

研究生教学用书

教育部研究生工作办公室推荐

现代分离科学理论导引

*Guide to Theory of
Modern Separation Science*

耿信笃 著

高等教育出版社

研究生教学用书

教育部研究生工作办公室推荐

现代分离科学理论导引

Guide to Theory of
Modern Separation Science

高等教育出版社

内容提要

根据教育部研究生办公室[2000]11号文件通知精神,遴选100部本世纪各高校研究生用教材,经国务院学位委员会学科评议组审定,本书是其中之一。

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,各种分离方法的比较及分离过程中的最优化共计八章。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、生化、基因工程、冶金和国防科学领域中从事分离技术工作人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

现代分离科学理论导引/耿信笃著. —北京:高等教育出版社,2001.8

ISBN 7-04-009927-6

I. 现... II. 耿... III. 分离-化工过程-研究生-教材 IV. TQ028

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第027336号

现代分离科学理论导引
耿信笃 著

出版发行	高等教育出版社		
社 址	北京市东城区沙滩后街55号	邮政编码	100009
电 话	010-64054588	传 真	010-64014048
网 址	http://www.hep.edu.cn		
	http://www.hep.com.cn		
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷	北京市鑫鑫印刷厂		
开 本	787×960 1/16	版 次	2001年8月第1版
印 张	27.75	印 次	2001年8月第1次印刷
字 数	440 000	定 价	37.80 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

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。

到目前为止,有系统专门讲述分离科学的书只有3本。1973年出版的Karger B L等3人编写的《An Introduction to Separation Science》,虽然讲述分离科学的理论部分不超过全书1/3的篇幅,然而他们的贡献是首次使用“分离科学”这个名字。第二本是1991年Giddings J C写的《Unified Separation Science》。这位理论色谱学家用场和流这个各种分离方法共有的参数为纽带,将原来似乎毫无关系的、分散在各种分离方法中的分离原理统一在一起讨论,并称其为统一的分离科学。第三本便是1990年出版的笔者撰写的《现代分离科学理论导引》。写这本书的原意是要给出一个从事现代分离科学理论研究、分离方法研究或工业生产的工程技术人员所必须具备的理论基础。

笔者从本人从事分离科学方面研究及40年的教学经历和国外几所大学教授的讲义及笔者在过去10年中,在国内外所教这门课中的有关内容,重新拟定了这本书的内容组成。

本书是从分子在空间迁移和分布规律的全过程来设计的,涉及到溶质分子在流体中的空间迁移和分布,所以就必须了解在体系中组分的宏观性质,即第二章的“分离过程中的热力学”和第四章的“溶质的迁移和扩散”;因为目前绝大多数组分的分离是在界面(特别是液-固界面)上完成的,这就是第三章的“分离过程中的计量置换”;然而要从微观上深入了解物质能够被分离的实质便是第五章的“平衡分离的分子学基础”及第六章的“疏水效应”。在了解了物质的微观、宏观性质及迁移规律后,如何才能使分离进行得更好,这便是第八章的“分离过程中的最优化”和选择分离方法时必须对各种分离方法的特点有所了解的第七章的“分离方法的简介和比较”。笔者认为上述七章的内容应当成为现代分离科学的理论骨架。

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(Karger B L)教授、液相色谱智力公司的斯奈德(Snyder L R)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(Giddings J C)教授在分离科学分类、场级分馏等方面的成果,美国北卡罗那州大学的乔根森(Jorgensen)在发展毛细管电泳和英国爱丁堡大学的纳克斯(Knox)教授对色谱速率理论的研究等。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)。

分离科学涉及内容十分广泛,本书只讨论物质在分子水平上的实质性分离,而不讨论那些其他的分离,如色谱分析中重叠谱带的信号分离等。在讨论分离最优化时也是如此,不讨论在实验方法学(试验设计)方面的优化,只讨论对分离产生实质性影响的优化指标及优化参数,等等。

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定律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、双水相平衡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。还介绍了分配等温线。而涉及到利用化学反应进行分离的叫做第二类化学平衡。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)及超临界液体热力学的处理。

