OUHE JISHU YU
CUIQU GUOCHENG
QIANGHUA

耦合技术与萃取过程强化

戴猷元 秦炜 张瑾 编著

化学工业出版社

OUHE JISHU YU
CUIQU GUOCHENG
QIANGHUA

耦合技术与萃取过程强化

戴猷元 秦炜 张瑾 编著

化学工业出版社
·北京·

随着现代过程工业的发展，对分离技术提出了越来越高的要求，发展耦合技术，实现萃取过程强化，已经成为分离科学与技术领域研究开发的重要方向。本书分绪论、“场”“流”分析的基本概念、有机物稀溶液络合萃取过程、外场强化萃取过程、萃取反萃取交替过程、膜萃取过程、同级萃取反萃膜过程、萃取与发酵耦合过程、酶膜反应过程及亲和膜过程、其他萃取强化过程等十章，系统阐述了耦合技术及新型萃取过程的基本原理、过程特征、各类体系的分离工艺和应用实例。

本书可作为高等院校化工、生物化工、环境、制药等专业师生的参考书，也可供上述专业从事分离过程研究开发、设计和运行的工程技术人员使用。

图书在版编目（CIP）数据

耦合技术与萃取过程强化/戴猷元，秦炜，张瑾编著.
北京：化学工业出版社，2009.9
ISBN 978-7-122-06426-4

Ⅰ.耦… Ⅱ.①戴…②秦…③张… Ⅲ.耦合-应用-萃取-化工过程 Ⅳ.TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2009）第 133297 号

责任编辑：陈　丽　刘砚哲　　装帧设计：杨　北
责任校对：郑　捷

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 16　字数 392 千字　　2010 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：58.00 元

版权所有　违者必究

前　言

液液萃取过程具有分离效率高、能耗低、生产能力大、设备投资少、运行安全、便于规模化连续操作等优点，一直受到工业界和研究者的重视。随着现代过程工业的发展，人们对分离技术提出了越来越高的要求，多样化产品的分离、高纯物质的提取、产品的深加工及资源的综合利用、环境治理严格标准的执行，大大促进了分离科学和技术的发展。面对新的分离要求，作为“成熟”的单元操作——萃取分离也面临着新的挑战和机遇。在传统的萃取单元操作的基础上，萃取分离与其他单元操作过程的耦合、萃取分离与反应过程的耦合、利用化学作用或附加外场强化萃取分离过程，发展形成了一系列新型的萃取分离过程。发展耦合技术，实现萃取过程强化，已经成为分离科学与技术领域研究开发的重要方向，展现了广阔的应用前景。

本书分绪论、“场”“流”分析的基本概念、有机物稀溶液络合萃取过程、外场强化萃取过程、萃取反萃取交替过程、膜萃取过程、同级萃取反萃膜过程、萃取与发酵耦合过程、酶膜反应过程及亲和膜过程、其他萃取强化过程等十章，系统阐述了耦合技术及新型萃取过程的基本原理、过程特征、各类体系的分离工艺和应用实例等内容。本书可作为高等院校化工、生物化工、环境、制药等专业师生的参考书，也可供上述专业从事分离过程研究开发、设计及运行的工程技术人员使用。

本书的一般性参考文献为汪家鼎、陈家镛主编的《溶剂萃取手册》（化学工业出版社，2001），本书还引用了大量文献资料。对于作者们的工作成果，编著者在此一并表示感谢。此外，书中的许多内容是编著者和编著者指导的博士研究生及硕士研究生多年从事的研究工作及公开发表的研究成果。这些研究工作一直受到国家自然科学基金重点项目和一般项目的支持。另外，感谢骆广生教授、王玉军副教授在第四章、第六章编写中的工作。

目前，耦合技术与萃取过程强化的研究工作正在不断深入，研究成果也不断出现和完善。本书力求对耦合技术与萃取过程强化进行系统的阐述，希望推进更广泛、更深入的交流和切磋。由于编著者自身的学术水平和研究实践的限制，书中难免有不全面乃至错误之处，希望得到专家、同行和广大读者的赐教和斧正。

