

柑桔汁超滤传质过程机理的研究

王丽玲¹, 焦必宁²

(1.塔里木大学农业工程学院, 新疆 阿拉尔 843300) (2.中国农业科学院柑桔研究所, 重庆 400716)

摘要:以“凝胶层阻力”及“渗透压阻力”理论为基础, 根据柑桔汁在超滤过程中的通量变化规律, 求出柑桔汁超滤过程的传质方程式, 同时研究了操作压力对膜通量的影响, 分析了造成传质阻力的主要因素, 探讨了柑桔汁超滤过程的传质机理。

关键词:柑桔汁; 超滤; 传质方程

中图分类号: TS255.44; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2008)04-0327-03

The Mechanism of Mass Transfer in Ultrafiltration of Orange Juice

WANG Li-ling¹, JIAO Bi-ning²

(1.College of Agriculture Engineering, Tarim University, Xinjiang 843300, China)

(2.Citrus Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Chongqing 400716, China)

Abstract: According to the regularity of membrane flux changes in ultrafiltration of orange juice, a mass transfer equation was developed to reveal the mechanism of mass transfer in ultrafiltration of orange juice. Moreover, the effect of operating pressure on the membrane flux and the key factors influencing the resistance to mass transfer in the ultrafiltration were analyzed.

Key words: orange juice, ultrafiltration, mass transfer equation

澄清柑桔果汁不含高分子胶质等浑浊物, 呈清晰透明状态, 具有较高的感官品质和加工特性, 深受消费者青睐。在发达国家, 由于膜技术的迅猛发展, 传统的柑桔汁澄清方法已逐渐向超滤转变, 几乎没有新建果汁澄清工厂不使用超滤, 而在我国尚处于研究推广阶段。由于柑桔汁含有果胶、纤维等大分子物质和不溶性微粒等, 在超滤过程中容易出现浓差极化现象而导致通量和产量逐渐降低, 因此, 对柑桔汁在超滤过程中质量传递机理及料液流动机理进行研究, 无疑有助于了解和掌握引起浓差极化的内在原因和柑桔汁在超滤器流道中的流动特性, 为柑桔汁澄清工业使用超滤设备提供理论上的指导。

溶液在超滤过程中的传质特性研究已有过大量的报道。如: 潘学军^[1]等通过研究草浆黑液的超滤传质特性, 建立了草浆废液超滤过程的传质模型。李元瑞^[2]等研究了猕猴桃果汁超滤过程的传质特性, 根据工作温度、压力对膜通量的影响, 提出了该体系超滤过程三段传质模型。陈山^[3]等根据糖汁在超滤过程中的通量变化规律, 求出了糖汁超滤过程的传质方程式。孙冀平^[4]等对茶皂素水提液的超滤过程特征进行了研究, 并得出了该体系的传质模型。陈山^[5]等还研究描述了大豆肽溶液在全回流超滤过程的透过机理。

收稿日期: 2008-01-07

作者简介: 王丽玲 (1979-), 女, 讲师, 研究方向: 农产品贮藏与加工

成等^[6]以大豆蛋白溶液为原料探讨出其在超滤过程中的传质机理。本文以“凝胶层阻力”及“渗透压阻力”理论为基础, 对柑桔汁超滤过程的传质特性进行了研究, 探讨了柑桔汁的传质机理, 以期对超滤法澄清柑桔汁的工业化生产提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 实验材料与设备

柑桔汁: 购于重庆市北碚区歇马镇农贸市场。

试验型超滤 (UF) 中式装置: 中国农业科学院柑桔研究所提供。超滤膜的特性常数见表1 (由英国PCI公司生产)。

表1 超滤膜组件参数

Tab.1 Characteristics of UF membrane contactor

膜组件	膜材料	膜截流分子量	膜面积	膜长度	pH	温度操作范围	最大操作压力
管式	聚醚砜	2.5万	0.9m ²	1.2m	1.5~12	0~80℃	1.5MPa

1.2 实验方法

1.2.1 柑桔原汁的制备

原果汁制备在中国农业科学院柑桔研究所加工中试车间进行。用自来水冲洗柑橘, 除去果皮上的异物 (如农药、尘土), 随后用 FMC 甜橙榨汁机榨汁, 螺旋榨汁机精滤, 经巴氏杀菌后冷藏备用, 柑桔汁的平均出汁率为 46%。

1.2.2 超滤传质过程的研究

使用截留分子量为 2.5 万, 膜面积为 0.9 m² 的管式聚醚砜超滤膜组件对柑桔汁进行全回流澄清操作, 料液初始可溶性固形物(用手持折光仪测得)为 9.4%, 操作温度为 25±1 °C。通过进口阀调节控制超滤压力使其平均压力为 1.0 MPa, 每隔 20 min 测量一次膜通量 J。

