

# PVDF 管式膜纯化果葡糖浆的研究

肖凯军, 龙冉冉, 董瑞, 董浩

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

**摘要:** 果葡糖浆在食品工业中有着广泛的应用, 而传统的分离方法无法除去糖液中的微生物等小颗粒, 更不能除去蛋白质、胶体等物质。为此需要通过膜分离技术来实现糖液的澄清和纯化。本文采用 PVDF 管式膜材质分离纯化果葡糖浆, 考察了不同运行时间下操作压力、料液浓度、料液温度和循环流量对果葡糖浆通量的影响, 确定了最佳的操作条件, 并对膜的在线清洗工艺进行了研究。当操作压力为 0.20 MPa, 循环流量为 400 L/h, 和料液温度 70 °C 时, 果葡糖浆的稳定通量达到 5.47 L/(m<sup>2</sup>·s), 果葡糖浆透过液的 pH 为 3.9, 色度、透光度、浊度和不溶性颗粒物含量分别为 43%、99.2%、0.192% 和 4.5 mg/kg, 完全达到生产要求; 管式膜在关闭透过液出水阀门的条件下以料液清洗 1 min 时, 果葡糖浆通量的恢复率可达 90% 以上。

**关键字:** PVDF 膜; 糖浆纯化; 果葡糖浆

**文章编号:** 1673-9078(2013)9-2162-2166

## Purification of High Fructose Corn Syrups by PVDF Membrane

XIAO Kai-jun, LONG Ran-ran, DONG Rui, DONG Hao

(College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** High fructose corn syrups (HFCS) are wide used in food industry. Traditional separation methods can not remove microorganisms, protein and colloidal substances in HFCS. In this research, the membrane separation technologies are used to clarify and purify HFCS using PVDF membrane. The effects of operating pressure, bulk concentration, temperature and flow rate of HFCS on membrane flux under different operating time were investigated and the online cleaning of membrane was also studied. The results showed that when the flux was stable with a value of up to 5.47 L/(m<sup>2</sup>·s), and pH, chrominance, light transmittance and insoluble solid content for permeate were 3.9, 43%, 99.2%, 0.192% and 4.5 mg/kg, respectively, under the optimum optimal operating conditions : pressure 0.20 MPa, temperature 70 °C, purification time 80 min and circular flow 400 L/h. Furthermore, the recoverability of HFCS flux could achieve more than 90 % after the tubular membrane was cleaned for 1 min when closing the valve.

**Key words:** PVDF membrane; purification of sugar; high fructose corn syrups

果葡糖浆也称高果糖浆或异构糖浆, 是以淀粉为原料, 经化学法或酶法糖化淀粉所得的糖化液经葡萄糖异构酶的作用而制取的含有果糖和葡萄糖的混合糖浆。果葡糖浆具有溶解度高、热稳定性好、热量低、冷甜性等诸多特性, 作为一种营养型甜味剂, 主要用于食品工业, 也有少量高纯果糖用于医药工业, 在食品工业中又主要应用于饮料行业 (包括果汁行业和茶饮料)、乳制品行业、罐头工业和糕点行业等<sup>[1-2]</sup>。

膜技术在食品行业已有广泛应用。在国外应用膜分离技术处理果葡糖浆已经很广泛, 而在我国才刚刚起步。目前膜分离技术在食品工业中应用较多 PVDF 膜、聚乙烯膜无机陶瓷膜等。而管式膜作为膜组件的

收稿日期: 2013-04-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21176092); 广东省产学研项目 (2010B090400512)

作者简介: 肖凯军(1969-), 男, 博士, 教授, 主要从事膜材料制备与应用技术

一种形式, 适用于超滤、微滤等膜分离技术。其优点:

(1) 流道宽, 料液在管内湍流流动, 对料液的预处理精度要求低; (2) 膜组件的压力损失小, 流道长, 过滤效率相对可以提高; (3) 管式膜易于清洗, 除可用化学试剂清洗外, 还可以用物理方法进行清洗<sup>[3-4]</sup>。正因为管式膜的以上优点, 其现已广泛应用在果汁浓缩、废水中有用物质的回收利用、以及医学领域<sup>[5-7]</sup>。

