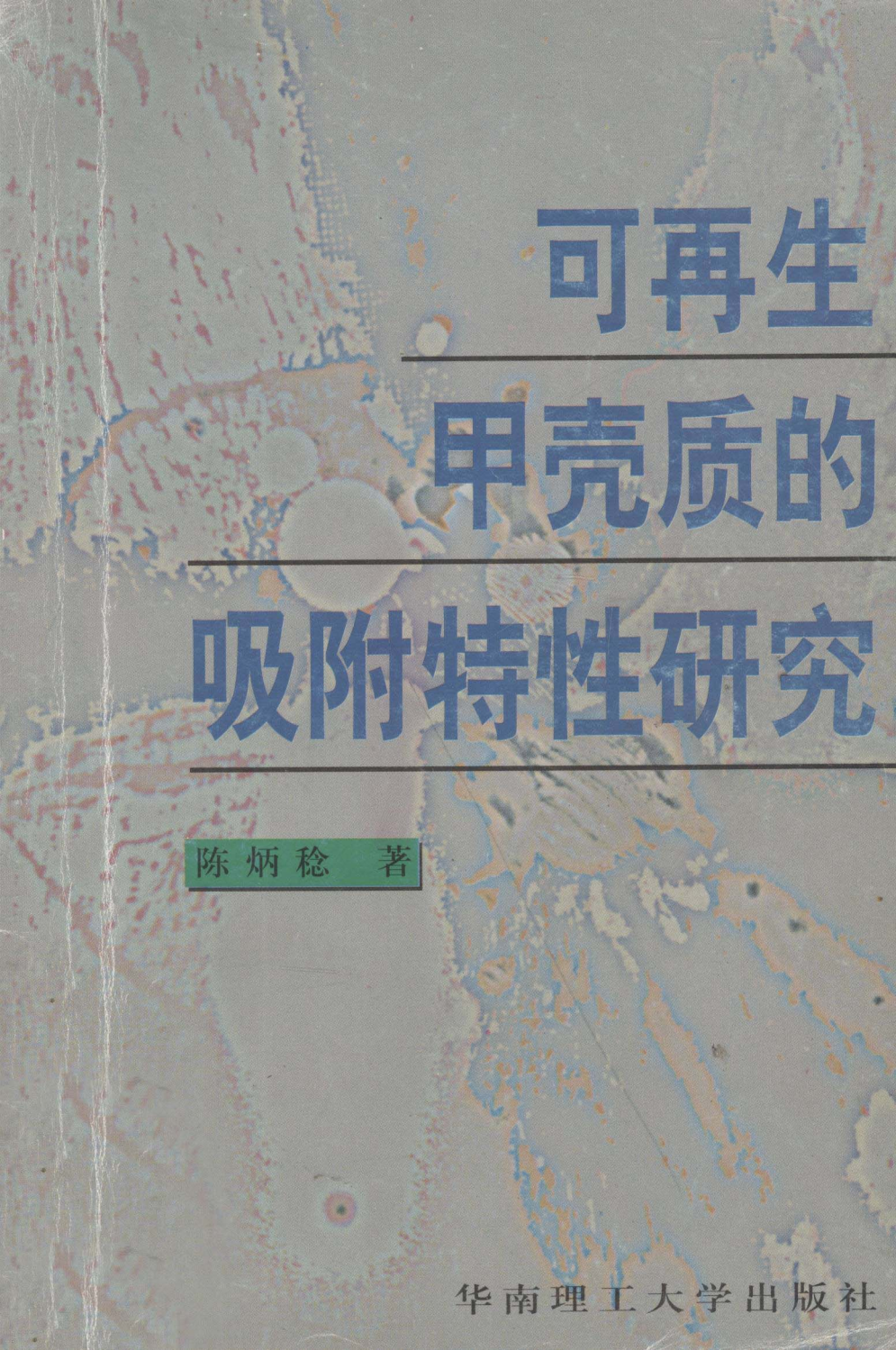




可再生 甲壳质的 吸附特性研究

陈炳稔 著

华南理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

可再生甲壳质的吸附特性研究/陈炳稔著. —广州: 华南理工大学出版社, 1998. 6

ISBN 7-5623-1280-X

I. 可...

I. 陈...

Ⅱ. 甲壳质-吸附-性能分析

IV. TQ424.3

华南理工大学出版社出版发行

(广州五山 邮编 510641)

