

膜分离技术


在食品发酵工业中的应用

MOFENLIJISHUZAISHIPINF AJIAO
GONGYEZHONGDEYINGYONG

主 编 赵黎明
副主编 刘少伟 申雅维



NLIC 2970759166

 中国纺织出版社

内 容 提 要

本书重点介绍了膜分离技术在食品发酵工业应用中常用的数学模型、建模方法和思路,并介绍了大量的工业应用案例及相关参数,应用案例具体、详细,主要采用国内已经工业化运行的系统为主,也采用了少数已经通过中试试验验证了的案例。

本书是目前国内出版的膜分离技术在专业性领域中应用实例较多、工程化背景较深、领域内覆盖面最广、数学建模特点较突出的一本非常实用的专业参考书,可作为相关专业研究生、科研人员、技术人员的重要参考书籍,也可以作为高等院校相关专业的应用型本科教材。

图书在版编目(CIP)数据

膜分离技术在食品发酵工业中的应用/赵黎明主编.—北京:中国纺织出版社,2011.7

ISBN 978-7-5064-7432-0

I. ①膜… II. ①赵… III. ①膜—分离—应用—食品—发酵—生产工艺 IV. ①TS201.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第085254号

策划编辑:卢志林 责任编辑:赵东瑾 责任校对:楼旭红
责任设计:李 歆 责任印制:何 艳

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街6号 邮政编码:100027

邮购电话:010-64168110 传真:010-64168231

<http://www.c-textilep.com>

E-mail:faxing@c-textilep.com

三河市华丰印刷厂印刷 三河市永成装订厂装订

各地新华书店经销

2011年7月第1版第1次印刷

开本:710×1000 1/16 印张:27.25

字数:457千字 定价:42.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社市场营销部调换

编写人员名单

主 编:赵黎明

副主编:刘少伟 申雅维

编写人员名单:

赵黎明 华东理工大学发酵工业分离提取技术研发中心 主任、博士、副教授

刘少伟 华东理工大学食品科学与工程系 副主任、博士、教授

申雅维 凯能高科技工程(上海)有限公司 技术总监、副研究员

赵鹤飞 华东理工大学发酵工业分离提取技术研发中心 副总工、工程师

赵 伟 江南大学食品学院 博士、副教授

华 霄 江南大学食品学院 博士、副教授

袁 斌 诺华赛分离技术(上海)有限公司 工程师

曹建勇 凯能高科技工程(上海)有限公司 工程师

前言

膜分离技术(简称膜技术)是一门重要的高效分离科学技术。膜分离现象在自然界中广泛存在,早在 260 年前已经被人类所揭示,但长期以来并未受到人们的重视。20 世纪 30 年代,德国建立了世界上首座生产微滤膜的工厂,用于过滤微生物和其他微滤颗粒。20 世纪 50 年代,在原子能工业发展过程中,应运而生了离子交换膜,进而发展出了电渗析技术。膜分离技术的真正大规模的发展和工业应用是在 20 世纪 60 年代以后,应海水淡化的需要,科学界通过相转化制膜法制备出了反渗透膜,并使膜技术开始受到全世界的广泛关注。继而,各种膜材料、膜装置、膜结构、膜工艺、膜过程及膜应用技术等不断涌现。

膜分离技术兼具分离、浓缩、纯化精制的功能,同时具有高效、节能、环保、操作简单、自动化控制程度高等特点,且绝大多数膜分离过程中,物质不发生相的变化,使膜分离技术成为当今分离科学和技术中最重要的手段之一,已经广泛应用于水处理、食品加工、生物发酵、制药、电子、化工、冶金、能源、石油、仿生及环保领域,产生了巨大的经济效益和社会效益。目前,以膜分离技术为核心的膜元件和膜组件的世界年销售额,已经超过 150 亿美元,而与之配套的成套膜装备和工程,已达到近千亿美元,而且年增长率已经接近 20%,显示出这一产业的广阔前景和发展前途。