本文研究利用高强度烧结管式膜对果葡糖浆进行分离纯化处理, 在不同的运行时间下控制一定的操作压力、料液浓度、料液温度和循环流量对果葡糖浆通量进行分析, 以期得到最优的操作条件, 并对在最优操作条件下分离纯化得到的果葡糖浆透过液进行 pH、色度、浊度、透光度和不溶性颗粒物含量等分析, 考察其能否达到生产要求。此外, 本文还采取了一定的清洗措施使得该管式膜具有较好的通量恢复率。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及设备

果葡糖浆：工业级，广州双桥股份有限公司；PVDF 管式膜（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PVDF 材质）：SJ-PF-2-S01-01 型，广州洁圣膜技术有限公司，其中膜组件长度为 1.2 m，膜机械强度>40 MPa；UV-2450 型紫外分光光度计，HIMAD-ZU 公司；SJ-3F 型 pH 计，北京中西远大科技有限公司；ATM-420 型糖色值/混浊度测定仪，美国 Hach 公司；PXB-90A 型糖度计，广州普析通仪器有限公司。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 管式膜性能测试

测试不同操作压力和运行时间下管式膜的纯水通量，并测试膜对牛血清蛋白的截留率来表征膜孔径。

#### 1.2.2 管式膜分离纯化果葡糖浆

采用高强度烧结管式膜对果葡糖浆进行过滤分离，分析不同运行时间下操作压力、料液浓度、料液温度和循环流量对果葡糖浆通量的影响以确定最佳操作条件。并对在最佳操作条件下处理得到的果葡糖浆的透过液进行 pH、色度、浊度、透光度和不溶性颗粒含量分析，考察其能否达到生产要求。

#### 1.2.3 管式膜的在线清洗<sup>[8]</sup>

为保证管式膜的高效稳定运行，关闭管式膜的透过液出水阀，控制一定的操作压力、料液温度和料液浓度，分析阀门关闭时间和料液循环流量对果葡糖浆通量恢复率的影响，以选择适宜的在线清洗方法来降低实际应用过程中的膜污染的影响，保证管式膜的连续化运行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVDF 管式膜结构及性能

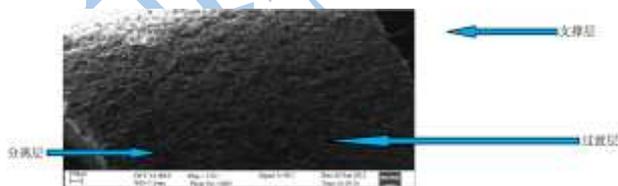


图 1 烧结管式膜的横切面

Fig.1 The cross-section of tubular membrane

本研究中 PVDF 膜的选择性和渗透性高。内表层是分离层，分离孔径的孔径为 0.1 微米，中间层是过滤层，膜孔径为 0.5~5 微米，最外层是支撑层，膜孔径为 5~10 微米。管式膜的膜孔径呈梯度分布，阻力小，通量大，易于反向清洗。

