

4种膜组件对黄连解毒汤膜过滤过程的比较研究

刘红波¹, 李博¹, 郭立玮^{1*}, 萧伟²

(1. 南京中医药大学 中药复方分离工程重点实验室, 江苏 南京 210029;

2. 江苏康缘药业股份有限公司, 江苏 连云港 222001)

[摘要] 目的:以中药复方黄连解毒汤为实验对象,比较 FMX 旋转圆盘平板、中空纤维、管式、过滤杯 4 种膜组件的膜过滤过程。方法:在相同实验操作条件下,从膜过滤通量、膜阻力分布、指标性成分透过性、膜污染等多个方面,比较 4 种膜组件对黄连解毒汤的膜过滤情况。结果与结论:FMX、中空纤维、管式膜组件 3 种动态过滤形式的膜组件比静态死端过滤形式的过滤杯膜组件,在膜通量、膜污染度、指标成分透过性方面具有较为明显的优势;而使流体呈现强烈涡旋状态的 FMX 膜组件在膜通量、膜污染方面又比管式、中空纤维膜组件具有优势。

[关键词] 黄连解毒汤;FMX 膜组件;中空纤维膜组件;管式膜组件;过滤杯膜组件

膜组件是膜分离技术的核心,对于一个膜分离过程,不仅需要具有优良分离特性的膜,还必须把膜制成结构紧凑、性能稳定的膜组件及装置才能应用于大规模工业过程^[1]。膜组件应用是否合理,直接关系到使用膜分离技术的合理性和分离成本。对于各种不同分离目的的膜分离过程,采用怎样形式的组件及装置,在过程设计和实际应用方面将会有很大的差异。基于传统膜组件,许多学者对一些新型的膜组件进行了相关研究。Sangita Bhattacharjee 等^[2]用旋转圆盘膜组件对造纸过程中产生的废液进行了超滤净化试验,结果表明,旋转圆盘膜组件在膜通量和膜污染方面具有良好的表现。徐茵等^[3]对旋转管式微滤器做了研究,分析观察了流体流动对膜通量的影响。

目前针对类似中药水提液复杂溶液环境,比较不同膜组件过滤过程的相关文献还很少见。本试验以中药复方黄连解毒汤水提液为研究对象,考察过滤杯、管式、中空纤维、FMX 4 种膜组件的膜过滤过程。其中,FMX 膜组件环形过滤容器内安装有可以

高速旋转的叶片,流体呈涡流状态;中空纤维和管式膜组件中流体为错流过滤形式;过滤杯膜组件中流体为死端过滤形式。

1 材料

过滤杯膜装置,根据中国科学院上海原子核研究所的 MSC300 杯式超滤器定制,外加压力通过氮气钢瓶内高纯氮气提供,见图 1。聚醚砜膜(PES),相对截留分子质量为 50 000,有效膜面积为 33.3 cm²,上海斯纳普膜分离科技有限公司生产。

管式膜装置,聚醚砜膜管式膜,相对截留分子质量为 50 000,外径 12 mm,内径 8 mm,长 22 cm,有效膜面积 50.0 cm²,北京特里高膜技术公司生产。

中空纤维膜装置,聚醚砜膜中空纤维膜,外径 0.4 mm,内径 0.25 mm,相对截留分子量为 50 000,有效膜面积 0.3 m²,天津爱生膜科技有限公司生产。

FMX 膜组件装置,韩国 Boo Kang Tech. Co. Ltd. 生产,聚醚砜膜(PES),相对截留分子质量为 50 000,有效膜面积为 157.2 cm²。

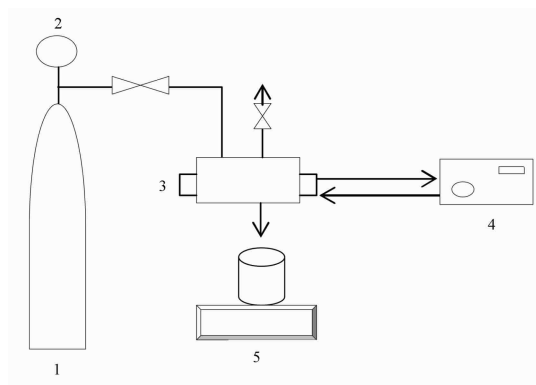
Waters 2695 高效液相色谱分析仪(2998 型紫外检测器,Empower 工作站,美国 Waters 公司);电子天平 Sartorius BL4100(德国);日立 s4800 的场发射扫描电镜(SEM);雷磁 PHSJ-4A 实验室 PH 计(上海精密科学仪器有限公司);SZD-II 型智能化散射光浊度仪(上海自来水给水设备工程公司);雷磁 DDSJ-308A 电导率仪(上海精密科学仪器有限公司);DV-II + Pro 型旋转黏度计(美国 Brookfield 仪

