

膜分离技术在 *D*-核糖分离提取中的应用

严滨^{1,2}, 吴发辉², 林丽华², 傅海燕¹, 石谦¹, 柴天¹, 金磊¹

1. 厦门理工学院环境工程系, 厦门 361024
2. 三达膜科技(厦门)有限公司, 厦门 361022

摘要 采用超滤和反渗透技术对 *D*-核糖提取工艺进行了优化。实验表明, 采用截留分子量为 50 000 的聚醚砜超滤膜对发酵液进行超滤, 通量在 202~210 L·m⁻²·h⁻¹。 *D*-核糖的发酵液经超滤后, 滤液质量相对于传统板框过滤得到较大提高, 透光率提高 2 倍以上。采用反渗透技术对树脂解析液进行预浓缩是可行的, 反渗透过程的通量在 15 L·m⁻²·h⁻¹ 出现拐点。通过反渗透将糖度浓缩到 11%~12% 比较适宜, 运行成本较传统三效蒸发法降低 60% 以上。超滤和反渗透单元的膜通量稳定, 通过简单的化学清洗可以恢复通量。

关键词 超滤; 反渗透; *D*-核糖

中图分类号 TQ051.8*93

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)11-0052-04

Application of Membrane Technology in *D*-ribose Extraction

YAN Bin^{1,2}, WU Fahui², LIN Lihua², FU Haiyan¹,
SHI Qian¹, CHAI Tian¹, JIN Lei¹

1. Department of Environmental Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China
2. Suntar Membrane Technology (Xiamen) Co., Ltd, Xiamen 361022, China

Abstract The membrane technology is applied to *D*-ribose extraction, where ultrafiltration membranes are used to remove the proteins from *D*-ribose fermentation liquor. After comparing three different membranes, one of them, Polyethersulfone (PES) was chosen for industrial applications. The transmittance of solution after ultrafiltration is doubled as compared with frame filtration, and the resin contamination is decreased. A reverse osmosis technology may be applied for the resin eluent pre-concentration, with the inflection point of flux being 15 L·m⁻²·h⁻¹. Through the reverse osmosis, an appropriate sugar content of 11%~12% may be obtained, with the cost being reduced by 60%. The flux of membrane, both in ultrafiltration and reverse osmosis, is stable, and can be recovered after a simple chemical cleaning.

Keywords ultrafiltration; reverse osmosis; *D*-ribose

D-核糖是生物体内遗传物质核酸的重要组成成分^[1], 是生命代谢最基本的能量来源, 在核苷类物质、蛋白质及脂肪代谢中处于枢纽位置, 具有重要的生理功能及广阔的应用前景。*D*-核糖在心脏和骨骼肌代谢中起关键作用, 同时还用于肿瘤和免疫系统疾病的治疗。*D*-核糖也是核酸类药物、维生素 B₂、酶的重要中间体, 可用于许多核酸类药物的生产^[2]。

微生物发酵法是目前 *D*-核糖最经济的生产方法。发酵液中的 *D*-核糖经过一系列物化过程提纯, 最终得到产品^[3]。但常规分离工艺中存在分离效果不稳定、树脂柱易污染等问题。膜技术分离在发酵行业中的应用是近年的研究热点^[4-6]。本研究通过实验将超滤和反渗透技术引入了 *D*-核糖生产工艺, 现场实验结果表明, 超滤提高了发酵液分离的质量, 反渗透工艺可以有效降低单位生产成本。

1 材料与方法

1.1 实验材料及设备

旋光仪: AP-300, 日本 ATAGO 公司; 膜芯: 三达膜科技(厦门)有限公司; 超滤: S-602-5, S-605, S-610; 反渗透: S-473, S-475; *D*-核糖发酵液: 郑州某公司; 膜设备: 三达膜科技(厦门)有限公司; 清洗剂: 三达膜科技(厦门)有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 实验路线

