

· 研究简报 ·

②  
123-127

# 发酵液中添加物对气泡聚合的影响

The Effect of Additions in the Fermented  
Solution on Bubble Coalescence

TQ 920.1

张红晶<sup>①</sup>  
Zhang Hongjing

周肇义<sup>②</sup>  
Zhou Zhaoyi

(① 重庆大学化工学院, 重庆, 630044; ② 四川联合大学化工学院; 第一作者 29 岁, 女, 讲师)

**摘要** 详细叙述了发酵液中无机和有机物对气泡聚合的影响, 并初步探讨了气泡聚合机理, 实验表明: 对不同的无机盐和有机物都存在一个使气泡聚合频率急速下降的过渡浓度区。

**关键词** 气泡; 聚合频率; 发酵液  
中国图书资料分类法分类号 TQ920.1

气泡聚合, 添加物, 有机物

**ABSTRACT** This paper presents a detail study of bubble coalescence in inorganic salts and organic compounds of fermented solution, and preliminary analyses the principle of bubble coalescence. The experiments show that the relationship between the solute concentration and coalescence frequency reveals the existence of sharp transition concentration.

**KEYWORDS** bubble; coalescence frequency; fermented solution

## 0 引言

发酵工业在国民经济中占有重要地位, 发酵液中氧的传递速率的大小是许多发酵过程控制步骤的关键, 由于氧的传递为液膜控制过程, 故氧的传递速率决定于氧的液相容积传质系数  $\alpha (=K_L a)$ ,  $\alpha$  是由氧传质系数  $K_L$  和气液接触比表面积  $a$  组合起来的复合参数, 其影响因素十分复杂。从传质角度分析, 除氧在发酵液中的扩散系数外, 气泡平均直径及其分布也是一个重要因素, 而这些因素又取决于发酵液中气泡的聚合。由于目前对气泡聚合现象了解不够深入<sup>[1]</sup>, 使得当前发酵设备的设计和操 作没有可靠依据, 造成了很大的浪费。本文研究了发酵液中添加物对气泡聚合的影响, 对进一步研究发酵中的  $\alpha$  和提高发酵过程中氧的利用率将有重要意义。

· 收文日期 1996-09-06

本文受国家自然科学基金资助

## 1 实验和测量方法

图1是测定气泡聚合频率的实验装置图,在实验开始前,检查是否漏气,安装毛细管时使之恰好接触,考虑到气泡从毛细管口脱离到形成稳定的气泡有一个过程,因此,在安装毛细管时尽量深入溶液,让气泡在溶液中有足够的上升空间,使之在形成稳定的气泡后进行观察,然后打开气瓶,调节缓冲阀和流量计,使产生的气泡单个冒出,并且使两个毛细管产生的气泡同步,然后控制气泡产生频率在1.25对/秒至1.45对/秒之间,从烧杯上方观察每1000对气泡聚合情况。

