

第六章 吸附分离技术和理论

Adsorption
and Ion exchange

第一节 概述

吸附操作

吸附是利用固体吸附的原理从液体或气体中除去有害成分或分离回收有用目的产物的过程。

吸附过程通常包括：



名词解释

吸附物或吸附质(adsorbed)：附着在固体表面上的组分

吸附剂(adsorbent)：固体材料，多孔微粒或多孔膜

特点

节能、产品纯度高、可除去痕量物质、操作温度低

——分离和纯净气体和液体混合物的重要单元操作之一。

应用

在化工、医药、食品、轻工、环保等行业：

- (1) 气体或液体的脱水及深度干燥。
- (2) 脱臭、脱色及目标产物的提取、浓缩和粗分。
- (3) 气体中痕量物质的吸附
- (4) 废气和废水的处理

如：抗生素、维生素、氨基酸、蛋白质提纯，制药

吸附作用力性质不同



物理吸附
化学吸附

范德华吸附

以分子间作用力为主，吸附能力主要取决于溶质与吸附剂极性的相似性和溶剂的极性。

基于离子交换原理



离子交换

物理吸附特点：

结合力较弱，吸附热较低，易解吸；

可以是单分子层吸附或多分子层吸附，一般发生在吸附剂的整个自由表面；

吸附速度快，过程可逆；

可通过改变 T ， pH 和盐浓度等物理条件脱附。

化学吸附

以分子间的化学键为主的吸附，吸附剂表面活性点与溶质之间发生化学键合、产生电子转移。

特点：

化学吸附热较高，是物理吸附与化学吸附的主要区别之一；

仅为单分子层吸附；

吸附速度慢，吸附稳定，不易脱附，洗脱困难。

常见的吸附类型及其主要特点

	物理吸附	化学吸附
吸附作用力	分子间引力	化学键合力
选择性	较差	较高
所需活化能	低	高
吸附层	单层或多层	单层
达到平衡所需时间	快	慢

离子交换吸附：简称离子交换（ion exchange）

特点：

表面键合离子基团或可离子化基团，通过静电引力吸附带有**相反电荷**的离子，发生电荷转移。

可通过**调节pH**或**提高离子强度**的方法洗脱。

6.2 吸附剂及离子交换剂

一、吸附剂特点

- (1) 具有较大的比表面
- (2) 选择性好，吸附能力高
- (3) 具有一定的机械强度和耐磨性
- (4) 有良好的物理及化学稳定性
- (5) 容易再生
- (6) 易得，价廉

二、吸附剂

1、分类

天然吸附剂



如硅藻土、白土、天然沸石等

人工制作吸附剂



如活性炭、活性氧化铝、硅胶、合成沸石分子筛、有机树脂吸附剂等。

(1) 活性炭

具有**非极性**表面，可作为**疏水性和亲有机物质**的吸附剂。

比表面积较大，一般可达 $1500\text{m}^2/\text{g}$ ；

化学稳定性好，抗酸耐碱；

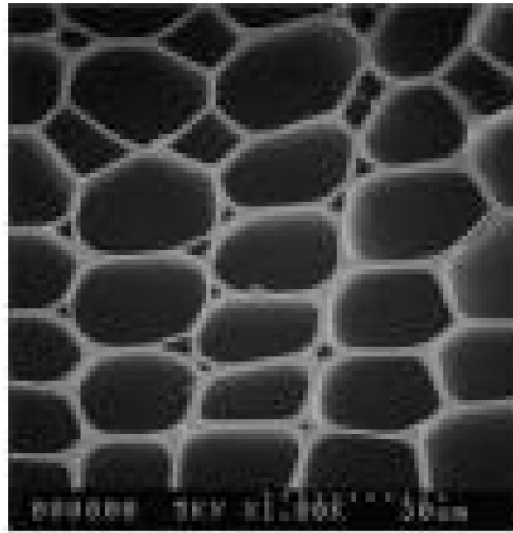
热稳性高，再生容易，可反复使用；

合成纤维经炭化后可制成活性炭纤维吸附剂，使吸附容量提高数十倍

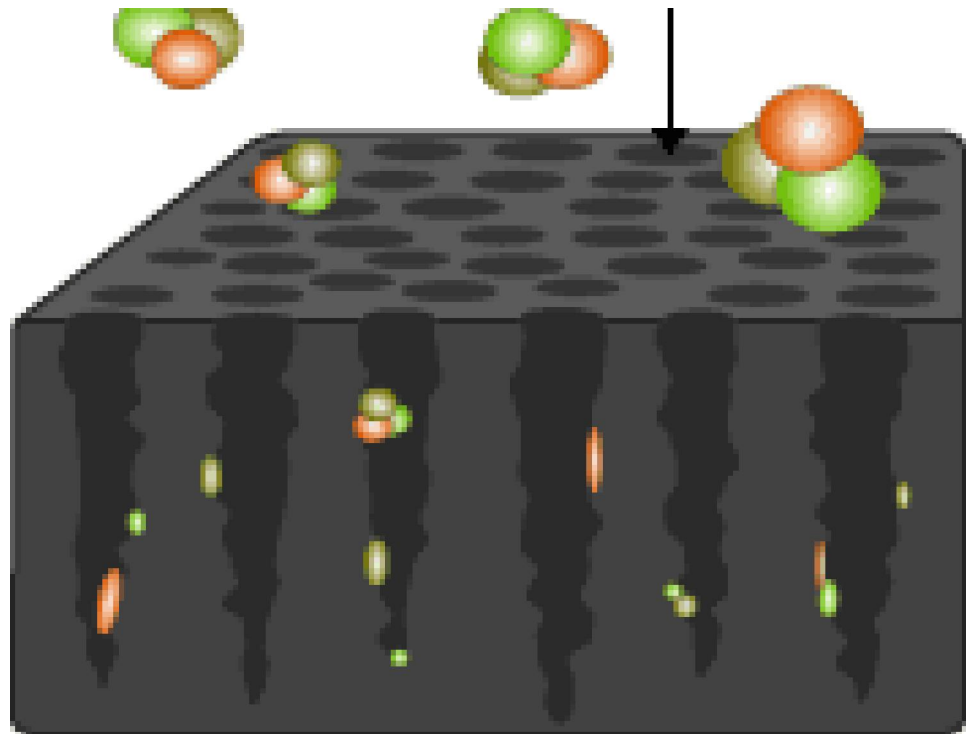
活性炭也可加工成炭分子筛，其孔径分布均匀，具有分子筛的作用。



粉末活性炭



锦纶活性炭



活性炭 (Active carbon)

