

## 利用乳化液膜分离丙氨酸的研究

谌竟清 尹卫平 赵永欣 于立军 陈康

(天津大学化工系 天津 300072)

**摘要** 对乳化液膜技术分离丙氨酸进行了实验研究,从而探索了从味精生产过程的“第二次等电点结晶母液”中回收丙氨酸的新途径。采用二-(2-乙基己基)磷酸为载体和表面活性剂失水山梨醇单油酸酯、磺化煤油组成液膜体系。研究了影响乳化液膜提取的各种因素,确定了适宜的分离条件。丙氨酸的单级提取率超过60%,浓缩3倍以上。对该液膜体系在交流高压静电场作用下,箱式破乳器的破乳过程,建立了破乳速率和相关操作因素间的定量关系。

**关键词** 丙氨酸, 乳化液膜, 分离, 静电破乳

乳化液膜技术是近二十年来研究、开发的一种新型化工分离方法<sup>[1]</sup>。在发酵产物的分离与纯化及酶的封装等领域的应用有着很好的前景<sup>[2~8]</sup>。它的应用还包括废水处理、湿法冶金、医药等诸多方面<sup>[9,10]</sup>。该技术的特点是:通过高度分散的微细液界面液膜的传质,比溶剂萃取和离子交换等传统的分离方法具有传质速度快、选择性高、萃取与反萃取同步完成、能耗低;废水少等一系列的优点。

按中国目前的味精生产规模,作为中间产品的谷氨酸每年已达30万吨以上。经测定谷氨酸发酵液中丙氨酸含量约为谷氨酸的1-2%。丙氨酸(Ala)在医药、食品、酿酒、化妆品、生化试剂等诸方面具有广泛的应用价值。本文研究丙氨酸的ELM分离及浓缩技术,以探索从谷氨酸生产的新一代,“等电-离交”过程中有效回收丙氨酸<sup>[11,12]</sup>。如此大量的丙氨酸若能加以有效回收,显然具有其重大意义。

### 1 材料和方法

#### 1.1 试剂

丙氨酸,北京制药二厂,工业品;磺化煤油,上海金山石油化工厂,二-(2-乙基己基)磷酸-D2EHPA,天津化学试剂一厂,工业品;失水山梨醇单油酸酯(Span 80)上海大众制药厂,工业品;DL-丙氨酸,生物纯。

#### 1.2 仪器设备

均质器,天津四方电器设备厂,转速0~20000r/min,中频高压电源,自行研制,交流方波型,电压5000~30000V,频率5.2~20kHz;板式破乳器,自制,电极距可调(5~60mm);721分光光度计,上海第三分析仪器厂;WYX原子吸收光谱仪,沈阳分析仪器厂。

#### 1.3 方法

本文于1995年7月3日收到。

均质器制乳；常规搅拌法进行提取；磷酸铜悬浊液比色法测丙氨酸；钾示踪法原子吸收光谱测液膜破碎率；高压静电法破乳。

## 2 液膜体系的确定

丙氨酸等电点的 pH 值为 6.01。据其电离特性，乳化液膜宜采用“Ⅰ型促进传递的体系”，即需选用一种能解离的络合物作为液膜传递载体。综合考虑待分离的高流分等电点结晶母液的介质 pH 值、杂质、选择性等方面的特点，选用 D2EHPA 作为分离载体，Span 80 为表面活性剂，磺化煤油作为稀释剂，由此三成分组成膜相。料液为外相，选硫酸溶液为内相，膜相和内相通过制乳成为乳液或称为乳相。这种油包水(W/O/W)型乳化液膜的分离原理示于图 1。图 1 表明，Ala<sup>+</sup>或 H<sup>+</sup>和载体结合后，通过膜界面由外相向内相或内相向处相传递。

