

·实验研究·

用于中药含油水体分离的超滤膜化学清洗研究

李博, 曹桂萍, 郭立玮*, 樊文玲 (南京中医药大学中医药研究院, 江苏 南京 210029)

摘要:目的 针对中药含油水体所造成的膜污染模型, 选择适当的膜清洗方法和膜清洗剂。方法 采用多种化学清洗剂对超滤处理中药含油水体过程中被污染的超滤膜进行清洗, 以纯水通量的恢复系数 r 评估清洗效果。结果 对于本体系所污染 PES 膜(截留分子量 3 万)和 PVDF 膜(截留分子量 7 万); 较佳方案均为 0.1 mol/L HCl 0.5 h + 0.2% NaOH 0.5 h; 50% EtOH 0.5 h; 自配清洗剂 0.5 h。结论 先酸后碱洗和自配的清洗剂清洗效果满意, 适合中药含油水体膜分离过程中污染膜的清洗。

关键词:超滤膜; 油水分离; 膜清洗

中图分类号: R283

文献标识码: A

文章编号: 1000-5005(2008)03-0165-03

挥发油作为中药挥发性物质的主体, 是中药发挥作用的重要物质基础。目前中药生产最为常用水蒸气蒸馏工艺, 收集到的多为含油芳香油, 挥发油收率低。我们的前期研究结果表明: 此类含油水体中挥发油一般以浮油, 分散油、乳化油, 溶解油等 4 种形态存在于油水混合物中。膜分离技术是实现油水分离可行而有效的方法, 对分散油和乳化油乃至溶解油的适应性均很强, 分离率大于 90%, 且具有膜组件结构简单、无二次污染、流程缩短、设备能耗低等的优点。然而, 在膜分离技术应用过程中, 膜表面会被它截留的各种物质所覆盖, 膜孔也会被更细小的物质堵塞。从而造成分离性能下降, 膜污染出现^[1]。特别是水蒸气蒸馏工艺过程中, 中药含油水体中各类组分的性质与存在状态的复杂性, 为膜清洗带来了新的问题。本文以某制药企业含中药挥发油水体为试验体系, 开展膜化学清洗研究, 为建立高效简便的相关膜化学清洗规范提供依据。

1 材料

1.1 仪器与设备

超滤杯膜装置(上海摩速 300 mL 超滤杯); 截留分子量为 7 万的聚偏氟乙烯膜(PVDF)和截留

分子量为 3 万的聚醚砜膜(PES), 膜面积均为 0.145 m²(由中国科学院上海应用物理研究所膜分离技术研究发展中心研制); 塞多利斯 BL 1500 电子天平。

1.2 实验装置图

实验装置如插页图 1 所示: 电子天平和微型计算机相联, 微型计算机每分钟自动计数, 从而准确的获得通量数值。

1.3 试剂

盐酸, 氢氧化钠, 十二烷基苯磺酸钠均为分析纯。

1.4 试验料液

某中药制药企业采用水蒸气蒸馏工艺所收集的含油水体。

2 方法

2.1 建立膜污染模型

选取 PES 3 万和 PVDF 7 万膜样本(新膜), 浸泡 10 min 后预压 10 min, 测量清水通量。然后, 将试验料液在相同条件下进行过膜, 并测量过膜通量。每次过膜时间为 30 min。实验参数见表 1。

2.2 确定清洗方法

文献报道有关膜清洗的方法很多, 由于是较

收稿日期: 2008-01-20; 修稿日期: 2008-03-18

基金项目: 国家科技部“十一五”支撑课题(2006BAI09B07-03)

作者简介: 李博(1984-), 男, 河南郑州人, 南京中医药大学 2006 级硕士研究生。* 通讯作者: 025-86798066

为脆弱的平板有机膜,限制了某些物理方法如机械清洗,超声等方法。因而,本文为化学清洗方法。清洗方法为:将污染后膜样本浸泡在清洗剂中,一段时间后将膜样本取出,然后用纯水清洗表面。

