

陶瓷膜分离技术及其在食品工业中的应用

朱科学 周惠明

(江南大学食品学院 无锡·214036)

Ceramic Membranes Separating Technique and Its Applications in Food Industry

ZHU Ke-xue ZHOU Hui-ming

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi, 214036)

摘要: 综述了陶瓷膜分离技术的发展过程及其主要的优缺点, 并分类介绍了陶瓷膜分离技术在食品工业中的应用, 最后对其的发展趋势进行了展望。

关键词: 无机陶瓷膜; 膜分离; 超滤

Abstract: This paper summarized the development course of ceramic membranes separating technique and its main advantages and disadvantages. Moreover, sortingly introduced the applications of ceramic membrane separating technique in food industry. In the end, forecasted its developing trend.

Key words: inorganic ceramic membranes, membrane separation, ultrafiltration

中图分类号: TS201.1 文献标识码: C

文章编号: 1005-9989(2002)05-0008-03

0 前言

在自然界中膜对物料分离一直起着非常重要的作用, 各种动植物对于水及各种养分的吸收都是通过膜过程实现的。膜分离技术是二十世纪开发成功的新型、高效、精密的分离技术, 它是材料科学与介质分离技术的交叉结合, 以分离效率高、设备简单、操作方便和节能等优点, 广泛应用于各个领域。

在膜科学技术领域中, 开发较早的膜材料是有机聚材料, 它在很多方面有独到的优点, 例如有机膜具有韧性, 能适应各种大小粒子的分离过程, 制备相对较简单, 易于成型, 工艺也较成熟, 且价格便宜。但是它也有一些自身无法克服的缺点: ①热稳定性差, 不耐高温; ②抗腐蚀性差, 不耐酸碱及有机溶剂; ③恶劣环境下使用寿命短; ④易堵塞, 不易清洗重复使用^[1]。鉴于有机膜的以上缺点, 八十年代以来, 无机分离膜的研究和开发已逐渐引起人们的普遍关注。

1 陶瓷膜分离技术

目前无机分离膜是以单一元素的氧化物微孔膜为

主。它主要是依据“筛分”理论, 根据在一定的膜孔径范围内渗透的物质分子直径不同则渗透率不同, 利用压力差为推动力, 使小分子物质可以通过, 而大分子物质则被截留, 从而实现它们之间的分离^[1]。

无机膜发展的第一阶段出现在 20 世纪 40 年代, 那时应用于军事工业, 所有的研究都是秘密进行的。到 20 世纪 80 年代初至 90 年代, 是无机膜发展的第二阶段, 荷兰的 Twente 大学的 Burggraf 等人采用溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 技术研究出具有多层不对称结构的微孔陶瓷膜, 其孔径达 $3\mu\text{m}$ 以下, 孔隙率在 50% 以上。无机膜发展的第三阶段是 90 年代以后, 即以气体分离应用为主体和陶瓷膜分离器-反应器组合构件的研究阶段^[2]。

