

第17篇 目 录

17.1 从熔融物中结晶	17-4	一、定义	17-37
一般参考文献	17-4	二、理论	17-37
17.1.1 相平衡	17-4	三、设计	17-40
17.1.2 正常冻凝	17-6	17.3.4 超滤	17-47
一、借正常冻凝的组分分离	17-6	一般参考文献	17-47
二、正常冻凝的有关变量	17-7	一、定义	17-47
三、应用	17-7	二、理论	17-48
17.1.3 区域熔炼	17-7	三、设计	17-51
一、用区域熔炼分离组分	17-8	17.4 主要基于场作用的分离过程	17-58
二、区域熔炼中的有关变量	17-8	17.4.1 电分离过程理论	17-58
三、应用	17-9	一般参考文献	17-58
17.1.4 塔式结晶	17-9	17.4.2 电泳	17-60
一、中央加料塔式结晶器	17-10	一、电泳迁移性	17-60
二、末端加料塔式结晶器	17-15	二、操作模式	17-60
三、其它方法	17-17	17.4.3 电渗析	17-62
17.2 升华	17-18	一、离子选择膜	17-63
一般参考文献	17-18	二、设备设计	17-66
17.2.1 引言	17-18	三、动力消耗及过程优化	17-68
17.2.2 升华过程的机理和理论	17-18	四、详细的操作数据及设计数据	17-71
一、升华过程的热力学限制	17-18	五、膜的结垢与结污	17-71
二、升华过程的速率限制因素	17-19	六、电渗析的应用	17-73
17.2.3 设备和设计方程	17-20	17.4.4 介电泳	17-74
一、设备	17-20	一般参考文献	17-74
二、设计方程：简单升华	17-20	一、引言	17-74
三、设计方程：分步升华	17-21	二、原理	17-74
17.3 膜分离过程	17-22	三、正规理论	17-75
17.3.1 液体和气体的膜渗透	17-22	四、推断性解释	17-75
一般参考文献	17-22	五、限度	17-76
一、膜及膜渗透的定义	17-22	六、介电泳的应用	17-76
二、理论	17-23	17.5 新的固-液分离过程	17-84
三、分离过程及设备设计	17-27	17.5.1 十字流过滤	17-84
17.3.2 透析	17-31	一般参考文献	17-84
一般参考文献	17-31	一、过程概念	17-84
一、定义	17-31	二、理论	17-85
二、理论	17-31	三、十字流过滤设备	17-87
三、设计	17-34	17.5.2 电场十字流过滤	17-87
17.3.3 反渗透	17-37	一般参考文献	17-87
一般参考文献	17-37	一、过程概念	17-87

二、理论.....	17-88	十一、塔的操作.....	17-102
三、有关过程.....	17-90	十二、泡沫排泄和溢流.....	17-103
17.5.3 双功能过滤器.....	17-90	十三、泡沫聚合.....	17-104
17.5.4 涉及第二液相的基于表面		十四、泡沫破碎.....	17-104
性质的固液分离.....	17-91	十五、气泡分馏.....	17-104
一般参考文献.....	17-91	十六、被分离的系统.....	17-105
一、过程概念.....	17-92	17.7 扩散分离过程	17-109
二、理论.....	17-93	一般参考文献.....	17-109
17.5.5 磁铁絮凝过程.....	17-96	17.7.1 气体扩散.....	17-110
17.6 吸附-气泡分离法	17-97	一、分离机理.....	17-110
一般参考文献.....	17-97	二、过程描述.....	17-110
一、原理.....	17-97	三、级设计.....	17-111
二、定义和分类.....	17-97	17.7.2 热扩散.....	17-113
三、吸附.....	17-98	一般参考文献.....	17-113
四、影响吸附的因素.....	17-99	一、文献评述.....	17-113
五、简单模式的操作.....	17-99	二、理论.....	17-114
六、求 Γ	17-100	17.7.3 压力扩散.....	17-115
七、气泡大小.....	17-100	一、气体离心分离过程.....	17-116
八、浓缩与剥除.....	17-100	二、气体离心机.....	17-116
九、泡沫塔理论.....	17-101	三、分离喷嘴.....	17-117
十、限制方程.....	17-101	17.7.4 质量扩散.....	17-117

第17篇 新的分离过程

作者:

Joseph D. Henry 从熔融物中结晶, 主要基于场作用的分离过程, 新颖的
固液分离过程, 本篇编者

William Corder 升华

W.S.Winston Ho 膜分离过程

Richard L.Hoglund 扩散分离过程

Robert Lemlich 吸附-气泡分离法

Norman N.Li 膜分离过程

Charles G.Moyers 从熔融物中结晶

John Newman 主要基于场作用的分离过程: 电分离过程理论

Herbert A.Pohl 主要基于场作用的分离过程: 介电电泳

Kent Pollock 主要基于场作用的分离过程: 介电电泳

Michael E. Prudich 新颖的固液分离过程

K.S.Spiegler 主要基于场作用的分离过程: 电渗析

Edward Von Halle 扩散分离过程

译者:

丁绪淮 从熔融物中结晶, 升华, 吸附-气泡分离法, 扩散分离过程, 本篇审校人。

金鼎五 新的固液分离过程

童衍传 膜分离过程, 主要基于场作用的分离过程

第17篇 目 录

17.1 从熔融物中结晶	17-4	一、定义	17-37
一般参考文献	17-4	二、理论	17-37
17.1.1 相平衡	17-4	三、设计	17-40
17.1.2 正常冻凝	17-6	17.3.4 超滤	17-47
一、借正常冻凝的组分分离	17-6	一般参考文献	17-47
二、正常冻凝的有关变量	17-7	一、定义	17-47
三、应用	17-7	二、理论	17-48
17.1.3 区域熔炼	17-7	三、设计	17-51
一、用区域熔炼分离组分	17-8	17.4 主要基于场作用的分离过程	17-58
二、区域熔炼中的有关变量	17-8	17.4.1 电分离过程理论	17-58
三、应用	17-9	一般参考文献	17-58
17.1.4 塔式结晶	17-9	17.4.2 电泳	17-60
一、中央加料塔式结晶器	17-10	一、电泳迁移性	17-60
二、末端加料塔式结晶器	17-15	二、操作模式	17-60
三、其它方法	17-17	17.4.3 电渗析	17-62
17.2 升华	17-18	一、离子选择膜	17-63
一般参考文献	17-18	二、设备设计	17-66
17.2.1 引言	17-18	三、动力消耗及过程优化	17-68
17.2.2 升华过程的机理和理论	17-18	四、详细的操作数据及设计数据	17-71
一、升华过程的热力学限制	17-18	五、膜的结垢与结污	17-71
二、升华过程的速率限制因素	17-19	六、电渗析的应用	17-73
17.2.3 设备和设计方程	17-20	17.4.4 介电泳	17-74
一、设备	17-20	一般参考文献	17-74
二、设计方程：简单升华	17-20	一、引言	17-74
三、设计方程：分步升华	17-21	二、原理	17-74
17.3 膜分离过程	17-22	三、正规理论	17-75
17.3.1 液体和气体的膜渗透	17-22	四、推断性解释	17-75
一般参考文献	17-22	五、限度	17-76
一、膜及膜渗透的定义	17-22	六、介电泳的应用	17-76
二、理论	17-23	17.5 新的固-液分离过程	17-84
三、分离过程及设备设计	17-27	17.5.1 十字流过滤	17-84
17.3.2 透析	17-31	一般参考文献	17-84
一般参考文献	17-31	一、过程概念	17-84
一、定义	17-31	二、理论	17-85
二、理论	17-31	三、十字流过滤设备	17-87
三、设计	17-34	17.5.2 电场十字流过滤	17-87
17.3.3 反渗透	17-37	一般参考文献	17-87
一般参考文献	17-37	一、过程概念	17-87