2 实验结果

2.1 超滤传质系数 K 和膜面溶质平衡可溶性固形物含量 Cw 的计算

1968 年 Michales 提出的凝胶层理论指出, 当溶质传递到膜面的速率等于溶质扩散远离膜面回到溶液中的速率时, 超滤过程中凝胶层厚度增量为零, 此时相同条件的超滤膜组件的膜面溶质平衡糖度 Cw 就为常数^[4,7]。因此, Cw 可作为衡量超滤过程的表征参数, 与传质系数 K, 共同表达传质特性。

此时溶质传质方程式可写为:

J=kln(Cw/Cb)(2-1)

式中: J-膜通量, L/(m²·h); K-传质系数; Cw-膜面可溶性固形物含量; Cb-料液中主体可溶性固形物含量。

又因膜通量公式为:

J=V/(s·t)(2-2)

式中: V-透过液体积; s-膜有效面积, m²; t-运行时间, h。

由此可得:

V/(s·t)=Kln(Cw/Cb)(2-3)

对式(2-3)两边微分得:

ΔV/(ΔS·t)=K(ln Cw - ln Cb)(2-4)

即: lnCw=ΔV/(ΔS·t)+K ln Cb ... (2-5)

根据式(2-5)可以求得膜面溶质平衡可溶性固形物含量 Cw 和传质系数 K。

如果以点 M (X_i, Y_i) 代替公式 2-4 和 2-5 中每次试验测得的 ln Cb 和 ΔV/(ΔS·t) 则式子 2-4 和 2-5 可改写为一元一次方程:

Y_i = aX_i + b (2-6)

通过超滤实验测得的数据见表 2。

运用 DPS (Date Processing system) 数据处理系统对表 2 中的试验数据进行回归分析, 经计算得回归方程为:

Y = -14.8X + 48.56

即 a = -14.81, b = 48.56, 则 K = -a = 14.81,

Cw = e^{b/k} = 26.52

由此, 柑桔汁超滤传质方程为:

J=14.81ln(26.52/C_b) (2-7)

根据传质方程, 当柑桔果汁的可溶性固形物达到 26.52%时, 超滤膜通量会变得很小, 失去应用价值。

表 2 超滤传质过程试验数据

Tab.2 Mass transfer date of UF

Table with 4 columns: 时间 t/min, 料液百分比 Cb/%, lnCb, J/[L/(m²·h)] ΔV/(ΔS·t). Rows show data for times 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 minutes.

2.2 柑桔汁超滤特性的描述

2.2.1 膜通量与柑桔汁可溶性固形物含量的关系

传质方程反应出膜通量与输入柑桔汁可溶性固形物含量之间的关系, 根据试验所得数据, 若以膜通量与柑桔汁可溶性固形物含量之间的关系作图, 结果见图2。

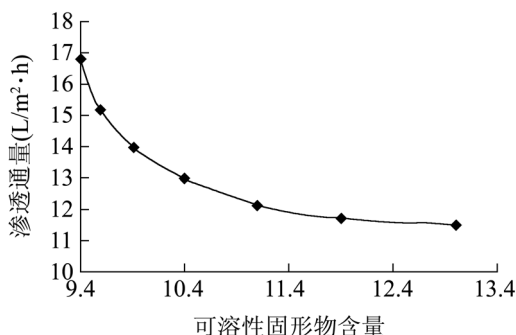


图 2 膜通量与柑桔汁可溶性固形物含量的关系

Fig.2 The relationship of concentration on flux

由图2可知, 采用全回流方式澄清柑桔汁时, 随着料液可溶性固形物含量的升高, 膜通量缓慢下降。究其原因, 一是截留液的质量分数有所上升, 导致 Cw/Cb 值下降; 二是膜孔堵塞或被污染的机率增大, 其总体效果相当于柑桔汁中物质的平均分子量增大, 并随超滤过程的进行而逐渐增加。

2.2.2 操作压力对膜通量的影响

超滤是以压力差为驱动力的膜分离过程, 压力是影响超滤过程的重要因素, 研究超滤压力对膜通量的影响, 也是超滤传质机理的重要内容。

在此试验操作过程中, 压力差对膜通量的影响如图 3 所示, 由图 3 可见, 工作压力对膜通量影响可分为 3 个区域, 即 I: 低压区-直线段; II: 中压区-曲线段和III: 高压区-水平段。

