

食品工业中 膜分离技术 的进展

施永清

(中国轻工总会杭州机械设计研究所)

膜分离技术是利用半渗透性聚合物膜,将液体中组分加以分离。该技术自七十年代开始进入工业应用阶段,目前已成为一门新兴的化工分离单元操作。该技术具有下述特点:

1. 膜分离过程不发生相变化,在分离水分时,它的费用大约为蒸发浓缩法或冷冻浓缩法的 $1/2 \sim 1/5$,故被称作节能技术。

2. 膜分离过程是在常温下进行的,因而特别适用于对热敏感的物质,如果汁、酶、药品等的分离、分级与浓缩。

3. 膜分离技术不仅适用于有机物和无机物,从病毒、细菌到微粒的广泛分离等范围,而且还适用于许多特殊溶液体系的分离,如溶液中大分子与无机盐的分离,一些共沸物或近沸点物质的分离等。

4. 由于只是用压力作为膜分离的推动力,因此分离装置简单,操作容易,易自控、维修。

由于膜分离技术具有这些优点,近 20 多

年来,在各个领域得到很大发展,其应用情况可从世界工业用膜的销售额得到说明。表 1 中所列为国际斯坦福研究所(SRII)提供的资料。

表 1 世界工业用膜销售额

膜类型	1982 年 (百万美元)	1990 年 (百万美元)	增长倍数
微孔滤膜	220	820	3.72
超过滤膜	36	365	10.13
反渗透膜	34	130	3.82
工业用渗析膜	7	12	1.71
气体分离膜	3	145	48.33
电池隔膜	10	105	10.50
电化学过程用膜	30	240	7.00
其 它		2	
总 计	340	1789	5.26

日前在食品工业中传统的分离和浓缩过程相继采用了膜分离技术,其优越性得到了愈来愈广泛的重视。

1 在乳品行业的应用

膜分离技术在乳品行业的应用,主要是乳清蛋白的回收和牛乳的浓缩。美国首先用反渗透法研究了乳清蛋白的回收,然后又发展了用超过滤法回收乳清蛋白。当前,超过滤法已作为回收乳清蛋白的标准技术,在各国乳品行业中得到广泛的应用。据统计,有 3% 的乳清产品应用超过滤法处理,其中美国、法国等已达到 8%~10%。

采用超滤工艺浓缩和分级乳品,以无热浓缩代替加热浓缩,减少了蛋白因受热而产生的变性。乳品超滤浓缩前必须进行预处理;操作工艺关键是控制浓缩倍数和减少浓差极化。浓缩时要求在较高的膜面流速条件下进行,通常采用操作压力 $2.5 \sim 3 \text{ kg/cm}^2$,操作温度 50°C 左右。浓缩液和透过液的组成都随着浓缩倍数的升高而变化。美国一家乳品厂生产干酪后,采用超滤机(见图 1)将干酪乳清浓缩,获得乳清蛋白浓缩物。

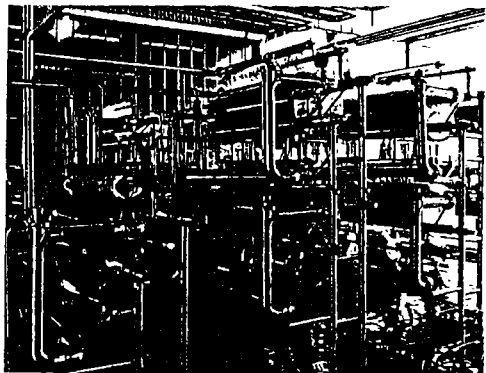


图1 乳品厂使用的超滤机

因母乳化奶粉生产的特殊需要,目前采用超滤——电渗析法处理乳清。使用截留分子量在2~2.5万的超滤膜,可将乳清中蛋白质截留且浓缩,电渗析的作用在于去除滤过液中的盐分。乳清在脱盐的前期,脱盐率大约在50%~60%之间,速率很大,以后脱盐速率明显减小。采用适当的预处理方法可以清除这种现象。针对电渗析处理中阴膜污染严重的情况,已采用抗污染的大孔离子交换膜或在电渗析脱盐室两膜面上贴附醋酸纤维素超滤膜,以防止蛋白质在膜面上吸附污染。

