

浓缩核黄素发酵液制取饲料添加剂

陆文清 章克昌 吴佩琮
(无锡轻工大学生物工程学院, 无锡 214036)

摘要 从发酵液直接制取作为饲料添加剂的核黄素颗粒(含VB₂约10%)具有很大的实用价值。通过对重力沉降、过滤和离心等分离方法的试验,发现离心分离是去核黄素发酵液中的机械水分的好方法,而重力沉降和过滤除水在工业生产中均存在着较大的困难。离心获得的浓缩的发酵液经干燥、粉碎和筛分以后可制得流动性好,容易与大宗饲料均匀混合的核黄素颗粒。在实际生产中利用喷雾和流化干燥离心获得的发酵浓缩物将取得更为理想的效益。

关键词 核黄素; 发酵; 提取

分类号 S816.7

0 前言

将发酵液制成干燥成品的方法较多,喷雾干燥是比较常用的方法,但喷雾干燥核黄素发酵液获得的干粉很难与大宗饲料均匀地混合,将其混合到水中配制液体饲料时会形成难以破碎的浆块状。采用普通气流干燥获得的干物料流动性较差,粉碎时会形成大量带电粉尘,这些粉尘在空气中很容易吸湿结块,也很难与大宗饲料均匀混合。只有流动性好,直径在100~200 μm之间的干燥核黄素颗粒(VB₂含量一般不低于5%)才能均匀地与大宗饲料混合。核黄素发酵液中除了核黄素和少量的菌体外,其它几乎都是水,这些水绝大部分是自由水。为降低能耗,在进行物料干燥之前,应尽量用机械方法把自由水分除掉。常用的除水增浓单元操作有重力沉降、过滤和离心。

1 器材与方法

1.1 实验材料

核黄素发酵液 无锡轻工大学生化工研究室制备。

1.2 仪器设备

显微镜 上海江南仪器厂产品; 沉降柱(h 500 mm, D 40 mm) 作者自制; 过滤器 作者自制; NDJ1型旋转式粘度计 上海天平厂产品; 旋片式真空泵 浙江黄岩医疗器械厂产品; 80-2式离心沉淀器 上海手术器械厂产品; Hitachi 冷冻高速离心机 日本进口。

另有秒表、烘箱、碾钵等。

1.3 测定方法

核黄素含量: 以分光光度法^[1]测定。

2 实验结果与讨论

2.1 重力沉降除水

核黄素发酵液是悬浮液。悬浮液中颗粒的沉降多属于干涉沉降, 与颗粒的自由沉降有明显区别。每个颗粒因受到附近颗粒的干扰, 使得周围流体中的速度梯度增大, 相应的剪应力也增大, 颗粒在下降过程中受到比自由沉降时更大的阻力, 而且随着沉降过程的进行, 阻力越来越大, 而沉降速度则越来越小。所以悬浮液中固形物的实际沉降速度很难精确计算。通常是用小型长管沉降实验测得的沉降过程曲线来推测沉降速度和进行设备选型、设计^[2]。

