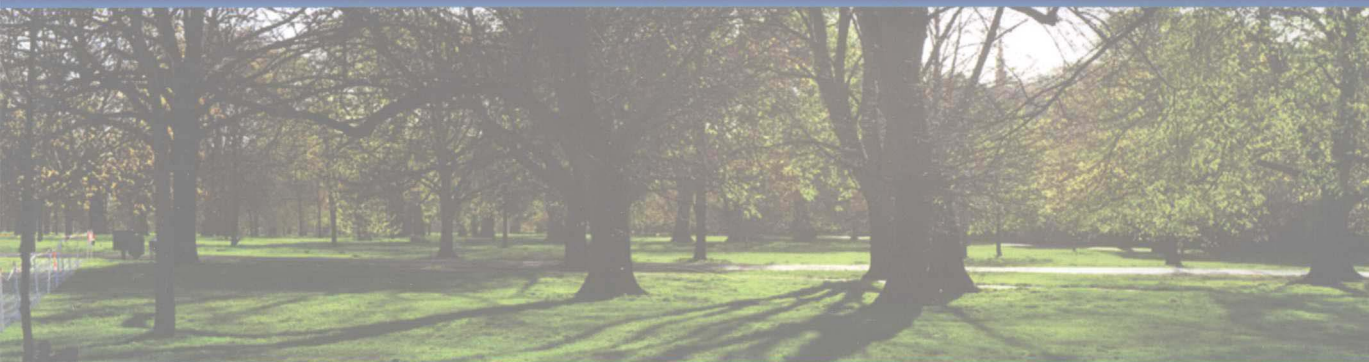


普通高等教育“十二五”规划教材

环境污染治理材料

刘转年 等编著



化学工业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

环境污染治理材料

刘转年 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书从环境工程的角度,介绍了环境污染治理工程和环境修复过程中广泛使用的环境污染治理材料和药剂及近年来环境污染治理材料领域的最新科研成果,全书共分10章,包括绪论、吸附材料、混凝材料、纳米光催化材料、氧化材料、过滤材料、重金属螯合材料、微生物固定化材料、脱固硫材料、土壤环境修复材料。本书可作为环境科学、环境工程、环境生态工程专业、材料科学与工程类相关专业研究生、本科生的教材和参考书,也可供从事相关专业的工程技术和管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

环境污染治理材料/刘转年等编著. —北京:化学工业出版社, 2013.1

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-15964-9

I. ①环… II. ①刘… III. ①污染治理-材料科学
IV. ①X506

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第288904号

责任编辑:满悦芝
责任校对:徐贞珍

装帧设计:尹琳琳

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:大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张11½ 字数320千字 2013年2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:29.80元

版权所有 违者必究

前 言

人类在创造文明的同时也在不断地破坏人类赖以生存的环境空间。环境污染严重威胁着人民的身体健康和生命安全，影响和制约着我国经济和社会的可持续发展。在社会发展的进程中，材料是人类社会进步的物质基础，为社会带来了巨大的物质财富。环境材料是随着可持续发展战略的实施和科学技术的进步而发展派生出来的新的交叉学科和研究领域，是环境污染治理和生态环境保护的物质基础和重要保障。近年来，大量的具有特殊功能的新材料不断出现并用于环境污染治理领域，取得了常规材料和工艺难以达到的效果。

由于环境材料是近年来衍生的新的交叉学科，涉及化学化工、材料学、矿物学、生物学、生命科学、生态学等多个学科，专家学者对环境材料的概念和内涵的理解并不统一，所以至今尚没有一个为广大学者共同接受的定义和分类。环境材料与传统材料的明显不同之处在于它赋予了传统的结构材料或功能材料以优异的环境协调性及净化、修复等功能。

本书立足环境工程，内容主要选择环境污染治理工程和环境修复过程中广泛使用的环境污染治理材料和药剂，其中也包含了编著者所主持的国家自然科学基金、博士后科学基金、陕西省和西安市工业攻关等科研项目的部分研究成果及近年来关于环境污染治理材料领域的最新成果，故定名为《环境污染治理材料》。本书是在编著者多年讲授的研究生课程讲义的基础上编写而成，该讲义和课程先后被评为西安科技大学研究生优秀讲义和精品课程并获得西安科技大学研究生教材建设立项。

全书共分10章，第1、2、3、7、10章由刘转年教授编写；第4章由刘转年教授和张蕾副教授编写；第5、6章由刘转年教授和程爱华副教授编写；第8章由程爱华副教授编写；第9章由张蕾副教授编写。全书由刘转年教授组织和最终统稿。

在本书编写过程中，韩晓刚、蔡倩倩、陈亮、张万松、宋叶静、张小雪、张江丽等做了很多前期工作，付出了辛勤劳动。书中参考了大量国内外专家学者的文献和部分网络资料，在此表示衷心感谢。感谢西安科技大学为本书出版提供的经费资助。化学工业出版社为本书的编辑出版付出了艰辛的劳动，在此也一并表示感谢。

