

花生壳生物吸附剂的制备及其

在含染料废水治理中的应用

H

UASHENGKE SHENGWU XIFUJI DE ZHIBEI JIQI
ZAI HANRANLIAO FEISHUI ZHILIZHONG DE YINGYONG

宋应华 许 惠◎著



重庆大学出版社

花生壳生物吸附剂的制备 及其在含染料废水治理中的应用

宋应华 许 惠 著

重庆大学出版社

内容提要

花生壳生物吸附剂具有无毒无味、吸附性能好等优良特性,其吸附性能经化学改性后可得到显著提高,这种新型生物吸附剂在化工、环境、食品等领域内具有广阔的应用前景,已越来越引起人们的广泛关注。本书主要介绍溶液吸附的基本理论及目前存在的一些问题,讨论了吸附过程的主要影响因素;花生壳生物吸附剂的整体应用情况;花生壳生物吸附剂的主要化学改性方法;花生壳生物吸附剂对废水中染料的吸附特性等。

本书可作为化工及环境类专业研究生、本科生、专科生的教材及教学参考书,也可供从事这方面工作的科研及工程开发人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

花生壳生物吸附剂的制备及其在含染料废水治理中的应用/宋应华,许惠著.—重庆:重庆大学出版社,2017.3

ISBN 978-7-5689-0408-7

I. ①花… II. ①宋… ②许 III. ①生物—吸附剂—制备 ②生物—吸附剂—应用—染色废水—废水处理 IV. ①TQ424.3 ②X703.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 034065 号

花生壳生物吸附剂的制备 及其在含染料废水治理中的应用

宋应华 许 惠 著

策划编辑:杨粮菊

责任编辑:李定群 姜 凤 版式设计:杨粮菊

责任校对:邹 忌 责任印制:赵 晟

*

重庆大学出版社出版发行

出版人:易树平

社址:重庆市沙坪坝区大学城西路 21 号

邮编:401331

电话:(023)88617190 88617185(中小学)

传真:(023)88617186 88617166

网址:<http://www.cqup.com.cn>

邮箱:fxk@cqup.com.cn (营销中心)

全国新华书店经销

重庆市国丰印务有限公司印刷

*

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:8.75 字数:218 千

2017 年 3 月第 1 版 2017 年 3 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5689-0408-7 定价:48.00 元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换

版权所有,请勿擅自翻印和用本书

制作各类出版物及配套用书,违者必究

前言

我国年产花生约 600 万 t,在花生的加工过程中,会产生 200 万 t 左右的花生壳,除了少量花生壳被当作纤维板的原材料以外,其余大部分被用作燃料燃烧或直接抛弃,这对花生壳所具备的经济潜力而言是一种巨大的浪费。研究发现,花生壳可直接用作吸附剂,一方面是由于其物理结构上孔隙率较高,具有较大的比表面积,可以与染料进行物理吸附;另一方面,花生壳表面含有丰富的纤维素和木质素,由于这些分子表面含有大量羟基、羧基等活性官能团,可以与染料通过离子交换等方式结合,从而可用于含染料废水的处理。

如果将花生壳直接用作吸附剂处理含染料废水,存在着诸多问题,首先,花生壳的吸附能力有限;同时,由于花生壳表面所含可溶性有机物的溶解,会导致水中化学耗氧量增加,甚至其本身就会使水体着色;除此之外,对于花生壳而言,其物理强度较差,通常没有足够的强度直接用于废水处理。而通过对花生壳表面所含有的不同反应基团进行化学改性和交联,不但可以有效地改善其物理强度,还可以提高所制备吸附材料的吸附性能。故在将花生壳用作吸附剂的实际过程中,通常还需要对其进行化学改性,以改善它们的物理化学性能,使其表面的活性官能团的数目提高,从而提高其对染料的吸附能力。

通过对花生壳及化学改性后花生壳的吸附性能的研究,我们发现这种新型吸附剂在化工、环境、食品等领域内具有广阔的应用前景。为此,笔者进一步深入研究花生壳的化学改性条件以制备出吸附性能优良的吸附剂,同时考察所制备吸附材料的吸附热力学、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。本书内容是笔者近几年来研究成果的总结,其中部分内容已经在全国及国际学术会议上交流或在期刊上发表。

