

# 菜籽蛋白超滤液反冲对超滤膜污染的控制研究

刘瑞兴, 董君英

(长沙理工大学生物与轻工系, 湖南 长沙 410076)

**摘 要:** 超滤是制备植物油料蛋白的先进工艺技术, 但膜的污染问题严重影响超滤技术的推广应用。本文在研究了菜籽蛋白水溶液在中空纤维超滤装置中的超滤行为之后, 研究了膜面透过液反冲对膜污染的控制作用。实验结果表明: 菜籽蛋白水溶液的超滤浓缩速率随时间延长而下降; 对工作中的超滤膜进行定期间歇反冲(反冲时间 20s、反冲频率为 1 次/15min、反冲压差为 0.2MPa), 是控制膜污染程度的有效措施, 这样可以使超滤膜的透水速率恢复 90% 以上。

**关键词:** 菜籽蛋白; 超滤; 膜污染; 间歇反冲

## Effect of Online Backflushing by Water Permeating on Fouling of UF Membrane for Processing Rapeseed Protein Solution

LIU Rui-xing, DONG Jun-ying

(Department of Biology Engineering and Light Industry, Changsha University of Science and Technology,  
Changsha 410076, China)

**Abstract:** Ultrafiltration is a kind of advanced technology used for processing vegetable protein. But its application is badly limited by the membrane fouling problem. This paper reported the UF behavior of rapeseed protein solution in hollow-fibre UF system, and the effect of online backflushing by the water permeating on fouling of UF membrane for processing the rapeseed protein solution. The optimum parameters of backflushing technology used for online fouling controlling were obtained. The experiment showed that the UF rate declined with time extension, and that an effective approach to control the fouling degree was to periodically backflush the UF membrane at work for 20 seconds at intervals of 15min by permeating water at 0.2MPa pressure difference, which could renew more than 90 percent water permeating capability.

**Key words:** rapeseed protein; ultrafiltration(UF); membrane fouling; interval backflushing

中图分类号: TS225.14; TS221

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)12-0165-05

超滤是目前化学工业和食品工业日益重视的一种膜分离技术, 具有无相变、常温或低温操作、能耗小等优点, 非常适用于浓缩分离有热敏性、保味性等要求的物质。然而, 如果被处理的料液中含有蛋白质、果胶等大分子物质, 则超滤膜膜面或膜孔很容易被污染, 导致超滤膜的处理能力下降甚至不能工作, 而且污染后的清洗工作也相当繁杂<sup>[1]</sup>, 从而使超滤这一先进工艺技术的推广和应用受到极大的限制。

为了控制膜污染程度, 人们研究得较多的是耐污染膜的研制、超滤工艺条件的优化<sup>[2,3]</sup>和受污染膜的离线清洗方法<sup>[4]</sup>, 而对在线控制超滤膜污染程度的方法则研究得较少。笔者开展了菜籽蛋白对中空纤维式超滤膜污染

机理的理论研究, 并据此设计了一个能在线控制超滤膜污染程度的超滤液反冲工艺系统, 收到了良好效果。

### 1 材料与方法

#### 1.1 原料

1.1.1 超滤料液: 菜籽蛋白水溶液, 现场制备。方法简要如下:

##### 1.1.1.1 总体工艺过程

油菜籽预处理→低温脱脂脱溶→碱水浸泡→磨浆分离→过滤→菜籽蛋白水溶液

##### 1.1.1.2 操作要点

收稿日期: 2005-01-21

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(02JJY5001)

作者简介: 刘瑞兴(1965-), 女, 工程师, 主要从事食品与生物化工分析研究工作。



(1)油菜籽预处理:取油菜籽3000~5000g,清理、干燥、去皮、粉碎。

(2)低温脱脂脱溶:用乙醚按索氏抽提原理进行脱脂,然后在55℃真空干燥箱里脱溶。

(3)碱水浸泡与磨浆分离:用10~15倍菜籽粕重的自来水(事先调pH至9)分三次浸泡,各次用水倍数分配为原料:一次渣:二次渣=(5~6):(3~5):(2~4);浸泡过程中定期搅拌;每次浸泡1h后用磨浆机磨浆,并用装在磨浆机转子内壁上的80目尼龙滤布进行渣液分离。

(4)过滤:合并各次滤液,用120目尼龙滤布进行精细过滤,得到菜籽蛋白水溶液样品,按实验要求调节pH值。

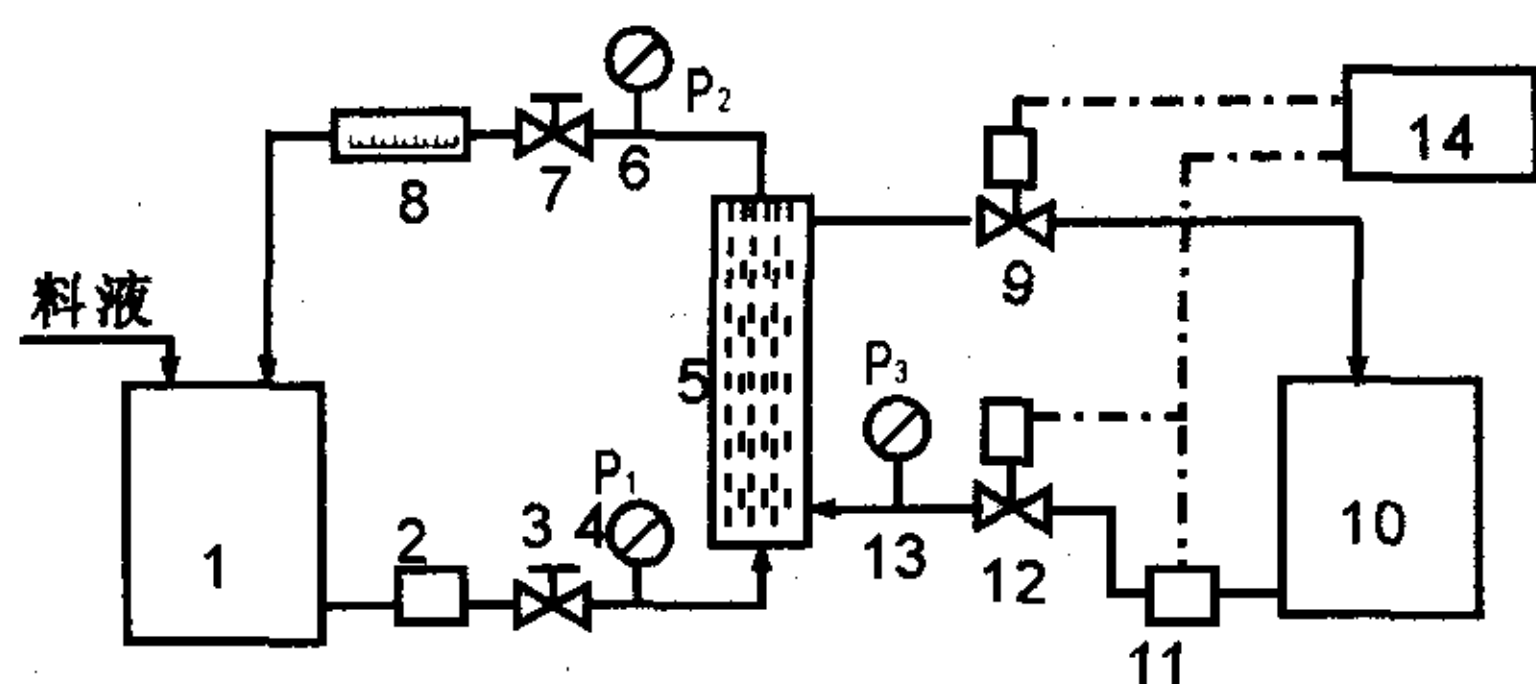
1.1.2 反冲介质:超滤水,即超滤膜面透过液。超滤水不够时用温度和pH值均与超滤水相同的纯净水代替。