传统工艺(图 1)存在 2 个问题: ① 发酵液、酸化液采用板框过滤, 滤液质量比较差, 给后续工序带来很大压力; 树脂柱易污染, 产品纯度较差。② 树脂解析液直接蒸发浓缩, 能耗大, 单位生产成本低。目前, 能源类产品(如煤、蒸汽等)的价格

收稿日期: 2009-03-27

基金项目: 福建省科技厅青年人才项目(2008F3106); 厦门理工学院科学技术研究项目(YKJ07007R)

作者简介: 严滨, 高级工程师, 研究方向为膜分离技术与清洁生产技术, 电子信箱: yanb@xmut.edu.cn

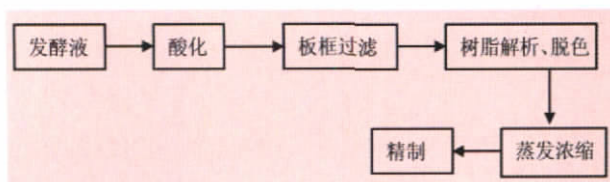


图1 发酵法生产 *D*-核糖的传统工艺流程
Fig. 1 Conventional fermentation process of *D*-ribose production

不断攀升,如果采用反渗透进行预浓缩,再采用蒸发浓缩将大幅度降低单位生产成本。

本实验考查采用超滤代替板框过滤及采用反渗透对树脂洗脱液进行预浓缩的可行性。实验设计路线如图2所示。

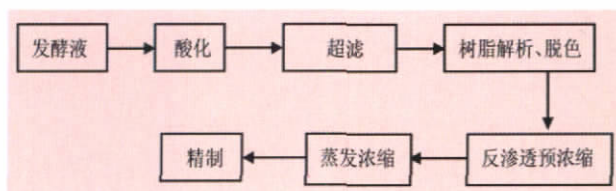


图2 发酵法生产 *D*-核糖的实验工艺流程
Fig. 2 Experiment process of *D*-ribose production

1.2.2 试验条件

1) 超滤

取一定量的 *D*-核糖发酵液,进入超滤系统。超滤系统采用的是三达膜科技(厦门)有限公司的板式超滤系统。该系统在华北制药集团有限责任公司、哈药集团有限公司等公司中有过多年的实际运用。其系统采用特殊的支撑板,通过独特的板内流道,能够在高黏度下良好的对发酵液进行分离。比较超滤透析液和板框压滤透析液的吸光度,衡量透析液质量。采用3种不同的膜片,膜片编号及基本性能见表1。

2) 反渗透

取树脂洗脱液,用反渗透设备在一定运行条件下进行浓缩,考查膜通量和透析液中是否存在 *D*-核糖。采用2种不同的反渗透膜,反渗透膜编号及基本特性见表2。通过测定固定

时间(20 min)透析液量计算膜的平均通量,表征膜的性能。

1.2.3 测定方法

发酵液脱色质量测定:吸光度法;蛋白浓度测定:双缩脲法;*D*-核糖测定:旋光度测定。

表1 膜片编号与基本性能
Table 1 Serial numbers and characteristics of flat membranes

型号	材质	标称截留分子量
S-602-5	聚丙烯腈	40 000~50 000
S-605	聚醚砜	50 000
S-610	聚砜	100 000

表2 反渗透膜编号与基本性能
Table 2 Serial numbers and characteristics of reverse osmose membranes

型号	材质	操作压力/MPa
S-473	复合膜	<4.1
S-475	复合膜	3.5~6.0

2 结果与讨论

2.1 超滤实验结果

2.1.1 超滤通量和透析液质量

进行3次平行实验,在相同的操作条件(温度、压力)、不同的时刻测量不同膜片的滤速并计算膜通量,取样检测透析液质量,结果见表3。

3次超滤实验结果表明,3种膜片的通量相当;超滤后透析液透光率都高于板框滤液的透过率25.3%。S-602-5的透析液透光率比较低,S-605和S-610透析液透光率差别不大。S-602-5和S-605的标称截留分子量均为50 000,造成二者透光率差异的原因应该是两种膜片的材质不一样。S-602-5的材质是聚丙烯腈,S-605的材质是聚醚砜,前者极性更高,可能致使滤液中更多的水溶性杂蛋白透过。

