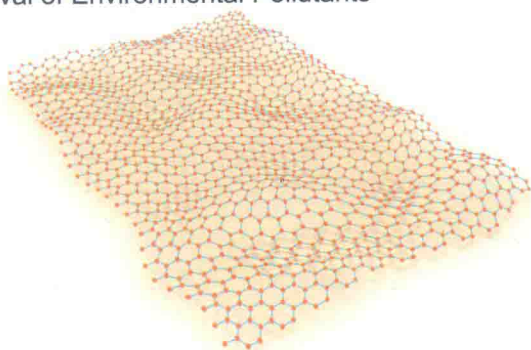




纳米材料 在环境污染物去除中的应用

Applications of the Nanomaterials in the Removal of Environmental Pollutants

艾玥洁 著



中国矿业大学出版社

纳米材料在环境污染物 去除中的应用

艾玥洁 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

“绿水青山就是金山银山”——习总书记在党的十九大报告中强调的坚持经济发展与环境保护兼顾的问题道出了当今社会对环境保护的重视。

纳米材料作为新兴的一类材料越来越多地被应用于环境领域的污染物去除方面。本专著从当今科学界和生产应用中新兴的纳米材料出发,从石墨烯及其衍生材料、金属有机框架材料、LDH 等一系列先进纳米材料出发,结合实验制备合成、实验研究和理论计算模拟等方面,全方位地向读者展示纳米材料在环境领域的应用现状和前景。

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料在环境污染物去除中的应用 / 艾玥洁著.

—徐州:中国矿业大学出版社,2019.8

ISBN 978 - 7 - 5646 - 4499 - 4

I. ①纳… II. ①艾… III. ①纳米材料—应用—环境污染 IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 144710 号

- 书 名 纳米材料在环境污染物去除中的应用
著 者 艾玥洁
责任编辑 杨 洋
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83884103 83885105
出版服务 (0516)83995789 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 江苏凤凰数码印务有限公司
开 本 787 mm×960 mm 1/16 印张 10.75 字数 200 千字
版次印次 2019 年 8 月第 1 版 2019 年 8 月第 1 次印刷
定 价 42.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

中国的材料行业起点较低,长期的粗加工业务使得很多关键材料依然依赖进口。材料大数据缺乏已经成为制约国家产业升级的重要问题。2016年,为了对标美国2011年启动的材料基因组计划,中国政府启动了材料基因工程项目。近年来,中国材料科学的经费投入和科学论文发表的数量都与日俱增,包括国家自然科学基金委和科技部在内的有关部门向工程与材料科学、材料基因工程及纳米技术和先进电子材料领域投入了大量的经费。结构尺寸在0.1~100 nm范围内的材料,由于具有不同于原子、分子以及其他宏观物质的特殊性能,通常称为纳米材料。纳米材料研究作为21世纪具有战略性的前沿科学,在能源和环保领域的应用开发已经慢慢兴起。近年来,环境纳米科学与技术已经成为一门新兴的学术交叉学科,包含环境纳米材料、环境纳米技术、环境纳米健康效应等众多研究方向。

作为新兴的学术和应用领域,纳米材料在环境污染物去除中的应用仍然处于发展阶段,对于从事相关科学研究的专业人员和初入该领域学习的学生而言,缺乏相关的专著阐述该领域基本的理论知识和研究方法。本人及所在的华北电力大学王祥科教授研究组,长期从事纳米材料在废水处理等方面的应用研究工作,积累了丰富的基础科学研究经验和系统实验以及理论的资料和数据。诺贝尔化学奖评选委员会主席Sven Lidin对2013年诺贝尔化学奖共同获得者Martin Karplus、Michael Levitt和Arieh Warshel的成就总结阐述道:“Theory has become the new experiment.”这句话从侧面反映了理论研究和实验研究的交叉与融合。由于环境领域的许多研究体系具有复杂