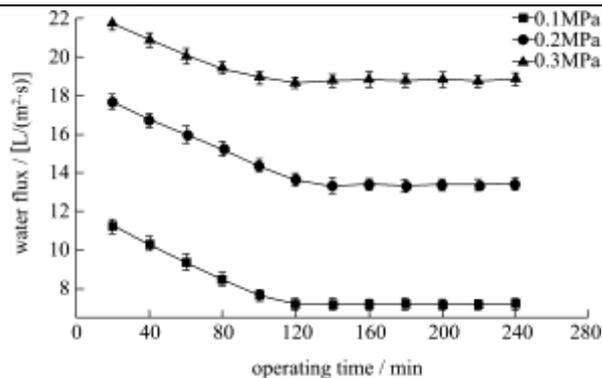


图 2 不同压力下膜的纯水通量变化

Fig.2 The water flux change at different pressure

图 2 为高强度烧结管式膜纯水通量与运行时间和操作压力的关系图。在运行温度 20 ℃ 的条件下，分别测试了 0.1、0.2、0.3 MPa 压力下管式膜的纯水通量随时间的变化情况。由图 1 可知，膜运行过程中，初始阶段膜的纯水通量随运行时间的增加而降低，120 min 后趋于稳定，在 0.1、0.2、0.3 MPa 压力下膜的稳定纯水通量分别为 7.25、13.42、18.79 L/(m<sup>2</sup>·s)。由于纯水中基本不存在任何污染物，因此导致膜的纯水通量下降的主要原因是膜本身的阻力即膜的压密过程<sup>[9]</sup>。此外，膜的纯水通量随着压力的增加而增大，基本呈线性增加，符合膜的一般规律性。

以牛血清蛋白（BSA）来测定不同操作压力下的管式膜的截留率，测定结果见表 1。

表 1 不同压力下管式膜的截留率变化

Table 1 The rejection ratio change at different pressure

操作压力/MPa	0.10	0.20	0.30
运行温度/℃	20	20	20
原液浓度/(mg/L)	200	200	200
透过液浓度/(mg/L)	9.20	5.00	3.80
截留率/%	95.40	97.50	98.10

由表 1 可知，不同压力下管式膜对牛血清蛋白的截留率很高，在 95.40~98.13% 之间，且随着压力的增加，管式膜的截留率有增大的趋势，但增大的幅度逐渐减小。

### 2.2 管式膜分离纯化果葡糖浆

#### 2.2.1 操作压力对果葡糖浆通量的影响

图 3 是在料液浓度为 2 kg/m<sup>3</sup>，料液温度为 60 ℃，循环流量为 400 L/h 的条件下，得到的不同操作压力下的运行时间与果葡糖浆通量的关系曲线图。

由图 3 可知，管式膜的果葡糖浆通量随着过滤的进行而逐渐降低，当过滤进行到 40 min 以后，果葡糖浆通量随时间变化很小，呈稳定趋势。从图中还可以看出，无论是果葡糖浆的初始通量还是稳定通量，均

随着操作压力的增加而线性增大；且操作压力较小（0.05 MPa）时，初始通量与稳定通量相差不大，随着操作压力的增大，其对初始通量的影响要大于对稳定通量的影响。这是由于在过滤初期，膜过滤的阻力主要是膜本身造成的，膜面沉积阻力和浓差极化阻力几乎不存在，膜孔堵塞率很小，因而过滤的阻力相对较小，压力越大，果葡糖浆通量也越高，尤其是果葡糖浆的初始通量相对较高。随着过滤的进行，由于粒径较小的颗粒造成的膜孔堵塞现象、粒径较大的颗粒造成的膜面沉积现象以及膜面边界层和主体流中的颗粒浓度差导致的浓差极化现象，过滤的阻力不断增大，使得果葡糖浆通量不断下降<sup>[10]</sup>。但同时错流过滤存在着沿膜面的切向流可以带走沉积在膜面的颗粒，不断地消除膜面沉积阻力和浓差极化阻力，当这些作用力达到平衡时，果葡糖浆通量开始趋于稳定，不再随运行时间而变化。综合考虑果葡糖浆通量的变化和能耗的影响，选择 0.20 MPa 作为最佳操作压力。

