

陶瓷膜过滤蔗汁后膜通量恢复方法比较

胡瑞云, 沈石妍*, 李艳芳, 李雪珍

(云南省农业科学院甘蔗研究所, 云南开远 661699)

摘要: 陶瓷膜过滤蔗汁后, 膜孔易被堵塞, 造成膜通量大幅降低, 影响膜的使用效率, 需制定合理的清洗方法, 有效恢复膜通量, 延长膜的使用寿命。本实验对碱性清洗剂、含酶清洗剂、混合氧化剂和混合氧化剂浸泡一段时间后再清洗的4种清洗方法的清洗效果进行了对比, 结果显示混合氧化剂浸泡后再清洗的方法较适合过滤蔗汁后陶瓷膜管的清洗, 膜通量恢复率可达87%以上, 清洗效率较高, 达到有效恢复被污染陶瓷膜的水通量的目的。

关键词: 陶瓷膜; 膜污染; 膜清洗; 膜通量恢复

中图分类号: TS244+.2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1005-9695(2016)05-0049-05

Methods Comparison of Ceramic Membrane Flux Recovering Ratio after Sugarcane Juice Filtration

HU Rui-yun, SHEN Shi-yan, LI Yan-fang, LI Xue-zheng

(Sugarcane Research Institute, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kaiyuan, Yunnan 661699)

Abstract: Fenestra of ceramic membrane built up after sugarcane juice filtration could significantly reduce the membrane flux and the efficiency of the film. Reasonable cleaning method was necessary for the flux recovering ratio and service life of film. Four cleaning methods of alkaline cleaner, cleaner containing enzyme, mixed oxidant and soaked by mixed oxidant were used in the experiment. The result showed that soaked by mixed oxidant was suitable for the cleaning of ceramic membrane, and the flux recovering ratio could reach 87%. This method had higher cleaning rate and can be used in the recovering of ceramic membrane.

Keywords: Ceramic membrane; Membrane fouling; Membrane cleaning; Flux recovering

0 前言

膜过滤作为一种新型的分离、浓缩、提纯及净化技术, 在近30年来得到了迅速的发展, 这种技术已被广泛应用到食品、医药、环保、石油化工等多个领域。从1994年开始美国、法国等国家的制糖研究所已经开始在制糖领域运用微滤、超滤技术分离提纯蔗糖, 包括原糖精加工, 甜菜、甘蔗直接加工白砂糖, 糖蜜中分离回收糖, 废水处理等技术^[1]。但是在微孔过滤中滤膜随着使用时间的不断延续, 极易被少量与孔径大小相当的微粒或胶体粒子堵

塞, 导致膜孔径减少和膜孔堵塞, 膜清洗困难。

在膜过滤中, 膜污染的种类主要分为吸附污染、沉淀污染、生物污染。吸附污染是指有机物在膜表面的吸附, 主要污染物是溶解物、乳化物, 是影响膜效能的主要因素; 沉淀污染是无机物如钙盐、磷盐、铁盐、镁盐形成的沉淀或结垢, 有机物如脂肪、蛋白质腐殖酸、胶体及多羟基芳香化合物形成的胶体沉淀; 生物污染主要是指膜在保存过程中投入的杀菌剂不足时, 在膜管上形成如藻类、细菌类等生物膜, 影响膜的性能。对于受污染膜管的清洗通常

收稿日期: 2016-08-01; 修回日期: 2016-10-09

基金项目: 2015 云南省蔗糖专项: 蔗糖精深加工技术的研究及功能性糖品的开发

作者简介: 胡瑞云(1966-), 女, 工程师, 主要从事制糖生产、酒精生产研究、管理工作; E-mail: huruiyun2005@163.com

*通讯作者: 沈石妍(1968-), 女, 高级工程师, 主要从事蔗糖深加工及副产物综合利用方面研究; E-mail: okmlshshy@sina.com

引文格式: 胡瑞云, 沈石妍, 李艳芳, 等. 陶瓷膜过滤蔗汁后膜通量恢复方法比较[J]. 甘蔗糖业, 2016(5): 49-53.

