

# 新型超重力泡沫分离装置去除制药废水中痕量茶碱的工艺研究

李佳宇<sup>1,2</sup>, 张程前<sup>1,2</sup>, 马 瑛<sup>1,2</sup>, 傅丹丹<sup>1,2</sup>, 王菽菲<sup>1,2</sup>, 李雪凡<sup>1,2</sup>, 刘有智<sup>1,2</sup>

(1. 中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051;

2. 中北大学 化工过程强化山西省重点实验室, 山西 太原 030051)

**摘要:** 茶碱作为制药工业中重要的生物碱活性成分, 常以痕量形式存在于制药废水中, 可能引发潜在的环境风险。针对传统处理方法效率较低、操作复杂等技术瓶颈, 本研究以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为捕收剂, 首次将超重力泡沫分离技术应用于制药废水中痕量茶碱的分离和富集。本文对表面活性剂的种类及质量浓度、气体流量、溶液pH及超重力因子等因素对分离性能的作用机理进行了系统研究。在最优条件下, 茶碱的富集比和回收率分别达到60.67和82.68%, 较传统泡沫分离工艺分别提高了45.31%和23.10个百分点。研究证实, 超重力泡沫分离技术是一种有效的茶碱回收方法。本研究为制药废水中痕量生物碱的绿色分离与回收提供了理论依据和技术参考, 具有广阔的应用前景。

**关键词:** 超重力; 泡沫分离; 茶碱; 回收效率; 界面吸附

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标识码:** A **doi:** 10.62756/jnuc.issn.1673-3193.2025.02.0008

**引用格式:** 李佳宇, 张程前, 马瑛, 等. 新型超重力泡沫分离装置去除制药废水中痕量茶碱的工艺研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2025, 46(4): 460-468.

LI Jiayu, ZHANG Chengqian, MA Ying, et al. Research on the process of a new high gravity foam separation device for the removal of trace theophylline in pharmaceutical wastewater [J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2025, 46(4): 460-468.

## Research on the Process of a New High Gravity Foam Separation Device for the Removal of Trace Theophylline in Pharmaceutical Wastewater

LI Jiayu<sup>1,2</sup>, ZHANG Chengqian<sup>1,2</sup>, MA Ying<sup>1,2</sup>, FU Dandan<sup>1,2</sup>, WANG Shufei<sup>1,2</sup>,

LI Xuefan<sup>1,2</sup>, LIU Youzhi<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Shanxi Province Key Laboratory of Chemical Process Intensification, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Theophylline, as an important alkaloid active ingredient in pharmaceutical industry, often exists in trace form in pharmaceutical wastewater, which may cause potential environmental risks. In view of the technical bottlenecks of traditional treatment methods, such as low efficiency and complex operation, this study used cationic surfactant cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as collector, and applied the high gravity

收稿日期: 2025-02-17

基金项目: 国家自然科学基金(22378370)

作者简介: 李佳宇(1999-), 女, 硕士生, 主要从事超重力泡沫分离的研究。

通信作者: 刘有智(1958-), 男, 教授, 博士, 主要从事超重力技术的研究。E-mail: lyzhongxin@126.com.

foam separation technology for the first time to separate and enrich trace theophylline in pharmaceutical wastewater. In this paper, the effects of surfactant type and mass concentration, gas flow, solution pH and high gravity factors on the separation performance were systematically studied. Under the optimal conditions, the enrichment ratio and recovery of theophylline reached 60.67 and 82.68%, respectively, which were 45.31% and 23.10 percentage points higher than that of the traditional foam separation process. The study confirmed that the high gravity foam separation technology was an effective method for theophylline recovery. This study provides theoretical basis and technical reference for the green separation and recovery of trace alkaloids in pharmaceutical wastewater, and has broad application prospects.

**Key words:** high gravity; foam separation; theophylline; recovery efficiency; interfacial adsorption

## 0 引言

茶碱(Theophylline, TP), 化学名为 1, 3-二甲基黄嘌呤( $C_7H_8N_4O_2$ ), 属于甲基黄嘌呤类生物碱, 是茶叶中的一种天然活性成分。作为一种重要的生物碱, TP 凭借其舒张支气管平滑肌及兴奋呼吸中枢等机制, 被广泛应用于支气管哮喘、慢性阻塞性肺疾病(Chronic Obstructive Pulmonary Disease, COPD)的临床治疗中, 全球年需求量超万吨级<sup>[1-3]</sup>。近年来, 随着天然产物开发热潮的兴起, TP 在医药<sup>[4]</sup>、食品<sup>[5-6]</sup>等领域具有了重要的应用价值。然而, 制药工业中 TP 合成及纯化过程产生的废水具有含盐量高、色度深、高毒性、难以生物降解、成分复杂等特点, 处理难度远高于工业废水, 直接排放可能导致水生生物代谢紊乱及水体富营养化, 从而严重污染环境<sup>[7-8]</sup>。针对此类制药废水, 现有处理方法主要包括物理化学处理技术<sup>[9-11]</sup>、化学高级氧化技术<sup>[12-13]</sup>和生物技术<sup>[14-15]</sup>。但这些方法存在效率低、成本高、难以回收药物组分等问题。谭靛等<sup>[16]</sup>选用厌氧折流板反应器-高效生物曝气池工艺处理黄嘌呤类药物合成废水, 虽然中试时使废水达到了二级排放标准要求, 但其工艺流程复杂, 成本很高。因此, 开发兼具高选择性、低能耗与易规模化的新型分离技术势在必行。

