

陶瓷膜澄清糖渴清水提液的膜清洗研究

樊文玲, 林 瑛, 郭立玮*

(南京中医药大学 植物药深加工工程中心, 江苏 南京 210029)

摘 要:目的 研究孔径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 的 AL_2O_3 陶瓷膜微滤澄清糖渴清复方水提液过程中的过滤阻力分布, 在其指导下得到行之有效的膜清洗方法, 从而丰富中药领域陶瓷膜清洗技术理论。方法 以Darcy-Poiseuille定律为过滤模型, 确定过滤阻力分布, 同时采用高分辨扫描电镜(SEM)对污染膜表面和断面进行微观分析。结果 糖渴清复方的膜阻力主要集中在沉积层和浓差极化层, 分别占总阻力的52.5%和34.4%, 膜本身的阻力和堵孔阻力在总阻力所占的份额很小, 分别为8.8%和4.3%。该结论与SEM图结果一致。污染膜依次经自来水低压清洗和超声清洗, 膜通量恢复率为95%。方法重现性好。结论 根据过程中过滤阻力分布的不同, 从而选用合适的清洗和再生方法, 得到的结论对今后的工业化生产有一定的指导意义。

关键词: 陶瓷膜; 水提液; 膜污染; 膜清洗; 扫描电镜

中图分类号: R 284.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)03-0369-03

Cleaning process of ceramic membrane in clarification of Tangkeqing water extract

FAN Wen-ling, LIN Ying, GUO Li-wei

(Research Center of Botanical Refinement Engineering, Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210029, China)

Abstract: **Objective** To study the distribution of filtration resistance in AL_2O_3 ($0.2\ \mu\text{m}$) ceramic membrane microfiltration of Tangkeqing water extract, obtain the effective membrane cleaning methods, and enrich the theory of ceramic membrane cleaning technology. **Methods** The filtration resistance and its distribution were got with the filtration model of the Darcy-Poiseuille principle which was modified by M.MDa-Cin, etc. Meanwhile, The microstructure of fouled membrane surface and cross-section was analyzed by SEM. **Results** The main parts of filtration resistance lay in deposit layer and concentration polarization layer with the ratio of 52.5% and 34.4%, respectively. However, the membrane itself and the pore blocking were in the fewer ratios of 8.8% and 4.3%, respectively. The result was in accordance with that of SEM. The fouled AL_2O_3 membrane was cleaned with low pressure tap water and ultrasonic wave successively. **Conclusion** The appropriate cleaning means are chosen based on the filtration resistance, which can provide good instructions for the industrialized production.

Key words: ceramic membrane; water extract; membrane fouling; membrane cleaning; SEM

采用陶瓷膜进行中药水提液的澄清处理有其突出的优势^[1], 近十年来, 这方面的研究日益增多, 这大大有利于推进陶瓷膜澄清中药水提液的工业化程度。中药提取液成分非常复杂, 含有大量的固体颗粒、鞣质、胶质、蛋白、淀粉及树脂等无药效的大分子物质, 这些物质的存在使得膜极易被污染, 通量锐减。由于不同中药水提液中含有不同的物质成分, 且成分复杂, 目前在国内还没有成熟的清洗方案适用于各种中药膜精制过程。沈敏等^[2]在对陶瓷膜澄清生地黄提取液过程中发现膜管表面污染物主要是大

分子多糖类物质, 在此基础上采用热水冲洗膜表面和2%NaClO溶液清洗, 膜通量基本完全恢复。赵宜江等^[3]发现多种清洗剂的交替清洗对复方提取液污染后的 AL_2O_3 膜通量的恢复极为有利。熊胜泉等^[4]发现不同中药药液造成的膜污染清洗工艺明显不同。李卫星等^[5]对陶瓷膜精制糖渴清复方提取液的小试和中试工艺已做了研究。通过对膜过程中过滤阻力的研究, 可采取有效减缓膜通量减少的措施, 并制定最佳的膜清洗方案^[6]。糖渴清复方由生地黄、鬼箭羽、泽兰等11味中药组成, 具有滋阴补气、清热化

* 收稿日期: 2007-07-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30171161, 30572374); 国家中医药管理局基金资助项目(02-03ZP33)

