

XIANDAI FENLI JISHU

现代分离技术

尹芳华 钟 璟 主编
叶 青 王龙耀 马江权 副主编



化学工业出版社

XIANDAI FENLI JISHU

现代分离技术

尹芳华 钟 璟 主编

叶 青 王龙耀 马江权 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书从分离过程的共性出发,在阐述传统的多组分分离方法的同时,着重介绍了各种新型分离单元的基本原理、相关设备、应用实例和进展情况,并将大型通用流程模拟系统 Aspen Plus 用于化工分离计算。内容包括料液的预处理与固液分离,多组分精馏,特殊精馏技术,新型萃取技术,吸附与离子交换,膜分离过程,薄层色谱、柱色谱和纸色谱,结晶,综合实例和 Aspen Plus 在化工分离计算中的应用,各章均有一定数量的例题和习题。本书在内容的取舍和深度的把握上做了深入细致的工作,使之达到强化基础、更新内容、压缩篇幅和增加信息等多重目的。

本书可作为高等院校化工、制药、生化、应化、轻工等专业分离工程课程的教材,也可供化工、石油、材料、轻工、环境治理等部门从事科研、设计和生产的技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代分离技术/尹芳华,钟璟主编.—北京:化学工业出版社,2009.1

ISBN 978-7-122-04163-0

I. 现… II. ①尹…②钟 III. 分离-化工过程 IV. TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 182589 号

责任编辑:曾照华

文字编辑:管景岩

责任校对:顾淑云

装帧设计:张 辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:北京市白帆印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张14¼ 字数375千字 2009年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:38.00 元

版权所有 违者必究

前 言

所有自发过程都是一个增熵的过程，其直接的影响就是自然界中的物质是由纯物质逐渐变为混合物，而分离工程则是通过添加能量或物质的方法，使混合物变成人类生产生活需要的纯物质的过程。

从 1923 年，美国麻省理工学院的刘易斯和麦克亚当斯合著的《化工原理》正式出版、分离操作单元被正式确认、分离工程的理论初见端倪以来，分离工程学科得到了迅速的发展，新的分离技术不断出现。本书在阐述传统多组分精馏的同时，着重介绍各种新型分离单元，如：膜分离、特殊萃取、色谱分离、离子交换等技术的基本原理、相关设备、应用实例和进展情况。力求将现代化学工业、石油工业、生物工业、制药工业等领域中出现的传质分离过程和技术阐述清楚。叙述的内容与工程密切相关，并专列出两个工程应用的实例，以培养读者综合分析和解决实际分离问题的能力。

近年来，“分离工程”或“新型分离技术”也被我国高等院校作为化学工程与工艺、制药工程、应用化学、生物工程、食品工程等专业的一门学科基础课。本书将分离工程、新型分离技术内容进行整合，添加反映学科最新进展的内容，以适应相关专业和行业对分离和提纯技术的不同需求。

本书可作为化学工程与工艺、制药工程、生物工程、轻化工程等本科专业的教材，也可作为相关企业、技术部门工程技术人员的参考书。

全书共分 11 章，具体分工是：第一、第七章，钟璟；第二、第九章，王龙耀；第三、第十一章，马江权；第四章，尹芳华；第五章，叶青；第六章，李为民；第八章，席海涛；第十章，钟璟、王龙耀。尹芳华、钟璟对全书内容进行了构思和设计，尹芳华对全书进行了统稿和审核。

通过本书读者可以掌握化工、制药、石化、食品和生化等行业常用分离过程的基本原理、操作特点、选用方法，并能通过查找相关书籍或使用相关软件（如：Aspen Plus）完成分离过程的初步工业设计。本书强调工程和工艺相结合的观点，增强设计和分析能力的训练；强调理论联系实际，提高解决实际问题的能力。

本书在编写过程中，参考了一些相关图书；得益于我校从事这方面教学和研究工作的老师提供的宝贵经验和素材。在这里，我们对以各种形式帮助过本书出版的单位和个人表达深深的敬意和谢意。

