



# 膜分离技术在食品加工水处理中的应用

北京市食品研究所 王熊 郭宏 郭维奇

人类对膜的认识与研究是从物膜开始的。最早可追溯到1748年，法国学者阿贝诺伦特(Abble Nollet)发现水能自然地扩散到装有酒精或浓糖溶液的猪膀胱内，首次揭示了膜分离现象，此后的200多年，膜技术经历了漫长的发展过程，直到本世纪60年代中期，膜分离技术才应用到工业上。回顾膜分离技术的历史，首先出现的是超滤(UF)和微滤(MF)，然后才出现反渗透(RO)。

目前，国外膜分离技术已在海水淡化、苦咸水淡化、环境工程、生物工程、医药、化工、石油、天然气、造纸、汽车、采矿、电子、纺织、印刷、火力发电、原子能发电及食品等领域得到广泛应用。

我国膜分离技术的研究比国外晚十多年，但发展迅速，目前我国对膜过程的研究除微滤、超滤、反渗透、电渗析外，还有：气体膜分离、渗透汽化、支撑液膜分离、膜萃取、膜分相、膜蒸馏、膜反应器、膜控制释放等。我国是电渗析方面应用最多的国家，一些研究与应用的项目具有较高的水平和特色，膜分离技术的发展已对我国国民经济增长起了积极的作用。

从总体上看，我国膜技术的发展水平与世界水平相比还存在着较

大的差距，除在水处理方面有一些大、中型工业规模的应用外，包括食品加工在内的大多数工业领域还处于刚刚起步阶段。随着膜分离技术的发展，以及人们对它认识的提高，相信这一新兴技术将会在食品加工的各个领域得到广泛应用。

## 一、膜分离技术在饮料用水处理中的应用

饮料用水的水处理大致可分为四部分：

1. 预处理、絮凝、沉降、曝气；
2. 过滤，除去水中的胶体物质及脱色、脱臭等；
3. 软化，除去水中的盐及有害离子；
4. 灭菌或除菌，杀死或去除微生物。

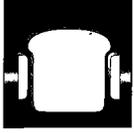
由于各饮料厂所用水源不同，因此水的预处理及过滤的方法千差万别，在此暂不讨论。膜分离技术在饮料用水的水处理中，主要用于其后两个部分，即软化和除菌。

在饮料用水的传统软化方法中有：石灰法、离子交换法和电渗析法。石灰法只适宜除去水中的暂时硬度，而且在暂硬较高的情况下，(大于8个德国度)要除去水中的永久的硬度，还必须与碱法相结合。这个方法只适合不要求高度软化的

中、小型饮料厂使用。离子交换法能满足不同工艺要求的软水，水利用率较高，设备投资较低，但操作复杂，再生频繁，酸碱用量大，造成环境污染，且生产成本低，这种方法也只适合于中、小型饮料厂使用，电渗析法不能实现高度软化水(脱盐率为50%-80%)，水的利用率较低，一般在45%-55%左右。电渗析的操作简单，可连续运行1-2个月进行设备清洗，设备投资较高，生产成本较低，适合大、中型企业使用。

膜分离技术在饮料用水的软化处理中采用的是反渗透。反渗透可实现95%-99%的脱盐率，象离子交换法一样，能满足不同要求的软化水。水的利用率为75%-85%，高于电渗析的水利用率。反渗透的操作简单，能耗低，可运行1-2个月进行设备清洗，投资虽然比电渗析高，但生产成本与电渗析相约。目前国外正在发展低压反渗透(<2MP)脱盐率可达98%。由于反渗透是分子级分离，它还可以去除一些无极性的有机物及细菌，因此，在用反渗透软化水质时也同时完成了水的除菌和净化。目前，国际上反渗透软化装置多采用卷式膜和中空膜。

灭菌或除菌是饮料用水水处理的最后一道工序，目前饮料厂中常



用的除菌方法有：沙滤棒过滤(70.16-0.41 μ)和高分子微孔(PE)烧结管过滤(70.4-1 μ)。沙滤棒过滤器最大产水量2 T/h，因此只适合小型饮料厂使用。高分子微孔烧结管过滤器是医药工业水处理中首用的，而且可在PE中加入活性碳，不但可除菌还可除去水中的色、臭及氯等。PE烧结管过滤器的处理能力从每小时一吨到几十吨都有，因此适合大、中型企业使用。

灭菌的方法有：紫外线杀菌、臭氧杀菌、加氯杀菌等。一般来讲臭氧的杀菌效果最好，除杀菌较彻底外，它还可以除臭、脱色和除酚类物质，成本也最高，是氯法杀菌的3倍。

加氯杀菌是最常用的一种方法。氯法虽然成本低，但氯会给饮料用水带来一股不愉快的味道，因此有些厂再加活性碳脱臭，但活性碳滤器又是一个细菌富集区，这样使水又会有新的污染。此外，氯还会与水中的有机物反应生成有害物质 TOX 和 THM。紫外线灭菌有一定的效果，但更多的是抑制细菌的生长，且紫外线灯管外的玻璃结垢和水的浊度都会影响灭菌效果。