膜分离技术用于食品发酵工业最早始于 20 世纪 30 年代,用于分离微生物;在 20 世纪 60 年代末,开始应用于食品工业。随后逐渐应用于乳品加工、过滤除菌、果蔬汁加工、粮油加工、酒类澄清、发酵液分离提取、淀粉糖浆过滤、加工废弃物处理和废水综合利用等方面,并产生了巨大的经济效益和社会效益,尤其是在生物发酵工业中,膜分离技术对传统分离提取技术具有革命性的意义。我国也在膜的材料、膜的应用方面进行了大量的科学研究和应用推广,使膜分离技术在食品发酵工业中的应用蓬勃发展。

食品发酵工业是关系国计民生的重要产业之一,我国食品发酵工业尤其是发酵工业的下游分离提取技术整体比较落后,效率低、污染重、能耗高。所以在今后,膜分离技术在食品发酵工业中的应用,应立足于加强深度开发、广泛拓展、技术集成三个方面。比如深度开发新型膜材料、传感在线控制技术、发展新的膜分离技术和完善膜

膜分离技术(简称膜技术)是一门重要的高效分离科学技术。膜分离现象在自然界中广泛存在,早在 260 年前已经被人类所揭示,但长期以来并未受到人们的重视。20 世纪 30 年代,德国建立了世界上首座生产微滤膜的工厂,用于过滤微生物和其他微滤颗粒。20 世纪 50 年代,在原子能工业发展过程中,应运而生了离子交换膜,进而发展出了电渗析技术。膜分离技术的真正大规模的发展和工业应用是在 20 世纪 60 年代以后,应海水淡化的需要,科学界通过相转化制膜法制备出了反渗透膜,并使膜技术开始受到全世界的广泛关注。继而,各种膜材料、膜装置、膜结构、膜工艺、膜过程及膜应用技术等不断涌现。

萃取和渗透汽化等新型膜技术,改进膜的清洗再生方法;广泛拓展膜的品种,提高膜的性能,发展针对具体物料的特种高效膜元件;重视膜技术与其他分离精制技术的技术集成和装备集成,使膜技术在实际应用中发挥更大的关键性的作用,提高下游分离技术的整体技术水平和集成效益。

本书共分十一章,分别介绍了膜分离技术的基本原理、重要的数学模型和建模方法、膜分离技术在食品发酵工业中的应用现状和发展趋势,膜分离技术在食品发酵工业不同领域中的应用。本书的侧重点在于介绍膜分离技术在工业应用中常用的数学模型和建模方法及思路,还介绍了大量的工业应用案例及相关参数。其中,工业应用案例力求具体、详细,主要采用国内已经工业化运行的系统为主,也采用了少数已经通过中试试试验验证了的案例。可以说,这本书是目前国内出版的膜分离技术在专业性领域中应用实例较多、工程化背景较深、领域内覆盖面最广、数学建模特点较突出的一本非常实用的专业参考书,可作为相关专业研究生、科研人员、技术人员的重要参考书籍,也可以作为高等院校相关专业的应用型本科教材。

第一章由赵黎明、赵鹤飞编写;第二章由华霄编写;第三章、第十一章由赵黎明编写;第四章、第五章由刘少伟编写;第六章由申雅维、霍汉镇、杨昊鹏编写;第七章由赵伟编写;第八章由赵鹤飞编写;第九章由赵黎明、袁斌编写;第十章由曹建勇、申雅维编写。全书由赵黎明统稿。参加编写或文字整理工作的还有华东理工大学(中国)发酵工业分离提取技术研发中心的研究生陈超琴、朱旭君、黄薇等。由于编者水平有限,书中难免有遗漏、不足之处,敬请广大读者指正。

在全书的编写过程中,得到了广大食品发酵企业界、工程公司的专家、工程技术人员及膜界同行的大力支持和协助。在此,对参加本书编写的全部作者、审阅者及给予过支持的同行和朋友一并表示感谢。