## 1.2 实验装置

如图1所示。本实验装置包括两大部分:

1.2.1 超滤系统:主要构件是中空纤维式超滤器(型号:ACL-2011)日本ULVAC Service Corporation公司;膜材料PAN(聚丙烯腈);有效膜面积 $0.75\text{m}^2 \times 2 = 1.5\text{m}^2$ ;截留分子量13000;最高耐受压力0.2MPa;最高耐受温度50℃;适用pH2~10。

1.2.2 反冲系统:笔者自行设计安装,包括反冲水泵11(25DB-18型清水电泵、扬程18~35m、流量0.35L/s、功率370W)、电磁阀9和12(均为ACLF-15D型)以及超滤/反冲控制器14(自行设计,其时间置数范围为0~9999s)等。



1.料液罐 2.超滤进料泵 3、7.截止阀 4、6.膜管进出口压力表 5.中空纤维式膜管构件 8.流量计 9、12.电磁阀 10.超滤水贮罐 11.反冲水泵 13.反冲压力表 14.超滤/反冲自动控制器

图1 超滤/反冲实验装置

Fig.1 Experiment system for ultrafiltration/backflushing

## 1.3 实验方法说明

先根据需要设置好控制器14的时间置数(包括反冲时间和反冲间隔时间),并调节好电磁阀9和12、截止阀3和7的开度,然后让料液在超滤系统内保持循环超滤。超滤时,控制器14使阀9打开、阀12关闭和泵11停转,汇集在超滤膜管套管内的超滤水(即膜面透过液)经阀9流入收集罐10中;待超滤一定时间后,控制器会自动使阀9关闭、阀12打开和泵11运转,用收集

在罐10中的超滤水从外侧对各纤维膜管进行设定工作时间的反冲;反冲完毕后,控制器14又会自动使阀9打开、阀12关闭和泵11停转,于是超滤继续进行。如此反复,可使料液不断地得到浓缩。

如果让透过液全部回流至料液罐1,则可进行恒浓超滤实验。

## 1.4 分析测量与计算方法

1.4.1 溶液pH值:pH试纸法。

1.4.2 超滤透水速率 $F(\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$  从透过液出口量取某1min内的透水量,换算。

1.4.3 料液浓度 $C_0$ (固形物含量,%)  $105 \pm 2(^\circ\text{C})$ 烘箱法。

1.4.4 反冲效果 $\phi$

以反冲后透水速率的回复率表示,  $\phi = (F_2 - F_1)/(F_0 - F_1) \times 100\%$

式中, $F_0$ 、 $F_1$ 、 $F_2$ 分别为起始超滤时、反冲前和反冲后的透水速率( $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )。

1.4.5 反冲压差

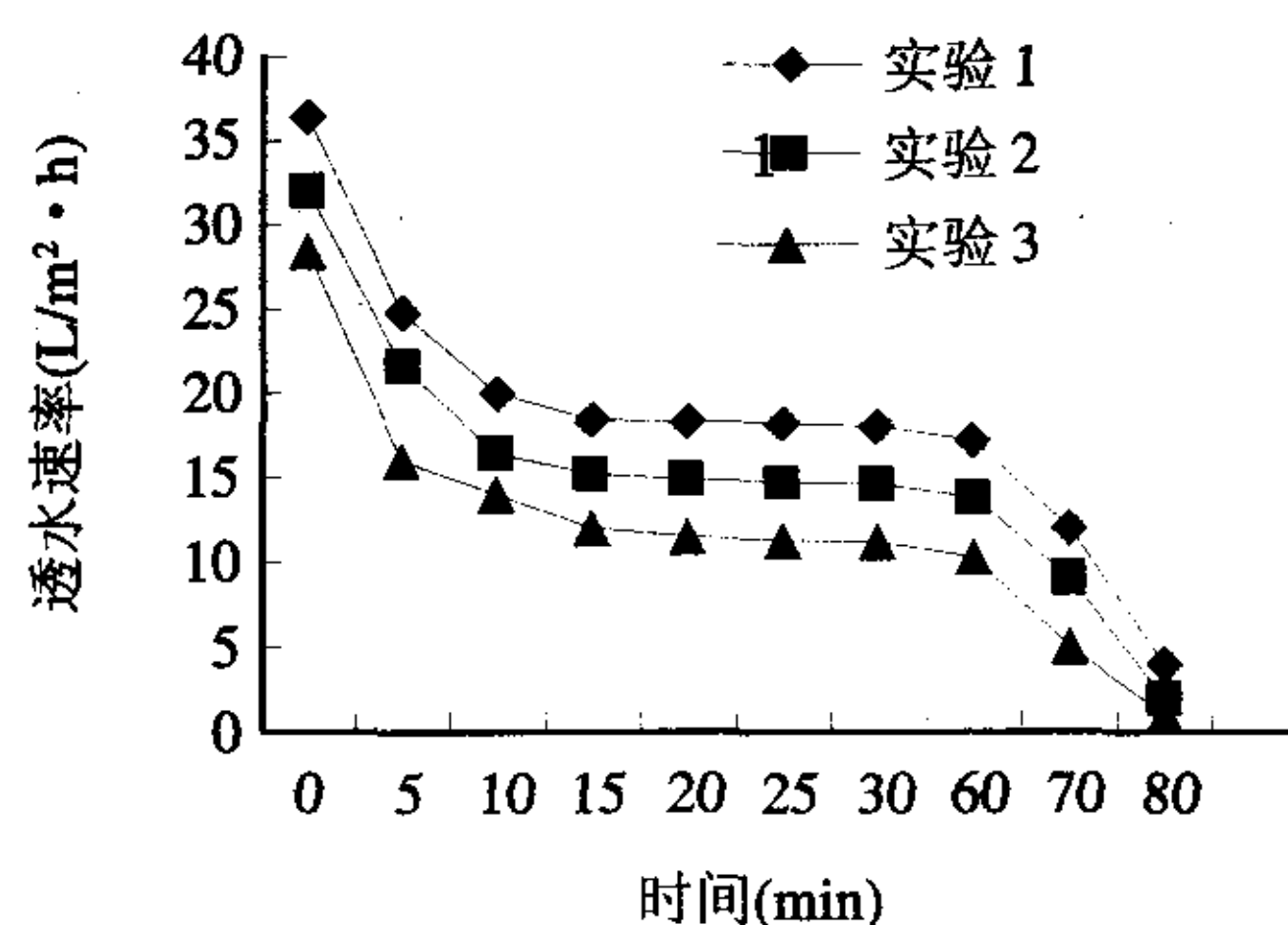
以反冲时膜面两侧的压力差 $\Delta P_{\text{反}}$ 表示,  $\Delta P_{\text{反}} = P_3 - (P_1 + P_2)/2$ ,