用超滤和微滤来进行终端除菌，近几年在饮料用水水处理中逐渐发展起来，它比砂滤棒和PE烧结管滤芯的除菌效果更彻底。尤其是超滤，它对菌的脱除率几乎是100%，而且可有效地脱除水中的一些胶体物质。如软化是用电渗析或离子交换，超滤还可降低水的色度，而浊度一般可达到零。超滤可用于大型饮料厂水的终端除菌。目前国内多数采用中空超滤器进行除菌处理，主要是生产厂家多，价格比同类膜器便宜。但中空膜的可靠性较差，再加上使用、保养方法不当，有时会影响使用效果。

## 二、膜分离技术在矿泉水水处理中的应用

目前国内在90%的矿泉水生产中用超滤来作为终端处理—除菌和除浊，可见超滤的优越性。传统工艺中，矿泉水的杀菌有氯法、臭氧法、紫外线法、超声波法和热处理法以及银离子消毒法。但这些方法都远远没有象超滤法那样能较好地



图片来源：VDMA

保证水质。尤其是一些含较高铁、锰的矿泉水，在经过曝气或强制性氧化后，会产生三价铁的胶体沉淀，用超滤作终端处理，对进一步去除三价铁是十分可靠的。同时超滤对矿泉水中一些不溶性微粒也有很好的去除作用。

## 三、膜分离技术在纯净水水处理中的应用

这两年国内的纯净水(包括蒸馏水)发展很快，除标明的蒸馏水是用蒸馏法生产之外，几乎所有的纯净水都是用膜法来进行生产的。其主要

生产工艺大致可归纳为二种类型：

1. 电渗析+离子交换+超滤；
2. 反渗透+离子交换+超滤。

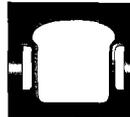
这两种类型的共同点是：

- (1) 都用了三步法；
- (2) 都用了两种膜分离技术；
- (3) 都以超滤作为终端。

美国FDA对纯净水(Purified water)所下的定义中规定：「纯净水是指用蒸馏法(Distillation)、去离子法或离子交换法(Deionization iron-exchange)、反渗透法(Reverse Osmosis)及其他适当的加工方法，并且不加任何添加剂获得的纯净水……其中仅用蒸馏法加工处理的纯净水也可标明为蒸馏水(Distilled water)。」因此上述两种类型的纯净水加工方法可以说是规范。

但这种三步法工艺完全和工业超纯水的加工方法一样。我们来看一下电子工业超纯水的要求，其脱盐纯度要达到电阻率16mΩ·cm以上(电导率0.0625 μΩ/cm以下)不论怎样的原水水质，单靠电渗析或反渗透或是离子交换是很难达到其纯度和脱盐率的。因此一般采用双级脱盐，用电渗析或反渗透作为主脱盐，离子交换应付脱盐，超滤为终端用超滤来脱除微生物，胶体物质及离子交换柱中的微粒。

目前国内纯净水没有国家标准，只有地区标准和企业标准，而且良莠不一。我们暂且都按电导率来表示水的脱盐纯度，目前最低的标准是<18 μΩ/cm，最高的标准是1 μΩ/cm。另外，我们再来看一下蒸馏水的电导率。1次蒸馏水(玻璃器皿)2 μΩ/cm，总溶解物1PPM；2次蒸馏水(玻璃器皿)电导率1 μΩ/cm，总溶解物0.5PPM；3次蒸馏水(石英器皿)电导率0.5 μΩ/cm，总溶解物0.3PPM。因此原则上可以把1次蒸馏水的电导率作为纯净水脱盐的一个依据，即2 μΩ/cm。



对于这样一个水质标准，是否需要经过 2 次脱盐？以北京地区东城自来水为例，自来水的电导率为  $400-500 \mu\Omega/\text{cm}$ ，以 95% 脱盐率的反渗透膜进行脱盐，其水的电导率可达  $4 \mu\Omega/\text{cm}$ ；以 98% 脱盐率的反渗透膜进行脱盐，其水的电导率可达  $2 \mu\Omega/\text{cm}$ ；以 99% 脱盐率的反渗透膜进行脱盐，其水的电导率可达  $1 \mu\Omega/\text{cm}$ ，也就是说，就目前国际上反渗透膜的技术水平，1 次脱盐即可达到 3 次蒸馏法脱盐的水平。这样做既可省却离子交换，而且还可省却超滤，不但简化了工艺，减少了水的污染环节，而且也将减少设备投资、运转费用和污染排放。

