

中药水提液真空膜蒸馏过程中膜通量衰减及清洗方法

杨晨^{1,2}, 石飞燕^{1,2}, 潘林梅^{1,2*}, 李博^{1,2}, 郭立玮^{1,2}, 朱华旭^{1,2*}

(1. 南京中医药大学江苏省中药资源产业化过程协同创新中心, 江苏南京 210023; 2. 南京中医药大学江苏省植物药深加工工程中心, 江苏南京 210023)

摘要: **目的** 研究中药水提液真空膜蒸馏过程中的膜通量衰减和清洗方法。**方法** 选择代表性中药(黄芩、白芍、二丁颗粒)水提液,通过恒浓、浓缩实验分析膜通量衰减。以通量恢复率和膜表面结构变化为指标,考察不同清洗方法对聚偏氟乙烯疏水膜的效果。**结果** 与吸附污染相比,浓度变化对膜通量的影响更大。酸碱液结合的清洗效果最好,通量恢复率可达97.98%;超声波清洗会破坏膜的表面结构,使通量恢复率大于100%。**结论** 酸碱液(0.3%氢氧化钠+0.3%柠檬酸)结合更适合用于清洗聚偏氟乙烯疏水膜。

关键词: 中药水提液;聚偏氟乙烯疏水膜;真空膜蒸馏;膜通量衰减;清洗方法

中图分类号: TQ 028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2016)08-1722-05

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2016.08.013

Membrane flux attenuation and cleaning methods during vacuum membrane distillation for Chinese herbs water extraction

YANG Chen^{1,2}, SHI Fei-yan^{1,2}, PAN Lin-mei^{1,2*}, LI Bo^{1,2}, GUO Li-wei^{1,2}, ZHU Hua-xu^{1,2*}

(1. Jiangsu Provincial Collaborative Innovation Center for Chinese Medicinal Resources Industrialization, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China; 2. Jiangsu Provincial Botanical Medicine Refinement Engineering Research Center, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China)

ABSTRACT: AIM To study the membrane flux attenuation and cleaning methods during vacuum membrane distillation for Chinese herbs water extraction. **METHODS** During the water extraction of Chinese herbs (*Scutellaria baicalensis* Georgi, *Paeonia lactiflora* Pall.) and formulated medicine (Erding Granules), the membrane flux attenuation was analyzed by constant concentration and concentration experiments. As revealed by the indices of recovery rate of flux and change of membrane surface structure, the effects of different cleaning methods on polyvinylidene fluoride hydrophobic membrane were investigated. **RESULTS** Compared with fouling adsorption, concentration changes contributed more on membrane flux. The combination of acid and alkali solutions were found to have the best cleaning effect with a flux recovery rate of 97.98%, while ultrasonic cleaning damaging the membrane surface structure had a flux recovery rate of more than 100%. **CONCLUSION** The combination of acid and alkali solutions (0.3% sodium hydrate + 0.3% citric acid) takes priority in cleaning polyvinylidene fluoride hydrophobic membrane.

KEY WORDS: Chinese herbs water extraction; polyvinylidene fluoride hydrophobic membrane; vacuum membrane distillation; membrane flux attenuation; cleaning methods

收稿日期: 2015-11-03

基金项目: 国家自然科学基金(81274096, 30873449); 江苏省科技厅自然科学基金项目(BK 2012855, BK20141465); 江苏省科技厅产学研联合创新资金——前瞻性研究项目(BY 2012036); 江苏省高校优势学科建设工程资助项目(PAPD); 江苏省中药资源产业化过程协同创新中心项目(ZDXM)

作者简介: 杨晨(1992—),女,硕士生,研究方向为中药新剂型与新技术。Tel: 15951939830, E-mail: yctz9266@126.com

* **通信作者:** 潘林梅(1971—),女,博士,副研究员,硕士生导师,研究方向为中药制备高新技术。Tel: (025) 85811063, E-mail: linmeip@126.com

