

266-1

GUIDE TO THEORY OF MODERN
SEPARATION SCIENCE

现代分离科学 理论导引

耿信笃 著



现代分离科学理论导引

耿信笃 著

西北大学出版社

内 容 提 要

本书是一部论述现代分离科学基础理论和最新成果的专著。内容包括: 分离过程中的基本概念, 分离过程中的热力学, 质量迁移动力学, 分离界面上的计量置换, 分离的分子学基础, 疏水效应及各种分离方法的比较等。所述分离对象涉及无机及有机小分子、人工合成及天然生物大分子。分离规模从实验室分析分离到工业化生产的工程分离。本书可作为化学、化工系高年级大学生、研究生的教材, 亦可作为在医药、生物、冶金和国防科学领域中从事分离技术工作人员的参考书。

现代分离科学理论导引

耿信笃 著

西北大学出版社出版

(西安市太白路)

各地新华书店发行

西北大学化学系分离科学研究室电脑排版

西安市新城区印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 11.75 字数 305 千字

1990年6月第1版 1990年6月第1次印刷

印数 1-1500

ISBN 7-5604-0189-9/O·10 定价 6.00 元(平装)

8.00 元(精装)

前言

分离科学对于工农业生产及基础科学研究十分重要，是内容极其丰富的一门学科。近年来，随着高技术产业的出现，特别是生物工程和生物技术及材料科学的发展，迫切要求提供更先进、更优化的分离方法。遗憾的是，多年来分离科学的内容分散在其他许多学科之中，国外虽然也出版过几本有关“分离方法”的书，但其只是以各个“分离方法”为主体分别进行阐述，对于“分离科学”的基础理论及各个“分离方法”之间的联系涉及甚少。

笔者多年来从事有关分离科学内容方面的教学，特别是参与生物大分子分离纯化方面的科研工作以来，深感编写一本专门描述各种分离方法之间共同规律的理论书籍十分必要。国内外同行亦有同感，如美国明尼苏达大学化学系的卡尔 (Peter W. Carr) 教授，美国普渡大学生化系的瑞格涅尔 (Fred E. Regnier) 教授及上海工业大学沈石年教授都十分赞成，并给予热情地鼓励。

多数读者对一些传统的分离方法，如沉淀分离法等已很熟悉。本书不再赘述，而只论述现代分离技术及其基本理论。本书主要取材于最近几年来在美国化学会分离科学领域中获奖的有突出贡献的一些化学家的最新成就。例如，美国东北大学的卡格尔 (B.L.Karger) 教授与液相色谱智力公司的斯奈德 (L. R. Snyder) 博士在分离科学的分子学基础研究方面，美国犹他大学的吉丁斯 (J. Calvin Giddings) 教授在分离科学分类、场级分馏等方面的成果。本书亦包括笔者的研究成果——分离过程的计量置换 (美国普渡大学的瑞格涅尔教授以与笔者合作所取得的成果——液相色谱中的溶质计量置换保留模型为主要内容获 1988 年美国化学会色谱奖)。本书共分七章。除第一章绪论论及有关现代分离科学及其研究对象、分离科学中的一些基本概念、分离程

度的基本表示和分离方法分类等以外，其他六章分别论述了分离科学中六个领域中的基本理论和成果。

分离过程中的热力学主要讨论平衡过程（包括化学平衡、相平衡、分配平衡和气-液平衡体系）中的热力学及与此关系十分密切的溶液（理想溶液、真实溶液和正规溶液）行为模型。在化学平衡一节中讨论如何将热力学第一和第二定律应用到密闭和开放的体系中，从而引出在分离过程中十分有用的化学势概念，并用其描述不相混溶的液-液萃取平衡过程，举例说明了活度系数及标准态选择的重要性以及在实际应用时容易出现差错之处。绝大多数的分离是在外加场存在下实现的。这些外加场可以换算成化学势并使其成为总化学势的一部分。在分离过程中化学势是组分分离的驱动力。利用相平衡原理描述了单组分、双组分及三组分相图及如何将其应用于简单组分的分离。气-固、液-固和气-液三种分配平衡因不涉及化学反应，常称之为第一类化学平衡。重点介绍了分配等温线。而涉及到利用化学反应进行分离的叫作第二类化学平衡。这类平衡在分离过程中亦会经常遇到。溶液行为模型是在研究气-液分离过程的理论问题时经常遇到的问题。它涉及到对气相和液相（理想溶液、真实溶液和正规溶液）中的某些热力学参数（包括过剩热力学参数在内）的处理。

