

泡沫分离法提取乙醇-水体系中甲基橙

魏宣彪, 吴兆亮, 卢珂, 张芳

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 采用泡沫分离法对含甲基橙的乙醇水溶液进行了提取研究. 考察了乙醇体积分数、气体流量、pH、甲基橙浓度和表面活性剂浓度对提取效果的影响, 并对泡沫分离乙醇-水体系中提取中药有效成分的可行性进行了探讨. 结果表明, 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂, 在乙醇体积分数 25% 的乙醇-水体系中, 在 pH 6.0、气速 80 mL/min、甲基橙浓度 35 mg/L 及 CTAB 浓度 80 mg/L 的操作条件下, 甲基橙的富集比为 14.38, 回收率在 98.5% 以上. 在一定范围内提高表面活性剂浓度或加入稳泡剂以削弱乙醇的消泡作用, 从而将泡沫分离技术应用于乙醇-水体系中中药有效成分的提取是可能的.

关键词: 泡沫分离; 乙醇; 甲基橙; 中药

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2008)06-1112-04

1 前言

泡沫分离技术是近几十年发展较快的分离技术, 因其具有设备简单、投资少、能耗小、操作方便和在很低浓度下能十分有效地回收或提取表面活性物质的特点而被应用于环保和冶金工业中, 近些年越来越多地用于提取蛋白质和中药有效成分如皂甙、总黄酮、多糖^[1-5]. 中药有效成分的浸取液不仅有水溶液, 还有乙醇水溶液, 目前所有文献报道的都是从中药浸取的水溶液中进行泡沫分离提取, 且只有部分文献将乙醇作为工艺参数来优化^[6-8], 有关乙醇水溶液体系的泡沫分离技术未见文献报道.

中药浸取的粗提液中成分复杂, 单一组分检测困难, 且存在较大误差. 中药成分如皂甙、蛋白质、树胶及部分高分子化合物因有亲水基和疏水基而具有表面活性^[9,10], 甲基橙含有亲水基磺酸基和疏水基偶氮苯, 是具有表面活性的化合物^[11], 因此与中药具有一定的相似之处, 且甲基橙为有色物质, 检测简便. 本研究组曾采用泡沫分离法提取绞股蓝中绞股蓝皂甙和处理甲基橙染料废水, 考察分析了部分工艺参数对体系分离效率的影响, 结果表明, 泡沫分离法对于中药有效成分^[1]和甲基橙都具有良好的分离效率. 本工作以甲基橙为研究体系, 研究泡沫分离法提取乙醇水溶液中甲基橙, 为泡沫分离技术用于乙醇-水体系的中药有效成分提取提供依据.

2 实验

2.1 实验材料、设备及仪器

试剂: 十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltrimethylammo-

nium Bromide, CTAB), 分析纯, 天津大茂化学试剂厂; 无水乙醇, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 甲基橙(Methyl Orange, MO), 分析纯, 天津大茂化学试剂厂. 仪器: 转子流量计(天津河东五环仪表厂), pHS-25 型 pH 计(上海精科雷磁), JYW-200B 自动张力仪(承德试验机有限责任公司), 752 型紫外-可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), U-3010 紫外-可见分光光度计(日本日立公司).

实验装置: 整个实验装置包括空气压缩机、转子流量计、气体分布器、泡沫分离塔和泡沫收集装置等, 简图如图 1^[12]所示. 其中, 泡沫分离塔材料为玻璃, 高 800 mm, 内径 30 mm, 底部开有一个取样口.