由于我们自身的知识水平和认识水平所限，书中难免有不妥之处，恳请读者批评、指正。

编者

2008 年 12 月

目 录

第 1 章 绪论	1	3.4.1 平衡级的理论模型	40
1.1 分离过程的演变历程	1	3.4.2 三对角线矩阵法	42
1.1.1 分离工程的起源	1	3.5 气液传质设备的效率	51
1.1.2 分离工程的发展	1	3.5.1 气液传质设备处理能力的影响因素	51
1.2 分离工程学科	2	3.5.2 气液传质设备的效率及其影响因素	51
1.2.1 分离工程学科的构架	2	3.5.3 气液传质设备效率的估算方法	53
1.2.2 分离工程学科与其他学科的关系	2	习题	53
1.3 分离过程的分类	2	参考文献	54
1.3.1 有相产生或添加的分离过程	2	第 4 章 特殊精馏技术	55
1.3.2 有分离介质的分离过程	3	4.1 共沸精馏	55
1.3.3 采用固体分离剂的分离过程	3	4.1.1 共沸物的特性和共沸组成的计算	55
1.3.4 有外加场的分离过程	4	4.1.2 共沸精馏共沸剂的选择	58
参考文献	4	4.1.3 分离共沸物的双压精馏过程	62
第 2 章 料液的预处理与固液分离	6	4.1.4 共沸精馏流程	63
2.1 预处理	6	4.1.5 共沸精馏计算简介	64
2.1.1 加热	6	4.2 萃取精馏	65
2.1.2 凝聚和絮凝	8	4.2.1 萃取精馏基本概念	65
2.1.3 其他预处理方法	12	4.2.2 萃取精馏溶剂选择	67
2.2 固液分离	14	4.2.3 萃取精馏流程及举例	71
2.2.1 影响固液分离的因素	14	4.2.4 萃取精馏计算简介	73
2.2.2 沉降	14	4.3 加盐精馏	74
2.2.3 离心	15	4.3.1 气液平衡的盐效应及溶盐选择	75
2.2.4 过滤	16	4.3.2 溶盐精馏	77
习题	17	4.3.3 加盐精馏	78
参考文献	17	4.4 反应精馏	79
第 3 章 多组分精馏	18	4.4.1 反应精馏类型	79
3.1 设计变量的确定	18	4.4.2 反应精馏过程	82
3.1.1 单元的设计变量	19	习题	84
3.1.2 设备的设计变量	21	参考文献	84
3.2 多组分物系泡点和露点的计算	24	第 5 章 新型萃取技术	86
3.2.1 多组分系统的泡点计算	24	5.1 双水相萃取	86
3.2.2 多组分系统的露点计算	29	5.1.1 双水相体系	86
3.3 多组分精馏的简捷计算	31	5.1.2 大分子和颗粒在双水相体系中的分配	91
3.3.1 多组分精馏过程分析	31	5.1.3 双水相萃取在生物技术中的应用	95
3.3.2 最小回流比	34	5.1.4 双水相萃取过程及设备	96
3.3.3 最少理论塔板数和组分分配	35		
3.3.4 实际回流比和理论板数	36		
3.3.5 多组分精馏塔的简捷计算方法	37		
3.4 多组分精馏的严格计算	40		

5.2 超临界流体萃取	97	7.2.3 纳滤过程的数学描述	146
5.2.1 超临界流体及其性质	97	7.2.4 NF膜的种类	147
5.2.2 超临界流体萃取的工艺和设备	102	7.3 微滤和超滤	147
5.2.3 超临界流体的应用	104	7.3.1 过程特征和膜	147
习题	105	7.3.2 浓差极化和膜污染	149
参考文献	105	7.3.3 预测渗透通量的数学模型	150
第6章 吸附与离子交换	106	7.3.4 微滤和超滤的组件和工艺	153
6.1 吸附现象与吸附剂	106	7.3.5 工业应用	156
6.1.1 吸附现象	106	7.4 电渗析	158
6.1.2 吸附剂	107	7.4.1 电渗析过程	158
6.2 吸附平衡与速率	109	7.4.2 电渗析中的传递	159
6.2.1 吸附等温线	109	7.4.3 电渗析工艺	162
6.2.2 单组分气体(或蒸气)的吸附平衡	111	7.4.4 电渗析的应用	165
6.2.3 双组分气体(或蒸气)的吸附平衡	111	7.5 渗透汽化	166
6.2.4 液相吸附平衡	112	7.5.1 渗透汽化过程	166
6.2.5 吸附速率	113	7.5.2 渗透汽化中的传质	167
6.3 固定床吸附过程	115	7.5.3 渗透汽化模型和计算	169
6.3.1 固定床吸附器	115	7.5.4 渗透汽化的应用	171
6.3.2 固定床吸附器的流程及操作	116	习题	171
6.3.3 固定床吸附器的设计计算	117	参考文献	172
6.4 变压吸附过程	118	第8章 薄层色谱、柱色谱和纸色谱	173
6.4.1 变压吸附操作原理	119	8.1 薄层色谱法	173
6.4.2 变压吸附循环流程	119	8.1.1 吸附剂	174
6.4.3 变压吸附过程计算和工艺条件	122	8.1.2 铺层及活化	174
6.5 离子交换过程	125	8.1.3 点样	175
6.5.1 离子交换树脂	125	8.1.4 展开	175
6.5.2 离子交换原理	127	8.1.5 显色	177
6.5.3 离子交换树脂的选用	129	8.1.6 比移值	178
6.5.4 离子交换过程设备与操作	130	8.2 纸色谱法	178
6.5.5 离子交换过程计算	133	8.2.1 点样	178
习题	137	8.2.2 展开	179
参考文献	138	8.3 柱色谱法	179
第7章 膜分离过程	139	8.3.1 吸附剂	179
7.1 反渗透	139	8.3.2 溶剂	179
7.1.1 反渗透的原理	139	8.3.3 装柱	180
7.1.2 描述反渗透过程的数学模型	140	习题	180
7.1.3 反渗透工艺	143	参考文献	180
7.1.4 反渗透的应用	144	第9章 结晶	181
7.2 纳滤	145	9.1 结晶过程的原理	181
7.2.1 纳滤过程	145	9.2 晶核形成与晶体生长	184
7.2.2 纳滤分离机理和分离规律	146	9.2.1 初级成核	184
		9.2.2 二次成核	185
		9.2.3 晶体的生长	186
		9.3 工业结晶过程	187

9.3.1 常用的工业起晶方法	187
9.3.2 过饱和度的形成与维持	187
9.3.3 简单结晶过程的计算	189
9.4 晶体的质量控制	189
9.4.1 晶体质量的内容及影响因素	190
9.4.2 产品的结块	191
9.4.3 重结晶	192
9.5 结晶设备	192
9.5.1 冷却结晶器	193
9.5.2 蒸发结晶器	194
9.5.3 真空结晶器	194
9.5.4 盐析与反应结晶器	194
9.5.5 结晶器的选择	195
习题	196
参考文献	196
第 10 章 综合实例	197
10.1 工业实例 1: 乙二醇的生产	197
10.1.1 概述	197
10.1.2 乙二醇的生产方法概述	197
10.1.3 乙二醇的直接水合法生产 流程	198
10.1.4 流程中涉及的分离过程	199
10.1.5 安全、能耗和环保问题	199
10.2 工业实例 2: 头孢菌素 C 的分离 与提纯	202
10.2.1 CPC 的物化性质	202
10.2.2 CPC 盐生产工艺	202
10.2.3 CPC 的生产环节	203
10.2.4 工艺特点	205