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-固体系统中溶质的计量置换吸附模型并与用其如何从理论上推导出朗缪尔(Langmuir)及弗伦德利希(Freundlich)公式。此外还对液-液分配等温线作了预计。这一模型最广泛的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、统一保留模型和反相液相色谱中溶质保留过程的热力学。介绍了该模型中第一组及第二组线性参数及其在生物化学中的应用。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)第一定律和第二定律——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。还简要介绍了组分在毛细管中的扩散、超临界流体中扩散带的形式,超临界色谱及胶束电动毛细管色谱以及毛细管电泳中带的扩展,讨论了高斯带、统计矩、随机过程、板高、在洗脱系统中的板高、带的扩展机理和非平衡迁移,还计算了包括双向分离在内的分离度。本章还系统介绍了不用“理论塔板”概念推导出洗脱曲线的形状及板高。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、性质和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分子结构与分离性质之间的关系、迁移与扩散的分子学基础。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,给出了色散溶解度参数、诱导偶极、定向溶解度参数、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。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。介绍了疏水片段常数以及色谱中分子结构与保留间的定量关系。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做了较详尽的描述。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、简要介绍了二聚平衡等简单过程中的热力学函数。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。还介绍了溶剂化与疏水相互作用及蛋白质表面的疏水相互作用分布。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。

分离方法的分类和比较是建立在第一章描述的分离方法分类的基础之上的,即以流和场的作用类型来分类。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——场级分馏、色谱和有关方法。还介绍了双水相萃取、毛细管电泳、膜分离、超临界分离及磁性分离与跨类分离分类法。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。

分离过程最优化是介绍如何建立一个新的能适用于所有分离方法的优化指标及优化参数为基本内容的总论。还加入了诸如折合板高,分离度的优化,快速分离优化,熵减小,生物大分子分离的优化及工业生产中

的分离优化等内容。从分离优化的角度考虑,将原本属于第七章中的等电聚焦和等密度沉降,热扩散及新加的毛细管电泳放入熵减少一节作为在最优化分离时减少系统熵的成功及不成功的事例列出,将原第七章中的静态系统分离的最优化及垂直流分离的最优化也移入第八章。这样会使学生对这些方法原理、特色的理解更加深刻。书中一些纯数理变化的内容以附录形式列出。

为了使各章节内容更完整和更新颖,新加一些从未发表过的或正在印制过程中有关论文的内容。为便于查阅各种论点、数据的出处,在各章之后列有参考文献。

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、美国普渡大学的 Fred E Regnier 教授赠送了他给研究生开设的“分离科学”讲授提纲复印本,本书在修改过程中,承蒙我的同事,曾学习和正在从事这门课程教学的西北大学的雷根虎副教授、白泉副教授、卫引茂副教授、西安交通大学的贺浪冲教授、第四军医大学的郭立安副教授提出了很好的建议和多次阅读修改稿,也对在读博士生张养军高级工程师、申烨华讲师、王彦同学在准备资料、阅读和提出的宝贵建议表示感谢。还对在过去 10 年里我们研究生在学习这门课程过程中对本书内容的修改的建议,对于西北大学学报曹大刚编辑为本书制作出精美图表以及为本书做文字输入的有关同志等在此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。

耿信笃

2000 年仲夏于西安

符号说明

I 英文字母

A	常数;斑点面积;聚集体
a	活度
B	常数;作用能;纵向扩散面积
$B_{SS}(R)$	在相距 R 时一对溶质分子 S 和 S 间的结合能
C	浓度;常数;吉布斯相律中组分的个数;接触面积
C^*	常数
C_{11}, C_{22}	常数
C_p	热容
$C_{R总}$	单位体积树脂的总交换容量
c	连续 μ^* 模型符号
cd	连续与非连续相结合的 μ^* 模式符号
D	置换剂;扩散系数;二聚体
D_T	总扩散系数
d	非连续模型符 μ^* 符号
d	厚度;常数;直径
d_p	支持体颗粒直径
$\overline{d_p}$	颗粒平均直径
E	内能;在极化层中积累的过剩溶质;电场强度
E^*	标准活化能
E_p	势能
F	表示流体系的符号,力,法拉第常数
F_s	剪切应力
F'	作用于单个质点上的力
f	逸度;摩擦系数
G	吉布斯自由能
G_i	组分 i 的偏摩尔自由能
$G_m^\ominus$	理想溶液标准摩尔自由能
$G_m^\ominus$	标准摩尔自由能
$G_{m,i}$	组分 i 的摩尔自由能