活性炭种类	颗粒大小	表面积	吸附力	吸附量	洗脱
粉末活性炭	小	大	大	大	难
颗粒活性炭	较小	较大	较小	较小	难
锦纶活性炭	大	小	小	小	易

(2) 硅胶

用硫酸处理硅酸钠水溶液生成凝胶，水洗，干燥，得多孔结构的坚硬硅胶。

分子式： $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

比表面积达 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

硅胶是亲水性的极性吸附剂，对不饱和烃、甲醇、水分等有明显的选择性。

工业用的硅胶有球型、无定形、加工成型和粉末状四种。

(3) 活性氧化铝

由氧化铝的水合物经加热、脱水、活化制得的多孔物质。

极性吸附剂，对水分有很强的吸附能力。

比表面积约为 $200 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ ；

主要用于气体的干燥和液体的脱水；

如汽油、煤油、芳烃等化工产品的脱水；空气、氨、氢气、氯气、氯化氢和二氧化硫等气体的干燥。

(4) 合成沸石分子筛

指硅铝酸金属盐的晶体。用硅酸钠、铝酸钠等与氢氧化钠水溶液反应制得胶体，经干燥得到沸石分子筛。

强极性的吸附剂，对极性分子，特别是对水有很大的亲和能力，其极性随Si/Al比的增加而下降；

比表面积可达 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ ；

孔径均匀，选择性强。

常用于石油馏分的分离、各种气体和液体的干燥，如从混合二甲苯中分离出对二甲苯，从空气中分离氧。

(5) 有机高分子吸附剂

由高分子物质，如纤维素、淀粉等，经聚合、交联反应制得的。

特点：

机械强度高，使用寿命长，选择性好，易解吸，流体阻力小

应用：

| 抗生素（如头孢菌素）和B12等的分离浓缩
| 废水处理、维生素的分离及过氧化氢的精制等。

多孔聚苯乙烯； 多孔聚酯

纤维素凝胶；

琼脂糖凝胶

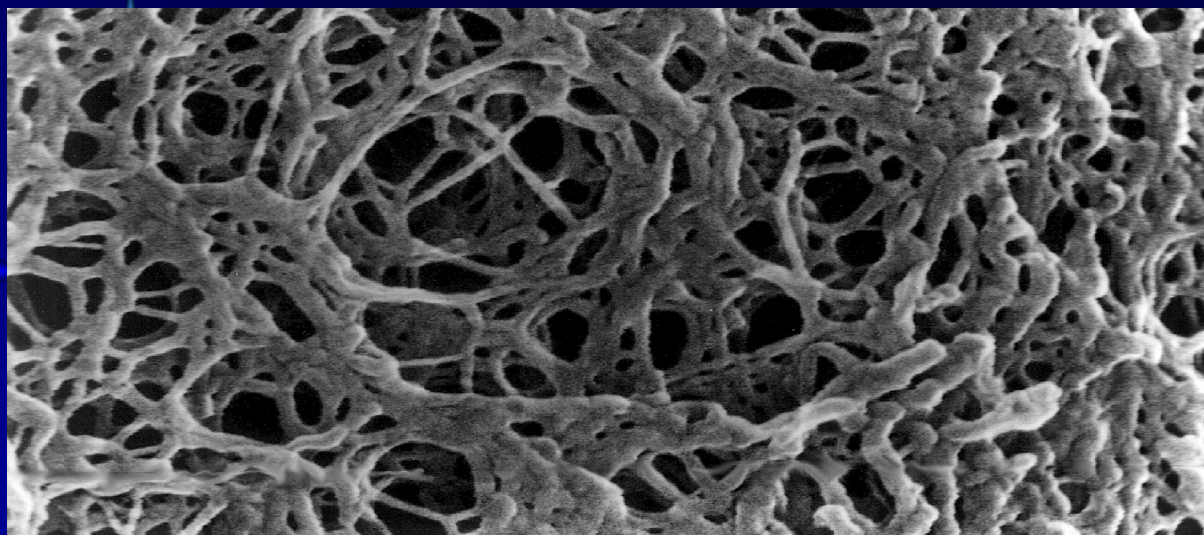
葡聚糖凝胶；

聚丙烯酰胺凝胶

羟基磷灰石

大孔网状吸附剂

- 特点：脱色去臭效果理想；对有机物具有良好的选择性；物化性质稳定；机械强度高；吸附速度快；解吸、再生容易。
- 但价格昂贵，吸附效果易受流速以及溶质浓度等因素的影响。



大孔网状吸附树脂的种类

- 非极性吸附树脂：苯乙烯交联而成，交联剂为二乙烯苯，又称芳香族吸附剂。
- 中等极性吸附树脂：甲基丙烯酸酯交联而成，交联剂亦为甲基丙烯酸酯，故又称脂肪族吸附剂。
- 极性吸附剂：丙烯酰胺或亚砷经聚合而成，通常含有硫氧、酰胺、氮氧等基团。

大孔吸附树脂的吸附机理

- 非离子型共聚物，借助于范德华力从溶液中吸附各种有机物，其吸附能力与树脂的化学结构、物理性能以及与溶质、溶剂的性质有关。通常遵循以下规律：
 - 非极性吸附剂可从极性溶剂中吸附非极性溶质；
 - 极性吸附剂可从非极性溶剂中吸附极性物质；
 - 中等极性吸附剂兼有以上两种能力

