

- [3] Huang Y C, Yeh M K, Chiang C H. Formulation factors in preparing BTM-chitosan microspheres by spray drying method [J]. *Inter J Pharm*, 2002, 242(1-2): 239-242.
- [4] Desai K G, Park H J. Effect of manufacturing parameters on the characteristics of vitamin C encapsulated tripolyphosphate-chitosan microspheres prepared by spray-drying [J]. *J Microencapsul*, 2006, 23(1): 91-103.
- [5] Corrigan D O, Healy A M, Corrigan O I. Preparation and release of salbutamol from chitosan and chitosan co-spray dried compacts and multiparticulates [J]. *Eur J Pharm Biopharm*, 2006, 62(3): 295-305.
- [6] 张瑞涛, 王 晖, 陈 丽. 均匀设计法筛选盐酸川芎嗪促透剂组方的最佳配比[J]. *中草药*, 2007, 38(1): 50-52.
- [7] 丁广斌, 沈 腾, 徐惠南, 等. 磷酸川芎嗪骨架片的研制及其体外释药[J]. *中国医药工业杂志*, 2001, 32(4): 157-159.
- [8] 李凤前, 胡晋红, 朱全刚, 等. 干粉未吸入环丙沙星缓释微球的制备及其体外释药调控[J]. *中国药理学杂志*, 2002, 37(2): 110-113.

连续式泡沫浮选分离青黛的研究

王虎山¹, 张艳艳¹, 蒋巧梅¹, 韩 丽¹, 杨 明^{1*}, 邹文栓²

(1. 成都中医药大学, 四川 成都 610075; 2. 四川大学 分析测试中心, 四川 成都 610054)

摘 要:目的 研究连续式泡沫浮选分离青黛最佳工艺条件。方法 以青黛中靛蓝质量分数和回收率为指标, 对捕收区高度、泡沫层高度、冲洗水速率、给料速率、充气速率进行了单因素考察, 研究其对连续式泡沫浮选青黛的影响效果并优化其工艺参数。结果 捕收区高度为 1.5 m, 泡沫层高度为 30 cm, 给料速率为 0.1 cm/s, 冲洗水速率为 0.01 cm/s, 充气速率为 1.5 cm/s, 在此条件下青黛浮选回收率可达 75% 以上, 靛蓝质量分数在 5.0% 以上。结论 连续式泡沫浮选分离青黛工艺稳定可行, 为中试放大提供了一定依据。

关键词:青黛; 连续式泡沫浮选; 靛蓝

中图分类号: R286.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)05-0682-04

Separation of *Indigo Naturalis* by foam flotation technique in a continuous mode

WANG Hu-shan¹, ZHANG Yan-yan¹, JIANG Qiao-mei¹, HAN Li¹, YANG Ming¹, ZOU Wen-quan²

(1. Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 610075, China; 2. Analytical and Testing Center of Sichuan University, Chengdu 610054, China)

Abstract; Objective To study the process of foam flotation in separation of *Indigo Naturalis* in a continuous mode and to optimize the operational conditions. **Methods** Taking content and rate of recovery rate of indigo as index to investigate the single factors, such as the height of collecting region, the height of froth layer, flushing water rate, delivery rate, air flow rate, and aerating velocity, to study the effect of continuous foam flotation on *Indigo Naturalis*, and to optimize the process conditions finally. **Results** The flotation performance is good when the height of collecting region is 1.5 m, the height of froth layer is 30 cm, the delivery rate is 0.1 cm/s, the flushing water rate is 0.01 cm/s, the aerating velocity is 1.5 cm/s. The recovery rate of indigo is more than 75% and indigo content is over 5.0%. **Conclusion** Foam flotation technique is stable and can be used to the separation of *Indigo Naturalis* in a continuous mode. And this study is the foundation of semi-works production of *Indigo Naturalis*.

