

文章编号:1009-038X(2004)06-0059-05

甘薯淀粉生产废液中糖蛋白提取的超滤数学模型

程珂伟, 许时婴, 王璋
(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 在前期采用无机陶瓷膜从甘薯淀粉生产的废液中进行超滤浓缩糖蛋白研究的基础上, 建立了一个超滤数学模型, 并由实验获得模型参数, 模型预算的理论曲线和实验曲线拟合良好。

关键词: 甘薯; 废水; 糖蛋白; 数学模型

中图分类号: Q 513.2

文献标识码: A

Mathematical Model of Extracting Glycoprotein from Waster Water in Sweet Potato Starch Production

CHENG Ke-wei, XU Shi-ying, WANG Zhang
(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: A kind of glycoprotein with biological activity exists in waster water of sweet potato starch production. Ultrafiltration equipment with ceramic membrane was used for concentrating the waste water. A mathematic model was built for forecasting and controlling the technical condition and fouling in large scale production based on the date from 100 L-scale production. The simulation results agreed with the experimental results well.

Key words: sweet potato; waste water; glycoprotein; mathematical model

甘薯中含有一种具有生物活性功能的糖蛋白^[1,2], 我国是甘薯生产大国^[3], 由于甘薯淀粉生产过程中产生大量的废液^[4], 糖蛋白又大量的存在于甘薯淀粉生产的废液中, 因而从废液中提取具有高附加值的糖蛋白并减少污染具有十分重要经济和社会意义。作者前期研究了从 100 L 甘薯淀粉生产废水中采用无机陶瓷膜超滤提取糖蛋白工艺, 本实验在此基础上, 建立一个采用无机陶瓷膜超滤方法提取甘薯淀粉生产废液中糖蛋白超滤数学模型, 期望这个数学模型能够适用于工业化规模生产, 从而寻找到扩大规模生产的最佳工艺条件。

1 材料与方法

1.1 实验材料

甘薯: 常州溧阳产, 紫罗兰 3 号。

1.2 主要设备

超滤装置由南京化工大学膜科学研究所提供, 截留相对分子质量 5 000, 膜面积 0.2 m²。

1.3 模型参数计算

Matlab 6.5.1 Release 13 软件计算。

1.4 相关系数计算

Microsofe Excel 中 CORREL 函数计算。

收稿日期: 2004-03-01; 修回日期: 2004-04-19。

作者简介: 程珂伟(1976-), 男, 辽宁沈阳人, 食品大分子的功能与结构博士研究生。

1.5 显著性差异计算

t 分布在 Microsofe Excel 中 TTEST 函数计算.

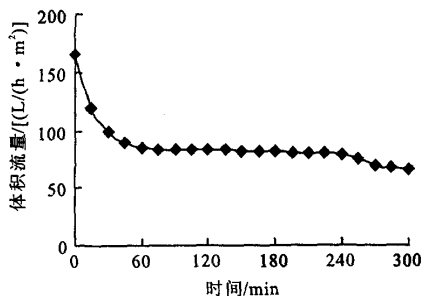
1.6 标准偏差

Microsofe Excel 中 STDVE 函数计算.

2 结果与讨论

2.1 陶瓷膜超滤过程

本研究将 100 L 甘薯淀粉生产废水应用无机陶瓷膜超滤进行浓缩,其渗透通量变化过程见图 1. 在开始的 15 min 内,体积流量迅速衰减,在 40 min 到 240 min 内体积流量缓慢下降,在 240 min 后由于没有废水继续加入,浓缩液中的物料的质量分数迅速增大,渗透通量有所下降.



($\Delta P = 0.35$ MPa, $T = 20$ °C, $v = 2$ m/s, $w = 0.2\%$)

图 1 超滤体积流量和操作时间的关系

Fig. 1 Relationship between flux and time

2.2 超滤模型

2.2.1 模型的建立 典型的体积流量阻力模型可表达为^[5]:

$$J = \frac{\Delta P}{R} \quad (1)$$

式中 J : 渗透通量,以 $L/(m^2 \cdot h)$ 表示; ΔP : 跨膜压力, $\Delta P = \frac{P_{in} + P_{out}}{2}$; P_{in} , P_{out} : 膜进、出口压力; R : 总的透过阻力.