泡沫分离技术基于表面活性物质在气液界面的选择性富集原理, 凭借其设备工艺简单、环境友好、低浓度下分离效率高等优势, 被广泛应用于生物分离<sup>[17]</sup>、废水处理<sup>[18-19]</sup>、食品工业<sup>[20]</sup>等领域。Xiao 等<sup>[21]</sup>采用泡沫分离法从柴胡中提取柴胡皂苷, 研究表明, 在适宜条件下, 柴胡皂苷的总回收率为 77.20% 和富集率为 3.68。Yan 等<sup>[22]</sup>利用两级泡沫分离技术来分离茶皂素, 结果表明其富集率和回收率分别为 3.47% 和 45.10%, 在第二阶段, 茶皂苷回收率达 65.20%, 总回收率达到

80.10%。Zhang 等<sup>[23]</sup>设计了泡沫分馏耦合非均相 Fenton (Foam Fractionation Coupled with Heterogeneous Fenton, FF-HF) 的工艺来处理制药废水, 该工艺溶解有机物(Dissolved Organic Carbon, DOC)的去除效率为 71.60%, 比单独使用非均相 Fenton 高 23.70%, 反应时间更短, 成本更低。张星璨等<sup>[24]</sup>设计了一种以加强排液的球形构件泡沫分离塔用于富集水溶液中的微量 TP, 结果表明, TP 的富集比为 49.30, 回收率为 56.90%。尽管泡沫分离技术在废水处理等领域展示了显著的优势, 但传统泡沫分离法及装置仍面临泡沫稳定性差、传质效率低等问题, 严重制约了其在大规模应用中的效果和经济效益。鉴于此, 当前研究亟需开发新方法和新装置以实现均匀、致密且稳定的气泡生成, 显著增大相际接触面积, 实现目标物质的高效分离, 满足制药废水中的实际需求。

超重力泡沫分离技术是一种新型的分离技术, 在超重力环境下, 能够增加气液接触面积, 强化气液传质过程, 有效提高分离效率, 为解决传统泡沫分离技术瓶颈提供了新途径。本研究旨在探索超重力泡沫分离技术用于 TP 废水处理的可行性, 以 TP 水溶液为模拟体系, 阳离子表面活性剂为捕收剂, 在分析超重力泡沫分离 TP 原理的基础上, 使用新型超重力泡沫分离装置, 系统考察表面活性剂的种类及质量浓度、气体流量、液体流量、超重力因子等参数对分离效率的影响规律, 得出最佳工艺参数, 为 TP 的高效回收与资源化提供理论依据和技术支持。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料与试剂

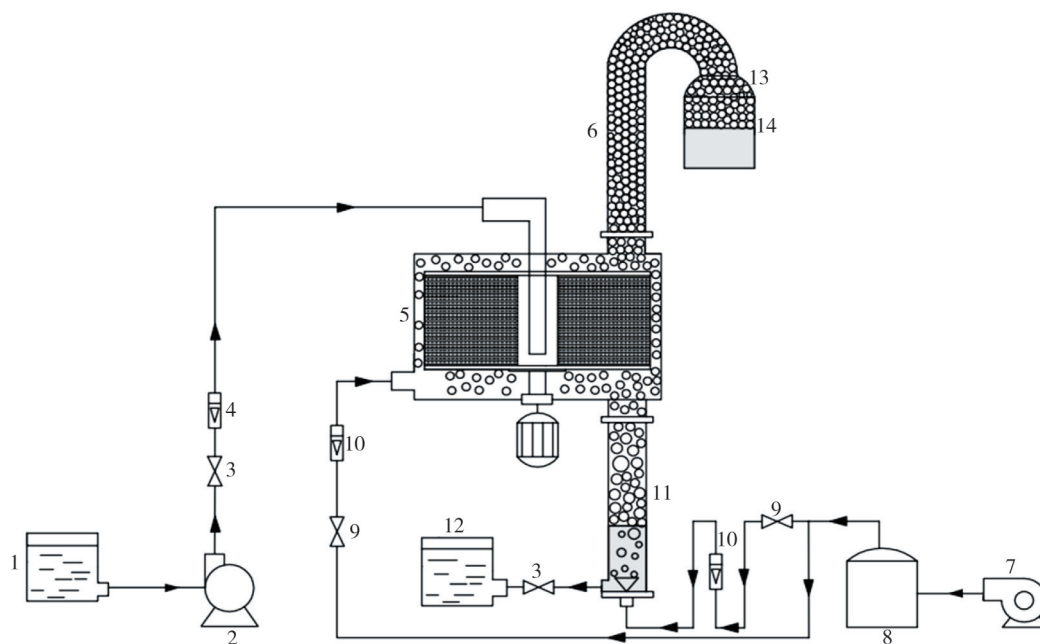
茶碱(质量分数 99%, 分析纯, 上海迈瑞尔生化科技有限公司), 制药废水中 TP 的质量浓度为 0.01~

0.05 g/L; 阳离子表面活性十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(质量分数99%, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司), 其CMC为0.17 mol/L; 十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)、氯化十六烷基吡啶(CPC)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)(分析纯, 均购自上海麦克林生化科技有限公司), 氢氧化钠(分析纯, 购自天津市光复科技发展有限公司), 磷酸(质量分数 $\geq 85\%$ , 上海迈瑞尔有限公司)均用于调节pH, 本实验使用自制去离子水。

## 1.2 超重力泡沫分离

超重力泡沫分离利用超重力场强化相间传质, 通过旋转填料床的高速旋转产生强烈剪切力, 在气液充分混合的过程中实现高效、连续发泡。该过程可生成大量分布均匀且致密的微气泡, 可以有效抑制气泡的聚并与破裂, 从而显著提高气液界面的有效接触面积和泡沫的稳定性,