Key words: *Indigo Naturalis*; foam flotation in a continuous mode; indigo

青黛为爵床科植物马蓝 *Baphicacanthus cusia* (Nees) Bremek.、蓼科植物蓼蓝 *Polygonum tinctorium* Ait. 或十字花科植物菘蓝 *Isatis indigotica* Fort. 的叶或茎叶经加工制得的干燥粉末或团块。青黛由 10% 左右的有机成分和 90% 左右的无机成分组成^[1], 主要有效成分靛蓝和靛玉红为同分异构

体, 均不溶于水。青黛传统产地加工是将粗靛加水后, 通过搅拌产生大量泡沫, 捞取泡沫晒干即得, 其操作方式与泡沫浮选工艺基本一致。本课题组采用间歇式分离, 将粗靛加适量水搅拌均匀后作为原料(原矿), 控制气体流速, 并快速加入浮选柱, 调整使泡沫夹带尽量少, 泡沫破泡干燥后即青黛(精矿),

收稿日期: 2007-07-01

基金项目: 国家“十五”科技攻关重点项目 (2004BA721A43)

作者简介: 王虎山(1973—), 男, 甘肃武威人, 中药学博士, 研究方向为中药新技术新剂型研究。

Tel.: (028) 61800456 E-mail: wtigers@126.com

* 通讯作者 杨 明 Tel.: (028) 61800456 E-mail: yangming16@126.com

待残液(尾矿)中颜色由蓝变为墨绿且泡沫不稳定时停止,滤过、干燥,分别测定粗靛、青黛及残渣的物料量及其中靛蓝的量。结果泡沫分离法可使确定指标靛蓝纯度提高,回收率较高。存在的问题是处理效率低下,可能是间歇式操作时实验设备有关,与气泡偏大,气含率低,分离柱高度低,气泡捕捉的颗粒较少时便排出有关,故拟采用连续式操作,研究设备及操作参数等因素对浮选效果的影响。

1 材料与仪器

粗靛(含靛蓝 1.85%~1.90%)由四川江油恒源药业提供,靛蓝对照品(批号 110716-200206,中国药品生物制品检定所),甲醇(色谱纯),盐酸等其他试剂均为分析纯(成都科龙试剂),水为重蒸水。

UV-1700 紫外分光光度计(日本岛津);LZB-4 玻璃转子流量计(浙江振兴流量仪表厂);ACO-007 型空气压缩机(浙江森森实业有限公司);SZ-93 自动双重纯水蒸馏器(上海亚荣生化仪器厂)。

实验室浮选柱外径 65 mm,内径 60 mm,总高度为 1.8 m。考虑到不同物料对浮选柱的高度要求不同,浮选柱分段制造组装,气泡发生装置可灵活布置在浮选柱底部。为了便于观察柱内的浮选状况,采用玻璃制造。浮选柱底部接软管排出底流残液,用底流阀控制残液流速。空气由空气压缩机接软管输送到气泡发生器,用减压阀调节给气压力和流量,转子流量计显示充气流量。冲洗水由软管接自来水管给人,球阀控制冲洗水大小,转子流量计显示冲洗水流量。浮选给料先进搅拌桶搅拌,再泵送到给料装置,进入浮选柱。

2 方法与结果

2.1 原料液的配制:取粗靛,置于研钵中研磨 5 min,至混合均匀。称取一定质量的粗靛,加水配制成一定的体积,搅匀,备用。

2.2 泡沫分离的操作方法:称取适量待浮选样品倒入搅拌桶内,加一定量水调到合适质量浓度。开启搅拌桶,搅拌一定时间使其均匀。打开空压机,调节减压阀,将充气速率稳定在预定值。开泵给料浮选。调节残液流速、冲洗水速率和给料速率,使浮选状况稳定。取一定量破泡液和残液滤过,干燥,作为待测样。试验结束后,浮选柱注入一定高度清水,让发泡器仍有少量气体通过,避免杂物堵塞。

2.3 评价指标的测定

2.3.1 回收率的规定:以青黛中靛蓝回收率评价泡沫浮选效果。回收率=青黛中靛蓝的总质量/粗靛中

靛蓝的总质量 $\times 100\%$ 。

2.3.2 靛蓝的测定:参照《中国药典》2005 年版一部青黛项下方法,采用分光光度法测定。取粗靛或青黛药材适量,干燥后研磨成细粉,混匀,取约 50 mg,精密称定,置锥形瓶中,缓缓加入硫酸 15 mL,用玻璃棒轻轻搅匀,置 80 °C 水浴中磺化 1 h,随时搅匀,取出,冷却。将溶液缓缓移入盛有适量水的 200 mL 量瓶中,加水洗涤容器及残渣,洗液并入量瓶中,加水至刻度,摇匀,滤过,精密量取续滤液 5 mL,置 50~100 mL 量瓶(使吸光度在 0.20~0.45)中,加水至刻度,摇匀,在 610 nm 处测定吸光度。

