

## 陶瓷膜处理乳酸菌发酵液的膜清洗研究\*

金江 韩亦龙 何艳君 叶颖

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京, 210009)

**摘要** 研究了在不同操作压力下乳酸菌发酵液的渗透通量随时间的变化, 以及污染后的陶瓷膜的清洗情况, 同时也考察了用陶瓷膜分离乳酸菌发酵液的效果。结果表明, 渗透通量与操作压力、时间有密切关系; 清洗过程中, 纯水的温度、清洗剂的浓度以及清洗时间等都会影响膜通量的恢复率。

**关键词** 陶瓷膜, 清洗, 乳酸菌发酵液

膜技术是当代新型高效分离技术, 已广泛应用于石油化工、食品、生物等领域, 但伴随膜分离过程所产生的浓差极化和膜污染现象, 则是膜技术发展和应用的瓶颈之一<sup>[1]</sup>。用陶瓷膜处理乳酸菌发酵液的主要目的是将发酵液进行浓缩, 使菌种达到较高的浓度并使其死亡率较低, 进而为下面的菌种培养做好准备。

文中对用陶瓷膜处理乳酸菌发酵液后的膜清洗进行了探索, 并确定了较佳的清洗方案。

## 1 实验部分

## 1.1 实验药品

乳酸菌发酵液(来自南京工业大学); 纯水(自制); 化学清洗剂: 稀 HNO<sub>3</sub>、草酸、NaOH、NaClO, 均为化学纯, 文中所涉及的百分数均为质量百分数。

## 1.2 实验仪器与装置

本实验所采用的膜管由南京天亚膜分离技术有限公司提供。陶瓷膜的参数为: 支撑体及膜材质均为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 膜管长为 425 mm, 19 孔道, 通道内径 4 mm, 膜管外径为 30 mm, 膜孔径 0.1  $\mu$ m, 有效面积为 0.1 m<sup>2</sup>(图 1)。

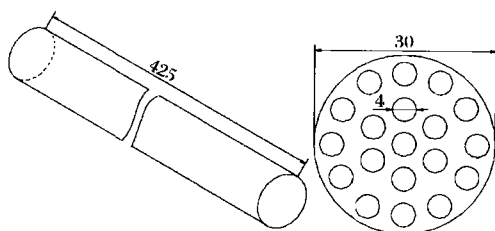


图1 陶瓷膜结构、截面示意图

本实验所采用的实验装置是由实验室自行设计的错流式陶瓷膜微滤设备, 如图 2。

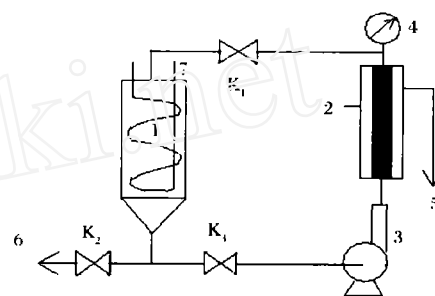


图2 陶瓷微滤膜分离系统示意图

1. 料桶 2. 陶瓷膜组件 3. 泵 4. 压力表 5. 滤液出口  
6. 浓缩液出口 7. 冷凝装置 K<sub>1</sub>~K<sub>3</sub>. 阀门

## 1.3 实验方法

将自来水放入料桶中用来清洗装置, 新膜管预先用纯水循环清洗以除去制膜时残留在膜管表面的原料及灰尘, 然后在不同操作压力下过滤发酵液。待发酵液的膜通量达到稳定后, 进行陶瓷膜清洗方法的研究。本实验采用冷凝管进行恒温操作。

膜的化学清洗研究是在发酵液循环过滤到通量达到稳定时, 把料桶中的乳酸菌发酵液换成清洗剂循环清洗一定时间, 清洗后再用纯水冲洗使之达到中性, 然后再将料液放入料桶中进行过滤(即再次污染)一定时间至通量稳定, 再用清洗剂进行清洗, 循环操作至实验结束。