使目标组分能够更快速、高效地吸附至气泡表面, 实现分离纯化。图1为自制的超重力泡沫分离装置, 该装置的核心反应器为旋转填料床5, 其气体出口连接泡沫精馏塔6, 液体出口连接泡沫提馏塔11。实验过程中, 空气由空气压缩机7经缓冲罐8稳压后输入, 气体流量由气体流量计10控制。启动装置, 原料液1由蠕动泵2持续输送至(超重力)旋转填料床中5, 在高剪切作用下快速发泡, 生成泡沫相和液相。泡沫相在气流推动下进入泡沫精馏塔6与回流的泡沫间隙液充分接触, TP分子富集于气液界面, 并在吸附平衡后形成稳定泡沫相。部分液体回流至旋转填料床5中重新发泡, 其余进入泡沫提馏塔11进一步分离。气液经多次分散-聚集强化传质过程后, 提高了发泡率和分离效率。最终, 在泡沫提馏塔11底部获得液相主体, 富含TP的泡沫液由泡沫收集槽14收集, 并经机械消泡得到最终产品。



1—原料液储槽; 2—离心泵; 3—液阀; 4—液体流量计; 5—旋转填料床; 6—泡沫精馏塔; 7—空气压缩机; 8—缓冲罐; 9—气阀; 10—气体转子流量计; 11—泡沫提馏塔; 12—余液收集槽; 13—防溢罩; 14—泡沫收集器

图1 超重力泡沫分离装置

Fig. 1 High gravity foam separation equipment

本装置中泡沫精馏塔和泡沫提馏塔均为高500 mm 和外径 50 mm 的聚甲基丙烯酸甲酯管。实验开始后待泡沫精馏塔运行稳定并持续出泡后, 每隔 10 min 取一次消泡液。为确保数据的可靠性, 在相同实验条件下重复采集 3 次样品。收集的样品的质量浓度并取其算术平均值作为实验数据, 并以标准误差条表示数据的离散性。

利用富集率  $E$ 、回收率  $R$  来评估超重力泡沫分离装置的分离性能, 公式为

$$E = C_f / C_0, \quad (1)$$

$$R = (C_0 V_0 - C_w V_w / C_0 V_0) \times 100\%, \quad (2)$$

式中:  $V_0$  和  $V_w$  分别为进料液和残留液的体积, L。  $C_0$ 、 $C_w$  和  $C_f$  分别为进料溶液、残液和泡沫液中 TP 的质量浓度, g/L。

### 1.3 TP 浓度的测定

采用紫外可见分光光度计在 271 nm 吸收波长处测定样品溶液中 TP 的质量浓度。所有实验均在室温(25±1) °C 下进行。线性拟合方程为  $A=60.91076C-0.02591$ , 其中  $A$  和  $C$  分别为吸光度和 TP 的质量浓度(0.001 5~0.075 g/L), 线性相关系数为 0.999 76。

### 1.4 表面张力的测定

采用 JQ03E PRO 可视化多功能表面张力仪测量样品溶液的平衡表面张力( $\gamma$ , mN/m)<sup>[25]</sup>。将金属做成的吊片按照吊片平面与液面平行的方式浸入装有 30 mL 表面活性剂溶液的玻璃器皿中, 平衡 20 min 后, 将吊片以稳定速度从样品中提起。当吊片刚好偏离气液界面时, 可以记录样品溶液的平衡表面张力。所有实验均在室温(25±1) °C 下进行。

### 1.5 紫外可见吸收光谱的测定

准确称量 TP 样品和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)样品, 配制质量浓度分别为 0.0, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15, 0.17 和 0.19 g/L 的 TP-CTAB 混合样品, 以水作空白, 紫外光谱的波长范围为 200~400 nm。

### 1.6 泡沫性能的测定

泡沫性能测试按照 Ross-Miles 方法进行<sup>[26]</sup>, 实验装置如图 2 所示。

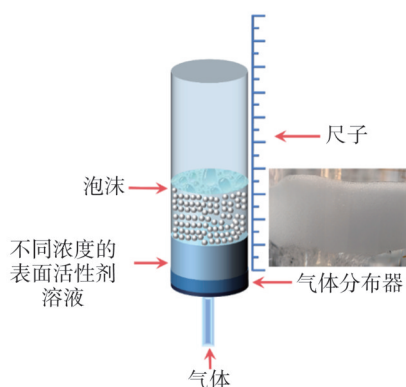


图 2 表面活性剂的发泡性能及稳定性测定实验装置

Fig. 2 Experimental apparatus for measuring foaming properties and stability of surfactants

在直径 5.5 cm, 高度 35 cm 的玻璃柱中, 加入 100 mL 不同浓度的表面活性剂溶液, 底部放置有

玻璃穿孔板。气体从溶液底部的穿孔板以 0.6 L/min 的流速注入, 直到产生连续稳定的泡沫。将初始泡沫高度( $H_f$ )作为评价泡沫性的基准, 在稳定条件下记录。将泡沫高度降低到其初始值的一半所需的时间定义为半衰期( $t_{1/2}$ ), 用以表征泡沫的稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 起泡性和稳定性

