

试验研究

陶瓷膜预处理 1,3-丙二醇发酵液

张志伟²;王崇辉¹;张强²;孙启梅¹;张富平²

(1 中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院 辽宁抚顺 113001;

2 杭州瑞裕通膜技术有限公司 浙江杭州 311100)

摘要:使用生物发酵法生产 1,3-丙二醇发酵液中重要的一环就是发酵液中菌体的分离与脱除,本文使用陶瓷膜对 1,3-丙二醇发酵液的预处理工艺进行初步研究,对不同孔径陶瓷膜进行筛选,并对其过滤条件进行优化。结果表明,10nm 陶瓷膜可以明显去除发酵液中的蛋白和菌体等大分子杂质,且具有良好的再生性和可重复性,使用自主研发的清洗剂清洗被膜管污染,其膜通量可恢复为初始膜通量的 100%。研究表明,使用陶瓷膜处理 1,3-丙二醇发酵液是完全可行的。

关键词:陶瓷膜;1,3-丙二醇;发酵液;预处理

中图分类号:Q93

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)05-0023-04

PRETREATMENT OF 1,3-PROPANEDIOL FERMENTED BROTH BY CERAMIC MEMBRANE

ZHANG Zhiwei²; WANG Chonghui¹; ZHANG Qiang²; SUN Qimei¹; ZHANG Fuping²

(1. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001, China; 2. Hangzhou Realton Membrane Technology Co. Ltd, Hangzhou 311100, China)

Abstract: Glycerol product 1,3-propanediol fermented broth by biological zymolysis methods, It is important part to remove and separate thalli in the 1,3-propanediol fermented broth. The pretreatment process of 1,3-propanediol fermented broth by ceramic membrane was investigated. Ceramic membrane with various pores were screened, and different operating parameters were optimized. It was shown that ceramic membrane of 10nm obviously remove protein and thalli, which have good reusability and repeatability. Contaminated ceramic membrane was washed by self-developed cleaning agent, the flux of membrane can be recovered. Study shows that it is entirely feasible to pretreat 1,3-propanediol fermented broth by ceramic membrane.

Key words: ceramic membrane; 1,3-propanediol; fermented broth; pretreatment.

膜分离技术于 20 世纪 70 年代开始进入工业领域,以其化学稳定性好、机械强度高、抗微生物腐蚀能力强、耐高温、孔径分布窄、分离效率高等优点被广泛应用于食品工业和废水处理等领域^[1-4]。根据材料的分别,膜技术主要分为有机膜和无机膜两大类,有机膜是由聚醚砜、醋酸纤维素、氟

聚合物、芳香族聚酰胺等高分子聚合物制得的具有分离混合物特性的薄膜^[5]。无机膜是由陶瓷、金属、沸石、金属氧化物、多孔玻璃等无机材料制成的半透膜^[6,7]。80 年代以来,膜分离技术尤其是无机膜技术得到了迅猛的发展,是膜技术的研究热点问题^[8-9]。

由于陶瓷膜具有耐高温、耐化学和生物腐蚀、无二次污染等特点,陶瓷膜分离技术在生物发酵方面也已取得了令人瞩目的进展^[10-12]。对于微生物

收稿日期:2017-04-09

第一作者简介:张志伟(1991-),女,辽宁营口,硕士,助理工程师,主要从事陶瓷膜分离技术研究工作。

菌体的分离、大分子蛋白的脱除等方面,具有显著效果。1,3-丙二醇作为生产聚对苯二甲酸丙二醇酯的重要原料,其生产制备过程越来越得到人们的重视^[13]。微生物发酵法制备 1,3-丙二醇具有操作简单、原料可再生、反应条件温和、副产物少、污染小等特点,因此受到人们的关注,对于 1,3-丙二醇的分离纯化,需要先对发酵液进行预处理、脱盐、提纯等。预处理主要的工艺有高速离心、絮凝、超滤等。为更有效的从发酵液中分离提取 1,3-丙二醇,本次实验使用中空纤维(管型)陶瓷膜,用超滤分离法对 1,3-丙二醇发酵液进行分离预处理,取得了良好的实验效果。

1 实验部分

1.1 实验内容

本实验选用不同规格的陶瓷膜(50 nm、20 nm、10 nm),其有效膜面积为 0.08 m²,以 1,3-丙二醇发酵液为原料(实验所使用的发酵液是由生物法发酵后得到的溶液经絮凝处理后的上清液),在不同温度下进行过滤实验,筛选最佳过滤孔径和最适宜的陶瓷膜过滤温度,同时使用发酵液对膜管进行污染,探索陶瓷膜管的清洗方法,并对所选膜管进行再生性和重复性实验,保证其结果的准确性。