## 2 结果与讨论

## 2.1 乳酸菌发酵液的过滤情况

膜分离技术是用膜作为分离层, 允许发酵液中的某些成分通过而截留其中的其它成分, 从而达到分离的目的。本实验就是利用膜分离技术使菌种浓缩。但是, 膜污染始终存在过滤分离过程中, 所以渗透通量随过滤时间的延长而降低。可以说, 膜污染从料液与膜管一接触就已开始了<sup>[2]</sup>。

由图 3 可以看出, 渗透通量的大小与操作压力的

第一作者: 硕士, 副教授。

\* 国家“863”项目(No. 2002AA804)

收稿日期: 2005-06-28, 改回日期: 2005-11-21

大小密切相关,渗透通量随操作压力的增加而变大。实验初始阶段,渗透通量随过滤时间的延长而在急剧下降,但到实验后期,渗透通量基本上稳定。说明在实验开始时,膜表面污染较小,因而通量开始较大;随着实验的进行,膜表面渐渐被污染,因而通量下降;当膜表面溶质浓度达到凝胶层浓度时,将不再聚集污染物,因而实验后期渗透通量基本上稳定。

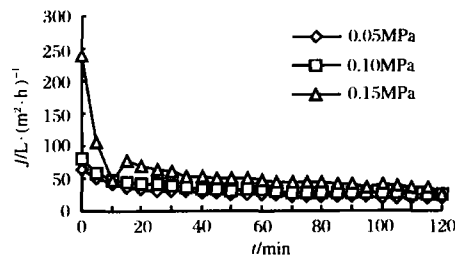


图3 15℃,不同操作压力下乳酸菌通量随时间的变化图

## 2.2 乳酸菌发酵液污染后膜的清洗研究

### 2.2.1 各清洗剂的单步化学清洗情况

根据乳酸菌发酵液中可能会对陶瓷膜产生污染的物质以及各种清洗剂的清洗机理,选择了几种化学清洗剂对乳酸菌发酵液污染后的陶瓷膜进行化学清洗。首先,分别选择了4种化学清洗剂的不同浓度来考察膜通量的恢复情况。

通常用膜通量恢复率  $M$  来表征清洗效果:

$$M = \frac{J_c}{J_0} \times 100\%$$

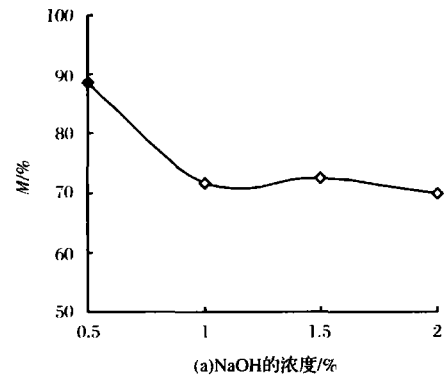
式中,  $J_c$  为清洗后膜管过滤发酵液的稳定通量;  $J_0$  为新膜管过滤发酵液的稳定通量。

表1 0.1 MPa, 15℃下各种清洗剂单步清洗的最佳效果列表

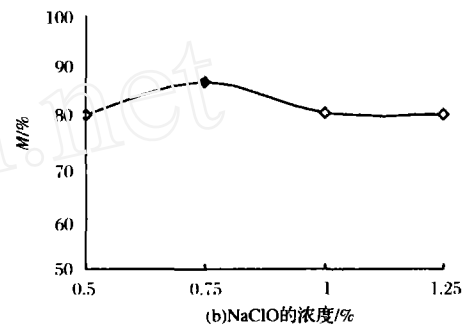
清洗剂	最佳浓度/%	膜通量恢复率/%
NaOH	0.5	88.69
NaClO	0.75	87.14
HNO <sub>3</sub>	0.5	81.20
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.25	76.18