起泡性和泡沫稳定性是起泡剂的表面活性剂的两个基本泡沫特性, 用于确定泡沫分离中的剂量<sup>[27]</sup>。CTAB、DTAC、CPC 和 CTAC 在蛋白质、黄酮类化合物、生物碱等物质的泡沫分离过程中表现出良好的富集能力和稳定性。因此, 本研究筛选了这 4 种表面活性剂, 以评估它们对 TP 泡沫分离效果的影响。为了减少表面活性剂的用量, 以 CTAB 的质量浓度为 0.16 g/L 时的泡沫高度( $H_f$ )23.5 cm 为统一标准。表面活性剂起泡性及稳定性测定的实验装置如图 2 所示。在相同的泡沫高度下, 各表面活性剂的用量( $C$ )和泡沫半衰期( $t_{1/2}$ )如表 1 所示。由表 1 可知, 在相同的泡沫高度下, 4 种表面活性剂中 CTAB 的用量最少, 起泡性最好, 泡沫最稳定。从泡沫性能来看, CTAB 是 4 种阳离子表面活性剂中较合适的表面活性剂。因此, 本研究选用 CTAB 作为捕收剂来分离富集 TP 分子。

表 1 不同表面活性剂泡沫性能对比

Table 1 Comparison of foam properties of different surfactants

表面活性剂 的种类	质量浓度 $C$ / ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	泡沫高度 $H_f$ /cm	泡沫半衰期 $t_{1/2}$ /s
CTAB	0.16	23.5±0.5	430±100
DTAC	3.00	23.3±0.5	420±100
CTAC	0.62	23.4±0.5	230±100
CPC	1.68	23.1±0.5	190±100

### 2.2 CTAB 与 TP 的相互作用机制

在泡沫分离过程中, 目标组分具有表面活性是其有效富集的关键。然而, TP 分子本身并不具备表面活性, 无法直接通过泡沫分离法进行富集。因此, 需引入阳离子表面活性剂 CTAB 作为捕收剂, 通过静电络合与界面吸附机制实现 TP 的富集回收。在碱性条件下, TP 易电离为带负电的 TP 阴离子。与此同时, CTAB 在水中解离为带正电的十六烷基三甲基铵阳离子和溴离子。TP 阴离

子与十六烷基三甲基铵阳离子通过静电作用结合形成电中性络合物。该络合物兼具亲水头基(十六烷基三甲基铵阳离子)和疏水长链,从而赋予TP表面活性,使其能够富集于气-液界面。这一静电络合物的表面活性主要源于CTAB的疏水长链,其疏水性促使络合物优先吸附至气泡表面,而十六烷基三甲基铵阳离子头基与TP阴离子络合后仍保持一定的亲水性,使其定向排列于界面。在泡沫分离过程中,随着气泡的不断上升,络合物借助界面富集作用被携带至液面,实现了TP的选择性分离。

这一过程的核心机制在于静电络合与界面吸附的协同作用,其中CTAB通过电荷补偿和表面活性作用,使得非表面活性的TP分子实现富集与分离。相比阴离子表面活性剂(如SDBS),CTAB作为阳离子表面活性剂能够有效络合带负电的TP阴离子,体现了电荷互补在泡沫分离中的决定性作用。

### 2.3 CTAB对TP的影响

紫外-可见分光光度法作为TP物质分析的重要表征手段<sup>[28]</sup>,其测试结果揭示了显著的光谱学特征,是通过分析紫外吸收光谱的变化来揭示CTAB对TP分子的相互作用。由图3可以看出,TP样品在271 nm波长处呈现特征性吸收峰,该吸收信号源于嘌呤环结构的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子轨道跃迁过程。

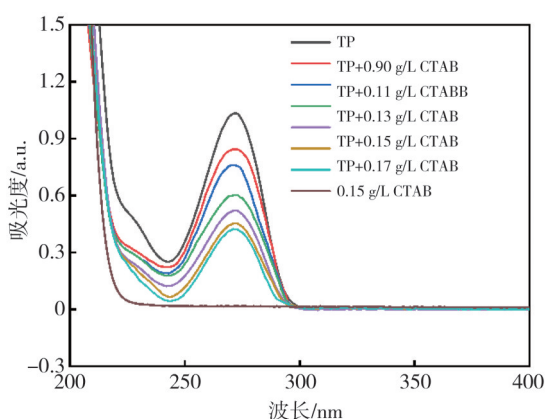


图3 TP、CTAB及其混合样品的紫外吸收光谱

Fig. 3 Ultraviolet absorption spectra of TP, CTAB and their mixed samples

值得注意的是,随着表面活性剂CTAB质量浓度的递增,TP特征峰吸收值呈现规律性递减趋势,而最大吸收波长维持恒定。空白实验证实单一CTAB溶液在紫外区(200~400 nm)未引发吸收光谱变化。这一系列实验现象与基态络合物形

成的特征规律相吻合,表明CTAB可能通过疏水键合或电荷相互作用与TP构建非共价结合体系,此类分子间作用力虽未改变TP的共价结构,但有效调控了分子电子云排布状态。这种特殊的结合方式对后续超重力泡沫分离工艺中的溶质在界面的吸附特性具有调控作用。综合数据表明,TP-CTAB复合体系的形成主要影响分子吸光系数而非吸收波长,但却显著影响了TP的吸光系数及其在泡沫分离过程中的吸附行为。这一结果为分析泡沫分离过程中TP在气液界面的吸附特性提供了理论依据,也为实际应用中目标物质的高效回收和分离提供了指导。

### 2.4 操作条件的确定

#### 2.4.1 CTAB浓度对超重力泡沫分离TP的影响

分别向定量TP溶液中加入CTAB,使溶液中CTAB的质量浓度( $C_{CTAB}$ )保持在0.09~0.19 g/L之间,在气体流量200 L/h、液体流量260 mL/min、超重力因子20、初始pH为10.0的实验条件下进行超重力泡沫分离操作。CTAB质量浓度对超重力泡沫分离TP效率的影响如图4所示,可以看出有明显的变化趋势。