2.3.3 气含率的测定:测量浮选柱中气含率的方法有压差法、电导率法、液位上升法等^[3]。压差法和电导率法得到的是浮选柱局部气含率。液位上升法测定的是整体气含率,简单易行且较为直观准确。因此本实验采用液位上升法测定浮选柱的整体气含率,考察不同分布器在不同充气速率情况下对浮选柱气含率的影响。按下列公式计算气含率。

$$\epsilon_g = \Delta h / H \times 100\%$$

其中 ϵ_g 为整体气含率, Δh 为充气前后柱中液面高度差(cm), H 为充气前柱中液面高度(cm)

2.4 泡沫浮选工艺的筛选

2.4.1 充气速率的考察:充气速率是浮选柱浮选最重要的操作参数,它在很大程度上决定了气泡的大小、数量(充气率),即气泡表面积通量,从而影响浮选的选择性和回收率。考察结果见图 1。可看出随着充气速率的增加,起初整体气含率增加较快,当充气速率达到 1.5 cm/s 后,整体气含率增加缓慢,维持在 21% 左右;充气速率大于 1.75 cm/s 后,柱内开始出现紊流,流体波动较大,泡沫-液体界面不稳定,故充气速率不宜过大。故参照研究结果,充气速率采用使气含率较大且界面相对稳定的值,即取其值为 1.5 cm/s。

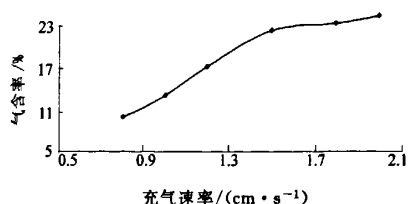


图1 不同充气速率与气含率的关系

Fig. 1 Relationship between different aerating rate and gas containing rate

2.4.2 捕收区高度的考察:浮选柱高度是一个十分重要的结构参数,它很大程度上决定浮选柱的造价和运行能量的消耗。柱高试验时,表现充气速率 J_g

为 1.5 cm/s, 表观给料速率 J_t 为 0.2 cm/s, 冲洗水速率 J_w 为 0.03 m/s, 其他条件同前。采用不同组合方式, 使泡沫层高度保持一致, 均为 0.3 m, 捕收区分别为 0.8、1.1、1.2、1.5 m, 每次操作取样干质量 500 g, 加水搅拌均匀后, 进行浮选试验, 重复 3 次, 结果见图 2。可知浮选回收率和靛蓝质量分数的增加是由于浮选柱高度的增加, 导致气泡-颗粒碰撞次数增大的缘故。但达 1.5 m 后仍有增加的趋势, 因试验条件所限, 未进一步考察, 但浮选柱高度与回收率关系很复杂, 即使对难浮矿物的细颗粒, 也并非越高越好。暂定其高度为 1.5 m。浮选柱的高度是一个十分复杂的问题, 矿物颗粒和气泡的大小及分布、充气速率、待浮矿物颗粒表面的疏水性、矿浆和气泡流动及混合方式都有重要影响。实际上, 柱高与所要求的回收率以及矿物解离度, 表观充气速率, 表观给矿速率以及药剂用量、疏水性程度、矿浆质量浓度及待浮矿物的质量分数有关。

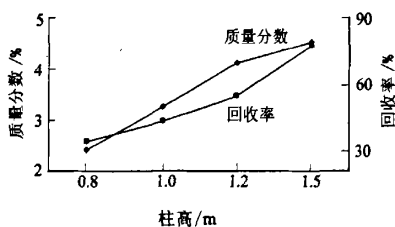


图2 柱高与靛蓝浮选的关系

Fig. 2 Relationship between column height and indigo foam flotation

2.4.3 泡沫层高度考察: 颗粒-气泡结合体在浮升过程中以及在泡沫层内, 泡兼并、破裂会导致脱附的发生。浮选柱泡沫层高度对青黛浮选影响见图 3。总的趋势是, 泡沫层厚度高对靛蓝质量分数有利, 对回收率不利。亲水颗粒的脱落归因于泡沫-颗粒结合体到达界面的动能释放和界面的冲击力、气泡振动以及气泡兼并。浮选柱泡沫层过高, 导致气泡运载能力减小, 附着颗粒的脱落概率增大。疏水性差的物料浮选需要较低的泡沫层厚度, 以便增加回收率。若要求获得高的靛蓝质量分数, 可适当增加浮选柱泡沫层高度。

