

· 制剂工艺 ·

中药含油水体超滤液理化参数与反渗透膜过程相关性实验研究

徐萍, 郭立玮*, 韩志峰

(南京中医药大学, 江苏南京 210029)

[摘要] 目的: 考察中药含油水体超滤液理化参数与反渗透膜过程相关性。方法: 以中药挥发油含油水体超滤液为研究对象, 测定其理化参数、反渗透膜过程通量随时间的变化, 通过数据挖掘技术, 探索理化参数与膜过程的相关性。结果: 对于中药含油水体超滤液, 影响复合反渗透膜稳定膜通量的主要因素: 超滤液的浊度和 pH; 影响复合反渗透膜通量下降速率的主要因素: 超滤液的电导率和 pH。结论: 中药含油水体超滤液的理化性质, 特别是 pH, 是影响膜过程的重要因素。

[关键词] 超滤; 理化参数; 反渗透浓缩; 数据挖掘; 相关性

[中图分类号] R283.6 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-9903(2010)01-0001-04

Experimental Study of Chinese Medicine Oil-bearing Water Bodies Ultrafiltrate Physical and Chemical Parameters Associated with the Process of Reverse Osmosis Membrane

XU Ping, GUO Li-wei*, HAN Zhi-feng

(Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210029, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate Chinese medicine oil-bearing water bodies ultrafiltrate physical and chemical parameters associated with the process of reverse osmosis membrane. **Methods:** Looking on oil-bearing water bodies ultrafiltrate of Chinese medicine volatile oil as the research object, determinate the physical and chemical parameters, the process of reverse osmosis membrane flux with time, through data mining technology, explore the relevance of physical and chemical parameters and membrane process. **Results:** For Chinese medicine oil-bearing water bodies, the main factors that affecting the stability of composite reverse osmosis membrane flux are Turbidity and pH; the main factors that affecting composite reverse osmosis membrane flux decline rate are Conductivity and pH. **Conclusion:** Chinese medicine oil-bearing water bodies ultrafiltrate physical and chemical properties, especially pH, is an important factor in the membrane process.

[Key words] ultrafiltration; physical and chemical parameters; reverse osmosis concentrate; data mining; relevance

[收稿日期] 2009-05-04

[基金项目] 国家科技部“十一五”支撑课题(2006BAI09B07-03)

[通讯作者] *郭立玮, Tel: (025) 86798066; E-mail: guoliwei815@yahoo.com.cn

膜过程的影响因素主要有3方面:膜的性能(膜的结构、孔径、孔隙率、表面粗糙程度、荷电性等)、操作条件(操作压力、温度、膜面流速等)和被分离体系的特点(溶液的黏度、pH值、粒径、离子强度、溶质的浓度、溶质分子尺寸及其形状等)。

膜分离技术在本实验中所面对的体系-中药含油水体,性质十分复杂。中药含油水体的宏观性质,可用其各种物理化学表征参数描述,而这类物理化学表征参数,既来源于中药含油水体中各种物质(溶质分子)的化学组成,又是含油水体中各种物质(溶质分子)不同表现的综合反馈,它们共同作用于膜分离过程。因此,要研究中药含油水体的理化性质和物质组成对膜过程和膜污染造成的影响就十分困难,必须视其为一个多因素系统,使用现代分析仪器和计算机技术,利用各种数据挖掘方法进行处理。我们试图通过数据挖掘技术,研究中药含油水体的物理化学性质与膜通量之间的关系,从物理化学角度考察中药的膜分离过程,为科学地分离中药提供理论基础。

1 材料

1.1 仪器与设备 JW-OM-1812 膜设备(江苏久吾膜科技发展有限公司);PHSJ-4A 实验室 pH 计(复合电极 E201-C 型,上海精密科学仪器有限公司);DDSJ-308A 电导率仪(上海精密科学仪器有限公司);SZD-2 智能化散射光浊度仪(上海自来水给水设备工程公司);DV-II + PRO 型旋转黏度计(BROOKFIELD USA)。

反渗透膜:截盐率 99% NaCl,型号 1812,材质复合,有效面积 0.3 m²(美国陶氏);超滤膜:截留分子量 5 万,磺化聚砜(PS)材质,美国陶氏。

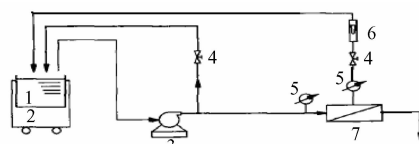
1.2 实验药材 复方川芎胶囊(当归:川芎 = 1: 1 w: w)、川芎、当归、麻黄、牡丹皮、肉桂、白术、厚朴、五味子、苍术、丁香、秦皮均购自安徽省亳州市药材总公司中药公司。