1.2 实验装置

实验装置流程如图 1 所示。

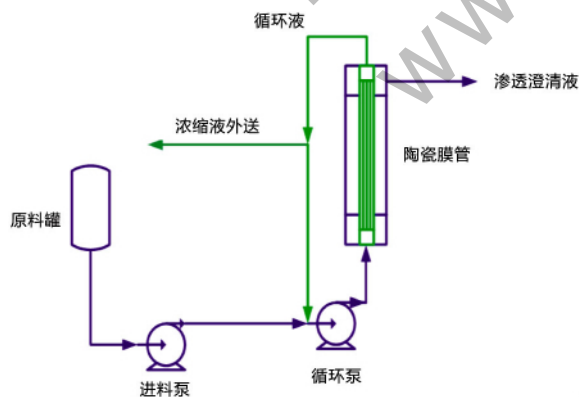


图 1 实验装置流程

将发酵液加入到原料罐中,打开进料泵,使发酵液通过陶瓷膜管,调节膜管进出口阀门,在保证基准压力的情况下,控制膜面错流速度为 600~700 mL/min,进行过滤。由于渗透液外排,所以,陶瓷膜过滤压差指的是膜进口压力和出口之差。

1.3 分析方法及计算

1.3.1 定氮分析

凯氏定氮法是一种测定混合物总氮量的方法。使用凯氏定氮结果对陶瓷膜过滤发酵液脱除蛋白质效果进行评价。

1.3.2 菌体去除率

使用分光光度计(惠普公司)在 600nm 检测吸光值,分析发酵液中的菌体去除率。

1.3.3 膜通量计算方法

膜通量是指单位时间内通过单位膜面积上的流体积,其单位是 L·(m²·h)⁻¹。膜通量由外加推动力和膜的阻力共同决定,其中膜本身的性质起决定性作用。

$$\text{膜通量} = \frac{\text{渗透液体积}}{\text{膜面积} \cdot \text{过滤时间}}$$

2 结果与讨论

2.1 不同孔径陶瓷膜对过滤效果的影响

在过滤温度为常温时,选用不同规格陶瓷膜过滤 1,3-丙二醇发酵清液,原料加入量为 4 000 mL,流量为 700 mL/min,操作平均压力为基准压力。图 2 为不同孔径陶瓷膜常温过滤发酵清液时膜通量随过滤时间的变化情况。

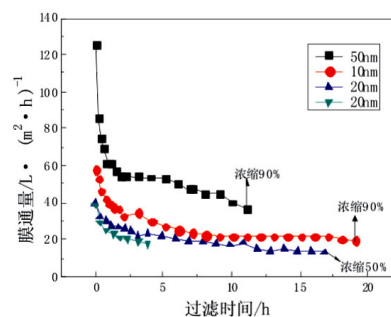


图 2 不同孔径陶瓷膜常温过滤发酵清液膜通量随过滤时间变化

由图 2 可知,在相同温度时过滤同一种原料,随着过滤时间的逐渐增加,膜管膜通量均明显降低,达到稳定状态后,50 nm 膜管的平均膜通量为 48.91 L·(m²·h)⁻¹,平均膜通量最大;10 nm 膜管的平均膜通量为 22.70 L·(m²·h)⁻¹;而 20 nm 膜管的平均膜通量最小,而且两次 20 nm 膜管处理发酵清液实验的膜通量变化不明显,可能原因是,发酵清液中的固形物与 20 nm 膜管的孔径大小相近,所以在处理发酵清液时 20 nm 的膜管污染速度更快。进一步考察不同规格陶瓷膜过滤后不同时期氮含量和菌体含量变化情况。

表 1 不同孔径陶瓷膜过滤发酵清液前后氮含量变化情况

孔径/nm	氮含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
	发酵液/	渗透液	浓缩液
10	1130	1040	1280
20	1080	817	1080
50	1130	1120	1290

根据表 1 可以看出,20 nm 和 10 nm 膜管过滤发酵清液后得到的渗透液氮含量均有所降低,且经 20 nm 膜管过滤后的渗透液氮含量降低最明显,这可能是由于 20 nm 的膜管孔径与发酵清液中的固形物大小相近,较容易污染膜管,使得膜管孔径进一步减小,从而提高过滤效果,降低膜管的膜通量。以 600 nm 处吸光度表示菌体含量的相对大小,其分析结果见表 2。

表 2 不同孔径陶瓷膜过滤发酵清液前后吸光度变化情况

膜管孔径/nm	600nm 吸光度		
	发酵清液	渗透液	浓缩液
10	0.415	0.025	4.352
20	0.415	0.017	4.472
50	0.413	0.201	0.472