$G_{m,i}^*$	纯组分 i 的摩尔自由能
G^{HI}	疏水相互作用能
G^{E}	偏摩尔超额自由能
ΔG^{E}	摩尔超额吉布斯自由能
$\Delta_{\text{sol}} G$	溶解自由能
$\Delta_{\text{tra}} G^{\ominus}$	标准迁移自由能
$\Delta_{\text{tra}} G_{\text{m}}$	摩尔迁移自由能
$\Delta_{\text{mix}} G$	混合自由能
$\Delta \Delta G$	生物化学中摩尔吉布斯自由能
g	重力加速度
H	板高;焓;磁场强度
H_i	组分 i 的偏摩尔焓
ΔH_{m}	相变时摩尔焓变化
$H_{m,i}$	组分 i 摩尔焓
$H_{m,i}^*$	纯组分 i 的摩尔焓
ΔH^{E}	摩尔超额焓
$\Delta_{\text{vap}} H$	蒸发焓
$\Delta H_{\text{m}}^{\ominus}$	标准摩尔焓变
$\Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}$	摩尔混合焓
$\Delta_{\text{mix}} H$	混合焓
$\Delta_{\text{mix}} H_{m,A}$	组分 A 的偏摩尔混合焓
$\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}$	摩尔溶解自由焓
HI	疏水相互作用
h	普朗克常量
I	电离势;电流
i	组分;未键合的分子
i'	未键合的原子
J	流密度
J_{v}	膜渗透率
J, J'	与亲和势有关的常数
j	未键合的分子
j'	未键合的原子
K	分配常数;亨利常数;平衡常数
K_{a}	酸的解离常数;溶质置换溶剂的热力学平衡常数
K_{AB}	选择系数

K_d	分配系数
K_D	二聚体的形成常数
K'_a	溶剂置换溶质的热力学平衡常数
K_x	活度系数之比
K_0	气-液平衡常数
k	玻耳兹曼常数;固定相;常数;速率常数
k_T	等温压缩度
k'	容量因子
k^*	毛细管电色谱中的保留因子
L_M	膜的厚度
$\bar{L}$	平均活性点
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
M	单体
M	相对分子质量
m	质量;溶质分子溶剂化所需溶剂分子数;相数目;质粒数目
N	理论塔板数目;同系物碳原子数
N_A	阿伏加德罗常数
N'	原有的分子数目
n	物质的量;折光指数;单位流动相增量数;随机步数;分子数密度
n, n'	分别表示溶质和溶剂分子被吸附时它所覆盖的 $\bar{L}$ 的数目
n_c	峰容量
n_S	单组分峰的个数;体系中 S 的分子数密度
p	压力;或然率;塔板中带走溶质量与溶质总量之比
p^*	纯组分的蒸气压
p_f	分压
Q	总渗透度;回收组分质量;偏离偶极中心的夹角;体系增加的热量
Q_0	样品总量
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少的溶剂分子数;溶质在固定相中的物质的量
q_V	载气体积流量
q_{VC}	横向体积流量
$\overline{q_V}$	平均体积流量
R	在流动相中的溶质的分数;摩尔气体常数
$\bar{R}$	保留比
R'	截留率

R_i	回收因子
R_S	分离度
r	距离;塔板指数;半径;径向坐标
S	熵;静(无流)体系符号;离子流
$S_{B/A}$	分离因子
S_i	组分 i 的偏摩尔熵
$S_m^\ominus$	标准摩尔熵
$S_{m,i}$	组分 i 摩尔熵
ΔS^E	摩尔超额熵
$\Delta S_m^\ominus$	标准摩尔熵增量
$\Delta_{\text{mix}} S$	混合熵
SPT	定标粒子理论
$S(L)$	局部熵
s	偏摩尔熵;同系物中每个结构单元对 Z 的贡献;溶解度
T_b	沸点
T_f	熔点
t	时间
$\bar{t}$	平均时间
t_{ar}	人为指点时间
t_s	分子在固定相上的时间
U	势能;电压
U_{SS}	在二溶质分子间隔距离为 $R_{12} = \sigma$ 时的分子间相互作用势能
$\Delta_{\text{mix}} U_m$	摩尔混合内能
u	离子淌度
V	体积
V_i	组分 i 的偏摩尔体积
ΔV_m	摩尔体积变化
$V_{m,i}$	组分 i 摩尔体积
V_A	偏摩尔体积
V_r	保留体积
V_g	气相色谱中溶质的校正保留体积
V_m	摩尔体积
v	载气的流速(体积)
v'	速度态