责任编辑: 乔 丽

各地新华书店经销

华南理工大学印刷厂印装

*

1998年6月第1版 1998年6月第1次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 6.75 字数: 173千

印数: 1—1000册

定价: 15.50元

前 言

自然界中每年由生物合成的甲壳质，估计有数十亿吨之多，它是一种十分丰富的自然资源。以往经常被当作废物扔弃的虾、蟹、贝类的壳质，经脱乙酰基反应，可制得壳聚糖，并用作固体天然吸附剂，吸附水中的有害无机离子和污染环境的染料、有机物等。这种天然吸附剂在碱性、中性介质及水中不溶，在酸性介质中不稳定，酸性强时可溶解并生成盐。这就大大地限制了它在工业上的应用范围。为此，90年代初，本人首次利用非均相脱乙酰的方法，使甲壳质既具有壳聚糖功能基团的性能，又保留了甲壳质的特性（不溶于酸、碱），而且可反复多次再生使用，不易造成二次污染。这种新型天然吸附剂称为可再生甲壳质。对其吸附性能进行的考察表明，这种新型吸附剂在环保、医药、食品等方面具有广阔的应用前景。为此，本人进一步深入研究了它的吸附热力学、动力学等性质，为其工业化生产、设计最佳工艺条件提供理论依据。本书内容是本人近几年来研究成果的总结，其中部分内容已在全国及国际学术会议上交流或在期刊上发表。

第一章介绍可再生甲壳质吸附剂的制备及其性能的测定。目前，对甲壳质脱乙酰反应，还缺乏根据¹需要控制脱乙酰度的方法，本人通过对非均相脱乙酰机理的研究，

建立了非均相脱乙酰动力学方程，不仅为制备优良可再生甲壳质吸附剂提供了有效手段，而且为设计制备特殊性能甲壳质衍生物产品的升级换代提供了理论依据。第二章、第三章介绍可再生甲壳质从水中吸附有害的无机物和有机物等的特性。详细介绍了吸附剂对严重威胁人体健康的致癌物质铬(VI)及严重污染环境的有机染料的吸附特性，对其吸附动力学、热力学性质及影响吸附的因素等进行了详细论述。第四章介绍可再生甲壳质吸附游离无机酸的特性。固—液吸附体系中，吸附剂与吸附质及溶质与溶剂之间的相互作用关系至今还只是定性描述，本人利用电导法，引入新概念，建立了固—液相互作用的定量关系，求取了吸附剂与吸附质及溶质与溶剂间的相互作用能，为深入了解固—液吸附的内在本质，开辟了新的研究途径。

可再生甲壳质吸附剂是天然高分子吸附剂，具有无毒无味等优良特性，将其应用于食品、医药等方面的分离提纯，已越来越引起人们的兴趣。本书可供从事这方面工作的科研及工程开发人员参考。

本书在写作过程中，得到了化学系及高分子研究室各位老师的热情支持和鼓励；本人在华南理工大学作访问学者时，曾得到导师沈家瑞教授的关心和指导，并一起就本书部分内容进行了有益的讨论；杨世柱教授、陈庆云高级工程师和潘天群博士对本书的出版也给予了关心和帮助，在此谨向他们表示衷心的感谢。最后，我要感谢我的妻子刘小珠，没有她经常不断的鼓励和协助，这本书也

是不能写成的。

由于本人学识浅陋，水平有限，书中差错之处在所难免，敬请读者批评指正。

陈 炳 稔

1997 年 6 月于华南师范大学

目 录

1 吸附剂的制备及性能测定	1
1.1 引 言	1
1.2 非均相脱乙酰的机理	2
1.2.1 理论分析	2
1.2.2 实验材料与方法	4
1.2.3 理论模型的实验验证	5
1.2.4 讨论与结论	9
1.3 可再生甲壳质吸附剂的制备	9
1.4 可再生甲壳质吸附剂性能的测定	10
1.4.1 灰分测定	10
1.4.2 水分测定	11
1.4.3 转化率的表征方法	11
1.4.4 碱量法测定游离胺基	13
2 吸附剂吸附 Cr^{6+} 的特性	15
2.1 引 言	15
2.2 吸附剂稳定性的考察	15
2.3 外界环境对吸附的影响	16
2.3.1 pH 对吸附的影响	16
2.3.2 外加无机盐对吸附的影响	19
2.3.3 温度对吸附的影响	21
2.4 吸附铬(VI)的热力学性质	24
2.4.1 吸附等温线	24
2.4.2 Scatchard 方程	29
2.4.3 分配系数	34