由图4可以看出,膜通量的恢复率并不是随着清洗剂的浓度的升高而升高,而是存在一个较佳浓度使通量恢复率最高。在适宜的浓度下,污染层的膨胀率最大,此时污染层的空隙率最大,清洗效果也最好,超过此浓度不但不会增加清洗效果反而会增加再次污染的几率,降低膜的使用寿命而相应增加系统的维养费用<sup>[3]</sup>。

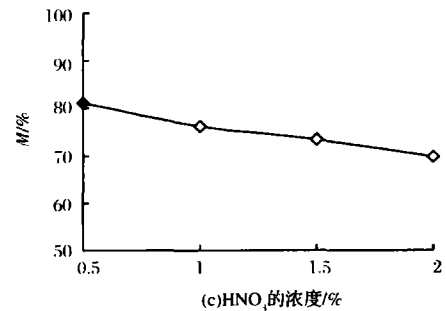
从表1可以看出,不同类别的清洗剂都能使膜通量得到一定的恢复,这说明在发酵液中存在的不同性



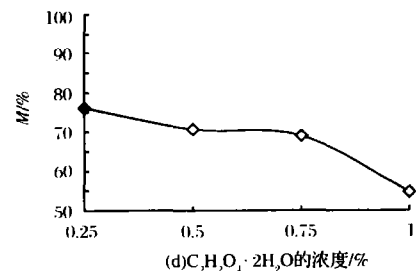
(a)NaOH的浓度/%



(b)NaClO的浓度/%



(c)HNO<sub>3</sub>的浓度/%



(d)C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O的浓度/%

(a),(b),(c),(d)分别是清洗过程中NaOH、NaClO、HNO<sub>3</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O的浓度与乳酸菌发酵液的膜通量恢复率之间的关系

图4 0.1MPa, 15℃下各种清洗剂浓度对膜通量恢复率的影响

质的物质对膜有不同程度的污染,只是级别不一样。其中的0.5%的NaOH和0.75%的NaClO使膜通量恢复率相对比较大。因此,可以推断这种乳酸菌发酵液中对陶瓷膜产生污染的物质中,有机物占有很大的比例<sup>[4]</sup>。

### 2.2.2 连续两步化学清洗的效果

表2 0.1 MPa, 15℃下各清洗剂连续两步化学清洗的效果

	清洗剂	膜通量恢复率/%
1	0.5% NaOH→0.75% NaClO	81.33
2	0.75% NaClO→0.5% HNO <sub>3</sub>	99.51
3	0.5% NaOH→0.5% HNO <sub>3</sub>	116.61

表2中所列出的清洗剂是将单步化学清洗中效果较好的清洗剂加以复合。由表2可以看出,在连续两步的化学清洗中,并不是所有的两步清洗都好于单步清洗效果,如0.5% NaOH(第2步)+0.75% NaClO(第2步)的通量恢复率和一般的单步清洗持平,甚至比有的还要低,其原因可能是第1种清洗剂与污染物反应生成的物质再与第2种清洗剂反应后的产物对膜造成了新的污染。选用0.5% NaOH(第1步)+0.5% HNO<sub>3</sub>(第2步)的清洗效果相对较好,通量恢复率超过了100%,这可能是因为在过滤的料液相对于前面的更容易过滤,同时对膜的污染相对较小;又或因为本次清洗能使原来堆积在膜孔上的污染物质去除彻底,因此使膜的通量变得较大<sup>[5]</sup>。

### 2.2.3 纯水的膜清洗情况

化学清洗一般在膜污染较严重时采用,在正常使用的情况下,多数采用纯水清洗。因此在本实验中研究了纯水清洗的情况。实验中分别选用了15℃和50℃的纯水进行了膜清洗操作,测得相应的膜通量恢复率分别是57.93%和108.05%。由此可知,用纯水的清洗时,50℃时的清洗效果较15℃时的效果好。笔者认为可能是由于温度升高时,造成膜污染的物质溶解度增大,污染物质易被除去。

