

柑桔汁陶瓷膜微滤澄清和污染阻力试验

曾坚贤, 郑立锋, 刘俊峰

(湖南科技大学化学化工学院, 湘潭 411201)

摘要: 为了探讨柑桔汁微滤澄清技术及微滤膜污染阻力, 建立膜清洗方法, 研究以 0.2 μm 陶瓷膜微滤柑桔汁时膜通量变化及处理效果, 结果表明: 当温度 30 $^{\circ}\text{C}$ 、压差 0.16 MPa 及膜面流速 4 m/s 时, 全循环模式下稳定膜通量为 22.4 L/($\text{m}^2\cdot\text{h}$), 浓缩模式下体积浓缩因子为 12 时, 膜通量为 10.6 L/($\text{m}^2\cdot\text{h}$), 澄清汁得率达 91.67%; 澄清汁浊度仅为 0.62 NTU, 澄清度高达 99.93%, 且各主要营养成分变化不大。通过建立膜污染阻力模型, 考察操作参数对各分解阻力的影响, 进而研究膜污染动力学后发现: 压差对不可逆极化层阻力影响最为明显; 增大膜面流速显著降低各极化层阻力, 但对不可逆污染阻力作用不大; 升高温度使得各阻力下降; 膜污染可用拟二级速率方程描述。研究污染膜清洗过程, 结果表明采用去离子水、1% NaOH 和 0.5% NaClO 混合液、0.2% HNO₃ 溶液依次清洗膜, 膜通量可迅速恢复。

关键词: 陶瓷膜, 微滤, 澄清, 柑桔汁, 膜污染, 膜阻力

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2010.01.063

中图分类号: TS102.54, TS255.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2010)-01-0353-06

曾坚贤, 郑立锋, 刘俊峰. 柑桔汁陶瓷膜微滤澄清和污染阻力试验[J]. 农业工程学报, 2010, 26(1): 353-358.

Zeng Jianxian, Zheng Lifeng, Liu Junfeng. Experiments on clarification of orange juice and fouling resistances by using ceramic microfiltration membrane[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(1): 353-358. (in Chinese with English abstract)

0 引言

膜技术自 20 世纪 70 年代开始应用于澄清果汁, 澄清汁清澈透明, 常温操作可避免果汁风味和营养成分损失, 且膜可高效截留微生物, 省去传统方法必需的杀菌工序, 因而极具开发价值。近年来, 膜技术在果汁中的应用进一步扩展, 除典型果汁澄清外, 还向其他果汁领域发展。Kozak 等人^[1]以微滤、反渗透及渗透蒸馏 3 个步骤处理红醋栗果汁, 将其可溶性固形物浓缩至 63~72 $^{\circ}\text{Brix}$; Cassano 等人^[2]以超滤澄清仙人掌果汁, 再以渗透蒸馏浓缩, 浓缩液可溶性固形物达 61 $^{\circ}\text{Brix}$; Matta 等人^[3]以微滤和反渗透澄清和浓缩金虎尾汁, 这些研究均取得了较好的效果, 展示了膜技术广阔的发展前景。

膜技术处理柑桔汁已有相关报道, Capannelli 等人^[4]比较了陶瓷膜和有机膜对柑桔汁的处理效果, 发现前者较后者有更高膜通量, 膜面流速对过程影响显著; Galaverna 等人^[5]先以超滤澄清柑桔汁, 再利用反渗透将澄清汁浓缩至可溶性固形物达 25~30 $^{\circ}\text{Brix}$, 最后以膜渗透蒸馏浓缩至 60 $^{\circ}\text{Brix}$, 果汁风味和营养成分保持良好; Moresi 等人^[6]以陶瓷超滤膜从柑桔汁中回收果胶。可见, 柑桔汁膜处理研究范畴从单一超滤澄清, 到多种膜技术集成, 进而利用膜技术回收成分, 这些澄清方法以超滤技术为主, 少见以陶瓷微滤膜来处理柑桔汁。