表 1 实验参数

条件	数据
膜进出口平均压差/MPa	0.2
磁力搅拌子转速/ $r \cdot \text{min}^{-1}$	150
温度/ $^{\circ}\text{C}$	20 ± 1

2.3 膜清洗剂

膜清洗剂分别为 0.1 mol/L HCl; 0.1 mol/L HCl + 0.2% NaOH; 0.2% NaOH; 0.2% NaOH + 0.1 mol/L HCl; 1% 十二烷基苯磺酸钠; 实验室自配清洗剂以及浓度为 50%、75% 乙醇。

2.4 通量测定方法

膜前通量:对浸泡 10 min 后的膜,预压 10 min 后的清水通量。即为每分钟渗透过膜表面的药液质量,针对本实验体系,单位为 g/min 。测量 10 次,取平均值。

膜时通量:对实验药液进行过膜,测量其通量,时间 30 min。在前 10 min 内,通量衰减很快,随后的时间内,通量处于相对稳定状态,此时通量平均值为膜时通量。

膜后通量:膜过程结束后,使用清水过膜,测量其通量。

清洗后通量:膜样本清洗完毕后,使用清水过膜,测量其通量。

2.5 分析方法

对膜的清洗效果用纯水通量的恢复系数 r 来表征:

$$r = j_2/j_0 \times 100\%$$

式中: j_0 为污染前膜的纯水通量, j_2 为清洗后膜的纯水通量。恢复系数 r 越大表示膜的清洗效果越好。

3 结果与讨论

3.1 酸洗

酸洗为膜工业中常用的清洗方法,针对本污染体系,进行了酸洗研究。使用体积分数 0.1% HCl 溶液进行清洗。膜过程通量如插页图 2 所示,清洗结果如表 2 所示。结果表明:酸能够部分除去残留在膜上的某些污垢,使出水通量有了一定的增加,但效果并不理想。

表 2 两种膜样本酸洗的清洗结果

膜样本	$r(\%)$
PES(3 万)	58.2
PVDF(7 万)	82.8

3.2 碱洗

碱洗同样为膜工业中常用的清洗方法,针对本实验体系:采用 0.2% NaOH 溶液进行对膜污染模型的清洗研究。膜过程通量如插页图 3 所示。清洗结果见表 3。结果表明:碱对于部分残留在膜上的某些污垢,有一定的去除作用。然而,由于皂化反应,膜表面的油类物质可以与碱结合,生成很细微的絮状沉淀,附着于膜表面,导致清洗效果不理想。

表 3 两种膜样本碱洗的清洗结果

膜样本	$r(\%)$
PES(3 万)	64.2
PVDF(7 万)	74.6

3.3 酸和碱交替清洗

上述实验结果表明,酸和碱对于膜污染后的通量都可有一定程度的恢复,但单独使用酸洗或者碱洗都不能获得最佳的清洗效果。这是因为含油水体的组分十分复杂,单一的酸洗或碱洗往往没有显著效果^[2]。为此,选用酸洗与碱洗结合的方法进行清洗研究。

3.3.1 先酸后碱洗

使用 0.1 mol/L HCl 0.5 h + 0.2% NaOH 0.5 h。即先在 0.1 mol/L HCl 内浸泡 30 min,然后在 0.2% NaOH 内浸泡 30 min。膜过程通量如插页图 4 所示。结果见表 4:无论对于 PES 膜和 PVDF 膜,纯水通量的恢复系数 r 均达到了 90% 以上,效果较为理想。说明使用 0.1 mol/L HCl 0.5 h + 0.2% NaOH 0.5 h 的清洗方法适宜本污染体系的清洗。

表 4 两种膜样本先酸后碱洗的清洗结果

膜样本	$r(\%)$
PES(3 万)	92.6
PVDF(7 万)	94.5

3.3.2 先碱后酸洗

使用 0.2% NaOH 0.5 h + 0.1 mol/L HCl 0.5 h。即先在 0.2% NaOH 内浸泡 30 min,然后在 0.1 mol/L HCl 内浸泡 30 min。膜过程通量如插页图 5 所示。结果见表 5: PES 膜和 PVDF 膜的纯水通量的恢复系数 r 分别为 75.9%、79.5%。清洗效果

