

文章编号: 1009-038X(2000)06-0570-04

## 陶瓷微滤膜错流过滤银杏水解液

敖自华, 王璋, 许时婴

(无锡轻工大学食品学院, 江苏无锡 214036)

**摘要:** 对陶瓷膜错流过滤银杏水解液进行了研究, 考察了膜孔径和操作条件对膜通量的影响, 确定了合适的过滤操作参数: 膜孔径  $0.2 \mu\text{m}$ , 错流速度  $2.4 \text{ cm/s}$ , 操作压力  $0.05 \text{ MPa}$ , 温度  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 同时, 也对膜污染机理进行了初步研究, 发现与由浓差极化引起的可逆阻力相比, 膜阻力在总阻力中所占比例较小。

**关键词:** 错流过滤; 银杏水解液; 膜污染机理; 陶瓷膜

中图分类号: TS255.36

文献标识码: A

## Cross-Flow Microfiltration of Ginkgo Hydrolysates with Ceramic Membrane

AO Zi-hua, WANG Zhang, XU Shi-ying

(School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

**Abstract:** Cross-flow microfiltration of Ginkgo (*Ginkgo biloba L*) hydrolysates was studied using ceramic membrane. The effects of membrane pore size and operation conditions on permeation flux were investigated and the appropriate operating conditions for the process obtained were  $0.2 \mu\text{m}$ ,  $0.05 \text{ MPa}$ ,  $2.4 \text{ cm/s}$ ,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  for membrane pore size, transmembrane press, cross-flow velocity and temperature, respectively. Fouling mechanism of ceramic microfiltration membrane was also analysed with hydraulic resistance model, the results showed the proportion of the intrinsic resistance of the membrane ( $R_m$ ) in the total resistance was less than that of the resistance due to concentration polarization ( $R_p$ ).

**Key words:** cross-flow microfiltration; ginkgo (*Ginkgo biloba L*) hydrolysates; fouling mechanism; ceramic membrane

无机膜具有耐高温、化学稳定性好、孔径分布窄、强度高特点, 在食品、发酵行业中有着广泛的应用前景。法国 SFEC 公司生产的 CARBOSEP 氧化锆膜, 从 1981 年开始应用于乳品业、饮料业及生物化工中, 至 1985 年 SFEC 已在欧洲建立了 25 套陶瓷膜分离系统。目前, 陶瓷膜的工业应用主要在乳

制品、酒类、果汁饮料的澄清、浓缩、除菌等<sup>1~3</sup>。

无机膜在果汁澄清方面的应用是最为成功的例子之一。由于无机膜所具有的特点, 可以采用蒸汽对设备进行消毒, 进行高压反向冲洗, 且抗微生物能力强, 比高分子膜更适于果汁加工。鉴于陶瓷膜所具备的特点, 将陶瓷微滤膜引入果汁生产、替

收稿日期: 2000-03-02; 修订日期: 2000-09-10。

作者简介: 敖自华(1973-), 男, 云南陆良人, 食品科学博士研究生。

代传统的果汁生产技术,其意义是十分明显的。

银杏的种仁含有丰富的营养成分和特异的化学物质,是具有一定滋补保健功能的药食兼用佳品,制备具一定浑浊度同时又保持一定稳定性的天然银杏汁一直是生产中的难题,作者采用南京化工大学膜科学技术研究所研制的陶瓷膜,研究开发银杏水解液的陶瓷膜错流过滤技术,通过对膜处理前后的物料特性进行比较,发现陶瓷微滤可以用于银杏水解液处理工艺中,达到了预期目的,为其工业化应用提供了一条全新的、切实可行的途径。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

膜:南京化工大学膜科学技术研究所研制,江苏久吾高科发展有限公司生产的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管式18孔陶瓷膜,膜管有效长度20 cm,内径4 mm,膜平均孔径分别为 $0.2\ \mu\text{m}$ 和 $0.8\ \mu\text{m}$ ,膜面积为 $0.048\ \text{m}^2$ ,膜组件为不锈钢材质,采用无毒无味的硅橡胶为密封垫圈。