在编写过程中力求准确无误，但由于内容涉及学科较多，编著者的水平有限，加之时间仓促，错误和疏漏之处在所难免，敬请批评指正。

刘转年
2013年1月于西安

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 环境材料的概念	1
1.2 环境材料的特点	2
1.3 环境材料的分类	2
1.4 环境工程材料	3
1.5 《当前国家鼓励发展的环保产业设备(产品)目录》(2010 年版) 环保材料与药剂部分	4
1.6 本书主要内容	6
参考文献	6
第 2 章 吸附材料	7
2.1 吸附与吸附材料	7
2.2 吸附理论	7
2.2.1 吸附等温式	7
2.2.2 吸附热力学参数	8
2.2.3 吸附动力学	9
2.3 吸附剂的结构表征	10
2.3.1 比表面积	10
2.3.2 孔结构	11
2.4 典型吸附材料	12
2.4.1 活性炭	12
2.4.2 黏土吸附材料	17
2.4.3 天然煤吸附剂	20
2.4.4 沸石分子筛	24
2.4.5 吸附树脂	31
2.4.6 粉煤灰吸附剂	33
2.4.7 纳米吸附剂	37
参考文献	42
第 3 章 混凝材料	44
3.1 胶体的性质和结构	44
3.1.1 胶体的性质	44
3.1.2 胶体的结构	45
3.2 混凝及其机理	45
3.2.1 混凝概念	45
3.2.2 混凝机理	46
3.2.3 混凝动力学	46

3.3	混凝剂的种类和性质	48
3.4	无机混凝剂	48
3.4.1	铝盐混凝剂及其制备	48
3.4.2	铁盐混凝剂及其制备	51
3.4.3	聚硅酸(盐)混凝剂及其制备	55
3.5	有机高分子混凝剂	57
3.5.1	合成有机高分子混凝剂	58
3.5.2	天然有机高分子混凝剂	60
3.6	微生物混凝剂	63
3.6.1	微生物混凝剂的概念	63
3.6.2	微生物混凝剂的分类	63
3.6.3	微生物混凝剂的提取	63
3.6.4	微生物混凝剂的应用及研究进展	63
	参考文献	64
第4章	纳米光催化材料	66
4.1	纳米材料	66
4.1.1	纳米材料的概念和分类	66
4.1.2	纳米材料的特性	66
4.2	半导体	68
4.3	光催化反应原理	69
4.4	TiO ₂ 的晶体结构	71
4.4.1	晶型性质	71
4.4.2	光学性质	72
4.4.3	半导体性质	72
4.5	纳米光催化剂的制备	72
4.5.1	固相法	72
4.5.2	气相法	73
4.5.3	液相法	76
4.5.4	光催化剂改性	78
4.6	纳米光催化剂在环境污染治理中的应用	80
4.6.1	纳米光催化剂在水污染治理中的应用	80
4.6.2	纳米光催化剂在空气污染治理中的应用	81
4.7	纳米光催化材料的分析表征	82
	参考文献	85
第5章	氧化材料	86
5.1	化学氧化概念和分类	86
5.2	臭氧氧化剂	87
5.2.1	臭氧结构和性质	87
5.2.2	臭氧的氧化机理	88
5.2.3	臭氧的制备方法	89

5.2.4	臭氧在污染治理中的应用	90
5.2.5	臭氧氧化法的研究进展	92
5.3	氯系氧化剂	96
5.3.1	液氯	96
5.3.2	次氯酸盐	96
5.3.3	二氧化氯 (ClO_2)	97
5.4	Fenton 试剂	101
5.4.1	Fenton 试剂的概念及作用机理	101
5.4.2	均相 Fenton 体系及应用研究进展	102
5.4.3	非均相 Fenton 体系及应用研究进展	105
5.4.4	非均相光 Fenton 体系及应用研究进展	107
5.5	高铁酸盐	109
5.5.1	高铁酸盐的性质及作用机理	109
5.5.2	高铁酸盐的制备方法	110
5.5.3	高铁酸盐在污染治理中的应用	112
	参考文献	113
第 6 章	过滤材料	115
6.1	深层过滤材料	115
6.1.1	深层过滤的概念	115
6.1.2	颗粒过滤材料	118
6.2	表面过滤材料	122
6.2.1	表面过滤材料概述	122
6.2.2	化纤表面过滤材料	122
6.2.3	玻璃纤维过滤材料	124
6.3	膜过滤材料	125
6.3.1	概述	125
6.3.2	膜的分类	127
6.3.3	无机膜的制备及性质	128
6.3.4	复合膜的制备及性质	130
6.3.5	有机膜的制备及性质	131
6.3.6	膜过滤在污染治理中的应用	134
	参考文献	140
第 7 章	重金属螯合材料	141
7.1	重金属及其污染	141
7.2	重金属螯合剂	141
7.2.1	重金属螯合剂概念	141
7.2.2	重金属螯合剂的分类	142
7.2.3	螯合机理	142
7.3	重金属螯合剂的合成与应用	143
7.3.1	多胺类螯合剂	143