式中, $P_1$ 、 $P_2$ 分别为膜管内侧的进料端与出料端的工作压力(MPa), $P_3$ 为膜管外侧的反冲压力(MPa)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 恒浓超滤曲线与超滤“临界时间”

在不同条件下进行超滤,作出超滤曲线如图2所示。



$P_1=0.12\text{MPa}$ ;  $P_2=0.08\text{MPa}$ ;  $\text{pH}=7$ ;

各实验其它条件如下:

实验1:  $C_0=2\%$ ;  $T=30^\circ\text{C}$ ; 实验2:  $C_0=2\%$ ;  $T=20^\circ\text{C}$ ;

实验3:  $C_0=4\%$ ;  $T=20^\circ\text{C}$ 。

图2 不同条件下的恒浓超滤曲线

Fig.2 Ultrafiltration curve with constant concentration

从图2可见,改变温度或改变料液浓度进行超滤,其超滤曲线都存在一个这样的通量下降规律:快-慢-稳-快,即在刚开始超滤几分钟时间内,透水速率下降很快,然后缓慢下降,直至某个时间后趋于稳定,稳定



相当长一段时间后再快速下降；而且不同条件下的超滤曲线达到相对平坦所需的时间基本上是一致的，如图中的15min。这个时间可能就是超滤至形成凝胶层“二次膜”所需的时间。笔者参照超滤过程中“临界压力”的概念<sup>[5]</sup>，称之为“临界时间”。

图2中各曲线的临界时间基本相同，这说明临界时间的大小可能与操作工艺参数无关而只与实验体系中的料液和膜本身性质有关。

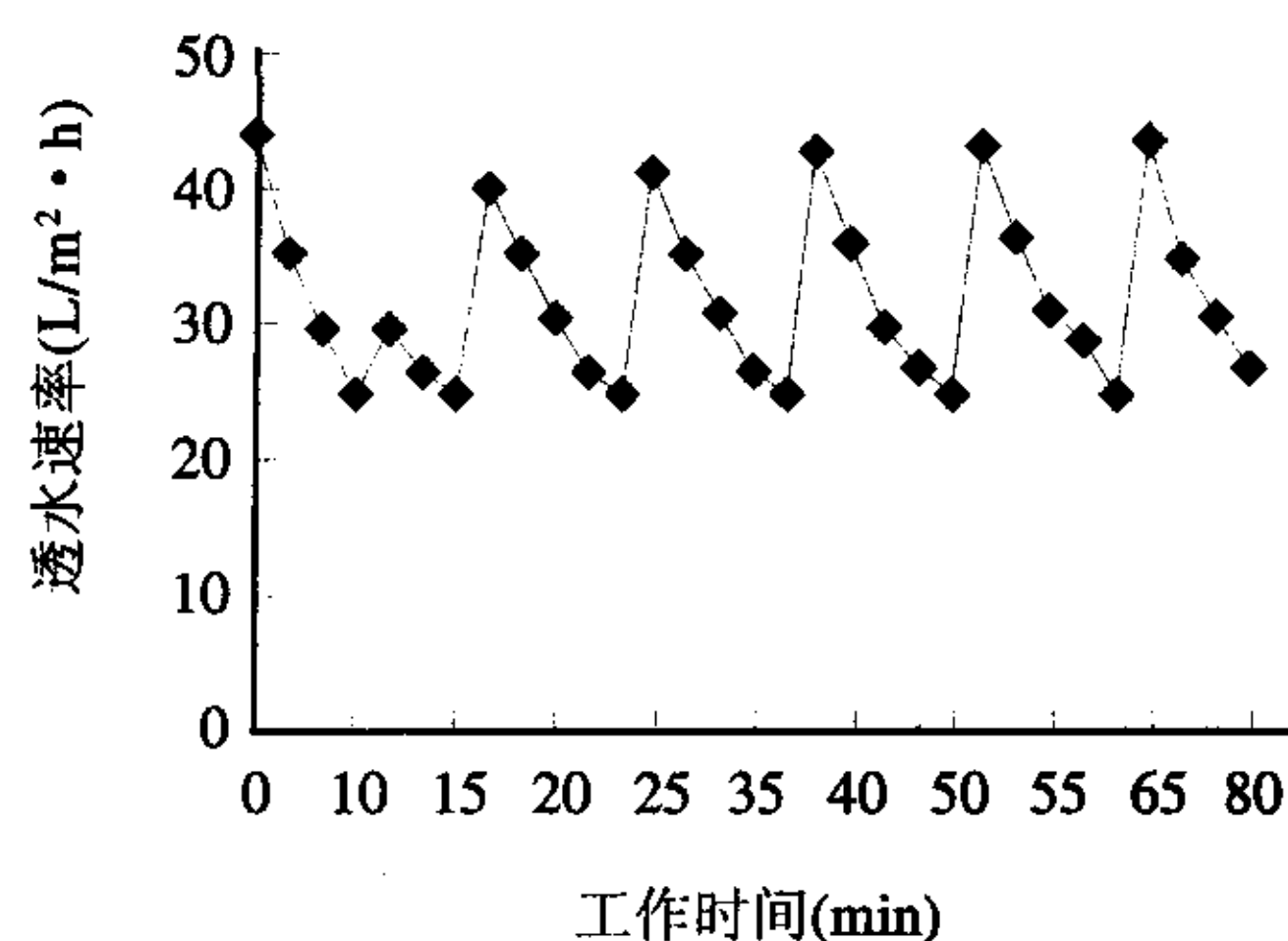
这个超滤“临界时间”的发现，对于掌握超滤膜的清洗时机或反冲时机具有重大指导意义。