作者简介: 樊文玲(1976—), 女, 山东聊城人, 助理研究员, 理学硕士, 主要从事中药开发领域膜技术的应用研究。

E-mail: fw176@sohu.com

* 通讯作者: 郭立玮

瘀之功效。本实验以糖渴清复方水提液为实验体系,采用孔径为 $0.2\ \mu\text{m}$ AlO_3 陶瓷膜管,从过滤过程中阻力和阻力分布角度出发,得到适应该体系切实可行的膜清洗方法,从而丰富了中药领域陶瓷膜清洗技术理论。

1 实验材料

陶瓷膜管为内压管式陶瓷微滤膜,膜材质为 $\alpha\text{-AlO}_3$,平均孔径为 $0.2, 0.8\ \mu\text{m}$;膜材质为 ZrO_2 ,平均孔径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 。外形尺寸均为外径 $12\ \text{mm}$,内径 $8\ \text{mm}$,长 $220\ \text{mm}$,南京工业大学膜科学技术研究所研制。膜组件为不锈钢材质,无毒无味的硅橡胶密封圈,由南京化工大学膜科学技术研究所研制。KQ-100B型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),JSM-5900型SEM高分辨扫描电镜(日本JEOL)。

糖渴清复方组方药材购于南京药材公司,经笔者鉴定,符合《中国药典》2005年版要求。

2 方法与结果

2.1 水提液的制备:取适量药材,加10倍二次蒸馏水煎煮,微沸1 h后用4层纱布滤过得一煎滤液;药渣中加入5倍量二次蒸馏水,微沸1 h后用4层纱布滤过得二煎滤液,合并滤液,加二次蒸馏水稀释5倍,即得复方水提液。所得水提液以生药计质量浓度为 6.7% ,pH值为 5.1 ,密度为 $1.004\ \text{g/mL}$, $50\ ^\circ\text{C}$ 黏度为 $0.25\ \text{mPa}\cdot\text{s}$,固形物的量为 $1.702\ \text{g/mL}$ 。

2.2 微滤操作:在平均操作压力为 $0.1\ \text{MPa}$,膜表面速度为 $2\ \text{m/s}$,温度为 $325.15\ \text{K}$ (在操作条件优化实验中已确定)的条件下,将膜在实验装置上微滤,通量稳定后,测定相应的膜通量。

2.3 新膜、污染后和清洗后的膜表面和截面SEM图的比较:取一块适当大小的新膜和污染膜的新鲜膜表面和膜截面,将其放置在洁净的环境下晾干后,使用高分辨扫描电镜对其表面和断面进行观测,见图1和2。可以看出,新鲜 AlO_3 无机陶瓷膜表面光滑,均匀,膜表面上的颗粒和缝隙的轮廓以及膜的不对称结构清晰可见。污染膜的新鲜膜中,污染物主要堆积在膜表面的凹陷处,膜孔内并未见有明显的污染物堆积,说明膜孔中污染物质与表面污染物相比要小得多。与本实验中计算出的阻力分布的结果相吻合。但仅根据SEM图像无法判断污染物的状态。

以Darcy-Poiseuille定律过滤模型^[7]为依据,将滤膜在滤过过程中引起膜通量减小的过滤阻力分成膜本身、膜与溶质的相互吸附、溶质的堵孔、膜面形成的浓差极化。即在滤过过程中膜的总阻力 D_T 由膜阻力 D_m 、吸附阻力 D_e 、堵孔阻力 D_i 和浓差极化