用长500 mm, 直径40 mm 的有机玻璃管进行沉降核黄素发酵液实验。测得沉降界面高度随时间的变化曲线, 见图1。

由上述实验结果可以看出, 采用重力沉降增浓脱水要很长时间, 核黄素发酵液很容易受杂菌污染, 所以用重力沉降法进行增浓脱水是不合适的。

2.2 过滤除水

过滤的能耗很小, 是工业生产中最常用的除水方法^[3]。

实验中采用旋片式真空泵提供压力差, 做平底漏斗过滤实验, 求算过滤常数 K 和滤饼压缩性指数 s 。实验结果见表1, 表2, 表3和图2, 图3等。

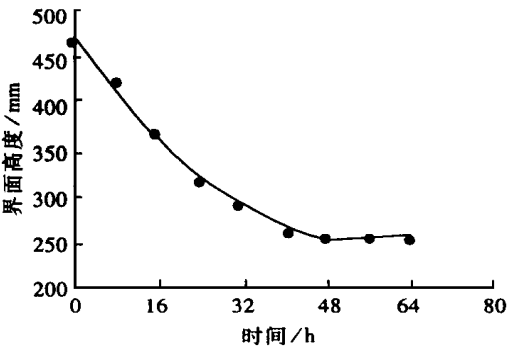


图1 沉降界面高度随时间的变化

表1 各过滤压力差下的过滤时间 s

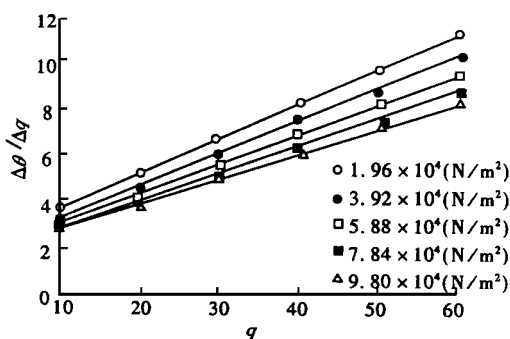
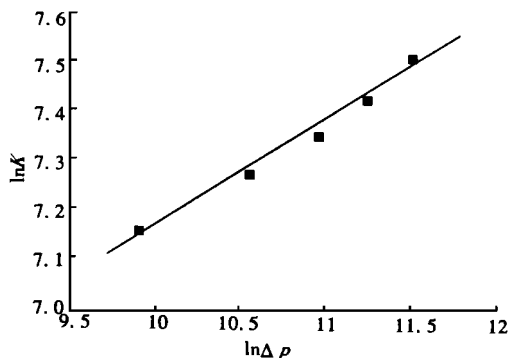
单位面积滤液量 $q/(\text{dm}^3/\text{m}^2)$	过滤压力差 $\Delta P/(\text{kN}/\text{m}^2)$				
	19.6	39.2	58.8	78.4	98
0	0	0	0	0	0
10	36	33	31	29	28
20	86	79	74	69	66
30	151	139	130	121	115
40	232	213	199	185	175
50	329	302	281	261	246
60	444	406	377	350	329

表2 各过滤压力差下的 $\Delta\theta/\Delta q$ 值

单位面积滤液量 $q/(\text{dm}^3/\text{m}^2)$	过滤压力差 $\Delta P/(\text{kN}/\text{m}^2)$				
	19.6	39.2	58.8	78.4	98
10	3.6	3.3	3.1	2.9	2.8
20	5.4	4.6	4.3	4.0	3.8
30	6.5	6.0	5.6	5.2	4.9
40	8.1	7.4	6.9	6.4	6.0
50	9.7	8.9	8.2	7.6	7.1
60	11.5	10.4	9.6	8.9	8.3

表3 数据分析结果

过滤压力差 $\Delta P/(\text{kN}/\text{m}^2)$	斜率/ (s/m^2)	过滤常数 $K/(\text{mm}^2/\text{s})$	$\ln \Delta P$	$\ln K$
19.6	158 000	1 268	9.883	7.145
39.2	142 000	1 406	10.576	7.249
58.8	130 000	1 538	10.982	7.338
78.4	120 000	1 667	11.270	7.419
98	110 000	1 820	11.493	7.507

图2 q 与 $\Delta\theta/\Delta q$ 的关系图3 $\ln\Delta P$ 与 $\ln K$ 的关系

过滤基本方程为

$$\frac{dq}{d\theta} = \frac{\Delta P}{\mu r(L + L_e)} \quad (1)$$

式中 q 为单位过滤面积获得的滤液量 (m^3/m^2); θ 为过滤时间 (s); ΔP 为过滤压力差 (N/m^2); μ 为滤液粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$); r 为滤饼比阻力 (m^{-1}); L 为滤饼厚度 (m); L_e 为过滤介质当量滤饼厚度 (m)。

若每获得 1 m^3 滤液所得的滤饼体积为 $\lambda \text{ m}^3$, 则得 $L = \lambda q$, $L_e = \lambda q_e$ 。

