

乳化液膜提取浓缩柠檬酸的研究

林 立

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

牟 明 仁

(辽宁省进出口商品检验局 大连 116001)

摘 要 本文研究了采用 W/O 型乳化液膜提取柠檬酸过程中影响柠檬酸传质的主要因素, 讨论了载体、助溶剂、内相反萃试剂等对柠檬酸萃取的影响。实验结果表明: 柠檬酸的提取率随载体三烷基胺(C7~10)和内相反萃试剂 Na_2CO_3 浓度的增加而增加。膜相中加入正辛醇能显著提高柠檬酸的传质速率。

关键词 液膜, 柠檬酸, 提取

近年来, 对于发酵产物柠檬酸的提取, 国内外均采用传统的钙盐法^[1]生产工艺。该法尽管能得到质优的柠檬酸晶体, 但是操作步骤繁多、分离周期长、能耗大、成本高、收率低(60%~70%), 固体废物处理困难。为了变革传统的柠檬酸提取工艺, 许多科研工作者都致力于新工艺的研究, 如溶剂萃取法^[2,3], 离子交换树脂法^[4~7], 电渗析法等^[8], 然而采用乳化液膜提取柠檬酸的研究报道很少。

液膜技术^[9]打破了传统液-液萃取过程中固有的平衡限制, 把液-液萃取中的萃取与反萃取两个过程合并为一步完成, 能有效地从溶液特别是稀溶液中回收富集各种金属离子、有机、无机离子或物质, 同时也能从废水中把有害的离子或物质除去或回收。由于它具有传质速率快、分离效率高等特点, 引起了国内外学者的广泛关注。

本文研究了液膜法提取浓缩柠檬酸过程中影响柠檬酸传质的主要因素, 建立了化学物理性质稳定的液膜体系, 为深化液膜法提取有机酸的研究, 实现液膜法“就地”提取分离发酵产物有机酸新工艺奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

稀释剂: 煤油, 表面活性剂: L-113工业纯。载体: 磷酸三丁酯(TBP)化学纯, 三烷基胺(TAA C7-10)化学纯。正辛醇、柠檬酸、碳酸钠、氢氧化钠、醋酸等其他试剂均为分析纯。

高剪切混合乳化机, W8401 直流稳压电源, UV-240紫外分光光度计。

1.2 分析方法

柠檬酸分析, 醋酸-吡啶比色法。

1.3 柠檬酸提取率计算

柠檬酸提取率是以原料液与萃取液中柠檬酸浓度的差值与原料液柠檬酸浓度之比来表示, 计算公式为

$$E\% = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}} \times 100$$

其中 E: 提取率, C_{i0} : 初始柠檬酸料液浓度, C_i : 萃取时间为 t 时, 料液中柠檬酸浓度。

1.4 实验操作

缓慢地将内相碱性溶液按照一定比例滴加到含有表面活性剂和载体的煤油膜相中, 经高速剪切乳化制成稳定的 W/O 乳状液, 然后将乳液分散到柠檬酸料液中形成 W/O/W 体系。定时地取样, 过滤后用比色法测定料液中

* 大连轻工学院92级学生靖毅、李龙厚参加部分实验工作

1996-03-26收稿

柠檬酸浓度。未加注明时,实验采用的油内比 $R_{oi} = 3:1$, 乳水比 $R_{ew} = 1:4$ 。

2 结果与讨论

2.1 载体及其浓度的影响

柠檬酸属于 Lewis 酸。因此在萃取过程中选择适当的具有 Lewis 碱官能团的络合萃取剂,即载体是十分关键的。实验选用中强 Lewis 碱性络合剂磷酸三丁酯 (TBP) 和 Lewis 碱性更强的三烷基胺进行探索性实验,结果如图 1 所示。TBP 对柠檬酸的萃取效果并不理想,而三烷基胺对柠檬酸有较强的络合萃取能力,三烷基胺作载体时其浓度对柠檬酸传质影响的实验结果如图 2 所示。载体浓度从 1% 增加到 8%, 柠檬酸的传质速率有很大差异。对于相同初始浓度的柠檬酸料液来说,当载体浓度较低时,柠檬酸很难萃取,随着载体浓度的增加,柠檬酸的传质速率明显提高。这是因为载体浓度增加时,膜相中络合物的浓度则随之增大,因此膜的传质推动力变大,从而加快了传质速率。然而当载体浓度超过 8%, 柠檬酸的传质速率不再继续随载体浓度的增加而加快。造成这种现象的原因是与载体在膜表面吸附有关。