全书共包含 4 章。第 1 章介绍吸附的基本理论及目前存在的一些问题,讨论了影响吸附过程的一些因素。第 2 章介绍花生壳生物吸附剂的整体应用情况。第 3 章详细介绍花生壳生物吸附剂的几种化学改性方法。第 4 章介绍花生壳生物吸附剂对废水中染料的吸附特性。第 3 章和第 4 章是本书的重点。

为了便于读者对所介绍知识的理解,书中部分章节列有例题。每章后列有参考文献,以供读者查阅。

在本书完稿之际,我十分感谢我的博士生导师——朱家文先生,正是在先生的亲自指导下我开始了吸附分离方面的研究,先生严谨治学、诲人不倦的精神使我受益匪浅。同时也十分感谢重庆工商大学环境与资源学院的傅敏、李宁、陈盛明、任建敏等各位教授,在从事吸附和其他课题的长期合作研究中,他们都曾给予我热心的帮助,再次谨向他们表示衷心的感谢。我要感谢本书的合著者,许惠女士,正是有她在日常教学和科研工作中的长期合作,才有了本书的顺利出版,同时,她还负责撰写了本书第2章、第3章和第4章中部分内容。我还要感谢我的学生们,是他们努力工作使我们的研究工作有了良好的进展,其中部分成果被本书引用。最后,我要感谢我的妻子吴静,没有她经常不断地鞭策和鼓励,这本书也是不能完成的。

由于笔者水平有限,书中定有不当和错误之处,敬请读者不吝指教。

宋应华

于重庆工商大学

2016年11月

目 录

第 1 章 吸附原理	1
1.1 吸附分离过程的分类	2
1.1.1 按操作方式分	2
1.1.2 按作用机理分	2
1.1.3 按作用力本质分	3
1.2 吸附剂	3
1.2.1 活性炭吸附剂	4
1.2.2 矿物吸附剂	4
1.2.3 固体废弃物吸附剂	4
1.2.4 改性生物质吸附剂	5
1.2.5 农业废弃物吸附剂	5
1.2.6 纳米材料吸附剂	5
1.2.7 大孔树脂吸附剂	5
1.2.8 吸附剂的物理性能	6
1.3 吸附平衡	8
1.3.1 平衡关系式	8
1.3.2 吸附热力学	13
1.4 吸附速率	18
1.4.1 液膜(气膜)扩散速率方程	18
1.4.2 颗粒内扩散速率方程	18
1.4.3 总传质速率方程	19
1.4.4 内、外扩散影响的消除	19
1.5 吸附分离工艺	20
1.5.1 间歇搅拌槽吸附	20
1.5.2 固定床吸附	24
1.5.3 流化床吸附	28
1.5.4 移动床和模拟移动床吸附	28
1.6 影响吸附的因素	29

1.6.1	搅拌槽吸附	29
1.6.2	固定床吸附	32
第2章	花生壳生物吸附剂	34
2.1	花生壳的化学组成	35
2.2	花生壳的物理性能	36
2.3	花生壳生物吸附剂的应用	36
2.3.1	花生壳用于吸附水体中重金属离子	36
2.3.2	花生壳用于吸附水体中染料	39
2.3.3	花生壳用于吸附其他有机污染物	40
第3章	花生壳改性生物吸附剂的制备	42
3.1	过程研究方法	42
3.1.1	选表与表头设计	43
3.1.2	实验设计及数据分析	45
3.2	甲醇改性	48
3.2.1	改性原理	48
3.2.2	花生壳预处理	48
3.2.3	单因素实验	48
3.2.4	正交试验	51
3.2.5	吸附材料的表征	54
3.3	环氧氯丙烷改性	54
3.3.1	改性原理	54
3.3.2	花生壳预处理	54
3.3.3	单因素实验	54
3.3.4	正交实验	57
3.4	氨基改性	59
3.4.1	改性原理	59
3.4.2	花生壳预处理	60
3.4.3	单因素实验	60
3.4.4	正交实验	63
3.5	甲酸甲醛改性	65
第4章	花生壳生物吸附剂染料吸附特性	66
4.1	花生壳吸附水溶液中日落黄	67
4.1.1	过程参数对吸附的影响	67
4.1.2	吸附热力学性质	73
4.1.3	吸附动力学性质	78
4.1.4	固定床吸附过程	81
4.1.5	吸附剂的再生	85
4.2	乙二胺改性花生壳吸附水溶液中日落黄	88
4.2.1	过程参数对吸附的影响	88