常用的解吸方法

- 低级醇、酮或水溶液解吸

原理：使大孔树脂溶胀，减弱溶质与吸附剂间的相互作用力

- 碱解吸附

原理：成盐，主要针对弱酸性溶质

- 酸解吸附——原理同上

- 水解吸附

原理：降低体系中的离子强度，降低溶质的吸附量

2、吸附剂的评价参数

比表面积

指单位质量的吸附剂所具有的吸附表面积， m^2 / g 。

吸附容量

孔径

扩散

吸附容量
操作速度

孔径，比表面积

三、离子交换剂

对阳离子具有交换能力
，活性基团为酸性。

离子交换剂

阳离子交换剂 (cation exchanger)
阴离子交换剂 (anion exchanger)。

对阴离子具有交换能力
，活性基团为碱性

根据具有离子交换能力的pH范围的不同：

强酸性阳离子交换剂
弱酸性阳离子交换剂
强碱性阴离子交换剂
弱碱性阴离子交换剂

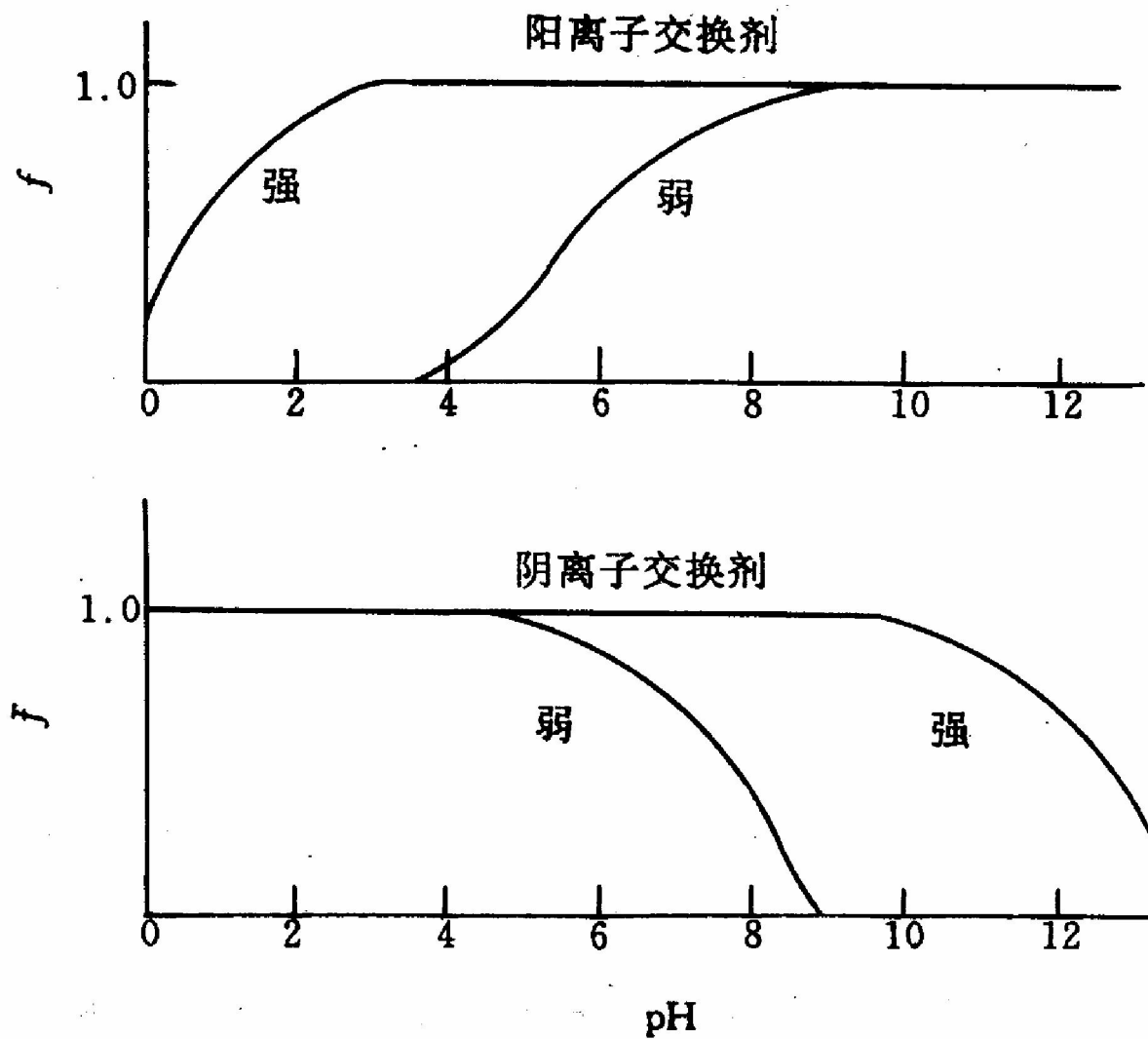


图 6.1 离子交换剂的离子化率 f 与 pH 的关系

1、特点：

离子化率与离子交换能力成正比；

强离子交换剂的离子化率基本不受pH值影响，离子交换的pH值范围宽；

弱离子交换剂的离子化率受pH值影响很大，离子交换的pH值范围小；

2、常用离子交换剂

吸附剂的化学修饰

苯乙烯-二乙烯苯型、丙烯酸-二乙烯苯型
酚醛型和**多乙烯多胺-环氧氯丙烷型树脂**

应用

无机离子交换（水处理、金属回收）、有机酸、氨基酸和抗生素等生物小分子的回收提取。

- 疏水性高、交联度大、孔隙小和电荷密度高。不适用于蛋白质等生物大分子的分离提取。

用于蛋白质分离

- 很高的亲水性 较大的孔径
- 减少蛋白质的非特异性吸附，容易进入离子交换剂的内部，提高大分子实际吸附容量。

基质：葡聚糖凝胶、琼脂糖凝胶、纤维素、亲水性聚乙烯以及硅胶和可控孔玻璃等

离子交换基团：强酸 SP（磺丙基）、P（磷酸基）

弱酸 CM（羧甲基）

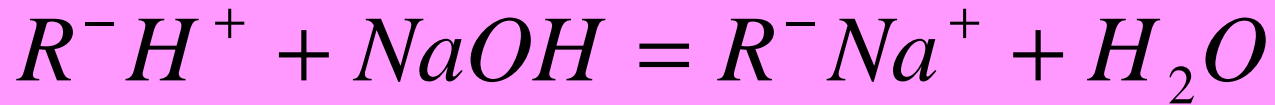
强碱 Q（季铵乙基）

弱碱 DEAE（二乙胺基乙基）

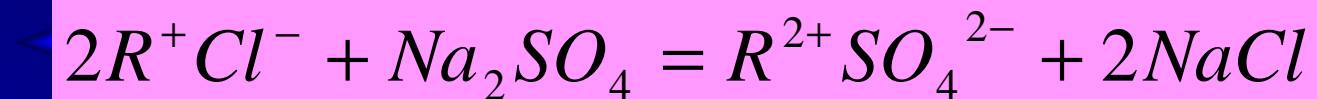
3、离子交换剂性能评价

(1) 离子交换容量：单位质量的干燥离子交换剂或单位体积的湿离子交换剂所能吸附的一价离子的毫摩尔数，是表征离子交换能力的主要参数。

阳离子交换剂测定：用盐酸将其处理成氢型



阴离子交换剂测定方法：转换成氯型



吸附容量

$$Q = \frac{(c_o - c_{eq}) V}{W} \text{ (mmol/g)}$$

蛋白质生物大分子与小分子化合物的区别：

(1) 相对分子质量大，树脂孔道空间排阻大，不能与所有的离子交换活性中心接触；

(2) 被吸附的蛋白质会妨碍其他蛋白质与未吸附蛋白质发生离子交换作用，并阻碍蛋白质扩散进入到其他交换区域；

(3) 蛋白质带多价电荷，可与多个离子交换剂发生作用。

蛋白质的交换容量远低于无机离子的交换容量

(2) 滴定曲线：

检验和测定离子交换剂性能的重要参数

测定方法

意义

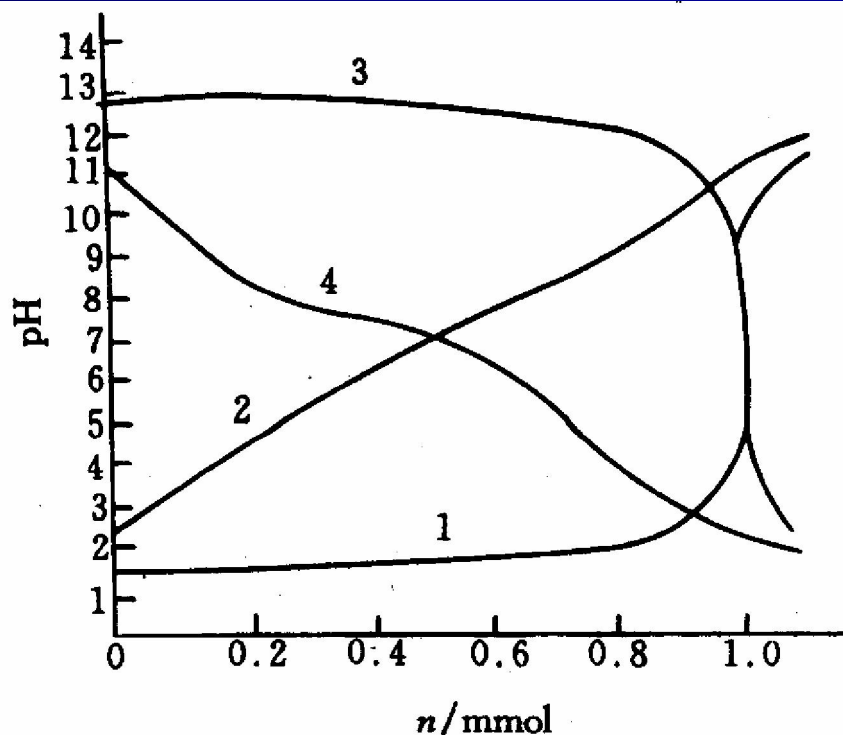


图 6.2 几种典型离子交换剂的滴定曲线^[4]

n : 单位质量离子交换剂所加入的 NaOH 或 HCl 的毫摩尔数。

- 1—强酸型 (Amberlite IR-120);
- 2—弱酸型 (Amberlite IRC-84);
- 3—强碱型 (Amberlite IRA-400);
- 4—弱碱型 (Amberlite IR-45)

- 利用滴定曲线的转折点，可估算离子交换剂的交换容量；
- 而由转折点的数目，可推算不同离子交换基团的数目。
- 同时，滴定曲线还表示交换容量随pH的变化。

3、吸附剂的再生—目的--重复使用

将吸附质从吸附剂微孔中除去，恢复它的吸附能力。

再生方法：

- 1、对性能稳定的大网格聚合物吸附剂，用水、稀酸、稀碱或有机溶剂；
- 2、加热再生，如：硅胶，活性炭，分子筛，注意温度
- 3、化学法、生物降解等；
- 4、工业装置：采用水蒸气或惰性气体吹扫。