[稿件编号] 20120705015

[基金项目] 国家自然科学基金项目(30572374,30873449,30973950);中药制药过程新技术国家重点实验室开放基金项目(SK12010Z0101)

[通信作者] *郭立玮,研究员,博士生导师,从事以膜技术为主体的中药复方分离工程研究, Tel: (025) 86798188, E-mail: guoliwei815@yahoo.com.cn

[作者简介] 刘红波,硕士研究生, E-mail: 1304532099@qq.com



1. 氮气瓶;2. 压力表;3. 膜组件;4. 控温系统;5. 电子天平。

图1 过滤杯膜组件装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of filter cup membrane module set-up

器有限公司);HH-1型恒温水浴锅(国华电器有限公司);管式离心机(型号:GQ76,上海市离心机机械研究所)。

黄芩苷(纯度99.8%,批号110715-201117);盐酸小檗碱(纯度86.8%,批号110713-200911);栀子苷(纯度99.8%,批号110749-200714);盐酸巴马汀(纯度99.8%,批号0732-200005)。上述对照品均购自中国食品药品检定研究院。乙腈(色谱纯,美国Merck公司);磷酸(分析纯,南京化学试剂有限公司);磷酸二氢钾(分析纯,南京化学试剂有限公司);甲醇(色谱纯,江苏汉邦科技有限公司);三乙胺(分析纯,南京化学试剂有限公司);水为娃哈哈纯净水。黄连、黄柏、黄芩、栀子购自安徽省亳州市中药饮片厂,经南京中医药大学鉴定教研室吴启南教授鉴定,符合《中国药典》(2010年版)一部规定。

2 方法

2.1 黄连解毒汤的制备及预处理

分别称取黄连360g,黄柏240g,黄芩240g,栀子360g,煎煮2次,第1次加10倍量水,煎煮2h;第2次加8倍量水,煎煮2h,趁热过滤,合并滤液,加水至20L,以 $10\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心15min,即得膜过滤药液。

2.2 膜过滤试验

所有膜组件中的过滤膜在使用前,用去离子水浸泡2h,然后在0.15MPa下用去离子水预压1h,使膜性能稳定。除过滤杯为死端过滤外,其他3种膜组件均为错流过滤,操作压力0.1MPa,药液温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,错流流速 $0.1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2.3 参数的测定

2.3.1 膜阻力分布的计算 理论分析中常用的污染模型包括阻力模型和阻塞模型。阻力模型一般用于确定污染阻力分布情况,较为直观。目前,Darcy-Poiseuille定律过滤模型是最常用的研究阻力分布的模型。以Darcy定律为基础得出下列过滤通量表达式:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \times R_{\text{总}}} \quad (1)$$

根据这个模型,可将膜过滤过程中引起膜通量减小的过滤阻力分成膜自身阻力、膜与溶质相互吸附阻力、溶质堵孔阻力、膜面形成凝胶层、浓差极化阻力。由于浓差极化的过程很难确定,常把凝胶层和浓差极化产生的阻力统一起来考虑。即在过滤过程中,膜的总阻力 $R_{\text{总}}$ 等于膜自身阻力 R_m 、吸附阻力 R_e 、堵孔阻力 R_i 和浓差极化阻力 R_p 的加和,即: $R_{\text{总}} = R_m + R_e + R_i + R_p$,各部分过滤阻力可按下列公式计算:

$$R_m = \Delta P / \mu J_i \quad (2)$$

$$R_e = \Delta P / \mu J_a - R_m \quad (3)$$

$$R_i = \Delta P / \mu J_f - R_m - R_e \quad (4)$$

$$R_p = \Delta P / \mu J_v - R_m - R_e - R_i \quad (5)$$

式中, J_i 为洁净膜的清水通量($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$); J_a 为静态吸附药液后膜的清水通量($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$); J_f 为过滤药液后膜的清水通量($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$); J_v 为过滤药液时膜的通量($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$); ΔP 为膜压差(Pa); μ 为药液黏度($\text{Pa}\cdot\text{s}$)。