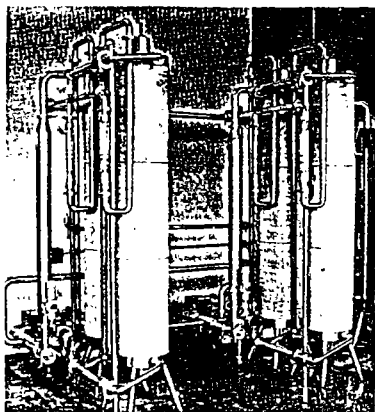


图2 乳品厂采用反渗透装置浓缩

采用反渗透法浓缩时,主要的问题在于浓缩程度的限制。蒸发可以浓缩到60%的干物质,而反渗透法却不能。因此反渗透并不总是能代替蒸发。但如果乳清只是浓缩到25%

~30%的干物质浓度,则反渗透将比蒸发来得经济。图2所示为反渗透装置可作为蒸发的辅助方法,进行预浓缩,然后再用蒸发法浓缩到所需浓度。因此联合使用反渗透和蒸发法时,总费用最低;单独使用蒸发法时,总费用最高,如表2中所列。

表2 反渗透设备与蒸发器的比较

设 备	浓缩后 总固体 (%)	投 资 (%)	费 用		占地面 积(m ²)
			可变量	总费用	
反渗透预浓缩	20				
再加三效蒸发器	60	100	100	100	270
三效蒸发器	60	56	171	122.6	540

处理物料:新鲜乳清的超过滤滤过液
处理能力:9400L/h

2 在酒类生产中的应用

2.1 超滤法用于酒类精制

用超滤膜能除去酒及酒精饮料中引起沉淀混浊的物质,如残存的酵母菌、杂菌及胶体等,从而使酒的澄清性得到改善,并延长保存期。超滤机如图3所示。该技术已在美国、意大利、日本等国得到应用,所处理的酒类有葡萄酒、威士忌、果子酒、清酒等。

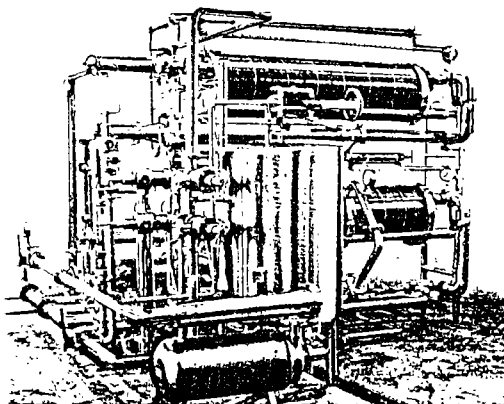


图3 日本一家清酒厂使用的超滤机

在黄酒中有一些微量的蛋白质、酶和杂菌需要过滤去除,否则成品酒质量不稳定。为了得高效率,通常先对加热的酒进行粗滤,如布袋、棉饼过滤机等,然后采用板式超滤机处理。这样不仅可去除蛋白质、酶,而且还可代替巴氏杀菌操作,得到无菌产品。其工艺流程

如图 4 所示。

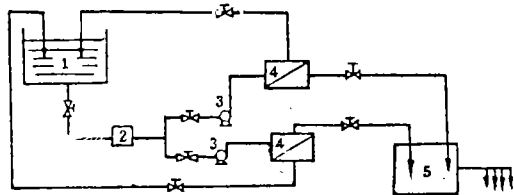


图 4 黄酒超滤工艺流程
1—进料贮罐 2—布袋(或棉饼)过滤器 3—离心泵
4—超滤组件(各为两组并联) 5—装酒罐

超滤后酒一般清澄透明,在室温或 4℃ 条件下保存半年,不产生沉淀,经品尝,风味基本不变。测定原酒及超滤酒中卫生指标,如表 3 中所列。

表 3 原酒和超滤酒的卫生指标分析				
酒品种	日期	大肠菌群 (个/100mL)	细菌总数 (个/100mL)	备注
加饭	1987. 8. 2	<3 <3 <3	30 4 2	原酒 PH4. 1 超滤酒 超滤酒
	1987. 8. 3	<3 <3 <3	281 12 3	原酒 超滤酒 超滤酒
	1987. 9. 9	<3 <3	65 3	原酒 超滤酒