6.3 吸附平衡理论

一. 吸附等温线

吸附等温线

$$q^*=f(c,T)$$

吸附达到平衡时，吸附剂的平衡吸附质的浓度 q^* 与液相游离溶质浓度 c 之间的关系。

——吸附等温线

亨利型吸附平衡：

$$q^* = mc$$

低浓度

Freundlich 经验方程：

$$q^* = kc$$

高浓度

K和n为常数，一般
 $0.1 < n < 1$

朗格谬尔 (Langmuir)
) 吸附等温方程：

$$q^* = \frac{q_m c}{K_d + c}$$

或
$$q^* = \frac{q_m K_b c}{1 + c K_b}$$

式中

q^* —吸附量，kg吸附质 / kg吸附剂；
 q_m —平衡吸附量，kg吸附质 / kg吸附剂；
 K_d —吸附平衡的解离常数；
 K_b —结合常数 ($=1/K_d$)。

朗格谬尔 (Langmuir) 吸附等温方程假设

吸附剂表面具有许多活性点，每个活性点具有相同的能量；

每个活性点只能吸附一个分子，被吸附的分子间无相互作用。

——单分子层吸附理论

蛋白质吸附

- 不满足Langmuir单分子层吸附理论
- P190 , 图6.6
- 表象平衡模型 , 而非机理模型

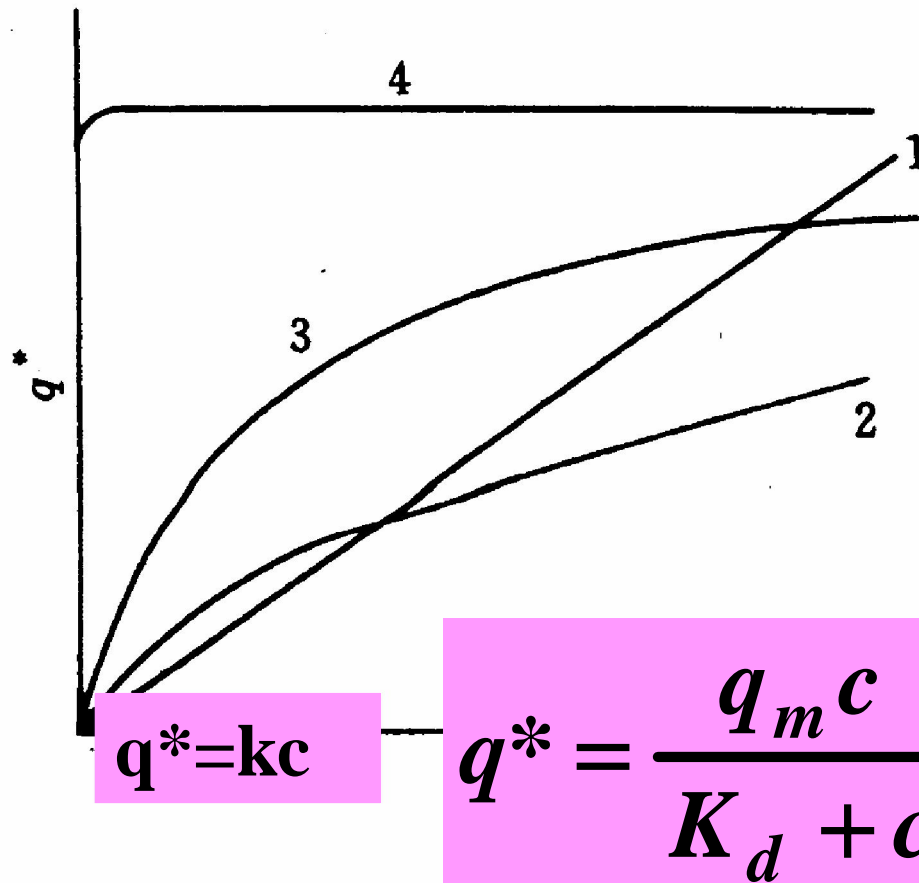


图 6.3 几种常见的吸附等温线

1—Henry 型；2—Freundlich 型；

3—Langmuir 型；4—矩形

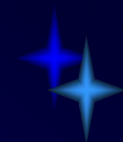
吸附等温线的测定

- 摇瓶间歇吸附法 P192

制备分离所用吸附剂

- 动态色谱吸附法

★ 高效液相色谱介质

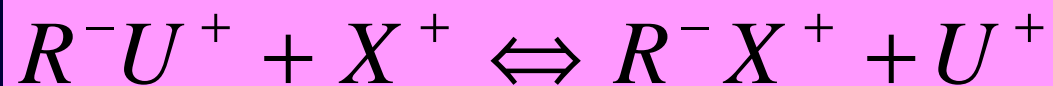


6.3.2 离子交换平衡

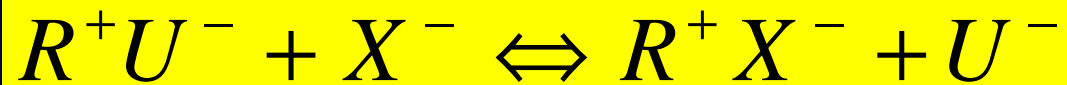
原理

溶质与反离子带有相同的电荷，溶质的吸附是基于其与离子交换基间相反电荷的静电引力。

阳离子交换



阴离子交换



反离子

溶质

平衡常数

$$K_{xU^{+}} = \frac{[RX][U^{+}]}{[RU][X^{+}]}$$

$$K_{xU^{-}} = \frac{[RX][U^{-}]}{[RU][X^{-}]}$$

在离子交换过程中，反离子U的浓度对溶质在固液两相间的分配系数m具有重要影响。

(1) 单价强电解质

以阴离子为例：X H完全解离

分配系数为：

$$m = \frac{[RX]}{[X^-]} = \frac{K_{U^-}[RU]}{[U^-]}$$

适用于可完全解离的强电解质

即分配系数与反离子浓度成反比，表明离子交换的分配系数随离子强度的增大而下降

(2) 单价弱电解质

仅发生部分解离



解离平衡常数：

$$K_{ax} = \frac{[X^-][H^+]}{[XH]}$$

分配系数则为：

$$m = \frac{[RX]}{[X^-] + [XH]}$$
$$= \frac{K_{U^-}[RU]}{[U^-]} \Bigg/ \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{ax}}}$$