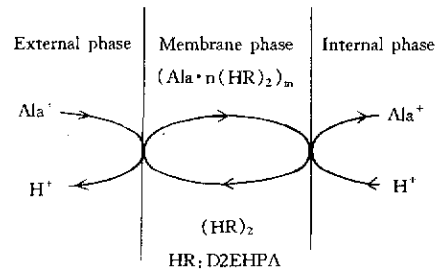


图 1 丙氨酸 ELM 分离原理

Fig. 1 The separated mechanism of alanine by ELM

为对实验结果进行定量描述，作如下规定。

(1) 未提取率

$$\theta = \frac{c_e \cdot V_{ef}}{c_{e0} \cdot V_{e0}} \times 100\% \quad (1)$$

由 (1) 式，提取率应为  $1 - \theta$ 。

(2) 破碎率

$$B_r = \frac{V_{ef} \cdot c_{ef}}{V_{in} \cdot c_{in}} \times 100\% \quad (2)$$

(3) 以溶胀率描述由于水的渗透和夹带作用造成乳液体积增大的百分率。

$$S_w = \frac{V_{ef} - c_{ef}}{V_{in}} \times 100\% \quad (3)$$

(4) 破乳速度

$$Q = \frac{V_{ef}}{V_{it} \cdot t} \times 100\% \quad (4)$$

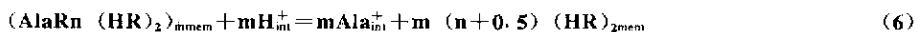
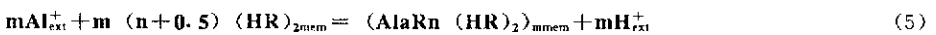
## 3 实验结果和讨论

预选的 ELM 分离实验条件为：外相起始 pH 值 6；外相起始丙氨酸浓度为 6~7g/L；内相酸度， $[H^+] = 1.5 \text{ mol/L}$ ；膜相组成 (V/V)，磺化煤油：D2EHPA：Span80=86：10：4；外水相：乳相 (V/V)=4：1；膜相：内相=10：1。

经实验确定，搅拌转速 5000r/min，时间 3min，内相流加是适宜的制乳条件。

### 3.1 外相起始 pH 值

外相起始 pH 值对提取影响结果如图 2 所示，外相起始 pH 值提高，对提取有利。外相，内相中的丙氨酸和膜相以二聚体存在的载体 D2EHPA 有如下反应平衡<sup>[2,15]</sup>：



平衡常数分别为

$$K_1 = \frac{[(AlaRn(HR)_2)_m]_{mem} [H^+]_{ext}^m}{[Ala^+]_{ext}^m [(HR)_2]_{mem}^{m(n+0.5)}} \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{[Ala^+]_{int}^m [(HR)_2]_{mem}^{m(n+0.5)}}{[(AlaRn(HR)_2)_m]_{mem} [H^+]_{int}^m} \quad (8)$$

根据内外相物质通过液膜传递互为逆过程的化学位关系，又有：

$$K_1 = \frac{1}{K_2} \quad (9)$$

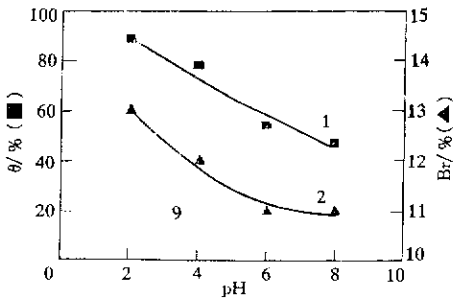


图 2 外相起始 pH 对提取的影响

Fig. 2 Effect of initial pH in the external phase on the extraction of alanine

由 (7)、(8)、(9) 式

$$\frac{[H^+]_{int}}{[H^+]_{ext}} = \frac{[Ala^+]_{int}}{[Ala^+]_{ext}} \quad (10)$$

(10) 式表明, 内外相  $[H^+]$  的差异是  $Ala^+$  传质的基本推动力, 这种差异越大, 越有利于传质, 和图 2 的实验结果一致。但是, 外相起始 pH 值过高也有不利, 因为 D2EHPA 在碱性条件下不稳定, 过高的 pH 值还会降低外相  $Ala^+$  的浓度, 均不利于分离。从 (10) 式看, 外相 pH 低不利于丙氨酸传质, 也使乳微滴不稳定。

图 2 还表明, 外相起始 pH 值低, 破碎率大, 即微滴易破碎, 其原因在于, 大量质子存在, 会抑制 Span80 所含多个羟基的  $[H^+]$  电离, 使表面活性剂 Span80 分子覆盖的膜层表面膜电位降低, 界面张力减小, 膜稳定性下降而导致破碎。漏出的内相使提取物质回归外相, 表现出提取率下降。

### 3.2 内相酸度

选硫酸作为内相主要是基于其氧化性低于硝酸, 又极难和有机相互溶。内相酸度对 Ala 提取的实验结果如图 3 所示。可以看出, 内相酸度高有利于丙氨酸的提取, 这和 (10) 式的推论一致。但  $[H^+]$  过高会使膜电位下降, 界面张力降低, 造成液膜破碎率增大, 同时会使内, 外相水活度增大, 膜相溶胀率提高, 这些均不利于提取。