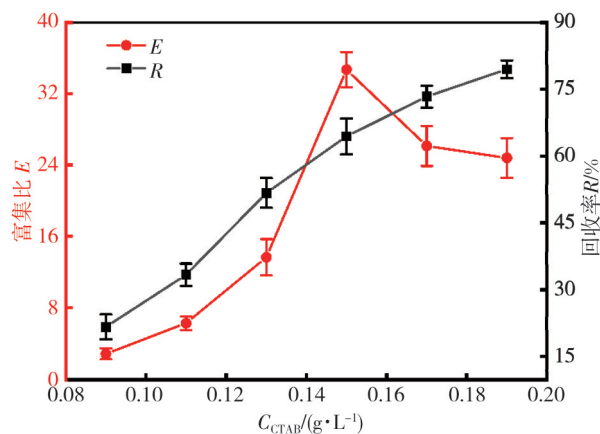


图4 CTAB质量浓度对超重力泡沫分离TP的影响

Fig. 4 Effect of CTAB mass concentration on TP by high gravity foam separation

随着CTAB质量浓度的增加,富集比( $E$ )呈现先升高后下降的“倒U形”趋势,在CTAB的质量浓度为0.15 g/L处达到最大值34.70;回收率从21.70%显著提升至79.49%。然而,当CTAB的质量浓度超过其临界胶束质量浓度(CMC为0.17 g/L)<sup>[29]</sup>,富集比下降至24.79,回收率上升趋势逐渐减缓。这一现象表明,当CTAB的质量浓度较低时,溶液中CTAB的分子数量不足以完全吸附TP分子,导致TP

的吸附量有限,回收率较低。随着CTAB质量浓度的提升,液相体系的表面张力和表面能逐渐降低,显著改善了气液界面的传质动力学特性,同时促进了TP分子与CTAB之间的静电络合作用,有利于提高富集比和回收率。然而,当CTAB的质量浓度进一步增加时,泡沫生成量显著增多,导致排液速率减缓,消泡液体积增加,这使得回收率继续提高而富集比下降<sup>[30]</sup>。但超过其临界胶束的质量浓度(0.17 g/L)后富集效果呈现下降趋势,而回收率则趋于稳定上升直到接近最大值。这意味着CTAB质量浓度的增加有助于提高TP的回收率,CTAB质量浓度过高会导致胶束数量过多,胶束之间可能发生聚集或竞争作用,使得部分TP分子被包裹在胶束内部而非吸附于气液界面,从而降低了对TP的吸附效率,导致富集效率降低。

总的来说,CTAB的质量浓度是影响TP分离效率的关键因素,初期富集比提高,但当质量浓度超过一定阈值后富集效果减弱,而回收率则持续上升。这是由于表面活性剂分子在气液界面的吸附行为,适度增加质量浓度有利于泡沫的形成与稳定性,过量增加则会导致胶束生成,降低分离选择性。通过对比分析分离效能指标,确定CTAB的最佳质量浓度为0.15 g/L左右,此时有较优的分离效果。

#### 2.4.2 气体流量对超重力泡沫分离TP的分离效果的影响

由图 5 可知,当气体流量从 50 L/h 增至 150 L/h 时,富集比由 61.68 降至 28.75,而回收率则从 53.65% 增至 86.27%;当气体流量超过 150 L/h 时,富集比和回收率变化趋于平缓。

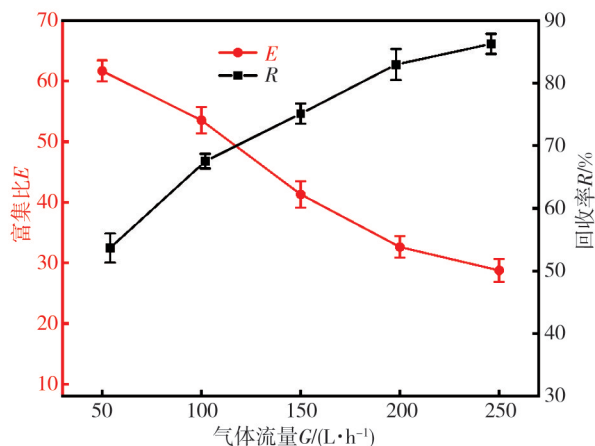


图 5 气体流量对超重力泡沫分离TP的影响  
Fig. 5 Effect of gas flow rate on TP with high gravity foam separation

气体流量较低时,泡沫在旋转填料床内生成的速度慢、停留时间长,排水充分,液相夹带较少,富集比较高<sup>[31]</sup>。气体流量增加时,气泡停留时间减少,导致泡沫层形成和排水(泡沫中液体排出)的时间不足,这会降低泡沫相中TP的浓缩程度,从而降低富集比。同时会加剧气泡的搅动,导致更多液体被夹带进入泡沫相,会稀释泡沫中的TP质量浓度,直接降低富集比。气体流量过高时,气泡生成的速度可能超过表面活性剂和TP的吸附动力学速率,导致单位气泡表面吸附的TP量减少。

气体流量升高时,可用于捕获表面活性剂复合物的气泡数量增加,从而增大泡沫体积和总传质面积,更多吸附位点可用于将TP-CTAB复合物吸引到气液界面,增加TP回收率<sup>[32]</sup>。而较高气体流量推动泡沫更快脱离分离区,减少了泡沫破裂或TP从泡沫中脱附(返混)的可能性,同时增强气液混合,提高传质效率,使更多TP从液相转移到泡沫相,从而提升回收率。因此,综合富集比和回收率来看,气体流量应取 150 L/h。