7.3.2 天然高分子螯合剂	145
7.3.3 复合螯合材料	146
参考文献	147
第8章 微生物固定化材料	150
8.1 微生物的固定化方法	150
8.2 微生物固定化载体	151
8.2.1 无机载体	151
8.2.2 吸附型有机载体	152
8.2.3 包埋型有机载体	154
8.3 微生物固定化在污染治理中的应用	157
8.3.1 在水污染治理中的应用	157
8.3.2 在大气污染治理中的应用	158
参考文献	159
第9章 脱固硫材料	160
9.1 燃烧过程硫氧化物的形成机理	160
9.1.1 燃料中硫的氧化	160
9.1.2 SO_2 和 SO_3 之间的转化	162
9.2 燃煤脱硫	162
9.3 固硫剂	163
9.3.1 型煤固硫剂	163
9.3.2 型煤固硫机理	164
9.4 脱硫剂	164
9.4.1 烟气脱硫剂及脱硫原理	164
9.4.2 烟气脱硫技术及应用	165
参考文献	168
第10章 土壤环境修复材料	169
10.1 环境修复的概念	169
10.2 土壤污染的类型	169
10.3 土壤修复技术及材料	170
10.3.1 生物修复技术	170
10.3.2 物理修复技术	172
10.3.3 化学修复技术	173
10.3.4 联合修复技术	174
参考文献	175

第 1 章 绪论

1.1 环境材料的概念

人口膨胀、资源短缺和环境恶化是当今社会持续发展所面临的三大问题。人类在创造文明的同时也在不断地破坏人类赖以生存的环境空间。在社会发展的进程中，材料是人类社会进步的物质基础，为社会带来了巨大的物质财富。材料的进步带来了社会的变革，推动了人类文明的进程。然而，传统材料在给人类带来巨大的物质财富的同时，也带来了严重的资源浪费和环境负荷问题。传统材料及其制品的制造、使用及废弃过程是造成能源短缺、资源过度消耗和枯竭以及环境污染的主要原因之一。随着人类文明进程的不断发展和“可持续发展战略”的提出，客观现实要求人类从环境保护角度出发，重新认识和评价人类过去在材料的研究、开发、使用和回收等方面的行为。

1992 年，针对人类社会经济活动日益受到资源环境的严重制约，日本东京大学的山本良一教授在研究现有材料与环境间的关系时首次提出了环境材料（ecomaterials）的概念，指出环境材料是指那些具有较低环境负荷和较高再生率的材料。他认为，环境材料是一个指导性的原则，目的是防止对环境的损害，在人类活动中对自然资源的保护和保证材料有较好的性能等。此后，世界各国材料工作者积极响应，又进一步提出了生态环境材料的概念，制造出了 environment conscious materials（环境意识材料）或者说是 ecological materials 和 ecoproducts（环境协调性产品）以及 ecodesign（环境协调性设计）等一系列词语。

1998 年，由国家科学技术部、国家 863 高技术新材料领域专家委员会、国家自然科学基金委员会等单位联合组织在北京召开了一次中国生态环境材料研究战略研讨会。会上就环境材料的称谓、定义进行了详细讨论，最后专家建议将环境材料、环境友好型材料、环境兼容性材料等统称为“生态环境材料”，简称“环境材料”。给出了一个有关生态环境材料的定义，即生态环境材料是指同时具有满意的使用性能和优良的环境协调性，或者能够改善环境的材料。即指那些具有良好使用性能或功能，并对资源和能源消耗少，对生态与环境污染小，有利于人类健康，再生利用率高或可降解循环利用，在制备、使用、废弃直至再生循环利用的整个过程中，都与环境协调共存的一大类材料。生态环境材料并不是一类新生材料，主要是从它对周围环境的功或环境保护的贡献的角度来命名的。它与传统材料的明显不同之处在于它赋予了传统的结构材料或功能材料以优异的环境协调性，以及净化、修复等功能。环境协调性是指资源能源消耗少、环境污染小和循环再生利用率高。部分专家认为，这个定义也不是很完整，有待进一步发展和完善。例如，环境材料还应考虑经济成本上的可接受性，亦即除使用性能、环境性能外还应加上经济性能方属完整。到目前为止，关于生态环境材料尚没有一个为广大学者共同接受的定义。

1.2 环境材料的特点

环境材料应该具备以下三个特点。

① 先进性：环境材料首先应该具有优良的使用性能，能为人类开拓更广阔的活动范围和环境，发挥其优异性能。在发展新材料、新技术体系时，既要考虑到技术环境负担的大小，材料本身对环境的污染程度，又要顾及材料使用时的传统性能（材料的先进性），在要求优异的使用性能这一点上，新材料与传统材料是相同的。