### 3.3 载体和表面活性剂浓度

载体浓度影响的实验结果示于图 4。作为载体, 膜相 D2EHPA 浓度的提高显然有利于丙氨酸的传质。但随 D2EHPA 浓度的升高提取率提高的同时, 表征丙氨酸浓缩倍数的内相丙氨酸浓度并非一直提高, 而是有一个最大值, 这是因为膜相 D2EHPA 浓度过高时, 乳液溶胀率增大, 随 D2EHPA 转移的水在加剧渗透溶胀的同时稀释了内相。此外, 除了溶胀的原因外, D2EHPA 浓度的增加, 降低了液膜表面活性剂的浓度, 致使破碎率亦随之增大。

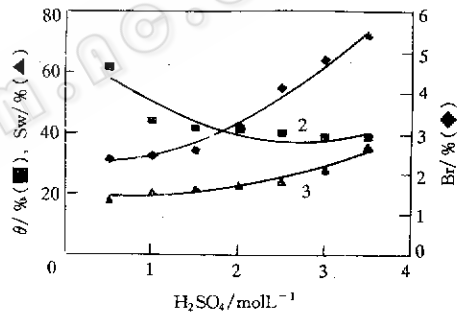


图 3 内相酸度对提取的影响

Fig. 3 Effect of initial  $H_2SO_4$  concentration in the internal phase on the extraction

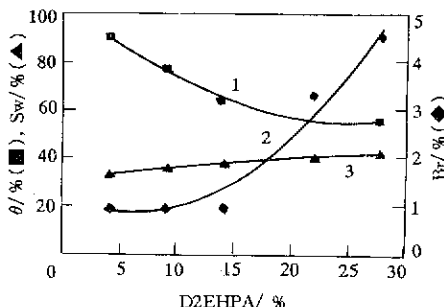


图 4 D2EHPA 浓度对提取的影响

Fig. 4 Effect of D2EHPA concentration on the extraction

载体浓度影响的实验结果示于图 4。作为载体, 膜相 D2EHPA 浓度的提高显然有利于丙氨酸的传质。但随 D2EHPA 浓度的升高提取率提高的同时, 表征丙氨酸浓缩倍数的内相丙氨酸浓度并非一直提高, 而是有一个最大值, 这是因为膜相 D2EHPA 浓度过高时, 乳液溶胀率增大, 随 D2EHPA 转移的水在加剧渗透溶胀的同时稀释了内相。此外, 除了溶胀的原因外, D2EHPA 浓度的增加, 降低了液膜表面活性剂的浓度, 致使破碎率亦随之增大。

Span 80 为非离子型表面活性剂, 它在膜相的浓度变化对  $Ala^+$  传质速度的影响示于图 5。其浓度从 10% 降至 1.5% 时, 由于膜

相粘度下降，传质阻力减小，造成传质速度上升。Span 80 浓度过小（如 0.5%）不足以包裹乳微滴，乳滴易破碎，此时传质速度反而下降。

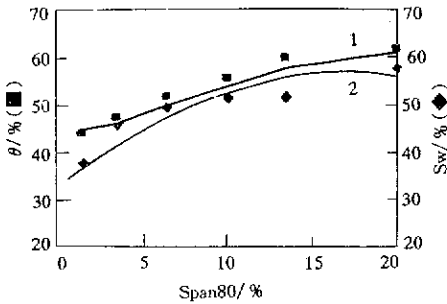


图 5 不同 Span 80 浓度下的动力学曲线

Fig. 5 The kinetic curve at various Span 80 concentration

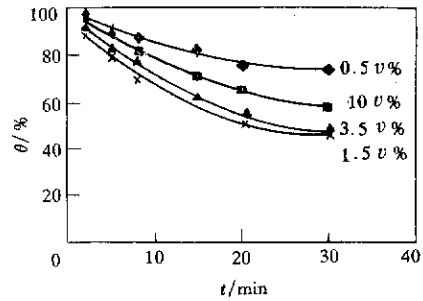


图 6 Span 80 浓度对提取和溶胀的影响

Fig. 6 Effect of various Span 80 concentration on the extraction and swelling

对本液膜体系，内相 [H<sup>+</sup>] 为 1.5mol/L，外相 pH 值为 6 时，可估算得内相离子强度约为 0.85，而外相离子强度接近于零，这造成内外相化学位梯度较大，水分子有由外相向内相转移的趋势，而 Span 80 分子的亲水基（羟基）有强烈水合作用，通过乳微滴的表面 Span 80 分子的这种作用，亦可造成外相不向内相转移，乳液溶胀。Span 80 粘度升高，提取率下降，溶胀率升高。图 6 的实验结果表明了这些规律。