表 4 反渗透浓缩果汁的成分分析值										
	°BX	比重	转化糖 分%	PH	游离酸 g/L	总酸 g/L	酒石酸 g/L	苹果酸 g/L	游离 SO ₂ mg/L	总 SO ₂ mg/L
原果汁	15. 8	1. 066	15. 32	3. 31	5. 93	9. 16	4. 8	1. 5	39. 3	69. 8
浓缩果汁液	22. 7	1. 098	23. 96	3. 17	7. 50	11. 48	5. 5	1. 9	40. 9	90. 6
透过液	0. 7	1. 004	—	3. 29	1. 89	2. 46	0. 8	1. 1	13. 6	13. 6
浓缩倍率	1. 44	—	1. 56	—	12. 6	1. 25	1. 15	1. 27	1. 04	1. 30
损失率	8. 9	—	0. 8	—	19. 8	20. 5	27. 3	19. 7	34. 0	17. 7

表 5 膜处理果汁酿制葡萄酒的总酚总氮含量		
葡萄酒	总酚 mg/L	总氮 mg/L
甲州种葡萄酒		
原汁酒	475	252
Uk-50 超滤酒	375	222
Up-20 超滤酒	329	158

Uk-50 分子量 50000 Up-20 分子量 20000

膜处理后的葡萄汁发酵速度比原汁缓

• 26 •

从表 3 中所列可见,超滤酒可达到卫生指标。表中 87. 8. 2 原酒中细菌数较少,主要是酒的酸度较高。PH=4. 1,细菌生长受到抑制。当原酒酸度被调节到正常值时,原酒中细菌量就很大,但超滤酒却能符合卫生指标,说明超滤的除菌作用较好。

采用超滤方法与旧的介质过滤加热灭菌工艺相比,劳动强度减轻,节约人工,减少酒耗、瓶耗、水耗和蒸气耗量,每吨酒可节约 13. 62 元,3 年左右可回收设备投资。

2. 2 在葡萄酒酿造中的应用
有些葡萄酒发酵前需要果汁糖度 20% ~24%,而一些葡萄的果汁糖度偏低,例如甲洲种葡萄含糖 15%~16%,则需补加浓缩汁。浓缩汁采用反渗透法获得。

葡萄汁反渗透浓缩前通常用精密过滤和超滤除去葡萄酒酿造所讨厌的及不需要的成分,如造成氧化褐变苦涩味的单宁、多酚类,除去导致酒变败的野生细菌、野生酵母,除去蛋白质这样可尽量减少在反渗透膜上附着凝胶层、果胶、纤维素等固形物,提高果汁通过反渗透膜的速度。