朱华旭(1972—),女,博士,研究员,硕士生导师,研究方向为中药复方复杂体系物质基础与生物药剂学研究。Tel: (025) 85811063, E-mail: huaxu72@126.com

真空膜蒸馏技术设备简单,蒸发面积大,用于中药水提液的浓缩时,有效成分截留率高。但是,和其他膜分离过程一样,膜蒸馏浓缩不可避免地伴有膜污染现象^[1],甚至导致膜润湿,使膜性能无法恢复。因此,为了缓解膜污染现象,需要采用合理方法对污染膜进行定期清洗。

前期课题组针对中药水提液适宜膜分离的性质,开展了大量研究工作,建立了不同中药及复方物理化学参数的基础数据库。本实验选用其中几种具有代表性者,考察膜蒸馏浓缩过程中膜通量的变化趋势,以污染膜通量恢复率及膜表面扫描电镜图为指标,考察不同处理方法的可行性与适宜性。

1 仪器与试剂

真空膜蒸馏装置(自制);聚偏氟乙烯(外径1.16 mm,内径0.80 mm,孔径0.16 μm,孔隙率80%~82%,天津工业大学);聚丙烯腈超滤膜(60 000~80 000 Da,外径1.3 mm,内径0.9 mm,有效膜面积0.3 m²,天津爱生膜科技有限公司)。

S-4800型冷场发射扫描电镜(日本日立公司);KH-500V型超声波清洗器(40 kHz,500 W,昆山禾创超声仪器有限公司);HH数显恒温水浴锅(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂);加兴水泵;SHZ-D(Ⅲ)型循环水真空泵(巩义市英峪高科仪器厂);TE4101-L电子天平(德国Sartorius公司);飞鸽牌离心机(上海安亭科学仪器厂);DH6-905385-Ⅲ型电热恒温鼓风干燥箱(上海新苗医疗器械制造有限公司)。

氢氧化钠、柠檬酸为分析纯(南京化学试剂有限公司)。黄芩、白芍、紫花地丁、半边莲、蒲公英、板蓝根饮片购自安徽省亳州市中药饮片厂,经南京中医药大学药学院刘训红教授鉴定,符合2010年版《中国药典》(一部)规定,分别是黄芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi 的干燥根、白芍 *Paeonia lactiflora* Pall. 的干燥根、紫花地丁 *Viola yedoensis* Makino 的干燥全草、半边莲 *Lobelia chinensis* Lour. 的干燥全草、蒲公英 *Taraxacum mongolicum* Hand.-Mazz. 的干燥全草、板蓝根 *Isatis indigotica* Fort. 的干燥根。

2 方法

2.1 中药水提液的制备及预处理

2.1.1 单味中药水提液 称取一定量的单味中药材,浸泡30 min,煎煮2次,第1次2 h(10倍量水),第2次1.5 h(8倍量水),合并两次药液,过滤,加水至生药量达50 g/L。

2.1.2 二丁颗粒复方中药水提液 按处方比例称取紫花地丁、半边莲、蒲公英、板蓝根药材适量,浸泡30 min,其余同“2.1.1”项。

2.1.3 预处理 前期研究表明^[2],离心和超滤可缓解膜污染现象,并对药液总体性质影响不大。将上述提取液高速(10 000 r/min)离心10 min,用聚丙烯腈膜(60 000~80 000 Da)超滤,即得膜蒸馏原液。

2.2 真空膜蒸馏浓缩实验及恒浓实验

2.2.1 浓缩实验 取上述水提液2 L,放入原液槽内,置于恒温水浴锅中,加热至一定温度后开启供液泵,待料液温度稳定后再开启真空泵。调节装置至所需实验条件后,开始定时记录出水量及药液进出口的温度变化,直到药液浓缩比达10倍,停止实验。膜通量计算公式为 $J = W / (t \cdot A)$,其中 J 为膜通量 [$\text{kg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$], W 为某一时间段出水量(kg), t 为膜蒸馏时间(h), A 为有效膜面积(m^2)。