编著者

2009 年 9 月

目　录

第 1 章　绪论 …… 1
参考文献 …… 4
第 2 章　“场”“流”分析的基本概念 …… 5
2.1　单元操作和单元过程 …… 5
2.2　“场”“流”分析 …… 5
2.2.1　“流”和“场”的定义及特征 …… 6
2.2.2　“场”“流”分析的基本概念 …… 6
2.3　常用分离过程的“场”“流”分析 …… 10
2.4　耦合技术及过程强化 …… 11
2.4.1　过程耦合技术 …… 11
2.4.2　化学作用对分离过程的强化 …… 13
2.4.3　附加外场对分离过程的强化 …… 14
参考文献 …… 15
第 3 章　有机物稀溶液络合萃取过程 …… 16
3.1　有机物的溶解特性及萃取过程影响因素 …… 16
3.1.1　物质溶解过程的一般描述 …… 16
3.1.2　有机物在溶剂中的溶解特性 …… 17
3.1.3　有机物萃取的影响因素 …… 19
3.2　络合萃取过程的特征 …… 21
3.2.1　分离对象的特性 …… 23
3.2.2　络合剂的特性 …… 23
3.2.3　稀释剂的选择 …… 24
3.2.4　络合萃取过程的高效性和高选择性 …… 24
3.3　络合萃取过程的相平衡及机理分析 …… 25
3.3.1　络合萃取过程的相平衡描述 …… 25
3.3.2　络合萃取的作用机制分析 …… 27
3.3.3　络合萃取的两种历程 …… 28
3.4　常用的络合萃取剂 …… 29
3.5　络合萃取剂的再生方法 …… 32
3.5.1　温度摆动效应 …… 32
3.5.2　pH 值摆动效应 …… 33
3.5.3　稀释剂组成摆动效应 …… 34
3.5.4　挥发性有机碱的 pH 摆动效应 …… 34
3.6　有机羧酸稀溶液的络合萃取 …… 35

3.6.1 磷氧类萃取剂对有机羧酸稀溶液的络合萃取 …… 36
3.6.2 胺类萃取剂对有机羧酸稀溶液的络合萃取 …… 39
3.7 酚类稀溶液的络合萃取 …… 46
3.7.1 中性磷氧类络合萃取剂萃取酚类稀溶液 …… 48
3.7.2 胺类络合萃取剂萃取酚类稀溶液 …… 50
3.7.3 影响酚类稀溶液络合萃取的两个重要因素 …… 54
3.8 有机胺类稀溶液的络合萃取 …… 55
3.8.1 苯胺类稀溶液的络合萃取 …… 56
3.8.2 脂肪胺类稀溶液的络合萃取 …… 58
3.9 醇类稀溶液的络合萃取 …… 60
3.9.1 羧酸、磷酸酯对醇类稀溶液的络合萃取 …… 61
3.9.2 酚类有机物对醇类稀溶液的络合萃取 …… 63
3.9.3 金属有机盐对醇类稀溶液的络合萃取 …… 63
3.9.4 醇类稀溶液络合萃取的盐效应 …… 64
3.10 两性官能团有机物稀溶液的络合萃取 …… 65
3.10.1 氨基酸稀溶液的络合萃取 …… 66
3.10.2 对氨基酚稀溶液的络合萃取 …… 69
3.10.3 氨基苯甲酸稀溶液的络合萃取 …… 70
3.10.4 氨基苯磺酸稀溶液的络合萃取 …… 72
3.11 络合萃取技术在分离纯化中的应用 …… 73
3.11.1 络合萃取分离双组分有机酸的基本原理 …… 73
3.11.2 乳酸-乙酸双组分体系的络合萃取分离 …… 75
3.11.3 丙酸-乙酸双组分体系的络合萃取分离 …… 76
3.11.4 乙醛酸-草酸双组分体系的络合萃取分离 …… 77
3.11.5 乙醛酸-乙醇酸双组分体系的络合萃取分离 …… 78
3.11.6 双组分体系的络合萃取分离工艺的选择 …… 79
3.12 络合萃取技术在有机废水处理中的应用 …… 80
3.12.1 乙酸废水的络合萃取处理 …… 80
3.12.2 苯甲酸废水的络合萃取处理 …… 81
3.12.3 H 酸、DSD 酸废水的络合萃取处理 …… 83
3.12.4 含酚废水的络合萃取处理 …… 85
3.12.5 苯胺废水的络合萃取处理 …… 88
3.12.6 硝基苯废水的络合萃取处理 …… 89
3.12.7 其他有机物废水的络合萃取处理 …… 89
符号说明 …… 89
参考文献 …… 90
第 4 章 外场强化萃取过程 …… 94
4.1 概述 …… 94
4.2 萃取过程中附加外场的几种形式 …… 94
4.3 电萃取过程 …… 95