膜技术澄清果汁的制约因素是膜污染, 主要由于果

汁组分在膜孔内和膜表面积累的结果, 导致膜通量降低。为了研究膜污染机理, 一些学者开展了相关工作, Vladislavljevic 等人^[7]考察苹果汁超滤过程膜污染行为; Saha 等人^[8]以傅立叶变换红外光谱和扫描电子显微镜研究甘蔗汁超滤污染机理。为了减轻膜污染, 提高膜通量, Pal 等人^[9]在超滤果汁时采用湍流促进器提高效果; Gökmen 等人^[10]以明胶和斑脱土预处理果汁减轻膜污染; Sarkar 等人^[11]以外加电场来提高果汁渗透通量。然而, 探索污染阻力特征及其与操作条件的相关性, 研究膜污染动力学等方面未见文献报道。本文研究柑桔汁陶瓷膜微滤行为, 建立污染阻力模型, 分解总阻力为各阻力项, 研究操作参数对分解阻力项的影响, 进而考察膜污染动力学行为, 建立膜清洗方法。

1 材料与方法

1.1 试验材料

陶瓷膜: 由南京工业大学膜科学技术研究所提供, 膜孔径 0.2 μm , 膜通道数 19, 通道内径 4 mm, 膜管外径 30 mm, 有效膜管长度 450 mm, 以 Al₂O₃ 为支撑体和过渡层, ZrO₂ 为分离层, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下以去离子水测得新膜渗透率为 10 128.2 L/($\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa}$)。

原料: 新鲜椪柑 (湖南湘西), 购自农贸市场。柑桔原汁制作: 选果→清洗→去皮→破碎→榨汁→双层纱布粗滤→原汁 (用于陶瓷膜微滤试验, pH 值为 3.91)。

1.2 试验装置

试验装置由南京工业大学膜科学技术研究所提供, 如图 1 所示。柑桔原汁加入料液罐中, 经泵驱动进入陶瓷膜组件, 在压差推动下, 渗透液径向透过分离膜获得澄清, 截留液返回料液罐。过滤压差由膜组件进口压力、出口压力及渗透侧压力计算获得; 膜面流速由流量计读

收稿日期: 2009-05-19 修订日期: 2009-09-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20976040); 湖南省科技计划资助项目 (2009SK3036)

作者简介: 曾坚贤 (1970-), 男, 湖南涟源人, 博士, 副教授, 主要研究方向为膜分离技术。湘潭 湖南科技大学化学化工学院, 411201。

Email: zengjianxian@163.com

数换算而得；膜通量以一定时间内流出的渗透液体积并结合膜面积计算获得。操作参数依照正交试验结果，选取影响较为明显的组合，列于表 1 中，未作说明时操作参数均采用 C1 组合。

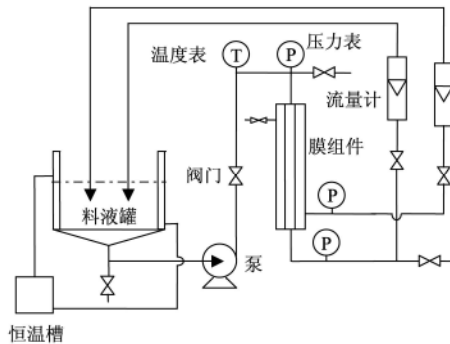


图 1 试验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

表 1 操作参数组合方案

Table 1 Combined schemes for operating parameters

参数组合	压差/MPa	膜面流速/(m·s ⁻¹)	温度/°C
C1	0.16	4	25
C2	0.16	4	20
C3	0.16	2.5	25
C4	0.1	4	25
C5	0.16	4	30

1.3 试验方法

1.3.1 微滤试验方法

全循环操作：膜渗透液全部返回料液罐，维持原料液中各组分浓度不变，以考察不同操作条件下膜通量变化情况，柑桔原汁体积为 15 L，系统运行 120 min 后停止。

浓缩操作：膜渗透液不断移走，料液罐中被截留组分浓度不断升高，初始柑桔原汁体积为 42 L，浓缩至 3.5 L 时系统停止，对应浓缩因子为 12，考察浓缩过程中膜通量衰减情况，测定陶瓷膜对柑桔原汁澄清效果。

膜污染阻力测定：所有污染阻力试验均在全循环操作下完成。试验前测定新膜去离子水通量，当柑桔汁澄清试验结束后，放尽料液，以去离子水清洗膜 15 min，操作条件与柑桔汁澄清试验相同，测定膜水通量，放出该清洗水；然后以新去离子水在低压（小于 0.02 MPa）和高膜面流速（大于 5 m/s）下冲洗膜组件 20 min，测定膜水通量，依据上述水通量及污染阻力模型计算各阻力。