原料液:经连续酶水解后的银杏水解液。

### 1.2 实验装置及流程

实验装置及流程如图1所示,恒流泵将置于储槽中的料液循环打入膜组件中错流过滤,渗透液由组件侧面出口流出,截留液流回储槽,流速及过滤压差由阀门调节控制。

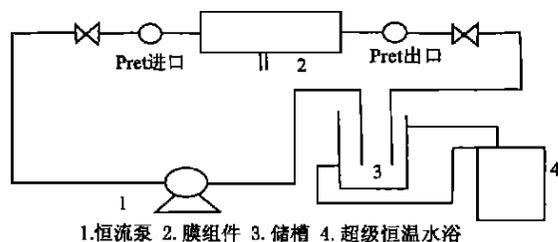


图1 实验装置及流程

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up

### 1.3 错流操作的影响因素

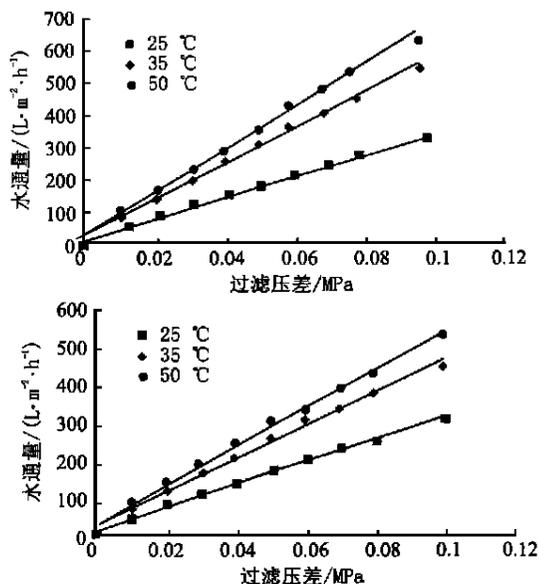
错流操作过程中有几个重要的影响因素,即过滤压差( $\Delta P$ )、错流速度( $v$ )和温度等。过滤压差等于截留液和透过液之间的压差值 $\Delta P = P_{ret} - P_{per}$ ( $P_{ret}$ 为截留液侧压力, $P_{per}$ 为透过液侧压力),它是错流过滤的推动力。由于 $P_{ret}$ 随着管的长度而改变,因此,使用平均 $\Delta P$ 值, $\Delta P = \{ [P_{ret} - P_{per}]_{进口} + [P_{ret} - P_{per}]_{出口} \} / 2$ 。但是在上述的错流过滤体系中,透过液侧是通向大气的,因此 $P_{per} = 0$ , $\Delta P = [P_{ret进口} + P_{ret出口}] / 2$ 。错流速度( $v$ )等于截留液的流

量/孔截面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同温度和过滤压差对陶瓷膜水通量的影响

见图2。



A:  $0.2\ \mu\text{m}$ , B:  $0.8\ \mu\text{m}$

图2 不同温度和过滤压差对陶瓷膜水通量的影响

Fig. 2 Effect of transmembrane pressure and temperature on water flux

测定了不同过滤压差和温度下纯水的通量,在3个不同温度下,水通量随着压力的增大而增加,呈线性关系。在测定时,未观测到流量对其通量的影响,这个结果与Hsieh<sup>[4]</sup>和Matsumoto<sup>[5]</sup>的报道相似。随着温度的增加,水通量的增加是由于粘度下降的缘故, $0.8\ \mu\text{m}$ 和 $0.2\ \mu\text{m}$ 的膜均表现出同样的趋势。但是,由于膜对纯水没有截流效应, $0.2\ \mu\text{m}$ 和 $0.8\ \mu\text{m}$ 的膜在同样条件下通量的不同只反映其膜本身的阻力差异。

### 2.2 不同膜孔径微滤过程中水解液可溶性固形物含量的变化

见图3。

图3表明,透过液中可溶性固形物含量在整个过滤过程中变化很小,采用 $0.2\ \mu\text{m}$ 和 $0.8\ \mu\text{m}$ 膜处理,该值仅分别变化了5.6%、5.4%,说明整个过滤过程中,透过液的可溶性固形物还是比较稳定的。截留液固形物含量在后阶段迅速增加,分别增加了25.5%、25%。

### 2.3 陶瓷微滤膜处理后银杏水解液的成分变化

可溶性固形物为17%~18%的水解液经微滤处理后,测定其成分变化,结果见表1。

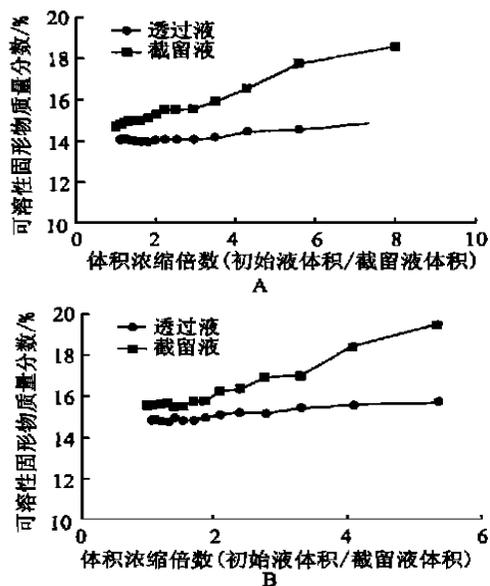
A: 0.2  $\mu\text{m}$ , B: 0.8  $\mu\text{m}$ 