4.2.2	吸附热力学性质	92
4.2.3	吸附动力学性质	96
4.2.4	吸附剂的再生	99
4.3	甲醇酯化改性花生壳吸附水溶液中铬蓝黑	100
4.3.1	过程参数对吸附的影响	100
4.3.2	吸附热力学性质	103
4.3.3	吸附动力学性质	107
4.4	环氧氯丙烷改性花生壳吸附水溶液中茜素红	109
4.4.1	过程参数对吸附的影响	109
4.4.2	吸附热力学性质	113
4.4.3	吸附动力学性质	116
参考文献		119

第 1 章

吸附原理

吸附(Adsorption),是指在一定的操作条件下,流体(液体或气体)与固体多孔物质接触时,流体中的一种组分或多种组分从液相或气相转移到固相,并附着在其内外表面上,从而达到分离目的的过程。吸附操作,则是指利用固体吸附的原理,从液体或气体中除去有害成分或提取回收有用目标产物的过程。吸附操作中,所使用的固体一般为多孔性颗粒,具有较大的比表面积,称为吸附剂(Adsorbent),而在固体表面上被吸附或被富集的物质则称为吸附质(Adsorbate)。

在气-固、液-固、气-液、液-液等不同相界面上均可发生吸附现象。这是因为,位于相界面与相内部分子或原子所受的作用力情况是不一样的。当采用固体物质作为吸附剂时,固体内部分子或原子所受作用力总和为零,处于平衡状态,而位于相界面上的分子或原子所受作用力分别来源于不同的两相分子或原子,处于不对称受力状态,所受合力指向固体内部,这就产生了表面吉布斯自由能。液体可以通过自身表面的收缩来降低吉布斯自由能,而固体则只能利用其表面的剩余力,来捕捉其可以接触到的其他微粒,使这些微粒吸附在其表面上,以达到平衡力场、降低表面吉布斯自由能的目的。这样就使其能从与之接触的物流中吸附分子、原子或离子,并在其表面形成单分子层或多分子层分布。

在人类生活中,吸附过程很早就为人们所熟知并加以应用。从马王堆出土的 2 000 多年前的西汉墓中残存有木炭这一事实就足以说明。在生产上,人们经常采用吸附操作进行原料液的脱色、除臭、吸湿、目标产物的提取、浓缩和粗分离等各个方面操作,并很早就实现了其工业规模应用,近 20 年来,吸附过程发展得更为迅速。

在一定的操作条件下,吸附剂对目标物质的吸附量随着吸附剂表面积的增大而增大,因而,比表面积越大的物质,例如,粉末状或具有多孔性质的物质,通常具有很好的吸附性能。其中,活性炭、各种矿物质(膨润土、蒙脱石、海泡石、坡缕石等天然矿物及化学改性矿物)、固体废弃物(炉渣、煤渣、活性污泥等)、改性生物质、废弃农作物、纳米材料以及高分子合成材料等被广泛应用于各类吸附过程。

1.1 吸附分离过程的分类

1.1.1 按操作方式分

根据操作方式的不同,可将吸附操作分为间歇操作和连续操作。按照吸附分离装置进行分类,吸附又可分为搅拌槽吸附、固定床吸附、移动床吸附和流化床吸附等。移动床和流化床吸附主要应用于处理量较大的过程,目前在废水治理中还未见应用。相比较而言,搅拌槽吸附和固定床吸附则应用得较多。

1) 搅拌槽吸附

搅拌槽吸附通常是在带有搅拌器的釜式吸附槽(一般高径比为 1~3)中进行的。在搅拌槽吸附过程中,吸附剂颗粒悬浮于溶液中,对溶液进行剧烈搅拌或振荡,使溶液呈现出湍动状态,因而吸附剂颗粒表面的液膜阻力较小,有利于液膜扩散控制的传质过程。