分离过程中的计量置换是近几年才出现的新概念。它指出了在分离过程中，在相界面上发生的基本过程——溶质与置换剂（在许多情况下是溶剂）分子间的计量置换关系。这种关系建立在体系中溶质、置换剂和吸附剂分子间的多种热力学平衡和计量置换这一概念的基础上，从建立理论模型到引用一些数据对模型进行检验，给出了液-固体系中溶质的计量置换吸附模型并与朗格缪尔（Langmuir）及弗伦德利希（Freundlich）模型进行了比较。此外还对液-液分配等温线作了预计。这一模型最广泛地用途在于依此建立了液相色谱中的溶质计量置换保留模型和反相色谱中溶质保留过程的热力学。经检验可运用于除尺寸排阻色

谱以外的各类色谱以及沉淀表面吸附机理。其计量参数 Z 可以用来研究生物大分子的构象变化。这一概念与传统的液-固吸附和液-液分配机理在许多方面是有冲突的。这是科学的发展规律, 笔者没有回避这个问题, 而是在有关章节中明确指出了冲突之所在。

溶质的迁移与扩散主要讨论分离过程中动力学方面的问题。将机械运动与摩尔分子迁移进行比较, 以经典的牛顿力学推导出分子迁移规律——费克(Fick)第一和第二定律及其应用实例。对费克第二定律求解得出在理想条件下溶质带迁移过程中的迁移模式——高斯浓度分布曲线, 分别讨论了在气体、电解质溶液在流和填充柱中的迁移与扩散规律以及迁移方程的物理意义, 并且还描述了分离速度、摩擦系数及分子参数之间关系。这一部分内容中的一个重要组成部分为带的形成与扩散。讨论了高斯带、统计矩、随机过程、板高以及在洗脱系统中的板高。这里不用“理论塔板”概念推导出洗脱曲线的形状及板高。为便于比较, 还特意加入了用传统的“理论塔板”概念推导出塔板方程式。了解带的扩展机理, 计算分离度——峰容量对提高分离度十分有用。对此亦作了详细叙述。除了理想状态外, 还描述了在非理想条件下的非高斯带和稳态带的特性及其数学表达式。

平衡分离的分子学基础着重从分子间相互作用力的分类、性质、作用力的大小计算入手, 讨论了这些作用力与分子结构间的关系以及结构与分离性质之间的关系, 介绍了经典的赫尔德布兰德(Hildebrand)的溶解度参数概念、计算方法以及扩展的溶解度参数理论。并给出了色散溶解度参数、诱导偶极和定向溶解度参数和氢键溶解度参数的表示式和实验测定方法, 并以其在液相色谱中的应用为例描述了扩展溶解度参数理论解释各类色谱的实质性问题。还对马丁方程的分子学基础及熔化熵, 弗劳瑞-休金斯(Flory-Huggins)方程及分配系数对温度的依赖关系进行了讨论。通过这一章的学习, 使读者能将分离中出现的许多现象与