4.3.1 电萃取过程的强化机理研究 …… 95
4.3.2 电萃取设备的研究 …… 97
4.4 电萃取设备内的流动及传质性能 …… 99
4.4.1 电萃取设备内的两相流动特性研究 …… 99
4.4.2 电萃取设备内的传质特性及设计 …… 101
4.5 电泳萃取过程 …… 102
4.5.1 电泳萃取分离的机理 …… 103
4.5.2 电泳萃取设备 …… 104
4.6 超声场强化萃取过程 …… 104
4.6.1 功率超声和超声空化 …… 105
4.6.2 超声强化分离过程的四个效应 …… 105
4.6.3 超声强化萃取分离过程的研究实例 …… 109
4.7 微波辅助萃取过程 …… 110
4.7.1 微波辅助萃取过程的特点 …… 111
4.7.2 微波辅助萃取过程的应用 …… 112
4.8 外场强化萃取过程的发展前景 …… 116
符号说明 …… 117
参考文献 …… 117
第5章 萃取反萃取交替过程 …… 121
5.1 概述 …… 121
5.2 多级逆流萃取过程和多级逆流反萃取过程 …… 122
5.3 萃取反萃取交替过程 …… 123
5.4 两种萃取反萃取交替过程的比较 …… 125
5.5 萃取反萃取交替过程的应用 …… 126
符号说明 …… 128
参考文献 …… 129
第6章 膜萃取过程 …… 130
6.1 概述 …… 130
6.2 膜萃取过程的研究方法及数学模型 …… 131
6.2.1 膜萃取过程的研究方法 …… 131
6.2.2 膜萃取过程的传质模型 …… 131
6.3 膜萃取过程的影响因素 …… 133
6.3.1 两相压差 Δp 的影响 …… 133
6.3.2 两相流量的影响 …… 134
6.3.3 相平衡分配系数与膜材料的浸润性能的影响 …… 134
6.3.4 体系界面张力和穿透压 …… 134
6.4 中空纤维膜萃取的过程设计 …… 135
6.4.1 各分传质系数关联式 …… 135
6.4.2 中空纤维膜器中流动的非理想性 …… 137
6.4.3 中空纤维膜萃取过程强化的途径 …… 140

6.4.4 螺旋管式中空纤维膜器的传质特性 …… 142
6.4.5 中空纤维膜萃取器的串联和并联 …… 143
6.5 膜萃取过程的应用前景 …… 143
6.5.1 膜萃取过程防止溶剂污染的优势 …… 143
6.5.2 有机物萃取 …… 144
6.5.3 金属萃取 …… 145
6.5.4 膜萃取过程付诸实施的关键 …… 146
符号说明 …… 147
参考文献 …… 147
第7章 同级萃取反萃膜过程 …… 149
7.1 概述 …… 149
7.2 同级萃取反萃取过程的优势 …… 149
7.3 同级萃取反萃取过程的实现形式 …… 151
7.3.1 液膜技术概述 …… 151
7.3.2 乳状液膜过程 …… 153
7.3.3 支撑液膜过程 …… 153
7.3.4 封闭液膜过程 …… 155
7.4 同级萃取反萃膜过程的传质机理及促进传递 …… 156
7.4.1 同级萃取反萃膜过程传质机理的类型 …… 156
7.4.2 液膜分离过程的传质推动力 …… 157
7.4.3 两种促进迁移 …… 160
7.5 乳状液膜体系 …… 163
7.5.1 乳状液膜体系的组成 …… 163
7.5.2 乳状液膜分离工艺及影响因素 …… 167
7.6 支撑液膜体系 …… 174
7.6.1 支撑液膜的载体 …… 175
7.6.2 支撑液膜体系的稳定性问题 …… 175
7.7 封闭液膜体系 …… 177
7.7.1 封闭液膜过程的特点 …… 177
7.7.2 封闭液膜的传质模型 …… 177
7.7.3 中空纤维封闭液膜的强化 …… 178
7.8 同级萃取反萃膜过程的应用研究 …… 178
7.8.1 乳状液膜对烃类混合物的分离及其他气体分离 …… 178
7.8.2 乳状液膜对含酚废水的处理 …… 179
7.8.3 乳状液膜对含氨废水的处理 …… 180
7.8.4 乳状液膜对含氰废水的处理 …… 180
7.8.5 乳状液膜对含重金属离子废水的处理 …… 180
7.8.6 乳状液膜对湿法冶金中浸出液的分离 …… 181
7.8.7 乳状液膜在其他领域的应用研究 …… 182
7.8.8 支撑液膜技术的应用研究 …… 183

7.9 液膜技术的新进展 …… 185
7.9.1 液体薄膜渗透萃取技术 …… 185
7.9.2 静电式准液膜技术 …… 185
符号说明 …… 187
参考文献 …… 187
第8章 萃取与发酵耦合过程 …… 192
8.1 发酵反应过程中的产物抑制 …… 192
8.2 萃取发酵耦合过程的特点 …… 193
8.3 pH＞pK_a 条件下的萃取 …… 193
8.4 萃取剂的生物相容性 …… 194
8.5 萃取发酵过程中操作条件的影响 …… 196
8.5.1 萃取发酵过程的模拟计算 …… 196
8.5.2 pH 值和循环流率的影响 …… 198
8.5.3 不同操作条件下萃取发酵耦合过程的工况比较 …… 199
8.6 发酵-膜萃取耦合过程 …… 200
符号说明 …… 201
参考文献 …… 201
第9章 酶膜反应过程及亲和膜过程 …… 203
9.1 酶膜反应过程及酶膜反应器概述 …… 203
9.1.1 酶促反应及酶膜反应器 …… 203
9.1.2 酶膜反应器的分类 …… 204
9.1.3 酶膜反应器的特点 …… 205
9.2 酶膜反应器的设计及操作的影响因素 …… 206
9.2.1 酶膜反应器设计中膜材料的选择 …… 206
9.2.2 酶膜反应器设计中酶固定方法的选择 …… 207
9.2.3 酶膜反应器设计中有机溶剂的选择 …… 207
9.2.4 酶膜反应器操作中的影响因素 …… 208
9.2.5 酶膜反应器操作中的浓差极化和膜污染 …… 208
9.3 酶膜反应过程的应用 …… 209
9.3.1 生物大分子的水解 …… 209
9.3.2 油水多相水解 …… 210
9.3.3 酶在反胶团中的催化 …… 210
9.3.4 辅酶或辅助因子再生 …… 210
9.3.5 低聚肽的合成 …… 211
9.3.6 手性化合物的合成与拆分 …… 211
9.3.7 污水治理研究 …… 212
9.4 酶膜反应过程和酶膜反应器的发展前景 …… 212
9.5 亲和膜过程概述 …… 213
9.6 亲和膜的制备 …… 215
9.6.1 膜材料的选择 …… 215