2 方法与结果

2.1 药材提取 分别取复方川芎胶囊 20 kg、川芎、当归、麻黄、牡丹皮、肉桂、白术、厚朴、五味子、苍术、丁香、秦皮各 10 kg,用水蒸汽蒸馏法提取约 8h 至无油馏出,得含油水体。

2.2 超滤液的制备 中药挥发油提取过程中,油水常常是发生乳化而难以分离,为了获取挥发油,将含油水体用截留分子量 5 万的 PS 膜进行超滤(压力 0.15 MPa,室温),得到的透过液,即为反渗透原液。

2.3 反渗透工艺流程 操作流程图见图 1。在压力 1.2 MPa、温度 30 ℃ 条件下,将超滤液(原液)加入反渗透装置的储槽中,经离心泵循环打入膜组件中错流过滤,渗透液由组件侧面出口流出,截留液流



1. 料液桶;2. 恒温水浴;3. 柱塞高压泵;4. 阀门;
5. 压力表;6. 流量计;7. 膜组件

图 1 反渗透操作流程

回储槽,当获得渗透液循环量不足,加水,在压力 1.2 MPa、温度 30 ℃ 条件下,循环半小时,即可收集截留液,过滤同时记录通量数据,过滤压差由进口压力和出口压力取平均值而得。

2.4 理化参数测定数据 取 2.2 项下的超滤液 20 mL,在温度为 30 ℃ 的条件下,分别测定其浊度、电导率、盐度、黏度和 pH 值,结果见表 1。

表 1 超滤液理化参数

药材	浊度 NTU	黏度 mPa · s	pH	电导率 μs/cm	盐度 ppt
麻黄	2.31	1.05	6.1	17.1	0
当归	5.2	0.98	6.29	36.7	0
复方川芎胶囊	9.68	1.04	5.49	52.2	0
川芎	5.62	0.96	4.77	66.2	0
秦皮	2.41	0.94	4.78	22.3	0
牡丹皮	6.38	0.98	4.13	31.2	0
肉桂	6.77	0.95	3.88	99.5	0
白术	2.85	0.94	3.58	83.9	0
厚朴	4.04	0.9	5.9	28.4	0
五味子	2.05	0.91	3.24	168.5	0
苍术	3.41	0.89	4.13	29.9	0
丁香	6.57	0.89	3.85	71.8	0

2.5 膜通量测定数据 见表 2。

表 2 超滤液反渗透膜过程通量数据

药材	初始通量 (L · m ⁻² · h ⁻¹)	稳定通量 (L · m ⁻² · h ⁻¹)	通量降速 (L · m ⁻² · h ⁻²)	下降程度 %
麻黄	63.7	52.67	41.36	17.32
当归	56.13	52.89	12.15	5.77
复方川芎胶囊	45.84	40.11	34.38	12.50
川芎	29.53	23.93	21.00	18.96
秦皮	54.26	34.67	65.30	36.10
牡丹皮	29.27	17.98	67.74	38.57
肉桂	35.77	22.17	45.33	38.02
白术	61.36	42.34	51.87	31.00
厚朴	50.98	43.16	29.33	15.34
五味子	58.74	43.83	49.70	25.38
苍术	52.49	39.12	50.14	25.47
丁香	49.87	38.59	42.30	22.62

$$\text{通量下降速率} = (\text{初始通量} - \text{稳定通量}) / \text{时间}$$

$$\text{通量下降程度} = (\text{初始通量} - \text{稳定通量}) / \text{初始通量}$$

2.6 数据挖掘过程

2.6.1 通量下降速率与理化参数的相关性分析

把所得数据输入 SPSS16.0, 以各体系的通量下降速率(Y)为目标变量, 通过回归建模, 考察了理化参数(黏度 X_1 、浊度 X_2 、电导率 X_3 、pH X_4)与通量下降速率的定性和定量关系。结果见表 3。

表 3 回归系数^a

模型	未标准化系数		标准化系数	t 值	P 值
	系数 b	系数标准误	系数 β		
常数	-8.533E-16	0.198		0.000	1.000
电导率	-0.712	0.279	-0.712	-2.555	0.034
浊度	-0.152	0.219	-0.152	-0.692	0.508
pH	-1.215	0.340	-1.215	-3.568	0.007
黏度	0.362	0.268	0.362	1.350	0.214

a. 因变量: 通量降速

由表 3 进行多元线性回归建模, 复相关系数为 0.812, 方程如下:

$$Y = 0.362X_1 - 0.152X_2 - 0.712X_3 - 1.215X_4 - 8.533E - 16$$

由表 3 可以看出, 经 t 检验电导率: $P = 0.034 < 0.05$; pH: $P = 0.007 < 0.01$ 说明电导率和 pH 对通量下降速率有显著性影响; 且由方程可知电导率 X_3 、pH X_4 偏相关系数较大, 对 Y 造成的影响就相对较大。