发展至今, 无机陶瓷膜分离技术的分离效果已经相当好, 这主要是由于无机陶瓷膜具有以下几大优点。

1.1 耐高温性能好

无机陶瓷膜使用温度可达 400°C , 有的甚至可达 800°C , 使用压力可达千帕数量级, 适用于高温高压体系。

1.2 耐腐蚀性好

无机陶瓷膜在酸性和碱性条件下稳定性好, pH 值使用范围较宽, 因此在涉及高温和腐蚀性过程的工艺中有着非常广泛的应用前景。

1.3 机械强度大

无机陶瓷膜一般是经过高温烧结的微孔材料为基体浸涂膜后再经烧结制成的, 所以机械强度大, 不易脱落和破裂。

1.4 清洁状态好不易堵塞

无机陶瓷膜一般无毒, 不污染环境, 是较为理想的净化工具。并且现在的无机陶瓷膜设备都配有反冲装置, 可以使其连续作业而不堵塞。

1.5 抗微生物侵蚀

无机陶瓷膜与一般微生物不发生生物及化学反应, 此项优点很适用于食品、生化、制药工业, 此外

收稿日期: 2002-01-02

作者简介: 朱科学 (1978-), 男, 在读研究生。

它还有抗有机溶剂的优点。

1.6 使用寿命长

这样减少了用户的维修与更换，从而节约了使用者的时间与费用。

鉴于无机陶瓷膜具有以上这几大优点以及国内外发展陶瓷膜的经验，无机陶瓷膜在我国的应用领域极其广泛。这里主要介绍一下无机陶瓷膜分离技术在食品工业中的应用。

2 陶瓷膜分离技术在食品工业中的应用

膜分离按照膜孔径的不同可以分为反渗透(RO, (1nm)、纳滤(NF, 1nm左右)、超滤(UF, 1~100nm)和微滤(MF, 0.1~10 μ m)。有的文献也把纳滤归为超滤的一种。反渗透主要用于对水的处理，纳滤的截留分子量一般在 $10^2 \sim 10^3$ ，超滤的截留分子量为 $10^3 \sim 10^6$ ，微滤用于溶液的澄清。超滤和微滤多应用于含油废水的回收，乳品工业，果汁澄清，血清白蛋白的提取，功能因子的分离，高纯水的制备等。

2.1 在牛奶和果酒除菌过滤中的应用

陶瓷膜在工业应用中目前主要是用于液体的过滤分离。首先应用的是牛奶及果酒除菌过滤。采用孔径1~1.5 μ m的微过滤膜脱除低脂牛奶中的细菌，效率达99.6%，滤速达500~750L/(m²·h)，由这种工艺生产出的牛奶其低温保存期由未处理的6~8d延长至16~21d，处理过程中通过提高膜面流速而减少污染。此外，将巴氏灭菌过程与陶瓷膜结合可以生产出浓缩型巴氏灭菌牛奶，Membralox和Carbosep膜在这方面均有成功的经验。

2.2 在果汁澄清中的应用

果汁澄清是无机陶瓷膜应用最为成功的例子之一。以水果压榨出汁而制成的果汁饮料中含有许多悬浮的固形物以及引起果汁变质的细菌、果胶和粗蛋白等，这些物质如果不除去不但影响果汁的外观，而且还影响果汁的货架期。所以果汁的澄清在果汁饮料的生产中是一个关键的步骤。而膜分离技术能够很好的除掉果汁中的这些物质，所以现已广泛的应用于果汁的澄清，其中有机膜会破坏果汁的颜色和口味，而无机微滤膜不但可以获得较高的渗透能量和截留率，而且可以减少蛋白质在膜表面的吸附，减轻膜污染；此外由于无机膜本身所具有的理化稳定性好、抗微生物能力强、机械强度高、耐高温、孔径分布窄、分离效率高、使用寿命长等优点以及可以进行高压反冲和蒸汽在线消毒，因而在果汁饮料工业中有着广泛的应用前景。八十年代初无机陶瓷膜已成功的在法国奶业和饮料业(果汁、葡萄酒、苹果酒、啤酒)得到了推广应用，澄清的果汁品质优良，比传统的分离、硅藻土过滤加巴氏灭菌生产的果汁更具有芳香味^[7]。国内邢卫红等人应用无机膜对甘蔗汁、草莓汁及南瓜汁的澄清

过滤进行了初步尝试，取得了较好的结果，为纯天然果汁饮料的澄清提供了一条经济切实可行的途径^[8]。以后越来越多的研究人员和厂家都采用无机陶瓷膜技术来处理果汁的澄清，并且也都取得了很好的效果。