$$m = \frac{m_1}{[U^-]}$$

$$m_1 = \frac{K_{U^-}[RU]}{1 + \frac{[H^+]}{K_{ax}}}$$

m_1 是单位反离子浓度下溶质X的分配系数。

$$m = \frac{m_1}{[U^-]}$$

$\ln m$ 与 $\ln[U^-]$ 呈现线性关系，其斜率为 - 1。

该斜率与溶质和反离子的种类无关，只与反离子和溶质的离子价有关。

(3) 多价电解质

离子交换反应



离子交换平衡常数

$$K_{XU} = \frac{[RX]^{[a]} [U^a]^{[b]}}{[RU]^{[b]} [X^b]^{[a]}}$$

分配系数

$$m = \frac{m_1}{[U^a]^{[b/a]}}$$

(4) 蛋白质

pH > pI 时带负电荷，可被阴离子交换剂吸附；
pH < pI 时，带正电荷，可被阳离子交换剂吸附。

用离子强度 I 代替反离子浓度，则蛋白质的分配系数与离子强度的关系为

$$m = \frac{m_1}{I^Z}$$



$$Z = \frac{b}{a}$$



Z 为吸附 1 个蛋白质分子所交换的反离子数

注意：

Z一般为2位数以上。

离子强度 \uparrow $m \downarrow \downarrow$ ，需在低离子强度下进行

若溶质浓度较小， m_1 认为是常数。 $m=f(\text{离子强度})$

可用Henry平衡关系式表达。

在较高浓度范围， m_1 随溶质浓度变化明显，吸附平衡呈非线性，用Langmuir吸附等温式。

6.4 固定床吸附操作

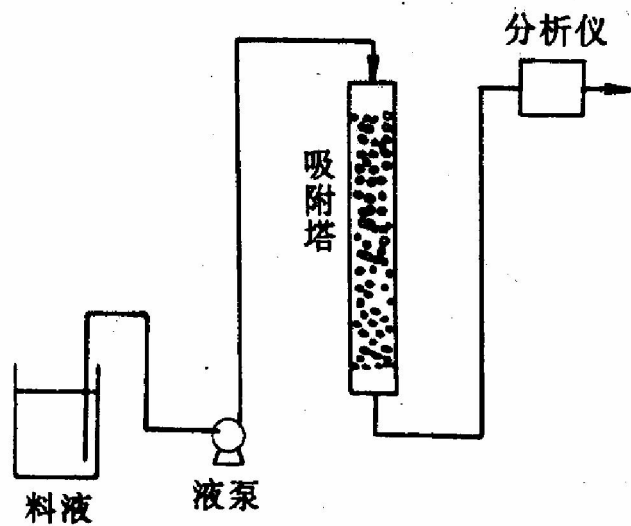


图 6.4 固定床吸附操作

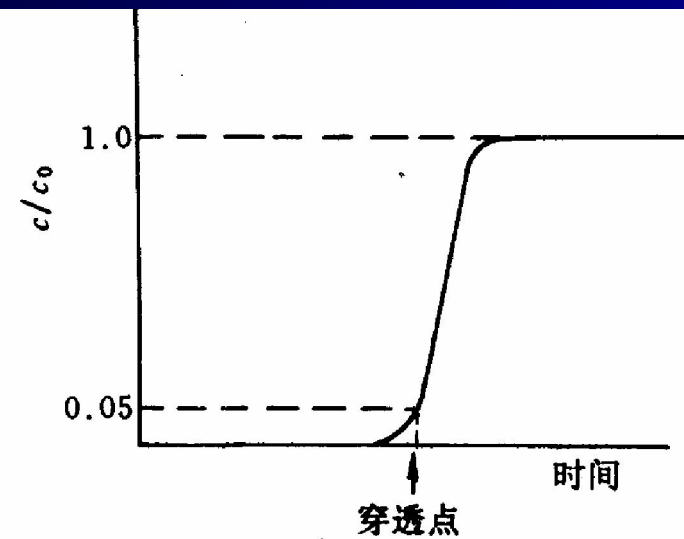


图 6.5 穿透曲线

名词解释：

穿透曲线 (breakthrough curve)：吸附过程中吸附塔出口溶质浓度的变化曲线。

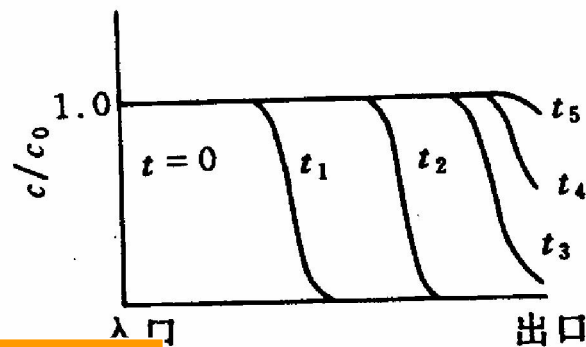
穿透点 (breakthrough point)：出口处溶质浓度开始上升的点

穿透时间：达到穿透点所用的操作时间。

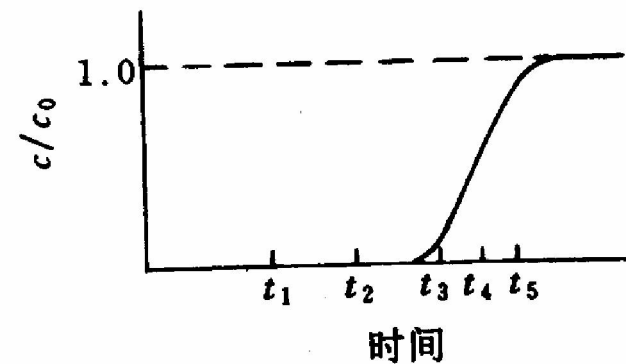
一般习惯上将出口浓度达到入口浓度的5% ~ 10%的时间称为穿透时间。

杂质清洗、吸附质洗脱和吸附剂再生

吸附过程中，柱内某位置溶质吸附达到饱和，则该位置液相浓度和固相浓度不再改变，下游区域未饱和，吸附柱内液固两相存在近似同步的浓度分布。



a. 液相浓度分布



b. 穿透曲线

柱内轴向
液相溶质
浓度分布

图 6.6 吸附塔内液相浓度分布和穿透曲线

浓度波或吸附带：吸附塔中液相（或固相）溶质浓度从 c_0 （或 q_0 ）到0的分布区域。不断向出口方向移动

特点：

溶质浓度不断变化，尚未达到吸附平衡，存在物质传递现象，称**传质区**。

如果吸附带的浓度分布（浓度波）以一定的形状移动，则称此浓度分布为恒定图式（constant pattern）分布，吸附带为恒定图式吸附带。



只有在优惠吸附，吸附等温线上凸，如Langmuir和Freundlich型吸附时，才可能发生。

动态法 (dynamic method) 测溶质的平衡吸附量

不吸附，穿透曲线为曲线1，流出体积 (V_0) = 固定床空隙体积 + 吸附剂孔隙体积；
吸附，穿透曲线滞后 (曲线2)，流出体积为 V 。

$$\text{吸附溶质量} = C_0 (V - V_0)$$

小流速下操作

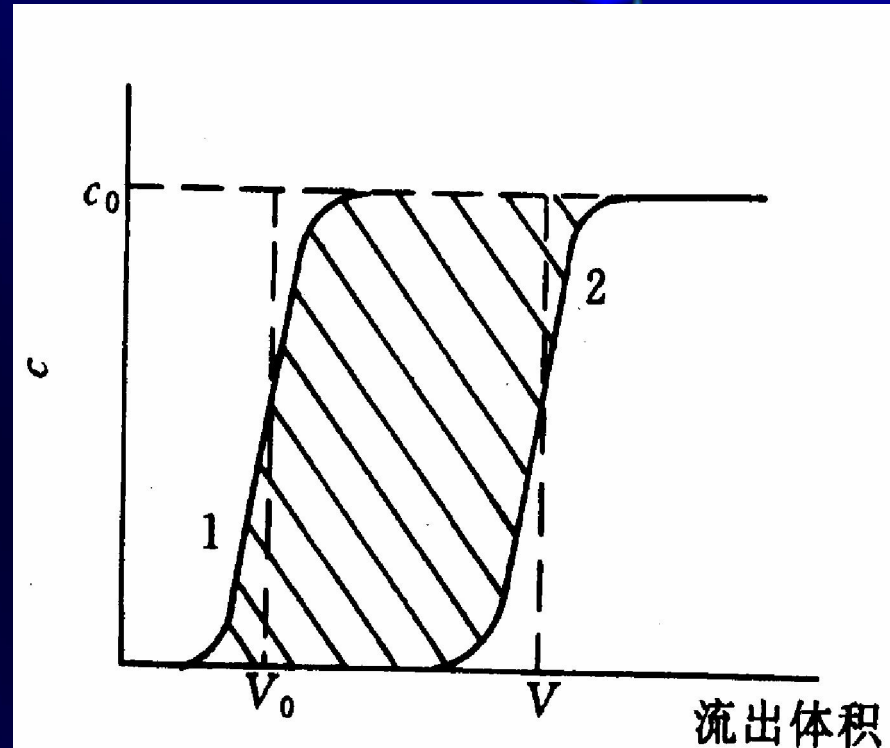


图 6.7 动态法测定吸附量
(斜线部分面积为吸附量)

