

文章编号: 1673 - 9620 (2007) 04 - 0025 - 04

## 真空膜蒸馏浓缩枇杷叶提取液的可行性研究<sup>\*</sup>

黄荣荣<sup>1</sup>, 贾 琰<sup>1</sup>, 周全生<sup>1</sup>, 钱志坤<sup>2</sup>

(1. 江苏工业学院 化学化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州健民制药股份有限公司, 江苏 常州 213018)

**摘要:** 真空膜蒸馏是一种新型膜分离技术, 可以实现较低温度条件下的浓缩分离, 特别适合于热敏性中药。研究了枇杷叶提取液真空膜蒸馏过程的影响因素, 并分析了浓差极化问题。实验结果表明: 枇杷叶有效成分通过真空膜蒸馏没有损失, 渗透通量随热侧的温度和流量及冷侧的真空气度的增加而增加。

**关键词:** 真空膜蒸馏; 通量; 浓缩; 熊果酸

中图分类号: TQ 028. 8

文献标识码: A

## Research on the Practicability of Vacuum Membrane Distillation for Loquat Leaf Extract

HUANG Rong - rong<sup>1</sup>, JIA Yan<sup>1</sup>, ZHOU Quan - sheng<sup>1</sup>, QIAN Zhi - kun<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Changzhou Jianmin Pharmaceutical Group Co., Ltd., Changzhou 213018, China)

**Abstract:** Vacuum membrane distillation is a new membrane separation technology which can work at low temperature and be applied to the separation of the thermal - sensitive Chinese traditional medicine. The vacuum membrane distillation for loquat leaf extract was tested and the concentration polarization was analyzed. The results showed that there is no loss in the effective ingredient. And with the increase of the temperature, the flow rate of the hot side and the vacuum degree of the cold side, the permeation flux increased.

**Key words:** vacuum membrane distillation; flux; concentration; ursolic

真空膜蒸馏是膜蒸馏中的一个类型, 是 20 世纪 70 年代后期发展起来的, 真空膜蒸馏分离原理是被分离物质的热溶液通过分离膜一侧, 另一侧抽真空, 从而在膜两侧形成传递蒸汽压差, 在真空侧产生单一的气态物质, 经过冷凝成液体, 从而实现溶液的浓缩和分离<sup>[1]</sup>。真空膜蒸馏虽然发展得较晚, 但是与其它膜蒸馏形式相比, 同时具有渗透蒸发和膜蒸馏分离技术的优点, 操作方便、节能、占

地面积小、对环境污染小等。真空膜蒸馏的热传导损失一般可以忽略, 分离效率高, 而且真空膜蒸馏的通量也比较大, 因此真空膜蒸馏技术具有广泛的应用前景<sup>[2]</sup>。

对于热敏性中药的浓缩分离, 采用常规浓缩的方法, 通常会造成中药有效成分的破坏, 并影响产品的外观, 真空膜蒸馏技术对于热敏性中药浓缩是比较适当的浓缩方法。近年来膜蒸馏的研究引起了

\* 收稿日期: 2007 - 07 - 16

基金项目: 欧盟国际合作项目资助 (EC Project BD Asia Pro Eco/07/96638); 江苏工业学院科技创新基金资助

作者简介: 黄荣荣 (1945 - ), 男, 上海市人, 教授, 工学博士。

广泛的重视, 成果也逐渐在牛奶、果汁、咖啡等溶液的浓缩中得到应用<sup>[3]</sup>。应该说膜蒸馏传热和传质的研究还有待深入, 中药提取液的膜蒸馏研究还刚刚开始, 很多问题需要进一步研究。本文针对真空膜蒸馏浓缩枇杷叶提取液, 研究热侧的温度、流量及冷侧的真空度等因素对枇杷叶提取液真空膜蒸馏浓缩的影响。

## 1 实验部分

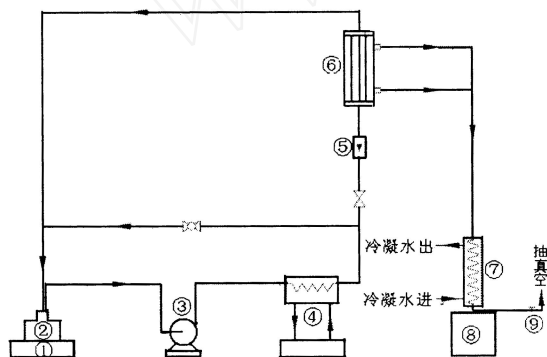
### 1.1 实验材料

枇杷叶: 常州健民制药厂。

实验中所用的是自制膜组件。膜组件外型尺寸为  $\phi 20\text{ mm} \times 250\text{ mm}$ , 组件内膜丝的主要性能参数为: 膜材料为聚丙烯, 内径为  $1.79\text{ mm}$ , 壁厚  $0.51\text{ mm}$ , 微孔孔径  $0.2\text{ }\mu\text{m}$ , 每个组件填装 3 根中空纤维膜丝, 膜组件内有效膜面积为  $0.0028\text{ m}^2$ 。