根据表 2 可以看出,经陶瓷膜过滤后,10 nm 和 20 nm 陶瓷膜菌体去除率效果良好,菌体去除率分别为 93.98 % 和 95.90 %,而 50 nm 陶瓷膜对菌体去除率效果较差。

比较 50 nm、20 nm 和 10 nm 三种不同孔径的陶瓷膜过滤实验,其结果如表 3 所示。

表 3 陶瓷膜过滤发酵清液综合实验结果

孔径/nm	平均膜通量/ $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	氮去除率/%	菌体去除率/%
10	0.415	0.025	4.352
20	0.415	0.017	4.472
50	0.413	0.201	0.472

根据表 3 可看出,使用陶瓷膜过滤发酵清液时,虽然 20 nm 陶瓷膜氮去除率最多,但其平均膜通量最小;50 nm 陶瓷膜平均膜通量最大,但其过滤效果最差,膜管的再生性能也较低。综合考虑,采用 10 nm 陶瓷膜过滤发酵清液是比较适宜的。

2.2 温度对陶瓷膜过滤 1,3-丙二醇发酵液的影响

随着温度的升高,1,3-丙二醇发酵液粘度逐渐降低,而膜通量的大小与原料粘度密切相关。选用 10 nm 陶瓷膜在发酵清液加入量为 4 000 mL,膜平均压力为基准压力,流量为 700 mL/min 时,考察过滤温度分别为常温和 50 °C 下膜通量的变化情况。图 3 是 10 nm 陶瓷膜不同温度过滤发酵清液的膜通量随过滤时间的变化情况。

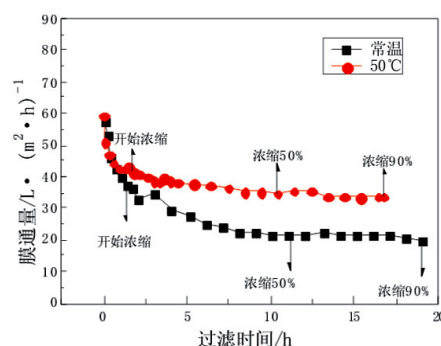


图 3 10 nm 陶瓷膜不同温度过滤发酵清液的膜通量随过滤时间的变化情况

由图 3 可以看出,当过滤温度不同时,陶瓷膜初始膜通量基本相同,50 °C 过滤时,膜管在 2.97 h 后达到基本稳定状态,稳定状态的平均膜通量为 $36.04 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$; 而常温过滤时,10 nm 膜管达到稳定状态的时间为 7.08 h,其稳定状态的平均膜通量为 $22.70 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。温度的升高可以明显提高陶瓷膜过滤发酵清液的膜通量,当陶瓷膜达到稳定状态后,两次实验范围内其膜通量均没有明显降低,说明 10 nm 陶瓷膜过滤发酵液时,具有稳定的膜通量,且两个温度下均能达到 90% 过滤浓缩比。进一步考察不同温度过滤得到的渗透液的氮含量,其结果如表 4 所示。

表 4 10 nm 陶瓷膜不同温度过滤发酵清液后渗透液氮含量变化

温度	氮含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
	发酵清液	渗透液	浓缩液
常温	1130	1040	1280
50 °C	704	690	915

根据表 4 可以看出,过滤温度的升高,虽然能够明显增加陶瓷膜过滤时的膜通量,但不能提高过滤效果。

2.3 膜管清洗实验

使用清洗剂对被发酵液污染陶瓷膜进行冲洗,使用清水进行标定。清水标定实验中,膜管平均压力为基准压力,流量为 700 mL/min。表 5 为膜管污染及膜管清洗实验记录。

10 nm 清洗实验	
初始膜通量/ $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	50.34
浓缩实验后膜通量/ $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	16.96
清洗条件	冲洗 1 h
清洗试剂	RYT-02
清洗后膜通量/ $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	54.53
膜通量恢复百分比	100 %

根据表 7 膜管污染及清洗实验可以看出,在一定温度下,使用 RYT-02 冲洗被 1,3-丙二醇发酵液污染的膜管 1h,即可达到良好的清洗效果,清洗后膜管的膜通量可完全恢复。

2.4 10 nm 陶瓷膜再生实验

为保证实验数据的准确性、可靠性,继续选用 10 nm 陶瓷膜管进行膜管再生实验。原料加入量为 4 000 mL,膜平均压力为基准压力,流量为 700 mL/min 时,过滤温度均为常温,图 4 为 10 nm 陶瓷膜再生实验结果。