习题	205
参考文献	205
第 11 章 Aspen Plus 在化工分离计算中 的应用	206
11.1 Aspen Plus 简介	206
11.1.1 Aspen Plus 的主要功能和 特点	206
11.1.2 Aspen Plus 的物性数据库	206
11.1.3 Aspen Plus 的热力学模型	207
11.1.4 Aspen Plus 的物性分析工具	208
11.1.5 Aspen Plus 的单元模型库	208
11.2 Aspen Plus 基本操作	208
11.2.1 Aspen Plus 的启动	208
11.2.2 Aspen Plus 的流程设置	209
11.2.3 物流数据及其他数据的输入	210
11.2.4 结果的输出	211
11.2.5 灵敏度分析和设计规定	211
11.2.6 物性分析和物性估算	211
11.2.7 物性数据回归	212
11.3 Aspen Plus 塔设备计算中的单元 模块	212
11.3.1 DSTWU 模块	213
11.3.2 RadFrac 模块	213
11.4 Aspen Plus 应用实例	218
11.4.1 二元混合物连续精馏的计算	218
11.4.2 三元混合物连续精馏的计算	224
11.4.3 乙醇-水-苯恒沸精馏的计算	225
习题	228
参考文献	229

第 1 章 绪 论

世界万物都是由有序自发地走向无序，所有的纯物质都逐渐变为混合物。分离工程就是将混合物分离成两种或两种以上较纯物质的一门工程技术学科。近年来，分离工程发展迅速，新的分离方法不断出现，很多传统的分类方法在新的领域也找到了用武之地。同时，与分离工程相关的理论、设备及研究方法也不断充实。由于分离过程的选择都是与被分离的物质密切相关的，所以分离工程的发展和运用也是与被分离的体系不可分割的。本书着重介绍化工相关工业中的现代分离工程和技术问题。

1.1 分离过程的演变历程

1.1.1 分离工程的起源

与其他学科一样，分离过程和技术也是在总结生产和生活实践的基础上逐渐形成和发展起来的，生产实践是分离工程形成与发展的源泉。

早在数千年前，人们已利用各种分离方法制作出许多人们生活和社会发展中需要的物质。例如，利用日晒蒸发海水结晶制盐；从矿石中提炼铜、铁、金、银等金属；火药原料硫黄的制造；从植物中提取药物；酿造葡萄酒时用布袋过滤葡萄汁等等。这些早期的生产活动都以分散的手工业方式进行，主要依靠世代相传的经验和技艺，尚未形成科学的体系。

18 世纪产业革命以后的欧洲，三酸二碱等无机化学工业的形成开辟了现代化学工业。这些化工生产中需要将产品或生产过程的中间体从混合物中分离出来。例如，当时著名的索尔维制碱法中，使用了高达二十余米的纯碱碳化塔，同时应用了吸收、蒸馏、过滤、干燥等分离操作。但是当时的分离工程实际上是单个的分离单元操作。

20 世纪初，单元操作概念的形成对化学工程的发展起了重大的作用。1901 年，G. E. 戴维斯 (George Edwards Davis) 在英国出版了第一本《化学工程手册》，奠定了化学工程的基础。1923 年，美国麻省理工学院的 W. K. 刘易斯和 W. H. 麦克亚当斯合著的《化工原理》正式出版。这时，分离工程的理论初见端倪。

1.1.2 分离工程的发展

化工分离单元操作的形成和对单元操作的规律进行抽象形成的理论，为分离过程在化工工艺开发、化工过程放大、化工装置设计和在化工生产中的正确应用提供了较为完整的理论体系和经济高效的分离设备，对促进化学工业的发展起到了重要的作用。

随着炼油工业和原子能工业的发展，分离工程的理论和技术在 20 世纪得到了充足的发展。进入 20 世纪 70 年代以后，化工分离技术趋向于复杂化、高级化，应用也更加广泛。与此同时，其他学科，如：材料学科、生物学科、环境学科等的发展也为分离工程提出了一些新型的边缘分离技术，如生物分离技术、膜分离技术、环境化学分离技术、纳米分离技术、超临界流体萃取技术等。

新型分离技术目前受到材料开发、生产成本及其他学科发展的限制，工业化应用程度还不高，但它们已经在某些高新领域显示出良好的分离性能和强劲的发展势头。目前新型分离

技术主要包括：膜分离技术、膜技术-传统技术的改进、传统分离技术的新应用和反应-分离技术的耦合四个方面。这些技术将是未来分离工程的发展方向。

1.2 分离工程学科

1.2.1 分离工程学科的构架

由于分离工程与被分类的体系密切相关，所以目前分离工程学科的发展都是与其应用的领域密不可分的。以化学分离工程为例：化学分离工程属于二级学科，其隶属于化学工程一级学科。其下面涵盖：蒸馏、吸收、萃取、吸附与离子交换、膜分离、蒸发与结晶、干燥和化学分离工程其他学科八个三级学科。同时它又与其他二级学科，如：化学传递过程、化学反应工程、化工系统工程、化工机械与设备等有密切的联系。所以分离工程并不是一个孤立的学科，在研究过程中也需要其他学科的理论和技术。