② 环境协调性（优先争取的目标）：环境协调性表现在两个方面，即环境材料应该具有低的环境负荷和高的可再生循环性。实际上，任何一种材料在其开发、生产、使用的过程中都会产生一定的环境负荷，环境材料一样具有环境负荷，不过其追求的是尽可能低的环境负荷。另一方面，作为资源，应当能够充分的循环再生。从某种意义上讲，高的再生循环率就是低环境负荷的一种表现。在材料的生产环节中资源和能源的消耗少，工艺流程中采用减少温室效应气体的技术，废弃后易于再生循环，材料及技术本身要具备环境协调性，这是区别于传统材料观念而增加的概念。

③ 舒适性：使活动范围中的人类生活环境更加繁荣、舒适，人们乐于接受和使用。关于环境材料的先进性、舒适性，不同人有不同理解，在实践中难以判断与把握，它只是一个定性的标准。迄今为止的传统材料主要追求的是材料的使用性能，忽视了其他两种特性，尤其是环境协调性，而环境材料所追求的不仅仅是优异的使用性能，而且还在材料的制造、使用、废弃直到再生的整个生命周期中，必须具有与生态环境的协调共存性。除此之外，还要求材料具有舒适性，即具备上述三种特性的材料才是环境材料。

1.3 环境材料的分类

由于环境材料学是一门新兴学科，对环境材料的分类目前还没有统一标准。不同的研究工作往往从不同的角度或根据自己所掌握的有关材料方面的知识将环境材料分为不同的类型。

1999年，原田幸明提出了生态材料（后来定义为环境材料）的三种类型。第一类为对生态环境改善有贡献的材料，也就是直接处理性材料，即对环境保护和净化环境有直接效果的环境工程材料，包括环境催化净化材料、环境替代材料等；第二类为系统单元材料，即节省能源或新能源系统使用的材料；第三类为低环境负载型材料，即一般所谓的狭义的环境材料。原田幸明提出的广义环境材料虽然概括了现阶段环境材料的全部内容，但由于分类过于笼统，不利于环境材料的具体研究。

根据环境材料的性质和应用领域的不同，可以把环境材料的应用性研究分为三大类：

① 环保功能材料的设计，就是为了解决日益严峻的环境问题，包括大气、水以及固体废物处理设计制造材料等。② 减少材料的环境负荷。这类材料具有较高的资源利用效率以及对生态环境的负荷较小的特点，如各种天然材料、清洁能源、绿色建材以及绿色包装材料等，同时采用新工艺以降低加工和使用过程中的环境负荷。③ 材料的再生和循环利用。这是降低材料的环境负荷同时提高资源利用效率的重要手段，其重点是研究各种先进的再生、再循环利用工艺及系统。

钱晓良等在其所著《环境材料》中结合国内外研究成果,将环境材料分为:环境相容材料(包括天然材料、仿生合成材料、低环境负荷材料等)、环境降解材料(生物降解材料和生物陶瓷材料)和环境工程材料(环境净化材料、环境替代材料和环境修复材料),具体见表1-1。

表 1-1 环境材料的分类

环境材料	分 类	典 型 产 品
环境相容材料	天然材料	木材、石材、竹材、天然高分子材料(纤维素、淀粉)
	仿生合成材料	结构仿生材料、功能仿生材料、绿色包装材料(可食性包装材料等)
	低环境负荷材料	生态建筑材料(生态水泥等)、传统材料的环境化等
环境降解材料	生物降解材料	光降解塑料、生物降解塑料、光生物降解塑料
	生物陶瓷材料	羟基磷灰石等
环境工程材料	环境净化材料	吸收吸附材料、催化转化材料、沉淀中和材料
	环境替代材料	无磷洗衣粉、氟利昂替代品
	环境修复材料	防止土壤沙化的固沙植被材料等

1.4 环境工程材料

环境工程材料一般是指在治理环境污染、修复环境过程中所用到的一大类材料,是环境材料的重要组成部分。根据其功能的不同,大体将它们分为三类:环境净化材料、环境修复材料和环境替代材料。

环境工程材料具有以下特征:材料在使用过程中具有净化、治理、修复环境的功能;材料在使用过程中不形成二次污染;材料本身易于回收或再生。

尽管环境材料是近年来才出现的一个新概念,但环境工程材料的应用和生产已有相当长的历史。随着环境材料的提出,引起了人们对环境工程材料的高度重视,推动了环境工程材料的发展和开发。许多新型的高效环境工程材料不断面世,形成新的研究热点。