9.6.2 亲和配基和间隔臂 …… 216
9.6.3 亲和膜的成膜、活化及偶联 …… 218
9.7 亲和膜过程的应用 …… 218
参考文献 …… 220
第 10 章 其他萃取强化过程 …… 222
10.1 解离萃取过程 …… 222
10.1.1 解离萃取过程的特点 …… 223
10.1.2 化学计量和萃取剂的酸碱性 …… 223
10.1.3 解离萃取的分离因子 …… 228
10.1.4 多级逆流解离萃取过程 …… 232
10.1.5 解离萃取的萃取剂类型及再生 …… 234
10.1.6 有机溶剂的选择 …… 235
10.1.7 解离萃取过程的应用 …… 236
10.2 控制 pH 值萃取过程 …… 240
10.2.1 控制 pH 值萃取过程的特点 …… 240
10.2.2 控制 pH 值萃取过程的分离因子 …… 241
10.2.3 控制 pH 值萃取过程的应用 …… 242
符号说明 …… 243
参考文献 …… 244

第1章 绪 论

分离科学与技术是化学工程学科的重要分支之一。一大批分离技术在化学工业、石油炼制、矿物资源的综合利用、核燃料的加工和后处理、海洋资源利用和医药工业、食品工业、生物化工以及环境工程中得到了广泛的应用。随着现代工业的发展，人们对分离技术提出了越来越高的要求。高纯物质的制备、各类产品的深加工、资源的综合利用、环境治理严格标准的执行，大大地促进了分离科学和技术的发展。面对新的分离要求，作为“成熟”的单元操作——萃取分离也面临着新的挑战。在传统的萃取单元操作的基础上，萃取分离与其他单元操作过程的耦合、萃取分离与反应过程的耦合、利用化学作用或附加外场强化萃取分离过程，发展形成了一系列新型的萃取分离技术。发展耦合技术，实现萃取过程强化，已经成为分离科学与技术领域研究开发的重要方向，展现了广阔的应用前景。

广义地讲，过程耦合是将两个或两个以上的单元操作或单元过程有机结合成一个完整的操作单元。进行联合操作的过程，如反应萃取、加盐萃取精馏、萃取发酵、膜萃取、膜蒸馏、膜吸收、膜生物反应等等。过程耦合不是单元操作或单元过程的简单的先后组合，而是有机结合在同一操作中完成的。合理设计的耦合过程，对于提高过程的效率和经济性，开发环境友好过程都十分有效，可能获得单元操作或单元过程简单加和而无法得到的效果。因此，过程耦合技术的研究成为化工分离工程和化学反应工程的最为活跃的应用技术研究热点之一。

20世纪后期，Giddings教授曾试图从“场”和“流”分析的观点出发，对丰富多样的分离技术进行系统分析，以期得到同一性的结论[1]。此后，袁乃驹教授等[2]拓展了“流”和“场”的概念，并将其应用于描述和分析分离过程和反应过程。

袁乃驹教授等提出的“场”“流”分析的一般性概念的主要内容包括：①“流”和“场”的存在是构成分离过程或反应过程的必要条件；②“流”和“场”按不同方式组合可以构成不同的过程；③利用化学作用或附加外场以增强“场”的作用，或改变“流”和“场”的组合方式可以实现过程强化；④多种“流”和多种“场”的组合可以产生新的过程。

袁乃驹教授等认为，所谓“流”是指在系统中物质的整个体相处于运动（移动）状态。“流”的特征包括物料种类、移动方式、物料流的数量、物料相态、物料流动方向、接触方式及流速。所谓“场”是指物质各组分受“场力”的作用发生“迁移”，实现传递。“场”的特征包括“场”的类型（如电场、磁场、力场、浓度场、温度场、化学位差异等）、“场”的空间分布（一维或多维）、“场”的数量（单个场或复合场）。分离过程或反应过程的有效性与“场”和“流”的结合方式、“场”的相对强度密切相关。