## 2.2 反冲工艺参数的确定

反冲的原理是利用机械方法对膜面施加一个与超滤压力方向相反的反作用力，使膜面上的吸附层<sup>[6~8]</sup>、浓差极化层<sup>[9]</sup>或凝胶层<sup>[10]</sup>结构受到破坏，并使堵在膜孔中的物质重新回到主体溶液中，从而达到恢复透水性能的目的。

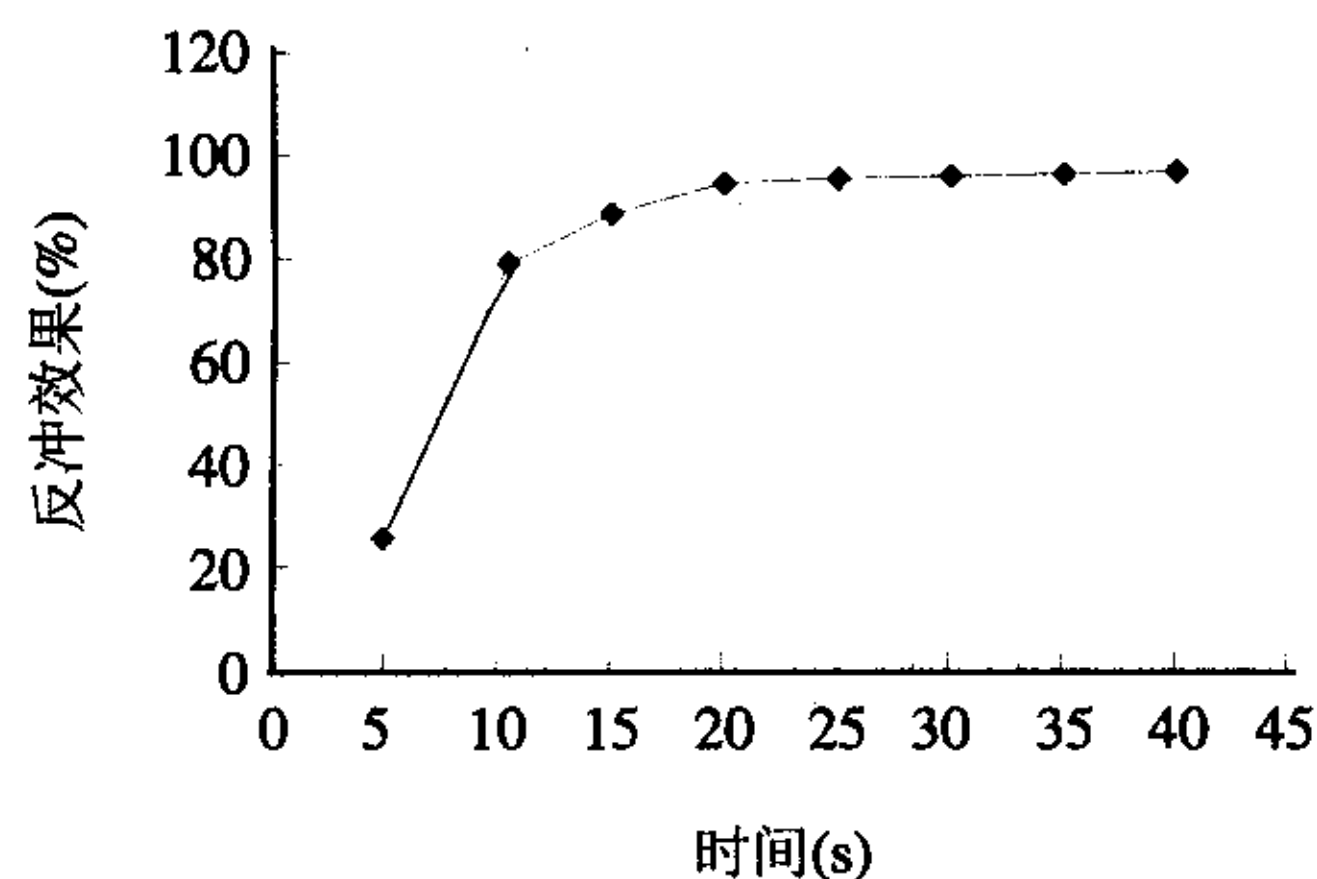
影响超滤膜反冲效果的主要因素是反冲压力、反冲时间和反冲间隔时间(即相邻两次反冲之间的超滤时间)。

### 2.2.1 反冲时间



a. 恒浓超滤 / 反冲试验曲线

a. Ultrafiltration/backflushing curve with constant concentration



b. 反冲时间与反冲效果的关系曲线

b. Effect of time on backflushing result

实验条件： $C_0=1.5\%$ ， $P_1=0.18\text{MPa}$ ， $P_2=0.12\text{MPa}$ ， $\text{pH}=7$ ， $T=28^\circ\text{C}$ ；超滤至透水速率降到  $24.8\text{L/m}^2\cdot\text{h}$  时反冲， $\Delta P_{\text{反}}=0.20\text{MPa}$ 。