2.4.4	热力学参数	39
2.5	吸附动力学性质	43
2.5.1	表观吸附速率常数的求取方法	43
2.5.2	胺基对吸附速率的影响	44
2.5.3	外加盐对吸附速率的影响	46
2.5.4	温度对吸附速率的影响	48
3	吸附有机物的特性	53
3.1	吸附偶氮染料	53
3.1.1	吸附与再生	53
3.1.2	pH 对吸附的影响	54
3.1.3	活性基团含量对吸附的影响	54
3.1.4	吸附动力学性质	55
3.1.5	吸附热力学性质	65
3.2	吸附有机酸	74
3.2.1	吸附等温线	74
3.2.2	活性基团含量对吸附的影响	77
3.2.3	温度对吸附的影响	78
3.2.4	热力学参数	80
4	吸附低浓度游离无机酸	89
4.1	电导法研究固—液吸附的性质	89
4.1.1	实验仪器及装置	89
4.1.2	实验方法	91
4.1.3	固—液吸附方程和数据处理	91
4.1.4	吸附剂—吸附质相互作用能	93
4.1.5	固—液相互作用参数的相关性	110
4.2	游离胺基含量对吸附的影响	117
4.3	不同类型酸对吸附的影响	120

4.4	溶质—溶剂相互作用能对吸附的影响	126
4.4.1	溶质—溶剂相互作用能的求取	126
4.4.2	应用实例	128
4.5	吸附剂的选择性	140
4.5.1	吸附剂选择性的定义	140
4.5.2	吸附剂选择系数的测定	140
4.5.3	影响选择性的因素	147
4.6	吸附质的亲和系数和亲和能	153
4.6.1	吸附质亲和系数和亲和能的定义	153
4.6.2	吸附质亲和系数和亲和能的求取	153
4.6.3	影响吸附质亲和能的因素	155
4.7	二元吸附体系中的固—液相互作用	166
4.7.1	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 二元体系	166
4.7.2	$\text{HCl—H}_2\text{O}$ 二元体系	168
4.7.3	$\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 二元体系	170
4.7.4	$\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 二元体系	172
4.8	三元吸附体系中的固—液相互作用	174
4.8.1	$\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—无机盐}$ 三元体系	174
4.8.2	$\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—有机物}$ 三元体系	176
4.8.3	$\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O—无机盐}$ 三元体系	179
4.8.4	$\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O—有机物}$ 三元体系	182
4.8.5	$\text{HCl—H}_2\text{O—无机盐}$ 三元体系	184
4.8.6	$\text{HCl—H}_2\text{O—有机物}$ 三元体系	188
4.8.7	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O—无机盐}$ 三元体系	192
4.8.8	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O—有机物}$ 三元体系	194
4.9	分形维法研究吸附过程的特性	196
4.9.1	电导法估算固—液吸附过程的分维	197
4.9.2	外加盐对吸附分维的影响	199

1 吸附剂的制备及性能测定

1.1 引言

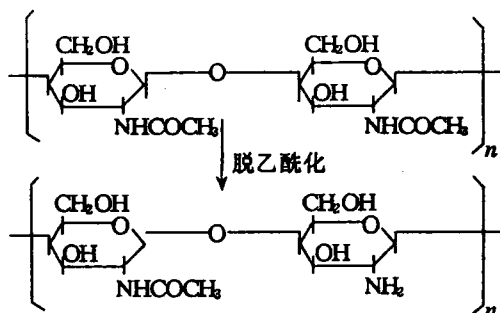
甲壳质(chitin)亦称甲壳素、几丁质、甲壳胺、壳蛋白、明角质,它广泛存在于细胞壁和昆虫、甲壳类动物的硬壳中,是地球上蕴藏量最丰富的有机物之一,为虾、蟹壳的主要组成部分。在干燥的虾、蟹甲壳中,甲壳质含量达20%~50%。据估算,全世界海洋中甲壳质的年平均产量可达10亿吨,相当于陆地上纤维素的总和,而且不断增殖,是一种取之不尽、用之不竭的自然资源。人们从虾、蟹的甲壳中制取用途广泛的甲壳质,并由甲壳质制取一系列的衍生物,从而使甲壳这种过去被当作废物扔弃的污染源,终于变废为宝,受到了人们的青睐。