按照“场”和“流”分析的观点，现有的分离过程或反应过程均可以表示为若干类“流”和“场”的组合，可以用形式类似的数学模型描述。例如，对于一般的液液萃取过程应包括料液相及萃取相两个液相“流”，其移动方式可以是连续的，也可以是分批的；其流动方向可以是逆流、并流或错流；其接触方式可以是有机相为分散相的直接接触式或水相为分散相的直接接触式。对分离过程或反应过程进行“场”“流”分析，利用化学因素或附加

外场适当调控“场”的相对强度，优化设计多种“场”和多种“流”的叠加或耦合，可以实现过程强化。“耦合技术”及“过程强化”是提高分离过程或反应过程效率的重要方式。

多样化产品分离、高纯物质提取的任务中有许多属于极性有机物（包括稀溶液体系、难分离体系和热敏性物质体系）分离的范畴。通常使用的物理萃取方法，其平衡过程服从“相似相溶”原理，溶质与溶剂间的相互作用基本上属于范德华力的范畴。如果利用化学作用适当调控“场”的相对强度，形成“化学萃取”机制，可以强化萃取分离过程。络合萃取分离技术就是这样一种化学反应萃取技术，它对极性有机物稀溶液的分离具有高效性和高选择性。络合萃取过程中，萃取相中的络合剂与待分离溶质发生反应形成络合物，并使其转移到萃取相内，达到分离的目的。然后，再利用络合萃取的摆动效应使反应逆向进行，使萃取溶剂再生、循环使用，溶质则得以回收。近年来，络合萃取分离技术日益受到国内外研究者的关注，它已成为化工分离工程研究领域的一个重要的研究方向。

按照“场”和“流”分析的观点，利用附加外场调控“场”的相对强度或增加新的“场”作用，可以实现过程的强化。将传统的分离技术与外场结合，可以形成一些适应现代分离要求的新型分离技术。例如，在传统分离过程中使用机械能或热能来强化传质。随着科学技术的发展，人们对电场、光、超声场、磁场、微波等外场性质的认识不断深入，将这些外场应用到化工分离过程中已经成为可能。萃取过程的传质强化有两种途径：一种是通过某种外力的作用，产生较大的传质比表面积，提高传质速率；另一种则是利用外力在液滴内部或液滴周围产生高强度的湍动，从而增大滴内或滴外的传质系数。研究结果表明，外场的加入对于这两种途径的实现都有相当的推动作用。外场强化萃取技术，其附加外场有许多种，如离心力场、电场、超声场、磁场、微波等，其中研究最多是离心力场、电场和超声场。离心萃取设备是借助于离心机产生的离心力场实现液液两相的接触传质和相分离的，这一强化技术已经广泛应用。强化萃取过程的电场主要有静电场、交变电场和直流电场三种，将电能加到液液萃取体系中，能提高扩散速率，强化两相分散及澄清过程，从而达到提高分离效率的目的。超声场强化萃取过程则是利用超声场的“超声空化”等特殊性质来促进传质，提高传质速率，超声强化萃取（浸取），也受到众多研究者的关注，开始展现出其应用前景。

改变“流”和“场”的组合方式可以实现过程强化。萃取反萃交替过程与萃取过程或反萃过程相比较，操作中均包括料液相及萃取相或萃取相及反萃相两个液相“流”，其流动方式也都是有机相分散的直接接触或水相分散的直接接触。然而，萃取反萃交替过程中，萃取和反萃的组合方式发生变化，萃取操作和反萃操作交替进行，提高了过程传质推动力，加快了传质速率，实现了过程的强化。

在设计多“流”的耦合过程时，不同体相的流在过程中必须是可以分隔开的。例如，一个萃取过程的萃取相（油相）与料液相（水相）是可以分隔开的。然而，设计萃取与反萃耦合的多“流”过程，萃取和反萃同时进行而不是先后完成时，就必须考虑料液相（水相）与反萃相（水相）之间的分隔。这在一般的操作条件下是难以做到的。膜技术的出现，使萃取/反萃耦合过程的设计成为可能。从这一简单事例可以看出，膜及膜技术的研究促进了过程耦合技术的发展。近年来，将膜过程与传统的分离方法或反应过程结合起来，形成新的耦合膜过程，如膜萃取过程、同级萃取反萃膜过程、膜萃取发酵过程、酶膜反应过程及亲和膜过程等，已经成为过程耦合技术的发展方向。