#### 2.4.3 pH对超重力泡沫分离TP的分离效果的影响

实验过程中,TP和CTAB的质量浓度分别为 10 mg/L 和 0.15 g/L,用磷酸和NaOH溶液调节TP和CTAB混合溶液的初始pH为6.0至11.0。由图 6 得出,随着pH的升高,TP的富集比和回收率都呈火山型曲线。

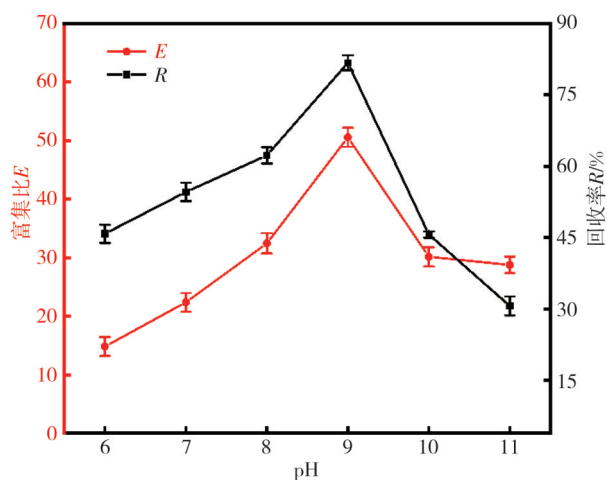


图 6 pH对超重力泡沫分离TP的影响  
Fig. 6 Effect of pH on TP with high gravity foam separation

在酸性条件下,溶液中 $H^+$ 浓度的升高导致CTAB的季铵基团( $-N^+(CH_3)_3$ )质子化程度增强,削弱其疏水尾链的伸展能力,临界胶束浓度(CMC)升高,胶束尺寸增大且稳定性下降。此时,气液界面吸附

的CTAB单层覆盖率降低, TP的疏水结合位点减少, 富集比和回收率都较低。中性条件下, CTAB电离充分, 形成致密的胶束结构, 疏水核可高效包裹TP分子, 同时阳离子头基( $-N^+$ )通过静电引力定向吸附于带负电的气泡表面, 实现了TP的协同运输, 富集比与回收率达到最优。

当pH大于7.0时, TP易电离成负离子, 带负电荷的TP分子和带正电荷的CTAB络合, TP分离效率显著提高。当pH为9.0时, 富集比达到50.55, 回收率为81.73%, 分离效率达到最优。随着pH继续增大到强碱性条件下,  $OH^-$ 与CTAB竞争吸附气泡表面位点, 泡沫稳定性及TP的负载能力急剧下降。综合考虑TP的分离效率, 适宜的初始pH值是9.0。

#### 2.4.4 液体流量对超重力泡沫分离TP的分离效果的影响

由图7看出, 液体流量从100 mL/min增至300 mL/min时, 富集比由12.22升高至51.82后又降至23.70, 而回收率呈现直线上升趋势, 从57.34%上升至81.70%。

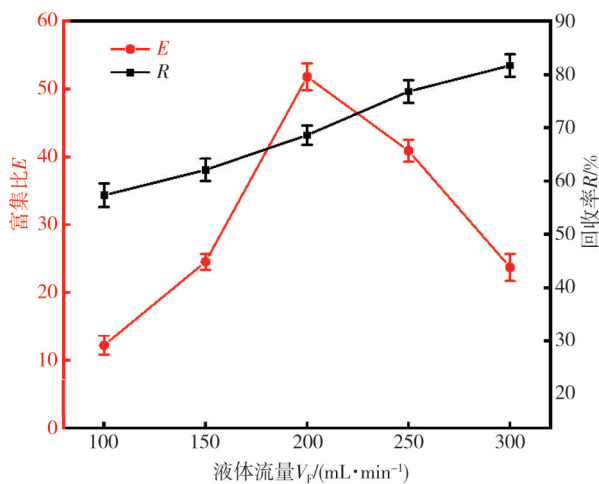


图7 液体流量对超重力泡沫分离TP的影响

Fig. 7 Effect of Feed flow rate on TP with high gravity foam separation

实验开始时, 液体流量较低, 溶液进入旋转填料床之后, 液相与泡沫相的接触时间延长, 泡沫层排水充分, 夹带的母液减少, TP在泡沫相中的浓缩程度提高, 富集比显著升高。适中的液体流量可改善气液混合效率, 促进TP从液相向泡沫相的传质, 同时超重力场下强化了相分离。当液体流量超过200 mL/min后, 泡沫在分离区的停留时间过短, 导致排水受阻, 夹带液体量增加, 稀释了泡沫相中的TP质量浓度, 富集比下降<sup>[33-34]</sup>。同时, 液相湍流强度增大, 破坏泡沫层的稳定性(如

气泡聚并或破裂), 降低TP在泡沫相的定向富集效率。液体流量升高时, 单位时间内生成的泡沫体积增大, 气液界面传质面积随之扩展, 更多的TP被气泡携带进入泡沫相, 回收率持续提升。高液体流量推动泡沫更快脱离分离区, 减小泡沫破裂或TP从泡沫中脱附(返混)的概率, 从而提升总回收率。超重力因子通过增强离心力加速液相与泡沫相的分离效率, 即使在高液体流量下, 仍能维持较高的TP转移速率, 从而支撑回收率的持续增长。