分为物理清洗、化学清洗、生物清洗等类型。物理清洗主要利用水流、气液湍流冲洗膜管内的污染物,物理清洗仅仅能使膜的透水性能得到一定程度的恢复;化学清洗可清洗不同结垢类型的污染物;生物清洗是使用相对应的含酶制剂酶解生物污染物达到清洗的目的。膜的清洗可分为酸性清洗剂、碱性清洗剂、含酶清洗剂、氧化清洗剂等清洗方法。酸性清洗方法适用于可溶于酸性清洗剂的钙、镁离子的污染,因酸洗具有使膜孔收缩的特点,通常情况下适用于经长期碱性清洗剂清洗后的扩张膜管的收缩。碱性清洗方法适用于油性污染物、有机物污染物的清洗,碱性清洗剂可使膜孔放松,提高清洗效率。含酶清洗剂适用于蛋白、酶等有机污染物的清洗。氧化剂清洗适用于清除色素、胶体、脂类等混合污染物。

陶瓷膜是一种性能较为稳定的新型过滤膜,运用于蔗汁的过滤中可去除 99%以上的悬浮杂质和 80%~90%以上的色素物质,除杂脱色效率较高。但是在过滤过程中膜管极易被蔗汁中的葡聚糖、蛋白质、淀粉、脂蜡等有机物堵塞膜孔,当通量下降至初始通量的 2%~10%左右时,必须及时清洗,若不

及时清洗,会造成膜管永久性的堵塞,导致膜管报废。通常膜管清洗后水通量至少要恢复至初始通量的 80%以上,方可视为膜管通量已恢复。本试验旨在采用不同的化学清洗剂对陶瓷膜管进行清洗,对比膜通量恢复效果,寻找最佳清洗方式,达到有效恢复被污染陶瓷膜的水通量的目的,提高膜的使用周期和使用寿命。

1 材料与方法

1.1 供试样品

选用云南省农业科学院甘蔗研究所第一试验基地甘蔗样品。

1.2 实验设备

陶瓷/管式膜小试设备: CeraMen-0100、1.5 kW, 每次可安装膜管 1 支, 厦门福美科技有限公司。陶瓷膜过滤装置流程图如图 1 所示。

陶瓷膜孔径: 50 nm、100 nm 各 1 只, 膜管尺寸: $\phi 30\text{ mm} \times 500\text{ mm}$, 膜有效过滤面积: 0.12 m^2 , 适用过滤温度 $5\sim 85^\circ\text{C}$, pH 适用范围 $0\sim 14$ 。

1.3 实验方法

本实验清洗方法按表 1 方案进行。

1.3.1 过滤蔗汁前纯水通量测定

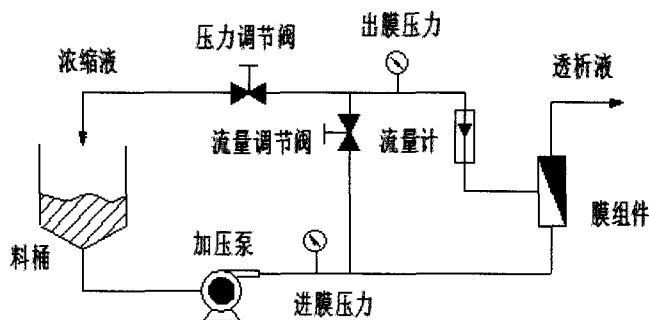


图 1 陶瓷膜过滤装置流程图

表 1 膜管清洗方案

序号	清洗方案	清洗方法
方案一	碱性清洗剂	2%左右氢氧化钠溶液, $40\sim 50^\circ\text{C}$ 循环清洗膜管 15~30 min
方案二	含酶清洗剂	1%左右含酶清洗剂溶液, $30\sim 45^\circ\text{C}$ 循环清洗膜管 15~30 min
方案三	混合氧化剂	4%次氯酸钠和 2%氢氧化钠混合溶液, $40\sim 50^\circ\text{C}$ 循环清洗膜管 15~30 min
方案四	混合氧化剂浸泡 4 h	4%次氯酸钠和 2%氢氧化钠混合溶液浸泡 4 h, $40\sim 50^\circ\text{C}$ 循环清洗膜管 15~30 min

将待测定的陶瓷膜安装到实验装置上,料桶中放入纯水,启动装置,排除管内气泡,控制浓缩液流量为 $80\sim 100\text{ L/h}$,进膜压力 $0.20\sim 0.32\text{ MPa}$,出膜压力 $0.18\sim 0.25\text{ MPa}$,每 5 min 测量膜管的纯水

通量 1 次。

1.3.2 过滤蔗汁时膜通量测定

排净料桶内纯水放入蔗汁,按前述过程操作,每 5 min 测量膜管的蔗汁通量 1 次。

1.3.3 药剂清洗

排净料桶内剩余蔗汁放入清水，启动装置，保持最低进出膜压力的状态下，冲洗干净被污染的膜管，按清洗方案放入清洗剂，保持最低进出膜压力的状态下，循环清洗 15~30 min，冲洗干净清洗剂后，每 5 min 测量膜管的纯水通量 1 次，该通量即为被污染膜管恢复后的水通量。