2.2.2 恒浓实验 每隔10 min,在原液槽内加入与出水量等量的纯水,保持药液浓度不变,连续运行6 h,其余同“2.2.1”项。

2.2.3 通量衰减的影响因素 膜蒸馏是以两侧蒸气压差为驱动力的浓缩方法,影响该过程中蒸气压的因素主要是浓度及温度的变化。一般通过浓缩、恒浓实验来分析药液浓度对膜通量衰减的影响,但由于难以准确测定膜表面温度,故实验中定时记录料液的进、出口温度,以某一时刻两者的差值来说明温度变化对该浓缩过程的影响。

2.3 PVDF 疏水膜的清洗方法

2.3.1 水提液性质分析 黄芩、白芍、二丁颗粒中药水提液是由无机盐、胶体等悬浮物和溶解性有机物质所组成的复杂体系,主要包括溶解在水溶液中的小分子成分、以蛋白质为代表的高分子成分等,而各类大分子物质极易产生膜污染。虽然药液前期已经过预处理,但随着膜蒸馏浓缩的进行,多糖和蛋白在膜表面的浓度很快达到凝胶浓度,从而在膜表面形成凝胶层,导致污染层出现,加剧浓差极化现象,减少膜通量^[3]。

2.3.2 清洗方法 研究表明,在其他膜过程中存在的污染类型(无机物结垢、颗粒和胶体沉积、有机物吸附、生物污染)都可能存在于膜蒸馏中,同时污染物覆盖于膜表面,还可能造成膜润湿^[4-5]。目前,使用得最多的方法是化学清洗,其中表面活性剂是一种较常见的化学清洗剂^[6],但

疏水膜易被表面活性剂溶液润湿，吴霞等^[7]以十二烷基苯磺酸钠溶液为介质，研究了膜润湿对跨膜通量的影响。酸性清洗主要是除去膜表面的Ca和Mg垢，而碱性清洗主要用于膜表面有机物和微生物污染的清洗^[8]，而且绝大多数中药水提液都呈弱酸性体系，可与碱液发生反应，生成可溶性物质，从而被除去。本实验结合疏水膜及中药水提液的性质，选用清水和酸碱类化学试剂来清洗污染膜，具体方法见表1。

表1 不同清洗方法

Tab. 1 Different cleaning methods

编号	清洗方法
I	清水
II	水 + 0.3% NaOH 40 min + 水
III	水 + 0.3% NaOH 20 min + 水 + 0.3% NaOH 20 min + 水
IV	水 + 0.3% NaOH 20 min + 水 + 0.3% 柠檬酸 20 min + 水
V	水 + 超声 20 min + 水 + 0.3% NaOH 40 min + 水

2.3.3 清洗效果的表征 采用场发射扫描电镜观察清洗后膜的表面结构，并测定其初始和清洗后膜的纯水通量，计算膜通量恢复率 r ，公式为 $r = J/J_w \times 100\%$ 。其中， r 为膜通量恢复率(%)， J 为清洗后膜的纯水通量 $[\text{kg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}]$ ， J_w 为膜的初始纯水通量 $[\text{kg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}]$ 。

3 结果

3.1 膜通量变化情况 在进料温度 $(61 \pm 1)^\circ\text{C}$ (文献[9]表明，随着进料温度增加，膜渗透通量呈指数式增长，但温差极化系数随料液温度的升高而下降，而且增加能耗。故结合前期研究^[2]，选择该进料温度)、体积流量 1.0 L/min 、真空度 $(0.094 \pm 0.01) \text{ MPa}$ 条件下，考察黄芩、白芍、二丁颗粒复方水提液浓缩及恒浓实验中膜通量变化情况，结果见图1。由图可知，浓缩过程中膜通量一直处于下降趋势，而恒浓实验中其变化比较平稳，仅在后期有略微下降趋势，这可能是长期运行过程中膜表面出现轻微污染而导致的。相对于膜表面吸附污染，浓度变化对膜通量的影响更大，一方面是随着浓缩倍数增加，根据拉乌尔定律，药液侧的饱和蒸汽压不断降低，从而使过程驱动力下降；另一方面是药液黏度随浓缩倍数增加而增大，膜表面浓度与药液主体浓度差不断增大，浓差极化现象加剧，从而导致膜通量不断下降。因此，为了缓解膜污染，延长膜使用寿命，应根据污染物及疏水膜性质，选择合理的清洗方法。