性、多样性、动态性等特征,对一般的实验研究而言具有一定挑战性。理论研究和模拟可以从分子和原子水平揭示目标研究体系的内在特性,搭建一座从实验观测结果通往本质特性和机理的桥梁。本人多年来一直从事环境、生物以及材料方面的相关反应的量子力学、分子力学及动力学计算模拟工作。因此,本书结合自身的学术研究背景,也侧重于从理论研究角度,为读者理解和学习环境纳米材料拓宽视野。本书以环境纳米材料为核心,在本人及课题组成员多年的研究和实践的基础上,针对近年来应用于环境保护和治理方面的几种新兴的纳米材料,在有机污染物、无机污染物、放射性核素等典型环境污染物去除中的应用方面,为读者做深入的阐述,希望能够为从事相关研究的人员提供理论基础和方法指导。本书适合作为相关专业和学科的科研院校的本科生、研究生、专家学者的教材、参考书或教学指导用书。

本书的出版,感谢国家自然科学基金(21777039)、国家重点研发计划(纳米科技专项,2017YFA0207002)和中央高校基本科研业务费专项资金(2017YQ001)给予的支持。特别感谢华北电力大学柳杨、赵超锋、卫冬丽、霍英忠、张瑞鸿、张安睿、邢金璐的辛勤付出。感谢张晨璐、王建、宋爽、姚文、陈海军、李星、阳东旭、李洁、王维雪、杜毅、文涛、蔡雅雯、于淑君、黄舒怡、王鹏毅、邹义冬等提供的帮助。感谢复旦大学段赛、华北电力大学王祥科教授等友人的帮助。

由于本人水平有限,书中难免有不当或疏漏之处,敬请同行和读者批评指正。

作者

2019年5月

目 录

第 1 章 纳米材料制备与实验性能分析	1
1.1 引言	1
1.2 吸附法	2
1.2.1 吸附的基本原理	2
1.2.2 吸附作用力	2
1.3 宏观实验与吸附模型	4
1.3.1 材料的制备与改性	4
1.3.2 吸附动力学模型	6
1.3.3 吸附热力学过程	8
1.3.4 pH 值与离子强度	12
1.3.5 再生实验	13
1.4 光谱分析	14
1.4.1 电子显微镜	14
1.4.2 能量色散 X 射线谱	16
1.4.3 BET 法	17
1.4.4 X 射线衍射	20
1.4.5 X 射线光电子	21
1.4.6 紫外-可见分光光度法	21
1.4.7 傅立叶变换红外光谱 (FTIR)	23
1.4.8 X 射线吸收精细结构谱	24
参考文献	25
第 2 章 理论计算方法简介	28
2.1 薛定谔方程	31

2.2	玻恩-奥本海默近似	33
2.3	Hartree-Fock 方程及自洽场方法	34
2.4	Hohenberg-Kohn 定理和 Kohn-Sham 方程	36
2.5	交换相关能量泛函	39
2.6	赝势	40
2.6.1	模守恒赝势	41
2.6.2	超软赝势	41
2.6.3	投影缀加波方法赝势	42
2.7	常用的第一性原理计算软件简介	42
	参考文献	44
第 3 章	石墨烯基材料	47
3.1	引言	47
3.2	石墨烯	47
3.2.1	合成方法	47
3.2.2	石墨烯的性能	48
3.3	石墨烯衍生物	48
3.3.1	氧化石墨烯(GO)	48
3.3.2	改性石墨烯材料	49
3.3.3	石墨烯基复合材料	52
3.3.4	三维石墨烯材料	53
3.4	石墨烯基材料对环境中污染物去除的实验研究	55
3.4.1	去除放射性核素	55
3.4.2	去除重金属离子	56
3.4.3	去除有机污染物	58
3.5	理论计算分析	58
3.5.1	吸附能	59
3.5.2	静电势	60
3.5.3	差分电荷密度图	61
3.5.4	电荷分布	62
3.5.5	态密度	63
3.5.6	振动频率	64

