU Xie², SHI Qi², GAO Hao-qi¹

(1. Department of Chemical Engineering, Ningbo College of Technology, Ningbo 315016, China; 2. College of Life Science, Jiangxi Normal College, Nanchang 330046, China; 3. Department of Chemistry, Jiangxi Normal College of Science and Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: A separation technology of micronomicin fermentative broth was studied via assembled continuous flocculating, which was composed of the processes of transportation of fermentative broth, flocculation of the broth and separation. The experimental course was as follows: the broth was conveyed by a pump and pipeline from fermentation pot to a mixer in which a flocculant and the broth were mixed, afterward the broth flowing from the mixer was flocculated continuously in the column, and then the flocs flowing from the column were separated from the broth by filtrating or centrifugal precipitating. The results showed that the filtration rate of broth was 63% larger and precipitation rate of the flocs in the broth was 48% larger by assembled continuous flocculating than jar testing.

Key words: improvement of jar testing; separation of fermentative broth; assembled flocculation; continuous operation

絮凝技术常用于发酵液的净化处理, 为新型分离技术^[1-3]用于发酵产物的分离提取提供了技术支持。但由于发酵液体系复杂, 含菌体、蛋白、色素等多种杂质, 絮凝技术用于工业发酵液净化时效果多不尽人意, 其技术难题多次列为国家级科技项目^[4-6]。目前工业上发酵液絮凝分离工艺流程一般为: 发酵液间歇絮凝沉降→离心泵及管道输送→板框压滤机过滤。在该流程中离心泵及管道输送絮凝后发酵液时所产生的剪切力使絮体破裂成细小的颗粒而堵塞过滤介质, 导致过滤分离效率明显下降。

絮凝分离技术的实验研究方法, 目前国内外普遍采用的是“容器实验法”(jar testing)^[7-9], 即容器加搅拌器的间歇操作方法。该方法只能反映上述工

艺流程中的间歇絮凝沉降过程, 而无法反映该流程中的输送过程。因此将容器实验法的絮凝条件用于指导工业发酵液的絮凝分离过程时, 会产生较大的片面性。笔者针对容器实验法的不足, 提出“组合连续絮凝分离”的技术, 即将工业发酵液絮凝分离工艺流程中的多个过程组合成一个连续操作体系, 考虑影响絮凝分离效果的多个因素(本文主要考察剪切力因素), 对小诺霉素发酵液进行连续絮凝分离技术研究, 并和容器实验法的絮凝分离过程进行比较, 为将工业发酵液的间歇絮凝分离工艺改进为连续絮凝分离工艺、提高发酵液絮凝分离效率提供新技术, 并为开展絮凝分离的过程研究、探索絮凝分离条件与絮体微米尺度及絮凝分离效率的规律提供依据。

收稿日期: 2006-01-24; 修回日期: 2006-02-16

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目(0520033); 江西省教育厅资助项目(200201)

作者简介: 董明(1956-), 男, 硕士, 教授, 主要从事化工分离技术研究, 0574-87858473, dongming65@163.com。

1 实验部分

1.1 样品和主要试剂

小诺霉素发酵液,江西制药有限责任公司小诺霉素发酵车间;絮凝剂阳离子型聚丙烯酰胺,相对分子质量 9×10^7 ,山东淄博至胜化工厂。

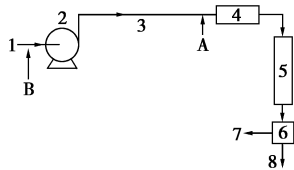
1.2 主要实验仪器

电脑恒流泵,DHL-A型,上海沪西分析仪器厂;管道离心泵,FQ-60C型,2 850 r/min,浙江丰球泵业有限公司;高效液相色谱仪,Waters510,美国Waters公司;蒸发光散射检测器,Alltima 500ELSD型,美国Alltech公司;高速离心机,Anke TGL-16G,上海安亭科学仪器厂;数显恒速搅拌机,Senco S312,上海申生科技有限公司;紫外/可见光分光光度计,Unico UV2000型,上海尤尼柯仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 组合连续絮凝法

笔者提出的絮凝分离新技术,如图1所示。



1—发酵液;2—泵;3—管道;4—混合器;5—连续絮凝柱;
6—过滤器;7—滤渣;8—滤液
A—A法絮凝剂或酸入口;B—B法絮凝剂或酸入口

图1 组合连续絮凝分离技术过程示意图

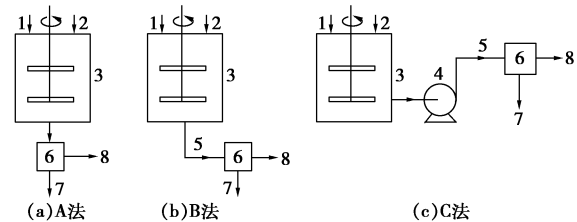
该研究的实验路线为:离心泵及管道输送发酵液→混合器混合→絮凝柱连续絮凝(取样测絮体沉降速率)→过滤(测过滤速率),絮凝剂和盐酸分别用恒流泵从混合器进口加入。混合器为文丘里管加静态混合器,絮凝柱为列管式结构(每根管的高径比在