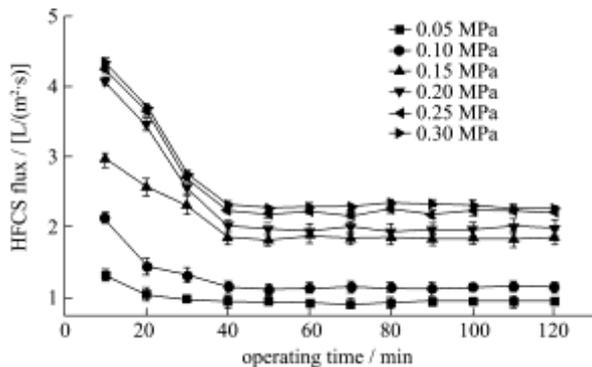


图3 不同操作压力下膜的果葡糖浆通量变化

Fig.3 The HFCS flux change at different working pressure

### 2.2.2 料液浓度对果葡糖浆通量的影响

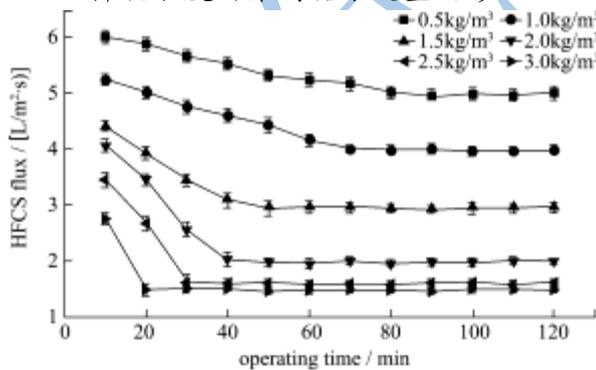


图4 不同料液浓度时膜的果葡糖浆通量变化

Fig.4 The HFCS flux change at different material density

料液浓度对果葡糖浆通量的影响较为复杂，因为料液浓度的改变会影响膜与溶质或颗粒与溶剂的相互作用进而影响膜的表面性质。图4所示是在操作压力为 0.20 MPa，料液温度为 60 °C，循环流量为 400 L/h 时，不同料液浓度条件下得到的运行时间与果葡糖浆

通量的关系曲线图。

由图4可知，在试验浓度范围内，管式膜的果葡糖浆通量均随着过滤的进行而下降，且料液浓度越大，下降的速度越快；料液浓度越小，下降的速度越慢。此外，过滤的初始通量和稳定通量随着料液浓度的增大而减小。原因在于料液浓度不同时，固体颗粒含量也不同，对于浓度较大的料液而言，其固体颗粒含量较多，小颗粒含量也较多，相同时间内会有更多的颗粒被膜孔捕捉或吸附而易于在较短时间内形成膜孔堵塞阻力和膜面沉积阻力，同时，在膜面边界层和主体流之间产生的浓差极化现象也更加严重，因此，果葡糖浆通量在初始阶段会下降较快。而由于剪切流和渗透流的存在，会抵消掉部分阻力作用，从而使果葡糖浆通量逐渐趋向平缓<sup>[11]</sup>。浓度较低时，颗粒在较长时间内才可形成膜面沉积，达到阻力作用和剪切及渗透作用的平衡，因而可以在较长时间内趋近于稳定通量。考虑到生产要求，选择 1 kg/m<sup>3</sup>作为最佳料液浓度。

### 2.2.3 料液温度对果葡糖浆通量的影响

图5为不同料液温度下管式膜的果葡糖浆通量的变化趋势。运行条件：操作压力 0.20 MPa，料液浓度 1.0 kg/m<sup>3</sup>，循环流量 400 L/h。