采用反渗透法可浓缩果汁 1. 5 倍左右,表 4 所列为反渗透浓缩果汁的成分分析值。

慢,但酒质稳定,氧消耗速度降低 57%~66%,酒质色泽也十分稳定(见表 5)。

葡萄酒发酵结束后,由离心分离机和前过滤器分离酵母,以后的澄清和除菌可用精密过滤和超滤。

2. 3 采用反渗透降低啤酒中乙醇含量
当前瑞典一些厂家生产一种含乙醇极低的啤酒,该酒就是用反渗透法将啤酒中乙醇

含量从 3%~5%降至 0.1%。

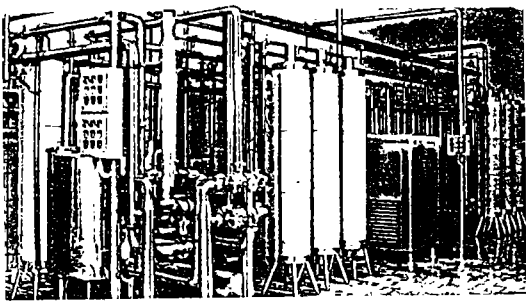


图 5 啤酒生产采用的反渗透装置

3 由茶汁制取速溶茶

1990 年深圳膜生公司推出新成果——速溶乌龙茶,并被列为亚运会指定产品。速溶乌龙茶在国际上,尤其在日本非常受欢迎。

速溶乌龙茶的生产经过提取、分离、浓缩和干燥等阶段。其中采用了超滤分离和反渗透浓缩。在一定压力下,超滤可使茶汁中的蛋白质、果胶、淀粉等成分得以分离浓缩,从而得到低粘度、澄清、稳定的溶液,作为反渗透的料液。当料液温度升高($T < 50^{\circ}\text{C}$),清液流量不断增加,所以为了得到最大的清液流量,超滤温度应在保持膜稳定性、茶汁风味以及节约能量情况下尽可能高。

反渗透法浓缩茶汁,进料浓度、运行时间、料液温度、操作压力都对分离性能及生产率产生影响。阻截率随压力、温度的增加而下降,清液流量随着进料浓度降低及压力、温度的升高而增加。采用进口丹麦 DDS 公司的反渗透膜,对多酚类、氨基酸、咖啡碱的阻截率分别达 95.7%、98.7%和 99.0%。通过对进料液及浓缩液的化学分析及感官审评的结果表明,反渗透工艺对茶汁色、香、味方面均有很好的保留率,是一种有效的浓缩工艺。

4 在制糖行业的应用

膜分离技术在制糖行业的应用主要是:(1)糖液的净化,以去除高分子物质;(2)糖液的浓缩;(3)糖液的脱盐以及去除低分子不纯物质;(4)废水处理等方面。

日本糖质化学研究所用截留分子量为

15000 的超滤膜对甘蔗汁进行超滤处理,透过液经浓缩后可得淡黄色香味浓郁的蜜糖;而浓缩液再同蔗汁混合,经石灰法处理可得原料糖。采用这种工艺,减少了废糖蜜的生成量,从而增加了糖的收率。

采用超滤法处理甜菜糖汁,得到透明的透过液和含有丰富蛋白质及果胶的浓缩液,浓缩液与渣粕混合干燥后可以作为饲料,透过液的纯糖率高于 CO_2 法。

我国已有甜菊甙厂将沉淀脱色后的甜菊甙水溶液,用超滤进一步脱色净化,脱色率高于 90%,去杂率 45%左右(见表 6)。

表 6 超滤的净化能力

光密度		杂质含量(g/L)		脱色率	去杂率
浸取液	渗透液	浸取液	渗透液	93.0%	48.0%
0.50	0.035	10.18	5.28		

用反渗透法浓缩上述渗透液,一般可浓缩到 12°Bx 以上,90%以上的水被除去,再将浓缩液喷雾干燥,即可得到甜菊甙粉。采用反渗透法可显著降低成本,提高经济效益(见表 7)。

表 7 薄膜蒸发器和反渗透浓缩器比较

	薄膜蒸发器	反渗透浓缩器
耗煤	0.7 吨/天 $\times$ 300 元 =210 元	0.2 吨/天 $\times$ 300 元 =60 元
耗电	9 千瓦/时 $\times$ 4 $\times$ 0.2 元=7.2 元	5.5 千瓦/时 $\times$ 4 $\times$ 0.2 =4.4 元
反渗透膜		1500 元(预计用一年) $\div$ 300 天=5 元
每天总成本	217.2 元	69.4 元
每年总成本	217.2 $\times$ 300 天 =65160 元	69.4 $\times$ 300 天 =20820 元

注:以每天开车 4 小时计,每年以 300 天计算

美国 Osmonice 公司在一家糖厂用反渗透技术浓缩葡萄糖和蔗糖达到 20%~25%。用膜分离技术不到 1 年,节约的经费就可偿付购置设备的费用。

制糖过程中会产生大量的含糖废水,如果采用反渗透处理,废水中 COD 可去除 95%,不仅可回收水,而且从浓缩液中还可以回收糖,使糖的收率增加,减轻对环境的污

染。

糖厂在结晶工序留下来的母液中含有大量的可被利用的物质。要使这部分废糖蜜食用,就必须将其中的糖分离出来。但是废蜜中含有分子量范围广的各种物质,用单一的方法将其分离制成食用糖液是困难的。可行的办法是先采用超滤法去除比蔗糖分子量高的物质,然后用电渗析去除 75%~90% 的灰分。