3.5.7 前线分子轨道·····	66
3.6 石墨烯基材料对污染物去除的理论研究·····	67
3.6.1 去除放射性核素·····	67
3.6.2 去除重金属离子·····	70
3.6.3 去除有机污染物·····	72
参考文献·····	74
第4章 层状双金属氢氧化物(LDHs)·····	83
4.1 晶体结构特征·····	83
4.1.1 晶体结构·····	83
4.1.2 主要性质·····	85
4.1.3 制备工艺与改性·····	86
4.1.4 表面特征·····	88
4.2 LDHs 去除水溶液中的放射性核素·····	90
4.2.1 吸附机理·····	90
4.2.2 吸附动力学过程·····	93
4.2.3 吸附热力学·····	94
4.2.4 其他影响因素·····	96
4.3 去除无机阴离子·····	97
4.3.1 吸附机理类·····	97
4.3.2 吸附动力学过程·····	98
4.3.3 吸附热力学·····	99
4.3.4 其他影响因素·····	99
4.4 去除其他污染物·····	102
4.4.1 去除机制·····	102
4.4.2 影响因素·····	105
4.5 理论计算·····	106
4.5.1 去除放射性核元素·····	106
4.5.2 去除重金属离子·····	107
4.5.3 去除有机染料分子·····	109
参考文献·····	109

第 5 章 金属有机框架材料(MOFs)	117
5.1 引言	117
5.2 晶体结构与制备工艺	117
5.2.1 晶体结构	117
5.2.2 制备工艺	119
5.3 MOFs 的吸附应用、机理及影响因素	120
5.3.1 MOFs 吸附应用	121
5.3.2 吸附机理	127
5.3.3 影响因素	130
5.4 理论计算	134
5.4.1 UiO-66-SH 选择性去除汞离子计算	134
5.4.2 MOFs 对气体的吸附效果研究相关计算	136
参考文献	139
第 6 章 石墨相氮化碳基纳米复合材料	147
6.1 光催化概述	147
6.2 杂化或异质结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基纳米光催化材料	150
6.3 杂原子掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基纳米光催化材料	152
6.4 基于密度泛函理论研究 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基纳米光催化材料的特性及其光 催化机理	155
6.5 石墨相氮化碳材料吸附去除环境污染物	159
参考文献	161

第1章 纳米材料制备与实验性能分析

1.1 引言

目前,水体中环境污染物的去除方式主要是相转移,即从一相转移到另一相,从而达到去除的目的。常见的污染物处理工艺主要有溶液萃取、膜分离、离子交换、化学沉淀等,而吸附作为一种简便、经济、高效的方法,已被广泛应用于各类污染物的去除工艺中。在吸附工艺中,污/废水中的污染物可从水体向吸附剂表面或孔隙内聚集,进而得以分离去除。由此可见,吸附剂的物理化学性质对吸附工艺的治污效率、操作可行性与经济性等具有决定性的影响。新型吸附剂的开发及其理化性能的研究已成为当今环境学科领域的研究热点之一。现有的吸附剂材料主要包括:以碳质为原料的活性炭吸附剂、非金属氧化物类吸附剂(如分子筛、黏土、硅胶等)、金属氧化物类吸附剂(水滑石、氧化铝等)等。当材料内物质以纳米尺度为单元按一定规律排列形成具有特殊点阵的纳米材料后,其庞大的比表面积及其改性后负载的丰富的官能团,将大大提高与污染物分子的亲和力,从而表现出较强的吸附潜能。大批的科研学者研究纳米材料吸附水体中重金属离子、有机化合物分子、无机阴离子等污染物的去除行为与材料表征结果表明,纳米材料作为一类具有潜力的理想型吸附剂,在污水处理领域具有良好的应用前景^[1]。

环境功能性纳米材料是指材料的三维空间中至少有一维介于纳米尺寸(1~100 nm)范围,或者由纳米材料作为基础单元应用于环境治理领域,根据其特殊性能与应用方向可分为光电催化、吸附、萃取分离等。纳米材料的快速发展为解决环境问题奠定了扎实的理论基础,并提供技术支持,将功能化纳米材料应用到环境保护和环境治理领域,可对现有的大气污染、水污染和固体废弃物污染的预防和治理方法进行升级提效。与此同时,通过对纳米材料环境应用的靶向改性,为纳米材料功能化提供了应用平台,进一步推动了纳米材料的飞速发展^[2]。