3~3 000选择),采用常压滤纸过滤,絮凝柱内流体体积流量为1 L/min,柱内流体平均停留时间10 min,絮凝剂阳离子型聚丙烯酰胺在絮凝柱内质量浓度为70 mg/L,柱内流体pH为3、温度20℃。在该研究中,絮凝剂从混合器进口加入的操作方式称为“组合连续絮凝法A”,絮凝剂从泵进口加入的操作方式称为“组合连续絮凝法B”。

该方法用以考察絮凝剂在不同剪切力作用下的絮凝分离效果。絮凝剂在组合连续絮凝法B过程中所受剪切力比在组合连续絮凝法A中的大。

1.3.2 容器实验法

为了考察容器实验法中絮体在不同剪切力作用下其沉降、过滤速率的变化,设计如下3个实验过程,以便与组合连续絮凝法进行比较(见图2)。



1—发酵液;2—絮凝剂或酸入口;3—间歇絮凝器(或兼高位槽);
4—泵;5—管道;6—过滤器;7—滤液出口;8—滤渣出口

图2 容器实验法过程示意图

容器实验法A:发酵液搅拌加入盐酸、絮凝剂→发酵液间歇絮凝(取样测絮体沉降速率)→过滤(测过滤速率)。

容器实验法B:发酵液搅拌加入盐酸、絮凝剂→发酵液间歇絮凝→高位槽、管道输送(取样测絮体沉降速率)→过滤(测过滤速率)。

容器实验法C:发酵液搅拌加入盐酸、絮凝剂→发酵液间歇絮凝→离心泵、管道输送(取样测絮体沉降速率)→过滤(测过滤速率)。

(上接第39页)

[7] Mor G K, Shankar K, Paulose M, *et al.* Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays[J]. Nano Letters, 2005, 5(1): 191 - 196.
[8] Long Y Z, Zhang L Q. Electrical conductivity of an individual polyaniline nanotube synthesized by a self-assembly method[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2003, 24: 938 - 942.
[9] Huang K, Wan M X. Self-assembled polyaniline nanostructures with photoisomerization function[J]. Chem Mater, 2002, 14: 3486 - 3492.
[10] Moon S I, McCarthy T J. Template synthesis and self-assembly of nanoscopic polymer “pencils”[J]. Macromolecules, 2003, 36: 4253 - 4255.
[11] Ai S F, Lu G, He Q, *et al.* Highly flexible polyelectrolyte nanotubes[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125: 11140 - 11141.

[12] Kim K K, Jin L L. Preparation of PPV nanotubes and nanorods and carbonized products derived therefrom[J]. Nano Letters, 2001, 1(11): 631 - 636.
[13] Cepak V M, Martin C R. Preparation of polymeric micro- and nanostructures using a template-based deposition method[J]. Chem Mater, 1999, 11: 1363 - 1367.
[14] Song G J, She X L, Fu Z F, *et al.* Preparation of hood mechanical property polystyrene nanotubes with array structure in anodic aluminum oxide template using simple physical techniques[J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(11): 3324 - 3328.
[15] Song G J, She X L, Li J J, *et al.* Preparation of polystyrene nanotubes with array structures in anodic aluminum oxide using a simple template method[J]. Journal of Qingdao University, 2004, 19(3): 25 - 29. ■

容器实验法 B 是为了减小发酵液在输送过程中所受的剪切力而设计的;由于该方法比容器实验法 A 多了管道输送过程而比容器实验法 C 少了泵输送过程,所以絮凝后的絮体在容器实验法 B 中所受到的剪切力大于容器实验法 A 而小于容器实验法 C。

絮凝剂加入发酵液混合的搅拌速率为 400 r/min,时间 30 s,然后搅拌速率减慢为 40 r/min,时间 10 min,絮凝 pH 为 3、絮凝剂在发酵液中质量浓度 70 mg/L,温度 20℃,泵、高位槽输送体积流量为 1 L/min,采用常压滤纸过滤。

