

泡沫分离设备及工艺的研究进展

殷 昊,赵艳丽,李雪良,吴兆亮
(河北工业大学化工学院,天津 300130)

摘 要:泡沫分离技术是近些年得到重视的分离技术之一。泡沫分离设备依据设备结构和操作方式的不同分为简单泡沫塔和复杂泡沫塔。简单泡沫塔的操作方式包括批式操作、半批式操作、连续操作和半连续操作;复杂泡沫塔包括多级泡沫分离塔和带有内部构件的泡沫塔。文章分别综述了各自的作用机理和影响因素的研究进展,提出了可能存在的问题和需要解决的问题。

关键词:泡沫分离塔,表面活性剂,吸附

Advance in research and development of foam fractionation devices and technologies

YIN Hao, ZHAO Yan-li, LI Xue-liang, WU Zhao-liang

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

Abstract: Foam fractionation technique is one of the important fractionation technologies which has interested more researchers in recent years. Foam fractionation devices are categorized as simple and complex foaming towers according to their different structures. The operation methods of simple foaming towers are categorized as batch operation, semi-batch operation, continuous operation and semi-continuous operation. The complex foaming towers are categorized as multistage foaming towers and foam fractionation devices with the inner components. The operation mechanism and influence factors of each type were reviewed. The existing and possible problems were also presented.

Key words: foam fractionation column; surfactants; adsorption

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2010)08-0360-04

泡沫分离是吸附性气泡分离技术中的一种^[1-2]。由于气泡能够以极少量的液体提供极大的表面积,因此如果某种溶质能够选择性地吸附在气液界面,该溶质在泡沫中的浓度将大于其在主体液相中的浓度。这种技术最初用于矿物浮选、污水处理等领域。近年来,基于其在生物医药和食品工业领域的巨大应用潜力,泡沫分离技术在生物分离^[3-5]特别是分离稀溶液中蛋白质^[6-11]的过程中受到了越来越多的关注,因此泡沫分离技术是近些年得到重视的分离技术之一^[12-14]。泡沫分离所使用的设备通常称为泡沫塔(Foam Column)。关于泡沫分离技术应用的综述性文章很多,但是专门介绍各种泡沫分离设备的文章并不多见。文章根据泡沫塔中泡沫相和液相的运动方式以及设备结构复杂程度的不同,将近年来文献报道中出现过的泡沫分离设备进行分类,并对不同泡沫塔的特性及近年来的研究进展分别进行介绍,提出其中存在的、可能存在的和需要解决的一些

问题。

1 简单泡沫塔

1.1 简单泡沫塔的特征和操作方式

液池(Liquid Pool)位于泡沫层下方,泡沫层连续并且没有回流装置的泡沫分离设备称为简单泡沫塔。按照操作的连续性,简单泡沫塔可以在以下几种模式下运行。

1.1.1 批式操作(Batch Operation) 批式操作是一次性将待处理料液注入泡沫分离设备中,随后通入压缩气体鼓泡;当泡沫层达到所需高度后,立即切断供气,泡沫层在静止状态下进行排液(Foam Drainage);泡沫层持液率(Liquid Holdup)降低到所需水平后,再次通入压缩气体,新产生的泡沫层将排液完成的泡沫推出;如此反复,直至达到所需的收率。

批式操作允许泡沫在设备内长时间停留,排液可以充分进行,因此能够得到很低的持液率和很高的富集比。但是,由于鼓泡和排液都是间歇进行,设备的有效运行时间缩短,降低了设备的利用率和处理能力。因此这种操作方式主要是实验室内用来研究静态泡沫(Standing Foam)排液规律^[15-16],在实际工业化生产中并不多见。

收稿日期:2009-11-20

作者简介:殷昊(1979-),女,硕士在读,讲师,研究方向:生物化工。

基金项目:天津市应用基础及前沿科技研究计划重点项目(08JCZDJC25200)。

1.1.2 半批式操作 (Semi-batch Operation) 半批式操作常与批式操作混淆。之所以称之为“半批式”是因为这种操作方式料液的加入是一次性的,而鼓泡是连续的。排液是在泡沫向上运动过程中同时进行的,排液时间由鼓泡气速和设备尺寸决定;持续鼓泡直至达到所需的收率后排放残液,一次操作完成。