赵黎明

2010年12月于华东理工大学

三、膜分离技术浓缩纯化产品	111
第三节 我国食品发酵工业膜分离技术的总体现状、主要技术差距和应用难点	129
一、总体现状	129
二、主要技术差距和应用难点	129
第四节 膜分离技术在食品发酵工业中的发展目标和意义	130
一、发展食品发酵工业膜分离技术的意义	130
二、食品发酵工业膜分离技术的发展目标	132
三、食品发酵工业膜分离技术的发展重点及重点推广行业	133
第三章 膜分离技术在乳品工业中的应用	134
第一节 膜分离技术在牛乳浓缩和标准化中的应用	136
第二节 膜分离技术在乳清蛋白的分离、脱盐及乳糖浓缩中的应用	142
第三节 膜分离技术在牛乳冷杀菌中的应用	145
第四节 膜分离技术在提取牛乳活性成分中的应用	150
第四章 膜分离技术在果蔬加工中的应用	152
第一节 膜分离技术在果蔬汁澄清过滤中的应用	153
第二节 膜分离技术在果蔬汁浓缩中的应用	166
第三节 膜分离技术在回收果蔬中芳香物质中的应用	179
第四节 膜分离技术在提取果蔬色素中的应用	182
第五节 膜分离技术在提取果胶中的应用	186
第六节 膜分离技术在提取果蔬多糖中的应用	188
第七节 膜分离技术在果蔬汁脱苦中的应用	191
第五章 膜分离技术在粮油工业中的应用	192
第一节 膜分离技术在提取谷物蛋白中的应用	192
一、膜分离技术在提取玉米蛋白中的应用	193
二、膜分离技术在提取燕麦蛋白中的应用	193
第二节 膜分离技术在大豆加工中的应用	195
一、超滤法制备大豆浓缩蛋白	195
二、超滤法提取分离大豆蛋白	198
第三节 膜分离技术在从大豆乳清废水中提取活性因子中的应用	200
一、膜分离技术在从大豆乳清中回收乳清蛋白中的应用	200

二、膜分离技术在从大豆乳清中提取分离低聚糖中的应用	202
第四节 膜分离技术在植物油脂精炼中的应用	206
一、脱胶	207
二、脱酸、脱色	209
三、溶剂回收	210
四、制备磷脂	210
五、油脂精炼	211
第五节 膜分离技术在其他粮油工业中的应用	217
一、膜分离技术在浓缩天然大豆低聚糖中的应用	217
二、超滤分离技术在大豆异黄酮生产中的应用	219
三、膜分离技术在从谷物中提取叶黄素中的应用	221
四、膜分离技术在从棕榈油中浓缩类胡萝卜素中的应用	222
第六章 膜分离技术在淀粉糖、功能糖及制糖工业中的应用	224
第一节 膜分离技术在淀粉糖生产中的应用	224
一、膜分离技术在去除糖泥中的应用	224
二、膜分离技术在果葡糖浆终过滤中的应用	227
三、膜分离集成技术在制备高纯度结晶葡萄糖中的应用	227
第二节 膜技术在功能性低聚糖和糖醇提取中的应用	228
一、膜分离技术在低聚异麦芽糖纯化中的应用	230
二、膜分离技术在高纯度低聚果糖生产中的应用	231
三、膜分离技术在多聚糖生产中的应用	232
四、膜分离技术在低聚木糖生产中的应用	233
第三节 膜分离技术在蔗糖生产中的应用	239
一、膜分离技术在澄清过滤蔗糖浸出汁中的应用	239
二、超滤与离子交换树脂的组合应用	241
三、反渗透和电渗析技术在蔗糖工业中的应用	242
四、电渗析技术的应用	242
第七章 膜技术在饮料工业中的应用	246
第一节 膜技术在酿酒工业中的应用	246
一、膜分离技术在啤酒生产中的应用	246
二、膜分离技术在葡萄酒生产中的应用	252
三、膜分离技术在其他酒生产中的应用	258