2.3.2 液体物理化学性质的测定 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,分别测试药液原液及各膜组件膜过滤所得渗透液、截留液的pH、电导率、浊度、黏度、总固含。

2.3.3 膜组件污染的SEM扫描观察 药液过滤操作完成后,将FMX、管式、过滤杯3种膜组件中的过滤膜取出,进行SEM扫描,观察各个膜表面的污染状况。

2.4 黄连解毒汤特征图谱研究及指标性成分的测定

2.4.1 色谱条件 Hadera ODS-2色谱柱($4.6\text{ mm}\times 250\text{ mm}, 5\text{ }\mu\text{m}$);流动相A为乙腈,流动相B为0.05%磷酸二氢钾和0.05%三乙胺的混合物(pH 3.0),梯度洗脱,0~9min,16%A,9~27min,16%~27%A,27~35min,27%~30%A,35~42min,30%~40%A,42~46min,40%~48%A,46~53min,48%~55%A,53~60min,55%~16%A;检测波长255nm;柱温 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$;流速 $0.8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样量 $10\text{ }\mu\text{L}$ 。

2.4.2 对照品溶液的制备 取减压干燥至恒重的黄芩苷、栀子苷、盐酸巴马汀、盐酸小檗碱对照品适量,精密称定,加甲醇分别制成每1 mL含黄芩苷51.20 μg ,栀子苷81.34 μg ,盐酸小檗碱42.54 μg ,盐酸巴马汀27.38 μg 的对照品溶液。

2.4.3 样品测定 取黄连解毒汤离心液原液及经各膜组件过滤所得的渗透液10 μL ,分别注入液相色谱仪,按2.4.1项下方法进样分析,记录色谱图。取原液连续进样5次测定仪器的精密密度;取原液,分别于0,2,4,6,8,10,24 h进样,测定仪器的稳定性。分别取4种对照品溶液5,10,15,20,25,30 μL 进样分析,考察黄芩苷、栀子苷、盐酸小檗碱、盐酸巴马汀的线性关系。

3 结果

3.1 膜过滤过程中的通量变化

4种膜组件膜过滤过程中的通量变化见图2。FMX、管式、中空纤维、过滤杯膜组件的膜初始通量分别为18.02,16.80,16.24,15.03 $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,稳定时膜通量分别为13.70,10.08,9.50,5.69 $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。FMX膜组件的膜通量衰减趋势要比其他3种膜组件趋于平缓,能够保持在一个较高的通量水平上。过滤杯膜组件中流体为静态死端过滤,溶液中高分子物质及微粒容易在膜表面形成浓差极化现象,产生后不能通过流体的流动来降低浓差极化现象造成的膜污染。管式膜组件和中空纤维膜组件中流体为错流流动,流体的流动可以在一定程度上减弱浓差极化现象造成的膜通量的衰减。FMX膜组件中由于叶片的高速旋转,使流体产生强烈的涡流状态,极大地削弱了浓差极化现象,膜通量比其他3种膜组件高。

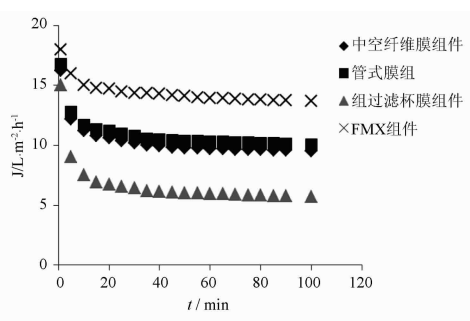


图2 4种膜组件的通量变化

Fig. 2 Variation of permeate flux of four membrane modules

4种膜组件在过滤的初始阶段,膜通量的衰减比较迅速,随后膜通量趋于平缓,直至达到相对稳定状态。这是由于药液中的高分子物质(如淀粉、蛋白质、鞣质、果胶等)在过滤过程中产生了浓差极化现象,造成了膜污染。在更短的时间间隔内观察通量的变化,可以发现在最初较短的时间内,膜通量是稳定的,随后通量出现严重的衰减,Zaidi等^[4]把这段通量稳定的时间称为“characteristic time”(特性时间)。在特性时间过后,浓差极化现象开始产生,通量随时间不断降低,直至达到稳定状态。FMX膜组件的特性时间最长为55 s,管式膜组件与中空纤维膜相近,分别为40,38 s,过滤杯膜组件的最短为18 s。这也说明在膜过滤过程中,污染的发生是迅速的,如何降低污染,维持高通量水平是膜在应用过程中应该重视的一个问题。