2.6.2 稳定通量与理化参数的相关性分析

把所得数据输入 SPSS16.0, 以各体系的稳定通量(Y)为目标变量, 通过回归建模, 考察了理化参数(黏度 X_1 、浊度 X_2 、电导率 X_3 、pH X_4)与稳定通量的定性和定量关系。结果见表 4。

表 4 回归系数^a

模型	未标准化系数		标准化系数	t 值	P 值
	系数 b	系数标准误	系数 β		
常数	3.725E-16	0.210		0.000	1.000
电导率	-0.587	0.233	-0.587	-2.524	0.036
浊度	-0.187	0.285	-0.187	-0.656	0.530
pH	1.030	0.361	1.030	2.854	0.021
黏度	0.491	0.296	0.491	1.661	0.135

a. 因变量: 稳定通量

由表 4 进行多元线性回归建模, 复相关系数为 0.786, 方程如下:

$$Y = -0.187X_1 - 0.587X_2 + 0.491X_3 + 1.030X_4$$

$$+ 3.725E - 16$$

由表 4 可以看出, 经 t 检验浊度: $P = 0.036 < 0.05$; pH: $P = 0.021 < 0.05$ 说明浊度和 pH 对稳定通量有显著性影响; 且由方程可知浊度 X_2 、pH X_4 偏相关系数较大, 对 Y 造成的影响就相对较大。

3 讨论

通过数据挖掘技术研究了 12 个中药含油水体超滤液(即反渗透原液)的物理化学性质与复合反渗透膜膜通量之间的关系, 发现了一些比较重要的规律, 而且数据处理结果与理论基本相符。我们初步找到了中药含油水体超滤液影响复合反渗透膜稳定膜通量的主要因素, 即超滤液的浊度, pH; 影响复合反渗透膜通量下降速率的主要因素, 即超滤液的电导率, pH。

许多膜应用领域的专家^[1-9]在陶瓷膜处理过程中也发现体系的 pH 对膜通量有很大的影响, 尤其在含有胶体颗粒的体系方面表现的更为突出。原因在于: 一方面, pH 会改变体系的性质, 如蛋白质、淀粉、果胶等胶体颗粒的电荷, 进而影响胶体颗粒的稳定性; 另一方面, pH 的变化会改变膜的电性质, 如大多数陶瓷膜在中性水溶液中带负电荷。

[参考文献]

- [1] Moosemiller M D, Hill C G J, Anderson M A. Physicochemical properties of supported γ - Al_2O_3 and TiO_2 ceramic membranes[J]. Sep Sci Technol, 1989, 24: 641-657.
- [2] Yoon S H, Kang I J, Lee C H. Fouling of inorganic membrane and flux enhancement in membrane-coupled anaerobic bioreactor[J]. Sep Sci Technol, 1999, 34(5): 709-724.
- [3] Hoogland M R, Fane A G, Fell C D J. The effect of PH on the crossflow filtration of mineral slurries using ceramic membrane [C]. Proc 1st Intl Conf on Inorganic Membranes. France, Montpellier, 1989: 153-162.
- [4] Bowen W R, Gosnage X. Properties of microfiltration membranes. Part 3. Effect of physicochemical conditions on crossflow microfiltration at alumina oxide membrane [J]. I Chem E Symposium Series, 1991, 118: 107-118.
- [5] Nazzari F F, Wiesner M R. PH and ionic strength effects on the performance of ceramic membranes in water filtration[J]. J Membr Sci, 1994, 93: 91-103.

- [6] Iritani E, Toyoda Y, Murase T. effect of solution environment on dead-end microfiltration characteristics of rutile suspensions[J]. J Chem Eng Jpn, 1999, 30(4): 614-619.
- [7] 胡纪华, 杨兆禧, 郑 忠. 胶体与界面化学[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1999, 213-218.
- [8] Huisman I H, Vellenga E, Tragardh G, *et al.* The influence of the membrane zeta potential on the critical flux for crossflow microfiltration of partical suspensions [J]. J Membr Sci, 1999, 156: 153-158.
- [9] 陈念贻, 陆文聪, 武海顺, 等. 支持向量机算法在氮化铝薄膜生长过程控制中的应用[J]. 计算机与应用化学, 2002, 19(6): 726.