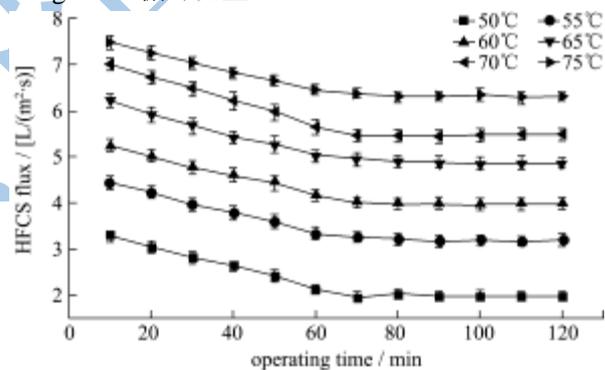


图5 不同料液温度时膜的果葡糖浆通量变化

Fig.5 The HFCS flux change at different material temperature

从图5中可以看出，随着温度的升高果葡糖浆通量呈上升的趋势，这是因为在一定的压力控制区域内，温度对果葡糖浆通量的影响来源于温度对料液密度和黏度的影响，温度升高会导致料液黏度降低，扩散系数升高，相应地，料液在管式膜中的流动速度加快而呈湍流状态，形成浓差极化的程度降低，因此膜传质能力和分离性能增加，果葡糖浆通量增加<sup>[12]</sup>。这对于提高生产效率是很有意义的，但考虑到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PVDF 材质管式膜的操作温度和料液挥发的问题，料液温度选择 70 °C左右较为适宜，而在实际操作过程中，由于设备运行过程中的机械发热，这一温度也是较易维持的。

### 2.2.4 循环流量对果葡糖浆通量的影响

图 6 给出了管式膜果葡糖浆透过率随循环流量及运行时间的变化趋势。操作压力 0.20 MPa, 料液浓度 1.0 kg/m<sup>3</sup>, 料液温度 70 °C。

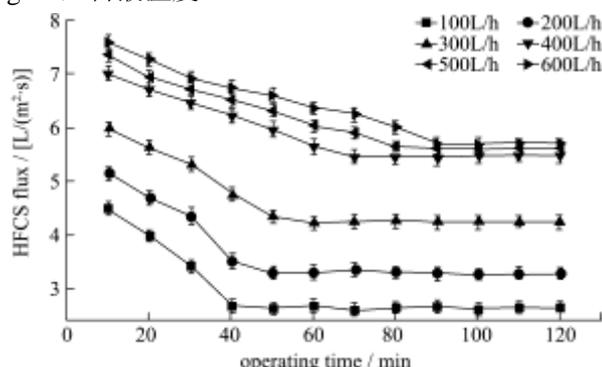


图 6 不同循环流量时膜的果葡糖浆透过率变化

Fig.6 The HFCS flux change at different circular flux

从图 6 中可以看出, 在试验的循环流量范围内, 当循环流量低于 400 L/h 时, 果葡糖浆初始透过率随循环流量的增大而增加得较快, 但当循环流量高于 400 L/h 时, 果葡糖浆初始透过率随循环流量的增大而增加的速度变慢。原因在于虽然增大循环流量可以提高料液的剪切速度, 进而弱化颗粒沉积于膜表面引起的膜污染, 但由于料液的性质和膜材料的机械强度决定了膜本身就有个最大的初始透过率值<sup>[3]</sup>。因而随着循环流量的增加, 果葡糖浆的初始透过率值只能无限接近于最大值, 且循环流量越大, 循环流量的提高对果葡糖浆初始透过率增加的影响越小。此外, 果葡糖浆的稳定透过率值在循环流量为 300 L/h 和 400 L/h 时较高, 而在循环流量大于 500 L/h 时, 由于料液内的湍流和扰动加大, 会消耗掉部分膜过滤的推动力, 这相当于增大了过滤的阻力<sup>[4]</sup>, 故稳定透过率反而和循环流量为 300 L/h 和 400 L/h 时的相差不多。而且随着循环流量的增大, 果葡糖浆透过率减小的速度变慢。这是因为循环流量越大, 其剪切力也越大, 膜面沉积层厚度增加的速度越慢, 由此造成的膜面沉积阻力和浓差极化阻力增加的速度也越慢, 从而导致果葡糖浆透过率减小的速度变慢。为了保证管式膜有较高且稳定的果葡糖浆透过率及考虑到降低能耗的问题, 试验选定在循环流量 400 L/h 下运行。

### 2.2.5 最佳操作条件下的果葡糖浆透过液的性能测定

在操作压力 0.20 MPa, 料液浓度 1.0 kg/m<sup>3</sup>, 料液温度 70 °C, 循环流量 400 L/h 的条件下运行 80 min, 测定果葡糖浆透过液的 pH、色度、浊度、透光度和不溶性颗粒物含量, 结果见表 2。