这种工艺所需设备简单,在实验室通常使用恒温振荡器进行。但是该操作不易实现吸附剂的再生;同时由于该操作为间歇操作,不利于实现自动化控制;且由于剧烈搅拌作用,吸附剂容易破碎,使得吸附剂的寿命缩短。

2) 固定床吸附

固定床吸附的主要设备为装有固体颗粒吸附剂的塔式设备(一般高径比为 3~30)。在吸附塔中,吸附剂颗粒被均匀地堆放在多孔支撑板上,流体自上而下或自下而上通过静止不动的颗粒吸附剂床层,故而称为固定床吸附。

由于吸附塔结构简单,操作方便,易于实现自动化控制,同时吸附剂床层再生方便,吸附剂寿命较长,故固定床吸附操作是目前应用最为广泛的吸附分离操作方式。

1.1.2 按作用机理分

按照作用机理,吸附分离又可分为位阻效应、动力学分离和平衡分离过程 3 种。

1) 空间位阻作用

这类吸附分离主要针对沸石和分子筛吸附剂而言,沸石和分子筛晶体结构中具有均匀的小内孔,只有当吸附质分子线度与晶内孔径相近,其直径小于内孔径,且形状适宜的分子才能扩散进入吸附剂微孔结构中,而较大直径分子和其他形状分子则被阻挡在外。其典型应用就是采用沸石分子筛从 n -烷烃中分离正构烷烃。

2) 动力学分离

利用待分离体系中不同分子在吸附剂中具有不同的扩散速率,从而实现混合物分离的过程。例如,利用人为非定常态变压吸附(Pressure Swing Adsorption, PSA)分离空气中的 O_2 和 N_2 就是典型的动力学分离过程。由于空气中 O_2 和 N_2 的动力学直径不同, O_2 在炭分子筛中的扩散系数比 N_2 的扩散系数要大两个数量级,当干燥的空气通过装有的炭分子筛吸附剂颗粒的固定床吸附床层时,空气中的 O_2 被迅速吸附,而大多数 N_2 则随气流带出。

3) 平衡分离

平衡分离是基于待分离体系中不同物质的平衡吸附来完成的,因而称为平衡分离过程。

大多数吸附分离过程均属于平衡分离过程。

1.1.3 按作用力本质分

按照作用力的本质不同,吸附过程又可分为物理吸附、化学吸附和离子交换吸附。

1) 物理吸附

物理吸附基于吸附剂与吸附质之间的分子间引力,即范德华力,吸附质在吸附剂上吸附与否以及吸附量的多少主要取决于吸附质与吸附剂极性的相似性及溶剂的极性。

物理吸附一般发生在吸附剂的整个自由表面,选择性较弱;其吸附热较小,一般为 $20.9 \sim 41.8 \text{ kJ/mol}$;物理吸附可在吸附剂表面形成单层或多层分子吸附;物理吸附是可逆的,解吸过程较容易进行,可通过改变温度、pH 值和盐浓度等条件来实现吸附质的物理条件脱附(Desorption);同时,物理吸附速率较快,易于达到平衡。

2) 化学吸附

化学吸附是吸附剂表面活性点与吸附质之间进行化学结合,从而发生电子转移与重排或电子对共用形成化学键或生成表面配位化合物等方式所产生的吸附现象。

产生化学吸附的吸附剂分子通常含有羟基、氨基及羧基等具有良好吸附、交联作用的基团,故其选择性较强;化学吸附过程类似于表面化学反应,典型吸附热为 200 kJ/mol ,高于物理吸附过程,故可以通过测定吸附热来判断一个吸附过程是物理吸附还是化学吸附;由于过程中涉及化学键的生成,故化学吸附一般为单分子层吸附;化学吸附过程稳定,不可逆,不易脱附,其洗脱过程需要采用能破坏其化学结合的化学试剂为洗脱剂。化学吸附较慢,不易达到平衡。