本实验中, R 包含的各个阻力与许多因素有关,所以将公式(1)进行修正,得到公式(2):

$$J = \frac{\Delta P}{R_m + R_{if} + R_{ir} + R_g + R_{bl}} \quad (2)$$

式中 R_m : 膜自身阻力,只与膜本身的性质有关,与操作条件无关^[6]; R_{if} , R_{ir} : 操作过程中,物料对膜的可逆性、不可逆性污染造成的阻力^[7]; R_g : 物料与膜接触的过程中,由于膜表面浓差极化形成凝胶层, R_g 就是凝胶层带来的渗透阻力; R_{bl} : 在凝胶层的上方,存在着一层物料浓度呈梯度变化的料液层,料

液通过它时会产生反向的扩散现象, R_{bl} 就是它带来的阻力.

各种阻力的存在形式见图 2.

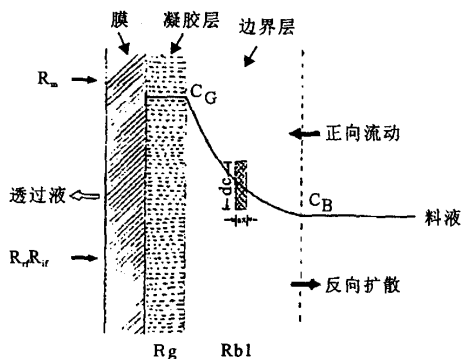


图 2 超滤过程中的各种阻力

Fig. 2 Resistances of ultrafiltration

2.2.2 模型假设

- 1) 膜件各个部分以及各个孔道之间具有各向同性.
- 2) 在操作过程中温度保持恒定,忽略温度变化对通量的影响.
- 3) 近似的认为膜件本身无任何的压缩和变形现象.

假设物料对膜不产生不可逆污染,所以令 $R_{if} = 0$.

4) 在操作过程中 R_g 和 R_{bl} 同时受到 v (切向流速) 和 C (物料浓度) 的影响,而 R_g 还受到 ΔP 的影响. 假设它们的关系如下:

$$R_g = X v^{n_1} w^{n_2} \Delta P^{n_3} \quad (3)$$

$$R_{bl} = Y v^{n_4} w^{n_5} \quad (4)$$

将式(3),(4)代入式(2),由于 $R_{if} = 0$,可以得到式(5):

$$J = \frac{\Delta P}{R_m + R_{ir} + R_g + R_{bl}} \quad (5)$$

2.2.3 模型求解

1) R_m 的求解: R_m 是膜本身的阻力,和物料条件及操作条件无关,所以可以通过无物料时纯水的渗透通量来计算. 此时, R_{if} , R_{ir} , R_g , R_{bl} 均为 0, 式(2)可以转化为(6):

$$J = \frac{\Delta P}{R_m} \quad (6)$$

通过式(6)可以看出,通过不同压力下的渗透通量可以求得 R_m : 以通量(J)为纵坐标,以压力(ΔP)为横坐标,得到直线,直线斜率即为 $1/R_m$, 通过计算 $R_m = 0.002$ l.

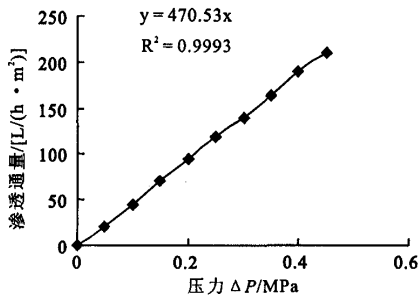


图 3 陶瓷膜超滤纯水渗透通量

Fig. 3 Pure water flux of ceramic membrane

2) R_{it} 的求解: R_{it} 是物料与膜接触后,与膜产生物理化学反应形成的,它与操作条件无关,只与物料和膜的性质有关,这说明在利用一种管件超滤一种物料时, R_{it} 是个固定值。由于物料与管件反应是个瞬间过程,膜污染很容易和浓差极化等阻力现象结合在一起。在许多研究中, R_{it} 往往被忽略或者和浓差极化阻力结合到一起计算。而作者认为, R_{it} 可以用来表征物料和膜的适应性的一个指标,不能忽略,对于一个固定的膜件和物料来说,它是一个常数,性质和 R_m 类似,而浓差极化和边界层阻力往往是体积流量和浓度的函数,因此将 R_{it} 合并到 R_g 和 R_{bl} 中是不合理的,所以有必要求解 R_{it} 值。