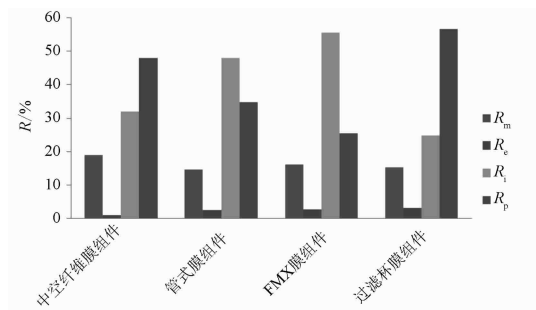
Zaidi^[4]把膜通量降低到1.05倍稳定通量的时间称为“polarization time”(浓差极化时间)。可以把浓差极化时间理解为浓差极化现象从刚开始出现到最终完全形成所需要的时间。过滤杯膜组件的浓差极化时间最短,说明浓差极化形成的最快,通量衰减的最快;FMX膜组件的时间最长,说明浓差极化形成的最慢,通量衰减的最慢。

3.2 膜过滤过程中的阻力分布

4种膜组件在过滤药液时的阻力分布见图3。膜自身阻力由膜自身结构决定,过滤杯膜组件、中空纤维膜组件、管式膜组件、FMX膜组件中膜自身阻力占总阻力的比例分别为15.43%,18.92%,14.75%,16.16%,吸附阻力分别为3.15%,1.16%,2.58%,2.78%。堵孔阻力和浓差极化阻力是产生膜污染阻力的主要因素,过滤杯膜组件的浓差极化阻力所占比例最大为60.67%,FMX膜组件浓差极化阻力所占比例最小为25.58%,中空纤维膜组件和管式膜组件浓差极化阻力所占比例分别为48.50%,32.43%。由于FMX膜组件中高速旋转的叶片使流体成为强烈的涡流状态,使浓差极化阻力明显降低。

3.3 各试液理化性质

各试液理化性质见表1,4种膜组件过滤所得渗透液与原液相比,总固含、浊度、黏度都有一定程度的降低,特别是浊度降低的程度最为明显,说明原液在经膜过滤后,澄明度得到了较好的改善;各渗透液总固含的降低,说明原液中无效成分的高分子物质



R_m . 膜自身阻力; R_c . 吸附阻力; R_i . 堵孔阻力; R_p . 浓差极化阻力。

图3 4种膜组件膜过滤过程的阻力分布

Fig. 3 Resistance distribution of four membrane modules in filtration process

得到了较好的去除。各截留液的固含、浊度、黏度都有较大程度的升高,随着过滤的进行,截留液的过滤性质不断恶化,膜污染程度不断加大。

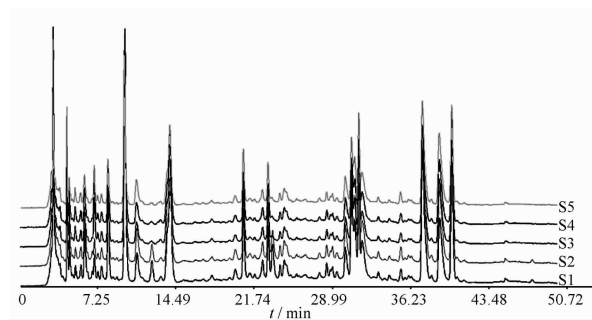
表1 各试液理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of solutions

膜组件	试液	电导率 $/\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	总固含 $/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	浊度 $/\text{NTU}$	黏度 $/\text{MPa} \cdot \text{S}$
过滤杯	原液	138.2	20.0	3.02	1 085	1.95
	渗透液	85.9	13.5	3.13	2.17	1.04
中空纤维膜	截留液	96.6	48.3	2.99	2 130	2.14
	渗透液	90.5	10.0	3.32	3.42	1.15
管式膜	截留液	104.4	52.4	3.20	2 269	2.26
	渗透液	110.4	13.9	3.34	4.23	1.20
FMX	截留液	141.0	46.9	3.51	2 180	2.20
	渗透液	115.2	11.8	2.98	1.52	1.10
	截留液	118.9	50.0	2.96	2 347	2.10