表3 超滤实验结果
Table 3 Results of ultrafiltration

批次	操作温度/°C	进口压力/MPa	出口压力/MPa	膜型号	平均膜通量/ (L·m ⁻² ·h ⁻¹)	滤液透光率/%	板框滤液透光率/%
实验1	33.6	0.4	0.1	S-602-5	209	42.6	25.3
				S-605	202	63.5	
				S-610	213	62	
实验2	33.5	0.4	0.1	S-602-5	212	44.6	25.3
				S-605	209	66.1	
				S-610	208	64	
实验3	33.8	0.4	0.1	S-602-5	213	42.4	25.3
				S-605	210	65.5	
				S-610	215	65	

2.1.2 透析液中蛋白浓度变化

对 S-602-5 和 S-605 透析液中的蛋白含量进行实验分析, 结果见图 3。企业提供的原发酵液中蛋白含量为 $48.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由图 3 可见, 发酵液中的大分子杂蛋白被膜有效截留, S-605 超滤膜对蛋白的截留率达到 78.8%。该结果与文献[7]的报道接近。S-602-5 截留率稍低, 这符合前面的分析, 膜材质的不同引起了一些蛋白透过。蛋白的大量截留减轻了后续工艺的污染。

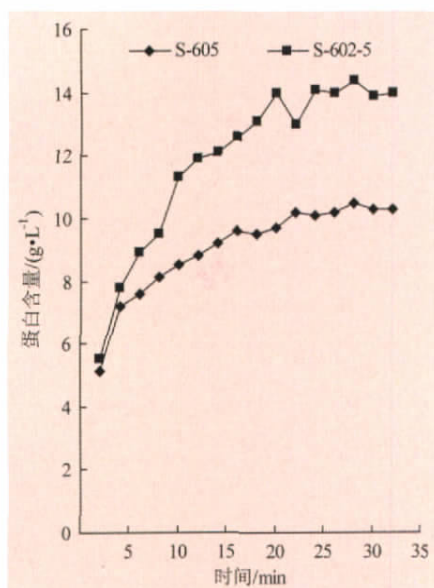


图 3 透析液蛋白含量随时间变化曲线
Fig. 3 Protein content vs time

2.1.3 3 种膜片的清洗情况

D-核糖发酵液对平板膜的污染比较小, 试验结束后, 用三达公司生产的 90 号清洗剂(主要含碱和表面活性剂)配制

pH 10 的溶液, 在 40°C 下, 清洗 30 min; 水通量恢复到试验前的水平。

综合考虑, 在 S-605 和 S-610 两种膜片中选择一种膜片实现工业化。结合 S-605、S-610 在其他发酵液过滤中的实际应用情况, 该公司最终选择 S-605 膜片进行了工业化应用。工业化结果表明, 采用超滤替代传统的板框过滤, 过滤的滤液质量高, 后端工艺污染小, 带来了良好的经济效益。实际工业过程中, 平板超滤可以将发酵液浓缩 5~7 倍, 加水顶流量为进料体积的 0.3~0.5 倍。

2.2 反渗透实验结果

2.2.1 反渗透浓缩实验结果

采用反渗透工艺浓缩 D-核糖树脂解析液, S-473 和 S-475 膜片的试验结果汇总如表 4。通过表中透析液旋光度一项, 可间接考查 D-核糖的糖度, 若为 0 则说明不含 D-核糖。

从表 4 可看出, 实验 1 和实验 2 两个批次采用的是 S-473 膜芯, 该膜芯的最高操作压力 4.1 MPa; 走料时操作压力 3.8~4.0 MPa, 操作温度 $<40^\circ\text{C}$; 平均膜通量为 $7.8 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; 透析液的旋光为 0, 说明没有 D-核糖透过。