在少数国外的研究中,针对不同的物料和膜件 R_{it} 一般有 3 种计算方法,一种是认为在超滤开始阶段通量的锐减完全是由于 R_{it} 造成的,这样通过测定此阶段的 ΔJ 和 ΔP ,可以计算得到 $R_{it} + R_m$, R_m 可通过纯水渗透通量求得,进而求得 R_{it} (方法 1)^[8,9];一种是将膜件在无压力条件下与物料接触一段时间后,用与物料接触前后纯水通量的差值计算 R_{it} (方法 2)^[10];还有一种是在膜清洗的过程中,采用纯水清洗不能恢复的渗透通量来计算 R_{it} (方法 3)^[11]。

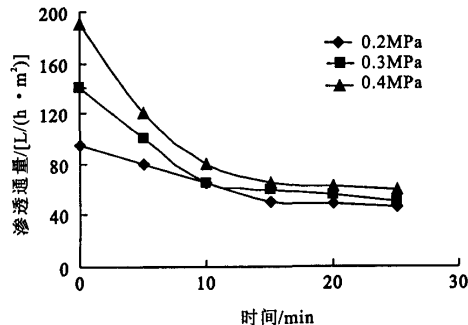


图 4 不同压力下渗透通量随时间的变化

Fig. 4 Time change of flux at different pressures

在相同的温度、切向流速和进料浓度下,渗透通量随压力变化曲线见图 4。按照方法 1 从渗透通量开始下降到渗透通量下降平缓之间的通量变化计算 R_{it} 的结果见表 1。

表 1 不同压力条件下求得的 R_{it} 值 ($v=2\text{ m/s}$, $w=0.2\%$, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Tab. 1 R_{it} at different ΔP (method 1)			
$\Delta P/\text{Mpa}$	$J/[\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$	R_m	R_{it}
0.2	49	0.0020	0.002
0.3	65	0.0020	0.0026
0.4	81	0.0020	0.0030
标准偏差	—	—	0.0005

由表 1 可以看出,压力越大,则 R_{it} 越大,这可能是因为蛋白质和多糖这类大分子物质进行超滤时,相对与小分子物质浓差极化层形成要快,在选取拐点时将浓差极化造成的通量下降也包括在内,所以作者认为这种计算方法不能分清是由 R_{it} 或 R_g 造成的通量下降,因此计算 R_{it} 有困难。

采用方法 2,3 计算 R_{it} 见表 2,3。

表 2 物料浸泡后不同压力条件下 R_{it} 值 ($v=2\text{ m/s}$, $w=0.2\%$, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Tab. 2 R_{it} at different ΔP after membrane contacting with sample(method 2)			
$\Delta P/\text{Mpa}$	$J/[\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$	R_m	R_{it}
0.2	80	0.002	0.00050
0.3	122	0.002	0.00046
0.35	141	0.002	0.00048
标准偏差	—	—	0.00002

表 3 膜污染经清水处理后的 R_{it} 值 ($v=2\text{ m/s}$, $w=0.2\%$, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Tab. 3 R_{it} at different ΔP after cleaning by purewater (method 3)			
$\Delta P/\text{Mpa}$	$J/[\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$	R_m	R_{it}
0.2	82	0.002	0.00044
0.3	120	0.002	0.00050
0.35	139	0.002	0.00051
标准偏差	—	—	0.00004

通过表 2 和表 3 可以看出,采用方法 2,3 计算的 R_{it} 值比较接近,并且明显小于第一种方法的 R_{it} 值。平均几次的 R_{it} 值,得到 $R_{it}=0.00048$ 。同时可以看出, R_{it} 仅为 R_m 的 1/4,说明利用陶瓷膜进行本

物料超滤时污染很小。

超滤 5 h 后,先用纯水高流速清洗 30 min,接着用 pH 13 的 NaOH 热溶液(40 ℃)处理 30 min,再用纯水清洗通量即恢复到初始的水平,这说明不可逆污染(R_{ir})很小,如表 4 所示,证明了假设 4 是正确的。

表 4 膜经过清洗后通量恢复情况($v=2\text{m/s}$, $w=0.2\%$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$)

Tab. 4 Membrane recover after cleaning

$\Delta P/\text{Mpa}$	$J_{\text{使用前}}/[\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$	$J_{\text{清洗后}}/[\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$
0.2	94	93
0.3	141	139
0.35	165	165