5 在豆制品行业的应用

膜分离技术在豆制品行业中主要是用于蛋白质的分离和回收。在大豆蒸煮液和大豆乳清中均含有大量的蛋白质。用超滤技术可回收蛋白质,既能提高大豆蛋白的收率,也能避免对环境的污染。图 6 所示为处理大豆乳清的超滤机。

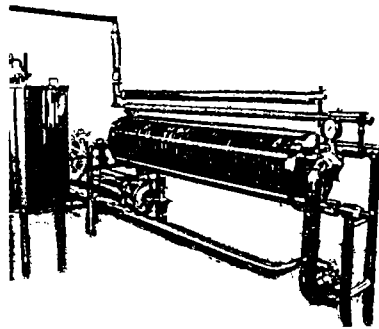


图 6 瑞典一家豆制品厂的超滤机

通常大豆蛋白是用脱脂大豆为原料,以 10 倍重量的碱水浸出,然后用酸在蛋白质的等电点进行沉淀分离。这时大豆乳清中残留的蛋白质量为浸出蛋白质量的 10% 左右,将此大豆乳清用超过滤进行浓缩、分离。浓缩液还含有 β -淀粉酶、胰凝乳酶、阻凝剂等,假如再选用合适的超过滤膜,可以对 β -淀粉酶进行分离浓缩,从而获得 β -淀粉酶产品。表 8 中所列为大豆乳清用超滤处理后浓缩液与透过液的组分。

6 果汁的精制

超滤法主要用于果汁的澄清过滤。由于果汁如苹果汁中含有 0.01%~0.15% 的果

胶,因而使果汁难于澄清。用超滤法可除去果胶和丹宁,且同时去除了果汁中混入的细菌。

表 8 大豆蛋白乳清的超过滤处理
(浓缩 10.8 倍)

	原液(%)	浓缩液(%)	透过液(%)
总固形物	2.59	7.12	1.98
粗蛋白	0.644(24.87)	4.498(63.17)	0.233(11.28)
糖类	1.171(45.22)	1.014(25.48)	0.990(50.00)
内直糖	0.770	0.136	0.462
灰分	0.775(29.91)	0.808(11.35)	0.749(37.82)
全胰凝乳酶	121.2mg/g	231.6mg/g	45.35mg/g
阻凝剂活性			

* 括弧内为总固形物的 % 含量

在真空浓缩西蕃莲汁前,需预处理和超滤。预处理包括果胶酶处理、离心和巴氏杀菌。西蕃莲汁含有近 0.22%(W/V)的果胶和 2.2%(W/V)的淀粉,采用果胶酶 100ppm 在 30℃ 处理 1 小时,水解近 30% 的果胶,离心可除去近 90% 的淀粉。再经 75℃ 40S 的巴氏杀菌可使西蕃莲汁能长时间冷藏。预处理后的西蕃莲汁经超滤可得到 20°Bx 的截留液,将渗透液真空蒸发浓缩可达到 70°Bx。20°Bx 的截留液和 70°Bx 渗透液浓缩液混合后,得到 40°Bx 的浓缩西蕃莲汁。超滤采用截留分子量 25000 的超滤膜,从西蕃莲汁中去除大分子,增加真空蒸发时传热性,提高蒸发率。超滤还可将许多重要的风味物质保留在截留液中,这些主要风味物质为:丁酸乙酯、顺-3-丁酸己酯、己酸己酯、 β -紫罗酮和里那醇。把超滤截留液加回到浓缩西蕃莲汁中,能达到 30% 以上的原汁风味。

采用反渗透装置(见图 7)可浓缩果汁,但通常只能浓缩到 2~4 倍。如果采用二级浓缩,最终可以浓缩到 4~5 倍。一般果汁的浓缩限度为 25~30°Bx。与蒸发法相比,膜法浓缩的果汁品质较好,特别是果汁中芳香成分的保留,蒸发法几乎全部散失,而膜法可保留 30%~60%,而且脂溶性部分比水溶性部分保留得更多。因此,浓缩果汁再生后与原汁相比无多大差别。