二、理论.....	17-88	十一、塔的操作.....	17-102
三、有关过程.....	17-90	十二、泡沫排泄和溢流.....	17-103
17.5.3 双功能过滤器.....	17-90	十三、泡沫聚合.....	17-104
17.5.4 涉及第二液相的基于表面		十四、泡沫破碎.....	17-104
性质的固液分离.....	17-91	十五、气泡分馏.....	17-104
一般参考文献.....	17-91	十六、被分离的系统.....	17-105
一、过程概念.....	17-92	17.7 扩散分离过程	17-109
二、理论.....	17-93	一般参考文献.....	17-109
17.5.5 磁铁絮凝过程.....	17-96	17.7.1 气体扩散.....	17-110
17.6 吸附-气泡分离法	17-97	一、分离机理.....	17-110
一般参考文献.....	17-97	二、过程描述.....	17-110
一、原理.....	17-97	三、级设计.....	17-111
二、定义和分类.....	17-97	17.7.2 热扩散.....	17-113
三、吸附.....	17-98	一般参考文献.....	17-113
四、影响吸附的因素.....	17-99	一、文献评述.....	17-113
五、简单模式的操作.....	17-99	二、理论.....	17-114
六、求 Γ	17-100	17.7.3 压力扩散.....	17-115
七、气泡大小.....	17-100	一、气体离心分离过程.....	17-116
八、浓缩与剥除.....	17-100	二、气体离心机.....	17-116
九、泡沫塔理论.....	17-101	三、分离喷嘴.....	17-117
十、限制方程.....	17-101	17.7.4 质量扩散.....	17-117

17.1 从熔融物中结晶

一般参考文献

Atwood, *Recent Advances in Separation Science*, vol. 1, CRC Press, Cleveland, 1972, pp. 1-35. Mullin, *Crystallization*, 2d ed., Butterworth, London, 1972. Pfann, *Zone Melting*, 2d ed., Wiley, New York, 1966. Schildknecht, *Zone Melting*, Academic, New York, 1966. Zief and Wilcox, *Fractional Solidification*, Marcel Dekker, New York, 1967.

从一个液体混合物中借凝固而使一个化学物品纯化，可以称为溶液结晶，或称为从熔融物中结晶。这两种操作间的区别有些微妙。熔融物结晶这一名词曾被定义为：不加溶剂而分离一个二元混合物的组分，但此定义多少有点限制。在溶解结晶中，将一个稀释性溶剂加入混合物，而后将此溶液直接或间接地加以冷却，并（或）将溶剂蒸发以实现结晶。固相一般是在略低于它的纯组分凝固点温度之下被形成并被维持着。在熔融物结晶中，不向反应混合物加入稀释性溶剂，且固相是借熔融物的直接或间接冷却而形成的，设备的精制段中产品常常是维持在它的纯组分凝固点附近或之上的。

有许多方法可以实现从熔融物中结晶。简言之有在冷却结晶器-离心机系统中的部分凝固及固体回收，部分熔融（例如发汗），梯形凝固，正常凝固，区域熔炼以及塔式结晶。对所有这些方法——加以描述并不在本书讨论范围之内。Zief与Wilcox（所引参考书）曾编纂了一本内容广泛的书，其中描述了许多这些过程。Atwood（在所引参考书中）论述了有机化学品中的熔融物结晶和超高度纯化的现代实践趋势。这里讨论三种较普通的方法——正常冻凝，区域熔炼和塔式结晶，说明实现从熔融物中结晶的方法。

有许多熔融-纯化过程可以获得高或超高的产品纯度。表17-1中比较了几种操作所产生的产品纯度和产品形状。区域精炼在分批型操作下能产生很纯的材料；但是如果需要连续高产的作业，则其它方法也能供给高纯度而变得很有吸引力。

表 17-1 涉及从熔融物中结晶的过程的比较

过 程	熔点的大 约上限 ℃	受测材料	获得的最低 纯度水平 ppm, 重量	产品形状	过 程	熔点的大 约上限 ℃	受测材料	获得的最低 纯度水平 ppm, 重量	产品形状
正常冻凝	1500	所有类型	1	锭	塔式结晶				
区域熔炼					连续末端进料	300	有机	10	熔融物
分批	3500	所有类型	0.01	锭	连续中央进料	400	有机	1	熔融物
连续	500	SiI ₄	100	熔融物					

摘录自Zief和Wilcox, *Fractional Solidification*, Marcel Dekker, New York, 1967, p. 7.

17.1.1 相 平 衡

在讨论特定的结晶方法之前，扼要地讨论一下固-液相平衡。图 17-1 和17-2分别表明二元固体-溶液和低共熔混合物系统的相图。在二元固体-溶液系统中，如图17-1所示，液相和

固相含有两种组分的平衡量，其方式与蒸气-液相行为类似。由于需要多级分离，引起分离上的困难。但是，在原则上，由于不存在低共熔混合物，所以能得到两种组分的高纯度和收率。

如果杂质或次要的组分是完全地或部分地溶解于被提纯组分的固相中，则可方便地用式(17-1)去定义一个分配系数 k 如下：

$$k = C_s / C_l \quad (17-1)$$

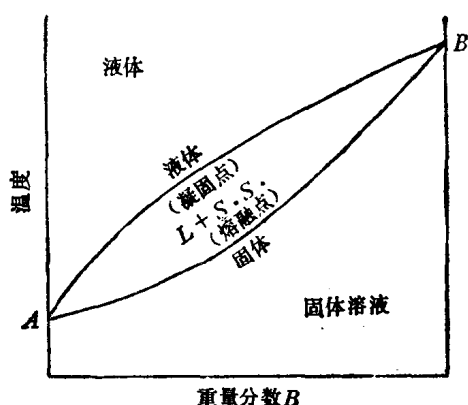


图 17-1 组分呈现完全固体溶液的相图
(Zief and Wilcox, Fractional Solidification, Vol. I., Marcel Dekker, New York, 1967, p.31)

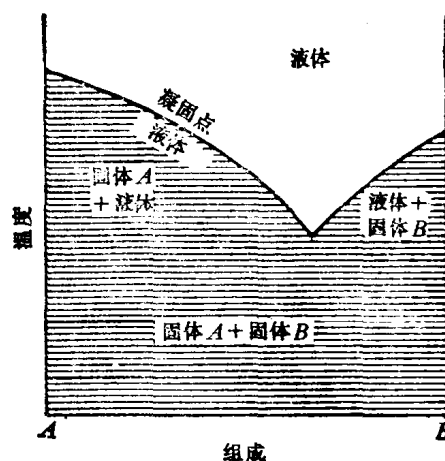


图 17-2 恒压下简单低共熔混合物的相图
(Zief and Wilcox, Fractional Solidification, Vol. I., Marcel Dekker, New York, 1967, p. 24)