过滤方程变换为

$$\frac{dq}{d\theta} = \frac{\Delta P}{\lambda \mu r(q + q_e)} \quad (2)$$

对于可压缩滤饼, 比阻 r 是压力差 ΔP 的函数, 即

$$r = r' \Delta P^s$$

式中 r' 为常数, s 为物料滤饼可压缩性指数。

令 $k = 1/\mu\lambda r'$, 则上述方程变换为

$$\frac{dq}{d\theta} = \frac{k\Delta P^{1-s}}{(q + q_e)} \quad (3)$$

对于恒压过滤, ΔP 为常数。

将上述关系积分得 $(q + q_e)^2 = 2k\Delta P^{1-s}(\theta + \theta_0)$, θ_0 为获得与过滤介质相当阻力的滤饼所需的时间。令 $K = 2k\Delta P^{1-s}$, 将上述关系式微分, 得

$$\frac{d\theta}{dq} = \frac{2}{K}q + \frac{2}{K}q_e \quad (4)$$

(4) 式所似表示为 $\frac{\Delta\theta}{\Delta q} = \frac{2}{K}q + \frac{2}{K}q_e$, 将实验数据代入, 得表2。

以 q 对 $\Delta\theta/\Delta q$ 作图2, 得表3。以 $\ln\Delta P$ 对 $\ln K$ 作图3。直线斜率为0.22, 由方程 $K = 2k\Delta P^{1-s}$ 得 $\ln K = (1-s)\ln\Delta P + A$, A 为截距。又得 $1-s = 0.22$, 物料滤饼压缩性指数 $s = 0.78$, 即物料滤饼常数 $K = A^e \Delta P^{0.22}$ 。

若不计滤布阻力, 过滤方程可简化为

$$q = \sqrt{K\theta} \quad (5)$$

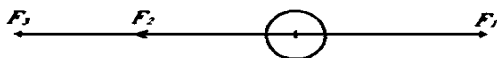
若实际操作中采用 294 kPa (表压 $3 \text{ kgf}/\text{cm}^2$) 恒压过滤, 则过滤常数 $K = (3/1)^{0.22} \times 1.82 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} = 2.32 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ 。当过滤时间为 20 min , 则单位面积滤液量 $q = \sqrt{K\theta} =$

$2.32 \times 10^{-5} \times 1200 \text{ m}^3/\text{m}^2 = 0.167 \text{ m}^3/\text{m}^2$. 过滤速度较慢。

核黄素见光易分解,卸渣时核黄素容易损失,从试验结果看,采用过滤操作滤除发酵液中的自由水分还存在不少困难。

2.3 离心沉降除水

离心沉降是依靠离心力的作用而实现的固液分离单元操作^[4]。在离心力场中颗粒的沉降速度极慢,而且可以分离出直径为 $1 \mu\text{m}$ 甚至更小的细粉末。与重力沉降相似,在离心场中沉降颗粒在运动方向上受3个力作用:



惯性离心力 $F_1 = (\pi/6) \cdot d^3 \rho_s r \omega^2$; 向心力 $F_2 = (\pi/6) \cdot d^3 \rho r \omega^2$; 运动阻力 $F_3 = (\pi/4) \cdot d^2 \lambda \cdot (\rho u^2/2)$, 式中 λ 为阻力系数。

颗粒在离心力场中迅速达到受力平衡: $F_1 = F_2 + F_3$.

得沉降速度 $u = \sqrt{(4d(\rho_s - \rho)/3\lambda\rho) F_r g}$,

分离因素 $F_r = r \omega^2/g$.

一般工业用离心机的分离因素均在3000以上,酵母菌丝体及其碎片可以在极短的时间内充分沉降。

分析重力沉降和离心所得的上清液,发现残余的核黄素仍有 $400 \sim 800 \text{ mg/L}$, 高于对应条件下核黄素的溶解度。在显微镜下可以看到上清液中还有许多核黄素针状晶体,这些分散的针状晶体极小,它们的最小当量直径仅有 $0.6 \mu\text{m}$ 左右,由于布朗运动而具有扩散能力,在重力场或低离心场作用下,长期处于悬浮状态,不能沉降分离。

实验发现,分离因素 F_r 与可分离颗粒的极限当量直径 d_e 之间存在 $F_r = qT/(g d_e^4 \Delta\rho)$ 的关系式^[2], 式中 T 为绝对温度(K); d_e 为颗粒当量直径(μm); $\Delta\rho$ 为固液相密度差(g/cm^3); g 为重力加速度(cm/s^2).