3.4 黄连解毒汤原液及各渗透液特征图谱及指标性成分含量

黄连解毒汤原液及4种膜组件过滤所得渗透液的特征图谱见图4。在精密度试验中,各共有峰相对峰面积的RSD小于6%,相对保留时间的RSD小于2%,表明仪器精密度良好;稳定性试验中,各共有峰相对峰面积的RSD小于5%,表明样品在24h内稳定。用《中药色谱指纹图谱相似度评价系统软件》,以黄连解毒汤离心液原液为参照图谱,进行匹配,相似度见表2。各试液总体的相似度大于0.93,说明各试液间具有较好的相似性。确保中药液在经各种分离技术进行精制时,整体药效物质不发生较大变化,是在应用各种分离技术时需要重视的问题。本试验证明了黄连解毒汤经不同膜组件过滤后总体性质变化不大。



S1. 原液; S2. FMX膜组件渗透液; S3. 中空纤维膜组件渗透液; S4. 管式膜组件渗透液; S5. 过滤杯膜组件渗透液。

图4 黄连解毒汤各试液特征图

Fig. 4 Characteristic chromatogram of different solutions of Huanglian Jiedu decoction

表2 各试液相似度比较

Table 2 Similarity comparison of solutions

样品	S1	S2	S3	S4	S5	对照指纹图谱
S1	1.000	0.990	0.933	0.933	0.930	0.937
S2	0.990	1.000	0.940	0.940	0.953	0.947
S3	0.933	0.940	1.000	0.995	0.980	0.995
S4	0.933	0.940	0.995	1.000	0.980	0.955
S5	0.930	0.953	0.980	0.980	1.000	0.986
对照指纹图谱	0.937	0.947	0.995	0.955	0.986	1.000

各试液指标性成分透过率见表3。盐酸巴马汀、黄芩苷、栀子苷、盐酸小檗碱4种指标性成分在经各膜组件过滤时都有一定程度的损失,其中过滤杯膜组件指标性成分透过率是最低的,其他3种膜组件没有明显的差异性。这可能是由于过滤杯膜组件膜污染较大,高分子物质在膜表面的滞留阻碍了指标性成分的透过。其他3种膜组件膜污染相对较小,指标性成分透过率相对较高。

表3 各膜组件渗透液指标性成分透过率

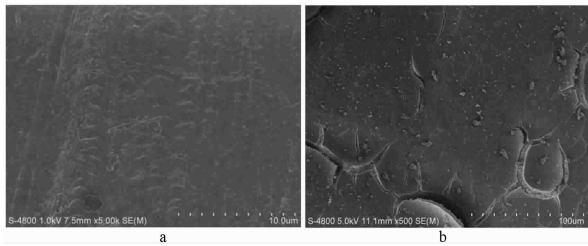
Table 3 Transmittance of the target components of permeates of four membrane modules

膜组件	指标性成分透过率			
	盐酸巴马汀	黄芩苷	栀子苷	盐酸小檗碱
过滤杯	63.03	62.50	78.38	80.91
中空纤维膜	78.99	62.50	79.73	90.61
管式膜	75.63	75.00	82.43	88.99
FMX	73.11	75.00	81.08	90.94

3.5 膜组件膜污染状况的SEM扫描观察

过滤杯膜组件、FMX膜组件、管式膜组件在试

验前后膜表面的 SEM 扫描图见图 5~7。对比图 5(b),图 6(b),图 7(b),FMX 膜组件中膜表面的污染程度要低于另外 2 种膜组件。过滤杯膜组件中,过滤药液后膜表面沉积有一层较厚的污染层,FMX 膜组件中膜表面则有较少且小的污染物,管式膜组件的污染程度介于二者之间。由于中空纤维膜组件本身结构原因,若对其进行扫描观察,需要对其进行破坏性的操作,所以本试验没有对其进行扫描观察。但从试验结果来看,中空纤维膜组件的污染情况应该接近于管式膜组件。



a. 膜过滤前;b. 膜过滤后(图 6,7 同)。

图 5 过滤杯膜组件

Fig. 5 Electron microscopy scan of membrane fouling of filter cup membrane module