C_s 是固相中杂质或次要组分的浓度，而 C_l 是液相中杂质的浓度。分配系数一般随组成而变。当溶质提高熔点时， k 大于1，降低熔点时则小于1。在纯A和B的附近区域中液相曲线和固相曲线变成直线，即分配系数变成常数。这就是在许多用分步凝固法获取超纯材料的数学处理中普遍假设 k 为常数的依据。

在简单的低共熔混合物系统中，若进料混合物的组成不在共熔组成处，则借冷却可得一个纯固相。若液体组成是低共熔混合物，则将分别形成两种组分的晶体。在实践中很难借低共熔混合物的结晶获得一个组分的完全分离。由于不完全的固-液分离，杂质在固相中的微溶度，或容积包藏，将使固相永远含有痕量的杂质。因为在超高纯度范围内分析方面的困难，很难概括地说，这些机理中哪一个主要的污染原因。

分配系数概念通常应用于低共熔混合物系统在相图的超纯部分内分步凝固。如果不拘什么原因被截留在固相中的杂质量与其在熔融物中所含的量成正比，则 k 是常数的假设是有效的。应予注意，一个呈现二元低共熔混合物行为的组分的理论收率是由进料成分和低共熔混合物的位置确定的。而且，与固体溶液的情形不同，只能得出一个纯的组分。

除了这里叙述的两种简单情形之外，还有许多类型的相图。这些都在Zief与Wilcox（所引参考书p. 21）的书中有详加论述。Mullin（所引参考书）强调加工结晶系统时仔细地测定和分析相行为的重要性。对于大多数二元和多元系统，必须通过实验测定固-液相平衡。一些推测的方法多半以理想的相行为为根据，在低共熔混合物附近只具有有限的准确度。Muir (Pap. 71f, 73d ann. meet., AIChE, Chicago, 1980)曾报到了一个推测技巧，以从汽-液

平衡引出液相活度系数为依据, 对估计非理想二元或多元固-液相行为有帮助。

17.1.2 正常冻凝

正常冻凝, 或逐步冻凝, 是熔融物缓慢而定向的固化。实质上, 这涉及到用间接冷却在容器底部或周围进行缓慢的凝固。杂质被前进中的固体界面排除在液相之内。这种方法可用来使杂质集中, 或通过重复的凝固和液体排除产生很纯的锭块。图17-3是一种正常冻凝设备。凝固速率和界面位置由管的移动速率和冷却介质的温度加以控制。这种设备有许多类型, 例如, 残余的液体部分可以被搅拌而定向冻凝, 这可以垂直地完成, 如图17-3所示, 也可以横卧地完成(见Zief与Wilcox参考书中p. 259 Richman等人之言)。一般而言, 当两个或多个组分的混合物被定向冻凝时, 就有溶质的再分配。

一、借正常冻凝的组分分离

当分配系数小于1, 最初结晶的固体比它从其中形成出来的液体含较少的溶质。当被冻凝的部分增加, 剩余液体中杂质的浓度增加, 从而固相中杂质的浓度增加(对 $k < 1$)。对 $k > 1$, 浓度梯度则反转过来。因此, 当固体相中没有扩散时, 在冻凝锭块内便建立起一个浓度梯度。

正常冻凝的一个极端是平衡冻凝。在这种情形下冻凝速率必须慢到足以使固相中的扩散能消除浓度梯度。当这种情形出现时, 如整个管子都凝固了, 则没有分离。但是, 在全部液体被凝固之前就结束冻凝操作, 能够达到分离的目的。平衡冻凝在实践中很少能完成, 因为固相中的扩散速率通常可以忽略不计(引用参考书Pfann, p. 10)。

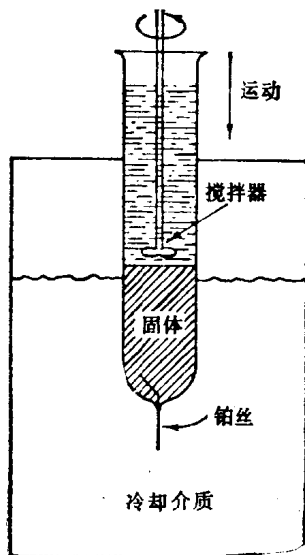


图 17-3 正常冻凝设备

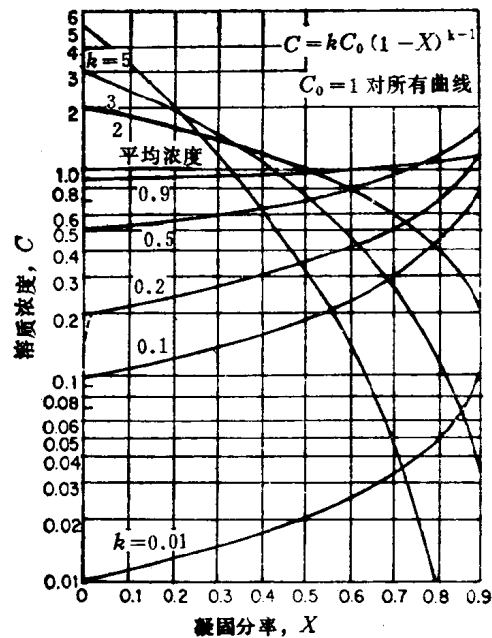


图 17-4 溶质浓度 C 对凝固分率 X 的正常冻凝曲线
[Pfann, *Zone Melting*, 2d ed., Wiley, New York, 1966, p.12.]

若是主体液相被混合得很好, 而固相中又不发生扩散, 则对于分配系数独立于组成和被冻凝部分的情形, 可得出一个联系着固相组成与被冻凝部分的简单公式[Pfann, *Trans. Am. Inst. Mech. Eng.*, 194, 747(1952)]:

$$C_s = kC_0(1 - X)^{k-1} \quad (17-2)$$

C_0 是最初进料的溶液浓度，而 X 是所冻凝的部分。图17-4表明对不同的分配系数值式(17-2)所推测的溶质再分配。

这个理想化了的模型有许多变形形式以考虑诸如冻凝速率和液相中混合程度之类的变量。例如，Burton等人[*J. Chem. Phys.*, 21, 1987(1953)]推论，固体排除溶质比它扩散到主体液体之内的速度要快。他们建议，冻凝速率和搅拌的效应可用溶质穿过一层紧贴着固体界面的停滞膜的扩散来解释。他们的理论引出了有效分配系数 k_{eff} 的表达式， k_{eff} 可用于式(17-2)以代替 k ，

$$k_{eff} = \frac{1}{1 + (1/k - 1)e^{-f_0 \delta / D}} \quad (17-3)$$

其中 f_0 =晶体生长速率，cm/s； δ =停滞膜厚度，cm；而 D =扩散系数，cm²/s。这里不再尝试去总结对式(17-2)的各种改进，Zief与Wilcox（所引参考书，p. 69）曾经概述了几种模型。

二、正常冻凝的有关变量

影响溶质再分配的主要变量是液相中的混合程度和冻凝速率。重要的是要达到足够的混合以助长溶质扩散离开固-液界面而进入主体液体。膜厚度 δ 随搅动水平的增加而减低。曾报到过这样的例子，即当液体未被搅拌时根本不发生分离（Schildknecht, *Zone Melting*, 所引书p. 30）。主要受管的放低速率所控制的冻凝速率（见图17-3）对分离有显著的影响，冻凝速率增加，分离程度降低。此外，机械振动引起的冻凝速率的波动和冷却介质的温度的变动能降低分离程度。