### 3.4 搅拌速度

搅拌速度影响相接触程度。不同搅拌速度下的提取实验结果示于图 7。结果表明，提高搅拌速度，乳滴所受剪切力加大，滴径变小，总的传质面积增大，传质速度增加，提取率变大，溶胀率也同时上升。此时，由于乳滴变小，液膜变薄，破碎率相应增加，转速高到一定数值后，膜破碎使内相漏出的作用强于传质效果的增加，实际提取率反而下降。

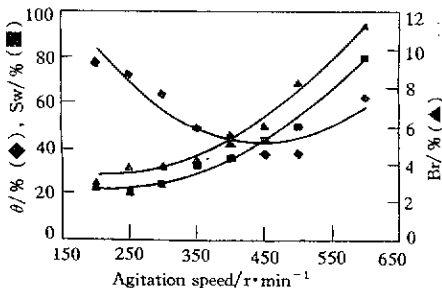


图 7 搅拌速度的影响

Fig. 7 Effect of agitatin speed on the exrtaction

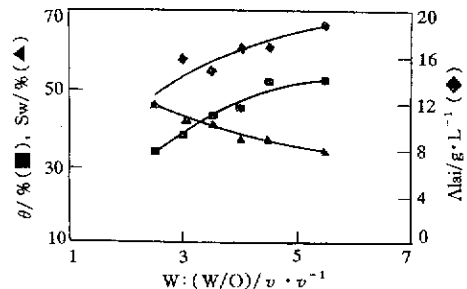


图 8 外乳比的影响

Fig. 8 Effect of the external-emulsion phase ratio

### 3.5 外相-乳相比和膜相-内相比

图 8 实验结果表明外相和乳相体积比的影响。高外-乳比时，由于乳相的丙氨酸容量有限，提取率并不高，但此时丙氨酸和水竞争传递处于优势，使溶胀率低，内相丙氨酸

浓度高。反之，低外-乳比时，虽然由于乳相丙氨酸容量过剩，提取率高，但乳相相对体积大，搅拌下有可能形成新的乳滴包容一些外相，使溶胀率变大。

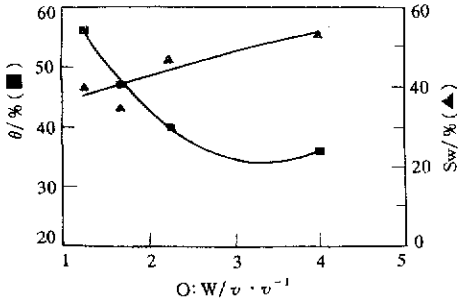


图 9 膜-内比的影响

Fig. 9 Effect of the membrane-internal phase ratio

膜相和内相体积比的影响如图 9 所示。膜-内比增加，参与传质的表面活性剂、载体量增加，膜相传递量大，丙氨酸和水的传质速度均加快，溶胀率和提取率均增加。

通过以上研究，确定提取丙氨酸的适宜条件为：制乳转速 5000r/min，时间 3min，内相流加；提取搅拌转速 450r/min，膜相比比 (V/V)：磺化煤油 76%，D2EHPA20%，Span 80 4%；外相、膜相、内相体积比为 12 : 2 : 1；内相 [H<sup>+</sup>] 为 1.5mol/L (硫酸)。在上述条件下，经 30min 提取，单级接触提取率达

60%以上，和外相比，对丙氨酸浓度为 6~7g/L 的料液，内相浓缩三倍多。

在相同条件下，作为杂质的谷氨酸、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度分别为 15g/L 和 10g/L 时，其提取率仅分别为 15% 和 12%，显然有利于丙氨酸和它们的分离。

### 4 破乳

用平板电极高压静电箱式破乳器破乳。破乳电压、频率、电极距等操作因素对破乳速率有重要的影响。实验表明，电压升高有利于乳相微滴的极化和拉伸，并使其扰动增加而聚结长大，油水分层。高频下，频率作为影响破乳率因素的研究尚不多见。研究中发现，破乳速率随频率的升高而上升，因为频率增高，意味着电场的极性变化增快，乳相输入能量强度增大，微滴中水分子的偶极振荡加强，促进了微滴的结合。当作用于破乳器两侧的电极距变小时，作用于乳相的电场强度增大，使破乳速率增大；反之，破乳速率下降。