分子间的作用力及分子结构相互联系起来，并能运用这方面的知识设计最优化分离方案，以期得到最佳的分离效果。

疏水相互作用是与范德华力有关但又不完全相同的一种作用力。基于这一概念在现代科技及现代分离科学中十分重要但又不很成熟的这一特点，在这一章中着重介绍了疏水相互作用的基本概念、基本方程及稀溶液中的疏水相互作用，讨论了标准迁移自由能及复杂相间溶质迁移的标准化学势以及对计算标准迁移化学势方法的评估。由于许多读者对此比较陌生，故对一些名词的涵意作了较详尽地描述。作为了解疏水相互作用大小的事例，对式疏水相互作用是一种最简单的情况。亦对其完全成对的相关函数、溶剂对疏水相互作用自由能的影响、二聚平衡等简单过程中的热力学函数进行了讨论。多质点间的疏水相互作用是建立在对式疏水相互作用基础之上的。讨论了质点数为 m 时疏水相互作用的近似测量方法。作为了解从简单溶质到蛋白质的疏水相互作用的一个桥梁，讨论了在微胞水溶液中的疏水相互作用及人工合成和生物聚合物中的疏水相互作用。疏水相互作用对温度和压力的依赖性对于了解蛋白质分离过程中分子构象变化及失活的本质十分重要。但本书只简要地讨论了疏水相互作用对温度和压力的微商、实验测量、对压力的依赖关系等基本内容。通过对这一章的学习不仅为读者阅读有关文献奠定了理论基础而且亦能提高对文献中的错误概念、数据可靠性的判断能力。

分离方法的比较是建立在第一章描述的分离方法分类的基础之上的，即以流和化学势的作用类型来分类。这里着重描述了依据吉丁斯的分类方法的内在联系和描述这种内在联系的数学表达式，讨论了在外加场存在下的无流（静态）分离法——电泳和沉降的特性，稳态流中的二相分离——萃取和有关方法，流的辅助分离作用，平行流分离——淘析、超滤、区带熔融和有关方法、垂直流分离——场级分流、色谱和有关方法。从这些分类方法的比较中更进一步加深对分离科学中种类繁多的分离方法的内在联

系的了解，从而不仅为寻找新的分离方法提供理论基础和思路，而且加深了对各类分离方法分离原理的了解。

本书可作为从事化学、生物化学、生物工程、材料科学、化学工程、药学、医学等学科本科高年级、研究生的教材，也可作为从事以上学科研究工作人员的参考书。

本书各章的内容既有联系，又有其独立性，读者完全可以依据自己的兴趣和需要选读其中的一章或几章。

在撰写本书的过程中上海工业大学沈石年教授提出了许多建议；美国明尼苏达大学 Peter W. Carr 教授赠送了他给研究生开设的“分离科学”讲授提纲复印本，西北大学出版社常国兰副编审多次提出修改建议，现代分离科学研究室景海鹏助理研究员在计算机汉字输入、排版方面花费了大量时间和精力。在此，仅一并致以诚挚的谢意。由于现代分离科学是一门新兴的边缘学科，作者能力有限，错误和不妥之处，望读者批评指正。

作者 1989.10.

符号说明

A	常数; 面积; 聚集体	F	力; 法拉第常数; 吉布斯
a	活度; 式(7-3)设定的参数		相律的自由度
B	常数; 作用能; 纵向扩散 系数	f	逸度; 摩擦系数
$B_{st}(R)$	在相距 R 时一对溶质分子 S 和 S 间的结合能	G	加速度; 吉布斯自由能
C	摩尔浓度; 常数; 吉布斯 相律中组分的个数; 接触 面积	G^{HI}	疏水相互作用能
C^*	常数	g	偏摩尔吉布斯自由能
C_{11}, C_{12}	常数.	H	板高; 焓
C_p	热容	$\overline{H}$	摩尔焓
$C_{R \text{ total}}$	单位体积树脂的总交换容 量(当量)	HI	疏水相互作用
c	连续 μ^* 模型符号	ΔH^v	蒸发热
c	摩尔数	h	偏摩尔焓; 布朗克常数
D	置换剂; 扩散系数; 二聚 体	I	电离势
D_T	总扩散系数	i	组分; 未键合的分子
d	非连续 μ^* 模式的符号	i'	未键合的原子
d	厚度; 常数; 直径	J	流密度; 组分
d_p	支持体颗粒直径	J, J'	与亲合势有关的常数
E	内能; 在极化层中积累的 过剩溶质; 电场强度	j	未键合的分子
F	表示流体系的符号	j'	未键合的原子
		K	分配常数; 亨利常数; 速 率常数; 平衡常数
		K_{AB}	选择系数
		K_D	分配系数; 二聚体的形成 常数。
		K_a	酸的解离常数; 溶质置换 溶剂的热力学平衡常数