三、应用

正常冻凝曾应用于固体溶液和低共熔点混合物。如图17-4所示，当分配系数有利时，能得到大的分离因数。把锭块希望要的部分去掉能够得到相当纯的材料。此外，在某些情况下正常冻凝对杂质的集中提供了一个方便的办法，例如，如果 $k < 1$ ，进行分配的溶质便富集在被冻凝的最后部分的液体中。

正常冻凝曾经大规模地应用过。例如，曾用连续正常冻凝法精炼铝[Dewey, *J. Metals*, 17, 940(1965)]。Molinari（所引Zief与Wilcox书中，p. 393）所描述的Proabd提纯器也是正常冻凝的一个商业用例子。在此设备中，混合物在冷却管上定向地被凝固。能够提纯是因为不纯部分首先熔化，这个过程叫作发汗。此方法曾应用于萘和对二氯苯的提纯。

另一种使用定向凝固外加发汗法的大规模过程曾由Saxer和Papp加以描述[*Chem. Eng. Prog.*, 76, 64(1980)]。操作是按顺序的，步骤包括熔融物的降膜在12-m管中部分冻凝，随后是发汗，再后是熔解与精制产品的回收。分离能力视级数、回流比和分配系数而定。正常冻凝方法可用于种类广泛的有机产品的提纯。

17.1.3 区域熔炼

区域熔炼也是靠溶质在液固两相中的分配实现分离的。但在这种情形下，是使一个或多个液体区域通过锭块。这种由W. G. Pfann发明的用途极广的方法曾用于提纯成百成百的材料。图17-5说明了最简单形式的区域熔炼。用一个移动的加热器或缓慢地将待提纯的材料拖曳通过一个固定的加热区，就能使一个熔融区域从一端到另一端通过锭块。

正常冻凝可看作是区域熔炼的一种特殊情形。如果区域长度等于锭块长度，并且如果只

用单程, 则这种操作将变为正常冻凝。但是, 一般说来, 当区域长度只是锭块长度的一小部分时, 区域熔炼则具有优点, 即在每次凝固之后不必抛弃一部分锭块。在正常冻凝中, 所冻凝最后一部分锭块在第二次冻凝之前必须抛弃。

一、用区域熔炼分离组分

区域熔炼所能达到的溶质再分配程度决定于区域长度 l , 锭块长度 L , 程数 n , 液体区域中的混合程度以及待提纯材料的分配系数。一程之后的溶质分配可由物料衡算算出。这是一个双畴问题, 即在长度 $L-l$ 的大部分锭块中, 区域熔炼按惯例发生; 长度为 l 的锭块尾端则经历正常冻凝。对于分配系数不变, 液相中混合完善以及固相中扩散可以忽略不计的情形, 对单程的溶质分配由式 (17-4) 给出 [Pfann, *Trans. Am. Inst. Mech. Eng.*, 194, 747 (1952)]:

$$C_s = C_0 [1 - (1 - k)e^{-kx/l}] \quad (17-4)$$

区域位置 x 从锭块的前缘量起。对于多程, 溶质分配也能用物料衡算计算, 但在此情形下, 区域的前缘碰到的固体, 相当于该点在前一程的成分。对许多 k , L/l 和 n 的组合, 曾计算出多程分配的数值 (Pfann, *Zone Melting*, 2d ed., Wiley, New York, 1966, p. 285)。图 17-6 表示对不同的程数的典型溶质-组成侧面图。

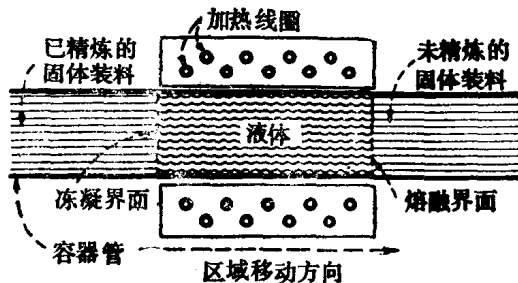


图 17-5 区域熔炼简图

图 17-6 中也标明了在无限程数之后的极限分配, 对 $x < (L-l)$ 可由下式算出 (在所引 Pfann 书中, p. 42):

$$C_s = Ae^{Bx} \quad (17-5)$$

其中 A 和 B 可由下列关系确定:

$$k = Bl / (e^{B1} - 1) \quad (17-6)$$

$$A = C_0 BL / (e^{B1} - 1) \quad (17-7)$$

极限分配代表不割掉锭块而能获得的最大量分离。式 (17-5) 是近似的, 因为它不包括在最后一区域长度中的正常冻凝效应。

如同正常冻凝一样, 曾经发展了许多这些模型的改进式, 对部分液体混合和变动的分配系数的校正曾有许多详细的总结 (在所引 Zief and Wilcox 书中, p. 47)。

二、区域熔炼中的有关变量

区域熔炼中的主要变量有程数, 锭块长度与区域长度之比, 冻凝速率和液相中的混合程

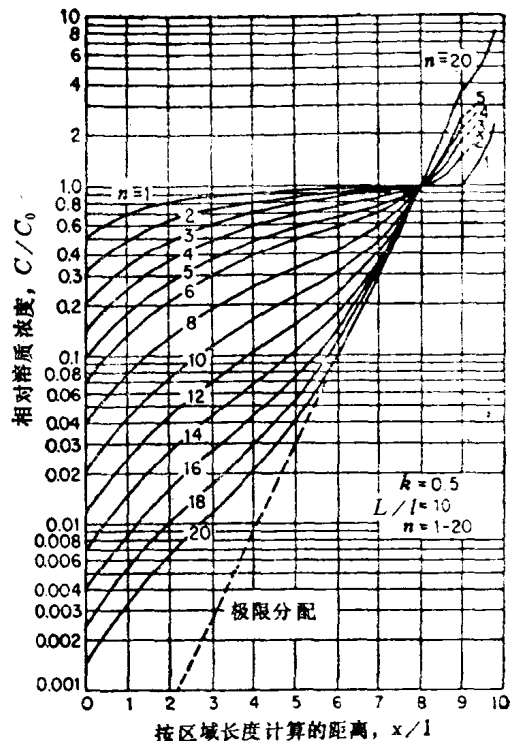


图 17-6 对不同程数 n , 相对溶质浓度 C/C_0 (对数坐标) 对区域长度距离 x/l (从装料开始处算) 的标绘 (Pfann, *Zone Melting*, 2d ed., Wiley, New York, 1966, p. 290.)