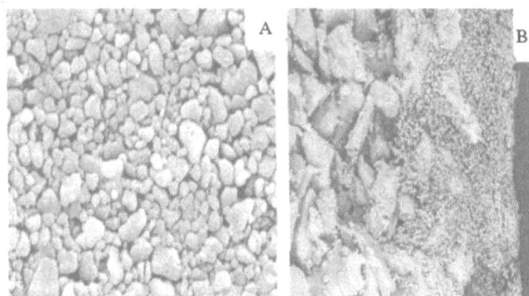


图1 新膜表面(A)和新膜断面(B)的SEM图

Fig. 1 SEM Pictures of surface (A) and cross-section (B) of original membrane

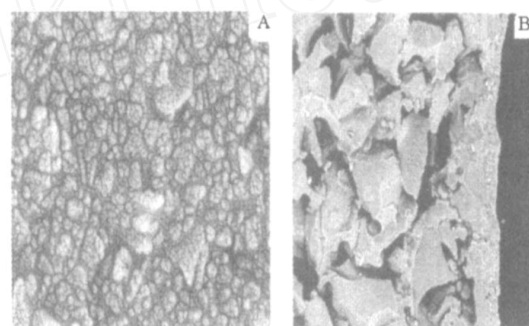


图2 污染膜表面(A)和污染膜断面(B)的SEM图

Fig. 2 SEM Pictures of surface (A) and cross-section (B) of fouled membrane

阻力 D_p 组成。

$$D_m = R_m \quad D_e = R_e \frac{R_{\text{总}}}{R_m + R_e} \quad D_i = R_i \frac{R_m R_{\text{总}}}{(R_m + R_e)(R_m + R_e + R_i)}$$

$$D_p = R_p \frac{R_m}{R_m + R_e + R_p}$$

R_m, R_e, R_i 和 R_p 分别为Darcy-Poiseuille定律过滤模型^[7]

$= \frac{\Delta P}{\mu \times R}$ 中相应的膜阻力、沉积阻力、堵孔阻力和浓差极化(凝胶层)阻力^[8]。

糖渴清水提液在 $0.2\ \mu\text{m}$ AlO_3 陶瓷膜微滤过程中膜阻力 D_m 、浓差极化阻力 D_p 、膜孔阻力 D_i 和沉积层阻力 D_e 以及各部分在总阻力 D_T 所占的比例,分别为 8.8% 、 34.4% 、 4.3% 、 52.5% 。可见糖渴清复方的膜阻力主要集中在沉积层和浓差极化层,膜本身的阻力和堵孔阻力在总阻力所占的份额很小。表明在微滤过程中,污染物主要吸附在膜表面,吸附和堵塞在孔内的很少,膜再生容易。

浓差极化(凝胶层)阻力的消除可以采用清水低压清洗等。沉积层的消除可以采用海绵球清洗、毛刷清洗、超声清洗、反冲、酸碱清洗、氧化剂清洗、络合和酶制剂等。膜孔内污染的消除可以采用反冲、酸碱清洗、氧化剂清洗和络合等。

2.4 膜清洗研究:清洗效果以膜通量恢复程度来表

示,为消除膜性能差异带来的误差,定义膜通量恢复率(J_r)。

$$J_r = (J/J_w) \times 100\%$$

J 为清洗后的膜通量($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), J_w 为清洁膜初始水通量($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)

基于过滤过程中阻力分布情况,可采用有效的物理方法(如海绵球清洗、超声清洗)和化学方法(如酸、碱、氧化剂、络合剂和酶等)清洗,以再生膜。

2.4.1 化学清洗: (1) 碱+氧化剂+酸清洗: 污染后的膜管依次采用60℃热水低压清洗10 min, 测定膜管纯水通量; 采用60℃4%NaOH+0.5%NaClO溶液清洗4 h, 洗至中性, 测定膜管纯水通量; 采用2% HNO₃ 溶液清洗40 min, 洗至中性, 测定膜管纯水通量, 重复两次。清洗效果见图3(该图中水通量值乘以23.9可换算为以 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 为单位的水通量值)。可见膜管的初始通量为41 mL/m in, 清洗后为27 mL/m in。酸清洗步骤后膜通量平均恢复88%。

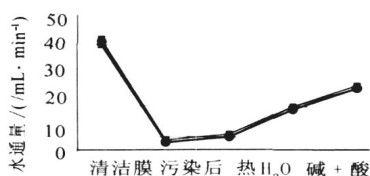


图3 清洗后的膜再生情况

Fig. 3 Regeneration of membrane after the cleaning

(2) 酶清洗: 污染后的膜管在沸水浴中加热15 min, 冷却, 置于0.05%的β-淀粉酶溶液中, 于55~60℃中, 分别酶解1、2、3 h后, 测定酶解后的纯水通量, 重复两次, 清洗效果见图4(该图中水通量值乘以23.9可换算为以 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 为单位的水通量值)。可见分别采用β-淀粉酶清洗膜管1、2、3 h, 膜通量均未见明显的恢复, 结果表明β-淀粉酶清洗不适宜经糖褐清污染后0.2 μm Al₂O₃膜管通量恢复。