由表 2 可知, 采用高强度烧结管式膜对果葡糖浆进行分离纯化处理, 透过液指标完全达到了生产要求,

从过滤精度上能够满足生产要求, 且性能优良。

表 2 最佳操作条件下管式膜果葡糖浆透过液性能及生产标准

Table 2 Properties and product standards of HFCS permeate

under the optimal working conditions		
检测指标	生产标准	实测值
pH 值	3.30~4.50	3.90
色度(T440)/RBU	≤50	43.00
透光度(T625)/%	≥98.00	99.20
不溶性颗粒物(mg/kg)	≤6.00	4.50
浊度(NTU)/%	-	0.19

### 2.3 管式膜在线清洗

关闭管式膜的透过液出水阀, 料液进入管式膜以后, 只有管内轴向流动, 没有透过液流出, 以此来进行管式膜的在线清洗。此法操作简便, 又不会产生二次污染对膜的影响也较小, 不但可以恢复管式膜的果葡糖浆透过率, 而且能够显著延长管式膜的使用寿命, 确保管式膜的稳定运行, 是既经济有效, 又可实现实际生产过程中连续化运行的操作方法。

透过液出水阀的关闭时间为 1~10 min, 操作压力为 0.20 MPa, 料液温度为 70 °C, 料液浓度为 1 kg/m<sup>3</sup>, 料液循环流量分别为 200、400 和 600 L/h, 对膜的在线清洗工艺进行试验研究, 假定运行的初始透过率为 J<sub>0</sub>, 经过清洗后的透过率为 J<sub>1</sub>, 定义果葡糖浆透过率的恢复率为 J<sub>1</sub>/J<sub>0</sub>×100%, 结果见图 7。

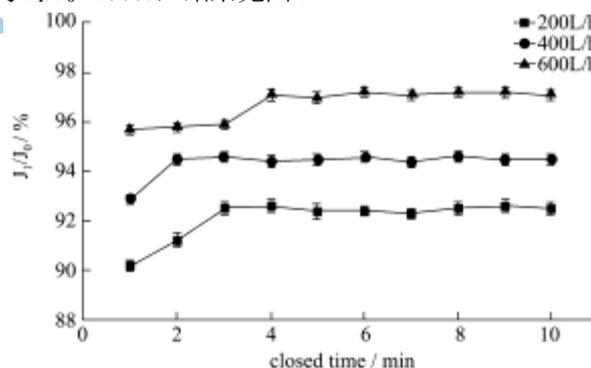


图 7 果葡糖浆透过率随阀门关闭时间的变化

Fig.7 HFCS flux changes with the closed time of the value

由图 7 可知, 管式膜透过液出水阀关闭 1 min 即可使管式膜果葡糖浆透过率恢复至初始值的 90% 以上, 这是因为透过液出水阀关闭后, 管内只有轴向流动, 在料液的冲击作用下吸附在管式膜内壁上的颗粒重新扩散至料液中, 减轻了膜污染, 所以果葡糖浆透过率增大。此外, 再延长关闭时间果葡糖浆透过率随时间的变化不是很明显, 故选择关闭透过液出水阀门 1 min 进行在线清洗即可, 循环流量为 600 L/h 时要比 400 L/h 和 200 L/h 的清洗效果好。

### 3 结论

3.1 采用PVDF管式膜分离纯化果葡糖浆,果葡糖浆的初始通量和稳定通量均随着操作压力的增加而线性增大;料液浓度越大,果葡糖浆通量降低的速率越快,并且随料液浓度的增大,果葡糖浆的稳定通量逐渐减小;料液温度通过影响料液的密度和黏度进而对管式膜的性能施加影响,在一定的压力区域内,果葡糖浆通量随着温度的升高呈上升的趋势;随着循环流量的增大,果葡糖浆通量下降的速度变慢,而其稳定通量增加的幅度先变大后变小。