1.4 实验数据检测方法

絮体沉降速率测定:取絮凝后发酵液静置沉降 10 min,测定 10 min 内固液相界面下移的距离,计算得絮体沉降速率。

絮凝发酵液过滤速率测定:取絮凝后发酵液过滤 30 min,测定通过漏斗的滤液量,计算得絮凝发酵液过滤速率。

滤液透光度测定:采用吸光光度法,吸收波长 610 nm,以水作为空白对照^[10]。

样品中小诺霉素含量测定:采用 HPLC-ELSD (高效液相色谱-蒸发光散射检测)法^[11]。

高效液相色谱待测样品预处理:采用高速离心沉降和微孔滤膜过滤方法除去待测样品中的悬浮杂质。以 10 000 r/min 转速离心沉降待测样品 10 min,取上清液通过孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤。滤液作为色谱柱的进样。

2 结果与讨论

总结实验结果如表 1 所示。容器实验法 A 是目前絮凝分离研究领域普遍采用的实验方法^[7],容器实验法 C 是目前发酵工业常采用的发酵液絮凝分离工艺路线,其中的间歇絮凝工序操作条件一般由容器实验法 A 获得。

表 1 组合连续絮凝法与容器实验絮凝法的实验结果

实验方法	絮体沉降速率/ cm·min ⁻¹	发酵液滤速/ mL·min ⁻¹	滤液透光率/ %	滤液中 小诺霉素 得率/%
容器实验法 A	0.38	1.10	50	97.7
容器实验法 B	0.29	0.78	53	97.2
容器实验法 C	0.27	0.67	58	95.6
组合连续絮凝法 A	0.40	1.09	49	97.4
组合连续絮凝法 B	0.36	0.92	51	96.3

发酵液絮凝分离效果主要由絮体沉降速率、发酵液滤速及滤液中产物得率来决定,这 3 者是考察絮凝分离效果的主要指标。絮体沉降速率及发酵液滤速越大,则固液分离效率越高,尤其是胶体蛋白杂质越易除去,这非常有利于发酵产物的后续提取及纯化(胶体蛋白杂质在后续的萃取工序中易引起严重的乳化现象或使后续的离子交换柱吸附容量明显下降,从而使产物的提取纯化效率下降);但若滤液中产物得率低,则固液分离效果再好也是不可取的。滤液透光率主要反映可溶性色素杂质浓度的大小,但这些杂质容易从后续提取及纯化中除去,因此透光率不是考察絮凝分离效果的主要指标。

由表 1 所示实验结果可知,在 3 个容器实验法中,A 法的絮凝分离效果最好(絮体沉降速率、发酵液滤速和滤液中产物得率皆最大),但由于 A 法在实验操作中是将絮凝后的发酵液直接倾倒在过滤器中过滤,这在工业生产中很难实际操作。C 法的絮凝分离效果最差,这也说明了目前工业生产中发酵液絮凝分离效率较低的事实。B 法的絮凝分离效果则介于 A 法与 C 法之间。

以上 3 个容器实验法实验结果不同的原因是,C 法的泵叶输送对絮体产生的较强剪切力使絮体破碎,导致絮体的沉降和过滤速率显著下降。B 法由于不用泵而使用高位槽输送絮体,絮体受到的剪切力减小,故絮凝分离效果有所好转。A 法中既无泵输送也无管道输送,絮体所受到的剪切力最小,絮凝分离效果最好。

在 2 个组合连续絮凝法中,A 法的絮凝分离效果较好,且明显好于容器实验法 B 及目前发酵工业生产中采用的容器实验法 C。因为组合连续絮凝法 A 由于采用先输送发酵液、后絮凝发酵液的方法,避免了絮体受到泵叶剪切力的作用;且絮凝又是在管式絮凝柱内连续流动进行,易于控制絮体的停留时间(即絮体的生长时间)和减少返混,使絮体有较大的粒径和较窄的粒径分布,故其絮体沉降滤速和过滤速率明显大于工业上采用的容器实验法 C。这说明絮体所受剪切力的大小显著影响发酵液的絮凝分离效率;而剪切力作用于絮体的直接结果是导致絮体的粒径减小、粒径分布变宽,这使絮体过滤速率和沉降速率明显下降。在组合连续絮凝法 B 中,由于絮凝剂从泵进口加入,泵对絮凝剂较强的剪切力作用使絮凝剂分子的长链易断裂,导致絮凝剂絮凝能力下降,因此组合连续絮凝法 B 的絮凝分离效果不如组合连续絮凝法 A。这说明在考虑减小絮体所受

剪切力的同时也要考虑减小絮凝剂所受的剪切力。

由表1实验数据可知,组合连续絮凝法A与容器实验法C相比,絮体沉降速率提高了48%,发酵液滤速提高了63%,滤液中小诺霉素得率都在95%以上,相差不大。

3 结语

容器实验法能有效地用于间歇絮凝过程研究,但不适用于目前工业生产中发酵液絮凝分离工艺研究;而组合连续絮凝分离技术却能较好地满足这一要求。

絮凝分离过程中絮体所受剪切力大小显著影响絮体的粒径和粒径分布,从而影响絮凝分离效率;而絮体所受剪切力的大小又与絮凝分离过程的条件有关。因此应深入研究絮凝分离过程条件对絮体粒径、粒径分布及絮体硬度的影响规律,从絮体微米尺度的层次上揭示分离过程条件与分离效率之间的规律。

参考文献

[1] 朱建航,魏东芝,曹学君,等.酶法合成头孢氨苄的反应:双水相萃取耦合过程[J].化工学报,2003,54(1):95-99.

