

# 被生酱油污染后的陶瓷膜再生方法的研究\*

李梅生, 赵宜江, 张艳, 周守勇, 安成银

(淮阴师范学院化学系, 江苏省低维材料化学重点实验室, 江苏淮安, 223300)

**摘要** 从可逆及不可逆污染的角度, 研究了被生酱油污染后陶瓷膜的清洗再生方法, 考察了水冲洗时间、化学清洗条件以及单步和多步骤化学清洗对清洗效果的影响。结果表明, 在低压, 高流速条件下, 经过 4 个步骤清洗, 即先在  $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$  下水冲 30 min; 再在  $(40 \pm 3)^\circ\text{C}$  下以质量分数为 1.5% 的 NaOH 溶液循环清洗 40 min; 进而在  $(40 \pm 3)^\circ\text{C}$  下以 0.15 mol/L  $\text{HNO}_3$  循环清洗 40 min; 最后用水冲洗装置至中性, 可以达到比较理想的清洗效果, 膜通量恢复到新膜通量的 85% 以上。

**关键词** 陶瓷膜, 生酱油, 清洗

酱油生产中通常是把成熟的酱醪压榨后加热杀菌, 以灭菌和让酶失活<sup>[1]</sup>, 存在的问题是, 高温会使酱油的颜色加深, 风味受到影响, 并增加些焦糊的感觉。而采用传统的硅藻土过滤往往很难获得理想的澄清效果, 直接影响产品的质量和货价期。

膜分离技术是一种常温处理、无相变、操作简单新型分离技术, 对生调味品进行除杂和澄清处理, 可以不损害调味品的原有风味, 在常温下可有效去除细菌、酶等物质以及其他悬浮物, 获得味道丰满圆润的调味品, 同时可省去硅藻土过滤工序, 简化工艺流程。1990 年代以后, 无机陶瓷膜被广泛应用于食品与发酵领域, 取得了良好的效果<sup>[2]</sup>。汪勇等<sup>[3]</sup>研究了陶瓷膜的孔径以及操作温度对膜过滤生酱油通量的影响, 认为平均孔径为 50 nm 的陶瓷膜,  $40^\circ\text{C}$  时效果最好。

酱油在发酵过程中蛋白质分解不完全; 制曲条件和接种量掌握得不好时, 不仅肽酶和谷氨酶很少, 而且中性蛋白酶活力很低, 很难完成蛋白质的分解和氨基酸的生成; 发酵条件, 如温度、盐水浓度、发酵周期等也直接影响着发酵的酶解过程, 这些因素直接导致了蛋白质和菌体等分子质量在数万以上的大分子物质残留在生酱油中<sup>[4]</sup>。在用陶瓷膜法澄清生酱油的过程中, 这些大分子物质如蛋白质和菌体等以及一些无机盐的存在, 造成膜通量锐减, 膜的应用成本大大增加<sup>[5]</sup>。为了减轻膜污染, 在膜的材料设计、膜组件的形状设计以及过程优化上取得了很大的进展, 但是在陶瓷膜的实际运行过程中, 膜的化学清洗仍然是采用保持一定的过滤渗透通量和延长膜的使用寿命等

手段<sup>[6,7]</sup>。对于有机膜澄清酱油的膜清洗研究<sup>[8~11]</sup>已有报道, 但是对于陶瓷膜澄清生酱油的详细清洗研究报道则较少见到。

实验针对被酱油污染的陶瓷膜, 从水冲洗时间、化学清洗条件以及单步和多步骤化学清洗对清洗效果的影响等几方面进行了系统的研究, 以期对陶瓷膜澄清酱油等调味品新技术的实际应用奠定基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料及试剂

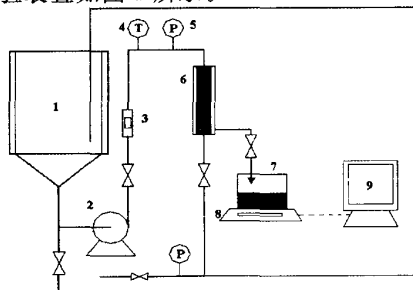
单管陶瓷膜 ( $0.2\ \mu\text{m}$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\Phi 7 \times 15$ ), 南京工业大学膜科学技术研究所。