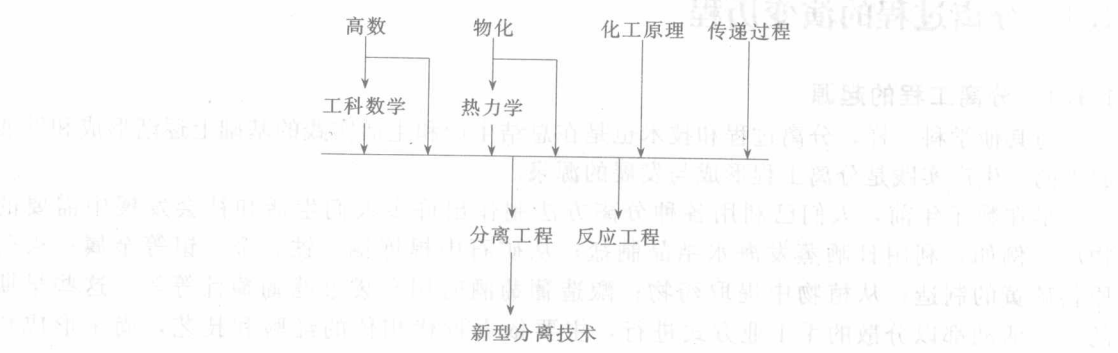


图 1-1 分离工程与其他学科的关系图

1.2.2 分离工程学科与其他学科的关系

图 1-1 列出了在工科院校尤其是化工类院校与分离工程相关的前续和后续课程，从图中可以看出，分离工程的发展、形成及研究开发必须是一个多学科紧密联系和交叉的过程，其学科的发展依赖相关的学科，也制约着相关的学科。

1.3 分离过程的分类

目前工业上采用的分离方法很多，装置的结构和类型也多种多样。多数的分离过程都是依照分离原理分为机械分离过程和传质分离过程，对于传质分离过程又进一步分为平衡分离过程和速率分离过程。由于本书的定位注重分离过程相关的技术，因此我们按照分离过程中体系内物质的变化（包括相态变化和种类变化）和使用的分离剂的类型来进行分类。

1.3.1 有相产生或添加的分离过程

在分离均相混合物时，通常采用添加或产生第二个不互溶的相实现产品的分离。第二相的产生是通过外加能量分离剂（热和功）产生相变或直接添加第二相的物质分离剂两种途径实现的。有些分离过程同时使用能量分离剂和物质分离剂。

表 1-1 列出了工业上常见的与两相间传质相关的分离过程，其中在工业上已经能够成功设计的过程用“*”标注出来，这些过程已经有较成熟的理论，借助于计算机辅助的化工过

程设计和模拟程序，可以较轻松地设计出连续稳态的过程。

表 1-1 相产生或添加的分离过程

分离操作	进料相态	产生或添加的相态	分离剂	工业实例
(1)部分冷凝*	蒸汽	液体	热量	采用部分冷凝技术从合成氨工业中分离 H_2 和 N_2
(2)闪蒸*	液体	蒸汽	减压	海水淡化
(3)蒸馏*	蒸汽和/或液体	蒸汽和液体	热量	苯乙烯的纯化
(4)萃取蒸馏*	蒸汽和/或液体	蒸汽和液体	热量和液体萃取剂	丙酮和甲醇的分离
(5)再沸吸收*	蒸汽和/或液体	蒸汽和液体	热量和液体吸收剂	从液化石油气产品中去除乙烷和低碳烃
(6)吸收*	蒸汽	液体	液体吸收剂	烟气中二氧化碳的脱除
(7)汽提*	液体	蒸汽	汽提气	原油蒸馏塔侧线抽提石脑油、煤油和柴油馏分
(8)回流汽提(水蒸气蒸馏)*	蒸汽和/或液体	液体或蒸汽	汽提气加热量	原油的减压蒸馏
(9)再沸汽提*	液体	蒸汽	热量	回收胺吸收剂
(10)共沸蒸馏*	蒸汽和/或液体	液体或蒸汽	液体夹带剂和热量	用醋酸正丁酯和水形成共沸剂，以从水中分离醋酸
(11)液液萃取*	液体	液体	液体溶剂	回收芳香族化合物
(12)干燥	液体和固体	蒸汽	气体和/或热量	在流化床干燥器中用热空气脱除聚氯乙烯中的水分
(13)蒸发	液体	蒸汽	热量	从尿素和水的溶液中将水蒸发出来
(14)结晶	液体	固体(和蒸汽)	热量	间二甲苯和对二甲苯的混合物中结晶出对二甲苯
(15)凝结	蒸汽	固体	热量	从不凝性气体中回收邻苯二甲酸酐
(16)浸提	固体	液体	液体溶剂	用热水从甜菜中萃取出蔗糖
(17)泡沫浮选	液体	气体	气泡	从废水溶液中回收清洁剂

对于 (1)~(3) 的分离过程都是基于被分离的物质中组分挥发度的差别实现分离的，在挥发度差别不足以完成分离任务时，就需要采用或添加其他的物质分离剂，如 (4) 中的萃取剂，(5)、(6) 的吸收剂，(7)~(9) 的汽提剂和 (10) 中的夹带剂。(11)~(17) 的分离过程都是根据混合物中各组分的溶解度差别、挥发度差别等实现的分离。这类分离过程通常通过塔设备来实现分离操作，且多为传统的分离过程。