半批式泡沫分离^[17]操作简单、设备利用率高、处理量大,是工业化生产中常用的操作方式。但该方式中鼓泡气速对泡沫排液有直接的影响,因此对气速要求比较苛刻。

1.1.3 连续操作 (Continuous Operation) 在鼓泡过程中通过泵设备将料液连续注入分离设备内,同时排放残液。连续操作根据新鲜料液注入的位置不同又可以分为并流操作 (Co-current Column) 和逆流操作 (Counter-current Column)。前者是将新鲜料液直接加入到液池中,而后者是将新鲜料液加入到泡沫层中^[17-19]。

连续操作具有和半批式操作相似的特征,也是工业化生产中常用的操作方式。但是当目标物质在气泡表面吸附较慢时,进料速度不可能很大,否则塔底排放的残液中目标物质含量过高,影响收率;而如果进料速度太低,则失去了连续操作的意义。因此,连续操作多用于污水处理等领域,而很少用于回收发酵液中昂贵的医药中间体等产物。

1.1.4 半连续操作 (Semi-continuous Operation) 半连续操作处于半批式操作和连续操作之间。新鲜的料液不断补充到液池中,连续鼓泡,但是塔底没有残液排出。半连续操作对工业化生产没有显著的意义,但是它可以弥补由鼓泡造成的液池液面降低,维持恒定的泡沫层高度和液池深度,减缓液池中原料液浓度的下降,在一定时间内提供稳定的操作条件,适合实验室中研究泡沫分离机理使用。

1.2 简单泡沫塔分离效果的影响因素

与其他分离方法类似,影响简单泡沫分离效果的因素可以分为溶液体系性质、设备结构和操作条件三类。其中溶液体系性质包括溶液的 pH、黏度、密度、表面活性剂浓度以及离子强度等;设备结构包括液池深度、泡沫层高度、气体分布器孔径、开孔率等;操作参数主要是气速、温度等。关于各个因素对分离效果的影响,Lockwood、Bummer 和 Jay 等人做过详细的阐述^[8],在此不再赘述。需要指出的是,虽然普遍认为溶液 pH 位于目标蛋白质等电点处时泡沫分离效果最好^[20-21],但是在很多情况下,位于等电点处的蛋白质会发生不可逆的失活变性,并最终影响到实际收率。乳链菌肽就是一个典型的例子,它的等电点在 pH11 左右,而其最稳定的 pH 却在 2~3,一旦 pH 达到 7 以上,其活性很快就会消失^[22]。

2 复杂泡沫塔

简单泡沫塔的分离效果受到目标物质在气泡表面吸附能力和泡沫排液能力的限制,而通过改变体系性质来改善目标物质的吸附能力需要考虑目标物质的承受能力,因此调节范围又受到限制。此外,许多操作条件对泡沫分离富集比和回收率的影响是相

反的,优化起来相当困难。为了解决这些问题,人们设计了各种具有复杂结构的泡沫分离设备。我们将复杂泡沫塔分为多级操作泡沫塔和具有内部构件的泡沫塔两种来进行介绍。这里需要说明一下,带有回流操作的简单泡沫塔相当于是两级泡沫分离塔,不再单独介绍。

2.1 多级泡沫分离

多级泡沫分离的根本特征是将收集到的泡沫液再次进行鼓泡,其原理是通过提高主体液相中的吸附质浓度来增加其在气泡表面的吸附密度:按照 Langmuir 吸附等温线,在主体液相浓度较低的情况下,吸附质的表面吸附密度随其在主体液相中的浓度增加而增加。这样每经过一次破泡-鼓泡操作,泡沫液的浓度就得到一次提高。

多级泡沫分离设备按其结构可以分为结构紧密型和结构松散型两类。结构紧密型多级泡沫分离设备的分离单元之间结合紧密,通常有共用的管道等。结构松散型多级泡沫分离是将多个简单泡沫塔串联起来操作,泡沫浓缩液在各个单元之间流动。

2.1.1 结构紧密型多级泡沫塔 早在 1978 年,Leonard 和 Blacyki^[23]就设计了一种多级泡沫分离设备用来提高几种颜料的分离效果。这个设备各单元的液池水平排列,用挡板隔开,但是相邻两个单元之间的主体液相可以通过管道沟通。较低分离单元产生的泡沫在挡板的作用下直接混合到下一级的液相中去,运动方向总体上为水平。该设备没有消泡装置,只能用于泡沫稳定性较差的体系,如果泡沫稳定性太高,则会出现泡沫溢出现象。但这也是这种设备的优点之一:设备的泡沫层高度理论上为零,泡沫在各个单元的停留时间极短,即便是稳定性很差的泡沫也可以正常运行。该设备的另一个特点是可以允许大气速操作,但是由于不同的分离单元之间共用同一个气体分布器,因此不能单独调节各个单元的气速。