图3 微滤过程中水解液可溶性固形物含量的变化

Fig. 3 Changes in soluble solids of retentate and permeate for all volume concentration ratios during microfiltration

表1 陶瓷微滤膜处理后银杏水解液的成分变化

Tab. 1 Changes in compositions of feed, retentate and permeate of Ginkgo hydrolysates filtrated with ceramic membrane

成分	水解原液		透过液		浓缩液	
	0.2 $\mu\text{m}$	0.8 $\mu\text{m}$	0.2 $\mu\text{m}$	0.8 $\mu\text{m}$	0.2 $\mu\text{m}$	0.8 $\mu\text{m}$
可溶性固形物质量分数/%	18	17.5	17.2	16.8	19.3	19.7
脂类质量浓度/(g/dL)	0.16	0.14	0.04	0.01	0.32	0.38
蛋白质质量分数/%	2.05	1.95	1.78	1.75	2.51	2.59
多酚质量浓度/(mg/mL)	0.89	0.88	0.80	0.76	0.96	1.05

从表1可以看出,经0.2  $\mu\text{m}$ 和0.8  $\mu\text{m}$ 的陶瓷微滤膜处理后的透过液的可溶性固形物分别减少了4.4%和4%;脂类物质大部分被截留,均超过了70%,脂类被截留的多少与其在水解液中的存在形式有关;而蛋白质在0.2  $\mu\text{m}$ 和0.8  $\mu\text{m}$ 膜上分别被截留13%和10.2%;酚类物质为10%和13.6%。脂类物质的大部分被截留可以大大提高透过液的稳定性,而酚类和蛋白质变化小,避免了透过液的总固形物的过量损失。

在微滤和超滤过程中,由于膜孔径越大越易被污染<sup>[5]</sup>,因此,采用0.2  $\mu\text{m}$ 的膜作为以下确定膜操作参数实验时的材料

### 3 陶瓷膜微滤过程操作参数的确定

原料:银杏水解液;膜:0.2  $\mu\text{m}$ 陶瓷膜。

#### 3.1 过滤压差对膜通量的影响

见图4和表2。

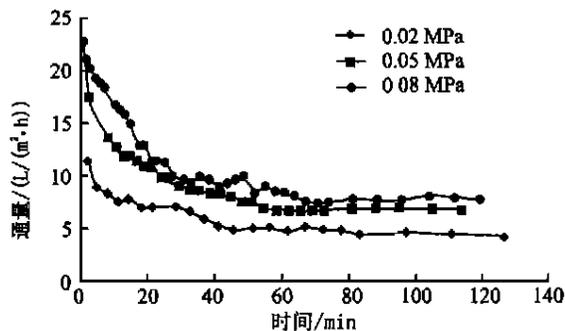
操作条件:温度 60  $^{\circ}\text{C}$ , 错流速度 2.4 cm/s

图4 过滤压差对膜通量的影响

Fig. 4 Effect of transmembrane pressure on flux

表2 不同压力下的恒定通量

Tab. 2 Constant flux at different transmembrane pressure

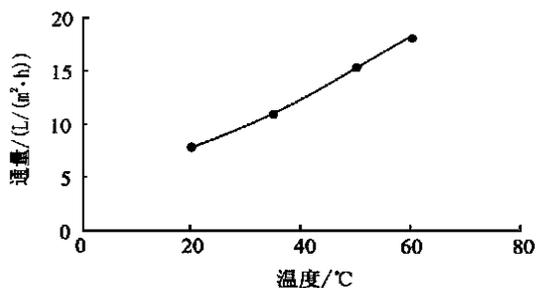
压力/MPa	恒定通量/(L/(m <sup>2</sup> ·h))
0.02	4.7
0.05	6.7
0.08	7.6

在错流速度2.4 cm/s、温度60  $^{\circ}\text{C}$ 下,测定不同压力对膜通量的影响。随着过滤压差的增加,膜通量逐渐增大,从0.02 MPa到0.05 MPa增加迅速,再增大至0.08 MPa,变化趋势减弱,只比0.05 MPa的增加13.4%。微滤过程是以压差为推动力的分离过程,因此操作压差是影响微滤过程的主要因素之一。在较低压差下,过滤过程属压力控制,进一步增加过滤压差可以增大通量,但是,在过滤压差超过一个临界值后,由于大分子在膜表面形成极化层等原因,膜通量受压差的影响就不再显著,逐渐由压力控制转为传质控制。在本体系中,适宜的压差在0.05 MPa左右。