1.3.2 有分离介质的分离过程

在目前的工业应用领域，采用多孔和无孔膜作为分离介质，对传统分离方法难以实现的体系实现高选择性的分离日益受到关注。如表 1-2 所列。

1.3.3 采用固体分离剂的分离过程

采用固体物质分离剂的分离过程如表 1-3 所示。固体分离剂通常以颗粒的形式构成填充床层实现分离，也有采用附着在固体表面的液体吸附剂的。

表 1-2 通过分离介质——膜实现的分离过程

分离操作	进料相态	分离介质	工业实例
渗透	液体	无孔膜	—
反渗透*	液体	压力梯度和无孔膜	海水脱盐
渗析	液体	压力梯度和多孔膜	血液净化
微滤	液体	压力梯度和微孔膜	去除饮用水中的细菌
超滤	液体	压力梯度和微孔膜	从奶酪中分离出乳清
渗透汽化	液体	压力梯度和无孔膜	分离共沸物
气体渗透*	蒸汽	压力梯度和无孔膜	氢气的富集
液膜	蒸汽和/或液体	压力梯度和液膜	脱除硫化氢

表 1-3 固体物质分离剂的分离过程

分离操作	进料相态	分离剂	工业实例
吸附*	蒸汽或液体	固体吸附剂	对二甲苯的纯化
色谱分离*	蒸汽或液体	固体吸附剂或吸附在固体上的液体吸附剂	二甲苯异构体和乙苯的分离
离子交换*	液体	离子交换树脂	去离子水的制备

1.3.4 有外加场的分离过程

通过被分离体系中各组分或离子对外加场或梯度响应程度的不同可以实现分离。表 1-4 列出了常用的这类分离过程。此类分离过程可以与前面提及的其他分离过程相结合，实现复杂体系的分离操作。

表 1-4 基于外加场或梯度实现的分离过程

分离操作	进料相态	外加场或梯度	工业实例
离心	蒸汽	离心力	铀同位素的分离
热传递	蒸汽或液体	热梯度	氯同位素的分离
电解	液体	电场力	重水的浓缩
电渗析	液体	电场力和膜	海水脱盐
电泳	液体	电场力	半纤维素的回收
场致分离	液体	场中的层流流动	—

参 考 文 献

[1] 邓修, 吴俊生. 化工分离工程. 北京: 化学工业出版社, 2000.
[2] 战树磷. 石油化工分离工程. 北京: 石油工业出版社, 1994.
[3] Seader J D and Henley E J. Separation Process. Principles. John Wiley & Sons Inc, 1988.

- [4] 王学松. 膜分离技术及其应用. 北京: 科学出版社, 1994.
- [5] 王湛. 膜分离技术基础. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [6] 蒋维钧. 新型分离传质技术. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [7] 严希康. 生化分离工程. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [8] 毛忠贵. 生物工业下游技术. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.
- [9] 陈欢林. 新型分离技术. 北京: 化学工业出版社, 2005.

第2章 料液的预处理与固液分离

在化工生产过程中,原料液中除含有目的物外,往往还存在大量的未反应完全的反应物、原料带来的杂质、催化剂、反应中间产物及副产物等组分。为得到目的物产品,常规的做法是首先将料液中的固形悬浮颗粒或小液滴等非均相组分与可溶性组分分开。特别在生化产品生产过程中,如果目的物为胞内产物,应先通过细胞破碎等手段增大细胞的通透性,使细胞内的目的物渗透到细胞外的液相主体中来,再经过固液分离,除去细胞碎片等固形杂质。当料液中悬浮的固形颗粒或液滴的尺寸较大时,可以通过常规的沉降、离心或过滤等方式除去。但如果这些固形颗粒或液滴的尺寸较小,或其在较小尺寸范围内有较多的分布,则直接采用常规的非均相分离方法将很难将它们分开。此时,往往需对原料液进行预处理,以使后继的分离过程能够顺利进行。

通过物理和化学的手段将可溶性杂质转化为固形颗粒,然后与其他大颗粒固形物一起进行固液分离。在特定的料液体系中,影响固液分离的主要因素是固形物颗粒的形状和大小等特性。对于颗粒细小的固形物,可以采用凝聚和絮凝技术来增大其体积,从而提高固液分离的速度和效果。在常规分离方法中,常用的固液分离方法包括沉降、过滤和离心等单元操作。

2.1 预处理

预处理的主要目的是为了改善料液中非均相组分的分布特性及料液的流体特性,以利于非均相物系的分离,同时还除去一些对下游分离操作有影响的杂质,使后继的分离提纯过程能顺利进行。

例如生化发酵液中含有大量的核酸、蛋白质和多糖等大分子物质,这些杂质不仅会提高发酵液的黏度,降低固液分离的速度,还会影响到下游的分离过程。在溶剂萃取过程中会促使乳化现象发生,导致分相困难,造成物料损失;在离子交换或吸附过程中,会降低吸附容量,并造成吸附剂不可再生性污染;在膜过滤过程中,会在膜表面形成浓差极化,使膜通量迅速衰减,并降低膜寿命;在结晶过程中会影响到晶体的形貌及粒径,并会因吸附残留影响到晶体的表观状态及质量。此外,料液中往往还含有大量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等无机盐,这将会影响到产品的质量(灰分、重金属含量等),还会影响到下游处理过程的进度和效果。因此,在实际应用过程中,往往要通过加热、凝聚与絮凝、反应等预处理方法尽可能地去除有关的杂质。