Darton 等人设计了一种类似于精馏塔的结构紧密型多级泡沫分离塔^[24]。该设备带有机消泡装置,克服了前面提到的设备只能用于泡沫稳定性较差体系的缺点。各个分离单元垂直排列,每一级都有独立的鼓泡装置,可以分别调节气速。各级之间没有返混,较高级的主体液相完全来自于较低分离单元的泡沫液,因此效率较高。其缺点是需要额外的动力输入,并且机械消泡设备的效果在不同的体系下差别很大。同样,对这种设备来说,理论泡沫层高度为零,泡沫层排液作用没有得到充分利用。

2.1.2 结构松散型多级泡沫塔 上一级残液作为下一级操作的料液。由于这种操作实际上是多个连续操作简单泡沫塔的串联,每个单元都可以用作简单泡沫塔,并可以独立调节,灵活性很高。其缺点是结构松散、体积大、能耗高。

还有一种和上述设备外观类似,但本质完全不同的结构松散型多级泡沫塔。在这种设备中,各个分离单元之间流动的不是泡沫浓缩液,而是主体液相。较高单元的主体液相来自于上一级分离后的残

留液,随着分离级别的升高,泡沫浓缩液中吸附质的浓度非但不升高,反而降低。显然这种设备有利于回收率的提高,而不利于提高富集比。Morgan 和 Wiesmann 利用具有 4 个分离单元的该设备处理含有非离子表面活性剂的洗涤废水,获得了很高的去除率^[24]。如果用来回收发酵液中的昂贵产物,也有望得到较高的收率。

2.2 带有内部构件的泡沫塔

对于某些特定的体系,多级泡沫分离在一定程度上可以提高富集比和回收率。但是从 Langmuir 吸附等温线可知,当吸附接近饱和之后,吸附质在气液界面的吸附密度将不再随主体液相浓度提高而升高,而且主体液相中表面活性剂浓度升高会带来溶液流变特性的变化(如黏度增大),使泡沫层的排液速率减慢,富集比降低^[25]。对于蛋白质体系来说,多级泡沫分离涉及到多次的破泡和鼓泡,由于失活性造成目标物质收率降低的可能性也增大^[26-27]。鉴于这些问题,一些研究者开始研究通过在简单泡沫塔内添加构件来改善其性能。根据安装位置和作用方式的不同,泡沫塔内部构件可以分为液层构件和泡沫层构件。前者可以改变泡沫塔液池连续的液相以及作为分散相的气泡的流动状态,后者主要是通过改变泡沫层的几何结构来增强泡沫排液,降低出口持液率。与多级泡沫分离通过提高气泡表面吸附密度不同的是,泡沫塔内部构件主要是通过增强泡沫层排液,降低出口持液率来提高富集比的。

2.2.1 液层内部构件 Bando, Kuze, Sugimoto 等人将一个套筒插入到简单泡沫塔的液池中,构造了一个类似于气升式反应器的设备来除去废水中的金属离子^[28]。在这种设备的套筒和塔壁之间的空隙可以形成环流,使小气泡不能离开液面到达泡沫层。这样,构成泡沫层的气泡都是持液能力较低的大气泡。这个设计考虑到了气泡大小对泡沫持液率的影响,却存在很多问题。首先,导筒内向上的液流会缩短气泡与主体液相的接触时间,不利于表面吸附的进行。其次,没有必要使用间接的方式来控制小气泡,通过增大气体分布器的孔径可以直接产生大气泡。

2.2.2 泡沫层内部构件 与液层构件相比,泡沫层内构件能够直接作用于泡沫本身。Krugluakov 和 Khaskova^[29]在泡沫层中使用了一个覆盖有 60m 金属丝网的筒式过滤器,通过抽真空在丝网内侧产生负压,将泡沫中含有的间隙液吸出,进而降低泡沫的持液率。这种设备结构和操作都较复杂,在实验室中作为研究使用具有一定的意义,但是没有太多的实用价值。并且,作者并未说明该构件运行时,邻近丝网表面的气泡液膜会不会被破坏。