图3 恒浓超滤 / 反冲实验中反冲时间与反冲效果的关系

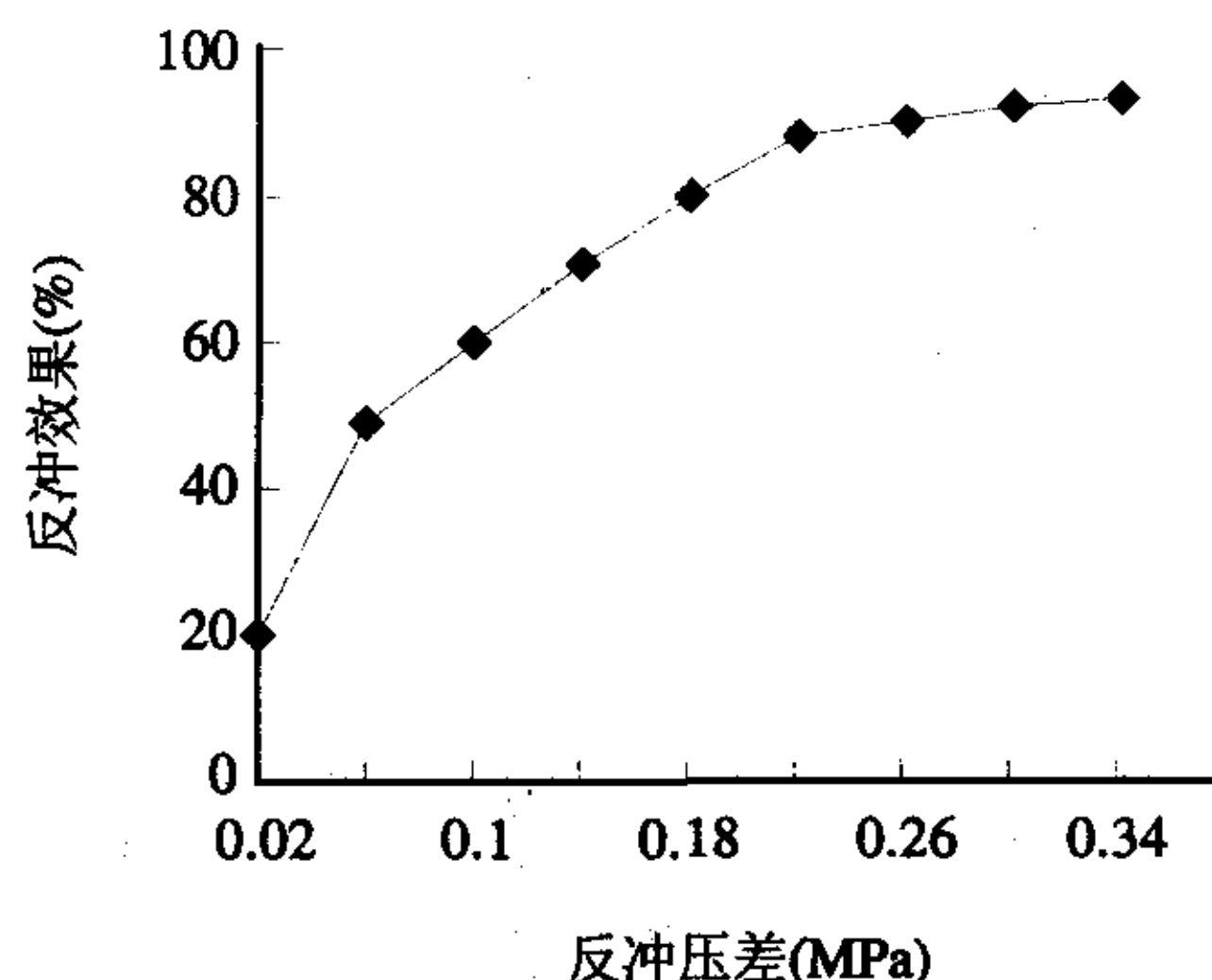
Fig.3 Effect of time on backflushing result in ultrafiltration / backflushing experiment

在相同超滤工艺条件(浓度、温度、压力、pH值等)和反冲压力下进行超滤 / 反冲，测出超滤起始透水速率；当超滤至透水速率降到  $24.8\text{L/m}^2\cdot\text{h}$  时，进行一定时间(5~40s)的反冲，测出反冲后的透水速率，得到恒浓超滤 / 反冲试验曲线图3(a)；按1.4.4计算出各次反冲效果，做出反冲时间与反冲效果的关系曲线图3(b)。

从图3(b)可见，反冲起始阶段的反冲效果非常明显；随着反冲时间的延长，反冲效果虽然逐渐增大，但其单位时间内的增幅却逐渐减小；当反冲时间达到20s后，反冲效果增幅很小，最终趋向稳定。这可能是由于膜面上的污染物(吸附层、浓差极化层和凝胶层)是非对称的，紧靠膜面的凝胶层形成不可逆的紧密结构，而外侧吸附层和中间的浓差极化层则具有可逆的疏松结构<sup>[10]</sup>。因此，在同样大小反冲力作用下，污染物由外层到内层越来越难冲下，而且紧靠膜面的凝胶层污染物决非机械反冲法所能清除的。因此，反冲20s后再无必要延长反冲时间了，故选取20s作为最佳反冲时间。

### 2.2.2 反冲压差

反冲时间一定时，反冲压差越大，则反冲效果越好，见图4。但是反冲压差大小的选择应以膜的耐压能力为限度，故本实验选用0.2MPa作为反冲压差。



实验条件： $C_0=3.5\%$ ， $P_1=0.18\text{MPa}$ ， $P_2=0.10\text{MPa}$ ， $\text{pH}=7$ ， $T=30^\circ\text{C}$ ；每超滤到透水速率降到  $25\text{L/m}^2\cdot\text{h}$  时，反冲，20s。