#### 2.4.5 超重力因子对超重力泡沫分离TP的分离效果的影响

由图8可知, 回收率和富集比随超重力因子 $\beta$ 增大都呈“火山型”趋势。主要原因是当料液进入旋转填料床时, 迅速形成泡沫相和液相。当超重力因子增大时, 料液在旋转填料床中发泡率提高, 气泡间历经数次破裂-聚集过程, 增加了气液接触面积, 提高了表面吸附能力和相间传质速率, TP被吸附到气泡表面并带至泡沫层, 使得其泡沫相中的质量浓度相对增高, 富集比增大, 相对较多的泡沫被带出来, 回收率增大; 随着超重力因子的增大, 离心力的增强可削弱液相边界层的厚度, 减少TP分子从液相主体扩散至气泡表面的阻力, 加快吸附速率。

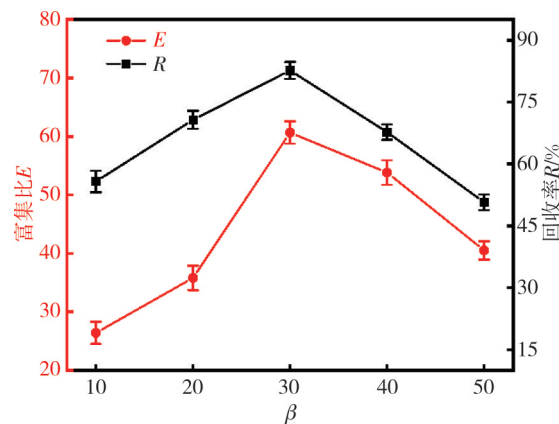


图8 超重力因子对超重力泡沫分离TP的影响

Fig. 8 Influence of high gravity factor on TP with high gravity foam separation

同时, 加速泡沫层中液体的排液(重力驱动排液增强), 导致泡沫层厚度减小, 但可能提升泡沫中TP的富集浓度。但当超重力因子超过30.0时, 可能破坏泡沫结构, 导致泡沫过早破裂, 泡沫稳定性变差, 此时大部分TP分子难以吸附到泡沫层回到液相, 降低TP的回收率且富集比难以提高

甚至急剧降低。气液两相传质相对速率加快,导致泡沫夹带的液体量减少,影响CTAB的吸附行为和泡沫的形成机制,导致回收率逐渐下降。因此,适当提高超重力因子可同时提升富集比和回收率,但过高的离心力可能导致TP随排液流失。因此,选用超重力因子为30.0最合适,此时富集比和回收率分别为60.67和82.68%。

### 3 结 论

本文成功开发了一种绿色、经济、高效的新型泡沫分离技术并用于制药废水中TP的选择性分离与富集。超重力泡沫分离装置能够显著强化气液传质吸附过程,极大地增加气液接触面积,实现了气液界面吸附的高效利用。本文以阳离子表面活性剂CTAB作为捕收剂,能与TP有效络合形成稳定的TP-CTAB络合物,使其迅速吸附于气液界面,从而缩短分离时间。在最优实验条件下,即CTAB的质量浓度为0.15 g/L,气体流量为150 L/h,液体流量为200 mL/min, pH为9.0,超重力因子为30.0,TP回收率达82.68%,富集比为60.67,较常规分离效率分别提高45.31和23.10百分点。该技术兼具绿色化与高效性,为药物活性成分分离及低浓度亲水性生物碱回收提供了新策略,并在制药废水处理领域展现出显著的工业化应用潜力。

#### 参考文献:

- [1] SHARP J T. Theophylline in chronic obstructive pulmonary disease [J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 1986, 78(4): 800-805.
- [2] HIROSE M, YOKOYAMA H, IINUMA K. Theophylline impairs memory/learning in developing mice [J]. *Brain and Development*, 2004, 26(7): 448-452.
- [3] ZHANG Y, GUO R, LI G X, et al. Investigation on the interaction between theophylline and alkaline substances using the DAOSD approach [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1202: 127294.
- [4] HUANG W S, LIN S J, WU H L, et al. Simultaneous determination of theophylline and dyphylline by micellar electrokinetic chromatography and application in drug formulations [J]. *Journal of Chromatography B*, 2003, 795(2): 329-335.
- [5] XIA Z, NI Y, KOKOT S. Simultaneous determination of caffeine, theophylline and theobromine in food samples by a kinetic spectrophotometric method [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(4): 4087-4093.
- [6] GUO C, LI J, CHEN Y, et al. Complexation of caffeine and theophylline with epigallocatechin gallate in aqueous solution: Nuclear magnetic resonance, molecular docking and thermodynamics studies [J]. *Food Research International*, 2021, 148: 110587.
- [7] MA K, QIN Z, ZHAO Z, et al. Toxicity evaluation of wastewater collected at different treatment stages from a pharmaceutical industrial park wastewater treatment plant [J]. *Chemosphere*, 2016, 158: 163-170.
- [8] ZHU R, YANG C, ZHOU M, et al. Industrial park wastewater deeply treated and reused by a novel electrochemical oxidation reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 427-433.
- [9] MIR-TUTUSAUS J A, PARLADÉ E, LLORCA M, et al. Pharmaceuticals removal and microbial community assessment in a continuous fungal treatment of non-sterile real hospital wastewater after a coagulation-flocculation pretreatment [J]. *Water Research*, 2017, 116: 65-75.
- [10] OUYANG J, ZHOU L, LIU Z, et al. Biomass-derived activated carbons for the removal of pharmaceutical micropollutants from wastewater: A review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 253: 117536.
- [11] LIU Z, GAO Z, LU X. Advanced treatment of pharmaceutical wastewater with a combined Fe-C micro-electrolysis/EGSB system assisted by microalgae [J]. *Separation Science and Technology*, 2021, 56(16): 2826-2837.
- [12] LING L, LIU Y, PAN D, et al. Catalytic detoxification of pharmaceutical wastewater by Fenton-like reaction with activated alumina supported CoMnAl composite metal oxides catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122607.
- [13] TALWAR S, SANGAL V K, VERMA A. Feasibility of using combined TiO<sub>2</sub> photocatalysis and RBC process for the treatment of real pharmaceutical wastewater [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 353: 263-270.
- [14] SONG Y, ZHANG Z, LIU Y, et al. Enhancement of anaerobic treatment of antibiotic pharmaceutical wastewater through the development of iron-based and carbon-based materials: A critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 479: 135514.
- [15] WANG J, YU Q, TANG B, et al. An integrated process of Fe/C micro-electrolysis-anaerobic hydrolyze-microalgae for treatment of high concentration pharma-