2.4.4 泡沫冲洗水速率: 浮选柱泡沫冲洗水对于排除泡沫夹带的亲水颗粒, 促进泡沫相中泡沫的稳定是十分重要的。冲洗水速率 (J_w) 也是浮选柱重要的

操作参数。浮选柱泡沫冲洗水由偏流系数 $\alpha = \frac{Q_t - Q_i}{Q_w} = 0.25 \sim 0.42$ 表征。偏流系数为偏流量 (给

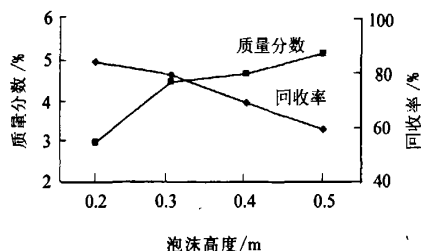


图3 泡沫层高度与靛蓝浮选的关系

Fig. 3 Relationship between froth layer height and indigo foam flotation

矿与尾矿流量之差) 与总冲洗水流量之比。青黛浮选试验见图 4。当 J_g 为 1.5 m/s, J_t 为 0.1 cm/s, 柱高为 1.5 m, 泡沫层高度为 300 mm 时, 泡沫冲洗水对青黛浮选靛蓝的质量分数有所影响。随着冲洗水速率 (J_w) 增加, 靛蓝的质量分数提高, 但产率也有所降低。图 4 表明, 青黛中靛蓝的质量分数存在极值点, 当 J_w 较小 (在冲洗水速率未超过某一极限值, 如 0.02 cm/s 时), 随着 J_w 增加, 二次富集作用增强, 机械夹杂减少, 靛蓝的质量分数提高; 当 J_w 较大, 超过此极限值后, 随着冲洗水速率增加, 由于泡沫区向上运动的泡沫同向下运动的洗水强烈的逆流拦截混合, 导致料浆环流和再循环, 返混程度增加, 黏性接触几率上升, 反而使得靛蓝的质量分数下降。总之, 浮选柱试验结果表明, 适量的冲洗水有利于分选。冲洗装置也是浮选柱设计的重要环节, 总的要求是, 在回收率理想的情况下实现夹杂的最小化, 尽量提高泡沫稳定性和减少水耗。

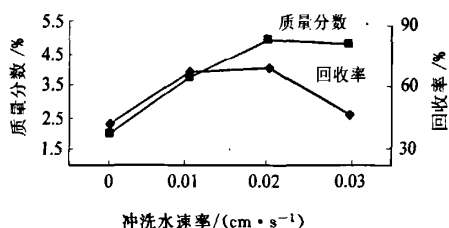


图4 泡沫冲洗水速率对靛蓝浮选的影响

Fig. 4 Effect of flush water rate on indigo foam flotation

2.4.5 给料速率试验: 以上试验在正常给料速率 (J_t 为 0.1 cm/s) 的条件下进行。浮选柱的处理能力与表观充气速率、充气量、气泡大小及分布状况、泡沫结构、泡沫层高度、矿物颗粒单体解离度、目的矿物质量分数、矿物比重、矿物颗粒的大小及分布状况、矿浆流动状况、矿浆与气泡作用的方式方法等有很大关系, 目前尚无确切的数学关系, 实际应用中的浮选柱处理量差别很大。本实验在 J_g 0.1 cm/s, J_w 0.02 cm/s, 柱高 1.5 m, 泡沫层高度 30 cm 条件下,

考察了给料速率的影响情况。随着给料速率(J_t)增大,泡沫回收率下降,靛蓝的质量分数也有所下降,见图 5。值得注意的是,给料速率只有正常的一半时(0.05 cm/s),青黛回收率较高,可达到 80%。这说明在正常给料速率条件下气泡数量不足,导致了回收率不高。因此,浮选柱处理量需要与浮选柱的气泡数量匹配。给料速率增大必须相应增大气泡表面面积通量。