图2为恒浓、浓缩实验中进出口温度差的变化情况，可知其呈减小趋势，这是由于药液膜蒸馏过

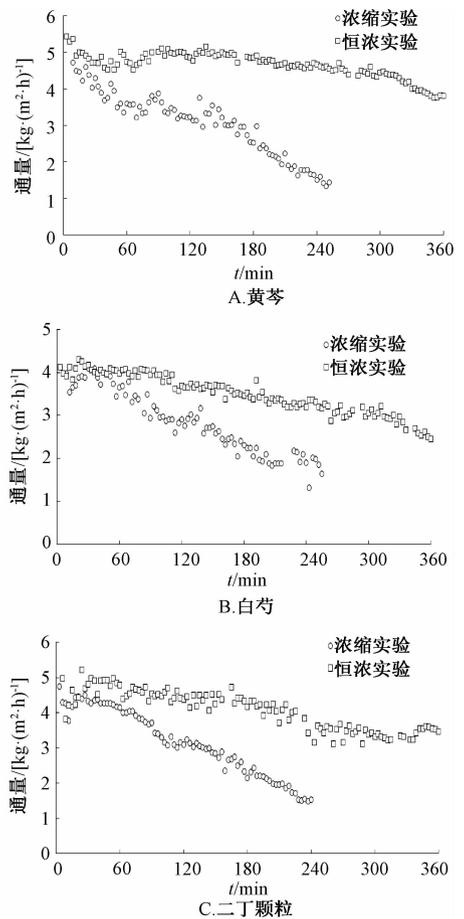


图1 膜通量随时间的变化

Fig. 1 Changes of membrane flux with time

程中水蒸发吸收热量，使出口温度低于进口温度，而且通量越大，蒸发所需热量越大，进出口温差也越大。因此，随着膜蒸馏时间延长，通量不断降低，水蒸发所需热量减少，进出口温差减小。

3.2 不同清洗剂对通量恢复率及膜表面结构的影响 本实验比较了清水、酸碱类化学试剂及超声清洗对膜通量恢复率和膜表面结构的影响，由图3可知，清水冲洗后通量恢复率可达83.60%；0.3%碱液清洗后通量恢复率提高，但低于碱液分次短时间清洗，这是由于分次清洗可将碱液清洗下来的污染物及时剥离膜表面，避免二次污染；酸碱混合液的清洗效果好于分次碱液清洗，膜通量恢复率可达97.98%，可能因为中药水提液中有机物质较多，而膜污染大多是由该类物质引起的，碱液可有效去除有机污染物，另外文献[10]报道，水龙头流出的水含有碳酸钙等无机盐成分，易沉积在膜表面引起膜污染，而柠檬酸大多用于清洗无机物引起的膜污染；超声结合碱液清洗后，膜通量恢复率达