在同一过程中,通常既存在物理吸附过程,又存在化学吸附过程,二者难以截然分开。当温度不同时,主导吸附会发生变化。一般而言,低温易发生物理吸附,高温易发生化学吸附。

3) 离子交换吸附

离子交换吸附通常称为离子交换,该过程中所用吸附剂称为离子交换剂。离子交换剂表面含有极性分子或离子基团,通过静电引力吸附带有相反电荷的离子,形成双电层,在吸附过程中发生电荷转移。离子交换能力的强弱主要取决于交换离子的电荷,离子所带电荷越多,其吸附力也就越强。离子交换吸附的特点包括吸附区域为极性分子或离子基团,故其选择性较好;吸附可为单层,也可为多层;离子交换吸附为可逆过程,可通过调节 pH 值或提高离子强度等方法进行洗脱。

在分离过程中,大多数吸附操作主要基于物理吸附过程,化学吸附现象应用得较少,而离子交换吸附近年来运用得越来越多。

1.2 吸附剂

在吸附操作中,所使用的固体多孔物质称为吸附剂(Adsorbent),它使吸附分离过程得以进行的支撑。在实际科学研究和生产过程中,吸附剂的选择是吸附过程中最关键的环节之一。选择吸附剂时不但要使其吸附性能好,处理效率高,而且还要考虑到过程的经济性和吸附剂的再生性能。要具备上述性能,则要求吸附剂具有较大比表面积、适宜的孔结构和表面结构,对

吸附质有较好的选择性吸附能力,一般不与吸附质和溶剂介质发生化学反应,制备方便、便于再生,同时应具有良好的机械强度。

吸附剂可按照孔径大小、颗粒形状、化学组成等进行分类,例如,大孔、介孔、微孔吸附剂,粉状、颗粒、条状吸附剂,极性和非极性吸附剂等。

吸附剂可用于有害气体的去除或富集、液体和气体的精制、有用物质的回收等。在废水治理领域常用的吸附剂有活性炭、各种矿物质(膨润土、蒙脱石、海泡石、坡缕石等天然矿物及化学改性矿物)、固体废弃物(粉煤灰、炉渣、煤渣、活性污泥等)、改性生物质、农业废弃物、纳米材料以及大孔树脂吸附剂等。

1.2.1 活性炭吸附剂

活性炭(Active carbon)是使用最为普遍的一类吸附剂,它是一种多孔、含碳物质的颗粒粉末。生产活性炭的原料是一些含碳的生物有机物质(包括煤、焦炭、沥青、木材、椰壳、果壳等在内),其中煤、果壳是主要原料,通过物理法或化学法进行制备。物理法是经过高温炭化、活化等一系列加工过程,制成活性炭;而化学法是利用某些化学试剂(如 ZnCl_2 , H_3PO_4 等)进行浸渍,之后再经过高温处理,从而得到活性炭。活性炭具有来源广泛、比表面积大、吸附性能好及化学性质稳定、再生容易、成本低廉等优点;但是,活性炭的标准较难控制,其色黑、质轻、易粉化而造成环境污染。

活性炭为非极性吸附剂,对于溶解在极性介质中的非极性物质具有较强的吸附作用。例如,其在水溶液中的吸附性能最佳,可用于分离水溶性成分,而在有机溶剂中的吸附作用则较弱。通常情况下,活性炭的吸附作用主要分为物理吸附和化学吸附,物质在活性炭上的吸附为二者的综合作用。

近年来,国内外对活性炭吸附处理金属废水、染料废水以及水溶性有机物等的研究较多。

1.2.2 矿物吸附剂

天然矿物如黏土、矿石等储量丰富、原料价格低廉,应用前景十分广阔。常用作吸附剂的天然矿物主要有沸石、膨润土、蒙脱石、海泡石和坡缕石等。由于各类矿石具有较高的吸附性能而被广泛地应用于金属废水、印染废水的处理。

沸石是一种含水架状结构的多孔硅铝酸盐矿物质。构成沸石骨架的最基本结构是硅氧四面体(SiO_4)和铝氧四面体(AlO_4),结构中充满了大量的空腔和孔道,具有较大的开放性和比表面积,可与碱、碱土金属阳离子等进行交换,具有良好的离子交换性能和选择性吸附性能。