K_a	溶剂置换溶质的热力学平衡常数				量; 偏离偶极中心的夹角; 密度
k	玻兹曼常数; 固定相; 常数; 速率常数	q			板高方程系数; 一个溶剂化的溶质分子被吸附剂吸附时减小的溶剂分子数; 溶质在固定相中的摩尔数; 体系增加的热量; 吸附量
k_T	等温压缩度	R			保留比; 在流动相中溶质的分数; 气体常数; 半径
k'	容量因数	R_i			回收因子
L_m	膜的厚度	R_s			分离度
$\bar{L}$	平均活性点	r			距离; 塔板指数; 半径; 径向座标
l	层平均厚度; 步距 (步进模型); 在一个分子中的两个电荷中心间的距离	S			熵; 静 (无流) 体系符号; 剪切应力; 溶解度; 离子流
M	单体	SPT			定标粒子理论
M	分子量	$S(L)$			局部熵
m	质量; 溶质分子溶剂化所需溶剂分子数; 相数目; 质粒数目	s			偏摩尔熵; 同系物中每个结构单元对 Z 值的贡献
N	理论板数目; 阿佛伽特罗常数; 同系物碳原子数	T_b			沸点温度
N'_s	分子数目	T_f			熔点温度
n	摩尔数; 折光指数; 单位流动相增量数; 随机步数	t			时间
n, n'	分别表示溶质和溶剂分子被吸附时它所复盖 $\bar{L}$ 的数目	U			在外加场或化学势作用下溶质的移动速度; 势能
P	压力; 或然率; 势能; 塔板中带走溶质量与溶质总量之比	U_c			临界速度
P^p	纯组分的蒸气压	U_{ss}			在二溶质分子间隔距离为 $R_{12} = \sigma$ 时的分子间下相互
Q	总渗透度; 回收组份重				

	作用的势能
u	离子淌度
$\bar{u}$	平均线速
V	体积; 电压
V_r	保留体积
$\bar{V}_s$	气相色谱中溶质的校正保留体积
v	偏摩尔体积; 载气的流速(体积)
$\bar{v}$	溶质的平均速度
v'	溶质的微分比容; 速度态
W	总速度; 功; 重量; 通道厚度
$W(S S)$	在由 S 组成的环境中的偶联功
$W_{(n,r)}$	在色谱柱上流过 $n\delta v$ 体积流动相后在第 r 板上溶质的量
X	带的重心; 力梯度; 迁移距离; 系数; 摩尔分数
X_i^w	密度数; (单位以摩尔分数表示)
x	分子中的基团; 相组成
$\bar{x}$	分子的平均扩散距离
Y_{ss}	二溶质分子在其相隔距离为 R 时的间接相互作用功
y	距带中心的距离; 摩尔数
Y_i	组分 i 在固相的摩尔分数
Z	电荷; 计量量换因数
Z_i	离子电荷

Γ_i	膜分离中体相中组分 i 的浓度
Λ_s^3	动量分布函数
α	极化率; 热扩散系数; 溶剂的分子直径; 相
α_p^T	单位体积极化率
α_{HS}	刚性球直径
β	常数; 相
β_a	溶质对吸附剂吸附势有关的常数
γ	活度系数; 弯曲度; 在场级分流中层厚度; 常数
γ_s	Ostwald吸收系数
Δ	溶解度相对增量
δ	溶解度参数
ϵ	能量参数
η	粘度
θ	扩散因子
λ	场级分馏中溶质堆积层的理论厚度; 离散常数; 当量电导
$\bar{\lambda}$	分子的马克斯威尔平均自由路径
μ	化学势
μ^*	总化学势
$\bar{\mu}$	偶极矩
ν	频率
π	渗透压差
ρ	密度

σ	标准偏差; 溶质的分子直径; 表面张力
σ_{12}	分子碰撞直径
τ	时间
φ	色谱柱的相比; 苯基
φ'	体积分数
ω	旋转速度或角速度
ω_i	在色谱板高方程中的常数