多柱串联吸附操作

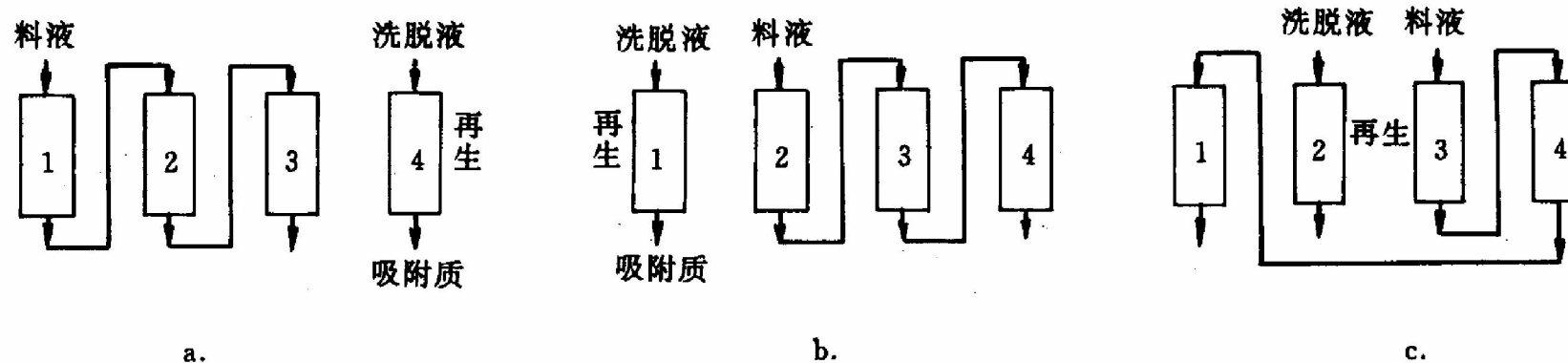
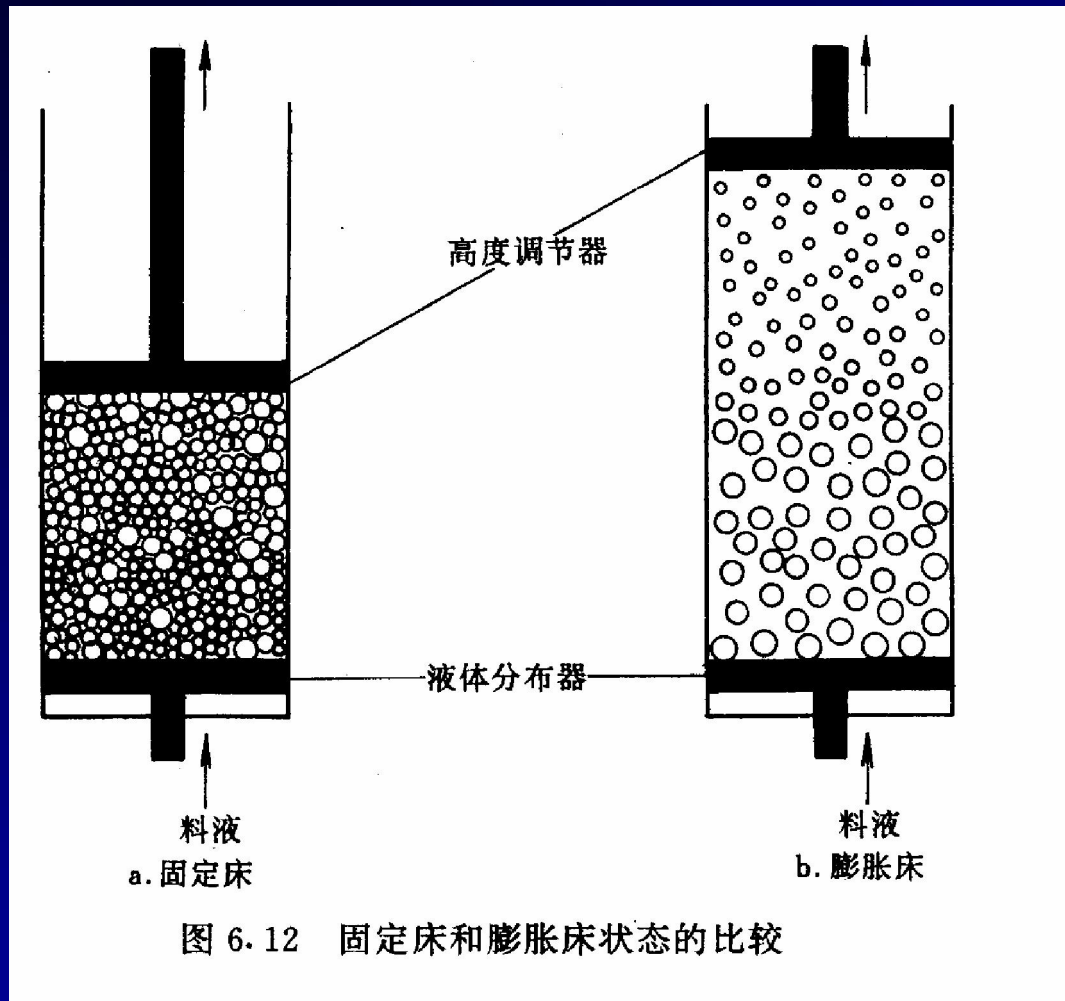


图 6.8 多床串联吸附操作
(操作顺序为：a. → b. → c. ……)

优点：

- | 属于半连续操作。
- | 接近平推流，有利于提高吸附效率。

6.5 膨胀床吸附操作 (Expanded bed)



膨胀床与传统固定床的区别

膨胀床的床层上部安装有可调节床层高度的调节器
液体流速高于吸附剂最小流化速率；
膨胀床状态下床层高度一般为固定床状态的2~3倍
，床层空隙率高，允许菌体细胞或细胞碎片自由通过。

应用

可直接处理菌体发酵液或细胞匀浆液，回收目标产物

优点

节省离心或过滤等预处理过程，提高目标产物收率，降低纯化成本。

膨胀床与流化床的区别在于：

流化床



吸附剂粒子和液体在床层内混合程度高，吸附效率低；

膨胀床



吸附剂基本悬浮于固定的位置，液体的流动与固定床相似，接近平推流，吸附效率高。

膨胀床的形成需要特殊的吸附剂和设备结构。

6.5.1. 膨胀床的形成

1. 吸附剂

可形成稳定膨胀床的吸附剂主要有两类：

磁性粒子：

在外部磁场作用下，磁性粒子呈现稳定的膨胀状态

缺点：设备复杂，需换热设备，反复清洗后磁性粒子的稳定性较差。

一定粒径和/或密度分布的吸附剂：

在液体流速的分级作用下，大粒径或高密度吸附剂分布于床层底部附近，而小粒径或低密度吸附剂分布于床层的顶部，从而形成稳定的吸附剂分布

市售交联琼脂糖凝胶类吸附剂，但由于多糖凝胶与水溶液的密度差很小，液体流速很低。



Pharmacia公司: 高密度吸附剂，如多孔玻璃和交联琼脂糖凝胶内包埋晶体石英，以提高吸附剂密度等

2. 膨胀床的结构

膨胀床
底液体
分布器



对膨胀床的流体力学特性即吸附操作特性有重要影响。
应保证床截面的流速分布均匀；
透过料液内的微粒子（如菌体细胞或其碎片）而截留吸附介质。

床层高度调节器



位置能自由改变，吸附时需恰好在膨胀床层的顶部，以减小吸附死区。

3. 床层膨胀特性

膨胀床的床层高度随液相流速线性增大

床层膨胀规律符合
Richardson-Zaki方程

Richardson-Zaki系数
(层流区的 $n=4.8$)

$$U = U_t \varepsilon^n$$

液相空塔速率

床层空隙率

U_t 为吸附剂的终端速率

Stokes沉降方程

$$U_t = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_L) g}{18 \mu_L}$$

讨论：

- | 液相粘度 μ_L 和密度 ρ_L 越大， Ut 值越小，达到一定膨胀率（ ）所需的液相流速越低，即床层高度随液相流速增大的速率越大。
- | 当液相和吸附剂物性已知时，可估算达到所需膨胀率（床层高度）的液相流速。