度。图17-6表明程数增加时所发生的溶质再分配的增长情形。通常用的锭块长度与区域长度之比是4到10（所引Zief与Wilcox书中，p. 624）。使用单程时遇到例外，此时区域长度应等于锭块长度，即当使用单程时，正常冻凝提供最大的分离。

冻凝速率和混合程度对溶质再分配的影响，与正常冻凝所讨论的类似。区域移动速率通常对有机系统是1cm/h，对金属是2.5cm/h，而对半导体是20cm/h。除区域移动速率外，加热情况也影响冻凝速率。Zief与Wilcox（所引书，p. 192）曾扼要地总结了对区域熔炼的加热和冷却方法。液体区的直接混合对区域熔炼要比对正常冻凝困难。机械搅拌使设备复杂化并且增加受外界污染的可能性。由于自然对流，会发生一些混合。对于装料相当好的导体，利用电流和磁场的相互作用，曾开发了一些用磁力搅拌液体区的方法（所引Pfann书，p. 104）。

三、应用

区域熔炼曾用于提纯好几百种无机和有机材料。许多类的无机化合物，包括半导体，金属间化合物，离子盐和氧化物，都曾区域熔炼加以提纯。许多类型的有机材料也曾被区域熔炼过。Schildknecht与其同事们（所引书p. 710）曾探究了许多有机材料的区域熔炼。他们也区域熔炼了可被蒸气挥发的物质——酶，细菌和浮游生物的水溶液。Zief与Wilcox（所引书，p. 624）曾编制表格，列举具有从-115℃到3000℃以上的熔点的无机和有机两类材料的操作条件和参考文献。

有些材料的反应性很强，它们在容器中不能被区域熔炼到高的纯度。Keck等人〔*Phys. Rev.*, 89, 1297 (1953)〕曾开发了一些漂浮区域方法，其中熔融区域被它本身的表面张力所固定。

Pfann（所引书，p. 171）曾描述连续区域熔炼设备。此方法有非常接近极限分配的优点，而这对于分批操作通常是做不到的。

Kennedy等人（Zief, *Purification of Inorganic and Organic Materials*, Marcel Dekker, New York, 1969, p261）曾对苯酸的连续区域熔炼的操作数据有所报道。

17.1.4 塔式结晶

在塔内用晶体和液体的逆流进行结晶，比传统的结晶或蒸馏可产生较高的产品纯度。这个概念是在内部或外部形成晶体相，而后运送固体通过一股逆流的浓缩回流液。实际应用这个工艺的问题在于控制固相运动有困难。不象蒸馏可利用液体和蒸气两相之间的比重差别，熔融结晶涉及到具有几乎相同物理性质的液相和固相接触。两相密度常常很相近，而固相的重力沉降可能慢而无效。除了在塔中完成结晶的设备设计以外，已产生无数的构型，以实现可靠的固相运动、高产量和纯度，以及效率高的加热和除热。这种设备极少能商业化。

塔式结晶器曾被分类为末端加料或中央加料装置，视进料位置是在晶体形成段的上游或下游而定。图17-7说明一种Mckay等人所描述的用于分离二甲苯的末端加料式商用塔的特征〔*Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, no. 25, 55, 163 (1969)〕。在刮面式换热器中使熔融物借间接冷却以形成晶体，产生的晶浆则在顶端引入塔内。这种类型的塔没有机械内件输送固体，而却依赖一种强加的水力梯度迫使固体经过塔而进入熔融区。残余液体则经过熔融器上方的过滤器直接取出。在产品排出处有一个脉冲活塞以改进洗涤效率和塔的可靠性。

图17-8表示一座横卧式中央加料塔〔Brodie, *Aust. Mech. Chem. Eng. Trans.*, 37 (May 1979)〕，它对萘和对二氯苯的连续提纯已经商业化。液体进料在热的提纯段和冷的冻凝或回收段之间进塔。熔融物经过精制和回收区壁面而间接冷却时，在内部形成晶体。已耗尽的产

品的残液从塔的最冷段出口。螺旋运输器控制固体经过塔的输送。

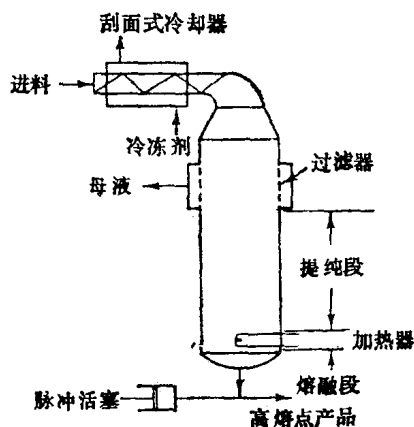


图 17-7 末端加料塔式结晶器

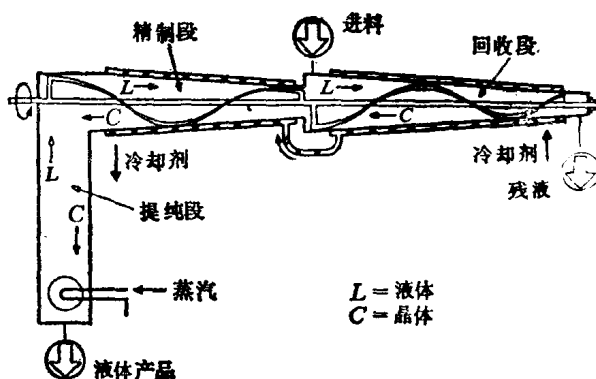


图 17-8 横卧式中央加料塔式结晶器

另一种初步规模的商用中央加料设计是 Schildknecht 所报道的垂直螺旋运输器式塔 [Angew. Chem., 73, 612(1961)]。在这类装置中，如图17-9所示，分散的晶相在冻凝段中形成，被具有或没有垂直摆动的旋转螺旋有控制地向下输送。

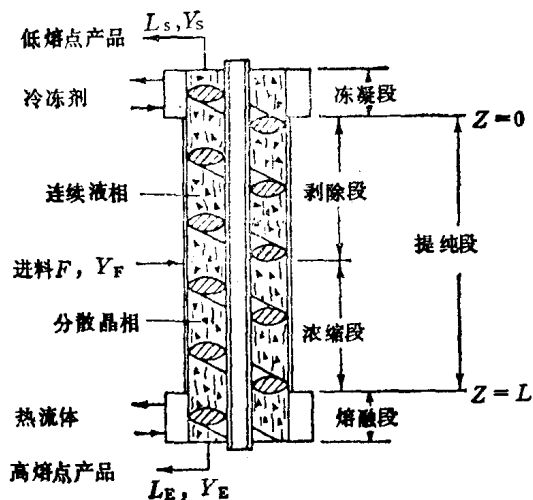


图 17-9 具有螺旋式输送器的中央加料塔式结晶器

可以观察到，末端加料和中央加料塔式构型在性能上有差别，因此，将分开讨论中央加料和末端加料塔式结晶器。Powers (所引Zief与Wilcox书p. 343)和Atwood(所引书)评论了两种塔设计和操作，它们的比较示于表 17-2 中。

一、中央加料塔式结晶器

图17-8和17-9表示两种类型的中央加料塔结晶器。同简单蒸馏塔一样，这些装置由三个各别段组成：冻凝或回收段，其中溶质从不纯的液体中冻凝；提纯段，其中固体和液体发生逆流接触；晶体熔解并回流段。进料位置把提纯区的精制和回收部分分开。进料位置和熔融器之间的部分称为精制或浓缩段，而加料和冻凝之间的部分称为回收段。精制段可能有侧壁

冷却设备。有关塔结晶器所发表的文献赋予剥除和精制以同蒸馏术语相反的意义，因为熔融结晶器的精制产品是从塔的热端出口，而不象蒸馏塔那样是从冷端出口的。

由于物相转变和热量与物质的交换过程同时发生，所以描述塔式结晶器中提纯机理的速率过程是极其复杂的。结晶固相的成核和生长，以及晶体的洗涤和晶体的熔融在设备的不同区域内发生着。塔的流体动力学也难以表述。液相和固相的混合型式受到诸如固体传递机理，塔的取向以及固体的沉降特征（特别对于稀浆）的影响。