① 环境净化材料。在现代生产与生活中,工业“三废”和城市生活“三废”的大量排放导致了随处可见的严重污染。为了治理这些已经存在的污染,各种环境净化技术和净化材料应运而生。所谓环境净化材料是指在与废弃物的接触中,通过物理、化学作用将废弃物中有害物质除去从而使废弃物达到排放标准,而有毒有害物质本身通过这种物理化学变化转变为对环境无害的相关材料。这些材料主要起去除环境中污染物的作用,例如,对于大气中的污染物,一般不能集中处理,通常是在充分考虑大气净化作用和植物净化的前提下,对污染物采取预防控制的方法,在污染物进入大气之前,保证大气的质量。从工艺角度讲,处理大气污染物的有吸收法、吸附法、催化转化法;从材料科学与工程的角度讲,上述过程都要借助于一定的材料介质才能实现,即吸附剂、吸收剂、催化剂等。对于水中污染物的去除,更多的氧化还原材料、沉淀材料、吸附材料、混凝材料等在污水处理中发挥重要的作用。近十年来发展起来的高级氧化技术中,功能催化剂及功能性的电、光、化学材料是该技术应用的前提。在生物接触氧化中,早期应用的是硬质塑料类网状和蜂窝状填料,目前应用的大多是人工纤维软性填料。人工纤维软性材料的开发和应用,为提高接触氧化的效率起到了关键性的作用。对于越来越引起重视的物理污染,如电磁波、噪声等,其去除过程中功能性材料的使用是关键问题。

② 环境修复材料。环境修复也称作生态修复,是指对遭到破坏的环境进行生态修复治理,恢复被破坏环境的生态特性过程。例如,固沙材料及沙漠化植被技术,CO₂固定材料,O₃层的修复材料等。

③ 环境替代材料。对于已经应用多年,人们已经习惯的一些常用材料,在生产使用的过程中会造成对环境的极大破坏,因而必须逐渐予以废除或取代,这一点已成为全世界的共识。例如,替代氟利昂的新型环保制冷材料,工业和民用的无磷洗涤剂化学品材料,工业石棉替代材料及其他替代材料。与资源相关的铝门窗的替代材料,用竹、木等天然材料替代那些环境负荷较大的结构材料也属于环境材料的一类。能源危机迫使人们寻找太阳能材料、燃料电池、磁流体发电、热核聚变等新的高效的获取能源的方式,电转化材料、固体电解质材料、电极材料、激光材料、磁性材料等在此方面均发挥了很大作用。

1.5 《当前国家鼓励发展的环保产业设备(产品)目录》(2010年版)环保材料与药剂部分

为贯彻落实《国务院关于印发节能减排综合性工作方案的通知》精神,满足节能减排工作需要,提高我国环保技术装备水平,培育新的经济增长点,促进资源节约型、环境友好型社会建设,国家发展和改革委员会和环境保护部发布了《当前国家鼓励发展的环保产业设备(产品)目录(2010年版)》,见表1-2。

表1-2 《当前国家鼓励发展的环保产业设备(产品)目录(2010年版)》环保材料与药剂部分

序号	产品名称型号	主要性能指标	主要应用领域
1	脱硫剂制备成套装置	硫剂最大硝化量规格(kg/h):1000~5000; 可预置浆液含量:5%~20%; 給料精度误差:±3%; 浆液含量误差:±5%; 可硝化脱硫剂种类:钙基和镁基两种; 最大除渣率:15%	燃煤锅炉脱硫
2	脱硝催化剂	脱硝效率:≥90%; SO ₂ 转化率:≤1%; 氨逃逸量:≤3μL/L; 催化剂寿命设计值:≥16000h	燃煤电厂脱硝
3	燃煤催化乳液	节省燃煤:4.2%; 锅炉热效率:提高3%; SO ₂ 含量:减少30%~40%; 烟雾黑度:下降; 炉渣中可燃物含量:减少2%~3%	燃煤锅炉提效
4	玻璃纤维覆膜滤料(FILTEX)	质量:400g/m ² 、700g/m ² ; 透气率:2~6cm/s; 耐温:260℃; 经向拉伸断裂强力:≥1300N/25mm、1600N/25mm; 纬向拉伸断裂强力:≥1100N/25mm、1800N/25mm; 过滤效率(1μm):≥99%; 出口烟尘排放浓度:≤30mg/m ³ ; 使用寿命:≥3年	用于高温袋式除尘装置
5	聚苯硫醚除尘滤布	克重:500g/m ² ; 透气量:130L/m ² ·min; 横向断裂强度:1000N/5cm; 纵向断裂强度:800N/5cm; 过滤效率:99.99%; 排放浓度:≤30mg/m ³ ; 使用温度:≤160℃; 使用寿命:≥3年	用于袋式除尘器