膜清洗：各阶段清洗温度为 50°C，水通量测定温度为 25°C。先用去离子水冲洗膜 30 min，测定水通量；再以质量浓度为 1% NaOH 和 0.5% NaClO 混合溶液清洗膜 40 min，放出清洗剂，将系统洗至中性，测定水通量；最后以质量浓度为 0.2% HNO₃ 溶液清洗 10 min，洗至中性后测定水通量。

1.3.2 检测方法

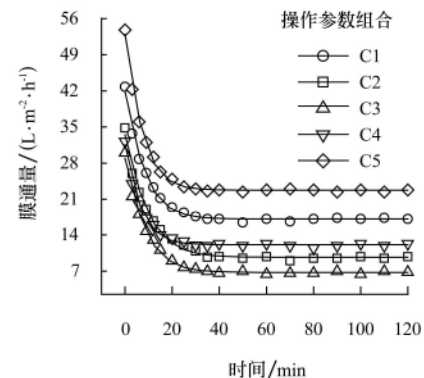
浊度以 WGZ-3A 型浊度仪（上海昕瑞仪器仪表有限公司）测定；pH 值以 Delta320 型 pH 计（梅特勒-托利多仪器有限公司）测定；可溶性固形物以 WAY-2S 型阿贝

折射仪（上海精密科学仪器有限公司）测定；维生素 C 以 2,4-二硝基苯肼法测定^[12]；总糖以费林试剂法测定^[12]；总酸以酸碱滴定法测定^[12]。以上指标均平行测定 3 次，结果取平均值。

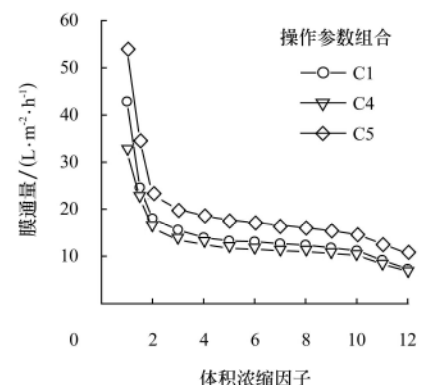
2 结果与分析

2.1 陶瓷膜微滤柑桔汁的全循环过程、浓缩过程及澄清效果

膜通量是评价膜过程的重要因素之一。图 2a 为全循环操作模式下陶瓷膜微滤柑桔汁通量随时间的变化，不同操作条件下运行规律相似，即过滤初期膜通量迅速下降，尤其在前 10 min 内变化显著，经 30~40 min 后，膜通量基本不变而达到稳态，C5 操作条件下的稳定通量为 22.4 L/(m²·h)。比较初始通量和稳态通量可得，整个过程膜通量衰减明显，如 C3 操作条件下的膜通量下降高达 77.3%。图 2b 显示了浓缩过程中体积浓缩因子对膜通量的影响，各曲线变化趋势类似，随着浓缩因子增大，膜通量迅速降低，然后经过一个平缓下降阶段，再较快下降，Vaillant 等人^[13]研究瓜汁微滤行为时发现了类似现象。在 C5 操作条件下，将柑桔汁从 42 L 浓缩至 3.5 L，澄清汁为 38.5 L，果汁得率达 91.67%，对应浓缩因子为 12，此时膜通量为 10.6 L/(m²·h)。



a. 全循环过程膜通量随时间变化



b. 浓缩过程膜通量随体积浓缩因子变化

图 2 陶瓷膜微滤柑桔汁的膜通量变化

Fig.2 Changes of membrane fluxes in the clarification process of orange juice by using ceramic microfiltration membrane

膜对料液的澄清效果是影响膜过程的另一重要因素。原汁主要理化指标为浊度 865.7 NTU、pH 3.91、可

溶性固形物 10.45°Brix、维生素 C 质量分数 310.5 μg/g、总糖质量分数 9.12% 及总酸质量分数 0.62%，经陶瓷膜微滤后（操作参数组合为 C1），所得澄清汁对应理化指标依次为 0.62 NTU、3.96、10.32°Brix、295.7 μg/g、9.05% 及 0.57%，澄清度高达 99.93%，澄清效果显著；原汁中主要营养成分可溶性固形物、总糖、总酸含量几乎没有变化或变化不大；维生素 C 有一定下降，下降率仅为 4.77%，说明这种影响并不明显，这与曾庆梅等^[14]以陶瓷膜微滤梨汁所得结论一致；澄清汁呈黄色透明，柑桔风味显著，即柑桔风味物质损失较小，放置 30 d 未见分层现象。可见，膜孔径 0.2 μm 陶瓷膜适宜柑桔汁澄清。