角标

A	酸相; 吸附热力学量; 组分
a	酸
B	碱
b	体相; 沸点
A/B	分离因子; 选择系数
D	二聚体; 分配
d	密度; 色散
E	过剩热力学量; 乙醇
F	熔化热力学函数
f	溶点
G	气相
HI	疏水相互作用热力学量
HS	刚性球

hb	氢键
i	组分; 离子
in	诱导
j	组分
m	流动相; 膜
o	标准热力学量; 定向
P	压力P
S	溶解热力学量; 溶质; 固 定相
ss	一对溶质分子
T	温度; 总和
V	蒸发
W	水
W	密度数
X	摩尔分数
α, β	两个相
$-$	摩尔热力学量; 平均值; 校正值
agg	聚集
err	不稳定
cxt	外加热力学量
int	固有热力学量
max	最大
mono	单分子层

目 录

第一章 绪 论	1
§ 1.1 现代分离科学及其研究对象	1
§ 1.2 分离科学中的某些基本概念	5
§ 1.3 分离程度的基本表示	7
§ 1.4 分离的热力学限制	8
§ 1.5 分离方法的分类	8
第二章 分离过程中的热力学	16
§ 2.1 化学平衡	16
§ 2.2 相平衡	27
§ 2.3 分配平衡	33
§ 2.4 气-液平衡体系热力学	45
§ 2.5 溶液行为模型	52
第三章 分离过程中的计量置换	60
§ 3.1 液-固界面上的溶质计量置换吸附模型	60
§ 3.2 分配和吸附等温线	67
§ 3.3 在色谱分离中溶质的计量置换保留模型	81
§ 3.4 计量置换在其他分离中的应用	98
§ 3.5 Z 与生物大分子构象变化的关系	101
第四章 溶质的迁移与扩散	105
§ 4.1 迁移	105
§ 4.2 带的形成与扩展	132
第五章 平衡分离的分子学基础	168
§ 5.1 分子间的相互作用力	168
§ 5.2 分离过程中的定量模型	182

第六章 疏水效应	211
§ 6.1 引论的基本方程	211
§ 6.2 稀溶液与疏水相互作用	224
§ 6.3 对式疏水相互作用	244
§ 6.4 多质点间的疏水相互作用	262
§ 6.5 疏水相互作用对温度和压力的依赖性	298
第七章 分离方法的简介和比较	317
§ 7.1 在外加场存在下的无流分离 (SC 法)	
一 电泳和沉降	317
§ 7.2 在稳态体系中的二相 (Sd 和 Scd) 分离:	
萃取和有关分离法	329
§ 7.3 流的辅助分离作用	335
§ 7.4 平行流 F (=) 分离: 淘析、超过滤、	
区带熔融和有关方法	339
§ 7.5 垂直流分离 F (+): 场级分流、	
色谱和有关方法	343
参考文献	357

第一章 绪 论

§ 1.1 现代分离科学及其研究的对象

分离科学是研究分离、浓集和纯化物质的一门学科。近年来, 由于精细化工、生物技术和材料科学等新兴学科的发展, 加之计算机和现代分离手段的广泛应用, 促使分离科学的基础理论日臻完善, 技术水平不断提高, 使其逐渐发展成为一门相对独立的学科。

§ 1.1.1 分离科学与现代分离科学

分离科学是一门与人类生活、社会发展、科学技术进步及工农业生产联系十分密切的学科。分离技术应用已有长久的历史, 我国几千年前就出现了炼铜、冶铁技术(将在矿石中以化合物形式存在的铜和铁经冶炼变成了单体的铜和铁, 铜和铁与矿石中的其他组分及其伴生矿物的分离, 实质上就是分离科学中的第二类化学平衡与相分离的结合), 明朝宋应星所著的《天工开物》中早已记载了我国古代在酿酒制糖中采用蒸馏、结晶等分离技术。几百年来, 分离技术经历了手工作坊和单元操作两个阶段。在有机合成、石油炼制、化工、冶金、食品及制药工业中逐渐形成了蒸馏、吸收、萃取、吸附等传统的分离单元操作。

随着现代工业的发展和科学技术的进步, 人们对分离技术提出了越来越高的要求, 促进了分离理论及技术基础理论的研究, 逐步掌握了分离理论及技术的规律, 建立了接近于实际情况的数学模型, 使各种新的现代分离技术不断涌现, 形成了崭新的现代分离科学。