图4 反冲压差对反冲效果的影响

Fig.4 Effect of pressure difference on backflushing result

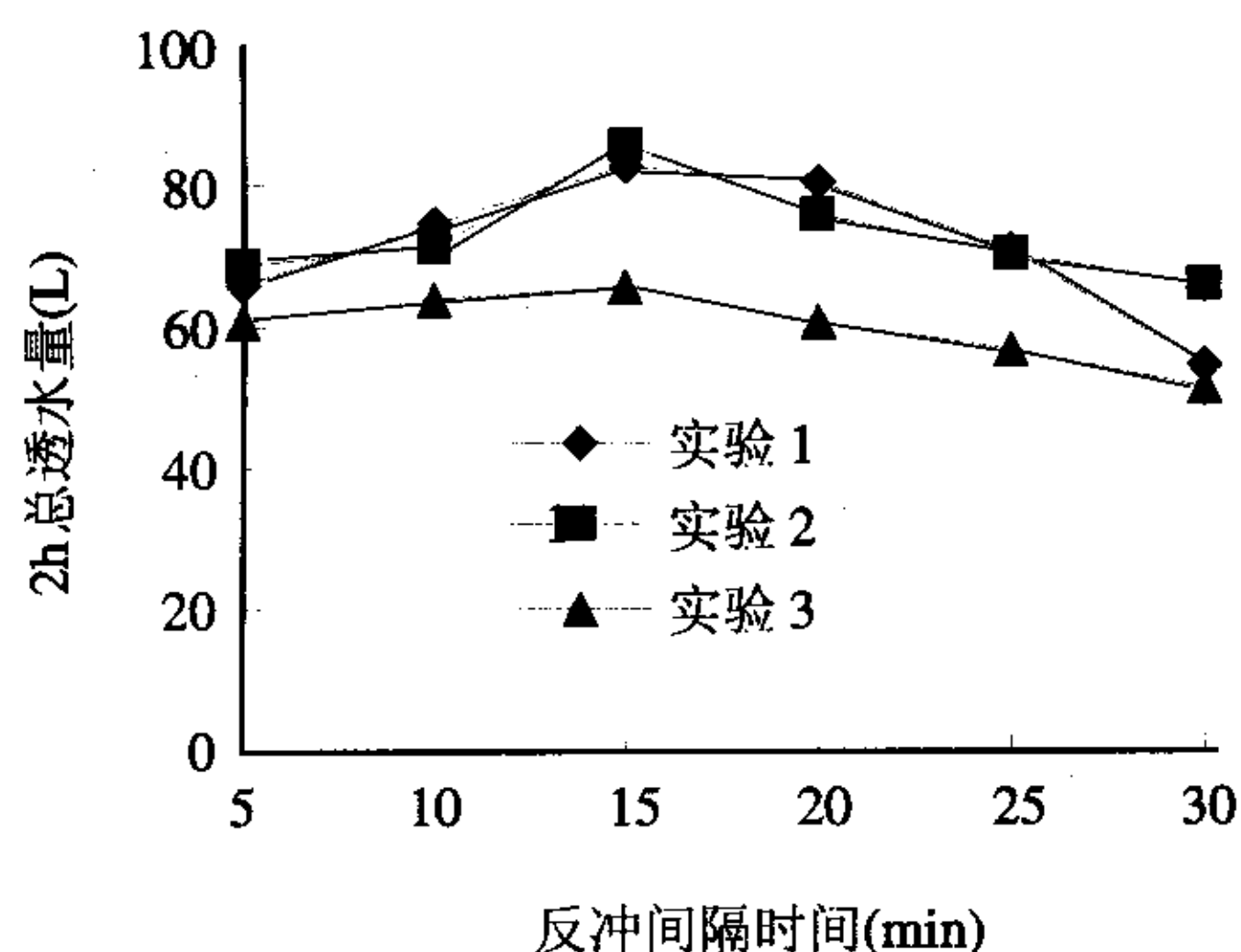
### 2.2.3 反冲间隔时间

图5是在不同超滤条件下测得的2h总透水量与反冲间隔时间的关系曲线。从图5可见，虽然各次超滤 / 反冲实验的超滤条件不同，但其总透水量曲线的最高点所对应的反冲间隔时间却是基本相同的，而且此时间正好就是如前所述的超滤“临界时间”15min。因此，为了防止污染深化，就应以15min作为最佳反冲间隔时间。

## 2.3 有、无反冲的超滤浓缩工艺效果的比较

让料液自然地超滤浓缩，在超滤过程中分别采用在线定期反冲或不采用反冲，定期测定透水速率并定期





实验条件：每次反冲条件相同，均为 $\Delta P_{反}=0.2\text{MPa}$ ，每次反冲 20s；  
各次超滤条件如下：(pH 均为 7)

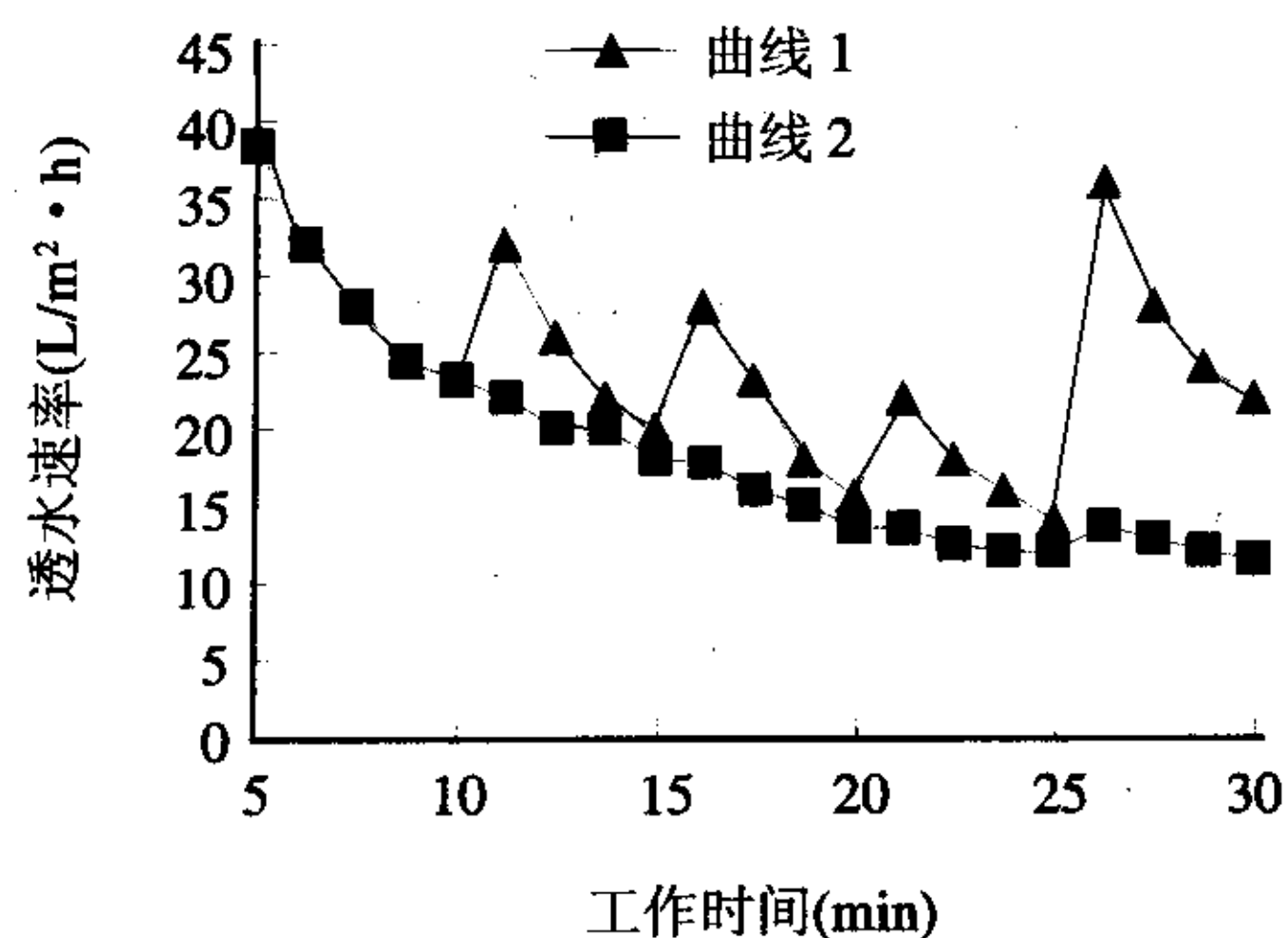
实验 1  $C_0=4\%$ ， $P_1=0.18\text{MPa}$ ， $P_2=0.12\text{MPa}$ ， $T=27^\circ\text{C}$ ；