### 1.2 实验装置

真空膜蒸馏装置如图 1 所示。装置由中空纤维膜组件, SHZ-D ( ) 循环水式真空泵, 冷凝器, LZB-6WB 型转子流量计, DP-60 型微型高压隔膜泵, 501 型恒温水浴加热器组成。



1 - 电子天平; 2 - 料液槽; 3 - 供液泵; 4 - 恒温槽; 5 - 转子流量计; 6 - 膜组件; 7 - 冷凝管; 8 - 收集瓶; 9 - 真空度调节阀

图 1 真空膜蒸馏实验流程图

Fig 1 Flowsheet of vacuum membrane distillation

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 原料液的制备

先取一定量的枇杷叶, 然后再加入枇杷叶量 9 ~ 10 倍的水, 回流煎煮 2 h; 煎煮完毕后冷却, 过 200 目的筛子去渣, 滤液再进行减压抽滤除去其中不可溶的悬浮物, 所得滤液即作为实验用的枇杷叶

提取液, 测其固含量大约在  $0.9\% \sim 1\%$  左右。

#### 1.3.2 膜蒸馏实验

用超级恒温槽加热料液, 用微型高压隔膜泵使之循环, 料液走膜管内以内压式运行, 渗透过膜的蒸汽被真空带离膜表面至冷凝管冷凝, 原料储罐放在电子天平上, 用电子天平读数的变化来表示一定时间内的渗透液质量, 以此来表征膜通量, 进而可知浓缩效率。实验中, 选择枇杷叶提取液和蒸馏水两种实验对象, 分别改变热侧的温度、流量及冷侧的真空度, 测量不同温度、流量及真空度下的膜通量, 对结果进行比较。

### 1.4 数据处理

聚丙烯膜的膜通量  $J$  的计算, 如公式 (1)

$$J = W \frac{60}{t \cdot A} \quad (A = 0.0028\text{ m}^2) \quad (1)$$

其中  $J$  - 聚丙烯膜的膜通量,  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $W$  - 一定时间段内的料液的减少量,  $\text{kg}$ ;  $A$  - 有效膜面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  - 所取时间段,  $\text{min}$ 。

### 1.5 结果分析

#### 1.5.1 浓差极化

对膜分离过程来说, 浓差极化是阻碍膜通量提高的一大问题。但是对真空膜蒸馏来说, 原料侧没有外加压力作用, 因此从理论上浓差极化是十分微小的。在实验中, 在同样的温度 ( $55^\circ\text{C}$ ), 流量 ( $30\text{ L/h}$ ) 及真空度 ( $0.096\text{ MPa}$ ) 下, 分别测定了蒸馏水与枇杷叶提取液的膜通量, 把实验数据用 Origin 软件编制为图 2, 可以发现, 实验浓度范围内的枇杷叶提取液与蒸馏水膜通量的差别很小。而蒸馏水是没有浓差极化的, 可见在本研究进行的枇杷叶提取液的膜蒸馏中, 可以不考虑浓差极化。

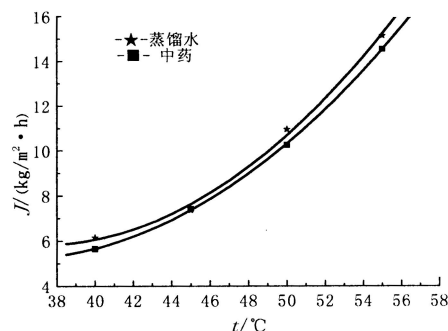


图 2 一定条件下枇杷叶提取液与蒸馏水膜通量随温度的变化曲线

Fig 2 The flux of loquat leaf extract and distilled water

#### 1.5.2 流量对膜通量的影响

膜通量随流量的变化曲线见图 3。从图 3 中可

可以看到,随着热侧(原料侧)流量的增大,膜通量基本上成线性趋势增长。这是因为原料侧流量的增大会加强膜管内的流体湍动程度,从而减弱真空膜蒸馏中的极化现象,降低阻力,加快传质。由于实验中不考虑浓差极化,所以认为主要是减弱了温度极化。