3.2 在操作压力0.20 MPa、料液浓度1 kg/m<sup>3</sup>、料液温度70℃和料液循环流量400 L/h的条件下,管式膜运行80 min,果葡糖浆通量可达5.47 L/(m<sup>2</sup>·s),果葡糖浆透过液的pH为3.9,色度、透光度、浊度和不溶性颗粒物含量分别为43%、99.2%、0.192%和4.5 mg/kg,完全达到生产要求。

3.3 管式膜在处理果葡糖浆后,采用关闭透过液出水阀的方式以料液进行在线清洗,控制一定的操作压力和料液温度及料液浓度,果葡糖浆通量的恢复率在料液循环流量为600 L/h时最高可达97.2% (关闭4 min的条件下)。

### 参考文献

- [1] 尤新.淀粉糖品生产与应用手册[M].北京:中国轻工业出版社,1997  
YOUXin. Production and Application of Starch Sugar Handbook. [M]. Beijing: china light industry press, 1997
- [2] 杨海军.果葡糖浆的特性及应用[J].食品科学,2002,23(2): 154  
YANG Haijun. High Fructose Syrup Characteristics and its Applications [J]. Food Science, 2002, 23(2): 154
- [3] Porcelli N, Judd S. Chemical cleaning of potable water: A review [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 71(1): 137-143
- [4] Levitsky I, Duek A, Naim R, et al. Cleaning UF membranes with simple and formulated solutions [J]. Chemical Engineering Science, 2012, 69(1): 679-683
- [5] Chiu T Y, James A E. Critical flux determination of non-circular multi-channel ceramic membrane using TiO<sub>2</sub> suspension [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 254: 295-301
- [6] 袁列江.膜分离技术在柑桔果汁加工中的应用[D].长沙:中南林学院,2002  
YUAN Liejiang. Application of membrane separation technology in orange juice processing [D]. Changsha: Central South University of Forestry, 2002
- [7] Yong Tai-Horng, Chang Hsu-Hsien, Lin Dar-Jong, et al. Surface modification of microporous PVDF membranes for neuron culture [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 350 (1-2): 32-41
- [8] 张红,杜启云,刘恩华.PVDF管式膜过滤TiO<sub>2</sub>悬浮液性能研究[J].膜科学与技术,2011,31(4):80-83  
ZHANG Hong, DU Qiyun, LIU Enhua. Research on the properties of TiO<sub>2</sub> suspension filtered using PVDF tubular membrane [J]. Membrane Science and Technology, 2011, 31 (4): 80-83
- [9] 陆小凤,陈仕意,刘光全,等.超滤膜的吸附污染研究[J].膜科学与技术,1997,17(1):37-41  
LU Xiaofeng, CHEN Shiyi, LIU Guangquan, et al. Study on the fouling of ultrafiltration membrane [J]. Membrane Science and Technology, 1997, 17(1): 37-41
- [10] Schulz G, Ripperger. Concentration polarization with membrane ultrafiltration [J]. Journal of Membrane Science, 1989, 40: 173-187
- [11] Skui A, Fane A G, Fell J D. Flux decline in protein ultrafiltration [J]. Journal of Membrane Science, 1984, 21(3): 269-283
- [12] Colman D A, Mitchell W S. Enhanced mass transfer for membrane processes [J]. Trans Chem E, 1991, 69: 91-95
- [13] 刘仁桓,陈海平,赵旭,等.PE管式膜错流过滤性能试验研究[J].石油机械,2008,36(9):6-9  
LIU Renhuan, CHENG Haiping, ZHAO XU, et al. The Study of Cross-flow Filtration Performance on PE Membrane [J]. China Petroleum Machinery
- [14] 陈向魁.膜分离技术在超细粉体悬浮液固液分离中的应用[D].南京:南京理工大学,2007  
CHEN Xiangkui. The application of membrane separation technology in solid-liquid separation of ultrafine powder suspension [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007