续表

序号	产品名称型号	主要性能指标	主要应用领域
6	生物净化剂	外观:白色粉末、无杂质; pH 值(1%水溶液):5.5~7.5; 甲醛吸收率:≥90.0%; 黏度(10%水溶液,25℃,涂-4杯):12~15	用于室内空气污染治理
7	纳米光催化净化组件	甲醛、乙酸、氨气的去除率:≥90%; 大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的杀菌效率:≥99.5%	用于室内空气污染治理
8	生物杀菌过滤器	过滤效率:≥99.9%; 杀菌效率:对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、肺炎克雷伯菌、黑曲霉菌、枯草芽孢杆菌的杀菌率≥99%	医药、电子、精密制造等环境洁净要求较严格场所的抑菌、除尘等
9	光催化组件	二氧化钛粒度:5~15nm; 比表面积:≥140m ² /g; 干燥后硬度:≥5H; 净化效果:甲苯浓度降低80%,氨降解率≥80%,甲醛降解率≥80%,硫化氢≥90%,杀菌率≥98%	室内空气污染治理、污水处理
10	层状结晶二硅酸钠	钙交换能力:≥300; 镁交换能力:≥370; 白度≥85%; pH 值:≤12.0; 灼烧失量:≤1; 化学组成:Na ₂ O+SiO ₂ 之和≥95%; Na ₂ O与SiO ₂ 物质的量比:2.0±0.1	用于洗衣粉行业
11	微生物除臭剂	氨的降解率:≥90%; 对硫化氢使用后10min的降解率:89.0%; 对垃圾中的臭气浓度使用后10min降解率:90%; 平均抑菌率:97.0%; 对人体无毒,对皮肤和黏膜无刺激性,对环境微生物无诱变作用	垃圾处理厂站、污水处理厂除臭,公共场所除臭、消毒
12	生物复合菌剂	外观:粉状、松散; 有效活菌数(cfu):≥0.50亿/g; 水分:≤30.0%; 纤维素酶活:≥30.0U/g; pH 值:5.5~8.5; 有效期:≥12月; 产品无害化指标:大肠菌值≤1000个/(g·mL);蛔虫卵死亡率≥95%;致病菌(沙门菌等肠道致病菌)不得检出	城市有机生活垃圾、农作物秸秆、禽畜粪便、园林落叶等的厌氧分解
13	纳米微晶复合滤料	比表面积:200m ² /g; 阳离子可交换量:150meq/100g; TP静态吸附量:120mg/g; TN静态吸附量:80mg/g	各种污水净化处理工程生物挂膜材料、中水回用系统过滤吸附材料、饮用水高级净水吸附过滤
14	聚乙烯土工膜	拉伸强度:≥20MPa; 断裂伸长率:≥700%; 直角撕裂强度:≥150N/mm; 水蒸气渗透:≤1.0×10 ⁻¹³ g·cm/(cm ² ·s·Pa); 耐环境应力开裂F ₂₀ :≥1500h; 200℃时氧化诱导时间:≥20min	垃圾填埋场、危险废物填埋场防渗层
15	多金属硫化矿捕收剂	含量:≥87%; 密度(25℃):0.99g/cm ³ ; 闪点:47℃应避火源; LD ₅₀ :对老鼠≥780mg/kg、对兔子≥2000mg/kg; 沸点:225~226℃; 凝固点:≤-25.5℃	多金属硫化矿的浮选、分离与回收

续表

序号	产品名称型号	主要性能指标	主要应用领域
16	汽、柴油清净助燃剂	汽油平均节油率:5%以上; 柴油平均节油率:2%以上; 尾气排放污染物中:碳氧化合物下降20%,一氧化碳下降10%,氮氧化合物下降4%,颗粒物下降25%,黑烟下降50%	用于各类内燃机
17	轻质瓷填料	产品为三角形组合型归整式(六棱环、六棱环多筋环、六棱一筋环),以粉煤灰掺量>50%、滑石黏土用量>40%的配比,用湿法连续挤出成形,在1050℃以上、8h以内低温快烧制出含莫来石晶体的耐腐蚀规整陶瓷填料; 开孔率:≥70%; 比表面积:≥120m ² /m ³ ; 产品抗压强度:≥11MPa; 耐酸度:≥99%; 耐碱度:≥90%; 吸水率:10%~35%; 抗热震性:220~20℃一次不裂; 体积密度:<1.8g/cm ³	煤炭焦化气化、钢铁冶金、煤气化、化肥煤气净化处理,石化、化工、化肥、制药、钢铁行业水处理
18	聚丙烯酸酯系水性木器涂料	以水为分散稀释剂,不含可挥发性有机物,使用中无有机物排放; 硬度:2H; 室温耐水性:96h; 耐100℃水:≥15min; 耐酸、碱、盐性能好; 耐人工老化:≥500h; 色差降:≤2	室内木器、家具的涂装

1.6 本书主要内容

本书所介绍的环境污染治理材料,主要是指用于水、气、噪声和固体废物等环境污染治理和环境净化的各种药剂和材料。主要包括吸附材料、混凝材料、光催化材料、过滤材料、微生物固定化材料、脱固硫材料等。

21世纪是可持续发展的世纪,社会、经济的可持续发展要求以自然资源为基础,与环境承载能力相协调。开发环境友好型材料,研制环境治理材料,研究环境修复材料和环境替代材料,恢复被破坏的生态环境,减少环境污染,控制全球气候变暖、减缓土地沙漠化,用材料科学与技术来改善生态环境,是历史发展的必然,也是材料科学的进步。

参 考 文 献

- [1] 钱晓良,刘石明.环境材料.武汉:华中科技大学出版社,2006.
- [2] 冯玉杰,孙晓君,刘俊峰.环境功能材料.北京:化学工业出版社,2010.
- [3] 华坚.环境污染控制工程材料.北京:化学工业出版社,2009.
- [4] 福建师范大学环境材料开发研究所.环境友好材料.北京:科学出版社,2010.