2.2 膜污染阻力

2.2.1 膜污染阻力模型

将微滤的柑桔汁的膜通量与新膜水通量相比可得，柑桔汁对陶瓷膜污染严重，膜通量相对较低，因此，进一步研究膜污染机理具有重要价值。膜在运行过程中，根据 Darcy 定律，膜通量表达式为

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \quad (1)$$

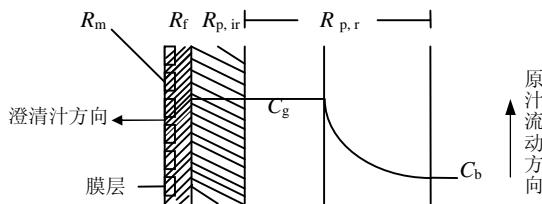
式中： J ——柑桔汁膜通量， $m^3/(m^2 \cdot s)$ ； ΔP ——膜压差，Pa； μ ——柑桔汁黏度，Pa·s； R_t ——过滤总阻力，1/m。在此基础上， R_t 作如下分解

$$R_t = R_{MF} + R_m \quad (2)$$

对 R_{MF} 进一步分解为

$$R_{MF} = R_{p,r} + R_{p,ir} + R_f \quad (3)$$

各分解阻力在膜表面位置如图 3 所示。



注： C_g ——组分凝胶浓度； C_b ——组分主体浓度； R_m ——膜层固有阻力； R_f ——不可逆污染阻力； $R_{p,ir}$ ——不可逆极化层阻力； $R_{p,r}$ ——可逆极化层阻力

图 3 各分解阻力在膜表面位置示意图

Fig.3 Schematic diagram of the situation for various resistances on membrane surface

R_{MF} ——微滤过程中形成的阻力，1/m； R_m ——膜层固有阻力，1/m，可由新膜去离子水通量 J_w 计算获得

$$J_w = \frac{\Delta P}{\mu_w R_m} \quad (4)$$

式中 μ_w ——去离子水黏度，Pa·s。

$R_{p,r}$ ——可逆极化层阻力，1/m，在柑桔汁微滤操作参数下，以去离子水清洗膜，除去 $R_{p,r}$ 后测得水通量 J'_w ，可得如下表达式

$$J'_w = \frac{\Delta P}{\mu_w (R_{p,ir} + R_f + R_m)} \quad (5)$$

$R_{p,ir}$ ——不可逆极化层阻力，1/m，在上述基础上，控制低压和高流速，以去离子水冲刷膜除去 $R_{p,ir}$ ，测得水

通量 J''_w ，可得计算式为

$$J''_w = \frac{\Delta P}{\mu_w (R_f + R_m)} \quad (6)$$

R_f ——不可逆污染阻力，1/m，很难以常规物理方法消除，需用到化学清洗剂。测定膜在不同状态下的 J 、 J_w 、 J'_w 、 J''_w ，并结合 ΔP 和黏度，由式 (1) ~ (6) 即可求出各分解阻力 R_m 、 R_{MF} 、 $R_{p,r}$ 、 $R_{p,ir}$ 、 R_f 及其在总阻力 R_t 中所占比例。