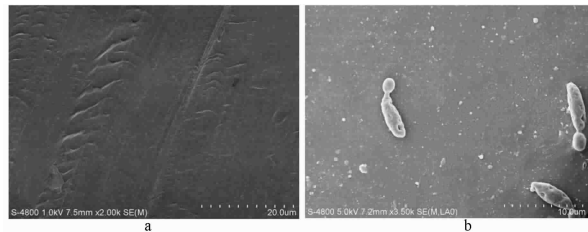


图 6 FMX 膜组件

Fig. 6 Electron microscopy scan of membrane fouling of FMX membrane module

4 讨论

通过应用 4 种膜组件对黄连解毒汤中药复方水提液进行膜过滤试验,从多个方面考察比较 4 种膜组件的膜过滤过程和过滤效果。结果显示,FMX 膜组件在膜通量、膜污染方面优于错流过滤形式的中空纤维膜组件、管式膜组件、静态死端过滤形式的过滤杯膜组件;从特征图谱上看,渗透液的整体性质与

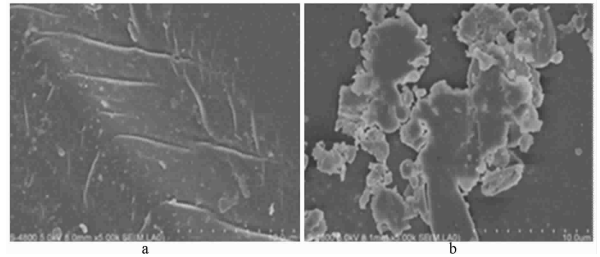


图 7 管式膜组件

Fig. 7 Electron microscopy scan of membrane fouling of tubular membrane module

原液相比没有较大变化。

膜组件是膜分离过程的核心,膜组件的结构是决定整个工艺性能的关键。对膜组件进行改进和优化,主要是基于改变流体的流道结构和流动形式,以形成一个良好的操作条件,减小膜过程污染。FMX 膜组件中,叶片的高速旋转,使流体产生强烈的涡流状态,污染物被涡流扰乱并防止沉积在膜表面上,从而使污染物在沉积之前与进料液一起排于系统外,降低了膜表面的污染度,增大了膜通量,与传统膜组件相比具有一定的优势。

膜组件的应用和设计需要综合考虑各种因素,如膜组件构造的复杂程度,抗污染性,膜清洗与更换的难易,能耗及对水质的要求等各方面。根据要处理的物质性质,有针对性的选择适宜的膜组件。

本研究也提示,鉴于膜组件是膜分离技术的关键,膜组件的不同构型应是评价膜质量差异性的重要内容。

[参考文献]

- [1] 朱长乐. 膜科学技术[M]. 北京:高等教育出版社,2004:303.
- [2] Sangita B, Siddhartha D, Chiranjib B. Performance study during ultrafiltration of Kraft black liquor using rotating disk membrane module[J]. J Clean Prod, 2006, 14(5): 497.
- [3] 徐菡,李建明,陈文梅,等. 旋转管式微滤器中流体流动对通量的影响[J]. 高校化学工程学报,2003,17(1):25.
- [4] Zaidi S K, Kumar A. Experimental analysis of a gel layer in dead-end ultrafiltration of a silica suspension[J]. Desalination, 2005, 172(1):107.

Comparative study on four membrane modules in membrane filtration process of Huanglian Jiedu decoction

LIU Hong-bo¹, LI Bo¹, GUO Li-wei^{1*}, XIAO Wei²

(1. *Key Laboratory of Separation Engineering for Chinese Medicine Compound, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210029, China*; 2. *Jiangsu Kanion Pharmaceutical Co., Ltd., Lianyungang 222001, China*)

[**Abstract**] **Objective:** To compare the membrane filtration process of four membrane modules namely, FMX rotating disk flat membrane module, hollow fiber membrane module, tubular membrane module and filter cup membrane module, with traditional Chinese medicine compound Huanglian Jiedu decoction as the experimental subject. **Method:** Under the same experimental operating conditions, the four membrane modules in membrane filtration process of Huanglian Jiedu decoction were compared in terms of permeate flux, resistance distribution, transmittance of index components and membrane fouling. **Result and Conclusion:** Three membrane modules in the dynamic filtration form—FMX rotating disk flat membrane module, hollow fiber membrane module and tubular membrane module had more advantages than filter cup membrane module in the static dead-end filtration form in terms of permeate flux, transmittance of index components and membrane fouling. However, FMX membrane module that made the fluid in a strong vortex status had better performance than hollow fiber membrane and tubular membrane module in permeate flux and membrane fouling.

[**Key words**] Huanglian Jiedu decoction; FMX rotating disk flat membrane module; hollow fiber membrane module; tubular membrane module; filter cup membrane module

doi:10.4268/cjcm20130417

[责任编辑 曹阳阳]