1.4 计算

1.4.1 水通量

水通量用 WFR_{125} 表示，指在温度 25℃、操作压力为 0.1 MPa 下，单位面积每小时透过膜管的渗透液体积升数。

$$WFR_{125} = Q \times K / (TMP \times S \times 10) \quad (1)$$

$$TMP = (P_1 + P_2) / 2 - P_3 \quad (2)$$

式中： TMP —操作压力，MPa； P_1 —物料进口压力，MPa； P_2 —物料循环压力，MPa； P_3 —透彻出口压力，MPa，通常情况下可视为 0； Q —渗透侧渗

透液的流量，L/h； K —温度校正系数； S —膜过滤面积， m^2 。

1.4.2 水通量的恢复率

水通量的恢复率计算方式如式(3)所示。

$$R(\%) = (\text{清洗后 } WFR_{125} / \text{使用前 } WFR_{125}) \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与分析

2.1 碱性清洗剂清洗前后的膜通量变化

按方案一清洗膜通量变化情况如图 2 所示，过滤前 100、50 nm 膜管的平均水通量 WFR_{125} 分别为 1237、565 L，过滤蔗汁时分别降低为 16、13 L，清洗后分别恢复至 87、56 L。

2.2 含酶清洗剂清洗前后的膜通量变化

按方案二清洗膜通量变化情况如图 3 所示，过滤前 100、50 nm 膜管的平均水通量 WFR_{125} 分别为 1148、866 L，过滤蔗汁时分别降低为 16、18 L，清洗后分别恢复至 46、61 L。

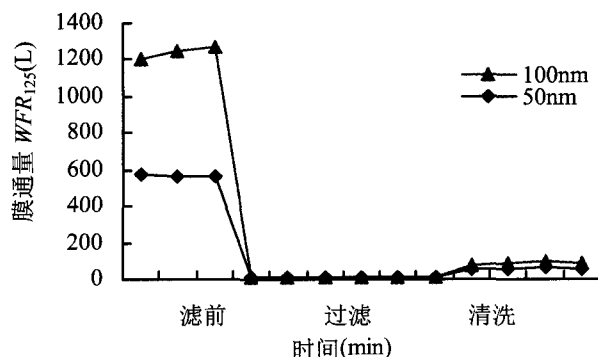


图2 碱性清洗剂清洗前后的膜通量变化

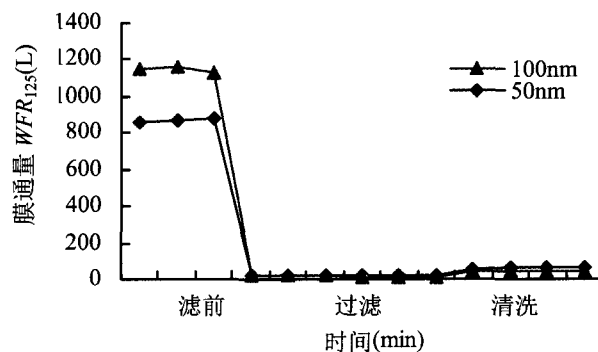


图3 酶制剂清洗剂清洗前后的膜通量变化

2.3 混合氧化剂清洗前后的膜通量变化

按方案三清洗膜通量变化情况如图 4 所示，过

滤前 100、50 nm 膜管的平均水通量 WFR_{125} 分别为 1195、827 L，过滤蔗汁时分别降低为 16、24 L，清洗后分别恢复至 686、377 L。

2.4 混合氧化剂浸泡 4 h 后再清洗膜通量变化

按方案四清洗膜通量变化情况如图 5 所示，过滤前 100、50 nm 膜管的平均水通量 WFR_{125} 分别为 1212、722 L，过滤蔗汁时分别降低为 17、20 L，清洗后分别恢复至 1255、631 L。