2.1.1 加热

加热是发酵液预处理最简单、最常用的预处理方法,即把待处理料液加热到所需温度并保温适当时间。加热可有效降低液体黏度,从而改善固-液分离条件,使固液分离变得容易。同时,在适当温度和受热时间下可使蛋白质凝聚,形成较大颗粒的凝聚物,进一步改善料液的特性。如链霉素发酵液在 pH 3 的条件下,70℃加热半小时后可使过滤速度增加 10~100 倍。同时,通过加热,在温度达到变性温度值后,微生物细胞内的生理活性物质,如酶蛋白质、核蛋白质、脱氧核糖核酸等,就会发生变性和钝化,从而失去细胞膜的渗透机能、代谢活性和增殖能力,导致微生物死亡,最终达到防止料液腐败或微生物滋生的目的,获得灭菌

的效果。但加热的方法只适合于目的物产品对热稳定的料液体系。

(1) 加热对料液黏度的影响

黏度是流体的一种属性，同种流体的黏度显著地与温度有关。一般情况下，随温度升高，液体的黏度会减小，而气体的则增大。水的黏度可参见图 2-1，其他料液的黏度可参见有关工具书中的黏度-温度图。不同流体的黏度数值不同，尤其当料液体系为混合物时，黏度往往需要通过黏度计等仪器实验测得。

对于黏度较高的料液，为便于输送和过滤等后续操作，需要通过预处理降低料液的黏度。加水稀释能降低液体黏度，但会增加悬浮液的体积，加大后继过程的处理任务。而且，单从过滤操作看，稀释后过滤速率提高的百分比必须大于加水比才能认为有效。在此情况下，加热就成为了优先考虑的方法。

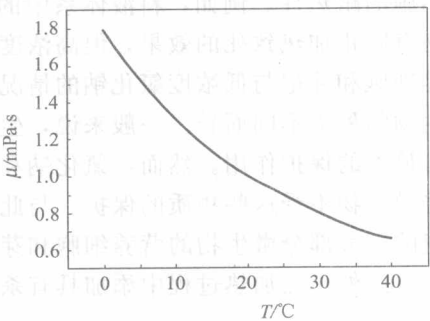


图 2-1 水的黏度 (0~40℃)

(2) 加热产生的灭菌作用

生物体内的各种酶，大多数在 70~80℃ 失活。不过，有些细菌的 α-淀粉酶和过氧化物酶等，则需要在 90℃ 以上，经过比较长的时间才能失活。

微生物细胞对加热的耐受性与微生物的种类有显著的关系。一般来说，属于同一分类学族的微生物大体显示类似的耐热性。对于酵母，其大部分营养细胞在 50~58℃、10~15min 的加热处理下死亡。若加热到 100℃，所有的酵母均在数分钟内死亡。例如牛乳等也可用 63℃、30min 处理来进行灭菌。这种采用 100℃ 以下的温度和比较短时间的加热处理，通常称为巴氏杀菌法。

而丝状菌，其大多数菌丝和孢子在 60℃ 的温热条件下，经 5~10min 会死亡。红霉、青霉和毛霉等比其他霉的耐热性要强，而且干热下比湿热下更具耐热性。在加热 120~130℃、约 30min 情况下，仍不死亡的丝状菌孢子也不少。

细菌比酵母和丝状菌具有更强的耐热性。细菌是最原始的生物，其分布广、种类多、可生存的环境也宽。多数酵母和丝状菌的繁殖在 30℃ 附近最适宜，而很多种类的细菌则以 40~50℃ 为最适繁殖的温度。除了中温和高温繁殖细菌外，细菌芽孢也比酵母、丝状菌或霉菌孢子更耐热，即使在 100℃、数小时的加热下也不容易死亡。对于这样的细菌芽孢，只有 100℃ 以上的高压杀菌才能使杀菌彻底进行。部分芽孢加热温度与死亡的关系如表 2-1 所示。

表 2-1 加热温度对芽孢死亡时间的影响
(玉米浆, pH 6.0, 耐热性酸败菌: A. 200000 个/mL, B. 2000 个/mL)

A		B	
加热温度/℃	死亡时间/min	加热温度/℃	死亡时间/min
100	1320	100	1080
105	690	105	540
110	225	110	175
115	84	115	60
120	23	120	17
125	8	125	6
130	3.5	130	2.5
135	1.25	135	1.0
140	1.0	140	0.66

但是，在实际操作时，提高加热温度必须与目的物的耐受性相关联，否则可能得不偿失。

除了以上各种因素外，存在于环境溶液中的各种低分子物质和高分子物质也影响微生物细胞的耐热性。例如，料液体系中的氧化钠，在 0.5%~3.0% 的低浓度时，对某些细菌芽孢有阻止加热致死的效果，但高浓度则与此相反，能促进加热死亡。糖类对某种微生物的营养细胞和芽孢与低浓度氯化钠的情况一样，有保护的作用。但能起最大保护作用的浓度依微生物的种类不同而异。一般来说，生长在糖浓度高的环境下的高渗透压的微生物，高糖浓度有最大的保护作用。然而，氯化钠和糖类等的低分子溶质对微生物的保护效果并不普遍。有些微生物不受这些物质的保护。与此相反，蛋白质和淀粉等高分子物质的保护效果是相当普遍的，大部分微生物的营养细胞和芽孢的耐热性随这些物质浓度增加而增强。