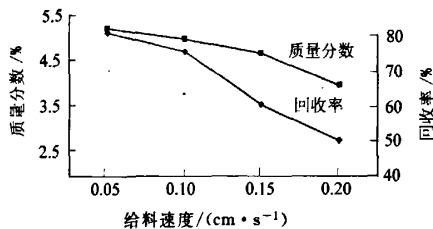


图 5 给料速率对靛蓝浮选的影响

Fig. 5 Effect of delivery rate on indigo foam flotation

2.4.6 最佳工艺验证试验:综合上述条件,捕收区高度为 1.5 m,泡沫层高度为 300 mm,给料速率为 0.1 cm/s,冲洗水速率为 0.01 cm/s,充气速率为 1.5 cm/s,在此条件下青黛浮选回收率可达 75%以上,靛蓝的质量分数在 5.0%以上。最佳连续式泡沫分离工艺的 3 次验证试验结果见表 1。可见,粗靛浆液连续式泡沫浮选工艺稳定,可行。泡沫中靛蓝回收率为 75%左右,最终所得产品中靛蓝的质量分数为 5.12%(本批粗靛中靛蓝的质量分数为 1.90%)。

表 1 验证试验结果

Table 1 Results of verification test

试验号	回收率/%	靛蓝/%	
		粗靛	青黛
1	77.14	1.90	5.12
2	76.84	1.90	5.09
3	75.35	1.90	5.15
均值	76.44	1.90	5.12

2.5 泡沫浮选与传统青黛分离工艺的比较:采用传统的手工搅靛,每 50 kg 粗靛加清水 100~130 kg 置于水缸中,竹竿沿壁不停搅动,使泡沫大量浮起,待泡沫堆积一定厚度时,用竹筛捞起泡沫于草纸上滤水,日光下曝晒,即得。采用泡沫浮选最佳工艺进行分离,两者对比结果见表 2。

3 讨论

青黛中有效成分靛蓝、靛玉红不溶于水,粗靛浆液具有良好的起泡性,且能够通过泡沫带出有效成

表 2 两种方法的研究结果比较

Table 2 Comparison between traditional method and foam flotation

方 法	回收率/%	靛蓝/%	
		粗靛	青黛
传统工艺	46.92	1.90	2.60
泡沫浮选	76.44	1.90	5.12

分,具备了泡沫浮选的前提条件。本实验在原间歇式分离的基础上,探讨了捕收区高度、泡沫层高度、冲洗水速率、给料速率、充气速率对粗靛浆液的连续式泡沫浮选效果的影响,最终确定其实验条件捕收区高度为 1.5 m,泡沫层高度为 30 cm,给料速率为 0.1 cm/s,冲洗水速率为 0.01 cm/s,充气速率为 1.5 cm/s,在此条件下青黛浮选回收率可达 75%以上,靛蓝质量分数在 5.0%以上。

因靛蓝和靛玉红为同分异构体,具有相似的理化性质,且在前期的研究中已经证实二者在浮选分离后质量分数提高比和回收率较接近,泡沫对二者的吸附分离无选择性,因此在工艺条件的考察中只以靛蓝为代表测定各项指标作为判断浮选效果的依据。

青黛传统加工产地加工工艺为搅靛法。此法采用手工操作,劳动强度大,生产效率低,不能满足现代化生产要求,而且产品质量不高、难以控制;泡沫浮选法利用靛蓝、靛玉红等有效成分能够被选择性地通过泡沫带出的性质大大提高成品青黛的质量,并且大大提高了收率,减少了原料的浪费,降低了生产成本;该法操作简便,技术难度低。

泡沫浮选技术^[2]应用于青黛产地加工的研究还处于初级阶段,它用于粗靛的精制存在许多问题,如体系中本身存在的浮选药剂(如起泡性物质等)组成不明,难以定性定量控制,如何在保证有效成分质量分数比的同时尽可能提高回收率,各不溶性成分吸附有无选择性等。这些问题还有待进一步研究,但可以肯定的是,泡沫浮选技术应用于青黛产地加工是有优势和前景的,这对日益追求高品质、高机械化自动化和现代化的中药饮片加工业也提供了一种崭新的思路和途径。

参考文献:

[1] 王 艳. 青黛的化学成分及其结构特征的研究 [D]. 成都:四川大学,2004.
[2] Finch J, Dobby G. Column Flotation [M]. New York: Pergamon Press, 1990.