明显不如先酸后碱洗。

表5 两种膜样本先碱洗后酸洗的清洗结果

膜样本	r(%)
PES(3万)	75.97
PVDF(7万)	79.5

为什么清洗剂相同,仅仅是清洗次序不同,导致清洗的结果不同?其原因可能是:酸对污染后膜表面凝胶层的稳定结构有一定的破坏作用,但却不能完全将其洗脱。而碱虽对污染后的膜表面有一定的清洗作用,但由于皂化反应,膜表面的油类物质与碱结合,生成很细微的絮状沉淀,附着于膜表面,导致膜的清洗结果不理想。而先使用酸洗再使用碱洗,不仅避免了碱与膜表面的油类物质产生絮状沉淀;而且先用酸洗后破坏了污染膜表面凝胶层的稳定结构,再用碱洗就充分发挥了其对于污染表面的清洗作用。

3.4 乙醇清洗

乙醇为有机溶剂,对于膜污染样本的油类物质有着优良的溶解性。针对本实验体系:尝试使用不同浓度的乙醇对膜污染模型进行清洗。初步考察了不同浓度的乙醇对污染膜样本的清洗性能。清洗结果见表6。可见乙醇对于通量恢复的作用明显,然而在使用95%的乙醇进行清洗时,我们发现当浸泡5 min后,膜通量增大,提示高浓度的乙醇可能导致材质为PES和PVDF的有机膜的孔径增大。

3.5 表面活性剂清洗

针对油水分离的污染模型,许多文献报道使用表面活性剂,如十二烷基苯磺酸钠可以获得理想的清洗效果。针对此污染膜样本,使用1%的

十二烷基苯磺酸钠进行清洗。结果表明(表7):单纯使用十二烷基苯磺酸钠,清洗效果并不理想。

表6 不同浓度的乙醇浸泡不同时间的通量恢复结果

膜样本	清洗方法	r(%)
PES(3万)	50% EtOH 30 min	98.3
	75% EtOH 5 min	85.5
	75% EtOH 10 min	95.5
PVDF(7万)	50% EtOH 30 min	80.9
	75% EtOH 5 min	77.5
	75% EtOH 10 min	89.8

表7 两种膜样本使用表面活性剂清洗结果

膜样本	r(%)
PES(3万)	73.5
PVDF(7万)	75.9

3.6 自配清洗剂清洗

为了使膜更有效的恢复膜通量,本实验室研制了以表面活性剂十二烷基苯磺酸钠为主的清洗剂,将污染模型浸泡于自配清洗剂30 min后,清洗结果如表8所示。通量恢复效果满意,无论对于PES3万膜和PVDF7万膜,膜通量恢复系数r均达到了95%以上。说明自配清洗剂适合本污染模型的清洗。

表8 两种膜样本自配清洗剂的清洗结果

膜样本	r(%)
PES(3万)	97.9
PVDF(7万)	96.7

参考文献:

- [1]时钧,袁权.高从堦.膜技术手册[M].北京:化学工业出版社,2001.176.
- [2]张金波.油田采出水回注处理技术进展[J].工业水处理,2000,20(10):5-8.

(编辑:李伟东)

An Investigation into Chemical Cleaning with Ultrafiltration Membrane Used in Separation of Oily Water in Chinese Drugs

LI Bo, CAO Gui-ping, GUO Li-wei, FAN Wen-ling

(Research Institute of Chinese Medicine and Pharmacology, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing, Jiangsu, 210046, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To look for suitable membrane cleaning method and cleaning agents for membrane models polluted with oily water. **METHOD** Multiple chemical cleaning agents were used to clean the ultrafiltration membrane polluted during the processing of oily water in Chinese drugs. The coefficient for pure water flux (γ) was used to evaluate the effect of the cleaning. **RESULT** The optimal method for cleaning the polluted PES membrane (with molecular cut-off of thirty thousand) and PVDF membrane (with molecular cut-off of seventy thousand) was 0.1 mol/L HCl 0.5 h + 0.2% NaOH 0.5; 50% EtOH 0.5 h; self-prepared cleaning agent 0.5 h. **CONCLUSION** Cleaning with acid followed by alkali and with self-prepared cleaning agent have satisfactory results, which can be used to clean the polluted membrane in the separation of oily water membrane in Chinese drugs.