取 $T = 300 \text{ K}$, $d_e = 0.6 \mu\text{m}$, $\Delta\rho = 0.038 \text{ g/cm}^3$, $g = 980 \text{ cm/s}^2$, 得

$$F_r = 9 \times (300/980) \times 0.6^4 \times 0.038 = 560$$

工业生产中运用的螺旋卸渣沉降分离机的分离因素 F_r 最大可达6 000,在此离心场中当量直径 d_e 为 $0.6 \mu\text{m}$ 的颗粒的沉降速度

$$u = \sqrt{(4d(\rho_s + \rho)/3\lambda\rho) g F_r}$$

颗粒极小,呈滞流运动, $\lambda = 24/R_e$.

$$u = (d_e^2(\rho_s + \rho)/18\mu) g F_r = 4.47 \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

校合 $R_e = \rho u d/\mu < 1$, μ 取上清液粘度 $10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

沉降速度极小,要求上清液中所有的核黄素针状小晶体全部沉降分离需要很长时间,这显然是不切实际的。为了给工业生产提供切实可行的指导,研究分离因素、分离时间和上清液中核黄素的残余质量浓度之间的关系是有意义的,见图4。分离因素 F_r 越大,分离达到平衡所需的时间越短。上清液中核黄素的平衡浓度与 F_r 有关,当 F_r 达到8 000时,再增加 F_r ,上清液中的核黄素浓度基本不再降低,在生产中可根据实际情况选用合适的分离因素 F_r 和分离时间 t 。

由离心制得的发酵浓缩物经80℃烘烤6 h以后, 水分可降至3%以下。再经碾磨筛分即可制得流动性好, 可以与大宗饲料以任何比例均匀混合的饲料添加剂。

3 干燥浓缩物料制成颗粒成品的工业化展望

3.1 浓缩物料的物理性状

从离心或过滤得到的核黄素发酵液浓缩物中含水量仍达80%以上, 物料呈膏糊状, 流动性极差, 粘附性极强(粘附在垂直表面上也不流落, 休止角可超过 $\pi/4$)。内含的水分以毛细管水、渗透水、吸附水等状态存在, 在物料中的传递速度极慢, 此时必须采用气流干燥或热交换等方法使物料中的水分汽化, 才能实现物料的进一步脱水干燥。

3.2 物料的输送和雾化粉碎

由于物料的粘度很大, 用普通的压力泵很难进行输送, 建筑工程中应用的HSB型灰浆泵具有压力高、能输送膏糊状灰浆、运行稳定可靠、适应能力强的特点, 这种泵在结构上作适当改进后, 输出压力可达2.94 MPa, 可满足膏糊状物料的输送要求^[5]。

物料的雾化粉碎是实现流态化和干燥造粒的必要前提, 粘联的糊状物料是无法进行流态化的。另外, 由于水分在物料中的传递阻力较大, 也必须设法将物料分散成很小的颗粒以减少传质阻力, 大幅度地降低干燥时间, 从而节省能耗, 提高成品质量。膏糊状物料的雾化, 必须选择压力高, 喷嘴不易阻塞的气流式雾化器, 国内研制成的三流二次式内气流雾化器在高粘度滤饼的直接喷雾中操作稳定, 已经过较长时间的生产考验, 完全可用于核黄素发酵液离心浓缩物的雾化粉碎。

3.3 流化床喷雾造粒干燥

符合实际应用的核黄素饲料添加剂必须是流动性好, 直径在100~200 μm 的颗粒物料, 流态化干燥不仅可以除水而且可以造粒, 比较适用于处理浓缩的核黄素发酵液。