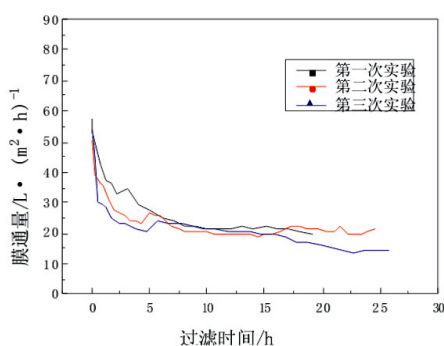


图 4 10 nm 陶瓷膜平行实验

由图 4 可知,10 nm 陶瓷膜再生后进行过滤实验时,达到稳定状态的平均膜通量分别为 $21.30 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $22.39 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 其膜通量略小于第一次实验的平均膜通量 $22.70 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, 分别第一次实验膜通量的 93.83 % 和 98.63 %,具有良好的再生性能。第二次过滤浓缩实验膜通量有波动的可能原因在于,螺杆泵开泵时流量不稳定导致膜通量的变化。

3 结论

使用 50 nm 和 10 nm 陶瓷膜过滤 1,3-丙二醇发酵清液是可行的,但其过滤效果不同。虽然 10 nm 膜管的平均膜通量小于 50 nm 膜管的平均膜通量,但 10 nm 膜管去除氮含量的效果明显好于 50 nm 膜管。

温度通过影响发酵液粘度,可以极大的提高膜通量。虽然随着过滤温度的升高,陶瓷膜膜通量明显增加,但过高的温度也会增加发酵液的降解,同时温度的增加不仅增加能耗,而且高温使得发酵液中水分蒸发量大,使泵体工作不稳定、易损

坏,维修费用高。

清洗被 1,3-丙二醇发酵液污染的陶瓷膜管,实验条件下的较适宜的清洗试剂为 RYT-02,清洗时间为 1 h,清洗后的膜通量可以恢复为初始膜通量。

通过比较 10 nm 陶瓷膜过滤发酵清液的再生性实验可以看出,相比于第一次实验,10 nm 膜管的平均膜通量恢复 93.83 % 和 98.63 %,具有良好的再生性。

综合膜通量、定氮结果、菌体去除率以及再生膜通量恢复情况,推荐使用孔径为 10 nm 的陶瓷膜作为 1,3-丙二醇发酵液过滤的膜管。

参考文献

- [1] Qin G, Lv X, Wei W, et al. Microfiltration of kiwifruit juice and fouling mechanism using fly-ash-based ceramic membranes[J]. Food & Bioproducts Processing, 2015, 96: 278-284.
- [2] M. Sluková, A. Hinková, S. Henke, et al. Cheese whey treated by membrane separation as a valuable ingredient for barley sourdough preparation[J]. Journal of Food Engineering, 2015, 172: 38-47.
- [3] 马文涛,周律,杨国茂,等. 纳滤膜深度处理棉针织品印染废水[J]. 化工环保, 2013, 33(2):134-139.
- [4] 平春霞,邢琳. 纳滤膜处理炼油厂循环冷却水排水[J]. 化工环保, 2012, 32(4):339-342.
- [5] 魏昕,杨丽,卢舒,等. 膜分离-变压吸附耦合工艺处理催化剂载体生产废气[J]. 化工环保, 2017, 37(1):83-88.
- [6] 田岳林. 无机膜与有机膜分离技术应用特性比较研究[J]. 过滤与分离, 2011, 21(1):45-48.
- [7] 孙赞. 膜材料的综述[J]. 石化技术, 2016, 23(2):3-3.
- [8] Xiaomin Yang, Shouyong Zhou, Meisheng Li, et al. Purification of cellulase fermentation broth via low cost ceramic microfiltration membranes with nanofibers-like attapulgite separation layers[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 175: 435-442.
- [9] Xian M, Liu Z, Cheng D, et al. Microporous nano-MgO/diatomite ceramic membrane with high positive surface charge for tetracycline removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 320:495-503.
- [10] 崔凤霞,任蓓蕾,王敬臣. 膜技术在 D-核糖提取工艺中的应用研究[J]. 价值工程, 2010, 29(8):182-183.
- [11] 余作龙,姜岷,吴昊,等. 陶瓷膜超滤在丁二酸发酵液纯化中的应用[J]. 膜科学与技术, 2010, 30(2):93-96.
- [11] 胡彪群,王筱兰,王贝贝,等. 陶瓷膜过滤林可霉素发酵液的研究[J]. 中国抗生素杂志, 2014, 39(10):729-733.
- [13] Witt U, Müller R J, Widdecke H, et al. Synthesis, properties and biodegradability of polyesters based on 1,3 -propanediol [J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 1994, 195(195):793-802.