关于纳米材料对水体中污染物离子的吸附机理研究,主要是通过宏观实验测定环境条件(pH值、温度、背景电解质离子浓度、反应时间等)对吸附过程的

影响,进而引用较为成熟的表面络合模型(如 Langmuir、Fruendlich、准一/二级反应模型等)对实验结果进行拟合分析;结合多种光谱分析技术(如 XRD、XPS、FT-IR 等)对材料的表面特征和化学性质进行表征;采用计算软件(如 Gaussian 或 VASP 等)可更为深入地探讨吸附剂与目标去除对象之间的相互作用力,从宏观到微观全方位研究纳米材料性能与吸附去除机理。通过采用以上研究手段探讨所得纳米材料在水体中的物理化学行为,可进一步为其推广应用提供准确的实验依据与有利的理论支持。本章主要针对纳米材料在吸附方面的实验操作与仪器表征等展开论述。

1.2 吸附法

1.2.1 吸附的基本原理

吸附是目标对象(分子/离子/团簇)(吸附质, sorbate)从环境介质富集到固体物质(吸附剂, adsorbent)的过程,从而其在环境介质中的浓度下降,而在固体物质中浓度上升。本章涉及的吸附剂主要为环境纳米类材料。其中,吸附质尺寸通常小于吸附剂尺寸,一般为分子、离子或小型团簇物质。吸附介质主要包括水和有机溶剂等。吸附量(q_e)是对热力学实验数据进行 Langmuir 拟合后得到单位质量吸附剂的热力学最大饱和吸附量(mg/g 或 mg/kg)。吸附过程中,伴随着吸附质分子从吸附剂上脱落反向进入吸附介质,这一过程也称为脱附。从动力学角度来看,吸附过程与脱附过程是同时存在于吸附剂—溶液界面之间的,当吸附速率大于脱附速率,反应为吸附反应;当吸附速率小于脱附速率,反应为脱附反应;当吸附剂表面的活性位点被完全占据,吸附速率与脱附速率持平并长期保持稳定时,此时即为吸附平衡,对应的吸附量为动力学饱和吸附量(mg/g 或 mg/kg)。

1.2.2 吸附作用力

在水体中污染物吸附去除体系中,不仅存在吸附剂—吸附质和吸附质—吸附质之间的相互作用,还存在溶液内的吸附介质—吸附质和吸附介质—吸附剂的相互作用。因此,吸附质、吸附介质、吸附剂之间的相互作用力共同构成了吸附体系的作用力。当吸附体系中存在多种吸附质粒子时,由于不同粒子在体系中所受的分配作用与表面吸附作用力大小各异,还会产生竞争吸附。对于某一确定种类吸附质的去除,根据吸附作用力的不同,吸附作用机理可分为分配作用(partition)和表面吸附作用(adsorption)。分配作用主要指疏水性有机化合物

通过范德瓦尔斯力分配到吸附剂有机组分的过程;表面吸附作用主要是指吸附质与吸附剂之间存在的化学键力,如氢键、配位键,金属键,离子键以及 $\pi-\pi$ 相互作用等,促使吸附质在吸附剂表面附着。目前已经提出的最常见的五种相互作用力包括:疏水作用、 $\pi-\pi$ 相互作用、氢键、共价键、静电作用。

疏水作用最常出现在有机物的吸附体系中,特别是针对带有疏水基团(如芳香基、酯、酰胺等)的有机物而言。常见的疏水基团有烃基、酯基、卤素、硝基等,在吸附过程中,疏水作用力通常可以成为促进吸附的主要作用力^[3]。疏水作用力的大小可以用吸附质的溶解度大小衡量,溶解度越小的物质,疏水作用越大。当污染物分子或吸附剂表面存在 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等极性官能团时,氢键成为主要的吸附作用力,极性官能团(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等)中的氢原子可与电负性较大的原子如硫、氧、氮、氯等的孤对电子作用,形成键角约 180° 的氢键(直线形 σ 键),氢键的强度是范德瓦尔斯力的 $5\sim 10$ 倍。值得注意的是,溶液中的水分子也会与吸附剂表面的极性官能团(含氧、硫等)形成氢键,与吸附分子争夺吸附剂表面的吸附位点,这样便会削弱吸附剂的去除能力。因此在计算模拟吸附机理时,通常引入溶剂化系数对吸附过程进行修正。除此之外,当吸附质分子中含有 π 电子($-\text{C}=\text{C}-$),可与同样带有 π 电子的吸附剂表面形成 $\pi-\pi$ 相互作用,进而形成强吸附构型,例如环境激素类分子(BPA、四环素等)在氧化石墨烯表面的吸附作用。这类 $\pi-\pi$ 相互作用可以通过 Raman、核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)、荧光等光谱技术证实。静电作用力与表面电荷分布有关,若吸附质与吸附剂表面带相反电荷,两者之间即可以通过静电吸引力结合,反之则为静电斥力。静电作用与吸附体系中的 pH 值有关,例如随着溶液中 pH 值的升高,天然有机质分子或酚类化合物为负电荷阴离子态,而碳类材料表面富含电子,静电斥力将大大削减对材料的吸附性能。除此以外,吸附剂和吸附质之间也可以以共价键或配位键的方式络合在吸附剂表面,如金属与氧原子之间,由于共价键的键能相对较大,以共价键方式吸附到吸附剂表面的吸附质分子相对不容易脱附。共价键作用在实验上可以通过红外光谱(Infrared Spectroscopy, IR)、X 射线光电能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)或 NMR 等技术验证。