生酱油(生抽王), 淮安苏北酱醋食品厂。

$\text{HNO}_3$  (AR), 江苏永丰化学试剂厂; NaOH (AR), 上海实意化学试剂有限公司; EDTA ( $>99.8\%$ ), 鑫科股份合肥工业大学化学试剂厂; 无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $>99.8\%$ ), 鑫科股份合肥工业大学化学试剂厂; HCl (AR), 南京化学试剂厂; 去离子水(经过  $0.2\ \mu\text{m}$  的滤芯过滤), 实验室自制。

### 1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示。



1—液槽, 2—离心泵, 3—转子流量计, 4—温度计, 5—压力表(表压), 6—膜组件, 7—滤液槽, 8—电子天平, 9—计算机

图 1 实验装置流程图

第一作者: 讲师(赵宜江为通讯作者)。

\* 江苏省高校自然科学与计划研究项目(05KJB530009)

收稿日期: 2006-10-24, 改回日期: 2007-03-15

### 1.3 实验方法

生酱油膜污染的系列实验均在如图 1 实验装置中进行,操作条件均为: $\Delta P$  为 0.1 MPa,流量为 80 L/h,温度为  $(23 \pm 3)^\circ\text{C}$ 。待陶瓷膜的渗透通量达到较稳定值(一般污染 80~90 min),即达到此操作条件下污染平衡状态后再进行膜的清洗研究。所有纯水通量均是在温度为  $(23 \pm 3)^\circ\text{C}$ ,压力与流量为 0.1 MPa 和 80 L/h 条件下测得。在此条件下测得新膜纯水通量为  $801.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

清洗基本流程:水冲→化学清洗→水冲至中性,测通量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水冲洗

对于膜清洗,由于酱油过滤过程的结束,浓差极化阻力可忽略,可将膜污染定义为可逆污染(可用水冲洗去除)、不可逆污染(即用水冲洗难以去除的那部分阻力,需要用化学清洗去除)<sup>[12]</sup>。因此为了得到更好的清洗效果,在化学清洗前需先用纯水冲洗以去除可逆污染。图 2 为  $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$  下水冲时间对清洗效果的影响。为了防止清水的过滤对已污染的膜造成其他影响,实验均在高流速(进出口阀门全开)、低压条件下进行。

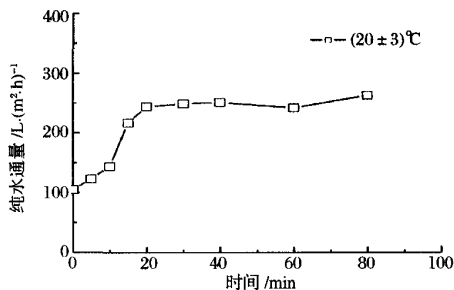


图 2 水冲时间对清洗效果的影响

从图 2 可看出,水冲洗在前 20 min 效果明显,但随着可逆污染物质的去除,25 min 后水冲基本不起作用,因此选择水冲时间为 30 min 比较适合;图 3 为同一根陶瓷膜在污染后水冲洗 30 min 的纯水通量与实验次数的关系,从中可看出,随着实验次数的增加,水冲效果明显降低,这可能是由于清洗的不彻底导致污染物质的累积,使得可逆污染转化为了不可逆污染和孔道内污染。

### 2.2 化学清洗

#### 2.2.1 化学清洗剂的选择

生酱油污染后的膜,污染物质主要由蛋白质、固

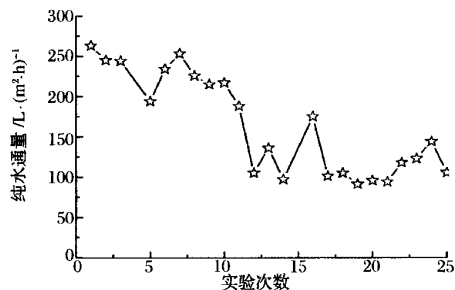


图 3 实验次数对水冲效果影响

形物、食盐、色素大分子及少量菌体碎片组成<sup>[11]</sup>。在对有机膜澄清酱油的膜清洗研究中选用的化学清洗剂有稀 NaOH<sup>[4,10,11,13]</sup>、稀 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>[13]</sup>、酶<sup>[11,13]</sup>等。为此,根据污染物质的组成及陶瓷膜的特点选用不同的清洗剂来考察清洗效果,如表 1 所示。实验均在高流速(进出口阀门全开)、低压下、温度为  $(40 \pm 3)^\circ\text{C}$  条件下进行循环清洗 60 min,尽可能地在膜面产生较大的剪切力以除去膜面不可逆污染层。