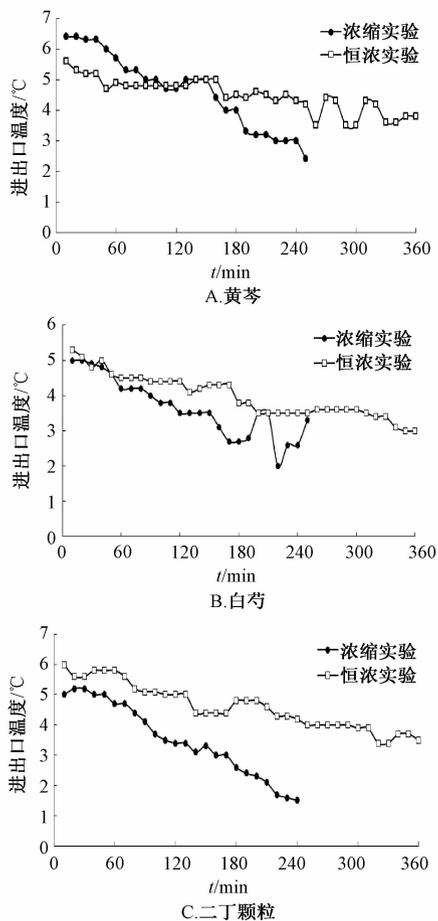


图2 进出口温度差随时间的变化

Fig. 2 Changes of inlet and outlet temperature contrasts with time

100.56%，这可能是超声破坏膜结构所导致的。因此，本实验采用酸碱混合液清洗，可去除膜表面的部分有机类和无机类污染物，提高膜通量恢复率。

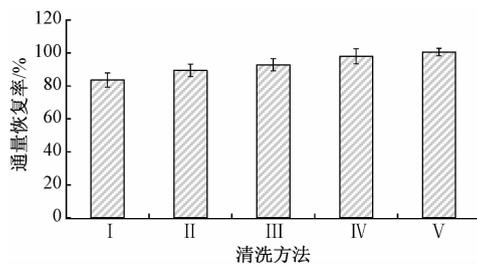


图3 不同清洗方法对通量恢复率的影响

Fig. 3 Effects of different cleaning methods on flux recovery rate

由图4可知，浓缩中药水提液后，膜表面沉积了大量污染物，而碱液清洗后其大部分被除去，这些污染物可能是一些无机类物质；酸碱混合液清洗后，膜表面还存在极少量污染物，也是造成膜通量无法完全恢复的原因；超声结合碱液清洗后，膜表面出现明显裂痕，破坏了疏水膜表面结构，导致膜通量恢复率超过100%。因此，在后期实验中采用酸碱混合液清洗污染膜表面。