大多数研究者都把注意力集中在进料注入口和晶体熔融器之间的区域中的一微分片断上，对回收段中晶体形成的分析则很少受到注意。表17-3总结了用于固体溶液和低共熔点混合物两类系统的中央加料塔的文獻论述的范围。

表 17-2 熔融物结晶器工作的比较

中 央 加 料 塔	末 端 加 料 塔
固相在内部形成；这样，只有液流进出塔。 内部回流能受到控制而不影响产品收率。	固相在外部设备中形成而作为晶浆加入纯化器。 最大的内部液体回流由相对于产品流股的进料热力学状态决定。过多的回流将减少产品收率。
在全回流下能连续或分批操作。	不可能在全回流下操作。
中央加料塔对低共熔点混和物和固体溶液两种系统都适用。	末端加料塔对固体溶液系统的分离效率不高。
在提纯和熔融区中能形成低孔率或者高孔率的固相浓缩物。	末端加料塔的特征是在提纯和熔融区中填充着低孔率固体。
放大决定于晶体输送系统的机械复杂性和去除热量的技巧。垂直的振动螺旋塔多半限于约0.2m的直径，而横卧塔可能有几米的直径	放大受到塔融器和/或晶体洗涤段设计的限制。垂直或横卧塔可能有几米的直径。

表 17-3 对塔式结晶管的研究

	论 述			论 述	
	理 论 的	实 验 的		理 论 的	实 验 的
固体溶液	1, 2, 4, 6	1, 4, 6	低共熔点混合物		
全回流—稳态	2		全回流—稳态	1, 3, 4, 7	1, 3, 6
全回流—动态	1, 4	4, 8, 9	全回流—动态		
连续—稳态			连续—稳态	1, 5, 10, 11, 12	5, 8, 9, 10, 11, 13
连续—动态			连续—动态		

1. Powers, *Symposium on Zone-Making and Column Crystallization*, Karlsruhe, 1968.
2. Anikin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 151, 1139 (1969).
3. Albertin et al., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 15, 554 (1969).
4. Gates et al., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 16, 648 (1970).
5. Henry et al., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 16, 1065 (1970).
6. Schildknecht et al., *Angew. Chem.*, 73, 612 (1961).
7. Arkenbout et al., *Sep. Sci.*, 3, 501 (1968).
8. Betts et al., *Appl. Chem.*, 17, 180 (1968).
9. McKay et al., *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, no. 25, 55, 163 (1959).
10. Bolsaitis, *Chem. Eng. Sci.*, 24, 1813 (1969).
11. Moyers et al., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 20, 1119 (1974).
12. Giffin, M.S. thesis in chemical engineering, University of Delaware, 1975.
13. Brodie, *Aust. Mech. Chem. Eng. Trans.*, 37 (1971).

固体-溶液的分对于固体-溶液系统的塔结晶，占支配地位的提纯机理是再结晶。再结晶引起的传质速率与互相接触的固相和自由液体的浓度有关。Powers等人（所引Zief and wilcox书中，p. 363）曾报道了一个基于传递单元高度(HTU)概念的模型，即代表着在全回流下操作的二元固体-溶液系统的高熔点组分在提纯段内的组分剖面。提纯偶氮苯-萘固体-溶液系统的典型数据示于图17-10。塔式结晶器是在全回流下操作的。穿过数据的实线是 Powers等人（所引参考书中p. 354）使用3.3cm的HTU实验值计算出来的。

低共熔点混合物系统的分离对中央加料塔，大多数的分析论述都描绘一座绝热摆动螺旋塔中的提纯机理（图17-9）。但是，Moyers（所引书）和Griffin（所引书）的分析则针对着一座非绝热的紧密床层的塔。对于横卧式提纯器（图17-8）性能的微分处理，未曾有过报道，不过，Brodie曾经描述总物料和总焓衡算（所引书），而这些衡算同样适用于其它设计。

Henry（所引书）对提纯段开发了一个稳态模型，所依据的是微分逆流接触以及内部流率和晶体成分都不变的假设。内部流率不变适用于当回流液不发生再冻凝之时，如在原料比较纯的场合。这个模型包括杂质轴向扩散的影响，它是由转动和摆动的输送器以及粘附着

的液相和自由的被浓缩的洗涤液之间的传质引起的。下列方程描述浓缩段中的杂质分配。

浓缩段($z > z_F$):

$$\frac{Y - Y_p}{Y_\infty - Y_p} = e^{-(z - z_F)/\psi_E} \quad (17-8)$$

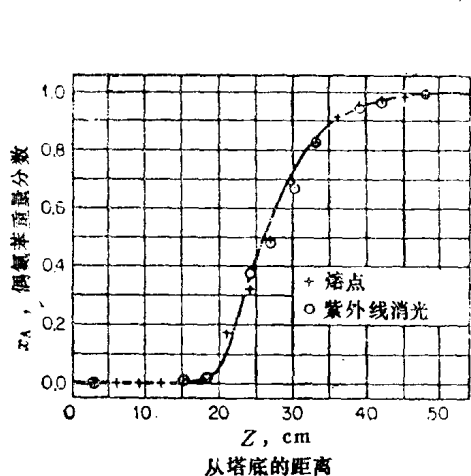


图 17-10 全回流下偶氮苯和茈在中央加料塔式结晶器中的稳态分离 (Zief and Wilcox, *Fracton: Solidification*, vol 1, Marcel Dekker, New York, 1967, p. 356)

若要换算cm为in乘以0.3937

$$Y_p \equiv \frac{C_\infty - L_E Y_E}{C - L_E} \quad (17-9)$$

$$\psi_L \equiv \frac{1}{C - L_E} \left[D \rho A \eta + \frac{\alpha(\alpha+1)C^2}{K a A \rho} - \frac{\alpha L_E C}{K a A \rho} \right] \quad (17-10)$$

其中 Y = 自由液体中杂质的质量分数; Y_p = 加料点 z_F (m) 处自由液体中杂质的质量分数; Y_E = 浓缩段产品中杂质的质量分数; ϵ = 晶体相中杂质的质量分数; C = 晶体速率, kg/s; L_E = 浓缩产品速率, kg/s; z = 在冻凝段下的位置, m; α = 粘附液与晶体的速率比; D = 有效轴向扩散系数, m^2/s ; η = 自由液的体积分数; K = 粘附液与自由液之间的传质系数, m/s; a = 单位体积的界面面积, $1/m$; A = 垂直于流动方向的塔截面积 (输送器和环隙所确定的窗口面积), m^2 ; ρ = 自由液体密度, kg/m^3 。

对剥除段写出类似的公式。而后将这些方程连同末端流股的有约束的物料衡算式用迭代技巧联立求解 (同前), 以给出塔-成分侧形。把这些方程用于设计, 必需有精制和剥除段的传质因数 ψ , 以及晶相的成分。这意味着必须对所研究的系统提供诸如 α 、 D 、 η 、 K 、 a 等参数的测定值或估计值。