连续式泡沫浮选分离青黛的研究

作者：[王虎山](#)，[张艳艳](#)，[蒋巧梅](#)，[韩丽](#)，[杨明](#)，[邹文铨](#)，[WANG Hu-shan](#)，[ZHANG Yan-yan](#)，[JIANG Qiao-mei](#)，[HAN Li](#)，[YANG Ming](#)，[ZOU Wen-quan](#)

作者单位：[王虎山,张艳艳,蒋巧梅,韩丽,杨明,WANG Hu-shan,ZHANG Yan-yan,JIANG Qiao-mei,HAN Li,YANG Ming\(成都中医药大学,四川,成都610075\)](#)，[邹文铨,ZOU Wen-quan\(四川大学分析测试中心,四川,成都610054\)](#)

刊名：[中草药](#) **ISTIC** **PKU**

英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)

年，卷(期)：2008, 39 (5)

被引用次数：2次

参考文献(2条)

1. [王艳](#) 青黛的化学成分及其结构特征的研究[学位论文] 2004

2. [Finch J;Dobby G](#) [Column Flotation](#) 1990

本文读者也读过(10条)

1. [吴玫](#). [罗智文](#). [勾红英](#). [汪碧蓉](#). [WU Mei](#). [LUO Zhi-wen](#). [GOU Hong-ying](#). [WANG Bi-rong](#) 含载体乳化液膜对废水中三价格的分离[期刊论文]-[四川理工学院学报（自然科学版）](#) 2009, 22 (4)

2. [张艳艳](#). [王虎山](#). [蒋巧梅](#). [韩丽](#). [杨明](#). [邹文铨](#). [ZHANG Yan-yan](#). [WANG Hu-shan](#). [JIANG Qiao-mei](#). [HAN Li](#). [YANG Ming](#). [ZOU Wen-quan](#) 间歇式泡沫浮选分离青黛的实验研究[期刊论文]-[中成药](#) 2008, 30 (1)

3. [A·A·克列米亚托夫](#). [朱长亮](#). [李长根](#) 用泡沫浮选萃取法从废液中回收钼[期刊论文]-[国外金属矿选矿](#) 2007, 44 (7)

4. [徐锁洪](#). [严滨](#). [Xu Suohong](#). [Yan Bin](#) 改性羽毛对重金属吸附性能的研究[期刊论文]-[工业水处理](#) 1999, 19 (6)

5. [汪德进](#). [周锡梅](#). [Wang De-jin](#). [Zhou Xi-mei](#) 连续式泡沫浮选法处理含铬废水研究[期刊论文]-[中国卫生检验杂志](#) 2008, 18 (12)

6. [汪德进](#). [沈建平](#). [沈文豪](#) 泡沫浮选法处理含铬废水的试验研究[期刊论文]-[化肥工业](#) 2003, 30 (3)

7. [袁立群](#). [丁峰钢](#). [崔桂芹](#). [杨培胜](#). [李伟森](#) 吸附胶体浮选法在含铬(VI)废水处理中的应用与评价[期刊论文]-[天津冶金](#) 2003 (1)

8. [蒋巧梅](#). [王虎山](#). [张艳艳](#). [马鸿雁](#). [韩丽](#). [杨明](#). [JIANG Qiao-mei](#). [WANG Hu-shan](#). [ZHANG Yan-yan](#). [MA Hong-yan](#). [HAN Li](#). [YANG Ming](#) 青黛泡沫浮选机理初步研究[期刊论文]-[中成药](#) 2008, 30 (3)

9. [李爱阳](#) 阴离子表面活性剂处理含铬工业废水[期刊论文]-[化工时刊](#) 2002, 16 (9)

10. [姚淑华](#). [石中亮](#). [侯纯明](#). [周华锋](#). [YAO shu-hua](#). [SHI Zhong-liang](#). [HOU Chun-ming](#). [ZHOU Hua-feng](#) 乳液膜法处理含铬废水的研究[期刊论文]-[辽宁化工](#) 2003, 32 (1)

引证文献(3条)

1. [汪德进](#). [周锡梅](#) 连续式泡沫浮选法处理含铬废水研究[期刊论文]-[中国卫生检验杂志](#) 2008 (12)

2. [刘泽玉](#). [苏柘儒](#). [杨明](#). [邹文铨](#) 青黛炮制过程中靛蓝定向生成的工艺设计与优化[期刊论文]-[中草药](#) 2011 (1)

3. [刘泽玉](#). [苏柘儒](#). [杨明](#). [邹文铨](#) 青黛炮制过程中靛蓝定向生成的工艺设计与优化[期刊论文]-[中草药](#) 2011 (1)

本文链接：http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200805016.aspx