2.3 在酒类和其它发酵液除菌除杂中的应用

陶瓷膜在酒类和发酵液的过滤除菌、除杂领域中的应用已有近15年的历史，过滤白酒通量可达50~250L/(m²·h)，对红酒则只有50~100L/(m²·h)，在啤酒生产中，采用孔径0.5 μ m的陶瓷膜，色度截留率仅3%，发泡蛋白有显著损失，除菌率达100%^[9]。王焕章等人作了陶瓷膜在谷氨酸发酵液除菌中的应用的研究，结果表明通过采用无机陶瓷膜过程实现了除菌、洗菌、浓缩过程的连续化操作，其除菌率>99.98%，浓缩倍数可达到25倍，膜的平均通量>80L/(m²·h)，当加水量达到发酵液的0.1倍时，谷氨酸收率可以达到99.7%^[10]。

2.4 在蛋白质的制备和浓缩中的应用

蛋白质是天然的大分子物质，其分子量在几万到几百万不等。有一定截留分子量的超滤膜可以很好的截留蛋白质而使一些小分子物质通过，许多研究工作者已经把陶瓷膜超滤用在了大豆蛋白的加工制备工艺中。其大致的工艺如下：

脱脂大豆粕→磨浆浸提→真空抽提→超滤浓缩→中和→喷雾干燥→成品

膜对蛋白质的截留率高达95%，经浓缩后的蛋白质回收率达93.9%，明显高于酸沉淀法^[11]。

2.5 在功能性因子的分离提取中的应用

随着功能性食品的开发，功能性因子的研究也越来越成为众多食品及药学科研单位及相关的大专院校的研究热点。而功能性因子大多都存在于天然草本植物的提取液之中，与一些蛋白质、淀粉、糖等大分子物质共存，给其分离带来了很大的难题。而使用超滤及微滤陶瓷膜分离技术能够很好的解决这一难题。江南大学食品学院周惠明博士^[12]就是采用了由荷兰生产的陶瓷膜，对小麦胚芽水溶性提取物中的谷胱甘肽的分离进行了试验研究，他分两步分离的过程，先使用600nm的陶瓷膜分离，然后再使用5nm的陶瓷膜进行过滤。试验结果表明：可以有效截留分子量10kD以上的蛋白质，透过液中的蛋白质含量可以下降90%，而谷胱甘肽保留在透过液中，为谷胱甘肽的富集提供了方便。

2.6 在油脂工业中的应用

膜在油脂工业上的应用是近三十年才开始的，在最初的二十年中，有许多实验室的研究但很少工业化，如：用反渗透脱除混合油溶剂，超滤去除油中磷脂和脂肪酸，超滤对含油废水的处理。真正把膜分离技术应用于油脂工业的是无机膜的出现，由于其耐高

温、耐有机溶剂、机械强度大等优点,非常适用于油脂精炼工艺的应用^[13]。主要是在以下几大工艺中的应用:脱胶、脱酸、脱色和溶剂回收等。另外无机陶瓷膜也可以用于磷脂的制备,不仅可以省去油脂精炼工艺中脱胶用水和离心机的使用,而且可以省去投资较大的旋转薄膜蒸发器。得到的磷脂产品可以与传统方法制备的产品媲美。

3 陶瓷膜分离技术的缺陷及发展趋势

3.1 陶瓷膜分离技术的缺陷

3.1.1 目前陶瓷膜产品的最大缺点就是价格太高,一般售价是有机膜的几倍,甚至更高。

3.1.2 无机陶瓷膜的第二个大的缺点就是脆性。尤其是单个管状膜和小孔径的多孔单件膜件。

3.1.3 对于气体的分离,目前大部分工作集中在陶瓷膜上,现在又一个非常重要的技术难题要解决,即制备无缺陷的无机扩散膜。而现在要制备无缺陷的无机扩散膜对科技工作来说仍然是一个十分艰巨的技术难题。

3.1.4 由于无机陶瓷膜过滤一般压力较大,所以导致温度升高速度很快,这就难免会对所分离的物质造成一定的破坏。所以这就要求膜分离设备生产厂家要增设降温或恒温装置。