膜萃取技术是膜过程和液液萃取过程相结合的新的分离技术。从“场”“流”分析的观点出发，膜萃取耦合过程只是增加了“膜”这一分隔介质。与通常的液液萃取过程相比较，

同样是两个“流”（萃取相流动及料液相流动），一个“场”（待分离溶质在两相间的分配差异，即化学位差异）。然而，即便没有改变“流”和“场”的数量，膜萃取过程却改变了两个“流”大流动方式，即在膜两侧分别流动，不存在液滴的分散和聚并。膜萃取的传质过程是在分隔料液相和萃取相的微孔膜表面进行的。膜萃取过程不存在通常萃取过程中的分散相，可以减少萃取剂在料液相中的夹带损失，使过程免受“返混”的影响和“液泛”条件的限制。中空纤维膜器的使用又为膜萃取过程的传质提供了巨大的传质表面积，提高了过程的传质效率。膜萃取技术提供了从过程耦合出发强化分离的新途径。

以液膜分离技术为代表的同级萃取反萃膜过程，其重要特点在于萃取过程与反萃取过程同时进行、一步完成。与通常的萃取过程不同，由两个“场”、三个“流”组合完成同级萃取反萃过程，并利用化学作用实现“促进迁移”，液膜分离过程的传质速率明显提高，分离产物所需级数明显减少，而且大大节省萃取试剂的消耗量，甚至可以实现溶质从低浓度向高浓度的传递。液膜分离技术是快速、高效和节能的新型分离方法，液膜中物质传递的机理与生物膜的分离机理有相似之处。液膜分离技术在湿法冶金、石油化工、环境保护、气体分离、生物医学等领域中，显示出了广阔的应用前景。

反应与分离的耦合过程可以解决反应过程中因产物抑制而引起的产率和转化率低的问题。萃取发酵耦合是典型的反应与分离耦合过程，是用于减少产物抑制的有效技术。萃取分离过程与反应过程的在线连接，利用萃取分离过程将反应所得的产物不断地移出反应的环境，使反应过程向生成产物的方向进行，从而提高转化率和产率。

萃取发酵耦合中膜萃取过程与发酵反应过程的耦合更具有代表性。膜萃取发酵耦合过程包含着两方面的强化作用。一方面在萃取分离中引入络合萃取剂，利用化学因素强化萃取过程的推动力。另一方面，利用膜作为分隔介质，改变萃取溶剂与菌株溶液的接触方式，削弱萃取剂毒性对发酵过程的影响。近年来，膜萃取发酵过程已用于有机酸类、醇类的发酵过程中，并先后进行了萃取剂的选择、萃取剂的毒性对细胞生长的影响和操作条件的优化等方面的研究工作，指导着膜萃取发酵过程的应用。

随着生物工程及生物化工的迅速发展，一些具有生物活性又极具价值的生物物质的分离提纯，是十分关键的。利用常规的萃取技术来分离生物活性物质，往往会带来流程长、易失活、收率低和成本高等缺陷。酶膜反应过程是将酶的高效、专一的催化特性与膜分离（或膜萃取）技术有效结合的反应-分离耦合过程。这一过程借助膜的介质特性和传递特性，根据不同的方法来实现反应和分离的同步强化和优化。酶膜反应器则综合了固定化酶膜反应器和膜分离装置的优点，将酶促反应的高效性与膜分离的选择性有机结合，集反应、分离、纯化和回收等过程于一体，显示出明显的优势。另外，随着生命科学和生物工程的迅速发展，带有特异性征并能与生物体相容的膜的开发备受关注。亲和膜过程就是将膜分离技术与亲和色谱技术有机结合而产生的。选择和制备合适的膜，并对膜表面进行化学改性，将亲和配基偶联到膜的表面及孔壁上，可以制造出亲和膜分离装置。在亲和膜过程中，生物大分子待分离物与膜上固载的亲和配基产生特异性相互作用，被保留在膜上，其他底物、细胞等杂物透过膜被分离。然后，通过洗脱将保留在膜上的目标产物解离下来，达到分离纯化的目的。亲和膜经再生后重复使用。亲和膜过程不仅利用了生物分子的识别功能，可以分离低浓度的生物制品，而且充分发挥了膜渗透通量大、纯化的同时实现浓缩、便于实现大规模连续等特点，在生物制品的分离纯化领域有很大的应用前景。

此外，以解离萃取过程和控制 pH 值萃取过程为代表的其他萃取新技术的研究工作也十

分活跃，充分显示了新型萃取分离技术的针对性、高效性和良好的应用前景。

国民经济的持续发展，高新技术推动及影响，都为萃取过程的耦合技术及过程强化提供了良好的发展机遇。萃取分离过程与其他单元操作过程的耦合，可以实现萃取分离过程的强化，并开发出新型的萃取分离技术。可以相信，随着相关研究工作的不断深入，耦合技术的发展，萃取过程的强化，将有力地促进各类有价物质的分离、提纯及浓缩，并广泛应用于实践。

参 考 文 献

[1] Giddings J C. Unified separation science. New York: John Wiley & Sons Inc, 1991.

[2] 袁乃驹，丁富新. 分离和反应工程的“场”“流”分析. 北京：中国石化出版社，1996.