- [2] 胡松青,李琳,郭祀远,等.双水相萃取技术研究新进展[J].现代化工,2004,24(6):22-25.
- [3] 王华,韩金玉,常贺英.新型分离技术:工业高效制备色谱[J].现代化工,2004,24(10):63-65,70.
- [4] 班睿,唐寅杰.硫酸锌,黄血盐,阳离子聚丙烯酰胺絮凝菌发酵液研究[J].化学工程,2000,28(3):45-48.
- [5] 秦杰,周正来.PHB生产中发酵液的絮凝[J].化工冶金,2000,21(3):327-330.
- [6] 沈金玉,熊训浩.絮凝与膜超滤耦合预处理谷氨酸发酵液[J].精细化工,2002,19(11):675-677.
- [7] 常青.水处理絮凝学[M].北京:化学工业出版社,2003:163-164.
- [8] Clark T, Stephenson T. Development of a jar testing protocol for chemical phosphorus removal in activated sludge using statistical experimental design[J]. Water Research, 1999, 33(7):1730-1734.
- [9] Panayiotopoulos K P, Barbayiannis N, Papatolios K. Influence of electrolyte concentration, sodium adsorption ratio, and mechanical disturbance on dispersed clay particle size and critical flocculation concentration in alfisols[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2004, 35(9/10):1415-1434.
- [10] 赵彦修,张露茜.赤霉素发酵液的絮凝预处理研究[J].微生物学通报,1994,21(1):3-5.
- [11] 王明娟,胡昌勤,金少鸿.采用HPLC-ELSD法分析小诺霉素及其有关物质[J].药物分析杂志,2002,22(3):205-208. ■

陶氏总裁利伟诚获《机构投资者》杂志评选为“美国最佳首席执行官”之一

美国陶氏化学(Dow Chemical)公司总裁兼首席执行官及候任董事会主席利伟诚,在《机构投资者》杂志举行的一项调查中获评选为“美国最佳首席执行官”之一,并荣获化学品/商品类公司最杰出首席执行官大奖。同时,陶氏也因其在公司治理及投资者关系方面的突出表现,获该杂志评选为美国“对股东最友好”的化工公司。

《机构投资者》杂志邀请了全球大约475个领先的金融机构共1700多名投资经理以及分析师,评选出62个行业中表现最佳的首席执行官。根据该杂志的分析,要获得投资者的支持,首席执行官要具备多种素质,包括头脑灵活、经验丰富、勇于承担已预计的风险,并善于赢取投资者对公司长期战略的信心。2005年,尽管原料和能源供应价格高企及波动,陶氏仍然取得了创纪录的销售业绩及收益,净负债额减少了25亿多美元,并且能连续第三年赚取损失的毛利。利伟诚将优异的业绩归功于公司“制度化的财政纪律”以及卓越的运营,他认为这些成绩证明了“我们员工的高素质以及公司战略的优势及一致性”。

这次的评选结果在《机构投资者》2006年1月刊发布。这也是该杂志第四次推出年度最佳首席执行官的评比。

(博雅公关公司供稿)

“2006国际橡塑展”又有新突破

第20届“国际橡胶展”——“2006国际橡塑展”将于2006年4月26~29日在上海新国际博览中心召开。此展会是由国际著名的展览机构雅式展览服务有限公司主办的,经过不懈努力和精心组织,展会由1983年的几千平方米规模激增至今年的92000m²,成为亚洲地区著名的行业展会。

“2006国际橡塑展”继续紧贴市场发展趋势,致力提供优质的橡塑业商贸交易及信息平台,与业界共同开创更广阔的营销环境及交流机会。展会整体规模将较2004年上海展会激增50%,预计参展企业有1300家,展出机械近1000台。

展会期间,还将组织以下大型专业技术论坛:“塑料新型材料的发展”、“塑料建材一新趋势及技术”、“塑料科技在家电及电子资讯产品上的应用”、“中国塑料行业新材料、新技术国际论坛”、“2006中日韩塑料新材料、新技术研讨会”。(金波)