### 2.2.4 确定最佳的清洗时间

清洗时间是指清洗过程中清洗剂与污染层的接触时间。并不是清洗时间越长,膜通量恢复率越高,有时还会带来负面反应,因此,具体清洗时间通过实验来确定。

由图5(a)可知,清洗剂的通量并不是都随时间的延长而增加,相反,大多数清洗剂的通量是随时间的延长而降低直至稳定,可见所需的清洗时间应该很短,硝酸和草酸清洗10 min 较佳,NaOH 和 NaClO 清洗5 min 就可以。其原因可能是在清洗过程中,随着清洗时间的延长,清洗剂与污染物反应生成的产物对膜又造成了新的污染,此时清洗剂不再起清洗作用,而我们所做的清洗不再是清洗过程,而是一个过滤过程。由(b)可知,复合清洗时每步的清洗时间应定为10 min 较佳;由(c)可看出,水力清洗时间也不宜过长,定为10 min 时较佳。

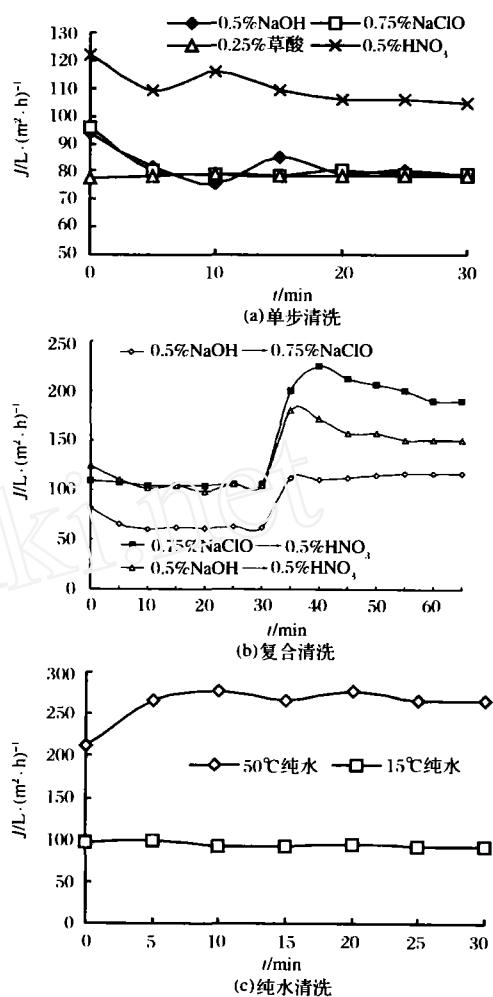


图5 清洗时清洗剂的通量随时间的变化图

## 3 结论

- (1)15℃时不同操作压力下,0.15 MPa 的膜通量最高,因此菌种过滤应采用0.15 MPa。
- (2)单步化学清洗时,0.5%的 NaOH 清洗5 min 可使膜通量恢复率达到88.69%。
- (3)连续两步化学清洗中,0.5% NaOH(第1步)清洗10 min + 0.5% HNO<sub>3</sub>(第2步)清洗10 min 可使膜通量恢复率达到116.61%。
- (4)50℃热水清洗10 min,可使膜通量恢复率达到108.05%。

### 参考文献

- 1 王晓琳. 膜的污染和劣化及其防治对策[J]. 工业水处理, 2001,21(9):1~5
- 2 刘忠洲, 续曙光, 李锁定. 微滤、超滤过程中的膜污染与清洗[J]. 水处理技术, 1997,23(4):187~193
- 3 孙洪贵, 夏海平, 蓝伟光. 分离膜材料的污染与清洗[J].