目前国际上水处理技术正在向低压反渗透发展(操作压力  $<2\text{MPa}$ ，脱盐率 98%)，反渗透能耗将进一步降低。同时，国内的电渗析技术也有较大的突破，其脱盐率可达到 99%，水利用率可达到 70%-80%，而能耗仅是普通电渗析的 2/3。因此，将来国内的纯净水生产用反渗透一步法或是电渗析+超滤两步法都是可行的。

电导率只能作为其脱盐的一个参数，但水的纯净不仅仅是脱盐。我们仍以美国 FDA 所订纯净水的定义为例：「……其纯净度要符合美国现行药典 (Cutent U.S. Pharmacopeia-U.S.P.) 的规定，U.S.P. (1985) 规定了水质中的 pH 值、氯化物、硫酸盐、氨、钙、二氧化碳、重金属、氧化物、总固含量和微生物纯度等诸项限量标准。……」而且美国 FDA 在 1993 年 1 月 5 日发布，并于 1993 年 7 月 5 日生效，准许一年内，即 1994 年 1 月 5 日前更换标签的瓶装水 (包括纯净水和蒸馏水) 修订标准。

这次美国修改瓶装水标准是在已建立的 31 种污染物的最大限量标准前提下，响应国际瓶装协会 (IBW) 的要求，在明确品名、术语

定义的基础上，提出了近 50 种污染物的限量标准和分析方法标准，包括：

1. 有一类 7 种作为最终决定的合成样发性有机化工品的限量标准。
2. 有 3 类作为提案限量征求意见，6 个月之后修订为最终决定的污染物限量标准，它们是：
  - (1) 严格了铜和铅的限量标准 (瓶装水含铅量低于 5PPb)，大大低于美国环保署公众饮用水含铅低于 15PPM 的标准。
  - (2) 10 个无机化工品 (IOC) 的限量标准。
  - (3) 28 个有机化工品 (SOD) 的限量标准，其中包括 10 个合成样发性有机化工品 (VOC)、17 个杀虫剂 (农药) 和 1 个多氯联苯 (PCBS)。
3. 随后还得修订现有的汞和硝酸盐两个污染物的限量标准。

除上述化学质量标准外，还规定了微生物污染的最大限量标准；物理质量标准：混浊度、色泽和气味等；允许使用的抗微生物剂如臭氧等的公认安全 (GRAS) 标准；以及质量管理体系的现行良好制造规范标准等。

美国新定的瓶装水标签法规、卫生质量标准和质量检验管理标准，是在与国际瓶装水协会协调后制订的，具有国际性影响的规定，对制订和提高我国瓶装水的卫生水平和管理水平具有重要的参考和借鉴价值。

从美国新订的瓶装水卫生质量标准不难看出，主要是对化工品的严格限量，而有机化工品又占绝大部分。众所周知，离子交换、电渗析只能脱除一些极性物质 (主要是盐类)，对一些有机物，尤其是一些小分子有机物是很难去除的，蒸馏法也难以去除一些低沸点或挥发性有机物，而反渗透却能有效地去除这

些物质，因此，将来反渗透在净化水处理中所占的地位日益重要。

#### 四、膜分离技术在食品加工用水脱气中的应用

在所有的水中都有不同程度的溶解氧气、二氧化碳、氮气、氯气等，水中溶解的这些气体都会给生产和生活带来不同程度的影响。尤其是溶于水中的氧分子会使被加工食品的色、香、味、维生素发生变化，甚至氧化变质。为此，生产部门都希望对水中的溶解气体进行脱气处理，改善水质，提高加工的质量。

国内外现有的水体脱气方法有二类，一为加温的热力脱气，另一为减压解吸脱气。在食品工业中一般不采用化学脱气。热力脱气设备有淋盘式脱气器、喷雾式脱气器等多种型号。减压解吸的设备有：真空离心喷雾脱气机、真空薄层流脱气机、低水位喷射真空除气机等。加温和减压兼用的脱气设备在国外也比较普遍，如真空热力除气机。

近年来开发的水体膜法脱气装置是利用膜分离原理与减压脱气原理相结合的一种新型水处理脱气装置。水体膜法脱气装置的工艺过程为：将有气体的原水输入膜分离组件后，在真空负压的吸引下，原水中的气体分子透过膜面，由排气口排出，经脱气后的水由膜组件的另一端排出。水的脱气效果随真空区的真空度，膜的技术性能及水中溶解气体的浓度而定。水体膜法脱气装置结构紧凑，占地面积小，操作方便，成本低，效率高。

用脱气水浸泡大豆到饱和和水分只需 2 小时，而自来水则需 4-6 小时，用鱼、肉制成的食品，如鱼、肠、香肠等，在加工时用脱气水，可减轻腥味防止褐变。用脱气水制作速溶茶，可提高溶茶的提取率，缩短萃取时间，改善品质，降低成本。■