表 1 不同清洗剂的清洗效果

清洗剂	(20±3)℃下水冲洗 30 min 后的纯水通量 /L·(m²·h) <sup>-1</sup>	(40±3)℃化学清洗 60 min 后的纯水通量 /L·(m²·h) <sup>-1</sup>
1% NaOH(质量分数)	294.9	473.4
0.1mol/L HNO <sub>3</sub>	271.4	429.1
1% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (质量分数)	194.3	222.3
1% EDTA(质量分数)	165.8	151.5
0.1mol/L HCl	161.3	163.2

从表 1 可看出,HCl 和 EDTA 的清洗效果很差,不但没有提高通量,反而使通量下降,这可能是因为蛋白质等杂质很难溶于 HCl 和 EDTA 溶液;HNO<sub>3</sub> 的清洗效果较好,因为 HNO<sub>3</sub> 本身具有一定的氧化性,对无机盐也起作用;碱性溶液的清洗效果为强碱 NaOH 好于弱碱 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,且强碱 NaOH 溶液清洗效果最好,这是因为蛋白质在碱性条件更易水解<sup>[4]</sup>。从表 1 中也可看出,水冲洗后的膜通量随着实验次数的增加有所下降,这是因为清洗得不彻底,导致一些污染物质累积,造成膜孔道内污染,这与图 3 所示结果是一致的,而膜孔污染可将膜管放入煮沸的 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液中保持 30 min,水通量即可得到恢复。

综合考虑,选择 HNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 NaOH 三种清洗剂进行详细考察。

#### 2.2.2 单种清洗剂清洗条件的确定

用纯水在  $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$  下进行高速无压冲洗 30 min,然后进行化学清洗。为了减少清洗剂对膜的二

次污染和尽快带走清洗下的污染物,在高流速(进出口阀门全开)、低压下进行清洗。考察了3种清洗剂在不同清洗温度、时间和浓度下的清洗效果,结果如图4~图7所示。

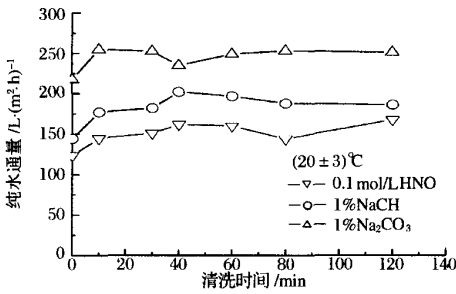


图4 清洗时间对清洗效果的影响

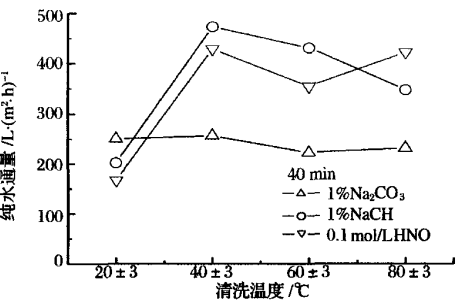


图5 清洗温度对清洗效果的影响

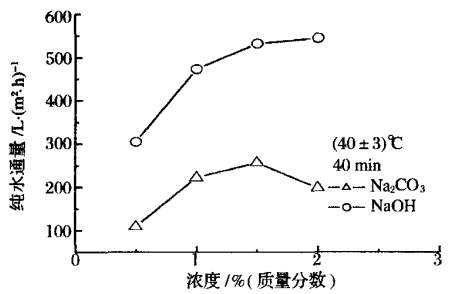


图6  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaOH}$  浓度对清洗效果的影响

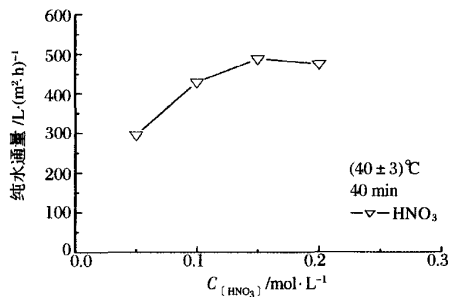


图7  $\text{HNO}_3$  浓度对清洗效果的影响

从图4可看出,  $(20\pm3)^\circ\text{C}$ 下,3种清洗剂在清洗的前30 min,膜通量恢复较快,但40 min后趋于平稳,再延长清洗时间,效果不明显,因此循环清洗时间为40 min较为合适;图5显示,在  $20^\circ\text{C}$ 左右时,3种