甲壳质经脱乙酰基反应,可得到壳聚糖。作为固体天然高分子吸附剂,壳聚糖可吸附水中的有害无机离子和污染环境的有机物染料等^[1]。这种天然吸附剂在碱性、中性介质及水中不溶,在酸性介质中不稳定,酸性强时可溶解并成盐^[2],这就大大地限制了它在工业上的应用范围。为此,90年代初,作者首次利用非均相脱乙酰的方法^[3~5],使甲壳质既具有壳聚糖功能基团的性能,又保留了甲壳质的特性(不溶于酸、碱),而且可反复多次再生使用,不易造成二次污染。这种新型天然吸附剂称为可再生甲壳质^[6]。通过对其吸附性能进行研究,我们发现这种新型吸附剂在环保、医药、食品等方面具有广阔的应用前景^[7,8],为此,我们进一步深入研究了它的吸附热力学、动力学等性质,为其工业化生产、设计最佳工艺条件提供了理论依据。

1.2 非均相脱乙酰的机理

1.2.1 理论分析

甲壳质在浓碱介质中非均相脱乙酰基的反应过程如下：



甲壳质脱乙酰反应过程的基本假定：在未反应区和反应区之间存在着一个移动的界面，如图 1-1 所示。界面向里移动的速度受三个连贯过程所控制：①反应物 A 从液相部分到达固相甲壳质珠体外表面的液膜相间的传质过程；②反应物 A 在颗粒内层进行扩散，从固相甲壳质珠体外表面穿过已反应区域到达起反应区域的过程；③进行脱乙酰化学反应的过程。由于化学反应过程是非常迅速的，在这种情况下，脱乙酰反应

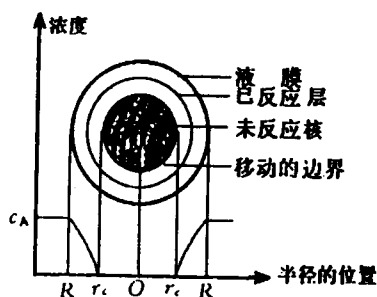


图 1-1 壳层扩散反应示意图

速度如果不是由膜扩散支配，就是由穿过已反应层的扩散支配。对这种可能性进行理论分析，提出以下两种机理^[9,10]：

机理 1 膜扩散控制。单位时间内反应物 A 穿过膜的数量，可由式 (1-1) 求出：

$$dN_A/dt = 4\pi R^2(c_0 - c)(D/b) \quad (1-1)$$

式中 D ——膜扩散系数；

c_0 ——反应物 A 的总浓度；

c ——反应物 A 在珠体表面的浓度；

b ——膜的厚度。

由于有大量反应物 A 存在，所得到的遍及整个液膜的浓度梯度不变。同时，还可以合理地假定反应物 A 到达珠体表面就立即被消耗完，这样， c 就等于 0，因而式(1-1)可表示为：

$$dN_A/dt = 4\pi R^2 c_0 (D/b) \quad (1-2)$$

至于在单位时间内穿过液膜的反应物 A 的数量，它或者等于随着液态反应的消失而造成的液体体积的减少，或者等于未反应核的半径的减少：

$$dN_A/dt = -c_s 4\pi r^2 (dr/dt) \quad (1-3)$$

把方程 (1-2) 代入方程 (1-3)，积分可得：

$$t = [c_s R b / (3 D c_0)] [1 - (r/R)^3] \quad (1-4)$$

转化率 x 和未反应核半径的关系，可由式(1-5)得出：

$$1 - x = (r/R)^3 \quad (1-5)$$

把方程(1-5)代入方程(1-4)，得出转化率 x 和时间 t 之间的关系：

$$t = [c_s R b / (3 D c_0)] x \quad (1-6)$$

所以，膜扩散是决定速度的唯一的一步，转化率 x 和时间 t 的关系图应是一条直线。

机理 2 颗粒内壳层扩散控制。反应物 A 在已反应层的半径为 R 处的浓度梯度，可由下式得出：

$$dN_A/dt = 4\pi r^2 D_e (dc_A/dr) \quad (1-7)$$

方程 (1-7) 的初始条件和界面条件如下:

在 $r=R$ 处, $c_A=c_{A0}$; 而在 $r=r_c$ 处, $c_A=0$ 。

这是因为反应物 A 在扩散到未反应核表面的瞬间, 就迅速地反应完毕, 故 A 的消耗比 A 通过液膜扩散到表面要快。积分方程 (1-7) 得

$$dN_A/dt = 4\pi R r_c D_e [c_{A0}/(R - r_c)] \quad (1-8)$$

随着反应的进行, 液态反应不断消耗, 未反应核的半径不断缩小, 符合以下规律:

$$-dN_A/dt = c_{i0} 4\pi r_c^2 (dr/dt) \quad (1-9)$$

式中, c_{i0} 是在未反应核中的乙酰基的浓度。

令方程 (1-8) 等于方程 (1-9), 分离变数得:

$$-c_{i0} \int_R^{r_c} (1/r_c - 1/R) r_c^2 dr_c = D_e c_{A0} \int_0^t dt \quad (1-10)$$

积分方程 (1-10), 得出时间 t 和未反应核的半径 r 之间的关系:

$$t = [c_{i0} R^2 / (6 D_e c_{A0})] [1 - 3(r_c/R)^2 + 2(r_c/R)^3] \quad (1-11)$$

把方程 (1-5) 代入式 (1-11), 整理, 最后的表示式是:

$$t = [c_{i0} R^2 / (6 D_e c_{A0})] [3 - 3(1-x)^{2/3} - 2x] \quad (1-12)$$

方程 (1-12) 为颗粒内壳层扩散方程。因此, 若甲壳质非均相脱乙酰反应速度由壳层扩散支配, 以 $[3 - 3(1-x)^{2/3} - 2x]$ 对时间 t 作图, 可得一条直线。从直线的斜率, 可以求得反应物 A 通过已反应层的扩散系数 D_e 。

$$\text{斜 率} \quad k = c_{i0} R^2 / (6 D_e c_{A0}) \quad (1-13)$$

$$\text{扩散系数} \quad D_e = c_{i0} R^2 / (6 k c_{A0}) \quad (1-14)$$

1.2.2 实验材料与方法^[4,11]

(1) 材料 甲壳质 (浙江省启东甲壳质厂生产), 游离胺基含量为 0.82%, 使用前剪切成片状 (0.5~1 cm), 真空干燥; 氢氧化钠为分析纯。

(2) 实验方法 取已知浓度 NaOH 溶液 600 mL, 加入有恒温装置的三颈烧瓶中, 均速搅拌, 加热至需要温度并恒温, 加入 30 g 甲壳质, 按预定时间取样。用纯水充分洗涤样品至中性, 真空干燥, 用碱量法^[12,13]测定样品的胺基。由于碱过量, 甲壳质脱乙酰基反应过程符合假一级动力学关系, 可用式 (1-15) 表示:

$$\ln[1/(1 - x_A)] = k't \quad (1-15)$$

式中, k' 为反应表观速率常数, x_A 为甲壳质脱乙酰基的转化率, 相当于试样的脱乙酰度 (%). 反应过程的半衰期根据 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'}$ 求出。

1.2.3 理论模型的实验验证

(1) 碱浓度对脱乙酰反应的影响

为了检验甲壳质非均相脱乙酰反应受何种机制支配, 我们在不同的碱浓度 (9, 11, 12, 13, 14 mol/L) 及 80 °C 的恒温下, 测定了甲壳质脱乙酰的转化率随反应时间变化的数值 (表 1-1), 以膜扩散方程 (1-6) 处理实验数据, 作转化率 x 与时间 t 的关系曲线