实验 3 和实验 4 两个批次采用的是 S-475 膜芯, 该膜芯的最高操作压力 6.0 MPa; 走料时操作压力为 4.4~4.8 MPa, 操作温度 $<40^\circ\text{C}$; 平均膜通量为 $13.25\sim 13.6 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; 透析液旋光为 0, 说明没有 D-核糖透过。

实验 5 批次, 采用 S-475 膜芯, 降低操作压力; 在同等压力下比较 S-473 和 S-475 膜芯的差异; 从表 4 可看出, 相同的较低操作压力下 S-473 膜芯和 S-475 膜芯无明显差异。

综上所述, 高压的 S-475 膜芯通量优于 S-473 膜芯; 但 S-475 膜芯的操作压力更高, 选用哪种膜芯更具经济效益需从设备造价及运行成本来评估。

表 4 反渗透对 D-核糖树脂解析液的浓缩结果

Table 4 Result of concentration of resin eluent by reverse osmose

批次	膜芯	进料体积/L	出来体积/L	进口压力 /MPa	出口压力 /MPa	温度/ $^\circ\text{C}$	平均通量 /($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	透析液旋光度
实验 1	S-473	5	3.1	3.8~4.0	3.8~4.0	30~36	7.75	0
实验 2	S-473	5	2.8	3.8~4.0	3.8~4.0	15~36	7.8	0
实验 3	S-475	5	3.26	4.4~4.8	4.4~4.8	18~36	13.6	0
实验 4	S-475	5	3.18	4.4~4.8	4.4~4.8	15~36	13.25	0
实验 5	S-475	5	2.64	3.4~3.6	3.4~3.6	32~36	8.25	0

2.2.2 反渗透膜通量变化趋势

在反渗透浓缩 D-核糖树脂解析液的试验过程中, 通量的变化是否存在拐点, 对工业化应用具有重要的意义。如有拐点的存在, 出现拐点的位置可能就是最有经济效益的浓缩终点。

1) S-473 通量变化趋势

从图 4 可看出, S-473 膜芯每 20 min 的平均通量都在缓慢下降, 但没有明显的拐点存在。但在透析出一半料液, 即浓

度增加 1 倍左右时通量已经非常小, 因此建议工业中浓缩到原浓度 1 倍左右, 即糖度 11%~12% 为宜。

2) S-475 膜芯通量变化趋势

试验过程中每间隔 20 min 或者 10 min 计量透析液累计总量, 计算这段时间内的平均通量, 实验重复 2 次, 结果如图 5 所示。可以看出, S-475 膜芯存在明显的拐点, 在试验进行了 40 min 后, 通量有比较大的减小。进料 5 L, 试验运行 40 min, 透析出 2.5 L 料液, 浓缩 1 倍; 这个位置正好是通量的拐点。

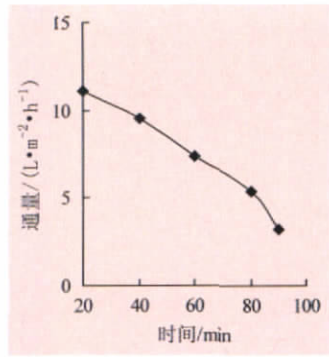


图 4 S-473 膜芯通量变化趋势
Fig. 4 S-473 membrane flux vs time

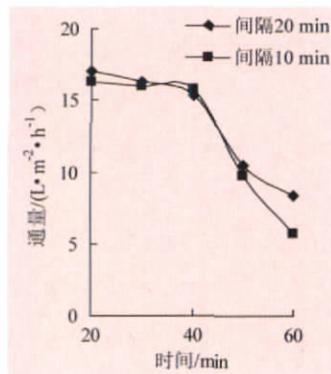


图 5 S-475 膜通量变化趋势
Fig. 5 S-475 membrane flux vs time

2.2.3 RO 膜清洗情况

两种膜芯的清洗均比较容易,试验结束后,用三达公司生产的 90 号清洗剂配制 pH 10 左右的溶液,在 30~40℃清洗 20 min,通量恢复到试验的水平。

2.2.4 运行成本分析

由对通量的变化趋势分析而得,两种膜芯在实现工业化时均以浓缩到原浓度 1 倍为宜;这样最有经济效益。分析两种膜芯的不同运行成本,并与常规蒸发法进行比较,结果见表 5(蒸汽价格按 180 元/t 计算)。