实验 2  $C_0=3\%$ ， $P_1=0.16\text{MPa}$ ， $P_2=0.12\text{MPa}$ ， $T=29^\circ\text{C}$ ；

实验 3  $C_0=6\%$ ， $P_1=0.18\text{MPa}$ ， $P_2=0.10\text{MPa}$ ， $T=35^\circ\text{C}$ 。

图 5 2h 总透水量与反冲间隔时间的关系

Fig.5 Relationship of total permeating water with backflushing interval in 2 hours



注：待第一批料液浓缩 60min 以后，反冲超滤膜一次，再接着浓缩第二批相同起始浓度的料液。

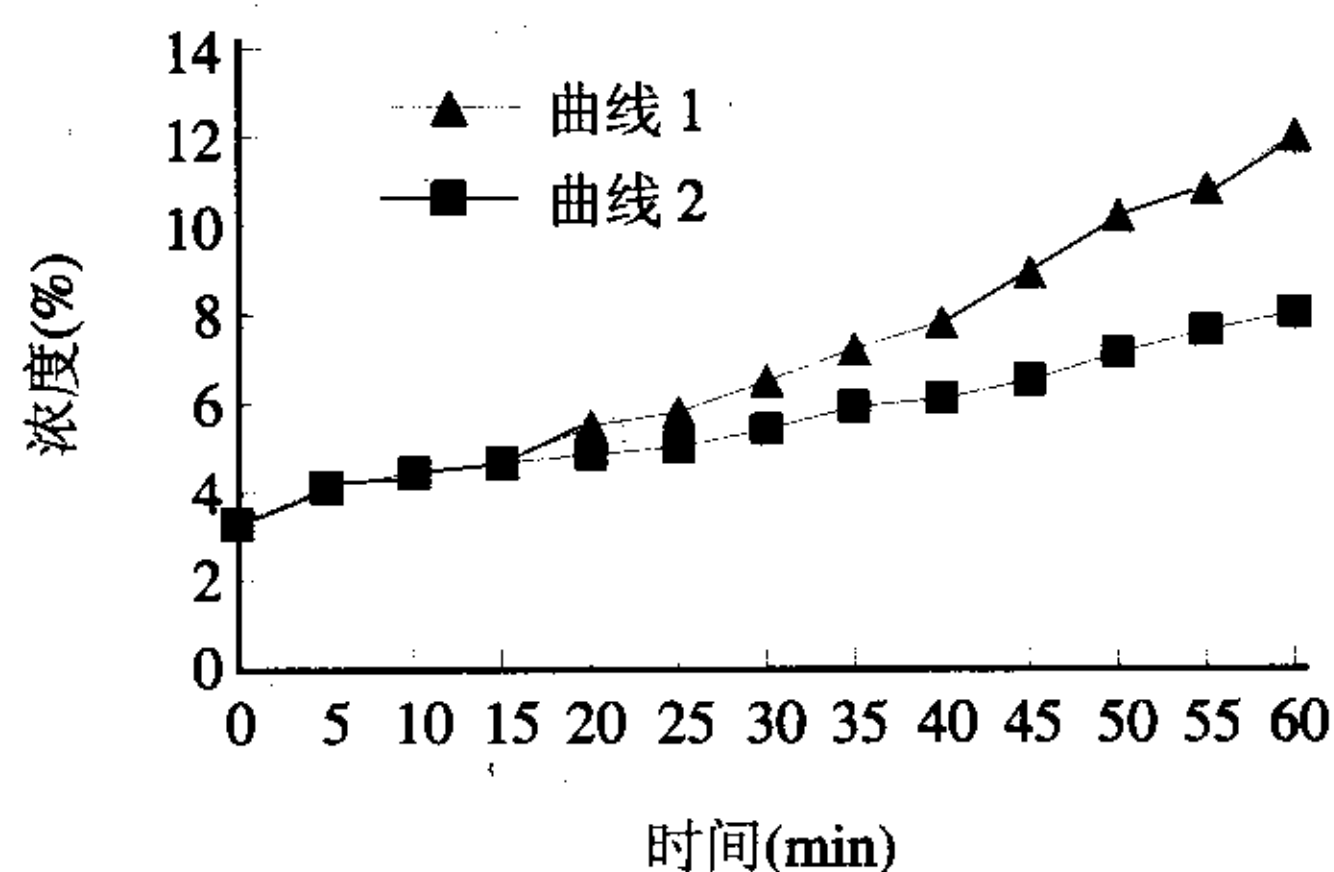
实验条件：

超滤条件： $C_0=3.3\%$ ， $P_1=0.18\text{MPa}$ ， $P_2=0.120\text{MPa}$ ， $T=30^\circ\text{C}$ ， $\text{pH}7.5$ ；

反冲条件：每超滤 15min 就用 0.2MPa 的反压差反冲 20s。

图 6 料液自然超滤浓缩曲线

Fig.6 Ultrafiltration curve without backflushing



实验条件：

超滤条件： $C_0=3.3\%$ ， $P_1=0.18\text{MPa}$ ， $P_2=0.120\text{MPa}$ ， $T=30^\circ\text{C}$ ， $\text{pH}7.5$ ；

反冲条件：每超滤 15min 就用 0.2MPa 的反压差反冲 20s。

图 7 浓缩液浓度与时间的关系

Fig.7 Relationship of product concentration with working time

取样测定浓缩液浓度，得到自然超滤浓缩曲线(图 6)和浓缩液浓度与时间的关系曲线(图 7)。从图 6 和图 7 可见，采用了定期反冲的超滤浓缩效果要比不反冲的超滤浓缩效果优越，主要表现在膜污染程度上和浓缩速度上。