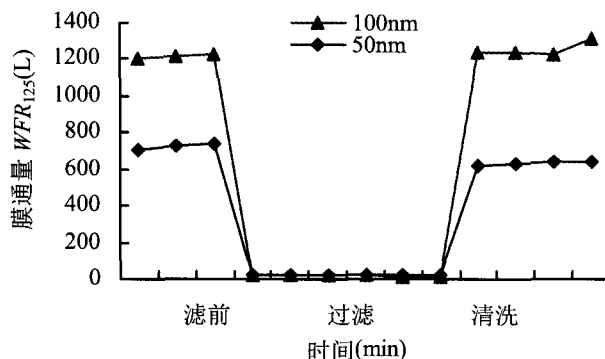


图 4 混合氧化剂清洗前后膜通量变化图

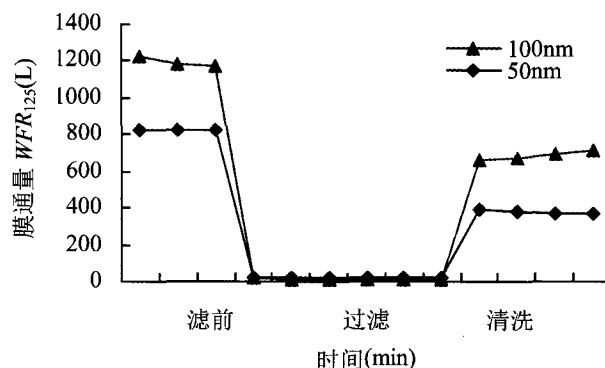


图 5 混合氧化剂浸泡清洗前后膜通量变化图

2.5 膜管水通量恢复率的效果对比

从图 6 可看出，4 种清洗方法中单独使用碱性清洗剂或含酶清洗剂的清洗效率很低，经过 1 次清洗后，水通量恢复率仅为 4.0%~9.9%，需经多次清洗才可恢复至 40%左右，清洗效果不理想。混合氧化剂的清洗效果较为理想，经过 1 次清洗后水通量恢复率可达 45.6%~57.4%，经多次清洗即可复原，但是清洗过程繁琐。使用混合氧化剂浸泡 4 h 后再清洗，让清洗剂与污染物有充分的反应时间，碱液有助于提高脂类在水中的溶解度，氧化剂可将截留的大分子氨基酸、蛋白质等有机物分解为溶解态的有机物^[2]，可使顽固的污染层脱落，再通过一定的压力和湍流速度可充分清洗掉膜管上的污染物，仅

1 次清洗基本能恢复至使用前水通量的 87%以上，清洗效率较高。经混合氧化剂浸泡清洗过的陶瓷膜管，进行过滤蔗汁的效果测试，蔗汁的色值去除率和用该方法清洗前的去除率基本一致，没有破坏陶瓷膜管的分子结构，排除了因长时间药剂浸泡造成膜管损伤的可能性。

3 结论

膜过滤运行中当膜管水通量的恢复率低于使用前的 80%，则可视为膜管效能衰退或膜管已被污染。从本实验数据中可以明显看出：蔗汁中含有的葡聚糖、淀粉、脂蜡、胶体以及色素等杂质是造成膜管污染、清洗困难的主要因素。在膜过滤中，膜的操作控制也是导致膜管污染的另一个重要因素，膜过

滤的操作压力需要选择一个平衡点，进出膜压力不宜控制太高，否则与膜孔孔径相当的颗粒易被压入

膜孔中，导致膜的清洗难度增加。

实验对比认为：混合氧化剂浸泡陶瓷膜管后再

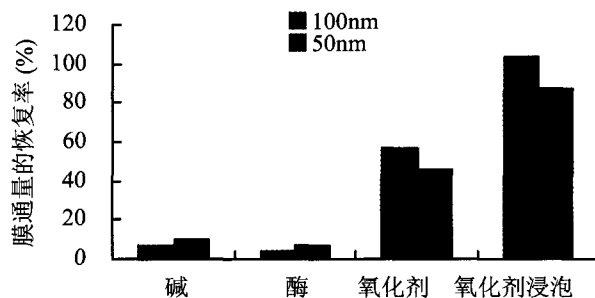


图6 膜通量恢复率对比图

清洗的方法清洗效率高，经过1次清洗水通量即可复原。在实验中混合氧化剂为多次循环使用，配制15 L溶液可重复清洗膜管至少10次，首次使用清洗效率最高，基本能100%复原；重复使用过程中，当氧化清洗效率低时，可就该溶液再次补充次氯酸钠溶液或碱液增加氧化清洁效率，同时，每次清洗过滤时可用200目的滤网或用膜过滤装置去除清洗剂中的大颗粒杂质后重复循环使用，节约清洗剂的同时可减少化学药剂带来的环境污染。最终废弃物量

少的采取酸碱中和反应后排放，量多者直接蒸发浓缩燃烧生成苛化碱后贮存再循环使用。

参考文献

- [1] 于淑娟, 闵亚光, 高大维. 膜分离技术在制糖工业中的运用[J]. 中国甜菜糖业, 1999(1): 11-14.
- [2] 王红, 宋玉栋, 谷小凤, 等. 陶瓷膜过滤丙烯酸丁脂废水的膜清洗方法的研究[J]. 中国给排水, 2015(10): 16-20.

(本篇责任编辑: 邓丹丹)