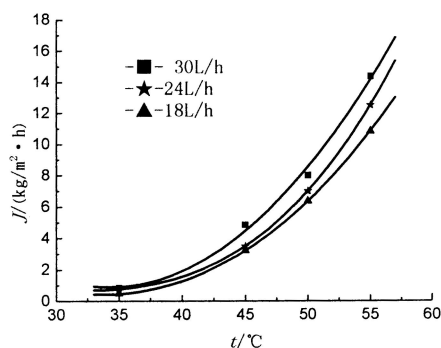


图3 料液流量与膜通量的关系与蒸馏水通量的比较

Fig 3 The connection of flow rate and flux

$$Re = \frac{du}{\mu} \quad (2)$$

根据公式 (2) [4] 可以计算膜管内的雷诺数。其中  $Re$  - 雷诺数;  $d$  - 膜管内径, m;  $u$  - 膜管内流体流速, m/s;  $\rho$  - 料液密度, kg/m<sup>3</sup>;  $\mu$  - 料液粘度, Pa·s。

由图2知实验浓度范围内枇杷叶提取液的流动状态与蒸馏水类似,因此计算膜管内的流动情况时以50的蒸馏水为代表。此时  $\rho = 988.1 \text{ kg/m}^3$ ,  $\mu = 0.5494 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。计算结果如表1。

表1 膜管内的流动情况

流量/ (L/h)	流速/ (m/s)	$Re$ (50)
12	1.32	4 249.5
18	1.99	6 406.5
24	2.65	8 531.2
30	3.31	10 656.0

从结果看  $Re > 4\,000$ , 说明膜管内流体都是湍动流动,均可以达到很好的传质和传热的效果。而通量的增加很缓慢,可见一味地通过增加流量来提高通量是不明智的。

### 1.5.3 温度对膜通量的影响

膜通量随温度的变化曲线见图4,从图4中可以看到膜通量随进料温度的升高增长比较迅速,这说明温度是影响膜通量的一个重要因素。随着进料温度的逐渐升高,水的饱和蒸汽压急剧增加,真空侧压力基本恒定,结果是膜两侧的推动力 ( $P$ ) 也迅速增大,最终导致膜通量的非线性增大。但是对于真空膜蒸馏过程并不是进料温度越高越好,因

为要增加料液温度就要增加能量的耗费。所以应从能量的利用、分离效率与膜通量等因素综合起来考虑来控制料液温度。

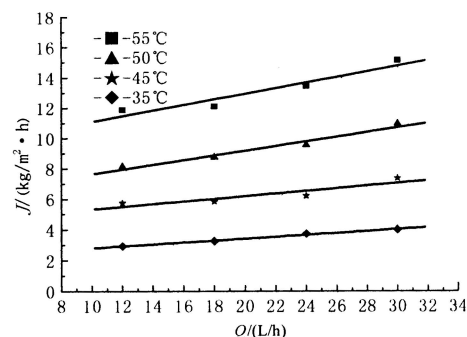


图4 料液温度与膜通量的关系

Fig 4 The connection of temperature and flux

### 1.5.4 真空度对膜通量的影响

膜通量随真空度的变化曲线见图5和图6。

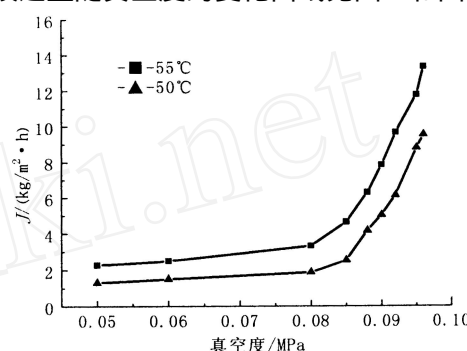


图5 膜蒸馏水通量与真空度 (0.05~0.096 MPa) 的关系

Fig 5 The connection of vacuum degree (0.05~0.096 MPa) and flux

从图5和图6中可知,对于真空膜蒸馏来说,真空侧的真空度对水通量的影响是至关重要的,随着真空度的下降水通量也下降。在图6中,膜通量与真空度基本上成线形关系,有公式  $J = C \cdot P$  可以说明,此处  $P$  = 原料侧饱和蒸汽压 - 真空侧绝对压力,  $C$  认为是常数。然而,图5显示随着真空度的下降,膜通量先呈线形趋势急剧减少,当真空度达到0.08 MPa时,膜通量基本趋于一个稳定值。为了更好地说明问题,做了对比实验,即在同样的温度 (55) 和流量 (0.4 L/min) 下,不抽真空,膜通量为  $2.483 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{h)}$ ,此值与图中值大致相符。这就说明在高温度低真空度的条件下,膜组件中膜丝外的空间相当于一个空气冷凝器。由于真空度比较低,透过膜的水蒸气还来不及被抽到膜组件外就在膜组件的玻璃壁上迅速被空气冷凝下来 (室温 26),膜组件外侧的温度渐渐升高,最终和内侧形成热平衡,降低了推动力。因此要保持真空侧的高真空度,实验中一方面要保证真