表 1-1 不同碱液浓度下甲壳质脱乙酰的转化率 (%)

t (min)	浓 度 (mol · L ⁻¹)				
	9	11	12	13	14
15	7.17	10.63	11.60	16.63	19.73
30	10.58	13.16	16.44	20.56	25.95
60	14.38	17.41	20.09	25.28	36.67
90	16.19	19.63	23.71	28.82	45.53
120	17.98	20.84	25.29	32.20	51.62
150	18.72	22.03	26.85	35.41	57.03
180	19.54	24.35	28.37	38.47	61.84
210	20.31	25.35	29.86	41.39	66.10
240	21.07	25.49	31.31	44.17	69.89
270	21.83	26.60	32.74	46.82	73.26
300	22.58	27.71	34.14	49.34	76.25
330	23.32	28.79	35.51	51.74	78.91
360	24.05	29.86	36.85	54.03	81.27
420	25.50	31.95	39.45	58.28	85.22

(图 1-2), 得不到直线, 这说明脱乙酰反应过程不是由液膜扩散控制; 以颗粒内壳层扩散方程(1-12)处理实验数据, 以 $[3-3(1-x)^{2/3}-2x]$ 对时间 t 作图, 所得结果皆为直线(图 1-3), 其相关系数都在 0.995 以上。

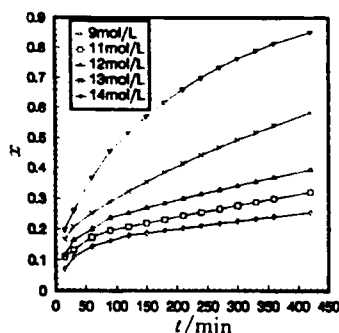


图 1-2 转化率 x 与时间 t 的关系

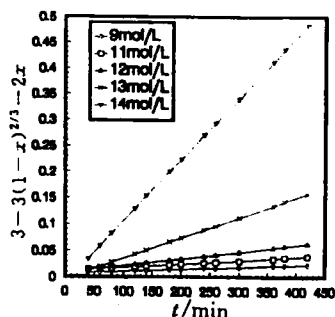


图 1-3 $[3-3(1-x)^{2/3}-2x]$ 与时间 t 的关系

图 1-3 中的点是实验数据点, 直线是由理论计算数值所得的, 可见理论模型与实验结果较为一致, 说明甲壳质浓碱介质非均相脱乙酰反应过程的速率是由颗粒内壳层扩散控制。由图 1-3 所得的直线的斜率, 可求得碱通过反应层的扩散系数 D_e , 由方程 (1-15) 可计算出反应过程的半衰期 $t_{1/2}$, 所得数值列于表 1-2。

表 1-2 不同碱液浓度下脱乙酰反应的动力学参数

参 数	浓 度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)					
	9	10	11	12	13	14
$D_e \times 10^{10}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	0.679	0.740	1.021	1.589	4.475	12.891
$t_{1/2}$ (h)	38.91	38.08	23.10	16.26	7.24	2.79

表 1-2 表明, 碱液浓度在 11 mol/L 以下时, 虽然脱乙酰反应速率随浓度升高而增大, 但反应过程时间长; 碱液浓度在 12 mol/L 以上时, 对脱乙酰反应速率影响明显, 碱液浓度每升高 1 mol/L, 脱乙酰反应速率便成倍增加, 反应过程时间较短。这也许是受颗粒内壳层扩散机制所支配。脱乙酰反应中碱浓度应大于 12 mol/L, 才有利于颗粒内壳层扩散, 加速脱乙酰反应的进行。上述结果不仅从理论上更好地解释了甲壳质脱乙酰反应生产工艺中为什么往往要采用高浓度碱液作为反应介质的原因, 而且为选择最佳工艺条件提供了理论依据。

(2) 反应温度对脱乙酰反应的影响

碱液浓度控制在 12 mol/L, 改变反应体系的温度, 测定甲壳质脱乙酰的转化率随时间变化的数值(表 1-3)。在相应温度下,

表 1-3 不同温度下甲壳质脱乙酰的转化率 (%)

t (min)	温 度 (°C)			
	51	62	73.5	82.5
15	7.53	9.48	10.52	11.02
30	9.56	11.43	13.04	16.22
60	11.55	14.03	16.91	20.50
90	13.62	15.62	18.05	23.25
120	14.48	17.94	21.48	26.04
150	15.36	18.67	23.25	28.08
180	16.19	19.55	24.77	31.52
210	16.94	21.05	26.05	33.26
240	17.89	22.10	27.88	35.48
270	18.96	23.01	28.82	37.04
300	19.96	23.70	30.30	39.01
330	20.74	24.89	32.08	40.73
360	21.32	25.94	32.90	42.52