6.5.2 膨胀床吸附操作

处理原料：主要为微粒悬浮液

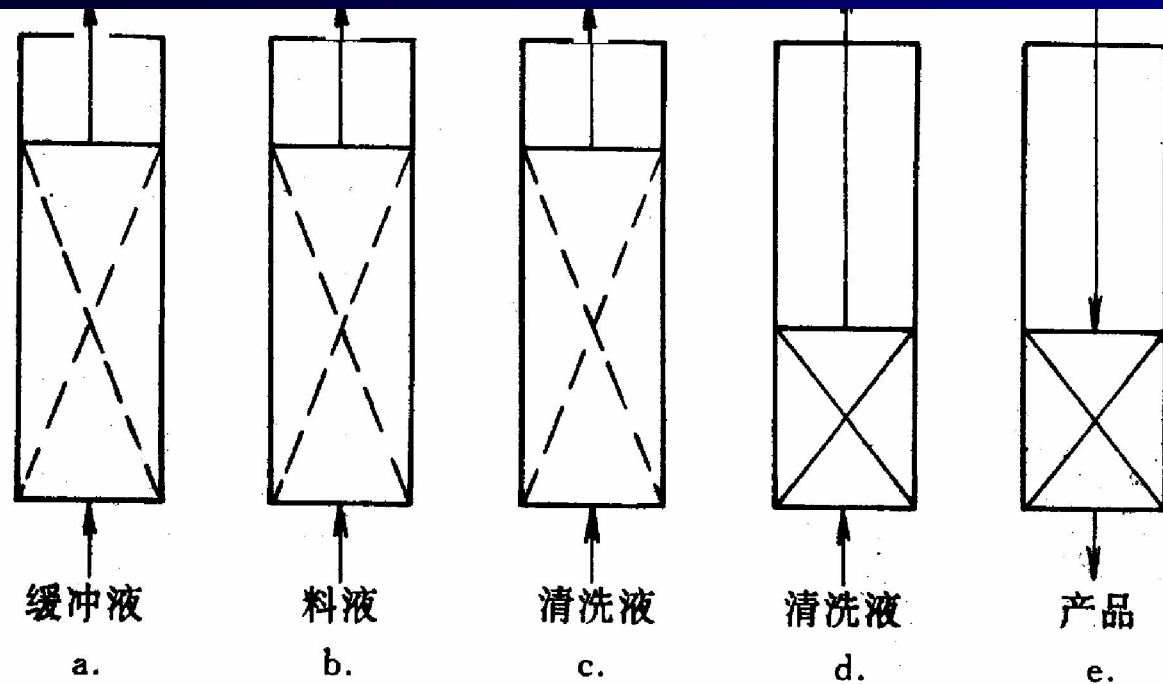


图 6.13 膨胀床吸附操作过程

- a. 缓冲液膨胀（膨胀床）；
- b. 进料（吸附）（膨胀床）；
- c. 清洗微粒（膨胀床）；
- d. 清洗可溶性杂质（固定床）；
- e. 洗脱（固定床）

清洗操作：

- n 可利用一般缓冲液或粘性溶液。清洗流动接近平推流，效率高，清洗液用量少。
- n 固定床洗脱方式节省操作时间，提高回收产物浓度。
- n 洗脱液流动方向可与吸附过程相反，提高洗脱速率

解吸再生——循环利用吸附剂，恢复其吸附容量

操作注意事项

- | 采用恒速操作，床层高度将发生变化。
- | 初期由于料液粘度和密度高于普通缓冲液，为保持一定的膨胀率，需降低进料流速；
- | 吸附操作后期由于蛋白质的吸附，吸附剂的密度上升，此时又需提高流速。

6.6 移动床和模拟移动床吸附操作

移动床操作(Moving bed)

如果像气体吸收操作的液相那样，吸附操作中固相可连续输入和排出吸附塔，与料液形成逆流接触流动，则可实现连续稳态的吸附操作。

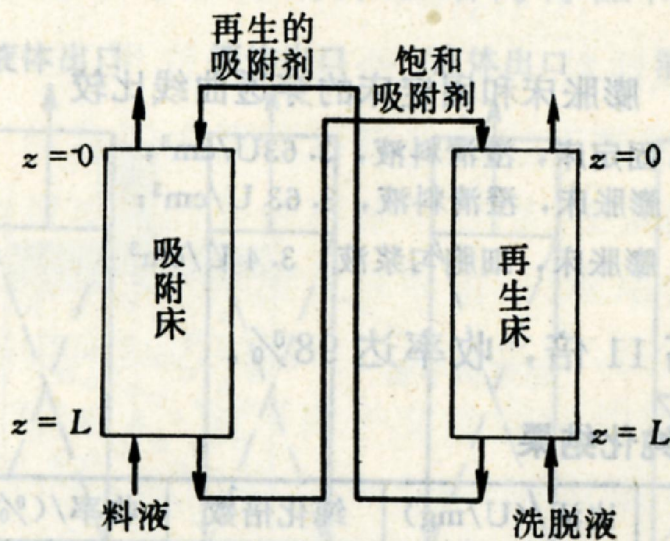


图 6.16 移动床吸附操作

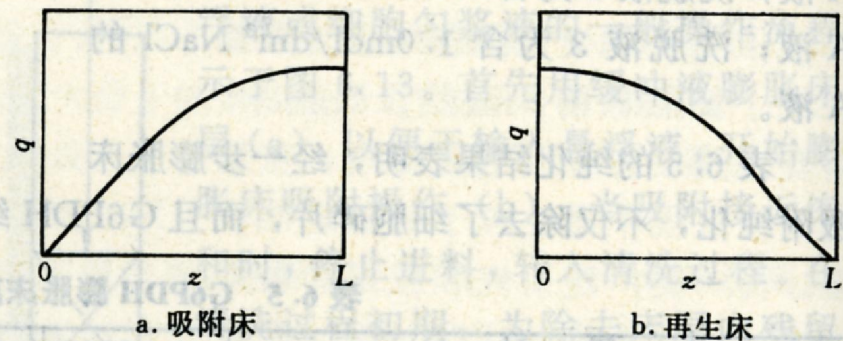


图 6.17 吸附床和再生床内吸附质的轴向浓度分布

移动床缺点

易发生堵塞，固相的移动操作有一定的难度。

解决：

固相本身不移动，而移动切换液相(包括料液和洗脱液)的入口和出口位置，如同移动固相一样，产生与移动床相同的效果。

——模拟移动床(Simulated moving bed)