2.2.2 压差对膜污染阻力的影响

压差是影响膜通量的重要因素之一，同时与膜污染密切相关。考察压差对各阻力的影响，结果如图 4a 所示。除 R_m 保持不变外，其他阻力有相同变化趋势，即各阻力随压差增大而增大，这种现象可解释为：在研究的压力范围内，试验发现膜通量随压差增大而增大，表明柑桔汁的径向流动加快，因而有更多溶质被带到膜表面，使得浓差极化和凝胶层形成明显，故 $R_{p,r}$ 和 $R_{p,ir}$ 增大；同时，膜面处溶质浓度升高，进入膜孔溶质数量增加，溶质吸附和膜孔堵塞加重， R_f 随之升高。因此， R_t 随压差增大而增大，然而膜通量升高，这可能是推动力增大引起澄清汁透过速率加快占优势的结果。计算各分解阻力在总阻力中所占比例， R_m/R_t 从 3.78% 下降到 2.60%； $R_{p,r}/R_t$ 从 0.95% 增大到 1.83%； $R_{p,ir}/R_t$ 从 11.39% 增大到 28.06%； R_f/R_t 从 83.88% 下降到 67.51%，可见， $R_{p,ir}$ 随压差增大最为明显，压差增大进一步促进凝胶层形成，并对凝胶层产生压实效应，可以推测：当压差超过某一数值后，膜通量可能不再增加甚至下降，这一现象在一些研究中已获得验证^[7,15-16]。

2.2.3 膜面流速对膜污染阻力的影响

当膜面流速从 2.5 m/s 增大到 4.5 m/s 时，柑桔汁微滤体系各阻力变化如图 4b 所示。流速增大，膜面剪切程度提高，浓差极化降低，溶质在膜表面沉积减轻，凝胶层厚度变薄，导致 $R_{p,r}$ 和 $R_{p,ir}$ 下降； R_f 在整个过程中仅略微降低，表明 R_f 可能是膜孔堵塞、溶质不可逆吸附等因素作用的结果。可见，随着膜面流速增大， R_t 不断下降，这与膜通量随膜面流速增大而增大是一致的，但由于流速对 R_f 影响有限，当流速增大到一定程度后， R_t 基本不变，此时膜通量趋于稳定，这与李军等人^[15]的研究结论相符。从图 4b 中还可以发现，膜面流速对 $R_{p,ir}$ 影响最显著，下降幅度最大，因此，增大流速能有效抑制凝胶层形成。各分解阻力在总阻力中所占比例依次为： R_m/R_t 从 1.15% 增大到 3.33%； $R_{p,r}/R_t$ 从 7.50% 减少到 0.42%； $R_{p,ir}/R_t$ 从 57.67% 减少到 16.75%； R_f/R_t 从 33.69% 增大到 79.50%，随着流速增大， R_f 在总阻力中所占份额越来越大， R_f 成为控制膜通量的关键因素，需以化学方法对其清除。

2.2.4 温度对膜污染阻力的影响

温度影响料液性质，制约膜通量及膜污染程度，同时适宜温度可降低运行能耗，且不破坏柑桔汁营养成分。当温度从 20℃ 增大到 30℃ 时，考察柑桔汁微滤过程中各阻力变化规律，结果如图 4c 所示。随着温度升高， $R_{p,r}$ 、 $R_{p,ir}$ 和 R_f 均不断下降，这可能是，升高温度增强了膜面溶

质向料液主体的反向扩散，部分已沉积在膜表面的溶质返回料液主体，降低了浓差极化阻力，促使凝胶层变薄，导致 $R_{p,r}$ 和 $R_{p,ir}$ 下降；此外，温度升高使得料液黏度降低，溶质传递系数增大，膜孔阻塞程度下降，且可能导致溶质在膜表面吸附量减少，因而 R_f 下降。因此， R_t 随温度升高逐渐降低，对应膜通量逐渐增大。计算各分解阻力

在总阻力中所占比例，分别得到： R_m/R_t 从 1.62% 增大到 3.78%； $R_{p,r}/R_t$ 从 2.94% 减少到 0.57%； $R_{p,ir}/R_t$ 从 28.64% 减少到 18.15%； R_f/R_t 从 66.8% 增大到 77.50%，表明：随着温度升高，可逆极化层阻力和不可逆极化层阻力的作用逐渐下降，不可逆污染阻力占主要地位，其作用随温度升高更为突出。