509	第二节 膜分离技术在茶饮料工业中的应用	259
509	一、超滤技术在茶饮料中的应用	260
507	二、反渗透技术在茶浓缩汁加工中的应用	261
509	三、UF 和 RO 结合技术在茶饮料中的应用	262
510	第三节 膜分离技术在饮用水处理中的应用	262
510	一、超滤、微滤技术在饮用水处理中的应用	263
511	二、纳滤技术在饮用水处理中的应用	267
515	三、反渗透技术在饮用水处理中的应用	268
515		
	第八章 膜分离技术在酶制剂生产中的应用	269
521	第一节 膜分离技术在酶制剂生产中的应用现状	269
523	第二节 膜分离技术在浓缩植酸酶中的应用	273
	第三节 膜分离技术在分离浓缩菠萝蛋白酶中的应用	274
524	第四节 膜分离技术在分离浓缩木瓜蛋白酶中的应用	277
524	第五节 膜分离技术在分离浓缩生姜蛋白酶中的应用	279
524	第六节 膜分离技术在浓缩溶菌酶中的应用	283
525	第七节 膜分离技术在分离罗汉果蛋白酶中的应用	288
527	第八节 膜分离技术在分离其他酶中的应用	290
528	一、超滤技术在纯化谷氨酰胺转氨酶中的应用	290
530	二、膜分离技术在提取超氧化物歧化酶中的应用	293
531	三、膜分离技术在提取纤维素酶中的应用	294
532	四、超滤技术在纯化木聚糖酶中的应用	296
533	五、超滤技术在生产 α -淀粉酶中的应用	297
533	六、超滤技术在生产糖化酶中的应用	298
535		
	第九章 膜分离技术在有机酸、氨基酸和维生素发酵工业中的应用	300
545	第一节 膜分离技术在有机酸发酵工业中的应用	301
545	一、膜分离技术在柠檬酸发酵工业中的应用	301
	二、膜分离技术在 L-乳酸发酵工业中的应用	307
546	三、膜分离技术在琥珀酸工业中的应用	309
549	四、膜分离技术在长链二元酸发酵工业中的应用	310
549	第二节 膜分离技术在氨基酸发酵工业中的应用	311
525	一、膜分离技术在谷氨酸发酵工业中的应用	311
525	二、膜分离技术在赖氨酸发酵工业中的应用	318

078	三、膜分离技术在苏氨酸发酵工业中的应用	322
088	四、膜分离技术在谷氨酰胺发酵工业中的应用	326
188	五、膜分离技术在其他氨基酸发酵工业中的应用	328
92	第三节 膜分离技术在维生素发酵工业中的应用	329
888	一、膜分离技术在维生素 C 发酵工业中的应用	329
888	二、膜分离技术在维生素 B ₂ 发酵工业中的应用	332
488	三、膜分离技术在维生素 B ₁₂ 发酵工业中的应用	333
288	四、膜分离技术在异维生素 C 发酵工业中的应用	334
78	第四节 膜分离技术在其他发酵工业中的应用	336
	一、膜分离技术在乙醇发酵工业中的应用	336
108	二、膜分离技术在酱油酿造工业中的应用	338
	三、膜分离技术在食醋酿造工业中的应用	340
	第十章 膜分离技术在抗生素生产中的应用	344
	第一节 膜技术在抗生素发酵液固液分离过程中的应用	345
	一、传统抗生素发酵液固液分离技术	345
	二、膜分离技术在处理抗生素发酵液中的应用	345
	三、采用膜分离技术过滤发酵液的优越性	348
	四、高质量膜滤液对后序工艺的影响	351
	第二节 超滤纳滤在抗生素分离纯化中的应用	355
	一、有机超滤、纳滤膜在生物制药分离纯化过程中的应用	355
	二、纳滤技术在头孢菌素 C 钠盐生产中的应用	356
	三、超滤技术在 6 - APA 直通工艺中的应用	358
	四、膜组合技术在从发酵液中分离纯化克拉维酸中的应用	359
	第十一章 膜分离技术在食品发酵工业废水综合利用中的应用	361
	第一节 膜分离技术在食品工业废水中的应用	362
	一、膜分离技术在处理大豆乳清废水中的应用	362
	二、膜分离技术在处理淀粉加工废水中的应用	365
	三、膜分离技术在处理乳品加工废水中的应用	367
	四、膜分离技术在处理水产加工废水中的应用	369
	五、膜分离技术在处理果蔬加工废水中的应用	372
	六、膜分离技术在处理制糖工业废水中的应用	374
	七、膜分离技术在处理海藻生产废水中的应用	376

第一章

膜分离技术基本原理及数学模型分析

自 1960 年 Sidney Loeb 和 Srinivasa Sourirajan 根据选择吸附毛细管流理论,发明了用于海水淡化的醋酸纤维素膜,便开创了膜分离技术发展的新里程。在过去的 50 年里,膜分离技术蓬勃发展,成为国内外学术研究的热点。大量膜技术研究论文被发表在膜技术专业领域和化工、水处理、高分子、食品、发酵等相关领域的期刊上。