2.2 膜相助溶剂的影响

为了进一步加快柠檬酸的络合反应速度,获得更好的萃取效果,实验中在膜相中加

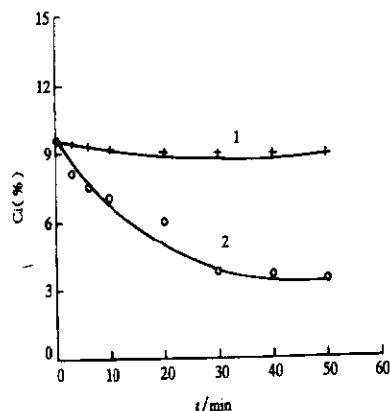


图1 不同载体对柠檬酸萃取的影响

1. TBP, 2. TAA

入正辛醇与煤油稀释剂组成混合溶剂体系,

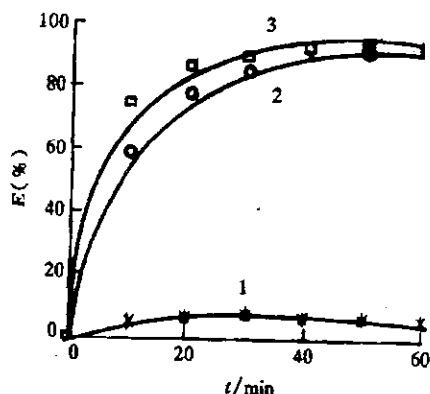


图2 三烷基胺浓度对萃取的影响

1. 1%, 2. 4%, 3. 8%

对正辛醇作为助溶剂的作用进行初步试探,结果如图 3 所示,膜相中加入 5% 正辛醇能够明显地提高柠檬酸的萃取率。这是由于正辛醇能够为三烷基胺与柠檬酸形成的络合物提供良好的溶解性能,使缔合生成的络合物顺利地溶入有机膜相,促进了络合物在膜相传质。

2.3 内相反萃试剂的影响

采用 NaOH 或 Na_2CO_3 作液膜的内相反萃试剂,柠檬酸的萃取效果均比较理想,但

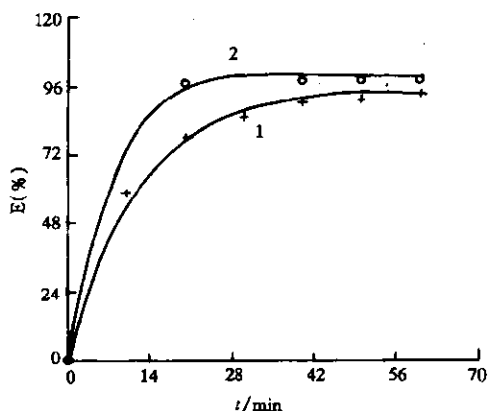


图3 正辛醇对萃取的影响

1. TAA, 2. TAA+正辛醇

Na_2CO_3 作内相时萃取效果更佳,从图 4 看出, Na_2CO_3 浓度越高,柠檬酸的萃取效果越好。其主要原因是由于内相试剂浓度较高,膜相间传质推动力亦大,因此加快了柠檬酸的传质。柠

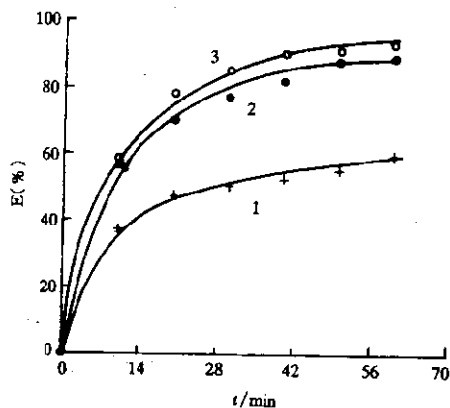


图4 内相试剂 Na_2CO_3 浓度的影响

1. 5%, 2. 10%, 3. 20%

柠檬酸的提取率随载体及内相反萃试剂浓度的增加而增加;基于对柠檬酸传质的考虑,提出了以

三烷基胺(C7-10)为载体的液膜体系萃取柠檬酸的最佳含量为5%~8%,内相 Na_2CO_3 溶液浓度为15%~20%。膜相中加入正辛醇能明显地提高柠檬酸的萃取率。

参 考 文 献

- [1] 金其荣. 有机酸发酵工艺学, 北京: 轻工业出版社, 1985, 264.
- [2] 伊 敏. 北京大学学报(自然版), 1987, 4: 30~37.
- [3] 王志华. 高等学校化学学报, 1992, 9: 1153~1156.
- [4] 王建龙. 食品与发酵工业, 1993, 5: 20.
- [5] 李 忠. 离子交换与吸附, 1992, 8(2): 97~110.
- [6] Santi Kulprathipanja, U. S. Patent, 4 924 027, 1990.
- [7] Santi Kulprathipanja U. S. Patent, 4 851 574, 1989.
- [8] 王怀德. 膜科学与技术, 1992, 12(3): 44~48.
- [9] N N Li. U. S. Patent, 3 410 794; 1968.

THE EXTRACTION OF CITRIC ACID BY LIQUID SURFACTANT MEMBRANE

Lin Li

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences Dalian 116023)

Mu Mingren

(Liao Ning Import and Export Commodity Inspection Bureau Dalian 116001)

Abstract liquid Surfactant membranes (LSMs) were applied to the separation of citric acid from an aqueous feed solution. The effect of variables such as carrier, synergistic diluent, stripping agent, on citric acid transport were investigated. The experimental results showed that the extraction percent of citric acid was increased by an increase in concentration of carrier and stripping agent. The transport rate of citric acid was also increased by adding 5% octanol to the membrane phase

Key words Liquid Surfactant membrane, citric acid, extraction