实验证据着重指明, 自由液相中的质量轴向扩散控制着一座摆动螺旋输送机式中央加料结晶塔的提纯能力。质量传递诸项则被证明在提纯过程中没有什么重要性, 这意味着不存在一个粘附液相, 因为粘附液和自由液之间的成分差异无法辨别。质量传递诸项的重要性是一

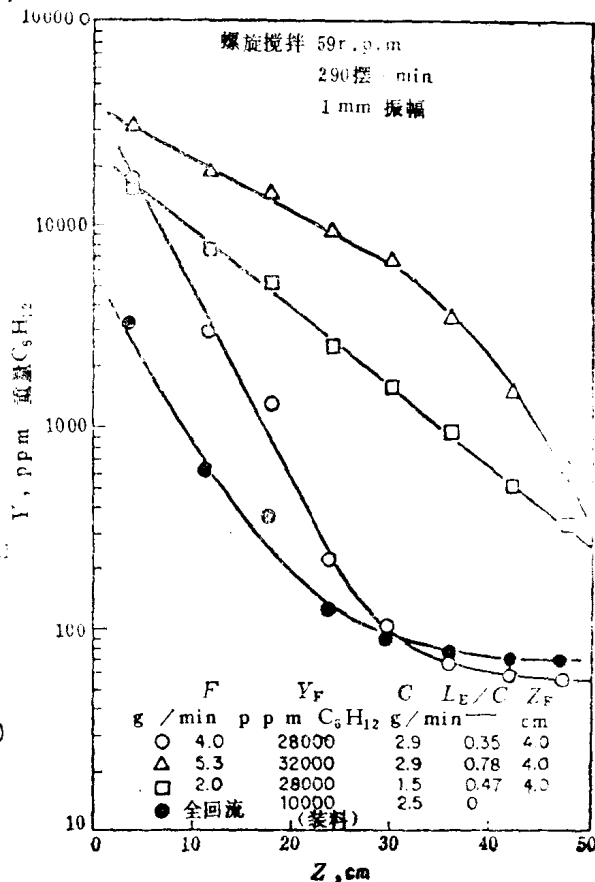


图 17-11 苯-环己烷在一座中央加料塔中的稳态分离 (Albertins 的数据, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 15, 554 (1969); 以及 Henry 等人, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 16, 1055 (1970).)

换算cm成为in, 乘以0.3937; g成为lb, 乘以0.002205

个供猜想的问题，因为在进行着结晶的系统中，诸如界面传递面积与粘附液和固体之比等参数难以测定。

图17-11表示环己烷-苯系统的实验塔侧形，其中环己烷是次要组成。在大回流下，液相成分在熔融段附近变为恒定。这种情形发生在自由液体成分接近晶相成分之时。全回流操作时杂质在冻凝段中的集中程度高于连续操作时。这样，对于全回流操作，晶体中杂质含量较大，而使最终的产品纯化受到限制。这种依赖于冻凝器中杂质浓度的晶体包藏限制了产品的最高纯度。

Moyers等人（所引书）测试了一座具有内部晶体形成和可变回流装备的紧密床层式中央加料塔（图17-12）。在理论叙述中（同前）使用了一个非绝热、活塞式流动的轴向扩散模型，以描绘整个塔的工作。没有考虑描述杂质在粘附液与自由液之间相际传递的各项。用迭代数值法解所得出的二价微分方程。图17-13表明最紧密床层塔所算出的液体和固体通量的典型变化。液体通量在进料位置处出现一个跳跃式变化。在塔的提纯段中发生中等程度的溶解。图17-14中所示计算出来的塔-温度侧形指明了塔-温度侧形对液体轴向混合大小的敏感性。对于低轴向分散，预测在进料点有一个会切点。据实验观察，在进料点之下有一个陡然的温度上升，这指明在液相中存在着接近活塞流动的情况。

表17-4给出在摆动螺旋式和紧密床层式结晶器中所获得轴向分散系数的比较。紧密床层塔所接近的轴向分散系数与紧密填充的冰洗涤塔类似。

Brodie（所引书）提出了有关塔结晶器操作的最小回流概念，它可应用于所有形式的塔结晶器，包括末端加料塔。为了稳定塔的操作，进入熔融区的过冷固体的显热应当被回流熔融物的熔化热平衡或超过。式(17-11)中的关系描述了正常塔操作所需的最小回流。

$$R = (T_P - T_F) C_P / \lambda \quad (17-11)$$

R = 回流比，g 回流 / g 产品； T_P = 产品温度， $^{\circ}\text{C}$ ； T_F = 饱和进料温度， $^{\circ}\text{C}$ ； C_P = 固体晶体的比热， $\text{cal}/(\text{g}\cdot^{\circ}\text{C})$ ；而 λ = 熔化热， cal/g 。

如果供给的回流等于式(17-11)所计算的，则全部被回流的熔融物将再冻凝。当所供给的回流大于最小回流，需要在精制区备有夹套冷却或在回收区中备有额外冷却，以维持产品的回收。由于高纯度熔融物是在接近它的纯组分的冰点温度加进的，除非增加夹套冷却，否则不会发生多少再冻凝。

重要变量 要利用一座塔结晶器的设计或评价模型必须鉴定很多参数。这些参数许多是经验性的，必须在与所要评定的特殊设计完全相同的设备中进行实验测定，因此，毫无例外地要用大规模的中间实验对系统进行宏观评定。这些关键参数中包括固相内所捕捉的杂质含量，作为回流比的一个函数的产品质量，作为固体输送器设计的一个函数的液体和固体在设

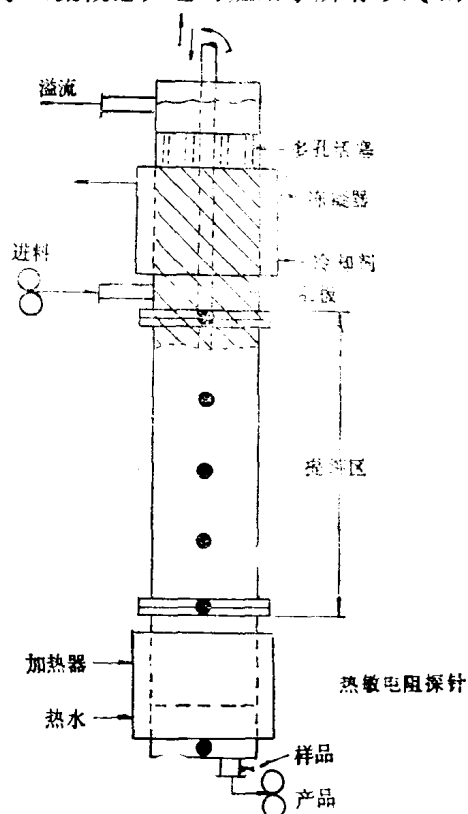


图 17-12 紧密床层中央加料式塔结晶器 [Moyers et. al., Am. Inst. Chem. Eng., J., 20, 1121 (1974).]