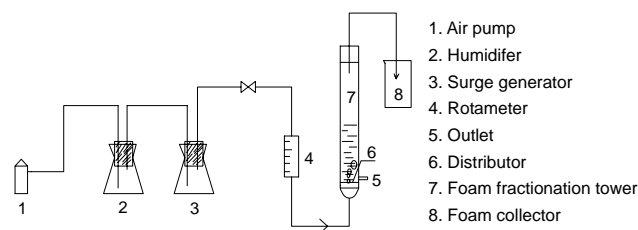


图 1 实验装置图^[12]

Fig.1 Schematic diagram of experiment apparatus^[12]

2.2 实验原理与方法

本实验采用的阳离子表面活性剂 CTAB 具有良好的起泡性能, 当 CTAB 与含 $-SO_3^-$ 的疏水阴离子(MO- SO_3^-)共存时, CTAB 带正电荷的“头部”(R₁R₂R₃-NH⁺Br)与带负电荷的 MO- SO_3^- 因静电引力而彼此靠近, 形成 CTAB-MO 络合物. CTAB-MO 络合分子具有较强的疏水性, 且其微粒具有较高的表面能, 对 CTAB 仍具有较强的吸附能力, 故可形成(MO-CTAB)_{1.5}_n 络合微粒^[13].

在泡沫分离过程中, CTAB 和络合物被吸附于鼓泡区液相主体的气泡上, 随气泡的上升, 在鼓泡区液相主体上方形成泡沫层, 随着泡沫离开泡沫层被消泡, CTAB 和络合物得到了富集. 随着乙醇体积分数的增大, 溶液的物理化学性质尤其是相平衡和界面性能有很大的改变^[14], 乙醇可以改变 CTAB 与甲基橙形成络合物的离子对常数, 使形成络合物的趋势变小^[13,15]. 因此, 乙醇-水体系中乙醇浓度对泡沫分离过程有重要的影响.

实验时, 将配制好的乙醇-甲基橙溶液 400 mL 注入泡沫分离塔内, 然后通入气体. 通过改变乙醇的体积分数、调节气体流量、调整 pH, 改变甲基橙和 CTAB 的浓度进行实验. 将泡沫从塔顶导出并收集, 120 min 时停止鼓泡, 从塔底取样.

2.3 分析方法

用 U-3010 紫外-可见分光光度计对乙醇体积分数为 20% 和 25%、甲基橙浓度为 20 mg/L 的乙醇-甲基橙溶液进行扫描, 发现其吸收峰都为 466 nm 且吸光度分别为 1.505 和 1.512, 故溶液中的乙醇体积分数微小变化对甲基橙的吸光度几乎没有影响. 由实验原理和波谱理论可知, CTAB 的加入对甲基橙的波谱性质会产生较大的影响, 实验结束后残液的吸光度在 0.001~0.09 范围内, CTAB 对甲基橙波谱的影响可忽略. 每组实验重复 3 次, 实验结束后取残液, 将 3 次收集的样品混合后测得其乙醇体积分数为 20%~23%, 以乙醇体积分数为 25% 的试剂空白为参比测残液的吸光度, 通过标准曲线求甲基橙浓度, 再利用物料衡算, 求出富集液的甲基橙浓度^[16].

$$\text{富集比} \quad \beta = [(C_i V_i - C_f V_f) / V_p] / C_i \quad (1)$$

$$\text{回收率} \quad R = (C_p / C_i) \times 100\% \quad (2)$$

式中, V_i , V_f 和 V_p 分别为初始料液、塔底残余液和富集液的体积, C_i , C_f 和 C_p 分别为初始料液、塔底残余液和富集液中甲基橙的浓度.

3 结果与讨论

3.1 单因素实验

3.1.1 乙醇体积分数的影响

图 2 为 30 mg/L 甲基橙、CTAB 浓度 80 mg/L 及 pH 6.0、气体流量 80 mL/min、装液量 400 mL 时, 乙醇体积分数对回收率和富集比的影响.

由图 2 可知, 回收率随乙醇体积分数增大有下降的趋势, 但变化不大, 富集比先上升后下降. 这可能与醇的增溶作用有关, 即乙醇含量增加导致泡沫中甲基橙含量增加, 而同时泡沫的稳定性依然较强, 故随乙醇体积

分数增大, 富集比上升. 当乙醇体积分数达 25% 时, 乙醇的破泡作用开始显著, 泡沫收集速率变慢, 泡沫夹液量也随之增大, 富集液中的甲基橙浓度下降, 富集比减小. 继续增大乙醇体积分数到 30% 时, 泡沫分离塔内不能形成稳定的泡沫层, 达不到提取甲基橙的目的. 因本实验的目的是在乙醇体积分数尽可能高的条件下提取甲基橙, 在乙醇体积分数为 25% 时, 可达到较高的回收率和富集比, 故后续实验中选择乙醇的体积分数为 25%.