一个吸附体系中,吸附过程通常取决于多种作用力,它们相互促进或制约。通常来说,通过范德瓦尔斯力发生吸附作用的过程为物理吸附,而有化学键力参与吸附的过程称为化学吸附。目前的实验研究一般只能说明哪些作用力对吸附过程产生影响,但无法对各种作用力的贡献大小进行定量评价。而且,吸附作用力与实验条件的变化和吸附质、吸附剂的特性都有关系,任何因素的改变都有可能引起作用力贡献大小的改变。

1.3 宏观实验与吸附模型

一定条件时吸附质从液相转移到吸附剂表面中一般需要三个过程:(1)膜扩散过程,即吸附质分子穿过吸附剂表面的一层假想液体薄膜层进而从水相扩散到吸附剂表面;(2)内扩散过程,即吸附质分子从表面进入吸附剂内部孔隙结构内开始扩散,继而到达细孔内表面;(3)吸附过程,即吸附质分子与表面吸附位点结合。吸附过程的总速率由以上三个过程中最慢的决定,也称为决速步。一般而言,吸附反应的速度很快,因此吸附过程的总速率主要由膜扩散和内扩散共同控制。宏观吸附实验可以观察吸附剂在不同环境条件下对目标污染物的吸附行为,通过对各批次吸附结果进行对比、分析和讨论,可以得到在吸附过程中不同种类的吸附剂材料最佳投用温度、pH 值、离子强度以及反应时间等大量参数。将宏观吸附实验所得到的实验数据拟合,并与相关文献资料对比,可以作为研究吸附机理的重要参考依据。

1.3.1 材料的制备与改性

自纳米材料问世以来,制备低成本、高产率、操作简便的纳米尺寸材料始终是纳米科学界的一个巨大挑战。广义来看,纳米材料的合成主要涉及结构设计与原子堆砌,从这一理念出发,根据纳米量级材料的合成途径,可将现有的制备工艺分为自上而下法和自下而上法两种。其中自上而下法主要是通过物理方法或化学方法对块状结构固体进行破碎从而得到纳米量级颗粒^[4]。其中,物理方法是利用光电子(光学平板刻蚀法)、电子(电子束平板刻蚀法)、离子(离子束平板刻蚀法)等微电子学工艺对块状结构进行结构破坏与重塑;化学方法主要是引入化学蚀刻剂(如强酸或强碱)或在热环境下对原材料进行分解与重建。19世纪60年代,John Benjamin首次利用金属熔合法合成均一相态纳米金属氧化物粒子(Y_2O_3 、 ThO_2 和 Al_2O_3)。自此以后,非均相机械法开始大量出现在纳米材料、纳米复合物或纳米准晶体材料的合成工艺中。自上而下法最大的缺陷是所得结构表面不完整,经常出现明显的晶格缺陷,然而该方法依然在金属氧化物纳米材料的制备中占据着重要的位置。自下而上法则是在原子或分子前体的基础上从底部开始逐步构造,即从原子、分子或团簇出发,通过一定聚合方式,将单体物质连接生长从而形成具有一定晶型的纳米材料。这一过程通常需要利用共沉淀工艺(如原子层沉积、化学气相沉积等)和分子自组装来控制配体或表面活性剂的快速成核,其所在的较为严苛的外部环境对晶型材料的生长方向有着决定性的影响。