- 功能材料, 2002, 33(1):26~28, 32
- 4 徐农, 黄江丽, 刘广立, 等. 陶瓷微滤膜过滤黑液的清洗与再生[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(12):53~55, 61, 211
- 5 Riina Liikanen, Jukka Yli-Kuivila, Risto Laukkanen. Effi-

ciency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally -treated surface water [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 195:265~276

## Recovering of Ceramic Membrane Used for Lactobacillus Fermentation

Jin Jiang Han Yilong He Yanjun Ye Ying

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**ABSTRACT** The relation ship between the permeated flux and time was studied under different operation pressure when dealing with lactobacillus fermentation. The cleaning of fouled ceramic membrane was also investigated. The result shows that the permeated flux is close related to the operation pressure and time. The mortality of lactobacillus was lower under 0.15MPa. In the cleaning process, factors of such as temperature of pure water, the cleaning reagent concentration and cleaning time, etc. affected the recoverability of membrane flux.

**Key words** ceramic membrane, cleaning, lactobacillus fermentation

行业  
动态

### 直投式泡菜在江西试生产成功

中国食品发酵工业研究院和南昌大学自主研发的具有自主知识产权的“直投式生物法泡菜快速生产工艺技术”项目, 经过近一年来与江西昌顺集团合作, 近日在三方投资新建的江西昌顺生物科技有限公司一次性试生产成功, 产品近期将投放市场。直投式生物法泡菜快速生产工艺技术在传统泡菜产业中的开发应用, 实现了我国传统泡菜生产工艺和生产方式的创新和突破。是充分发挥产、学、研三方优势的一个成功范例。

“直投式生物法泡菜快速生产工艺技术”项目集中国食品发酵工业研究院和南昌大学在传统发酵食品领域的研发优势, 将现代微生物的菌种选育技术、复合菌剂制备技术、复合菌种生物发酵技术应用于传统泡菜生产中, 实现了泡菜产品的工业化快速生产。该技术有效的解决了我国传统泡菜生产中存在的发酵周期长, 食品安全性低、规模化程度低的缺陷, 有效保留了蔬菜营养成分。产品采用益生菌发酵生产, 在生产过程中不添加任何防腐剂, 采用本工艺生产的泡菜产品经国家食品监督检验中心检测无亚硝酸盐检出, 产品质量安全可靠。同时, 产品还具有脆嫩芳香, 清爽可口、酸鲜纯正的特点, 适合休闲及各类人群食用。

本项目的合作单位是江西昌顺集团有限公司, 为国家农业产业化龙头企业。中国食品发酵工业研究院和南昌大学以专利技术入股与江西昌顺集团有限公司共同投资成立了江西昌顺生物科技有限公司。公司建成了4000m<sup>2</sup>的泡菜生产车间和日产10t泡菜的现代化生产线。目前正在实施HACCP认证工作。

“直投式生物法泡菜快速生产工艺技术研究”项目于2005年1月通过北京市科技成果鉴定。目前, 该项目申请的2项发明专利和1项实用新型专利已经获得国家专利局的授权。

政策  
法规  
标准

### “十一五”国家科技专项将加大对农产品加工的倾斜

2006年1月18日, 国家科技部等部门在北京召开了“十一五”重大科技专项“农产品深加工技术与装备研究开发”验收会。

“十五”专项采取以企业为主体、联合科研单位和高校共同攻关的新模式, 紧紧围绕国家“十五”国民经济和社会发展及制约和我国农产品加工产业发展的战略性、前瞻性和重大产业共性关键技术问题开展攻关研究与产业化开发, 在粮油、果蔬、畜禽、水产、林产加工与装备、标准和检测领域取得了一系列共性关键技术与装备的重大突破, 全面按期完成了规定的攻关任务, 达到或超过了预定的考核指标。果蔬项目中浓缩苹果汁加工技术是重要的组成部分。

“十五”专项的完成提升了我国农产品加工业的自主创新能力, 缩小了与发达国家的差距, 有力支撑了以食品加工为主的农产品加工业持续快速发展, 在促进国民经济发展中发挥了重要作用。国家中长期发展规划纲要即将面世, “十一五”期间对食品加工业的科技投入将继续加大, 国家科技经费中, 高新技术与农社的比例将由“十五”的6:4调整为5:5, 对“十五”专项中相对薄弱的装备等研究将加大投入力度。