#### 3.2 温度对膜起始通量的影响

见图5。

提高温度可以降低体系的粘度,从而提高渗透通量。由图5可见,增加温度可以提高膜的通量,60  $^{\circ}\text{C}$ 时的通量分别是20  $^{\circ}\text{C}$ 和50  $^{\circ}\text{C}$ 时的2.3倍和1.2倍,因此,温度对膜通量的影响显著。在本研究体系中,考虑到原料液的制备工艺,可以通过提高温度来提高渗透通量,选择60  $^{\circ}\text{C}$ 作为一个操作参数。



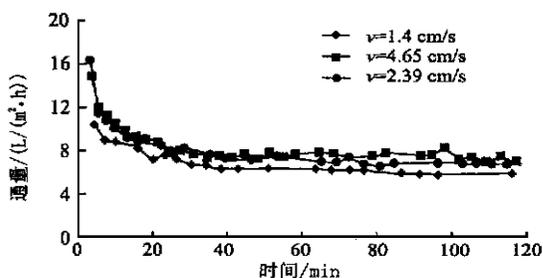
操作条件: 压力 0.04 MPa, 错流速度 2.4 cm/s

图 5 温度对膜起始通量的影响

Fig. 5 Effect of temperature on initial flux

### 3.3 错流速度对膜通量的影响

见图 6.



操作条件: 温度 60 °C, 压力 0.02 MPa

图 6 错流速度对膜通量的影响

Fig. 6 Effect of crossflow velocity on flow flux

错流速度是影响膜通量的重要因素, 随着流速的增大, 膜通量增加, 这是因为流速增大后, 产生了较大的剪切力, 从而减薄了浓差极化层和膜面沉积层的厚度, 使过滤阻力减小. 因此, 增大流速有利于提高膜通量. 但是, 很高的流速会导致很大的压力降, 进口压力过大, 就会迅速污染膜. 同时, 高流速往往使得单位时间内循环量增大而使动力消耗增大. 实验中采用较低的错流速度, 其缺点是自身湍动程度较小, 但是减少了循环量和能量的消耗, 本体系采用 2.39 cm/s.

## 4 膜污染理论及其分析

在绝大多数的微滤和超滤过程中, 由于浓差极化和膜污染等现象的存在, 导致渗透通量随过滤时间的延长而下降. 操作过程中大量的能耗被用于原料的再循环以控制浓差极化和膜污染. 膜的污染包括可逆转污染如微粒等在膜表面形成的极化层或凝胶层, 一般通过水力冲洗等方法就可除去; 另外就是不可逆污染如溶质在表面的吸附和膜孔的堵塞等, 用一般的方法难以消除. 根据膜污染的理论

和 Fukumoto 等<sup>[5,9]</sup>提出的计算表达式  $J = \Delta P / (\eta \cdot R)$  ( $\Delta P$  为过滤压差,  $\eta$  为粘度,  $R$  为阻力,  $J$  为通量), 采用阻力模型分析膜污染情况.

$$\text{总阻力: } R_t = \Delta P / (J_1 \cdot \eta)$$

$$\text{膜阻力: } R_m = \Delta P / (J_0 \cdot \eta_w)$$

$$\text{不可逆污染阻力: } R_f = \Delta P / (J_2 \cdot \eta) - R_m$$

$$\text{极化阻力: } R_p = R_t - R_f - R_m$$

在微滤过程中, 浓差极化的影响不大, 通常并入极化阻力.

在 0.02 MPa 下, 分别测定水的通量  $J_0$ 、物料的稳定通量  $J_1$ 、过滤完后水冲洗的水通量  $J_2$ , 在同样的操作条件下, 假定粘度相等, 可分别得出各种阻力在总阻力中的比例<sup>[7]</sup>. 结果见表 3 和表 4.

表 3 膜通量值

Tab. 3 Values of flux			L/(m²·h)
$J_0$	$J_1$	$J_2$	
118	4.6	28.41	

表 4 各阻力在总阻力中所占比例

Tab. 4 The ratio of various resistances ( $R_f$ ,  $R_p$ ,  $R_m$ ) to total membrane resistance ( $R_t$ )

$R_m / R_t$	$R_p / R_t$	$R_f / R_t$	%
3.8	73.81	12.39	

由表 3 和表 4 可以看出, 在过滤过程中, 可逆污染即极化阻力在总阻力中所占的比例较大, 因此, 膜的清洗比其他不可逆污染所占比例大的膜要容易清洗, 这在实际膜清洗过程中也得到了证实.