为了提高纳米材料的吸附性能,学者们开展了大量的关于材料表面预改性的研究。例如,通过一定方式组装两种或多种材料以期获取兼具多种性能优势的复合材料;引入羧基化、重氮化、酰胺化、自由基激发、氟化或酯化等化学反应,以重建共价键的方式向材料表面修饰有益于吸附发生的极性官能团,如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等,以提高材料表面的吸附位点与吸附稳定性。仪器表征结果显示,改性后的功能性纳米材料,其物理性质(静电势、润湿性、分散性、晶型等)与化学性质(官能团组成)等都将发生明显变化,均相化的纳米粒子由于表面带电性的消除可以阻止材料自身团聚,良好的分散度与丰富的官能团大大增加了材料的活性位点;通过对批量实验结果数据进行拟合与分析,发现部分材料的饱和吸附量增加,吸附速率变大,且更广泛应用于宽 pH 值范围内;引入理论计算分析后发现材料与污染物之间的界面结合力也随之得以改善。因此,通过合理的改性处理,可使材料更有利于其通过表面络合、物理吸附、化学吸附等方法对水体中污染物进行去除。

Zhang 等^[5]利用模板刻蚀法制备了一种高比表面积的材料 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (图 1-1)。首先通过对含有甲壳素材料煅烧,形成具有中空结构的 CaCO_3 模板,进而在模板内进行 C_3N_4 内合成,使 C_3N_4 均匀附着在模板表面并分散排布,最后通过 HCl 溶液浸泡去除 CaCO_3 模板。该方法在保留 C_3N_4 对铀酰高结合能力的基础上,充分利用了模板材料良好的孔径分布优势,最终极大提高了材料在铀酰废水中的去除性能。

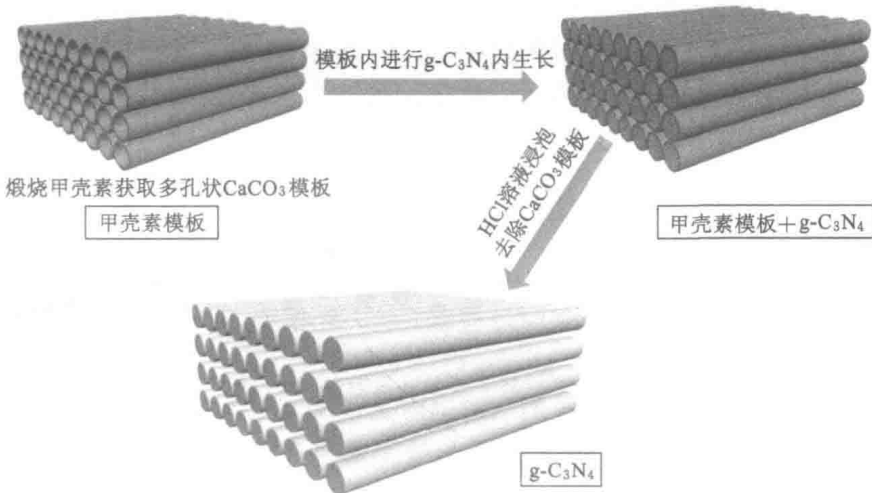


图 1-1 模板刻蚀法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的过程^[5]

Yao 等^[6]以 GO@LDH 复合材料为基础,在水热条件下引入甘油基团,该

改性材料对 U(VI) 的最大吸附量可达 160 mg/g, 远高于 GO(92 mg/g) 和 LDH (69 mg/g)。Zou 等^[7] 首先合成了 Ca-Mg-Al-LDH 材料, 继而通过 500 °C 高温煅烧, 由于煅烧减少了材料的团聚, 从而增大了层间距, 材料表面配位能力得以优化, 因此该材料对 U(VI) 的最大吸附量为 486.8 mg/g, 远高于煅烧前的 132.5 mg/g。