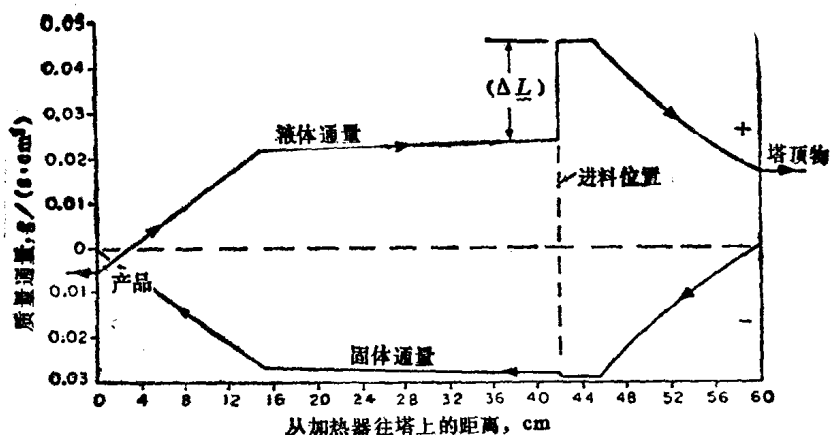


图 17-13 紧密床层塔式结晶器中计算出来的液体和固体通量

[Moyers et al., Am. Inst. Chem. Eng. J., 20, 1121 (1974).]

换算cm为in, 乘以0.3937; 换算g/cm²·s为lb/ft²·h, 乘以7373

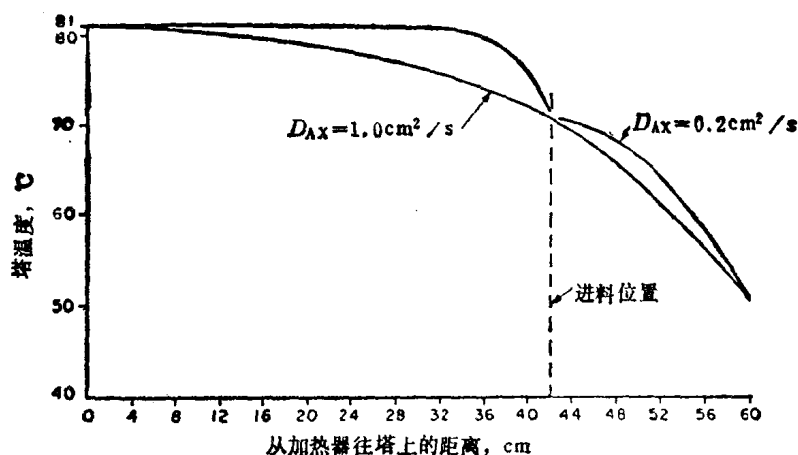


图 17-14 计算的塔-温度侧形[Moyers. et al. Am. Inst. Chem. Eng. J., 20, 1121 (1974).]

换算cm²/s为in/h, 乘以3.875; 换算cm为in, 乘以0.3937; °F=9/5°C+32

表 17-4 对几种液固接触器的轴向分散系数的比较

塔 型	分散系数 cm²/s	参考文献	塔 型	分散系数 cm²/s	参考文献
中央加料结晶器 (摆动螺旋)	1.6~3.5	1	逆流冰洗涤塔	0.025~0.17	3
中央加料结晶器 (摆动螺旋)	1.3~1.7	2	中央加料结晶器	0.12~0.30	4

参考文献:

1. Albertins et al., Am. Inst. Chem. Eng. J., 15, 554 (1969).
2. Gates et al., Am. Inst. Chem. Eng. J., 16, 648 (1970).
3. Ritter, Ph. D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1969.
4. Moyers et al., Am. Inst. Chem. Eng. J., 20, 1119 (1974).

备中的轴向混合程度, 产生的晶体粒度和形状, 以及塔中固体装卸的容易程度。热量通常是

穿过金属表面而被除去的, 这样, 溶液对过冷的稳定性也是设计中的一个主要因素。

应用 具有摆动螺旋输送器的中央加料塔式结晶器(图17-9)曾用于试制规模, 但在市场出售的称为Brodie提纯器的横卧式塔(图17-8)则已商业化, 用于大规模生产对二氯苯和萘。Muir(第79届全国会议, AIChE, 休斯敦, 1975)报道了所设计的一个工厂, 以95%的富原料生产99.9%的对二氯苯, 其年产量6000吨, 和一个以结晶点大约是78℃的含酞品级的原料生产精制萘所设计的年产7200吨的装置。

螺旋塔曾用于纯化低共熔点混合物和固体溶液两种类型的二元和多元混合物, 包括芳族和脂族烃, 含水系统, 以及脂肪酸。Powers等人(所引Zief与Wilcox书中p. 355)曾对性能数据提出评述。许多产品成功地在一座大Brodie提纯器中间工厂中实验过[*Chem. Eng.* (Feb. 13, 1978)], 其中包括苯, 氯代醋酸, 对硝基氯苯, 对二甲苯, 和对硝基甲苯。

对熔融物结晶器, 比较价格数据很罕见。方法特殊, 而且对所考虑的应用有其特殊性。Zief与Wilcox(所引书, p. 603)总结了不少现有的信息。典型的Brodie提纯器价格从每磅1美分左右开始, 依生产能力和应用情形而上升(私人通讯, R. F. Muir, 1979)。塔式结晶器同其它分离方法的价格因素的粗略比较示于表17-5。

表 17-5 塔式结晶器比较其它分离和提纯法的优缺点^①

选择判据	分级结晶 或 洗 涤	蒸 馏	塔式结晶	选择判据	分级结晶 或 洗 涤	蒸 馏	塔式结晶
1. 应用场合				b. 能耗	低	高	很低
a. 有机产品数目	中等(50)	很高(1000)	中等(50)	c. 维修	高	小	小
b. 最高年产量, 吨/年	50, 000	100, 000	50, 000	d. 人员	中等	小	小
2. 工业经验	中等	很多	少	e. 开工损失	中等	无	无
3. 可靠性	中等	良好	良好	5. 产品纯度	中等	中等到高	很高
4. 相对费用				6. 腐蚀	中等	高	小
a. 投资	100~120	60~120	100				

① 同C. W. Nofsinger公司的私人通讯。

二、末端加料塔式结晶器

末端加料塔是在50年代由Phillips石油公司开发并成功地商业化了了的。常称为Phillips塔的典型末端加料塔的各段示于图17-7。不纯液经由位于产品冻凝区与熔融器之间的过滤器取出, 而不是象中央加料塔那样在冻凝区的末端取出。末端加料装置的提纯机理基本上同中央加料设备的一样。但是, 在末端加料塔中有回流限制, 而且在熔融器附近存在着高度的固体压紧。曾经观察到, 在大部分提纯段中, 自由液成分和固体的分数都始终相对地恒定, 但在熔融段附近都呈现一个陡然的间断。[Mckay et al., *Ind. Eng. Chem.*, 52, 197(1969)]。对末端加料塔行为的研究者列于表17-6。应注意, 末端加料塔只适用于低共熔点混合物系统的提纯, 而不能在全回流下操作。

理论 晶体和自由液体之间的传热在提纯段起主要作用。因为常常加工的是比较不纯的进料, 40~50℃的轴向温度差别是很平常的。因为进料浆中的晶体本质上是过冷的。过冷晶体和自由液体之间的传质引起一部分液流的再冻凝, 这就使恰在熔融段之上的塔区中固体分数增加。这种再冻凝在塔的下方区域中形成固体紧密床层, 这对正当操作是必要的(Mckay, 上述引文)。大部分的提纯是在这个床层区发生, 如前述成分的间断所证明。应强调的是,