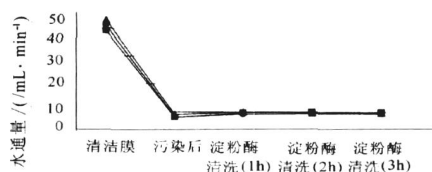


图4 淀粉酶清洗后的膜再生情况

Fig. 4 Regeneration of membrane after β-amylase cleaning

2.4.2 物理清洗: 污染后的膜管依次经以自来水室温低压(0.03 MPa)清洗10 min, 测定纯水通量; 膜管室温超声(功率125 W, 频率20 KHz)10 min, 测定纯

水通量。重复两次, 清洗效果见图5。膜管的初始通量为41 mL/m in, 药液的通量为9 mL/m in, 自来水低压冲洗后膜通量为16 mL/m in, 通量恢复率为39%, 超声水洗后的膜通量为39 mL/m in, 通量恢复率为95%。方法重现性好。因此采用物理方法, 简单易行, 经济有效, 膜的渗透通量基本可以完全恢复。

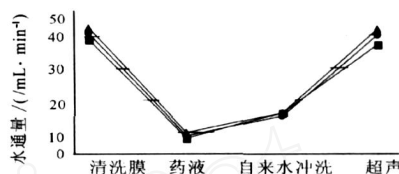


图5 物理方法清洗后的膜再生情况

Fig. 5 Regeneration of membrane after Physical cleaning

采用“碱+氧化剂+酸”的清洗方案与采用超声的方案膜再生效果差别不大, 但物理清洗的再生周期短, 且各清洗阶段无需加热, 是较佳的选择, 故推荐的清洗流程为依次用自来水低压清洗10 min; 膜管超声10 min。

3 讨论

膜污染与再生问题是推进膜技术在中药精制领域工业化应用的所面临的关键问题之一, 但由于中药水提液所含物质复杂, 且不易定性定量, 造成经不同的复方水提液污染后的膜清洗方法均不尽相同, 提示可能需要做大量的实验才能从中摸索出规律和总结普适中药污染膜清洗的方法。本研究中发现超声技术对中药水提液污染后陶瓷膜的通量恢复具有显著的有效性, 这为其物理清洗开辟了一个新的途径。因此推荐陶瓷膜清洗方法为: 将污染后的膜管自来水在0.03 MPa的跨膜压力下清洗10 min, 在功率125 W, 频率20 KHz下超声清洗10 min。

参考文献

- [1] 徐南平, 邢卫红, 赵宜江. 无机膜分离技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] 沈敏, 李卫星, 邢卫红, 等. 陶瓷膜澄清生地黄提取液的膜污染和清洗研究[J]. 膜科学与技术, 2005, 25(3): 68-73.
- [3] 赵宜江, 嵇鸣, 张艳, 等. 陶瓷微滤膜澄清中药提取液的研究[J]. 水处理技术, 1999(25)4: 199-203.
- [4] 熊胜泉, 朱才庆, 范其坤, 等. 中药口服液和注射液制备中膜清洗工艺的应用[J]. 中成药, 2005, 27(6): 645-648.
- [5] 李卫星, 刘爱国, 邢卫红, 等. 陶瓷膜用于糖褐清精制的研究[J]. 中国医药工业杂志, 2005, 36(1): 43-45.
- [6] 金万勤, 高洪宁, 郭立玮, 等. 陶瓷微滤膜微滤法与醇沉法澄清2种中药水提液比较研究[J]. 中草药, 2002, 33(4): 309-311.
- [7] Liu GL, Shi H C, Huang X, et al. Study on the filtration resistance of inorganic microfiltration membrane [J]. Tech Equip Environ Poll Cont, 2002, 3(1): 15-18.
- [8] 黄向阳, 贺高红, 徐仁贤, 等. 复合膜的气体渗透机理[J]. 膜科学与技术, 1995, 15(1), 19-24.