## 5 结论

1) 采用陶瓷膜错流过滤技术处理银杏水解液, 不仅显示了技术的可行性, 也显示了技术的优越性, 既减少了用常规方法不易去除的脂类物质, 同时又不会造成透过液中可溶性固形物含量的过度损失, 有利于保持水解液的固有风味和营养成分. 陶瓷膜错流过滤技术的应用为加工稳定的天然银杏汁提供了技术上的保证.

2) 通过本实验研究, 确定了本体系合适的错流过滤工艺参数: 膜孔径 0.2  $\mu\text{m}$ , 操作压力 0.05 MPa, 错流速度 2.4 cm/s, 温度 60 °C.

3) 通过膜污染阻力的分析得知, 本体系膜阻力在总阻力中所占的比例较小, 而可逆阻力较大, 清洗容易, 此结果也证明了将陶瓷膜应用于银杏水解液工艺的潜在意义.

(下转第 590 页)

## 4 讨论

在仿真中发现,要想得到满意的辨识的结果,迭代的出发点的选取是非常重要的.如果初始值偏离实际值太远,会造成迭代中出现严重的矩阵病态现象,导致辨识结果严重偏离实际值,甚至会导致迭代过程发散.然而在实际生产中,模型的参数都

有一个大致的取值范围,迭代的出发点就可以选取在这个范围内,这样就能保证不会和实际值相差太大,从而保证辨识结果的可信性.

本研究中的模型是一个经过简化的模型,它没有考虑 pH 值、溶解氧含量(DO)以及高浓度底物和有毒物质对活性污泥的生长的影响,这些问题有待今后进一步的研究来阐述.

## 参考文献

- [ 1 ] 张自洁,周帆.活性污泥生物学和反应动力学[M].北京:中国环境科学出版社,1989.
- [ 2 ] 拉里·D·贝尼菲尔德,克里福德·W·兰德著.废水生物处理过程设计[M].邢建,段宁译.北京:中国建筑工业出版社,1984.
- [ 3 ] 付国伟,程声通.水污染控制系统规[M].北京:清华大学出版社,1985.
- [ 4 ] JOANN SILVERSTEIN, RICHARDO MINES, JOSEPH H SHERARD, *et al.* Activated sludge[J]. **Research Journal WPCF**, 1990(62): 398.
- [ 5 ] DANG J S, HARVEY DM, ANDREA JOBAGY. Evaluation of biodegradation kinetics with respirometric data [ J ] . **Res J Water Poll Control Fed.** 1989(61): 1711.
- [ 6 ] GRADY C P L, DANG J S, HARVEY D M. Determination of biodegradation kinetics through use of electrolytic respirometry [ J ] . **Water Sci Technol** 1989, 21: 957.
- [ 7 ] 彭永臻,王永贞,王淑莹等.活性污泥的多变量最优控制I、II、III[J].环境科学学报,1998(18): 1~2.
- [ 8 ] 顾夏声.废水生物处理数学模式[M].北京:清华大学出版社,1982.
- [ 9 ] 高惠璇.统计计算[M].北京:北京大学出版社,1995.

(责任编辑:李春丽)

(上接第573页)

## 参考文献

- [ 1 ] 邢卫红,徐南平,时钧.无机膜分离技术在食品、发酵行业中的应用[J].膜科学与技术,1997, 17(6): 1~9.
- [ 2 ] MICHALS S L. Crossflow microfilters the ins and out[J]. **Chem Eng** 1989, 1: 84~89.
- [ 3 ] 郑领英.国外膜技术在食品工业中的应用现状和发展动向[J].水处理技术,1994, 20(5): 248~253.
- [ 4 ] HSIEH H P, BHAVE R R, FLEMING H L. Micropress alumina membranes[J]. **J Membr Sci**, 1998, 39: 221.
- [ 5 ] PAHILLA-ZAKOUR O, MCLELLAN M R. Optimization and modeling of apple juice cross-flow microfiltration with a ceramic membrane[J]. **J Food Sci** 1993, 58(2): 369~388.
- [ 6 ] FUKUMOTO L R, DELAQUIS P, GIRARD B. Microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification[J]. **J Food Sci**, 1998, 65(5): 845~850.
- [ 7 ] 赵宜江,嵇鸣,张艳等.陶瓷微滤膜澄清中药提取液的研究[J].水处理技术,1999, 25(4): 199~203.

(责任编辑:秦和平 李春丽)