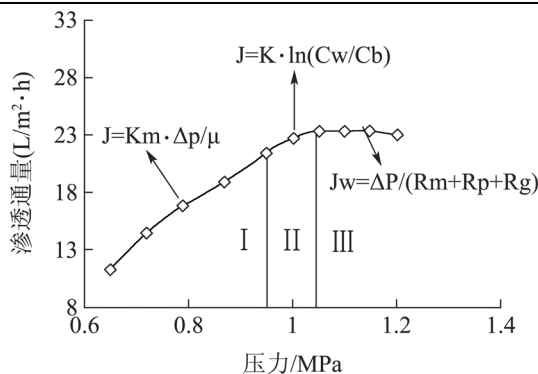


图3 渗透通量与压力的关系

Fig.3 The relationship of permeate and transmembrane operation pressure

第 I 阶段压力较低，传质阻力主要是膜内阻力，膜通量随压力的增加几乎呈线性上升，此时膜通量小，浓差极化现象可以忽略，膜通量可用 Darcy's 定律描述。

$$J = K_m \cdot \Delta P / \mu \dots\dots(2-8)$$

其中 μ —料液粘度, Pa·S; ΔP —膜两侧压差, MPa; K_m —传质系数; J —膜通量 $L/m^2 \cdot h$ 。

第 II 段：中压区即曲线段。此时浓差极化阻力占主导地位， J 与 ΔP 呈曲线关系。传质模型为：

$$J = (D/\delta) \cdot \ln \frac{C_w}{C_b} \dots\dots(2-9)$$

式中： D - 溶质在溶剂中的扩散稀释； δ - 浓差极化边界层厚度； C_w - 膜面可溶性固形物含量； C_b - 料液中主体可溶性固形物含量

D/δ ，是质量转移系数，在紊流条件下，用常数 K 代之，更为精确，则有式子 $J = k \ln(C_w/C_b)$ (2-1) 研究柑桔汁超滤传质过程也是以此为根据。

第 III 段：高压区即水平段。膜表面开始形成凝胶层，随着带到膜面溶质量的增多，凝胶层厚度增加，增加压力很快为凝胶层阻力抵消，通量又回到原来的水平，开始形成凝胶层压力为临界压力，用 ΔP_L 表示。

达到临界压力后，即膜表面形成了凝胶层后，凝胶层阻力占主导地位， J 与 ΔP 无关，而逐渐降低了压力差，透水通量可表示为：

$$J = \Delta P / (R_m + R_p + R_g) \dots\dots(2-10)$$

式中： R_p , R_m , R_g 分别表示膜、浓差极化层、凝胶层的阻力。

当 $R_g \gg R_p$ 时，公式 2-10 可表示为：

$$J = \Delta P / (R_m + R_g) = \Delta P_m / R_m + \Delta P_g / R_g \dots\dots(2-11)$$

在此阶段继续增大操作压力，膜通量不再有明显升高，而系统的能耗将大为增加，过高的操作压力还可能引起膜的挤压失效和损坏。

实际应用中为尽量避免凝胶层的形成，超滤膜的工作压力都应选择在中压区，这样既能保证较高的膜通量，又能防止凝胶层的形成，过滤总阻力不致太高。因此，由图 3 可见，试验体系中，规定操作压力在 0.95~1.05 MPa 之间较为适宜。

3 结论

通过对柑桔汁进行超滤传质的研究，经过回归分析，求得超滤传质方程为： $J = 14.81 \ln(26.52/C_b)$ ，由方程可知，当柑桔果汁可溶性固形物含量接近或达到 26.52% 时，膜通量会变得很小，甚至趋于零，再继续进行超滤就没有实际价值。

在柑桔汁超滤过程中，膜通量曲线逐步趋于饱和，实际应用中为尽量避免凝胶层的形成，超滤膜的工作压力应选择在中压区，这样既能保证较高的膜通量，又能防止凝胶层的形成。因此，试验体系中，规定操作压力在 0.95~1.05 MPa 之间较为适宜，增大操作压力，膜通量不再有明显提高，而系统的能耗将大为增加，过高的操作压力还可能引起膜的挤压失效和损坏。

参考文献

- [1] 潘学军,谢来苏,隆言泉.草浆黑液的超滤传质特性.中国造纸学报,1995(10): 33-38
- [2] 李元瑞,程江峰,师俊玲,等.猕猴桃果汁超滤过程的传质特性研究.西北农业大学学报,1998, 26(6): 97-100
- [3] 陈山,郭祀远,蔡妙颜,等.糖汁超滤传质过程的研究.食品与发酵工业,2001, 27(10): 15-18
- [4] 孙冀平,裘爱泳,汪泳,等.茶皂素水提液超滤过程的传质特性研究.中国油脂,2002, 27(5): 66-67
- [5] 陈山,杨晓泉,郭祀远,等.大豆肽溶液超滤传质过程的研究.化工制备技术,2003, 24(1): 3-6
- [6] 孟永成,田少君,周怡,等.大豆蛋白溶液超滤过程传质特性的研究.中国粮油学报,2005,20(1):82-84
- [7] 崔岸,朱峰,黄惠华,等.大豆分离蛋白超滤的研究.食品工业科技,1997, 4: 58-60