21 世纪是膜科学与技术大显身手的时代,新的膜及膜集成工艺技术将进一步持续发展。膜分离技术在食品发酵工业中的应用,也集中在 21 世纪过去的这些年中得到了日新月异的发展和推广应用,成为产业升级和企业改造陈旧工艺、淘汰落后产能、降低生产成本、创造新的利润增长点,使终端消费者能够享受到品质更优、生产过程低碳和环境友好的产品的关键技术。

建立数学模型是研究膜分离技术机理及应用的重要研究手段,特别是对于工业应用,建立数学模型的方法对于减少实验次数、科学解释分离过程、预测设备投资和运行成本等具有极为重要的意义。

本章对应用于食品发酵工业中的膜分离技术进行了阐述,重点对常用的数学模型进行了归纳,并在此基础上对适用于工业应用和科学研究的数学建模方法、思路给出了一些建议。

第一节 膜分离技术概述

膜的定义在综合性和清晰度方面会有显著不同。它是一个应用非常广泛的术语,是指从生物学上的细胞壁到水或者工业流体处理所应用的膜。欧洲膜科学与技术学会(现为欧洲膜学会)对膜的定义为“分隔两相和(或)两相同物质主动或被动传递的屏障”。

随着膜材料、制膜方法以及膜应用的不断发展,膜分离技术逐渐成为分离技术大家族中的重要成员。与传统的分离技术(例如:板框过滤、蒸馏、萃取、电泳和层析等)相比,膜分离技术的分离精度高、易于操作和管理、在应用中对环境造成的二次污染

小。正是由于这些优点,膜分离技术在短短的半个世纪就发展成为一种重要的分离纯化手段,并且发展出若干具有不同特点和应用领域的膜分离过程。主要的膜分离过程包括:微滤(Microfiltration, MF)、超滤(Ultrafiltration, UF)、纳滤(Nanofiltration, NF)、反渗透(Reverse osmosis, RO)、电渗析(Electro dialysis, ED)、连续电脱盐(Electro deionization, EDI)、渗透汽化(Pervaporation, PV)、膜萃取(Membrane extraction, ME)、膜蒸馏(Membrane distillation, MD)、液体膜分离技术(Liquid membrane, LM)和气体分离(Gas separating, GS)等。其中,压力驱动液体膜分离技术是目前被广泛工业化应用的,图 1-1 展示了液体膜分离的特性。NF 膜对二(多)价盐的截留特性,取决于膜和离子的种类。