第 2 章 “场”“流”分析的基本概念

2.1 单元操作和单元过程[1]

化工生产从原料开始到制成目的产物，要经过一系列物理的和化学的加工处理步骤，这一系列加工处理步骤，总称为化工过程（Chemical Process）。化工过程虽然各不相同，但大体上都是由一些容器、储罐、泵、压缩机、鼓风机、加热炉、换热器、反应器、吸收塔、蒸馏塔等若干种化工机械和设备所组成，通过管道连接，形成整个生产装置，以实现某个生产目的。每一个设备，都是化工过程的一部分，除储罐等外，一般当物料经过其中的时候，都完成某种物理变化或化学变化，或同时完成这两类变化。这些机械或设备称为过程单元（Process Units）。

在过程单元中进行的物理加工“操作”，可分别归纳为流体流动与输送、搅拌、粉碎、沉降、过滤、传热、蒸发、冷凝、吸收、蒸馏、萃取、结晶、干燥、吸附等多种，统称为单元操作（Unit Operation）。单元操作就是按照特定要求使物料发生物理变化的基本操作的总称。

生产不同产品的具体化学反应过程虽然千差万别，但就反应的类型或特性而言，往往可以归纳为若干基本的反应过程，如氧化、还原、加氢、脱氢、磺化、卤化、水解等等。这些基本的化学反应过程称为单元过程（Unit Process）。

某个过程单元可能是一个典型的单元操作或单元过程，在更多的情况下，过程单元中同时完成几种单元操作或单元过程。例如，一个标准式蒸发器，由加热器、分离器两部分构成。蒸发器下部的加热室是由直立加热管束构成的列管式换热器，管束中央有一直径较大的循环管，加热管管间（壳程）使用饱和水蒸气加热；管内的溶液受热蒸发，形成的蒸气夹带部分液体上升，冲向上部的分离室，蒸气由上部蒸出，并经过蒸发器外的冷凝器冷凝成液相，未汽化的液体回落入循环管。十分明显，在蒸发器中同时进行流体流动、传热、蒸发和冷凝等操作。

单元操作或单元过程是组成各种化工生产过程，完成一定加工目的的基本单元。只有将各种不同的化工过程分解为单元操作或单元过程来进行研究，掌握单元操作或单元过程的共性本质、原理和相互影响的规律，才可能优化化工过程的设计、合理调控单元操作或单元过程，实现化工过程的强化。

2.2 “场”“流”分析

单元操作或单元过程的共性本质、原理和相互影响规律的研究工作一直在深入开展。

透过单元操作的表象，可以发现所有这些操作都归于流体流动、传热与传质三种现象。换句话说，单元操作中所涉及的内容可以分解为“动量传递”、“热量传递”和“质量传递”

三种传递过程，或者是其中二者或三者的结合。单元操作的特性服从于这三种传递的基本规律。“传递过程原理”的发展使化学工程由单元操作研究阶段跨入了“三传”的研究阶段，化工过程的研究更加深入、更加严谨、更加趋于机理性。随着化学工业及其相关领域的科学研究的深入开展，对反应过程的研究也已经不能停留在对单元过程的阐述上。工业生产中的化学反应过程不可避免地伴随着“三传”一起进行，多种物理过程和化学过程交织在一起，情况错综复杂，必须综合运用化学热力学、化学动力学、传递过程原理的理论和成果，共同进行研究分析。同时，反应过程的开发及反应器的放大设计孕育了“化学反应工程”的诞生。20 世纪 50 年代以后，化学工程的“三传一反”的内涵开始建立和完善起来。

对于单元操作或单元过程的共性本质、原理和相互影响规律的研究中，“场”“流”分析的观点是值得重视的。20 世纪 60 年代后期，Giddings 教授从“场流分级”的分离过程的分析出发，试图以“场”和“流”分析的观点，对丰富多样的分离过程进行同一性归纳，希望能得到一些普遍性的结论[2]。20 世纪 90 年代，袁乃驹教授等[3]拓展了“流”和“场”的概念，并将其应用于描述和分析分离过程和反应过程，提出设计新的过程的“思路”。

2.2.1 “流”和“场”的定义及特征

袁乃驹教授等开拓发展了“流”和“场”的一般性概念，提出了“流”和“场”的定义及其主要特征。

袁乃驹教授等认为，所谓“流”是指在系统中物质的整个体相处于运动（移动）状态。十分明显，对于任何分离过程或反应过程而言，都必须以整体位移的方式，向相应的设备输入物料或从相应的设备中输出物料。这样的物料的“传递”方式主要有两类。一类是分批式的直接机械位移，例如，分批进料时将物料以倾注的方式加入到容器中。另一类则是常见的通过流动产生位移。前一类方式用于间歇式操作，后一类方式则多用于连续操作。总之，系统中物质整个体相的运动均称作“流”。