真空泵的高功率, 同时还要使被抽到真空侧的蒸汽充分冷凝, 以降低真空泵的负荷。

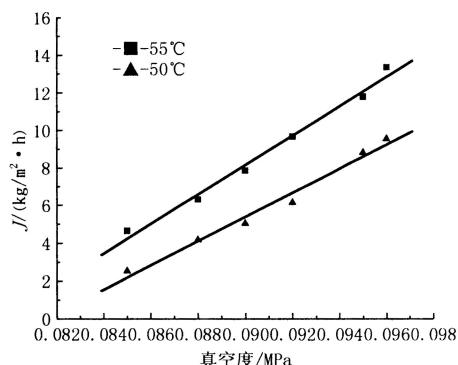


图 6 膜蒸馏水通量与真空度 (0.085 ~ 0.096 MPa) 的关系

Fig 6 The connection of vacuum degree (0.085 - 0.096 MPa) and flux

### 1.5.5 实验时间对膜通量的影响

在进料流量, 温度和真空度不变的情况下, 连续浓缩中药 6 h, 膜通量随时间的变化曲线见图 7。

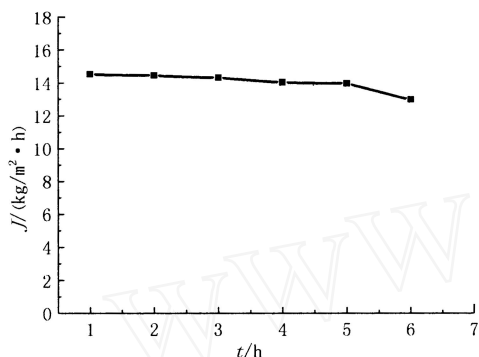


图 7 膜蒸馏水通量与时间的关系

Fig 7 The connection of time and flux

由图 7 可知, 连续浓缩中药 6 h 后, 膜通量有所下降, 表明虽然枇杷叶提取液在进行膜蒸馏之前已经进行了预处理, 除去了提取液中大量不可溶的悬浮物, 但是还是有少量杂质存在的, 在进行较长时间的浓缩后, 这些杂质会在膜表面或膜内沉积, 从而使得膜通量下降。从图中也可以看出, 膜通量虽然有所衰减, 但是衰减的量不是很大。由于实验中采用的是间歇式操作, 每次实验完毕后都会用蒸馏水冲洗膜表面, 再次做实验时发现膜通量仍然与初始值接近, 如此处理后的膜组件在实验期间的膜通量基本上比较稳定。说明杂质只是在膜表面沉积, 用蒸馏水冲洗膜能清除膜表面的杂质。所以在

实验中可以忽略膜污染对膜通量的影响。

### 1.5.6 有效成分分析

通过高效液相色谱对枇杷叶提取液中的有效成分熊果酸进行测定, 结果见表 2。从检测结果可以看出, 渗透物中没有发现熊果酸, 可见实验所用的聚丙烯膜有很高的截留率。而且浓缩前后熊果酸的含量增加了 7 倍, 因此用真空膜蒸馏来浓缩枇杷叶提取液是可行的。

表 2 谱图分析结果

Table 2 The analysis of HPLC of distillate			
	浓缩前	浓缩后	馏出液
熊果酸标样出峰时间/min	14.612	13.925	13.925
进样量/ $\mu\text{L}$	70	60	50
样品中熊果酸对应的峰面积	14 063	105 123	0
总的出峰面积	120 454 517	168 842 822	-
熊果酸质量浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL})$	1.84	12.8	0

## 2 结 论

(1) 用中药料液同蒸馏水相比, 膜通量上没有明显变化, 这说明在实验浓度范围内的真空膜蒸馏浓缩过程中可以忽略浓差极化的影响。

(2) 提高实验温度和流速及真空度能提高膜通量, 加快浓缩的速度。但是温度、流量、真空度不能一味地提高, 因为在实际操作过程中还涉及能耗问题, 所以操作条件要视具体情况而定。

(3) 实验采用间歇操作, 每次实验结束后都用蒸馏水冲洗膜表面, 因此在实验中膜污染对膜通量的影响可以忽略。

(4) 真空膜蒸馏浓缩枇杷叶提取液的实验表明, 枇杷叶的有效成分熊果酸没有损失, 利用真空膜蒸馏的方法进行枇杷叶提取液的浓缩是可行的。

### 参考文献:

- [1] Marcel Mulder. 膜技术基本原理 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1999.
- [2] 毛尚良. 减压膜蒸馏法的研究 [J]. 水处理技术, 1994, 20 (5): 267 - 270.
- [3] 林浩, 甄卫军, 杨清香. 膜蒸馏分离技术研究的进展及其应用 [J]. 新疆石油学院学报, 2001, 13 (3): 57 - 61.
- [4] 陈敏恒, 丛德滋, 方图南, 等. 化工原理 (上册) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.