4 讨论

随着浓缩时间增加，恒浓实验后期膜通量略微下降，而浓缩实验中随着浓缩时间延长，膜通量下降了70%左右。因此，为缓解膜污染现象，以及

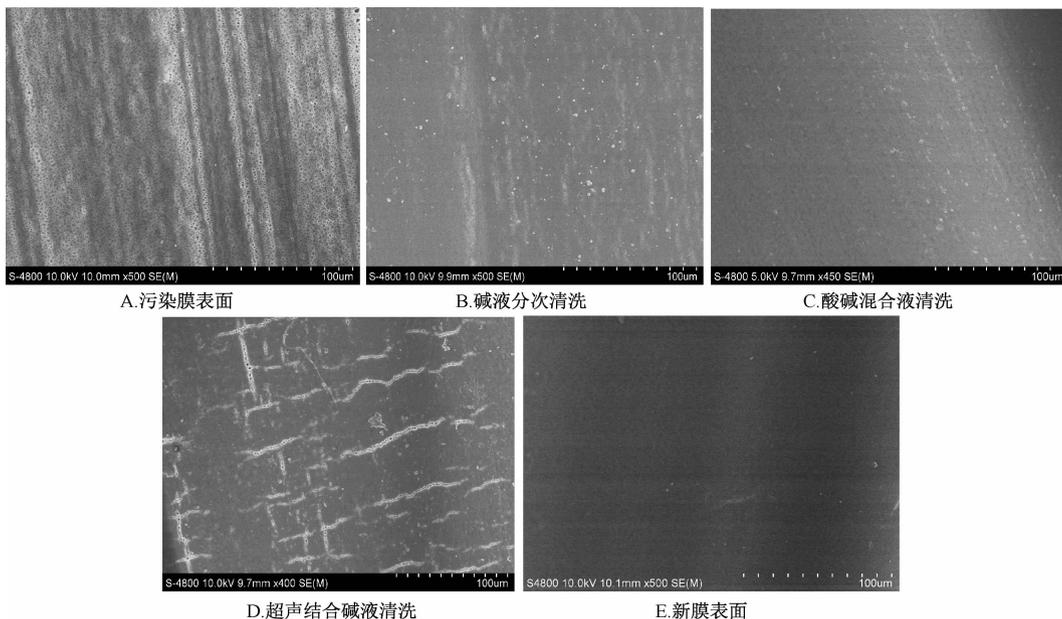


图4 不同清洗方法对膜表面结构的影响

Fig. 4 Effects of different cleaning methods on membrane surface structure

延长膜使用寿命, 本实验进一步考察5种清洗方法对污染膜的清洗效果。图4表明, 酸碱混合液清洗污染膜时, 其通量恢复率高达97.98%, 而且未破坏膜表面结构。

在膜清洗过程中, 需要考虑清洗剂对膜疏水性的影响, 因为疏水性是保证膜蒸馏过程的关键。文献[11-12]报道, 清洗剂会对疏水膜的接触角有一定影响, 故今后将进一步分析酸碱类清洗剂对膜疏水性的影响, 短期实验可采用纯水清洗, 而长期浓缩实验可结合酸碱液清洗, 或通量下降至一定程度后在线清洗, 或研究膜污染抑制方法, 如气-液两相流技术可使膜蒸馏在实验长达3 h后, 膜通量下降不到5%^[13], 从而减小对膜疏水性的破坏, 提高浓缩效率。

参考文献:

[1] 潘林梅, 石飞燕, 郭立玮, 等. 基于膜蒸馏的中药水提液浓缩技术应用前景及问题探讨[J]. 南京中医药大学学报, 2014, 30(1): 97-100.

[2] 石飞燕, 李 博, 潘林梅, 等. 真空膜蒸馏法浓缩黄芩提取液的工艺研究[J]. 中成药, 2015, 37(1): 95-99.

[3] 陆文超, 魏 杰, 吴 霞, 等. 膜蒸馏法浓缩中药提取液过程膜污染机理类型的确定[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2011, 38(1): 1-4.

[4] El-Bourawi M S, Ding Z, Ma R, *et al.* A framework for better

understanding membrane distillation separation process[J]. *J Membrane Sci*, 2006, 285(1-2): 4-29.

[5] Gryta M. Fouling in direct contact membrane distillation process[J]. *J Membrane Sci*, 2008, 325(1): 383-394.

[6] Rongwong W, Jiratananon R, Atcharyawut S, *et al.* Experimental study on membrane wetting in gas-liquid membrane contacting process for CO₂ absorption by single and mixed absorbents[J]. *Sep Purif Technol*, 2009, 69(1): 118-125.

[7] 吴 霞, 韩浩思, 丁忠伟, 等. 十二烷基苯磺酸钠对膜蒸馏过程膜润湿的研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2012, 39(4): 1-5.

[8] 冯超群, 马家洁. 反渗透膜清洗方法对比分析[J]. 石油化工应用, 2013, 32(2): 76-79.

[9] Lovineh S G, Asghari M, Rajaei B, *et al.* Numerical simulation and theoretical study on simultaneous effects of operating parameters in vacuum membrane distillation[J]. *Desalination*, 2013, 314: 59-66.

[10] Gryta M. Long-term performance of membrane distillation process[J]. *J Membrane Sci*, 2005, 265(1-2): 153-159.

[11] 闵 鹏, 张新妙, 栾金义, 等. 清洗液和阻垢剂对疏水膜接触角的影响[J]. 化工环保, 2011, 31(4): 375-378.

[12] Lee K S, Ivanova N, Starov V M, *et al.* Kinetics of wetting and spreading by aqueous surfactant solutions[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2008, 144(1-2): 54-65.

[13] 刘 喆, 刘丽英, 丁忠伟, 等. 采用气-液两相流动抑制膜蒸馏浓缩过程的膜污染[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2009, 36(5): 1-4.