- ceutical wastewater [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 179: 503-512.
- [16] 谭靓, 曲媛媛, 赵玉成, 等. 黄嘌呤类药物合成废水的生物处理工程实践[J]. *水处理技术*, 2007, 33(1): 88-91.
- TAN Liang, QU Yuanyuan, ZHAO Yucheng, et al. Treatment for chemosynthesis wastewater of xanthic chemicals by biological engineering [J]. *Technology of Water Treatment*, 2007, 33(1): 88-91. (in Chinese)
- [17] YIN H, YANG C, LIU W, et al. Ultrasonic-assisted foam fractionation for recovering bovine serum albumin from aqueous solution: Structure and function evaluation [J]. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 2022, 174: 108845.
- [18] GUPTA K N, KUMAR R, THAKUR A K, et al. Treatment of dyeing wastewater using foam separation: Optimization studies [J]. *Water*, 2023, 15(12): 2236.
- [19] MALOVANY A, FORSÉN E, LIHAMMAR R. Removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from municipal wastewater by foam fractionation [J]. *Water Research*, 2025, 268: 122660.
- [20] ZHONG L, MA N, WU Y, et al. Characterization and functional evaluation of oat protein isolate-*Pleurotus ostreatus*  $\beta$ -glucan conjugates formed via Maillard reaction [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 459-469.
- [21] XIAO Z, LI X, SHAO W, et al. Purification and Concentration of the total saikosaponins extracted from radix bupleuri using foam fractionation [J]. *Separation Science and Technology*, 2014, 49(3): 469-475.
- [22] YAN J, WU Z, ZHAO Y, et al. Separation of tea saponin by two-stage foam fractionation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 80(2): 300-305.
- [23] ZHANG J, DENG Y, SHI W, et al. Advanced treatment of pharmaceutical wastewater with foam fractionation coupled with heterogeneous Fenton [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 54: 104052.
- [24] 张星璨, 吴兆亮, 傅萍, 等. 泡沫分离水溶液中微量茶碱工艺研究 [J]. *河北工业大学学报*, 2012, 41(2): 36-40.
- ZHANG Xingcan, WU Zhaoliang, FU Ping, et al. Study on technology of recovering trace theophylline from its aqueous solution by batch foam fractionation. [J] *Journal of Hebei University of Technology*, 2012, 41(2): 36-40. (in Chinese)
- [25] DICKINSON J E, LASKOVSKI D, STEVENSON P, et al. Enhanced foam drainage using parallel inclined channels in a single-stage foam fractionation column [J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(8): 2481-2490.
- [26] FARHADI H, RIAHI S, AYATOLLAHI S, et al. Experimental study of nanoparticle-surfactant-stabilized CO<sub>2</sub> foam: Stability and mobility control [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, 111: 449-460.
- [27] LIU W, WU Z, WANG Y, et al. Rhamnolipid assisted recovery of lycopene from the tomato-based processing wastewater using foam fractionation [J]. *Journal of Food Engineering*, 2015, 164: 63-69.
- [28] 程弘夏, 吴沁林, 冉林荣, 等. 紫外分光光度法测定茶碱缓释片中茶碱的含量 [J]. *化学与生物工程*, 2013, 30(12): 75-77.
- CHENG Hongxia, WU Qinlin, RAN Linrong, et al. Determination of content of theophylline in theophylline sustained-release tablet by ultraviolet spectrophotometry [J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2013, 30(12): 75-77. (in Chinese)
- [29] 张娜娜, 杨经邦, 张国权. 一种表面活性剂临界胶束浓度测定方法研究 [J]. *日用化学品科学*, 2022, 45(1): 43-47.
- ZHANG Nana, YANG Jingbang, ZHANG Guoquan. A method for determination of critical micelle concentrations of surfactants. [J]. *Detergent & Cosmetics* 2022, 45(1): 43-47. (in Chinese)
- [30] BOONYASUWAT S, CHAVADEJ S, MALAKUL P, et al. Anionic and cationic surfactant recovery from water using a multistage foam fractionator [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 93(3): 241-252.
- [31] STOWERS C C, MAKAROV V, WALKER A, et al. Effect of air flow rate on the foam fractionation of a mixture of egg white and egg yolk [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2009, 4(2): 180-183.
- [32] GHOSH R, SAHU A, PUSHPAVANAM S. Removal of trace hexavalent chromium from aqueous solutions by ion foam fractionation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 367: 589-598.
- [33] WOUTERS A G B, ROMBOUITS I, SCHOEBRECHTS N, et al. Foam fractionation as a tool to study the air-water interface structure-function relationship of wheat gluten hydrolysates [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2017, 151: 295-303.
- [34] ZHOU G, ZHANG H, YANG W, et al. Bioleaching assisted foam fractionation for recovery of gold from the printed circuit boards of discarded cellphone [J]. *Waste Management*, 2020, 101: 200-209.