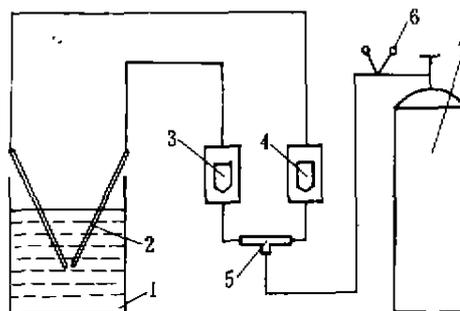


图1 气泡聚合频率测定的实验装置图  
1—烧杯, 2—毛细管, 3、4—气体转子流量计;  
5—三通管, 6—缓冲阀, 7—铜瓶

对于工业发酵液来说一般包括无机盐、有机物和含有多种天然营养物的固体粒子。无机盐是发酵液中微生物必不可少的营养物质,它为机体生长提供必要的营养元素,一般微生物生长需要的无机盐有硫酸盐、氯化物以及含有钠、钾、镁、铁等金属元素的化合物,鉴于以上的要求和有关工厂中发酵液的组成,我们选取以下几种无机盐: $KNO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $KCl$ , 有机物包括碳源物质和氮源物质,碳源物质被微生物用来构成细胞物质和代谢产物中碳素来源的营养物质,它通过机体内一系列复杂的化学变化为机体提供完成整个生理活动所需的能量,氮源物质被微生物用来构成菌体物质或代谢产物中氮素来源的营养物质,它主要用来作为合成细胞物质中含氮物质的原料。实验中,我们采用以下物质作为碳源和氮源物质:甲酸、乙酸、正丁酸、正丙酸、乙醇、正丙醇、正丁醇、乙醛、正丁醛、发酵液中的固体粒子一般为有机添加物类的营养物质,如黄豆粉、鱼粉、蛋白胨、酵母粉等,还有在发酵过程中带来的菌丝体浓度和代谢产物浓度的变化,由于发酵液体系为非透明体系,给测量工作带来很大的困难,它们将有待于下一步研究。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 无机盐对气泡聚合的影响

实验发现:当两个气泡在纯水中接触时会完全聚合,即使调节气泡产生频率,无论增加还是减少,气泡聚合频率都为100%。在此我们定义,气泡聚合频率 $f$ 为聚合的气泡对占总气泡对的百分数。当加入无机盐时,情况就不一样了。从图2可以看出,当加入的无机盐浓度达到某一个值时,聚合频率剧烈减少。比如: $FeCl_3$ 溶液浓度为0.01 mol/L时,聚合频率为100%;0.025 mol/L时,聚合频率降为1.06%。这说明存在一个过渡浓度区,超过这个区域,无机盐的阻聚作用明显增强,而浓度小于过渡区浓度时,几乎不起阻聚作用或阻聚作用很微弱。这是无机盐浓度与聚合频率关系曲线的最大特点。

不同的无机盐,过渡浓度区明显不同。2-2型结构和3-3型结构的无机盐过渡浓度区在0.016-0.024 mol/L范围内。1-2型无机盐在0.038-0.048 mol/L范围内。1-1型基本在0.08-0.124 mol/L范围内,但是KNO<sub>3</sub>的过渡浓度区稍大,大约在0.16-0.20 mol/L范围内。从图2,还可以看出:NaCl的阻聚作用强于KCl,NaCl阻聚作用强于NaBr。

在工业发酵液中,无机盐的浓度一般都在mmol/L的数量级上,因此它几乎不能阻气泡聚合。

### 2.1 无机盐阻聚机理的探讨<sup>[2]</sup>

我们知道,在两个气泡能够聚合之前,气泡之间存在一定的液体薄层,

只有当随着气泡的上升,液体薄层达到一个临界的薄层厚度时,气体分子就越过这个临界薄层,达到聚合。如果添加物能阻止或延缓气泡之间液体薄层的排出,那么就能产生阻聚作用。

当在水中加入无机盐时,以KCl为例,实际过程分以下两步进行:



第一步是由于极性水分子的作用将晶格中的靠静电连结在一起的阳离子K<sup>+</sup>和阴离子Cl<sup>-</sup>拆散,第二步阴、阳离子与水作用形成水化离子。阳离子在通常条件下比阴离子更容易发生水化作用,因而阳离子保留在水介质体相中可能性较大,由于阳离子的作用,水分子又是极性分子,在两个气泡之间,水分子就固定在阳离子周围,被阳离子吸引,从而阻止了气泡之间液体临界厚度的达到,起到了阻聚作用。

实验中,当所加无机盐浓度降低时,阳离子与水分子结合所形成的水化数较少,气泡聚合仍很强烈;当无机的浓度达到某一数值时,阳离子所形成的水化数就足以阻止气泡聚合;如果继续加入无机盐,那么无机盐在水中的浓度越来越大,而溶剂水的量不变,因此水化数也不会有什么变化,这就不难理解聚合曲线的特点。