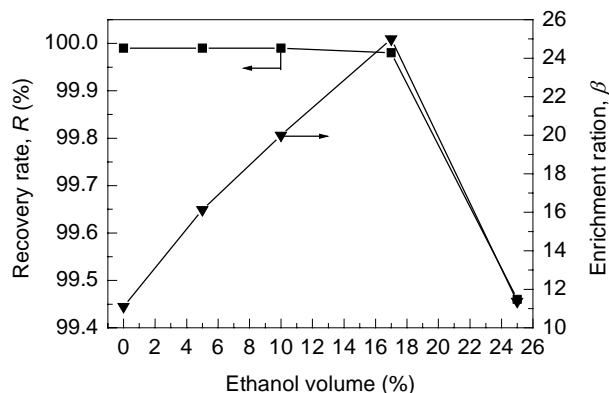


图 2 乙醇体积分数对回收率和富集比的影响
Fig.2 Effect of ethanol volume on R and β

3.1.2 气体流量的影响

图 3 为乙醇体积分数 25%、甲基橙浓度 30 mg/L、CTAB 浓度 80 mg/L 及 pH 6.0、装液量 400 mL 时, 气体流量对回收率和富集比的影响. 由图可看出, 随着气体流量的增大, 甲基橙回收率有缓慢上升的趋势, 富集比下降. 在气体流量较低时, 气泡在溶液中有较长的停留时间, 使气液的吸附传质得以充分进行, 泡沫的夹液量小, 故富集比较大. 气体流量较大时, 气液两相接触传质不充分, 泡沫层上升速度快, 泡沫夹液量大, 富集比下降. 本实验范围内气体流量增大, 回收率基本没有太大变化, 都在 98.75% 以上. 综合富集比和回收率及动

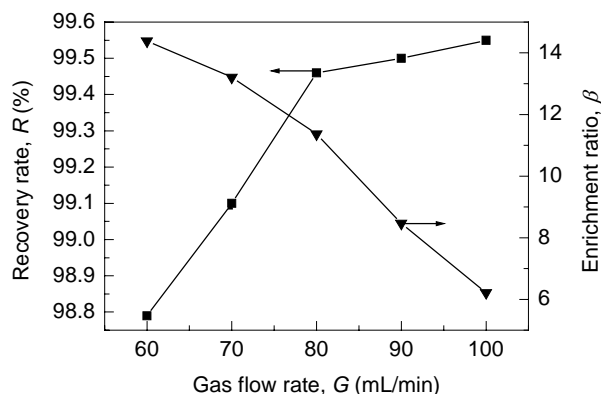


图 3 气体流量对回收率和富集比的影响
Fig.3 Effect of carrier-gas flow rate on R and β

力消耗, 80 mL/min 为适宜的气体流量。

3.1.3 pH 的影响

图4为乙醇体积分数25%、甲基橙浓度30 mg/L、CTAB浓度80 mg/L、气体流量80 mL/min、装液量400 mL时, pH对回收率和富集比的影响。由图可知, pH对分离效果有一定的影响。pH值较低时, H^+ 浓度高, 根据静电相吸的原理, H^+ 和 $R_1R_2R_3-NH^+Br$ 争夺 $MO-SO_3^-$, 使 $R_1R_2R_3-NH^+Br$ 与 $MO-SO_3^-$ 形成的络合物较少, 从而降低了 $MO-SO_3^-$ 的浓缩分离效果。随着pH升高, H^+ 浓度减小, $R_1R_2R_3-NH^+Br$ 与 $MO-SO_3^-$ 结合形成络合物的几率大大增加, 此时富集比增大。随着pH值进一步提高, 溶液中的 OH^- 增多, 可能是 OH^- 与 CTAB 发生反应, 对表面活性剂的活性造成一定影响, 也可能此时乙醇的破泡能力增强, 使泡沫的稳定性差, 无法形成稳定的泡沫流, 回收率和富集比都降低。因此, 若要得到较大的回收率和富集比, pH应控制在6.0左右。