3) R_g 和 R_{bl} 的推导及参数计算:将求得的 R_m 和 R_{ir} 值代入式(5)中得到式(7),(8):

$$J = \frac{\Delta P}{0.0026 + R_g + R_{bl}} \quad (7)$$

$$J = \frac{\Delta P}{0.0026 + Xv^{n_1}w^{n_2}\Delta P^{n_3} + Yv^{n_4}w^{n_5}} \quad (8)$$

将式(8)两边取倒数数得:

$$\frac{1}{J} = 0.0026 \times \Delta P^{-1} + Xv^{n_1}w^{n_2}\Delta P^{n_3-1} + Yv^{n_4}w^{n_5}\Delta P^{-1} \quad (9)$$

令 $J' = 1/J$

$$J' = 0.0026 \times \Delta P^{-1} + Xv^{n_1}w^{n_2}\Delta P^{n_3-1} + Yv^{n_4}w^{n_5}\Delta P^{-1} \quad (10)$$

式(10)中 J' 为函数, ΔP , v 和 w 为自变量,求解 n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_5 及 X , Y . 实验测得的数据采用 Matlab 6.5.1 release 13 应用软件计算

通过求解得到 $n_1 = -2.4351$; $n_2 = 0.3788$; $n_3 = 0.9342$; $n_4 = -0.9129$; $n_5 = 0.1849$; $X = 0.0023$; $Y = 0.0039$. 将求得的参数代入式(8)得到:

$$J = \frac{\Delta P \times 10000}{26 + 23v^{-2.4351}w^{0.3778}\Delta P^{0.9342} + 39v^{-0.9129}w^{0.1849}} \quad (11)$$

式(11)即为建立的从甘薯淀粉生产的废液中提取糖蛋白的超滤数学模型。

2.3 模型的检验

图 5 中实线代表模型曲线,虚线代表它的置信区间(实际数据 95% 存在的范围),由图 3 可以看出,图中各变量的置信区间和模型曲线间的距离很小,说明模型回归较好.并且通过 Matlab 6.5.1 release 13 软件操作模型曲线,改变任意一个或几个变量,将可自动计算出通量 J 值,因而此模型可以预

测生产条件的变化对通量的影响,进而来指导超滤工艺。

利用建立的数学模型,改变不同的操作参数,解出渗透通量理论值见图 5。

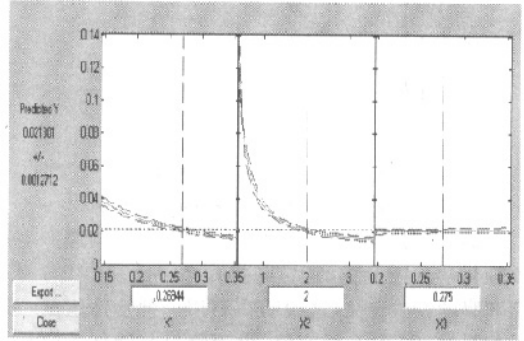


图 5 模型中各个变量回归曲线(采用 Matlab 6.5.1 release 13 应用软件)

Fig. 5 Regression cures of variables in Matlab

表 5 不同压力和流速下通量理论值($w=0.25\%$)

Tab. 5 Data of computer simulation result

切线速度/ (m/s)	渗透通量 [L/(m ² · h)] $\Delta P=0.2\text{ MPa}$	渗透通量 [L/(m ² · h)] $\Delta P=0.3\text{ MPa}$	渗透通量 [L/(m ² · h)] $\Delta P=0.35\text{ MPa}$
0	0	0	0
0.25	9.07	11.49	12.45
0.51	20.75	28.96	32.68
0.76	28.70	41.44	47.47
1	34.36	50.34	58.06
01.24	38.77	57.23	66.26
1.52	42.84	63.58	73.79
2.0	148.18	71.83	83.55

表 6 不同压力和体积流量下渗透通量的实测值($w=0.25\%$)

Tab. 6 Experimental result

切线速度/ (m/s)	渗透通量 [L/(m ² · h)] $\Delta P=0.2\text{ MPa}$	渗透通量 [L/(m ² · h)] $\Delta P=0.3\text{ MPa}$	渗透通量 [L/(m ² · h)] $\Delta P=0.35\text{ MPa}$
0	0	0	0
0.25	9.25	13.00	13.62
0.51	23.61	27.65	34.67
0.76	30.65	38.21	48.00
1.00	38.25	49.87	60.32
1.24	42.13	58.38	68.32
1.52	45.87	63.29	73.21
2.01	51.23	65.61	81.25