为了提高材料的重复利用率, 学者们开始在原吸附材料中引入磁性基团进行改性。以铁元素为主的氧化物具有特殊的磁响应特性, 可以通过简单的磁性吸附完成在水体环境中的富集与二次利用。在众多类别的铁氧化物纳米材料中, 由于 Fe₃O₄ 具有较大的比表面积, 负电性氧位点不仅可以金属离子与有机物分子的吸附提供一定量的活性附着点, 也有助于其他材料的附着与磁性改性, 加之其具有良好的环境相容性, 常被用于环境功能性纳米材料的磁性改性。Zhao 等^[8] 制备了偕胺肟(AO)功能化的 Fe₃O₄@SiO₂(Fe₃O₄@SiO₂-AO)核壳磁性微球。改性后的材料 Fe₃O₄@SiO₂-AO 的饱和磁化量为 50.2 emu/g, 相对于纯 Fe₃O₄ 材料(64.6 emu/g)有所降低, 但在外加磁场情况下, Fe₃O₄@SiO₂-AO 材料依然可以在 30 s 内从溶液中分离。

1.3.2 吸附动力学模型

吸附动力学曲线主要用来描述吸附量随吸附作用时间的变化, 一般分为三个阶段: ① 首先, 由于吸附剂表面丰富的吸附位点, 吸附量快速上升; ② 然后, 随着吸附位点被吸附质分子占据, 已吸附的吸附质分子会排斥其他吸附质分子继续占据剩余吸附位点, 因此吸附量增速开始变缓; ③ 最后, 吸附速率与脱附速率持平, 达到动态平衡。在动力学宏观实验中, 追踪测量不同反应时间后溶液中污染物的剩余浓度并建立浓度—时间动力学变化曲线, 通过对数据进行模型拟合分析后便可获得吸附动态行为的重要信息。目前常见的动力学模型有: 拟一级动力学模型、拟二级动力学模型、Elovich 模型和孔扩散模型。

拟一级动力学模型(Lagergren pseudo-first order model)是由 Lagergren 最早提出, 用于描述固液界面上吸附过程速率的一个模型, 其表达式为:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1-1)$$

式中, q_t 为某一时刻单位质量吸附剂的吸附量, mg/g; q_e 为吸附平衡时单位质量吸附剂的吸附量, mg/g; k_1 为一级动力学吸附速率常数, h⁻¹; t 为吸附反应进行的时间。

其线性形式为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1-2)$$

作 $\ln(q_e - q_t) - t$ 图, 所得直线的斜率即为 k_1 。需要注意的是, 拟一级动力

学模型并不适用于吸附全过程,仅用于描述吸附初期的动力学行为。

拟二级动力学模型(lagergren pseudo-second order model)常用于拟合化学吸附过程,其表达式为:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (1-3)$$

式中, k_2 为二级动力学吸附效率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$ 。

其线性形式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (1-4)$$

吸附质从溶液相转移至固相吸附剂表面,通常需要经历液膜扩散和表面吸附等过程,与拟一级动力学模型相比,拟二级动力学模型更为真实地反映吸附的全过程。如图1-2所示,溶质分子的吸附全过程可分为:(1)溶剂分子到达吸附剂表面,完成最外层水分子层间的液膜扩散(过程I);(2)继而向吸附剂孔内扩散形成孔扩散过程(过程II);(3)到达吸附剂孔内表面并与表面活性位点进行络合完成吸附(过程III)。