以方程(1-6)处理实验数据, 得到图 1-4 所示的动力学曲线, 结果得不到直线, 说明在实验温度下脱乙酰反应过程不是由液膜扩散控制; 而以方程(1-12)处理实验数据, 以 $[3-3(1-x)^{2/3}-2x]$ 对时间 t 作图(图 1-5), 所得皆为直线, 相关系数皆在 0.995 以上, 说

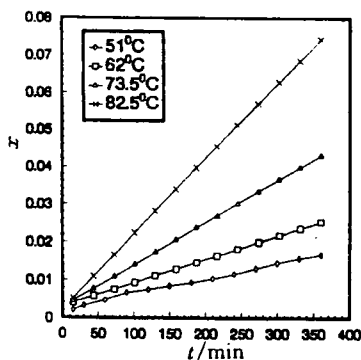


图 1-4 转化率 x 与时间 t 的关系

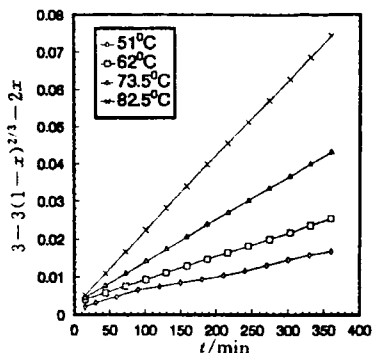


图 1-5 $[3-3(1-x)^{2/3}-2x]$ 与时间 t 的关系

明在不同温度下, 甲壳质浓碱介质非均相脱乙酰反应过程的速率是由颗粒内壳层扩散机制支配, 这与不同碱浓度下进行脱乙酰反应所得出的结论是一致的。由图 1-5 中直线的斜率, 可求得相应温度下碱通过反应层的扩散系数 D_e , 依据方程(1-15), 可求得反应过程的半衰期 $t_{1/2}$, 所得数值见表 1-4。表 1-4 表明, 甲壳质碱介质非均相脱乙酰反应的扩散系数随温度升高而升高, 反应过程受颗粒内壳层扩散支配, 温度对反应速度的影响不大。因此, 在制备壳聚糖的生产工艺中, 为避免高温降解, 可采用低温反应的途径, 生产高粘度、相对分子质量大的壳聚糖。

表 1-4 不同温度下脱乙酰反应的动力学参数

参 数	温 度 (°C)			
	51	62	73.5	82.5
$D_e \times 10^{10}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	0.515	0.902	1.801	3.123
$t_{1/2}$ (h)	36.28	30.68	22.33	15.94

1.2.4 讨论与结论

在制备可再生甲壳质吸附剂时,需调节适当的乙酰基与胺基的比例;生产特殊性能的甲壳质衍生物时,需控制一定的脱乙酰度。为此,可利用非均相脱乙酰动力学方程(1-12)和脱乙酰反应的动力学参数,选择最佳工艺条件。

脱乙酰反应研究结果表明,甲壳质碱介质脱乙酰反应不是由膜扩散控制,生产过程中的搅拌速度对反应速率影响不大;为减小能耗,可采用“静态浸泡”工艺;甲壳质脱乙酰反应过程受颗粒内壳层扩散控制,碱液浓度在 12 mol/L 以上时对反应速率有明显影响;脱乙酰反应过程中,采用“套用”生产工艺流程,可比常规工艺流程降低一半生产成本,同时可减少环境污染;温度对脱乙酰反应过程影响不明显,为避免壳聚糖降解,可采用低温、高碱浓度的途径,达到脱乙酰反应速率高、产品优质的目的。

1.3 可再生甲壳质吸附剂的制备

虾、蟹壳中除了含有甲壳质以外,还含有钙、蛋白质等物质。甲壳质不溶于水、酸和碱,所以壳质中的钙盐可用盐酸除去,蛋白质则可以利用其在热碱中水解的性能除去,从而得到甲壳质。由甲壳质制备可再生甲壳质吸附剂的关键是要调节适当的乙酰基与胺基的比例。要控制适当的比例,可利用研究脱乙酰反应机理时推导出的动力学方程、动力学参数及非均相脱乙酰的方法^[5,14],控