清洗剂的清洗效果是  $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaOH} > \text{HNO}_3$ ,这与图4是一致的,但随着温度的升高,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的清洗效果基本不变化,而  $\text{NaOH}$  与  $\text{HNO}_3$  的清洗效果随温度的升高而增大,在  $40^\circ\text{C}$ 左右时达到最大,远远高于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,温度再升高,膜通量却有降低的趋势,这可能是因为  $40^\circ\text{C}$ 下  $\text{NaOH}$  与  $\text{HNO}_3$  可使得沉积的污染物最大程度地溶胀<sup>[11]</sup>,3种清洗剂在  $(40\pm3)^\circ\text{C}$ 下的清洗效果为  $\text{NaOH} > \text{HNO}_3 \gg \text{Na}_2\text{CO}_3$ ;图6和图7显示,在  $(40\pm3)^\circ\text{C}$ 下清洗40 min,  $\text{NaOH}$  的最佳浓度为  $1.5\% \sim 2\%$ ,  $\text{HNO}_3$  为  $0.15\text{mol/L}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为  $1.5\%$ ,在最佳浓度下3种清洗剂的清洗效果和图4也是一致的,即  $\text{NaOH} > \text{HNO}_3 \gg \text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

2.2.3 化学清洗流程的影响

在最佳清洗条件下,考察了不同的清洗方案对清洗效果的影响,如表2所示。从表2可看出,先用强碱  $\text{NaOH}$  清洗,后用酸清洗的方案明显优于先用酸清洗方案,通量可恢复到新膜通量的85%以上,这是因为在碱性条件下可先去除蛋白质等大分子物质,不会带来二次污染,然后用酸洗可去除一些无机盐在膜孔及表面的沉积吸附;而在“ $1.5\% \text{NaOH}-0.15\text{mol/L} \text{HNO}_3$ ”方案的基础之上,如果再用碱清洗(即方案  $1.5\% \text{NaOH}-0.15\text{mol/L} \text{HNO}_3-1.5\% \text{NaOH}$ ),水通量略有上升,但效果不明显,因此综合考虑到节约清洗剂和水资源,选择“ $1.5\% \text{NaOH}-0.15\text{mol/L} \text{HNO}_3$ ”方案为最佳清洗流程,即经过第1步  $1.5\% \text{NaOH}$  的化学清洗后,纯水通量达到  $532.3\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,再经过第2步  $0.15\text{mol/L} \text{HNO}_3$  的化学清洗,纯水通量达到  $705.4\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

表2 不同清洗方案的清洗效果

清洗剂[ $(40\pm3)^\circ\text{C}$ 、40 min]	化学清洗后的纯水通量 $/\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$
1.5% NaOH	532.3
0.15mol/L $\text{HNO}_3$	487.5
1.5% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	256.8
1.5% NaOH-0.15mol/L $\text{HNO}_3$	705.4
1.5% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -0.15mol/L $\text{HNO}_3$	306.0
0.15mol/L $\text{HNO}_3$ -1.5% NaOH	542.3
0.15mol/L $\text{HNO}_3$ -1.5% NaOH-0.15mol/L $\text{HNO}_3$	656.8
1.5% NaOH-0.15mol/L $\text{HNO}_3$ -1.5% NaOH	712.3

3 结 论

对于生酱油在膜面形成可逆污染层,用清水在高流速(进出口阀门全开)、低压条件下循环冲洗30 min左右就可以去除;但随着实验次数的增加,由于

清洗的不彻底导致污染物质的累积,使得可逆污染转化为了不可逆污染和孔道内污染,水冲效果明显降低。

对于生酱油在膜面形成不可逆污染层,先用强碱 NaOH 清洗,后用强酸  $\text{HNO}_3$  清洗的方案明显优于先用强酸清洗方案,在最佳清洗条件下,可使污染陶瓷膜通量恢复到新膜通量的 85% 以上。