此外，在加热过程中添加具有杀菌作用或抑菌作用的化合物，则可以提高杀菌的效果。

2.1.2 凝聚和絮凝

对于料液中颗粒细小的固形物，可以采用凝聚或絮凝技术来增大其体积，从而提高固液分离的速度和效果。絮凝预处理能显著地加快料液中固体颗粒的沉降，提高过滤速度。

(1) 凝聚

凝聚是指在特定电解质作用下，破坏悬浮固形颗粒、菌体和蛋白质等胶体粒子的分散状态，使胶体粒子聚集的过程。

解释凝聚微观机理的模型是扩散双电层结构模型。由于吸附溶液中的离子或自身基团的电离，溶液中胶体粒子的表面都带有电荷。在静电引力的作用下，溶液中带相反电荷的离子（粒子）会被吸附在胶体粒子周围，在界面上形成双电层结构。同时，在热运动作用下，这些离子还具有离开胶体粒子表面的趋势。此时，双电层可看成是由两部分组成的，在相距胶体粒子表面约 1 个离子半径的 Stern 平面内，带反电荷的离子被紧密束缚在胶核表面，形成吸附层。从 Stern 平面开始到溶液主体之间的溶液中，分散着带反电荷的离子，距离胶核越远，浓度越小，直至达到溶液主体的浓度，形成扩散层。图 2-2 是扩散双电层结构模型的示意图。当胶体粒子在溶液中运动时，总有一薄层液体会随着一起滑移，这一薄层的厚度比吸附层稍大，并形成了一个滑移面。在这一模型结构中，不同界面上有着不同的电位，胶核表面的电位 Φ_s 是整个双电层的电位，Stern 平面的电位为 Φ_d ，滑移面上的电位为 ζ （又称电动

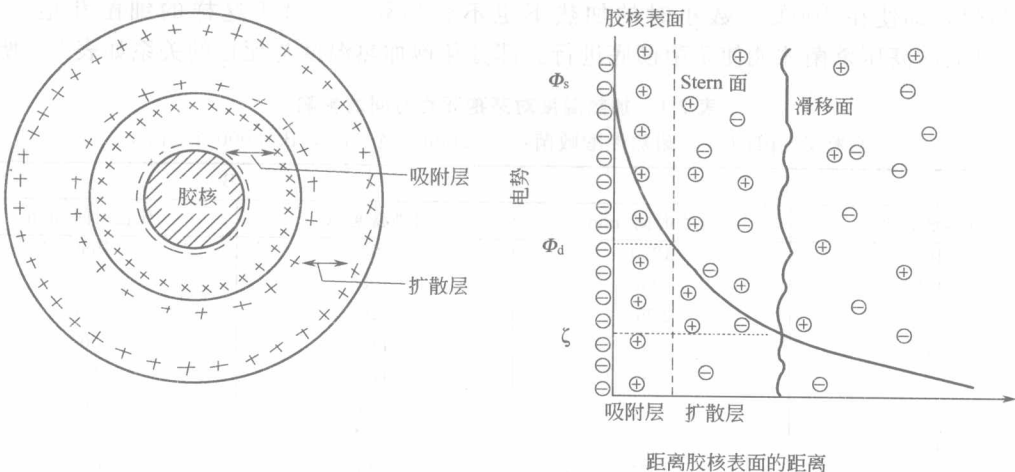


图 2-2 扩散双电层结构模型

电位)。在这三种电位中,只有 ζ 电位能实际测得,可以认为它是控制胶体粒子间电排斥作用电位,用来表征对应双电层的特性,并成为研究凝聚机理的重要参数。

由于带有相同电荷和扩散双电层的结构,胶体粒子能够保持分散状态。在布朗(Brown)热运动情况下,如果粒子间距离缩短到使它们的扩散层部分重叠时,就会产生电排斥作用,使两个粒子分开,从而阻止了粒子的聚集。电排斥作用随 ζ 电位的增大而增强,同时胶粒的分散程度也增大。此外,由于胶粒表面的水化作用,形成了粒子周围的水化层,阻碍胶粒间的直接聚集,从而也促使胶粒能够稳定存在。

在料液中加入具有相反电荷的电解质,可以中和胶体粒子所带的电荷,使其 ζ 电位降低。同时,电解质离子在水中还会产生水化作用,这会破坏胶体粒子周围的水化层。当双电层的排斥力不足以抗衡胶体粒子间的范德华力时,在热运动作用下,胶体粒子间就会发生直接碰撞,从而形成聚集体。

在形成聚集过程中,升高温度会加快微观粒子的热运动速度,往往有利于凝聚的发生。就加入的电解质而言,影响凝聚作用的主要因素有电解质的种类、化合价和电解质的用量。根据静电学基本定理,可推导 ζ 电位的基本公式为:

$$\zeta = \frac{4\pi q\delta}{D} \quad (2-1)$$

式中 q ——胶体的电动电荷密度,即滑移面上的电荷密度, C/m^2 ;

D ——水的介电常数, F/m ;

δ ——扩散层的有效厚度,即 Stern 平面到电位降低到 Φ_d 的 $1/e$ 处的距离,不能直接测得, m 。

$$\delta = \sqrt{\frac{1000DkT}{4\pi Ne}} \sqrt{\frac{1}{\sum C_i Z_i^2}} \quad (2-2)$$

式中 N ——阿伏加德罗常数, mol^{-1} ;

e ——电子电荷, C ;

k ——波尔兹曼常数, J/K ;

T ——热力学温度, K ;

C_i —— i 离子浓度, mol/L ;

Z_i —— i 化合价。

由式(2-1)可知, ζ 电位与滑移面上的电荷密度 q 和扩散层厚度 δ 有关;由式(2-2)可知,扩散双电层厚度与溶液中带相反电荷的离子浓度及其化合价有关,因此提高离子的化合价和浓度可以使扩散双电层厚度减小,从而使 ζ 电位降低。