“流”的特征包括：①作为“流”的物料体相的成分、组成及物料流的数量；②物料体相的移动方式，如连续加入、分批加入、脉冲加入、阶梯式加入等；③物料的相态，如气相、液相、固相或它们的混合物；④物料流动方向，如各个“流”的相对运动方向不同，可分为并流、逆流、错流、折流等，也可能其中的一相是不运动的，如固定床；⑤物料接触方式，如液液萃取过程中两相的接触方式可以是有机相为分散相的直接接触式，也可以是水相为分散相的直接接触式，在膜萃取过程中的接触方式则是以微孔滤膜为两相界面的接触方式；⑥物料体相的流速。

袁乃驹教授等认为，所谓“场”是指物质各组分受“场力”的作用发生“迁移”，实现传递，或者发生化学反应。“场”的存在可以产生化学反应或传递现象。

“场”的特征主要包括：①“场”的类型，例如电场、磁场、离心力场、浓度场、温度场、化学位差异等；②“场”的空间分布，例如，可以是一维场、二维场或三维场，可以是连续的场作用，也可以是间断的、脉冲的场作用；③“场”的数量，例如单个场作用或多个场分别作用或协同作用；④“场”的相对强度，即对于涉及的场力的相对比较，例如，氢键力作用大于范德华力作用。

2.2.2 “场”“流”分析的基本概念

袁乃驹教授等提出的“场”“流”分析的基本概念的主要内容包括：①“流”和“场”

的存在是构成分离过程或反应过程的必要条件；②“流”和“场”按不同方式组合可以构成不同的过程；③调控“流”和“场”的作用，如利用化学作用或附加外场以增强“场”的作用，或改变“流”和“场”的组合方式，可以实现过程强化；④多种“流”和多种“场”的组合可以产生新的过程。

(1)“流”和“场”的存在是构成分离过程或反应过程的必要条件

首先，任何分离过程或反应过程都必须传递进出的物料，为了使物料充分混合、接触，物料还需要在体系中运动。对于分离过程而言，进入体系最少有一个“流”，其中最少含有两个组分，可以含有多个组分，移出体系的产品流应包括两个“流”或多个“流”。对于反应过程而言，进入体系可以是一个“流”或多个“流”，其中含有一个组分或多个组分。另外，“流”可以只含有被分离组分或参加反应的组分，也可以包含促进体系传递或反应的分离剂或载体。

根据“流”的定义和特征，可以建立过程的物料衡算、热量衡算和动量衡算的一般性方程，并建立模型、进行计算。应该说，“流”的存在，是构成分离过程或反应过程的必要条件之一。

值得提及的是，“流”只是物料主体的运动（位移）。对于一个均一的主体相，“流”的存在并不能使均一的主体相中的各个组分产生相对运动，不能直接产生组分间的分离作用。构成分离过程或反应过程的另一个必要条件就是“场”的存在。

十分明显，“场”的存在可以产生化学反应或传递现象。例如，均相混合物中的各个组分的分离，需要依靠各组分之间的不同的分子扩散速率；以颗粒或液滴等不同体相形式存在于流体中的非均相混合物的分离，依靠多相流中不同体相的运动速度差异；组分之间的化学反应的发生，则依赖于不同组分之间不同的化学亲和力。可以看出，使各个组分产生运动的差异而分离或发生化学反应都需要接受“场”力的作用，即分离体系或反应体系中必须存在“场”。例如，温度场的存在可以产生热传递，浓度场的存在可以产生物质的扩散等等。

对于分离过程而言，由于“场”的存在而产生的传递也是一种流，但是，这种流和前面定义的整个体相位移的“流”有本质的差别。这种迁移传递的流可以使体相内各个组分产生不同的位移，是使各个组分实现分离的基础。

对于分离体系而言，在“场”的作用之下，各组分产生不同的运动速度和位移：①在相同的“场”力作用下，不同组分“粒子”通过某一介质或界面受到的阻力不同而形成不同的运动速度和位移；②在同一体系中，相同的“场”力对不同的组分“粒子”的作用不同，如固相吸附对不同组分的吸附力不同，不同组分在液相中的溶解度不同，不同组分与另一物质的络合能力不同等；③相同的“场”力作用下，不同组分“粒子”由于其质量不同而产生不同的运动速度。

(2)“流”和“场”按不同方式组合可以构成不同的过程

按照“场”“流”分析的观点，“流”和“场”按不同方式组合可以构成不同的分离过程或反应过程。换句话说，现有的分离过程或反应过程均可以表示为若干类“流”和“场”的组合，它们都可以用形式类似的数学模型来描述。

例如，对于一般的液液萃取过程，它是依据待分离溶质在两个基本上互不相溶的液相（料液相和萃取相）间分配的差异来实现传质分离的。换句话说，实现液液萃取过程，进行接触的两种液体必须是互不相溶的，或者存在足够范围的两相区域。待分离溶质从一个液相（料液相）转入另一个液相（萃取相），实现传质。按照“场”“流”分析的观点，液液萃取