3.2 陶瓷膜分离技术的发展趋势

3.2.1 无机陶瓷膜制备技术 各种方法联合技术将是高通量、高选择性陶瓷膜的一个发展趋势。例如目前各国研究人员在努力制备的复合膜、电传导膜、无机与有机膜嫁接膜等都是适应这个趋势的。另外,更适合实际应用的复杂形状的无机陶瓷膜的制备也是其发展的一个很好趋势。

3.2.2 无机陶瓷膜性能评价除了对其分离特性评价外,还应对其微观结构进行表征,并且这也需要联用技术。

3.2.3 无机陶瓷膜设备将增设一些附件,使其更有利于在各行业的应用。例如增设一些恒温降温装置,配备一些密封性较好的进料装置等。

3.2.4 随着研究的深入进行,陶瓷膜已开始被考虑用于其它非分离场合。在微生物或酶催化反应器方面已有小规模商业化产品。其它的应用方面还有一些分离、电光催化以及传感(声波、氧敏及湿敏等)的探索性研究。

参考文献:

- [1] 马卫文,丁子上. 无机分离膜的发展与应用. 材料科学与工程, 1995, 14(1): 1~4
- [2] 黄仲涛. 无机膜技术及其应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 1999
- [3] 霍明亮,李世光,等. 多孔陶瓷分离膜. 化学工业与工程, 1996, 13(4): 25~29

- [4] 许莉,朱企新,等. 微孔陶瓷膜过滤. 过滤与分离, 1996, (6): 3~7
- [5] 范恩荣. 陶瓷膜的开发与应用. 流体机械, 1996, 24(12): 26~30
- [6] 周健儿,吴汉阳. 无机陶瓷分离膜的研究与应用. 中国陶瓷, 1999, 35(3): 16~20
- [7] L R Fukmmoto, P Delaquis, B Girard. Microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification. J Food Sci, 1998, 63: 845~850
- [8] 邢卫红,刘飞,等. 陶瓷膜在苹果汁澄清中的应用研究. 食品工业科技, 2001, 22(6): 12~15
- [9] 褚良银,陈文梅. 生啤酒膜滤除菌技术试验研究. 食品与机械, 1999, (1): 18~19
- [10] 王焕章,徐赵辉,等. 陶瓷膜在谷氨酸发酵液除菌过程中的应用. 食品与发酵工业, 2001, 27(5): 42~45
- [11] 崔岸. 超滤法生产大豆分离蛋白的研究[J]. 食品科学, 1996, 17(11): 18~22
- [12] 周惠明. 小麦胚水溶性提取物中功能性成分的研究. 江南大学博士论文, 2001
- [13] 汪勇,王兴国. 膜分离技术在油脂工业中应用. 粮食与油脂, 2001, (10): 2~5
- [14] 徐南平,时均. 陶瓷分离膜的发展历史与趋势. 粉体技术, 1997, 3(3): 43~48

食事传递

柑桔防腐保鲜纸面世

近日由湖南省研制成功了一种柑桔防腐保鲜纸,这是一种薄型专用纸。它是由纤维组成的,质地柔软,且具有一定的弹性,对被包的果实是一层很好的保护膜。防腐保鲜纸是将化学药物加入纸张纤维中或将化学药物涂在纸张表面,用其包果后,由于纸张表面的药物与果子直接接触,而大量杀灭果实表面的各种病菌。在后期,则主要依靠纸张纤维内的药物和纸张纤维间的药物,进行缓慢的挥发和溶解来消灭病菌,控制蒂腐病、黑腐病,控制病菌的感染。

用柑桔保鲜纸贮藏的柑桔总损失率较我国普遍采用的2,4-D和多菌灵药液浸果贮藏的总损失率降低30%以上,并且能够保持柑桔的色、香、味和营养价值。防腐保鲜纸包果贮藏,跟其他贮藏方法一样,必须保证柑桔的采摘符合采果操作规程,选果质量符合贮藏要求,果实成熟度不超过八成熟,包果前按规定进行发汗处理,装箱柑桔紧度和层数适中,这样才能获得良好的防腐保鲜效果。(高良)