凝聚剂主要是一些无机类电解质,由于大部分被处理的物质带负电荷(如细胞或菌体一般带负电荷),因此工业上常用的凝聚剂大多为阳离子型,分为无机盐类、金属氧化物类。

称使胶体粒子发生凝聚作用的最小电解质浓度(mol/L)为凝聚价或凝聚值,据此可以对电解质的凝聚能力进行评价。根据叔米-哈第法则,带相反电荷的离子化合价越高,凝聚值就越小,即凝聚能力越强。常用的无机盐类凝聚剂有: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (明矾)、 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $FeCl_3$ 、 $ZnSO_4$ 、 $MgCO_3$ 等;常用的金属氧化物类凝聚剂有: $Al(OH)_3$ 、 Fe_3O_4 、 $Ca(OH)_2$ 或石灰等。阳离子对带负电荷的胶体粒子凝聚能力的次序为:



此外,加入酸或碱改变溶液的pH值,可以使粒子的荷电性能发生变化。随着荷电量的减少,粒子倾向于凝聚。反之,当粒子所带电荷总量随着pH值的调节而增大时,粒子则倾

向于分散。调整 pH 可以影响料液的过滤性能，由于凝聚后粒子尺寸发生改变，并且随着 pH 的调整，粒子间的相互作用也会发生变化，过滤的滤速会受到一定影响。图 2-3 是陶瓷膜过滤肌苷发酵液时膜通量与 pH 关系的实例。

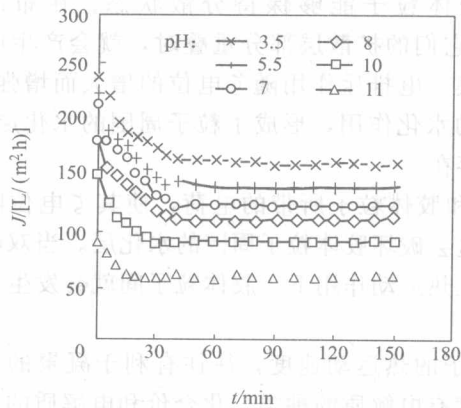


图 2-3 pH 值对膜通量的影响

调节溶液 pH 到适当范围，粒子所带电荷有可能会出现正负逆转现象，其中当粒子净荷电量为 0 或接近 0 时，在碰撞作用下粒子很容易聚结在一起，产生凝聚现象，也称这一过程为等电点沉淀。

(2) 絮凝

絮凝是指使用絮凝剂（通常是天然或合成的大分子聚电解质），在悬浮粒子之间产生架桥作用而使胶粒形成粗大的絮凝团的过程。

絮凝剂通常是具有长链线状结构的高分子聚合物，一般其分子量可达数万至数千万。作为絮凝剂使用的化合物应易溶于所处理料液，并且对后继处理及最终产品质量无坏的影响。根据所带电荷的不同，絮凝剂可以分为阴离子型、阳离子型和非离子型三类。其中离子型絮凝剂带有多价电荷，电荷密度会直接影响絮凝效果。絮凝剂的长链结构上具有大量的活性官能团，这些官能团能与胶体粒子产生吸附作用，这样一个絮凝剂长链分子上能够吸附多个颗粒，同时一个胶粒又会同时与多个长链分子发生作用，从而产生架桥作用。如果胶体粒子间的排斥电位不太高，只要高分子聚合物的分子链足够长，跨越的距离超过颗粒间的有效排斥距离，就能把多个胶体粒子连接在一起，形成网状结构的絮团，使分散状态的胶体粒子逐渐絮凝在一起，直至成为肉眼可见的粗大絮凝体。高分子絮凝剂吸附胶体粒子的机理主要是各种物理化学作用，如范德华力、静电引力、氢键和配位键等，究竟以哪种机理为主，则取决于絮凝剂、胶体粒子二者的化学结构。高分子絮凝剂的吸附架桥作用如图 2-4 所示。在微观上，由于相互剪切力的作用，絮团上会发生破碎和部分胶体粒子脱离的现象，但同时又有新的粒子结合上来，因此絮团的形成是一个动态的过程。

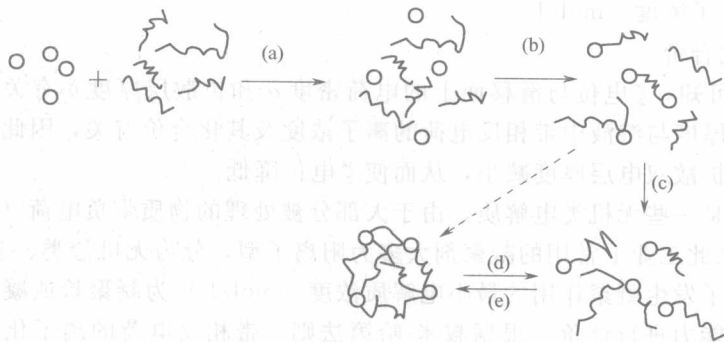


图 2-4 高分子絮凝剂的混合、吸附和絮凝过程示意图

- (a) 絮凝剂分子与胶体粒子在液相中均匀混合；(b) 絮凝剂分子吸附在胶体粒子表面；
(c) 吸附重排，形成更稳定的吸附结构；(d) 架桥絮凝形成絮团；(e) 絮团破碎

常用的絮凝剂主要是人工合成的聚合物和天然的聚合物。人工合成的高分子絮凝剂包括聚丙烯酰胺类衍生物、聚苯乙烯类衍生物和聚丙烯酸类化合物等，在生化料液体系中还常采用聚亚胺衍生物。天然的高分子絮凝剂包括多糖类物质（如壳聚糖及其衍生物）、海藻酸钠、