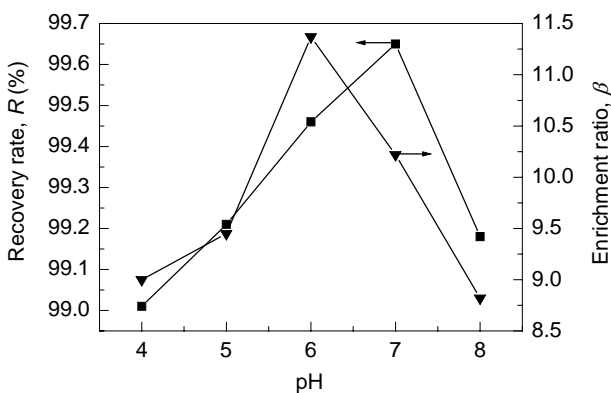


图4 pH对富集比与回收率的影响
Fig.4 Effect of pH on R and β

3.1.4 甲基橙浓度

图5为乙醇体积分数25%、CTAB浓度80 mg/L、pH 6.0、气体流量80 mL/min、装液量400 mL时, 甲基橙初始浓度对回收率和富集比的影响。由图可知, 甲基

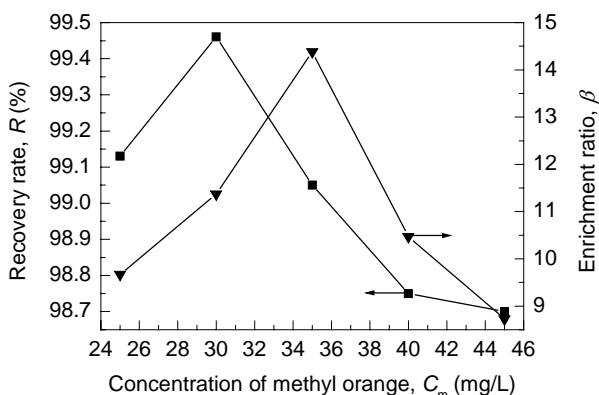


图5 甲基橙浓度对回收率与富集比影响
Fig.5 Effect of methyl orange concentration on R and β

橙浓度较低时, 可取得较高的回收率和富集比。这是因为甲基橙浓度低时, CTAB 和甲基橙的络合物在气-液界面的吸附量与甲基橙浓度呈线性关系, 并随浓度的增大而增大, 当浓度较高时, 表面吸附趋于饱和, 乙醇容易赶走气泡表面用于维持气泡的表面活性剂, 使泡沫不稳定, 泡沫聚并引发内回流, 故回收率和富集比都下降。因此, 只考虑单因素, 甲基橙浓度在35 mg/L具有较大回收率和富集比。

3.1.5 表面活性剂浓度

图6为乙醇体积分数25%、甲基橙浓度35 mg/L、气体流量80 mL/min、pH 6.0, 装液量400 mL时, CTAB初始浓度对回收率和富集比的影响。由图可知, 表面活性剂浓度很低时, 乙醇的破泡作用较明显, 使泡沫的稳定性差, 不能形成稳定的泡沫层, 不利于分离操作。当表面活性剂浓度较高时, 气泡上的表面吸附趋于饱和, 过量的表面活性剂会与已形成的络合物争夺有效的气-液表面, 富集液中的甲基橙浓度下降, 富集比反而减小。从图可看出, 表面活性剂浓度达到80 mg/L后, 回收率变化不大, 富集比达最大。所以, 最佳的表面活性剂CTAB浓度为80 mg/L。