KEY WORDS: ultrafiltration membrane; separation of oil and water; membrane cleaning agent

用于中药含油水体分离的超滤膜化学清洗研究

(正文见 165 页)

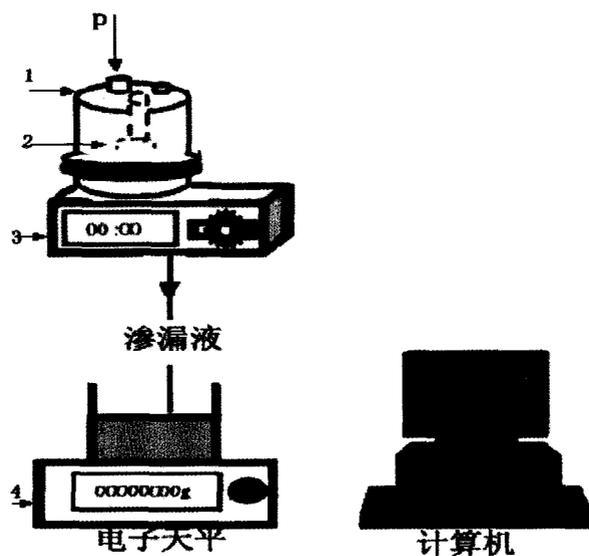


图1 实验装置图

1: 超滤杯装置 2: 磁力转子 3: 磁力搅拌器 4: 电子天平

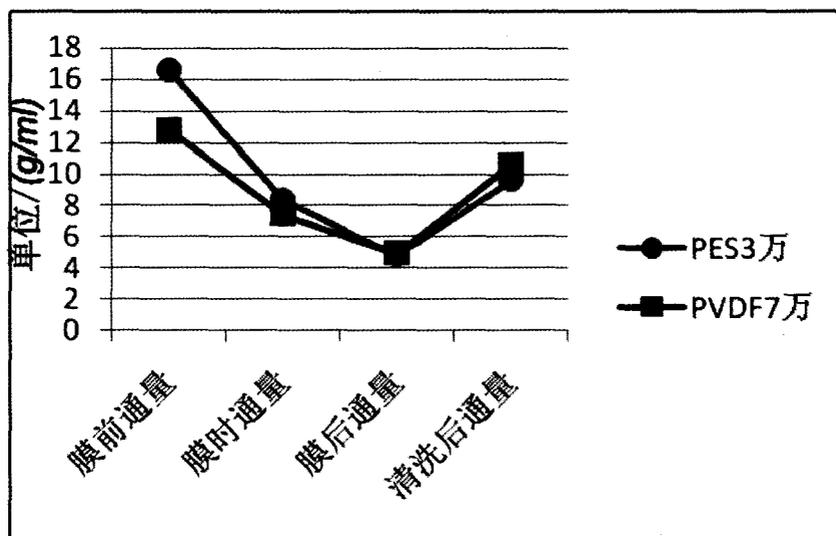