对以上情况下的破乳进行综合研究，可以导出上述诸因素影响破乳速率的经验方程为：

$$Q = KE^2 f^{0.88} / D^2 + b \tag{11}$$

式中，K, b 为经验常数。通过计算机拟合，求得 25℃ 条件下， $K = 7.67 \times 10^{-2} \left( \frac{\text{mm}^2}{\text{kV}^2 \text{kHz}^{0.88} \text{min}} \right)$ ， $b = 1.22 \times 10^{-21} / \text{min}$ 。

(11) 式中破乳速率和电场强度平方成正比，这和 Hsu E. C. 的研究结果一致<sup>[14]</sup>。以 (11) 式对实验数据模拟的结果如图 10 所示，二者符合良好。

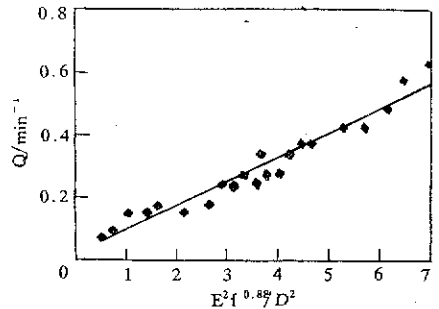


图 10 破乳速率的计算机模拟

Fig. 10 Computer simulation of demulsification rate

## 符 号 说 明

$c_{e0}$ 、 $c_e$ ——外相起始、提取后的丙氨酸浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $V_{i0}$ ——内相初始体积/ml  
 $c_{ef}$ 、 $c_{ie}$ ——外相最终、内相起始钾离子浓度/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $E$ ——电压/kV  
 $f$ ——频率/kHz  
 $S_w$ ——破乳速率/ ( $\text{L}/\text{min}$ )

$t$ ——乳液时间/min  
 $V_{e0}$ 、 $V_{ef}$ ——外相起始、外相最终体积/ml  
 $V_{id}$ 、 $V_{if}$ ——已破乳液体积、提取后乳液体积/ml  
 $V_{i0}$ ——初始乳液体积/ml  
 $\theta$ ——未提取率/%  
 $S_{i0}$ ——乳液溶胀率/%  
 下标: int/内相; ext/外相; mem/膜相

## 参 考 文 献

- [1] Li N N. U S Patent, 3410794, 1968.
- [2] Itoh H, Thien M P, Hattion T A *et al.* J membrane Sci, 1990, **51**: 309~322.
- [3] Itoh H, Thien M P, Hattion T A *et al.* Biotech and Bioeng, 1990, **35**: 853~860.
- [4] Scholler C, Chaudhuri J B, Pyle D L. Biotech and Bioeng, 1993, **42**: 50~58.
- [5] Boey S C, Garcia Dell Cerro M C, Pyle D L. Chem Eng Res Des, 1987, **65**: 218~223.
- [6] Lee S C, Lee W K. J Chem Technol Biotechnol, 1992, **55**: 251~261.
- [7] Mohan R R, Li N N. Biotechnol and Bioeng, 1974, **16**: 513~523.
- [8] Mohan R R, Li N N. Biotechnol and Bioeng, 1975, **17**: 1137~1156.
- [9] Li N N. AIChEJ, 1971, **17** (2): 459~463.
- [10] Draxler J, Fürst W Marr R J J. Membrane Sci, 1988, **38**: 281~293.
- [11] 湛竟清, 宋正孝, 姜志新等. 中国专利, CN88106847.0, 1988.
- [12] 湛竟清, 宋正孝, 姜志新等. 中国专利, CN91104354.3, 1991.
- [13] Huang T C, Juang R S. Ind Eng Chem Fundam, 1986, **25** (4): 752~757.
- [14] Hsu E C, Li N N. Sep Sci and Technol, 1985, **20**: 115~150.

## A Study on Separation of Alanine Using Emulsion Liquid Membranes

Shen Jingqing Yin Weiping Zhao Yongxin Yu Lijun Chen Kang

(Department of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** The separation of alanine by emulsion liquid membranes in laboratory scale is studied, thus explores a new way for recovery of alanine from the "secondary isoelectric point crystallization" mother liquid in the production process of gourmet powder. D2EHPA, Span 80 and Sulphonating-kerosene are used as carrier, surfactant and diluent, respectively, to compose the liquid membrane system. The affecting factors of ELM extraction are investigated and some suitable separation conditions are established. The extraction of alanine in one batch stage is over 60% and alanine is concentrated over 3 times. The demulsification process in high electrostatic field with box install is researched and the functional relation between the demulsification rate and the related operating factors is obtained.

**Key words** Alanine, emulsion liquid membrane, separation, electrostatic demulsification