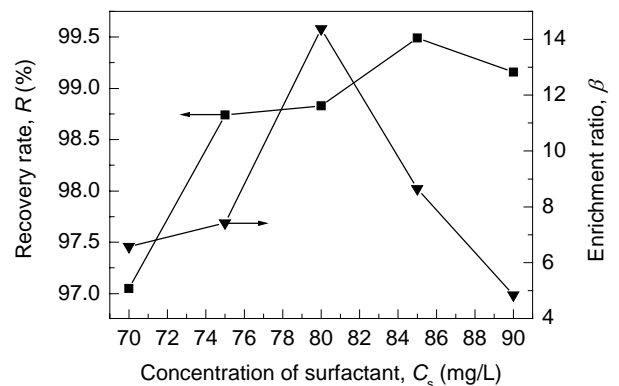


图6 表面活性剂浓度对回收率与富集比的影响
Fig.6 Effect of surfactant concentration on R and β

3.2 泡沫分离法提取乙醇-水体系中中药有效成分的可行性探讨

溶液中含有表面活性物质是泡沫分离的必要条件之一, 中草药中的皂甙、蛋白质、树胶及其他高分子化合物具有表面活性剂的特性, 能在强烈搅拌或沸腾时产生泡沫。

向泡载体系中加入乙醇有助于降低溶液的表面张力, 形成微小而稳定的泡沫, 当乙醇体积分数小于3%时, 少量乙醇能防止气泡合并增大, 得到细小均匀的气泡, 使一定体积的总吸附面积增大, 同时又能减少界面静电斥力, 因而能使吸附率升高, 使回收率和富集比随乙醇浓度的提高呈上升趋势^[7], 当乙醇浓度较高时, 虽

然有助于溶液产生丰富而细小的泡沫,但可能是乙醇易在气泡液膜表面顶走泡沫表面的表面活性剂,而其本身的链短又不能形成坚固的吸附膜而产生裂口,使泡内气体外泄,导致泡沫破裂;也可能是液膜表面的“修复”作用遭到破坏而起到消泡的作用^[8]。在泡沫分离提取乙醇水溶液中的甲基橙时,试图提高乙醇的体积分数以提取中药有效成分,但当乙醇体积分数达30%时,分离塔内未形成稳定的泡沫层,不再适合泡沫分离。

随着混合溶剂中乙醇的增加,乙醇起到了助溶剂和胶团结构破坏的作用,导致了表面活性剂的临界胶团浓度增加^[17]。故可通过在一定范围内提高表面活性剂浓度或加入稳泡剂来削弱乙醇的消泡作用。因此,用表面活性剂为捕捉剂,将泡沫分离技术应用于乙醇-水体系中中药有效成分提取在一定程度上具有可行性。

4 结论

采用泡沫分离法提取了乙醇水溶液中的甲基橙,并对泡沫分离乙醇-水体系中提取中药有效成分的可行性进行了研究,得出如下结论:

(1) 以十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂,采用泡沫分离技术可以有效提取乙醇体积分数为25%体系中的甲基橙,且富集比和回收率较高。操作条件为: pH 6.0, 气速 80 mL/min, 甲基橙浓度 35 mg/L, 表面活性剂浓度 80 mg/L, 在此操作条件下, 甲基橙的富集比为 14.38, 回收率在 98.5% 以上。

(2) 在一定范围内提高表面活性剂浓度或加入稳泡剂来削弱乙醇的消泡作用, 将泡沫分离技术应用于乙醇-水体系中中药有效成分提取在一定程度上具有可行性。

参考文献:

- [1] 王琳, 吴兆亮, 赵艳丽, 等. 泡沫分离绞股蓝粗提中绞股蓝皂苷的工艺研究 [J]. 中草药, 2008, 39(2): 203-206.
[2] 刘佳佳, 王晖. 泡沫法富集分离银杏叶有效成分工艺研究 [D]. 长

沙: 中南大学, 2004. 32-41.