v'_c	比速率
v_m	流动相线速度
v_l	溶质迁移速度
$\overline{v}$	分子运动平均速度;平均线流速
$\overline{v}_l$	溶质平均迁移速度
v_c	临界速度;基本速率
$\Delta \overline{v}_l$	平均迁移速度增量
w	通道厚度
W	功;峰宽
W_h	半峰宽
$W(S/S)$	在由 S 组成的环境中的偶联功
$\overline{W}$	平均峰宽
X	带的重心;力源或梯度;迁移距离;系数;摩尔分数
x	分子中的基团;相组成,摩尔分数,迁移或分离路径的距离
$\overline{x}$	分子的平均扩散距离
$x_{i(g)}$	组分 i 在气相中的摩尔分数
$x_{i(s)}$	组分 i 在固相中的摩尔分数
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	离中心的距离
Z	计量量换因数
z_i	离子电荷

II 希腊字母

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;分离因子
α_p^γ	单位体积极化率
α_{HS}	刚性球体积
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	溶解度参数
ϵ	能量参数;孔隙率
ϵ_0	介电常数
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;分子的马克思威尔平均自由路径
μ	化学势
$\mu^{\ominus}$	标准化学势
μ^{ext}	外加场转变的化学势
μ^*	总化学势
$\Delta\Delta\mu^{\ominus}$	生物化学中标准化学势
$\overline{\mu}$	偶极矩
μ_{eo}	电渗淌度
μ_{ep}	溶质淌度
ν	频;折合速率
ν'	溶质的微分比容
π	渗透压差
ρ	相对密度
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;孔径的曲折率
φ	色谱柱的相比;苯基;体积分
ω	旋转速度或角速度
ω_i	在色谱板高方程中的常数
χ_0	物体的比磁化率

III 角标

A	酸相;吸附热力学量;组分
agg	聚集
b	体相;沸点
A/B	分离因子;选择系数
D	二聚体;分配
c	临界
d	密度;色散
E	过剩热力学量;乙醇
err	不稳定
ext	外加热力学量
F	熔化热力学函数
f	熔点
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
int	固有热力学量
j	组分
L	液相
m	流动相
M	膜
max	最大
min	最小
o	定向
p	压力
S	溶解热力学量;溶质
s	固定相
ss	一对溶质分子
sol	溶解
T	温度
T	总和
tra	迁移
v_{ap}	蒸发
W	水
x	摩尔分数
α, β	两个相

责任编辑	刘啸天
封面设计	李卫青
责任绘图	曹大刚
版式设计	史新薇
责任校对	俞声佳
责任印制	张小强

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	(4)
§ 1.3	分离程度的基本表示	(6)
§ 1.4	分离的热力学限制	(7)
§ 1.5	分离方法的分类	(8)
	参考文献	(16)
第二章	分离过程中的热力学	(17)
§ 2.1	化学平衡	(17)
§ 2.2	相平衡	(27)
§ 2.3	分配平衡	(34)
§ 2.4	气-液平衡体系热力学	(44)
§ 2.5	溶液行为模型	(48)
	参考文献	(52)
第三章	分离过程中的计量置换	(54)
§ 3.1	液-固界面上的溶质计量置换吸附模型	(54)
§ 3.2	分配和吸附等温线	(62)
§ 3.3	在液相色谱分离中溶质的计量置换保留模型	(75)
§ 3.4	液-固界面组分迁移过程中的热力学	(88)
§ 3.5	液相色谱中的计量置换参数的应用	(102)
	参考文献	(108)
第四章	溶质迁移与扩散	(111)
§ 4.1	迁移与扩散的表征	(111)
§ 4.2	在各种介质中溶质的迁移与扩散	(119)
§ 4.3	带的迁移规律	(126)
§ 4.4	带的形成与扩展	(138)
§ 4.5	板高	(144)
§ 4.6	带的扩展机理	(148)
§ 4.7	分离度	(162)
§ 4.8	双向分离	(173)