图2 膜样本使用酸洗的膜前、膜时、膜后及清洗后通量图

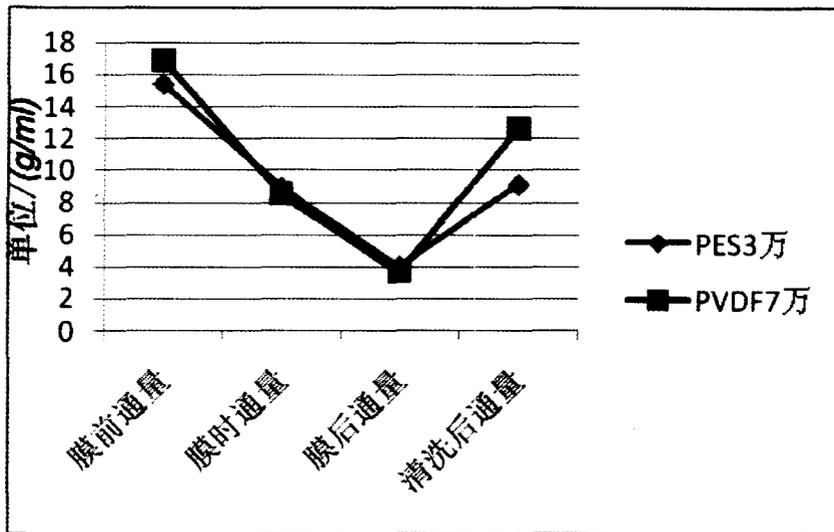


图3 膜样本使用碱洗的膜前、膜时、膜后及清洗后通量图

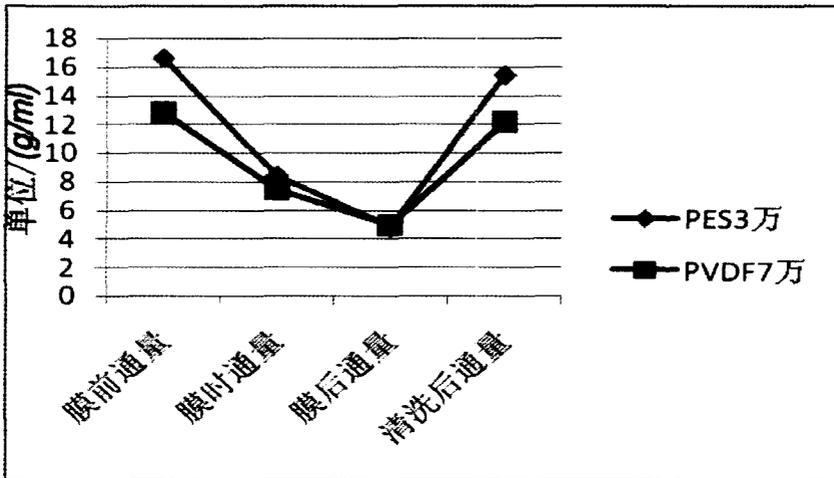


图4 膜样本使用先酸洗后碱洗的膜前、膜时、膜后及清洗后通量图

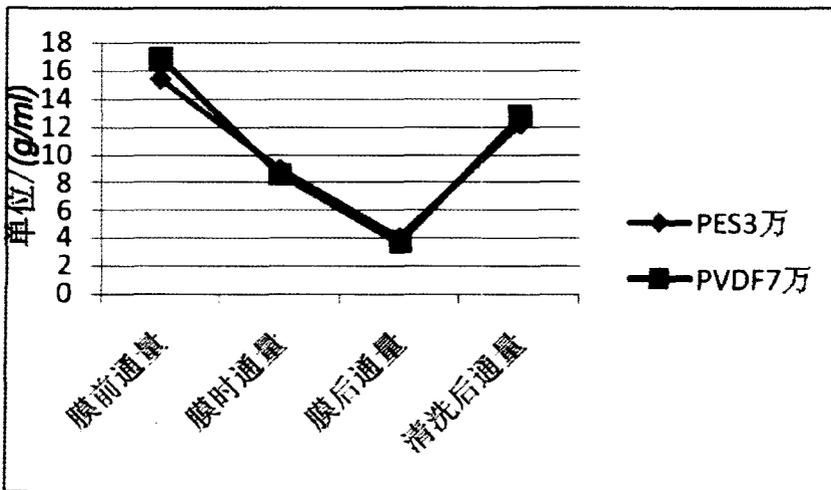


图5 膜样本使用先碱洗后酸洗的膜前、膜时、膜后及清洗后通量图