Tsubomizu、Horikoshi、Yamagiwa 等人^[30]在带回流泡沫分离塔的泡沫层内插入了四个筛板,称气泡经过筛板的小孔时其夹带的一部分间隙液会被刮蹭下来,使得通过筛板后的泡沫持液率降低,最终富集比提高。理论上讲,通过较高一层筛板向上的泡沫流量应该小于通过其下方筛板的泡沫流量。对进出这两层筛板之间空间的液体进行物料衡算可知,这个

空间内必然有液体积聚。但是这篇文章的作者称,系统达到稳定后筛板之上没有液体积聚。这个问题还有待于进一步研究。此外,小孔的刮蹭作用是否对泡沫的持液率有影响并未得到理论上的证实。

除了上述具有内部构件的泡沫分离设备外,文献中还可以见到少量其他结构的泡沫分离设备,如 Ito 和 Bethesda 发明的对流螺旋泡沫分离塔^[31],因其不具有普遍性意义,在此不再详细介绍。

3 结语

与简单泡沫塔相比,复杂泡沫塔在一定程度上突破了简单泡沫塔的局限性,是泡沫分离技术的发展趋势。其中多级泡沫分离因作用原理与简单泡沫塔相近,研究和应用均较带有内部构件的泡沫分离设备广泛。相比之下,由于内部构件作用机理复杂,某些现象无法做出合理的解释,效果也难以保证。这些问题的解决,有待相关流体力学理论的进一步发展。

参考文献

- [1] Lemlich R. Adsorptive Bubble Separation Methods foam fractionation and techniques [J]. Ind Eng Chem, 1968, 60(10): 16-29.
- [2] 邓修. 泡沫吸附分离技术进展 [J]. 石油化工, 1984, 13(94): 627-635.
- [3] 李金, 吴兆亮, 赵艳丽, 等. 泡沫分离法除去水溶液中微量铜离子的工艺研究 [J]. 过程工程学报, 2007, 17(4): 679-683.
- [4] 宋伟光, 吴兆亮, 卢柯, 等. 泡沫分离除去水溶液中微量硫酸根离子的工艺研究 [J]. 过程工程学报, 2008, 18(3): 86-90.
- [5] 王琳, 吴兆亮, 赵艳丽, 等. 泡沫分离绞股蓝粗提液中皂甙的工艺研究 [J]. 中草药, 2008, 39(2): 203-206.
- [6] 谭相伟, 吴兆亮, 贾永生, 等. 泡沫分离技术在蛋白质多元体系分离中的应用 [J]. 化工进展, 2005, 4(5): 510-513.
- [7] Davis J P, Focgeding E A. Comparisons of the foaming and interfacial properties of whey protein isolate and egg white proteins [J]. 2007, 20(3): 282-289.
- [8] Lockwood C E, Bummer P M, Jay M. Purification of proteins using foam fractionation [J]. Pharmaceut Res, 1997, 14(11): 1511-1515.
- [9] 殷钢, 周蕊, 李琛, 等. 糖-蛋白质混合体系泡沫分离过程研究 [J]. 化学工程, 2001, 28(6): 34-37.
- [10] Maruyama H, Seki H, Suzuki A, et al. Batch foam separation of A soluble protein [J]. Water Research, 2007, 41(3): 710-718.
- [11] Aksay S, Mazza G. Optimization of protein recovery by foam separation using response surface methodology [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 79(2): 598-606.
- [12] Linke D, Zorn H, Gerken B, et al. Laccase isolation by foam fractionation—new prospects and an old process [J]. Enzyme and Microbiol Technology, 2007, 40(4): 273-277.
- [13] Moussani, Seki H, Javidnejad M. Separation of Hg(II) by foam fractionation in the acidic range effect of complexation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(1-2): 187-193.