“现代”意味着: (1)分离过程使用最新的技术, 例如:激光、

计算机、电子技术等；(2)分离的对象为现代化工业产品，如生命科学中蛋白质的分离和纯化、原子能科学中同位素的分离、材料科学中新材料的制备等；(3)提出新的分离原理，发展新的分离方法和技术；(4)对分离技术观念上的更新。经典分离法评价分离方法的优劣，仅从宏观效果，如对有关物质的回收率、分离度等指标进行评估。而现代分离科学对某些体系，如蛋白质药物的分离，除上述指标外，还要对其分离过程中微观变化——分子构象进行评估，它将直接影响蛋白质的生物活性。有时为了满足这个指标，不得不放弃高回收率和高分离度。其次，对传统分离科学而言，提高或降低 1% 的回收率，往往是不予考虑的，然而现代分离科学分离的对象有些是十分昂贵的，若回收率降低 1%，损失就十分惊人，如对某些总量 1g 的稀贵蛋白质而言，若回收率降低 1%，损失可达几十万元。

§ 1.1.2 现代分离科学的重要性

发展现代分离科学是以高效、节能为核心对传统分离操作进行技术改造的需要。能源开发、石油产品的深加工、煤化工的重新振兴、精细化工的持续发展都带来了多样化产品分离和高纯物质的再提纯任务。蒸馏、吸收、萃取、吸附等传统的分离单元操作都是不可缺少的。到本世纪末，以上传统的分离单元操作仍会占据重要的地位。因之，采用现代分离技术提高分离效率、降低能耗、降低成本、提高质量，是促使这类传统分离技术不断进步的重要任务。

现代科学的发展对分离科学提出了更高的要求。现代工业的发展和科学技术的进步，对产品分离纯度的要求很高、难度也大。如生命科学的基础研究——蛋白质的分离和纯化以及基因工程产品的纯化过程中，有时就会出现回收率低的现象，其原因是分离过程中发生了部分生物大分子失活，难以得到一定量的目标产品，如前所述，有些产品往往是很昂贵的。因此，发展现代分

离科学也是形成新兴的高利润、高技术工业的需要。当前，某些重要的生物制品如一些标准蛋白质或激素由于提取困难，价格竟高达数万美元/毫克。一些发达国家正在或已放弃了一些劳动力密集型企业，转向技术密集型的高利润工业。日本甚至把 21 世纪的科学目标定为人类科学。而分离科学的现代化是实现这一目标的重要手段。

现代分离科学对于治理现代化工业带来的“三废”，防止环境污染是一有效的工具。治理“三废”，变废为利是与现代化建设同步发展的事业。近年来利用现代科学分离手段治理“三废”已取得长足进展。泡沫吸附分离技术已经用于多种工业废水的处理中并取得良好效果就是其中的一个事例。

现代分离科学还是发现、研究新物质及探索宇宙奥秘的重要手段。众所周知，元素周期表上每种元素的发现，都经历了制得纯净物质，确定其结构，测定其所具有的性质才得以承认的过程。要确定月球或火星上是否有过生命，必不可少的工作就是对所采集的样品进行分离，测定其中是否含有生命的遗迹——氨基酸。因之，分离科学是一门基础学科，是人类在生产活动、科学研究中必不可少的重要手段。

§ 1.1.3 现代分离科学研究的对象

分离科学是研究被分离组分在空间移动和再分布的宏观和微观变化规律的一门学科。分离过程中伴随着分离与混合（或定向移动与扩散）、浓集与稀释及某些情况下分子构象的变化与其自然形态以及可逆或不可逆的过程。从热力学观点出发，以上这三种过程的后者为自发过程。如在 § 1.4 中将要讲到的，分离科学实质上是研究如何将热力学第二定律所说的自发过程，以相反方向进行到最大限度的科学。即，如何给体系增加能量和降低体系的熵值以便增强分离效果。从这种意义上讲，有人形象地讲“分离科学是一门不断地与热力学第二定律作斗争的科学”是有一定