通过实验,我们测定了无机盐溶液的表面张力。加入无机盐增加了溶液的表面张力,表面上的溶质就会自动离开表面进入本体,但阴离子易极化,水化数少,吸附在界面上的趋势比阳离子强,所以界面带上负电。带上负电的界面电荷影响界面附近极性介质中的离子分布。带异号电荷的离子受到界面电荷的吸引而趋向物质表面,带同号电荷的离子受到界面电荷的排斥而远离物质表面,使表面附近极性介质中的阴、阳离子发生相互分离;与此同时,热运动又有使阴、阳离子恢复到均匀混合的趋势。在这两种相反趋势的综合作用下,过剩的异号离子将以扩散的形式分布在带电界面附近的极性介质中,因而在带电界面处形成双电层。当两个气泡靠近时,根据同号相斥异号相吸的原则,气泡之间就出现了斥力,阻止了气泡之

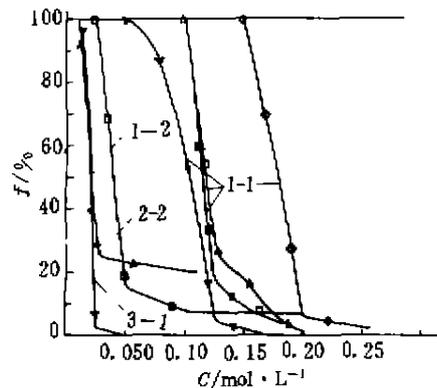


图2 气泡聚合频率与无机盐浓度C的关系曲线

▼ Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ▲ MgSO<sub>4</sub> □ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

▽ NaCl △ NaBr ◇ KNO<sub>3</sub> ■ KCl

间的临界薄层厚度的达到,所以就起到了阻聚作用。

### 2.3 气泡聚合频率与离子强度的关系

离子强度的定义式:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

其中:  $C_i$  为第  $i$  个离子的浓度,  $Z_i$  为该离子的化合价。

离子强度越大,离子间的相互作用力也越强,从图3可看出:随着离子强度的增大,无机盐溶液的聚合频率均在一个较窄的离子强度 0.10-0.20 mol/L 内,出现一个剧降的趋势,这与图2吻合很好。这说明无机盐的阻聚作用不仅与它的浓度有关,更主要与它的离子强度有关。对于1-1型无机盐来说,离子强度相同时,还与离子半径有关,离子半径越小,则有较大的电荷密度,它对周围的水分子固定作

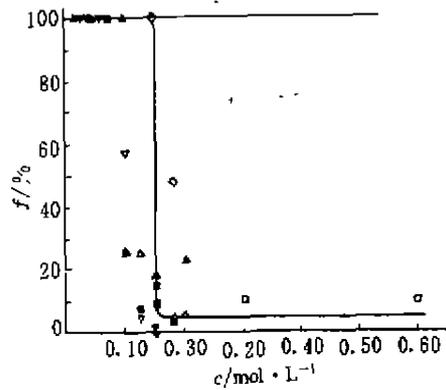


图3 气泡聚合频率与无机盐离子强度关系曲线

▽  $\text{FeCl}_3$ ; ▲  $\text{MgSO}_4$ ; □  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   
 ▽  $\text{NaCl}$ ; △  $\text{NaBr}$ ; ◇  $\text{KNO}_3$ ; ■  $\text{KCl}$

用就越强,更能有效阻止聚合。另外电荷密度越大,所形成的双电层带电就越强,产生的斥力越大,阻聚作用越强。这就解释了为什么阻聚作用  $\text{NaCl}$  比  $\text{KCl}$  大,  $\text{NaCl}$  比  $\text{NaBr}$  大。

### 2.4 有机添加剂对气泡聚合的影响

从图4可看出,有机物添加剂在浓度很小的情况下,对气泡聚合都产生较大影响,它也存在过渡浓度区,只是范围很狭窄。为了更清楚地表示出溶液中有机添加剂对气泡的阻聚作用,定义一个最低阻聚浓度  $C_0$ 。为能使气泡聚合频率急剧下降后的拐点浓度。如果有有机添加剂浓度大于  $C_0$  即呈现阻聚作用强烈,低于  $C_0$  呈现为气泡聚合。

从图4还可以看出:对于相同的碳原子数一元醇类,一元醛类,一元羧酸类的  $C_0$  由大到小的排列顺序为:一元醇类 > 一元醛类 > 一元羧酸类,所以对应的阻聚作用大小排列顺序是:一元醇类 < 一元醛类 < 一元羧酸类。对于有机添加剂的同系物,当碳原子数增加时,最低阻聚浓度  $C_0$  减小,阻止气泡聚合的能力增强。