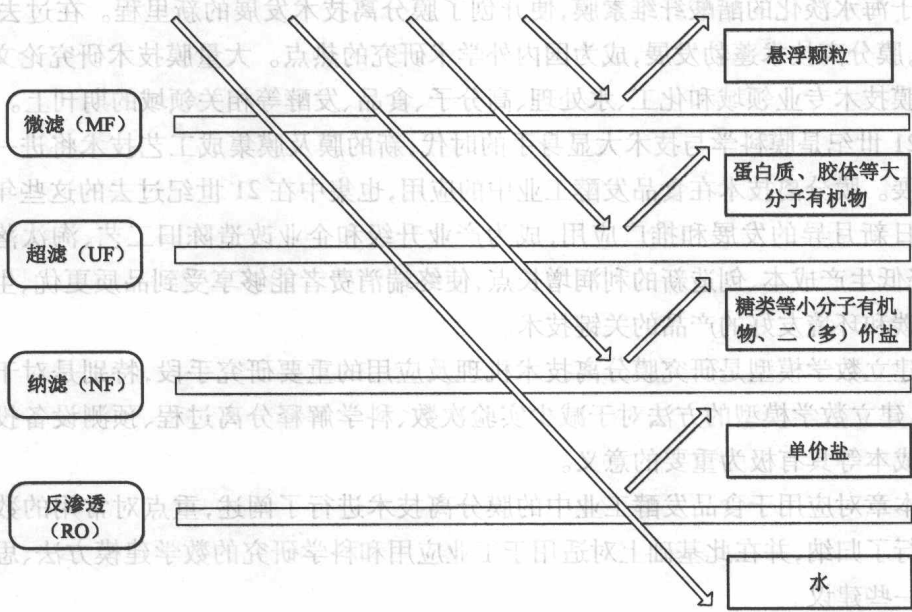


图 1-1 液体膜分离的特性

膜分离特性一般采用截留分子量和膜孔径对膜的分离性能进行粗略估计,截留分子量(Molecular weight cut-offs, MWCO),是指溶质的稀溶液体系下表观截留率为90%所对应的电中性有机物的相对分子质量。

膜孔径也是膜产品的重要信息之一。一般而言,商业膜产品中,涵盖微滤和部分超滤范围的无机膜,供应商一般提供膜孔径信息;对于涵盖部分超滤和纳滤范围的有机膜,供应商一般提供膜的 MWCO,表 1-1 列出了部分商业膜产品的信息。

表 1-1 部分商业膜产品的信息

膜的商业名称或型号	膜孔径或 MWCO	所属的分离范围	材 质	电荷特性	供应商、制造商	官方网址
FerroCep®	20nm 和 100nm	UF、MF	分离层 TiO ₂ 、支撑层 316L 不锈钢	~	新加坡凯发集团 (Hyflux)	www.hyflux.com
InoCep®	20 ~ 1400nm	UF、MF	分离层 α -Al ₂ O ₃ 、支撑层 α -Al ₂ O ₃	~		
Kristal® 600B	60kDa	UF	改性聚醚砜 (非对称)	~		
Kerasesp®	1 ~ 300kDa 和 0.1 ~ 0.8 μ m	UF、MF	分离层 ZrO ₂ /TiO ₂ 、支撑层 monolithic TiO ₂ -Al ₂ O ₃	~	法国诺华赛 (Novasep) 公司	www.novasep.com
HFM-100™	50kDa	UF	偏聚氟乙烯 PVDF	~	美国科氏 (KOCH) 公司	www.kochmembrane.com
SelRO® MPS-44	250Da	NF	专有复合膜	~		
SR® 3	200Da	NF	专有的 TFC 聚酰胺 (polyamide)	~		
FILMTEC NF	约 200Da	NF	聚哌嗪酰胺 (Polypiperazine amide) TFC	负电	美国陶氏化学 (DOW) FILMTEC 公司	www.dow.com
DK 和 DL	150 ~ 300Da	NF	专有复合膜	~	美国通用电气 GE/GEWater	www.gewater.com.cn
UTC-20	约 180Da	NF	分离层交联芳香族聚酰胺、支撑层聚砜、基层聚酯无纺布	正电	日本东丽 (Toray)	www.toraywater.com
HYDRACoRE™ 70pHT	500Da	NF	有机材料	强负电	日本日东电工 (Nitto Denko) 集团/美国海德能公司	www.membranes.com
LFC3-LD	~	RO	有机材料	电中性		
PROC10	~	RO	有机材料	负电 (Hydranautics)		

注 以供应商的官方公布为准,此表仅供参考,“~”代表供应商未公布该官方信息。

膜的孔径和 MWCO 之间尚未有严格的换算关系。对于 NF 膜,在 MWCO 为 100 ~ 1000Da 时,可以使用式(1-1)计算对应 MWCO 的膜孔径(该式也可以用于已知溶质的分子量 M_w ,进而估算溶质的斯托克斯(Stokes)半径,如图 1-2 所示)。

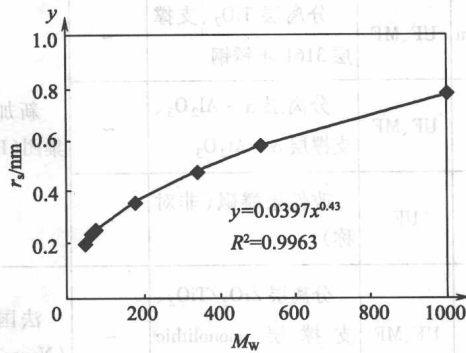


图 1-2 分子的 Stokes 半径 r_s 和其分子量 M_w 的相关性

$$r_p = 0.0397 \cdot MWCO^{0.43} \quad (1-1)$$

式中: r_p ——膜孔半径, nm;