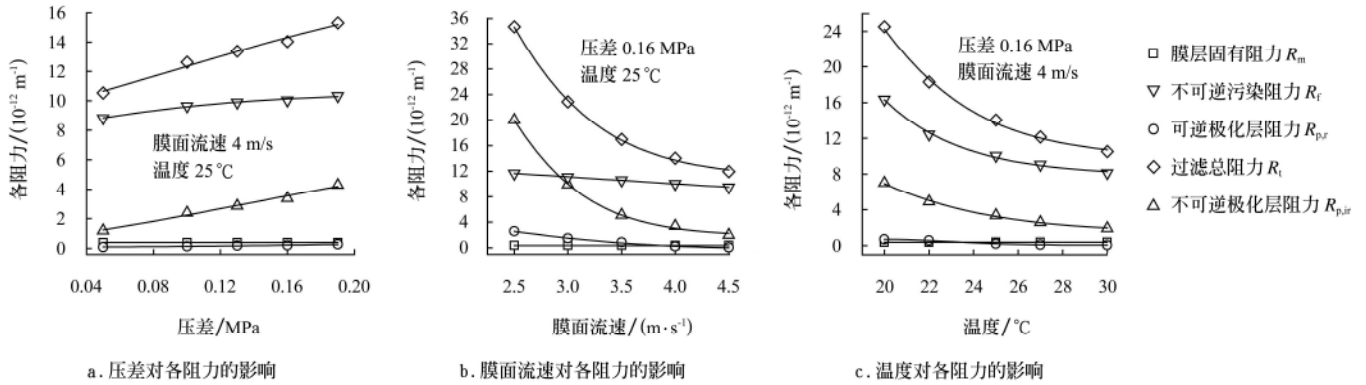


图 4 操作参数对各阻力的影响
Fig.4 Effects of operating parameters on various resistances

2.3 膜污染动力学

从膜污染阻力研究可得，微滤过程中形成的阻力 R_{MF} 远远大于膜自身阻力 R_m 是促使膜通量衰减的关键因素，因此，以 R_{MF} 随时间的变化来研究膜污染动力学，结果如图 5 所示。膜过滤初期 R_{MF} 迅速增大，随着污染过程的进行而逐渐趋于稳定，这与膜通量变化是一致的，对该污染过程以拟二级速率方程描述

$$\frac{dR_{MF}^t}{dt} = k_2(R_{MF}^s - R_{MF}^t)^2 \quad (7)$$

将式 (7) 积分并整理得线性方程

$$\frac{t}{R_{MF}^t} = \frac{1}{R_{MF}^s} t + \frac{1}{k_2(R_{MF}^s)^2} \quad (8)$$

式中： R_{MF}^t 和 R_{MF}^s ——分别为 t 时刻和稳定时的微滤阻力，1/m，等于对应总阻力减去膜自身阻力； k_2 ——拟二级速率常数，m/min。以 $t \cdot (R_{MF}^t)^{-1}$ 对 t 作图并线性拟合，所得结果见图 5，由直线斜率和截距计算 k_2 和 R_{MF}^s ，列于表 2 中。各操作条件下线性相关性系数 R^2 均大于 0.99， R_{MF}^s

计算值与测定值较为接近，表明拟二级速率方程能较好地描述柑桔汁污染陶瓷膜动力学行为。

表 2 不同操作条件下的陶瓷膜污染动力学参数

Table 2 Fouling kinetics parameters of ceramic membranes at various operating conditions

操作条件	相关性系数 R^2	$k_2/(10^{24} \text{ m} \cdot \text{min}^{-1})$	计算值 $R_{MF}^s/(10^{-12} \text{ m}^{-1})$
C1	0.991	0.0273	13.661
C4	0.993	0.0360	11.972
C5	0.997	0.108	10.151

2.4 膜清洗方法

膜污染研究表明， $R_{p,r}$ 和 $R_{p,ir}$ 可借助水流的冲刷得以消除，而 R_f 往往占总阻力的 50% 以上，很难以物理方法去除，需采用化学方法进行清洗，因此，选择合适的化学清洗剂及清洗方法显得尤为重要。在不同操作条件下以陶瓷膜微滤柑桔汁后，对污染膜进行清洗，考察不同清洗阶段的膜通量恢复，结果如图 6 所示。NaOH 和 NaClO 混合溶液清洗对膜通量恢复效果明显，占总恢复率的 73.55%~

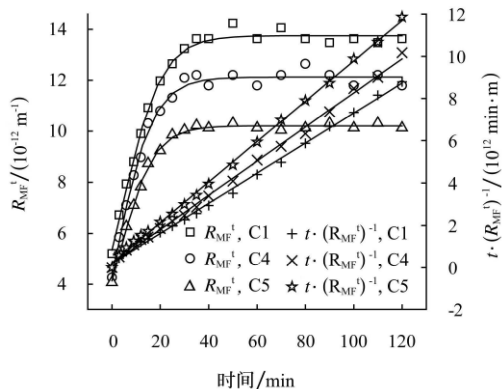


图 5 不同操作条件下的陶瓷膜污染动力学
Fig.5 Fouling kinetics of ceramic membranes at various operating conditions