- [14] 董红星,孙兆中,裴健,等.铁盐共沉淀泡沫分离去除水中去污水中铬离子[J].化工学报,2006,57(9):2116-2122.
- [15] Bhakta A,Ruckenstein E.Drainage of a standing foam [J].Langmuir,1995,11:1486-1492.
- [16] Bhattacharjee S,Kumar R,Gandhi K S.Modelling of protein mixture separation [J].Chem Eng Sci,2001,56:5499-5510.
- [17] Saleh Z S,Hossain M M.A study of the separation of proteins from multicomponent mixtures by a semi-batch foaming process[J].Chemical Engineering and Processing,2001,40:371-378.
- [18] Kinoshita T,Ishigaki Y,Yamaguchi K, et al. Noval operational method of continuous foam separation of gold-injection of metal and/or surfactant solutions into rising foam bed [J].Separation and Purification Technology,2007,52(2):357-362.
- [19] Maruyama H,Suzuki A,Seki H, et al.Enrichment in axial direction of aqueous foam in continous foam separation [J].Biochem Eng J,2006,30(3):253-259.
- [20] Maruyama H,Suzuki A,Seki H.Adsorption of water soluble proteins onto bubbles in continous foam separation [J].J Colloid Interf Sci,2000,224:76-83.
- [21] Jeong G T,Park E-S,Wahlig V L, et al.Effect of pH on the foam fractionation of Miosa Pudica L seed [J].Ind Eng Chem Res,2004,43:422-427.
- [22] Liu W,Hansen J.Some chemical and physical properties of nisin, a small-protein antibiotic produced by Lactococcus Lactis [J].App Environ Microb,1990,56(8):2551-2558.
- [23] Leonard R A,Blacykl J D.Mutistage bubble fractionator [J].Ind Eng Chem Process Des Dev,1978,17(3):358-361.
- [24] Darton R C,Supino S,Sweering K J.Development of a multistaged foam fractionation column [J].Chem Eng Process,2004,43:477-482.
- [25] Morgan G,Wiesmann U.Single and multistage foam fractionation of brinse water with alkyl ethoxylate surfactants [J].Separ Sci Technol,2001,36:2247-2263.
- [26] Liu Z,Liu Z,Wang D, et al.On the denaturarion of enzymes in the process of foam fractionation [J].Bioseparation,1998,7:167-174.
- [27] Clarkson J R,Cui Z F,Darton R C.Protein denaturation in foam I mechnism study [J].J Colloid Interf Sci,1999,215:323-332.
- [28] Bando Y,Kuze T,Sugimoto T, et al.Development of bubble column for foam separation [J].Korea J Chem Eng,2000,17(5):597-599.
- [29] Kruglyakov P M,Khaskova T N.Adsorption accumulation of proteins and dyes in foams of solutions and waste water [J].Colloids and surfaces A: Physicochem Eng Aspects,2005,263:400-404.
- [30] Tsubomizu H,Horikoshi R,Yamagiwa k, et al.Effect of perforated plat on concentration of polycvingl alcohol, by foam fractionation with external reflux [J].J chem Erg Tap.2003,36(9):1107-1110.
- [31] Ito Y,Bethesda.Method for continuous countercurrent foam separation [P].US Patent,615,805,1986-10-7.

(上接第136页)

当分散成糊后,其整体表现出均匀稳定的特性。

表2 酶促和非酶促两性淀粉透光率对比

样品 名称	透光率 0h	透光率 24h	下降率 (%)	D_A/D_C
酶促两性	21.50	21.40	0.47	0.4161
非酶促两性	24.00	19.70	17.92	0.3687
原淀粉	26.50	20.20	23.77	-

3 结论

3.1 与非酶促法相比,酶促磷酸型两性淀粉取代度大大提高。

3.2 在扫描电镜下,酶促法制备的两性淀粉颗粒保持了淀粉的颗粒结构,表面出现鱼鳞状,并分布小孔。

3.3 X-衍射图像显示其晶体结构与木薯原淀粉一致,都为A型。但酶促两性淀粉的衍射峰强度、结晶度比木薯原淀粉和非酶促两性淀粉低。

3.4 酶促两性淀粉糊的透明度高于非酶促两性淀

粉,酶促两性淀粉糊的冷糊、热糊稳定性增强。

参考文献

- [1] Pavgi - Upadhye S, Kumar A. Immobilisation of Starch Phosphorylase from Bengal Gram Seeds; Production of Glucose-1-phosphate [J]. Genetic Engineer and Biotechnologist, 1996, 16(3):145.
- [2] 曾洁,李新华,高海燕.酶解和发酵对交联淀粉应用性质的影响[J].中国粮油学报,2004(5):29-33.
- [3] 徐忠,刘明丽.玉米交联微孔淀粉制备工艺的研究[J].食品科学,2007,28(2):94-98.
- [4] 周琼,张涛,刘雄,等.交联微孔淀粉基本性质的研究[J].食品与发酵工业,2005,31(8):19-22.
- [5] Kasemsuwan T, Jane J L. Quantitative method for the survey of starch phosphate derivatives and starch phospholipids by P-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Cereal Chemistry, 1996, 73:702-706.