MWCO——截留分子量, Da。

依照膜孔径或者 MWCO,可划分不同的膜分离范围,如图 1-3 所示。

离子和分子	大分子		微粒	
微米	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
纳米	1	10	10^2	10^3
离子 硝酸根、硫酸根 氧化物、硬度、砷 磷酸根、重金属	富里酸 非挥发有机物/色度/消毒副产物/致癌前驱物	腐殖酸 蛋白质 酶制品	小假单胞菌	藻类
合成有机化合物 杀虫剂, 表面活性剂, 挥发性有机物, 染料, 二噁英, 生物耗氮量, 化学耗氮量	氨基酸	小红细胞	● 流感病毒 病毒 ● 脊髓灰质炎病毒	细菌 —— 大肠杆菌 似隐孢菌素 卵母细胞 淤泥
	胶体 乳化油		黏土 ● 胶体硅	
反渗透	超滤		微滤	
纳滤				
			颗粒过滤	

图 1-3 膜分离范围示意图

膜可分为生物膜和人工合成膜,如图 1-4 所示。对人工合成膜,可以进一步分为有机膜和无机膜,膜在形态结构方面的区别,与膜的分离机理有密切的联系,对于液相膜分离技术,多孔膜主要用于 MF、UF 和渗析,无孔膜主要用于 RO 和渗透汽化,荷电有孔膜一般用于 NF。

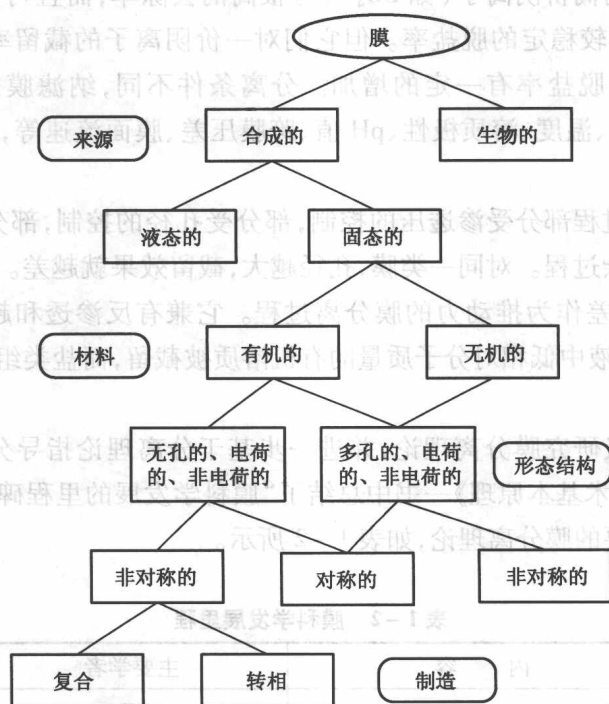


图 1-4 膜的分类

微滤(MF)、超滤(UF)膜由于孔径较大,传质过程主要为孔流(机械筛分)形式。由于 MF、UF 分离范围内的物质多为胶体、蛋白质等物质,膜的亲水或疏水、电荷特性与分离物质可产生相互作用。例如,大多数陶瓷膜在中性水溶液中带净负电荷,聚电解质材料的有机超滤膜也可以产生电荷,溶质—膜之间的电荷作用对于膜通量、膜污染等会产生影响。因此, MF、UF 膜的电荷特性也是传质的影响因素之一。

反渗透(RO)膜通常属于无孔致密膜,溶解—扩散的传质机理能够解释膜的截留性能。由于大部分纳滤(NF)膜为荷电型,其对无机盐的分离行为不仅受化学势控制,同时也受到电势梯度的影响,即纳滤膜的行为与其荷电性能以及溶质荷电状态和相互作用都有关系。纳滤膜的荷电性是影响纳滤膜分离特性的最重要特征之一,纳滤膜的分离特性还由膜孔径(对应 MWCO)决定。一般认为,对于电中性有机溶质,取决于孔的筛分机理(立体阻碍);对于电解质溶质,取决于电荷特性(唐南平衡、介