表 5 不同浓缩方式经济分析
Table 5 Economical comparison of various concentration methods

浓缩方式	浓缩倍数	膜芯数量/支	运行压力/MPa	运行成本/(元·t ⁻¹)
三效蒸发	1	—	—	60
反渗透	S-473	1	4	16.88
	S-475	1	5	11.86

从降低运行成本的角度考虑,S-475 膜芯用于工业化更具经济效益。

2.2.5 工业化应用

经对比后,选择 S-475 膜芯用以工业化预浓缩 D-核糖

树脂解析液;目前该技术正在推广中。

3 结论

1) 平板膜处理 D-核糖发酵液的酸化液是可行的。经试验验证,选用 S-605 平板膜片代替板框过滤 D-核糖发酵液的酸化液,提高了滤液质量,进而提高 D-核糖的产品质量。该技术已得到工业化应用。

2) 先对 D-核糖树脂解析液进行预浓缩,再蒸发浓缩可有效降低单位生产成本。选用 S-475 反渗透膜芯对 D-核糖树脂解析液进行预浓缩,浓缩到原浓度 1 倍时最具经济效益。目前该技术正在推广中。

参考文献 (References)

- [1] De Wulf P, Vandamme E J. Production of D-ribose by fermentation [J]. *J Appl Micro Biotechnol*, 1997, 48: 141-148.
- [2] 王树庆, 张永梅. D-核糖的生产及应用 [J]. *发酵科技通讯*, 2001, 30: 12-14.
Wang Shuqing, Zhang Yongmei. *Fajiao Keji Tongxun*, 2001, 30: 12-14.
- [3] 杨新超, 刘建军, 赵祥颖. D-核糖的性质、生产及应用[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2005, 44: 197-202.
Yang Xinchao, Liu Jianjun, Zhao Xiangying. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2005, 44: 197-202.
- [4] 郭红珍, 杨璐芳. 膜分离技术在果蔬加工中的应用 [J]. *食品研究与开发*, 2003, 24(4): 109-111.
Guo Hongzhen, Yang Lufang. *Food Research and Development*, 2003, 24(4): 109-111.
- [5] 耿敬章, 仇农学. 膜分离技术及其在果汁加工中的应用 [J]. *食品工业*, 2005(2): 36-37.
Di Jingzhang, Qiu Nongxue. *The Food Industry*, 2005(2): 36-37.
- [6] 张远志, 欧阳晓江, 逯河元. 反渗透膜浓缩绿茶汁的研究[J]. *食品科学*, 2004, 25(6): 127-128.
Zhang Zhiyuan, Ouyang Xiaojiang, Lu Heyuan. *Food Science*, 2004, 25(6): 127-128.
- [7] 贾秋英, 吴兆量, 郑辉杰, 等. 超滤膜过程去除 D-核糖发酵液中杂蛋白的工艺研究[J]. *膜科学与技术*, 2005, 25: 30-37.
Jia Qiuying, Wu Zhaoliang, Zheng Huijie, et al. *Membrane Science and Technology*, 2005, 25: 30-37.

(责任编辑 赵佳)

《科技导报》“研究论文”栏目征稿

《科技导报》以发表国内外科学技术各学科专业原创性学术论文为主,同时刊登阶段性最新科研成果报告,以及国内外重大科技新闻,快速、全方位、高密度、大容量提供科技信息。“研究论文”栏目专门发表自然科学、工程技术领域具有创新性的研究论文,要求学术价值显著、实验数据完整、具有原始性和创造性,同时应重点突出、文字精炼、引证及数据准确、图表清晰,并附中、英文摘要以及作者姓名、所在单位、通信地址、关键词等信息。本栏目欢迎广大一线科技工作者投稿。投稿网址:www.kjdb.org;投稿信箱:kjdbbjb@cast.org.cn。