通过超滤模型计算的理论与实验测定值比较,见图 6。

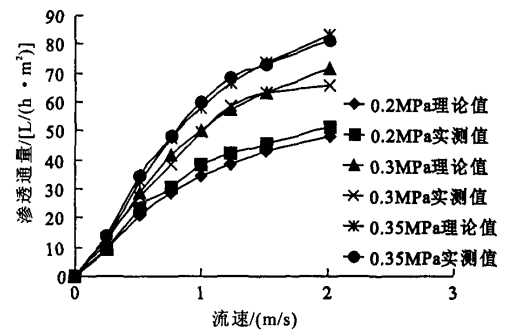


图 6 模拟理论值和实际测定值比较
Fig. 6 Comparison of simulated and experimental data
表 7 模型理论值和实际值相关系数
Tab. 7 Correlative coefficient of simulated and experimental

ΔP	0.2 MPa	0.3 MPa	0.35 MPa
相关系数(R^2)	0.9991	0.9958	0.9987

通过计算,各条曲线的相关系数(R^2)均大于 0.99(见表 7),说明模型理论值曲线和实际测定值具有良好的相关性;理论值和实验值的平均误差为 5.0%,小于建模所允许的误差(15%),没有显著性

差异($P>0.05$),说明理论曲线和实验曲线的拟合程度非常好。

3 模型分析

- 1) 通过计算本实验系统的 R_{it} 为 R_m 的 1/4, 占总的阻力的 2% 左右,因此在建立模型中 R_{it} 不能忽略。
- 2) R_{it} 经过试验计算得到的数值很小,进一步论证假设 $R_{it} = 0$ 是正确的。
- 3) 通过公式(11)可以看出, R_g 和 v 呈反比,与 C 和 ΔP 成正比, R_{bl} 和 v 成反比,和 w 成正比,模型的理论值和实验的测定值相符;但是,本试验建立模型的 ΔP 的指数 n_3 不是经验的 1,而是 0.9, R_g 和 ΔP 的关系,应该是:

$$R_g = \Phi(\Delta P^n), \text{而不是 } R_g = \Phi(\Delta P).$$

- 4) 通过建立无机陶瓷膜超滤甘薯淀粉生产废液的数学模型,可预示在不同操作条件(压力,流速,浓度)下通量的变化,可望为扩大规模化生产提供工艺参数。

通过超滤数学模型的建立,可以预示在不同操作条件下膜通量的变化,这对于采用无机陶瓷设备超滤提取蛋白类大分子都有参考价值。

参考文献:

[1] 杨立明,陈赐民. 浅谈甘薯综合开发利用[J]. 国外农学—杂粮作物,1995,(2):44—45.
[2] 周玲. 甘薯与保健[J]. 中国食物与营养,1998,(6):47—48.
[3] 马代夫. 世界甘薯生产的发展与预测[J]. 世界农业,2001,(1):17—19.
[4] 王国扣. 薯类淀粉厂的废水特性及处理方法[J]. 淀粉与淀粉糖,1997,(4):40—44.
[5] Munir,Cheryan. Ultrafiltration handbook[M]. USA:Technomic Publishing CO,Inc,1986:89—91.
[6] Richard D Noble, Alexander Stern S. Membrane Separations Technology Principles & Applications[M]. USA:Elsevier Science B. V,1995. 45—48. 54—55.
[7] Munir,Cheryan. Ultrafiltration and microfiltration handbook[M]. USA:Technomic Publishing CO,Inc,1998. 132—133.
[8] Mondor M,Girard B,Moresoli C. Modeling flux behavior for membrane for membrane filtration of apple juice[J]. Food research international. 2000,33:539—548.
[9] Todisco S, Tallarico P, Gupta B B. Mass transfer and polyphenols retention in the clarification of black tea with ceramic membranes[J]. Innovative food science and emerging technologies. 2002,3:255—262.
[10] Dal-Cin M M, Striez C N, Tweddle T A,et al. Effect of adsorptive fouling on membrane performance:Case study with a pulpmill effluent[J]. Desalination,1995,101:155—167.
[11] Aewoon Cho, Gary Amy, John Pellegrino. Membrane filtration of natural organic matter:initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes[J]. Wat Res. 1999,11(33):2517—2526.

(责任编辑:杨 萌)