- [3] 王良贵, 孙小梅, 李步海. 三七粗提液中皂甙与多糖泡沫分离的研究 [J]. 分析科学学报, 2003, 19(3): 267-269.
[4] 董惠茹, 王士辉. 溶剂浮选法分离富集麻黄草中有效成分 [J]. 分析化学, 2004, 32(4): 503-506.
[5] Dong H R, Bi P Y, Wang S H. Separation and Enrichment of Baicalin in SBG by Solvent Sublation and Its Determination by HPLC and Spectroscopy [J]. Anal. Lett., 2005, 38(2): 257-270.
[6] 肖波, 常志东, 马印臣, 等. 溶剂气浮法分离甲基异丁基酮模拟废水 [J]. 过程工程学报, 2008, 8(3): 472-477.
[7] 邓华陵, 胡之德. 水溶液中微量氯代十六烷基吡啶和十二烷基苯磺酸钠的分批泡沫分离行为研究 [J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2002, 38(2): 88-95.
[8] 曾文炉, 李宝华, 李浩然, 等. 微藻细胞的连续泡沫分离法采收 [J]. 化工学报, 2002, 53(9): 918-923.
[9] Wang Y, Greer D, McAllister T A. Effect of a Saponin-based Surfactant on Water Absorption, Processing Characteristics and in Vitro Ruminant Fermentation of Barley Grain [J]. Anim. Feed Sci. Technol., 2005, 118(3/4): 255-266.
[10] 修志龙, 张代佳, 贾凌云, 等. 泡沫分离法分离人参皂甙 [J]. 过程工程学报, 2001, 1(3): 289-292.
[11] 臧庆达, 李卓美. 丙烯酰胺-二氰二胺大单体及其苯乙烯共聚物的研究(II)—共聚物与甲基橙及其同系物的相互作用 [J]. 高等学校化学学报, 1992, 13(10): 1323-1326.
[12] 宋伟光, 吴兆亮, 卢珂, 等. 泡沫分离除去水溶液中微量硫酸根离子 [J]. 过程工程学报, 2008, 8(3): 489-493.
[13] 蒋治良, 袁伟恩, 潘宏程. 甲基橙-阳离子表面活性剂缔合微粒体系的光谱特性与变色效应 [J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2004, 22(3): 70-76.
[14] Enders S, Heike K. Interfacial Properties of Water+Alcohol Mixtures [J]. Fluid Phase Equilib., 2008, 263(2): 160-167.
[15] Rafati A A, Azizian S, Chahardoli M. Conductometric Studies of Interaction between Anionic Dyes and Cetylpyridinium Bromide in Water-Alcohol Mixed Solvents [J]. J. Mol. Liq., 2008, 137(1/3): 80-87.
[16] 何星存, 陈孟林, 兰柳春. 浮选法处理阳离子染料结晶紫废水的研究 [J]. 安全与环境学报, 2004, 4(4): 20-22.
[17] 李鞞, 张铭, 张金利, 等. 乙醇-水溶液中十六烷基三甲基溴化铵的自组装特性 [J]. 天津大学学报, 2006, 39(1): 5-9.

Extraction of Methyl Orange from Ethanol-Water System by Foam Separation

WEI Xuan-biao, WU Zhao-liang, LU Ke, ZHANG Fang

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Foam separation was applied to extraction of methyl orange from ethanol-water system with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as surfactant. The effects of ethanol volume, gas flow rate, pH, methyl orange concentration and surfactant concentration on its recovery rate were studied. The possibility of foam separation as an effective technology for extracting active components from traditional Chinese medicine in ethanol-water system was discussed. The results show that the recovery rate of methyl orange is above 98.5% and the enrichment ratio 14.38 under the conditions of ethanol volume 25%, pH 6.0, gas flow rate 80 mL/min, methyl orange 35 mg/L, and 80 mg/L CTAB of aqueous solution. The results also suggest that there exists possibility of extracting active components from traditional Chinese medicine in ethanol-water system by increasing the surfactant concentration in a certain range or foam stabilizer to weaken the defoaming effect of ethanol.

Key words: foam separation; ethanol; methyl orange; traditional Chinese medicine