### 2.5 有机添加剂阻聚机理的探讨<sup>[3]</sup>

有机添加剂一般是由非极性的疏水碳氢链部分和极性的亲水基团 ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOH}$ ) 构成的,而且分处于两端,形成不对称的结构,疏水的碳氢链在水溶液中与水分子作用非常微弱,从而产生将碳氢链部分驱出水相的作用,亲水的极性部分可以通过偶极吸引而发生强烈的水化作用。经测定加入有机添加剂使溶液表面张力减小,所以有机添加剂富集在气-液界面上,并在界面上液相一侧趋向于形成单分子层,所形成的单分子层的稳定性取决于有机添加剂的种类、浓度及界面上活性分子的大小。单分子层中的亲水基对水有充分的亲合力而定位于水中,让疏水的碳氢链指向气相,这样的定向遍布于整个气-液界面,于是在气泡周围的液相带电,当两个气泡靠近时,由于斥力的作用,阻止气泡的聚合(如图5)。这种斥力受疏水基团和亲水基团及其相互作用的影响,造成了对具有相同碳原子数的有机添加剂,按一元

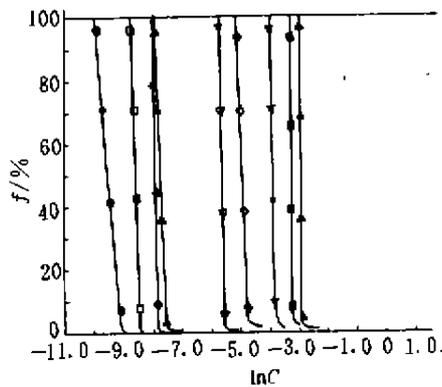


图4 气泡聚合频率与有机物浓度关系曲线

△ 乙醇； ▽ 正丙醇； ▲ 正丁醇；  
 ▼ 乙醛； □ 正丁醛； ■ 甲酸；  
 ◆ 乙酸； ◇ 正丙酸； ● 正丁酸

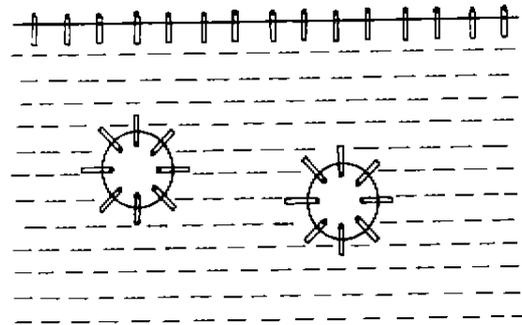


图5 气泡周围单分子层的形成

圆形头表示分子的疏水基；  
 长条形表示分子的亲水基

羧酸类、一元醛类、一元醇类依次减弱；对于有机添加物的同系物，随着碳原子数的增加，阻聚作用依次增强。

### 3 结 论

综上所述，我们可以得出如下结论：

- 1) 无机盐对气泡聚合频率的影响存在一个过渡浓度区；
- 2) 无机盐对气泡聚合的阻聚作用取决于离子强度和电荷密度，离子强度越强，电荷密度越大，无机盐的阻聚作用就越强烈；
- 3) 有机添加物对气泡聚合频率的影响也存在一个狭窄的过渡浓度区；
- 4) 有机添加物中随着碳原子数的增加(同系物)，对气泡的阻聚作用增强。对于相同的碳原子数，按一元羧酸，一元醛类，一元醇类的顺序，阻聚作用依次减弱。

### 参 考 文 献

- 1 Kei Tel G. Bubble motion in electrolyte solution. Chem. Eng. Sci. 1982, 37, 26~35
- 2 刘光, 邱贞花. 离子溶液物理化学. 福州: 福建科学技术出版社, 1990. 100~203
- 3 肖 D J. 胶体与表面化学导论(第三版). 北京: 化学工业出版社, 1991. 69~125