综上所述,对于被生酱油污染后的平均孔径为  $0.2\ \mu\text{m}$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  陶瓷膜,较为合适的清洗流程方案为:在低压、高流速下,  $(20\pm 3)^\circ\text{C}$  下水冲 30 min (第 1 步) +  $(40\pm 3)^\circ\text{C}$  下 1.5% NaOH 清洗 40 min (第 2 步) +  $(40\pm 3)^\circ\text{C}$  下 0.15 mol/L  $\text{HNO}_3$  清洗 40 min (第 3 步) + 水冲装置至中性(第 4 步)。

#### 参 考 文 献

- 林祖申. 影响酱油感官指标的色泽混浊和沉淀的研讨[J]. 中国调味品, 1999, (7): 2~4
- 邢卫红, 徐南平, 时 钧. 无机膜分离技术在食品、发酵行业的应用[J]. 膜科学与技术, 1997, (6): 1~9
- 汪 勇, 唐书泽, 张 景, 等. 无机陶瓷膜超滤澄清酱油的研究[J]. 中国调味品, 2004, (1): 38~41
- 刘达玉, 周 健. 生酱油超滤除菌/除浊的研究[J]. 中国调味品, 2004, (4): 25~27
- 徐南平. 面向应用过程的陶瓷膜材料设计、制备与应用[M]. 北京: 科学技术出版社, 2005
- Bird M R, Bartlett M. Measuring and modelling flux recovery during the chemical cleaning of MF membranes for the processing of whey protein concentrate[J]. Journal of Food Engineering, 2002, 53: 143~152
- 张 艳, 赵宜江, 李荣清, 等. 陶瓷微滤膜处理印染废水的膜再生研究[J]. 水处理技术, 2000, 26(6): 336~339
- 曹景滇, 王大江. 膜分离技术在酱油生产中的应用[J]. 中国调味品, 2000, (2): 3~5
- 康殿玺, 苏伟清, 单怀青. 中空纤维超滤在酱油食醋生产中的应用研究[J]. 中国调味品, 1997, (11): 8~11
- 李书申, 王静荣, 孙晓伟, 等. 超滤澄清酱油的研究[J]. 中国酿造, 1997, (2): 17~18
- 赵延军, 吴开芬, 王正军. 用酶溶液清洗被酱油污染的超滤膜研究[J]. 水处理技术, 1999, 25: 6 317~324
- Cabero M L, Riera F A, Alvarez R. Rinsing of ultrafiltration ceramic membranes fouled with whey proteins: effects on cleaning procedures[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 154: 239~250
- 王黎霓, 侯玉珍, 赵 华, 等. 超滤法处理酱油[J]. 北京轻工业学院学报, 1997, 15(1): 71~77

## Regeneration of Ceramic Microfiltration Membranes Fouled with Row Soy Sauce

Li Meisheng, Zhao Yijiang, Zhang Yan,  
Zhou Shouyong, An Chengyin

(Chemistry Department, Huaiyin Teachers College, Key Lab for Chemistry of Low-Dimensional  
Materials of Jiangsu Province, Huaian 223300, China)

**ABSTRACT** Based on the reversible and irreversible fouling mechanism, the regeneration of ceramic microfiltration membranes for clarification of raw soy sauce was studied. The influence of water rinsing time, chemical cleansing conditions and cleansing steps on the cleansing effect were investigated. The results show that, under the conditions of low transmembrane pressure and high velocity, the fouled ceramic membrane can be satisfactorily regenerated using a four-steps cleaning method as follow: water rinsing for 30 min at  $(20\pm 3)^\circ\text{C}$  firstly, next 1.5 wt% NaOH cleansing for 40 min at  $(40\pm 3)^\circ\text{C}$ , then 0.15 mol/L  $\text{HNO}_3$  cleansing for 40 min at  $(40\pm 3)^\circ\text{C}$ , in the end water rinsing setup until neutrality. The membrane water flux recovery rate was above 85%.

**Key words** ceramic membrane, raw soy sauce, cleaning