### 2.3.1 膜污染程度的比较

待第一批料液浓缩 60min 以后，在同等条件下反冲超滤膜一次，再接着浓缩第二批相同起始浓度的料液，实验发现：在浓缩上批料液时进行过在线定期反冲的超滤膜在浓缩下批料液时的起始透水速率要大得多，差不多恢复到了浓缩上批料液时的起始透水速率，料液可以一批接一批地进行浓缩，见图 6 曲线 1；而在浓缩上批料液时无反冲的超滤膜，在浓缩完 60min 后便被严重污染了，此时即使反冲和改用原液也对透水速率的恢复不起作用，见图 6 曲线 2。说明在线定期反冲能有效地降低膜污染程度。

### 2.3.2 浓缩速度的比较

从图 7 可见，采用在线定期反冲的超滤浓缩速度要快些。有反冲时，超滤 60min 即可使料液浓度达到下道工序—喷雾干燥所需的最佳进料浓度(12% 左右)，见图 7 曲线 1；而无反冲时，超滤 60min 后只能使料液浓度达到 8.2% 左右，见图 7 曲线 2。

## 3 结 论

3.1 菜籽蛋白水溶液的超滤浓缩速率随时间延长而下降，其临界时间为 15min。

3.2 用超滤透过液对工作中的超滤膜进行在线定期间歇反冲，是控制膜污染程度、提高超滤速率的有效措施，它可以有效地改变“每超滤一段短时间就得停泵清洗”的现状，从而使蛋白质水溶液的超滤浓缩工艺向着工业化方向前进了一大步。

3.3 本实验体系的最佳反冲工艺参数是每超滤 15min 就用 0.2MPa 的压差反冲 20s。

### 参考文献：

- [1] 刘昌胜, 郭行彦, 潘德雅, 等. 膜的污染及其清洗[J]. 膜科学与技术, 1996, 16(2): 25-29.
- [2] 刘志强, 曾云龙, 吴苏喜, 等. 水相酶解法菜籽蛋白提取液超滤工艺研究[J]. 中国粮油学报, 2004, 19(1): 52-56.
- [3] 刘昌胜, 郭行彦. 超滤过程中操作条件的优化[J]. 膜科学与技术, 1995, 15(4): 13-16.
- [4] Elzbieta Dtuzewska, Stanislaw Gwiazda, Krzysztof Leszczynski. Influence of membrane processing on functional properties of rapeseed protein preparations[J]. Polish Journal of Food and Nutrition Science, 2000, 50(2): 35-39.
- [5] 刘复光, 聂幼华. 用超滤法制备大豆分离蛋白的研究[J]. 中国油脂, 1987, (5): 2-9.



# 用电渗电解脱酸制备蚕蛹复合氨基酸

周建军, 王剑华, 李新生

(陕西理工学院 陕西省资源生物重点实验室, 陕西 汉中 723000)

**摘 要:** 以蚕蛹蛋白质为原料, 用 6N 的 HCl 水解, 利用电渗电解技术脱酸制备复合氨基酸, 收率达 67.9%, 经分析成品中 17 种氨基酸的含量为 82.04%, 灰分为 2.4%, 并对成品中 7 种矿质元素进行了测定, K、Fe、Cu、Zn 含量较高。

**关键词:** 蚕蛹蛋白; 电渗电解; 复合氨基酸

## Production Silkworm Multi-amino Acid by Taking off Acid through Electrodialysis and Electroclysis

ZHOU Jian-jun, WANG Jian-hua, LI Xin-sheng

(Bio-resources Key Laboratory of Shaanxi Province, Shaanxi University of Technology,  
Hanzhong 723000, China)

**Abstract:** The multi-amino acid from acid hydrolysate Silkworm chrysails protein was produced by electrodialysis and electrolysis. The results as following: the rate of multi-amino acid extraction was 67.9%, the content of seventeen kinds of multi-amino acid in the products was 82.04%, the rate of ash was 2.4%, and seven kinds of ash elements were determined, and that of K, Fe, Cu and Zn were higher than the others.

**Key words:** silkworm chrysails protein; electrodialysis and electrolysis; multi-amino acid

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)12-0169-03

蚕蛹是繅丝的下脚料, 在生产 1 吨生丝的同时, 可副产 1 吨左右的干蚕蛹, 我国每年繅丝所得的干蛹达 20 多万吨<sup>[1]</sup>。蚕蛹含有丰富的蛋白质, 含量高达蛹重的 54.2%<sup>[2]</sup>, 蚕蛹蛋白是一种全价蛋白质, 含有 18 种氨基酸, 组分合理、比例均衡, 必须氨基酸种类齐全, 含量 40% 以上, 符合 FAO/WHO 标准<sup>[1]</sup>, 因此蚕蛹蛋白是一种较为理想的优质蛋白质, 除可直接用于营养食品外, 还是制备复合氨基酸的理想原料。传统制备复合氨基酸的方法一般多采用蛋白质水解法或酶

解法, 前者常需采用离子交换树脂脱酸, 不仅生产周期长, 操作烦琐, 产品收率低, 而且需要反复进行离子交换→洗脱→再生, 树脂易破碎和消耗, 不仅运转费用高, 而且树脂层易堵塞<sup>[3]</sup>; 后者用酶解条件虽然温和, 氨基酸也不破坏, 但水解不彻底。我们在反复实验的基础上, 把传统的蛋白质水解工艺和电渗析技术结合起来, 用电渗、电解脱酸, 代替常规的离子交换法生产复合氨基酸, 既简化了生产工艺, 又提高了收率, 现将实验报告如下。

收稿日期: 2005-03-31

作者简介: 周建军(1953-), 男, 教授, 研究方向为生物资源开发利用。

- [6] 李书国. 超滤膜的污染原因及清洗方法[J]. 食品科学, 1999, (2): 28-30.
- [7] 郑成. 膜的污染及其防治[J]. 膜科学与技术, 1997, 17(2): 5-14.
- [8] 陆晓峰, 陈仕意, 刘光全, 等. 超滤膜的吸附研究[J]. 膜科

- 学与技术, 1997, 17(1): 37-41.
- [9] 祝生杰. 超滤器的膜污染与控制[J]. 膜科学与技术, 1997, 17(2): 1-4.
- [10] 陈欢林, 刘荣娥, 成四喜, 等. 在薄层流道超滤槽中的浓差极化现象研究[J]. 膜科学与技术, 1987, 7(2): 8-14.