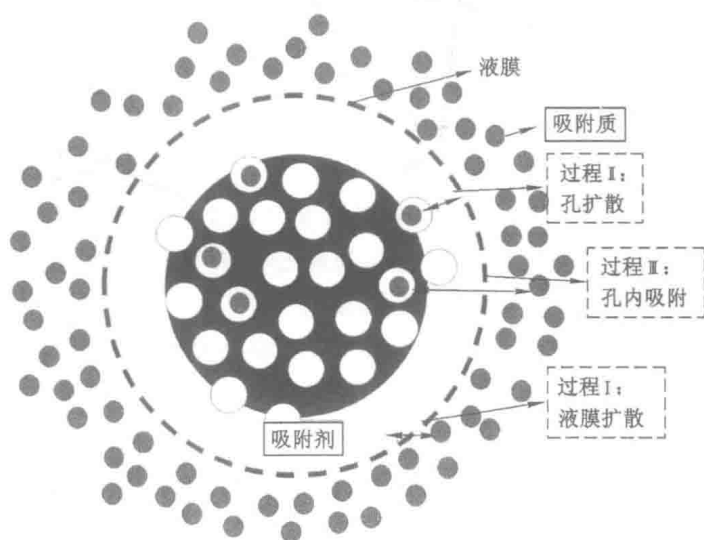


图 1-2 吸附质在溶液中被吸附的全过程

液膜扩散模型(liquid film diffusion model)主要用于描述吸附质分子穿越溶液分子进入吸附剂外表面的动力学机制,其表达式为:

$$\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = -k_{fd} t + c_2 \quad (1-5)$$

式中, k_{fd} 为液膜扩散系数, $\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-0.5})$; c_2 为扩散系数,常数。

Weber 和 Morris 于 1963 年提出了孔扩散模型 (intra-particle diffusion model), 其表达式为:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C_i \quad (1-6)$$

式中, k_{id} 为粒子内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h}^{0.5})$; C_i 为与界面厚度有关的参数, 反映了边界层效应, mg/g 。

建立 $q_t-t^{0.5}$ 图, 如果两者呈线性关系并通过原点, 则吸附由内扩散过程控制, 所拟合直线的斜率即为 k_{id} ; 若所拟合直线不通过原点, 则截距越大, 膜扩散在吸附速率控制过程中的影响也越大。

Wei D L 等^[9]探讨了氨基化改性后生物质材料花生壳 (PNN) 与原材料 (PN) 对核废水中 U(VI) 的动力学吸附规律 (图 1-3), 根据宏观实验结果, 利用拟一级模型 [式 (1-1)] 与拟二级模型 [式 (1-4)] 分别对其进行拟合 [图 1-3(a)、图 1-3(b)]。从图 1-3 可以看出其更符合拟二级模型, 对比拟合相关系数 (R^2), 可以看出该吸附过程更符合拟二级吸附模型, 说明 U(VI) 的吸附存在表面吸附、孔内扩散吸附等过程。利用式 (1-5) 和式 (1-6) 进一步分析吸附质主要决速过程。从图 1-3(c) 和图 1-3(d) 可以看出, 线性拟合出现两个阶段, 说明液膜扩散与孔扩散均对吸附速率有着不可忽略的影响。

Wang X X 等^[10]通过宏观实验分析了 Co(II) 在 GO 表面的动力学过程, 从曲线中可以看出 Co(II) 离子的吸附进程非常快速, 这主要是由于 GO 表面存在丰富的氧原子, 其表面的电负性可与 Co(II) 快速络合完成吸附; 当吸附位点逐渐被 Co(II) 离子占据后, Co(II) 的降解速度开始变缓, 直至动态平衡。通过拟一级与拟二级动力学模型拟合后, 拟一级模型对应更高相关系数 ($R^2 = 0.999$) 证实了化学吸附在该吸附过程中的重要地位。

Yao W 等^[11]研究双金属氧化物 (LDO) 负载壳聚糖后的复合材料 (LDO-C) 对废水中 U(VI) 的吸附, LDO 对 U(VI) 的最大吸附量在 4 h 内快速上升至 216.5 mg/g (阶段 I), 继而吸附变缓慢直至终点 (阶段 II)。与此相比, 改性后材料 (LDO-C) 在大约 2 h 内完成阶段 I 的吸附量快速增长期, 且阶段 II 的最终饱和吸附量明显高于 LDO。其原因主要是壳聚糖改性后的材料可以大量扩增材料表面的活性位点同时降低孔内扩散阻力, 说明表面位点吸附与孔内扩散是影响吸附进程快慢的主要因素。

1.3.3 吸附热力学过程

吸附属于一种自发性反应, 反应前后其体系整体呈现自由能减小的趋势。通过分析不同温度下吸附剂对吸附质的去除能力, 可以深入探究吸附反应的去除机理与热力学行为。热力学研究的基本方法是用热力学状态函数来描述某个