第 2 章 吸附材料

2.1 吸附与吸附材料

吸附是一种表面现象，指由于相界面力场的不饱和，使某一物质在相界面上的浓度与其在主体相中的浓度不同的现象。吸附一般分为物理吸附和化学吸附两种类型。

由范德华力引起的吸附称为物理吸附。因为范德华力即分子间力存在于任何两个分子之间，因而任何物质表面均能发生吸附，无选择性，可以是单分子层也可以是多分子层。这种吸附现象与吸附剂的表面积、细孔分布有密切关系。物理吸附的吸附热较小，一般为 $0 \sim 20 \text{ kJ/mol}$ ，易解吸，为可逆过程；温度对其影响大，在低温时吸附量较高；反之，升高温度会使其解吸。

由剩余化学键力引起的吸附称为化学吸附，本质上是一种表面化学反应，吸附质与吸附剂之间形成牢固的吸附化学键和表面配合物，吸附质分子不能在表面自由移动。吸附时放热量较大，与化学反应热相近，一般大于 80 kJ/mol 。化学吸附是一种选择性吸附，其吸附性较稳定，即一种吸附剂只对某种或特定几种物质有吸附作用，一般为单分子层吸附，且不易解吸。化学吸附通常需要一定的活化能，在低温时，吸附速度较小，吸附剂的表面化学性质和吸附质的化学性质对化学吸附有直接的影响。

在实际吸附过程中，上述两类吸附并不是孤立的，往往相伴发生。物理吸附和化学吸附在一定条件下也是可以相互转化的。同一物质，可能在较低温度下进行物理吸附，而在较高温度所经历的往往又是化学吸附。在用吸附法处理废水时，常常要利用它们的综合作用以达到去除污染物的目的。

2.2 吸附理论

2.2.1 吸附等温式

吸附热力学主要研究吸附过程所能达到的程度问题，通过对吸附剂上吸附质在各种条件下吸附量的研究，得到各种热力学数据。吸附等温线是描述吸附过程最常用的基础数据，不同的吸附等温线反映了吸附剂对吸附质的不同吸附机理。当温度保持一定时，吸附量与压力（浓度）的关系，可以得到吸附等温线。许多学者提出了各种理论模型来解释吸附行为，大部分吸附等温线方程都是基于 Langmuir 法、Gibbs 法和位势理论三种方法得到的。

(1) Langmuir 吸附等温式 Langmuir 吸附等温式模型的建立基于以下假定：吸附剂与吸附质之间发生化学吸附，每一个吸附位上可吸附一个分子，吸附是单分子层的；吸附剂表面是均匀的，即均匀分布的各吸附位的吸附热为一个常数；被吸附的分子间相互不作用。当达到平衡时，分子撞击表面而被吸附的速度与已吸附分子从表面上逃逸的速度相等。Langmuir 吸附等温式可表示为：

$$q_e = Q^0 \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (2-1)$$

其线性形式为:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \left(\frac{1}{bQ^0} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (2-2)$$

可以用无量纲连续分离因子或平衡参数 (R_L) 表示 Langmuir 吸附等温的基本特征, R_L 可以用下式表示:

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (2-3)$$

$R_L > 1$ 时, 为不优惠吸附, $R_L = 1$ 时为线性吸附, $0 < R_L < 1$ 时为优惠吸附, $R_L = 0$ 为不可逆吸附。

(2) Freundlich 吸附等温式 Freundlich 方程考虑吸附自由能随吸附分数的变化, 可描述表面不均一或吸附位吸附粒子后相互作用的表面吸附过程, 是一个经验公式, 其表达式为:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2-4)$$

经过整理可变为便于作图应用的直线形式:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (2-5)$$

(3) BET 吸附等温式 Brunauer、Emmett 和 Teller 等将 Langmuir 吸附等温理论应用于多分子层吸附, 认为层的吸附都遵从 Langmuir 的基本假定, 而各层独立达到动态平衡, 吸附平衡态是由组成各异的多个吸附层构成, 平衡吸附量等于各层吸附量之总和。该吸附模型还假定第一层以后各层的吸附热均相等, 等于被吸附物质的凝聚热。对于自由表面上的无限多层的吸附, BET 公式(二常数公式)为:

$$q_e = \frac{Q^0 B C_e}{(C_s - C_e) [1 + (B - 1) C_e / C_s]} \quad (2-6)$$

BET 吸附等温式的线性形式可表示为:

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e) q_e} = \frac{1}{B Q^0} + \left(\frac{B - 1}{B Q^0} \right) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad (2-7)$$

(4) D-R 吸附等温式 Dubinin-Radushkevich 方程是另一类重要的机理模型, 称为微孔填充型, 仅用于具有微孔结构的吸附剂。该方程能较好地拟合大量活性炭吸附平衡数据。其表达式为:

$$q_e = a \exp[-b \ln^2(C_e)] \quad (2-8)$$

(5) Elovich 吸附等温式

$$q_e / q_m = K_E C_e \exp(-q_e / q_m) \quad (2-9)$$

以上各式中, q_e 为单位质量吸附剂吸附吸附质的量, mg/g; Q^0 为构成单分子层吸附时单位质量吸附剂的饱和吸附量, mg/g; C_e 为平衡时溶液中剩余吸附质的量, mg/L; b 为常数; C_0 为溶液的最大初始浓度, mg/L; K_F 为与温度、吸附剂比表面积等因素有关的常数; n 为与温度等因素有关的常数; B 为与吸附能、温度有关的常数; C_s 为吸附质的饱和浓度, mg/L; a 为与温度或吸附过程焓变有关的平衡常数; K_E 为 Elovich 常数, L/mg; q_m 为最大吸附量, mg/g。

2.2.2 吸附热力学参数

吸附自由能 ΔG 可用以下公式求得。将式(2-10)代入式(2-11)整理可得式(2-12), 对

式(2-12)中的 $\ln b$ 和 $1/T$ 进行线性回归, 根据其斜率和截距可以求出吸附焓 ΔH 和吸附熵 ΔS , 根据式(2-11) 求出 ΔG 。

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (2-10)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2-11)$$

$$\ln b = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \quad (2-12)$$

吸附热力学函数也可以由以下几个关系式计算:

$$D = \frac{q_e}{C_e} \quad (2-13)$$

$$\lg D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad (2-14)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2-15)$$

以上各式中, R 为热力学常数, $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; T 为绝对温度, K ; b 为 Langmuir 方程中的常数; ΔG 为吉布斯自由能, J/mol ; ΔS 为熵, $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; ΔH 为自由焓, J/mol ; D 为分配比。

对式中的 $\lg D$ 和 $1/T$ 作线性回归, 根据其斜率和截距可以求出 ΔH 和 ΔS , 根据式(2-15) 求出 ΔG 。

2.2.3 吸附动力学

(1) 吸附过程 多孔吸附剂的吸附过程, 一般认为由“串联的”三个连续步骤完成。

① 吸附质通过固体表面“液膜”向固体吸附剂外表面的扩散, 称为膜扩散。“液膜”是固体表面的滞留边界层, 其厚度与搅拌强度或流速有关, 不妨把它理解为分子向表面扩散的一种阻力。

② 吸附质在吸附剂颗粒内部的扩散, 由孔隙中溶液的扩散(孔隙扩散)和孔隙内表面的二维扩散(内表面扩散)并联的两部分构成。

③ 吸附质在吸附剂微孔表面上的吸附“反应”。

吸附过程的总速率按照上述顺序取决于最慢的一步(速率控制步骤)。通常在物理吸附中, 第三步“吸附反应”速度很快, 迅速在微孔表面各点上建立吸附平衡, 因此总的吸附速率由膜扩散或颗粒内扩散控制。可以分为以下三种情况: a. 膜扩散 $>$ 颗粒内扩散; b. 膜扩散 $<$ 颗粒内扩散; c. 膜扩散 $\approx$ 颗粒内扩散。对于情况 a 和 b, 吸附速率分别由膜扩散和颗粒内扩散控制。通常情况下, 颗粒内扩散控制整个吸附过程的情况有: ①良好的混合效果; ②吸附质浓度高; ③颗粒粒度大; ④吸附质和吸附剂之间的亲和力差。相反, 吸附过程则由膜扩散过程控制。

(2) 膜扩散 设吸附为一级不可逆反应, 吸附剂外表面是均等可及的, 边界层有一定厚度, 其中只进行传质, 浓度梯度是线性变化的。根据 Fick 第一定律, 膜扩散速率为:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{ak_f}{\rho_b} (C - C_b) \quad (2-16)$$

式中, k_f 为液膜传质系数, cm/s ; a 为单位体积吸附剂的外表面积, cm^2 ; ρ_b 为单位体积床层之吸附剂量, g/cm ; C 为液膜外表面的浓度, 即溶液主体浓度, g/cm ; C_b 为液膜内表面浓度, g/cm 。

(3) 颗粒内扩散 Weber-Morris 方程常用来研究吸附过程, 其具体形式如下:

$$q_t = k_{ad} t^{1/2} + C \quad (2-17)$$