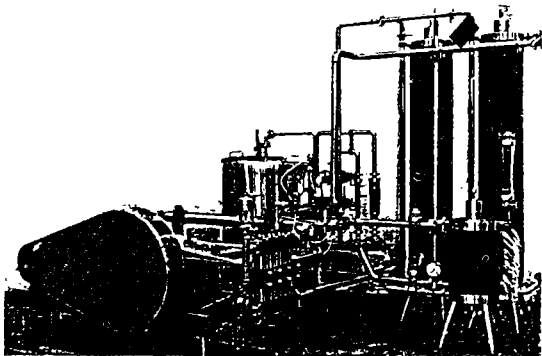


图7 浓缩果汁的反渗透装置

参 考 文 献

- [1] DDS FILTRATION 公司样本资料《Advanced Membrane Technology》
- [2] Food Process Engineering Vol. 1, P536-546
- [3] Food Technology Vol. 38 No. 12(1984) P77-87
- [4] 凌爱莲等 “薄层板式超滤器在黄酒除菌中的工艺研究”,《水处理技术》,1988 第 5 期
- [5] 陈一鸣等 “膜分离技术在甜菊甙提取工艺中的应用研究”,《水处理技术》,1990 年第 1 期
- [6] 高藤英生 《化学工程》(日),25(11)32~36(1980)
- [7] 别役仁士 《食品工业》(日),24(24)59~64(1981)
- [8] 食品产业センター,逆浸透法シニよる果汁浓缩,昭和 62 年度研究开发报告书,(1988)
- [9] New Food Industry Vol. 29, No. 1(1987) P42~49
- [10] Journal of Food Science Vol. 51 No. 6(1986)

(稿件收到日期:1995-06-25)

(上接第 31 页)

对照图 3 的主视图,可见主视图中的两条斜线是一般位置直线。众所周知,一般位置直线的投影分析是较困难的。由于我们放弃投影分析,改用划线法,即在不知不觉中已化难为易。

通过上述分析,得出以下结论:

第一,根据视图,可在长方体的“表面”划线,也可在长方体的“内部”划线。

第二,划在“表面”还是“内部”,关键看两线(如图 3-1 中的 PD、P'A)是否在同一平面。

以此经验,再来解图 4。根据主视图,在长方体的前表面划 PD、PC 两线;根据俯视图,在长方体的上表面划 P'P、P'A、P'B 三线,如图 4-1 所示,沿 P'

P、PD 切一“刀”,沿 P'A、AD 也切一“刀”,就切掉一块(见图 4-2)。右侧同样处理,就是图 4 的模型(见图 4-3)。

另解:图 4 俯视图中的 OO'线,也可理解成为长方体中的 P'D 线(见图 4-4)。它是平面 P'PD 与平面 A'B'CD 的交线(见图 4-5)。按此思路,得到图 4 的另一模型(见图 4-6)。

运用上述辅助识图法,还得出了图 4 的第三个模型,如图 4-7 所示。虽然实际上此模型已断裂成三块,但在理论上仍不失为一种探讨。

运用本辅助识图法,既有助于迅速识图,又有利于拓开思路,加深对图线的理解,事半功倍。

(稿件收到日期:1995-07-08)

信息·简讯

多功能花生剥壳玉米脱粒机

一种设计独特,性能稳定,操作方便,安全的多功能花生剥壳玉米脱粒机,最近由江苏省新沂市华卫科研发部研制成功并批量投放市场。

这种机械重 54 公斤,使用照明电,由 0.75 千瓦电动机、集剥箱、机架、蜗轮旋拨器和旋空混脱转架等组成。采取双层相向混剥原理提高了花生、玉米的脱净率,降低了果仁的破损率,工效高,连续作业时间长,每小时可剥花生 400 公斤,脱玉米 800 公斤。

(杨 静)

轻工机械 1995 年 第 4 期

• 29 •