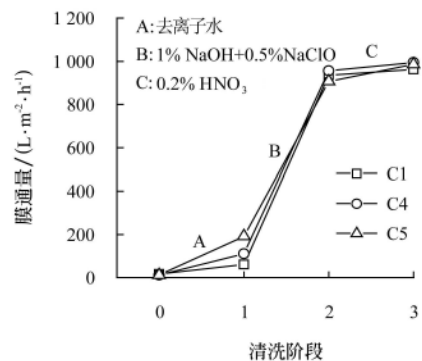


图 6 清洗剂对污染陶瓷膜的通量影响
Fig.6 Effects of cleaning reagents on fluxes of the fouled ceramic membranes

92.53%, 而水冲洗和 HNO_3 溶液清洗对膜通量的贡献要少得多; 各清洗阶段完成后, 膜通量保持在 $962.7 \sim 993.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 之间 (与新膜测试条件相同), 通量恢复率为 $95.05\% \sim 98.10\%$, 重复性较好, 说明该清洗方法是有效可行的。

3 结 论

1) 以膜孔径 $0.2 \mu\text{m}$ 陶瓷膜微滤柑桔原汁, 全循环模式下膜通量经迅速衰减后趋于稳定, 温度 30°C 、压差 0.16 MPa 及膜面流速 4 m/s 时, 膜稳定通量为 $22.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 浓缩模式下膜通量先快速衰减, 经平缓下降后再迅速降低, 浓缩因子 12 时膜通量为 $10.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 对应果汁得率 91.67% 。

2) 陶瓷膜对柑桔原汁澄清度高达 99.93% , 原汁中维生素 C 的质量分数经微滤后略有下降, 可溶性固形物、总糖、总酸含量则几乎不变, 表明膜孔径 $0.2 \mu\text{m}$ 陶瓷膜适宜澄清柑桔 原汁。

3) 膜总阻力分解为膜阻力 R_m 、可逆极化层阻力 $R_{p,r}$ 、不可逆极化层阻力 $R_{p,ir}$ 及不可逆污染阻力 R_f 。除 R_m 外, 其它分解阻力均随压差增大而增大, 以 $R_{p,ir}$ 增大最为明显; 增大膜面流速可使 $R_{p,r}$ 和 $R_{p,ir}$ 迅速降低, 但对 R_f 影响甚微; 升高温度, $R_{p,r}$ 和 $R_{p,ir}$ 逐渐下降, R_f 占主要地位并随温度升高作用更大。

4) 柑桔汁污染陶瓷膜动力学行为能以拟二级速率方程描述。

5) 依次采用去离子水、 $1\% \text{ NaOH}$ 和 $0.5\% \text{ NaClO}$ 混合液、 $0.2\% \text{ HNO}_3$ 溶液清洗膜, 膜通量恢复率超过 95% , 重复性较好, 是一种有效的清洗方法。

[参 考 文 献]