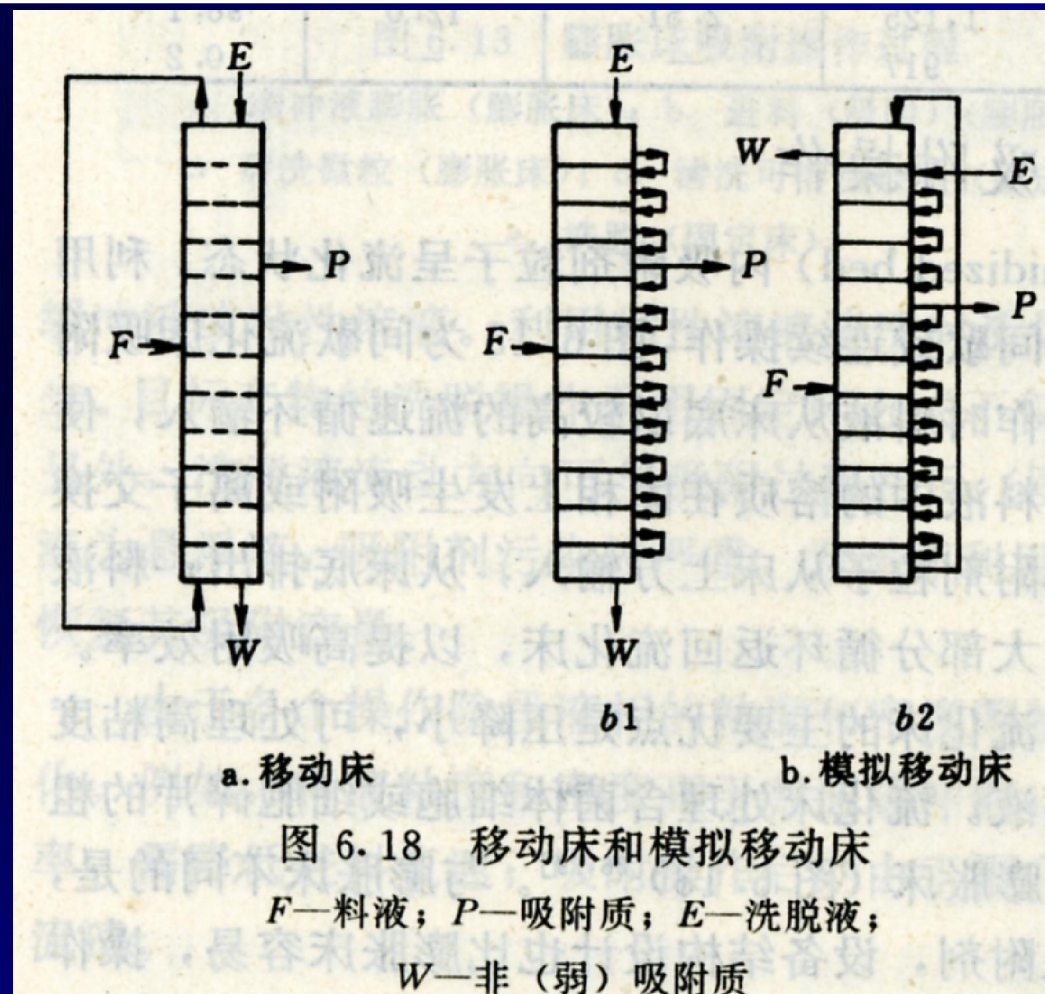
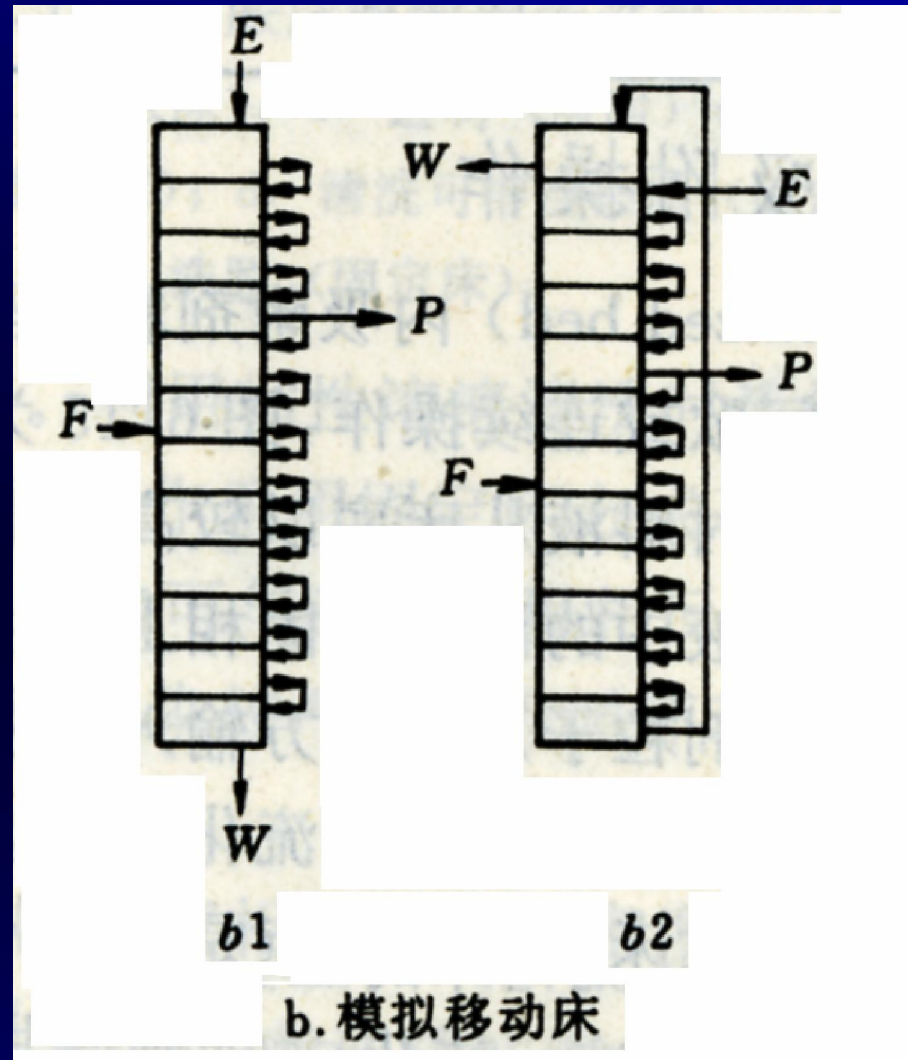


图6.18a料液从床层中部连续输入，固相自下向上移动。被吸附的溶质p和不被吸附的溶质从不同的排出口连续排出。溶质p的排出口以上部分为吸附质洗脱回收和吸附剂再生段。

图6·18b为由12个固定床构成的模拟移动床，b1为某一时刻的操作状态，b2为b1以后的操作状态。

由于固相本身不移动而通过切换液相的入、出口产生移动床的分离效果，故称该操作法为模拟移动床



6.7 吸附过程的强化与展望

强化吸附过程

开发新型吸附剂、改进吸附剂性能
开发新的吸附工艺

一、吸附剂的改性、新型吸附剂的开发和发展

开发目标

吸附容量大、选择性强、再生容易的吸附剂

吸附剂的研究方向

- ∅ 开发性能良好、选择性强的优质吸附剂
- ∅ 研制价格低，充分利用废物制作的吸附剂，以提高吸附和解吸速率，降低成本，并满足各种需求

1、活性炭纤维

- | 具有巨大的比表面积，丰富的微孔，其孔径小且分布均匀，微孔直接暴露在纤维的表面；
- | 活性炭纤维有含氧官能团，对有机蒸汽具有很大的吸附容量；
- | 且吸附速率和解吸速率比其它吸附材料大得多，
- | 北京化工大学开发的活性炭纤维也已成功地应用于二氯乙烯的吸附回收。

2、生物吸附剂

生物吸附剂是一种特殊的吸附剂，其中的微生物是被利用的对象，生物细胞起着主要作用。

制备是将微生物通过一定的方式固定在载体上。

n 细菌、真菌、藻类等微生物能够吸附重金属。

n 利用死的芽孢杆菌制成球状生物吸附剂吸附水中的重金属离子。

n 用大型海藻、发酵工业废菌丝体作为吸附剂，对废水中的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子吸附，吸附容量大，吸附速率快，解吸速率也快。

3、其他新型吸附剂

对价廉易得的农副产品进行处理得到新型吸附剂

如用一定的引发剂对交联淀粉进行接枝共聚，研制出性能各异的吸附剂；

用棉花为原料，经碱化、老化和磺化等措施制得球形纤维素，再以铈盐为引发剂，将丙烯腈接枝到球形纤维素上，获得羧基纤维素吸附剂，此吸附剂用来吸附沥青烟气效果非常好。

本章注意要点：

- 吸附的分类及特点。
- 离子交换剂分类及其性能评价。
- 吸附等温线及相关吸附理论。
- 固定床吸附过程及操作方式。