图5为一简化的流化床喷雾造粒干燥流程^[5]。

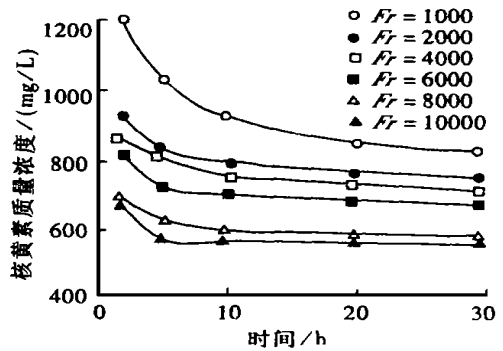
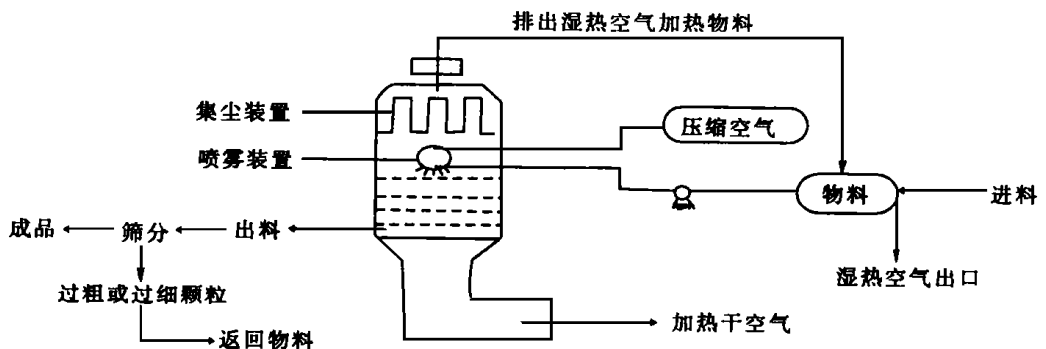


图4 上清液中核黄素的残余浓度与分离因数和分离时间的关系

从流化床内部结构可以看到,流化床喷雾干燥实际上是一个将喷雾干燥和流化床相结合的二级干燥系统。喷雾干燥为第一级,由于物料的粘度很大,形成的颗粒也比一般喷雾干燥形成的粉末大。所以雾化形成的大颗粒在此阶段不可能干燥到所需的湿含量。但颗粒在下落的短时间内在表面会形成一层干粉,使颗粒之间不发生粘联,从而为第二级流化干燥创造了有利的条件。物料在流化床中的停留时间可根据物料性质、产品要求和操作条件在较大范围内调节,经流化床干燥的物料,其最终含水量可降到极低值^[6]。

4 结 论

从发酵液直接制取作为饲料添加剂的核黄素颗粒(含VB₂约10%)具有很大的实用价值。通过对重力沉降、过滤和离心等分离方法的试验,发现离心分离是脱除核黄素发酵液中机械水分的好方法,而重力沉降和过滤除水在工业生产中均存在着较大的困难。浓缩的核黄素发酵液经干燥、粉碎和筛分以后可获得流动好、容易与大宗饲料均匀混合的核黄素颗粒。在实际生产中运用喷雾和流化干燥离心获得的发酵浓缩物将取得更为理想的效益。

参 考 文 献

- 1 蔡武成,袁厚积主编.生物物质常用分析方法.北京:科学出版社,1982.
- 2 金鼎五,孙启才主编.化学工业手册第22篇(固液分离).北京:化学工业出版社,1989.
- 3 姚玉英编.化工原理(上册).北京:化学工业出版社,1986.
- 4 孙启才,金鼎五主编.离心机原理结构与设计计算.北京:机械工业出版社,1986.
- 5 夏诚意,郭宜祐编.化学工业手册第16篇(干燥).北京:化学工业出版社,1989.
- 6 上海化工研究院,清华大学,成都工学院编.干燥技术进展(第二分册),沸腾干燥.上海:科技情报出版社,1976.

Studies on Making Feed Additive by Concentrating Riboflavin Fermentation Broth

Lu Wenqing Zhang Kechang Wu Peicong

(School of Biochemical Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract These is a great practical potential in producing riboflavin granule feed additive containing ca. 10% VB₂ from riboflavin fermentation broth directly. By testing of gravity settling, filtering and centrifugal separation, it was found that centrifuging was an effective method to remove mechanical-combined water from fermentation broth while both gravity settling and filtering were difficult to operate in industry. Riboflavin granule with excellent fluidity which could be mixed easily with buck feed could be produced from the concentrated fermentation broth by using the techniques of drying, grinding and sifting. More satisfied results in industrial scale could be speculated by spraying and fluidize-drying concentrated fermentation broth obtained by centrifuging.

Key-words ribofavin; fermentation; extraction

(责任编辑:秦和平)