- [1] Kozak A, Banvolgyi S, Vincze I, et al. Comparison of integrated large scale and laboratory scale membrane processes for the production of black currant juice concentrate[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2008, 47(7): 1171—1177.
- [2] Cassano A, Conidi C, Timpone R, et al. A membrane-based process for the clarification and the concentration of the cactus pear juice[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 80(3): 914—921.
- [3] Matta V M, Moretti R H, Cabral L M C. Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice[J]. *Journal of Food Engineering*, 2004, 61(3): 477—482.
- [4] Capannelli G, Bottino A, Munari S, et al. The use of membrane processes in the clarification of orange and lemon juices [J]. *Journal of Food Engineering*, 1994, 21(4): 473—483.
- [5] Galaverna G, Silvestro G D, Cassano A, et al. A new integrated membrane process for the production of concentrated blood orange juice: Effect on bioactive compounds and antioxidant activity[J]. *Food Chemistry*, 2008, 106(3): 1021—1030.
- [6] Moresi M, Sebastiani I. Pectin recovery from model solutions using a laboratory-scale ceramic tubular UF membrane module[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 322(2): 349—359.
- [7] Vladislavljevic G T, Vukosavljevic P, Bukvic B. Permeate flux and fouling resistance in ultrafiltration of depectinized apple juice using ceramic membranes[J]. *Journal of Food Engineering*, 2003, 60(3): 241—247.
- [8] Saha N K, Balakrishnan M, Ulbricht M. Sugarcane juice ultrafiltration: FTIR and SEM analysis of polysaccharide fouling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 306(1/2): 287—297.
- [9] Pal S, Bharihoke R, Chakraborty S, et al. An experimental and theoretical analysis of turbulence promoter assisted ultrafiltration of synthetic fruit juice[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 62(3): 659—667.
- [10] Gökmen V, Cetinkaya O. Effect of pretreatment with gelatin and bentonite on permeate flux and fouling layer resistance during apple juice ultrafiltration[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 80(1): 300—305.
- [11] Sarkar B, Pal S, Ghosh T B, et al. A study of electric field enhanced ultrafiltration of synthetic fruit juice and optical quantification of gel deposition[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 311(1/2): 112—120.
- [12] 黄伟坤. 食品检验与分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006.
- [13] Vaillant F, Cisse M, Chaverri M, et al. Clarification and concentration of melon juice using membrane processes[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2005, 6(2): 213—220.
- [14] 曾庆梅, 潘见, 谢慧明, 等. 无机陶瓷微滤膜对梨汁的澄清和除菌效果研究[J]. *农业工程学报*, 2004, 20(5): 211—214.
Zeng Qingmei, Pan Jian, Xie Huiming, et al. Effect of microfiltration inorganic membranes on pear juice clarification and segregating microorganisms[J]. *Transactions of the CSAE*, 2004, 20(5): 211—214. (in Chinese with English abstract)
- [15] 李军, 汪政富, 张振华, 等. 鲜榨苹果汁陶瓷膜超滤澄清与除菌的中试实验研究[J]. *农业工程学报*, 2005, 21(1): 136—141.
Li Jun, Wang Zhengfu, Zhang Zhenhua, et al. Pilot-plant-scale test of clarification and sterilization of apple juice using ultrafiltration ceramic membranes[J]. *Transactions of the CSAE*, 2005, 21(1): 136—141. (in Chinese with English abstract)
- [16] Tasselli F, Cassano A, Drioli E. Ultrafiltration of kiwifruit juice using modified poly (ether ether ketone) hollow fibre membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 57(1): 94—102.

Experiments on clarification of orange juice and fouling resistances by using ceramic microfiltration membrane

Zeng Jianxian, Zheng Lifeng, Liu Junfeng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: The purpose of this work was to study the clarification of orange juice, membrane fouling resistances and cleaning methods by microfiltration. Ceramic membranes with a pore diameter of $0.2\ \mu\text{m}$ were employed. The changes of permeate flux and the efficiency of retention were investigated during the clarification process. It was found that, at temperature 30°C , transmembrane pressure $0.16\ \text{MPa}$ and cross-flow velocity $4\ \text{m/s}$, the steady-state permeate flux reached $22.4\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ in the total recirculation experiment, however the permeate flux was only $10.6\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ in the concentration experiment, which corresponded to the volume concentration factor of 12 and the percentage yield of 91.67% for the clarified juice. The turbidity of clarified juice was $0.62\ \text{NTU}$, the percentage of clarification reached as high as 99.93%, and the main nutrition elements of clarified juice change insignificantly. On the basis of the fouling resistance model, the effects of operating parameters on various resistances and the kinetics of membrane fouling were studied in detail. The results indicate that transmembrane pressure affects significantly the reversible polarized layer resistance; the increase of cross-flow velocity decreases various polarized layer resistances, but affects insignificantly the irreversible fouling resistance; the various resistances decrease with increasing temperature; the fouling kinetics can be describe by a pseudo-second-order equation. The cleaning procedures for fouled membranes were investigated. The results show that permeate fluxes are recovered rapidly by using deionized water, the mixed solution containing 1% NaOH and 0.5% NaClO, 0.2% HNO_3 solution to clean the membranes in turn.

Key words: ceramic membranes, microfiltration, clarification, orange juice, membrane fouling, membrane resistance