膨润土是以蒙脱石为主要成分的黏土岩,而蒙脱石是2:1层结构矿物质,由两层硅氧四面体夹一层铝氧四面体形成基本结构单元,使其能与溶液中的阳离子进行离子交换。另外,蒙脱石矿物晶粒较小,具有较大比表面积,使膨润土具有较强的吸附性能。

研究者们对天然矿物结构进行改性,还可进一步提高矿物吸附剂对金属、染料废水的吸附性能。对天然矿物的改性已成为新型吸附剂开发的研究热点。

1.2.3 固体废弃物吸附剂

粉煤灰、炉渣、煤渣、剩余污泥等固体废弃物来源广泛,成本低廉,长期堆置还易造成固废污染,对其进行综合利用,即可实现固废资源化利用,又能达到保护环境的目的。

粉煤灰是燃煤电厂排出的固体废弃物,煤灰中除含有氧化硅、氧化铝、氧化铁等氧化物外,还含有 10%~30% 的残碳,在炉膛内经高温炭化为焦炭,具有一定活性,同时粉煤灰为多孔结构,空隙率一般为 60%~75%,比表面积大,可将其用作水处理材料。

高炉渣是冶炼生铁过程中产生的副产物,也是冶金行业排放的主要固体废弃物之一。高炉渣的堆放不但占用土地资源,而且极易造成环境污染。高炉炼铁过程中的炉渣主要是采用水力冲渣的方式进行的,水淬炉渣内部晶相未发育完全,粒度小,表面活性强,性能稳定,在环保领域具有应用价值。

1.2.4 改性生物质吸附剂

生物质吸附剂是包含细菌、藻类、酵母、霉菌等在内的生物体及其衍生物。生物吸附剂利用生物体内特有的化学成分和结构特征来吸附金属离子或染料分子,例如,位于其细胞壁上的活性官能团和生物酶等对某些类型的染料就具有良好的吸附效果。

生物吸附剂品种多、来源广、价格低廉、操作简便、吸附量大、效率高,同时还可生物降解、不会造成二次污染,逐渐成为金属废水和染料废水处理中替代活性炭的廉价吸附剂。

1.2.5 农业废弃物吸附剂

农业废弃物主要包括植物根粉、秸秆、叶片、果壳等在内的生物质,例如,麦麸、稻壳、米糠、花生壳、椰子壳、核桃壳、树皮、橘子皮、废弃茶叶、玉米芯、甘蔗渣、各种秸秆、木屑等。农业废弃物的基本组成包括纤维素、半纤维素、木质素、蛋白质、提取物、脂类、单糖、碳水化合物以及淀粉等,这些物质含多种活性基团,可与染料分子及金属离子进行络合。

农业废弃物的表面疏松,具有较大孔隙,有较好的机械强度和化学稳定性,同时农业废弃物还具有来源广泛、价廉、污染少、可再生利用等优点,在废水治理领域中有极为广阔的应用前景。

1.2.6 纳米材料吸附剂

纳米材料是指颗粒尺寸为 1~100 nm 的微粒材料。在这个尺度范围内,材料通常表现出一些特殊性能。其中一个重要性能就是其具有高比表面积,表面含有大量的原子和活性位点,同时其孔径及表面化学性质可控,当被用作吸附材料时,其性能要显著优于传统的吸附材料。

自 2004 年被发现以来就受到热捧的石墨烯基纳米材料作为碳族元素的新型材料,具有疏水性表面,其比表面积大,表面原子周围缺少相邻原子,具有不饱和性,易与其他原子结合而趋于稳定,具有高反应活性,因此表现出优异的吸附性能。

1.2.7 大孔树脂吸附剂

大孔网状(Macroporous)聚合物吸附树脂,简称大孔网状吸附树脂,俗称大孔树脂吸附剂或大孔吸附树脂,是一类不含离子交换基团的交联聚合物,是 20 世纪 60 年代末离子交换技术领域中的重要发展之一。自从 1966 年美国 Rohm & Haas 公司合成了以交联聚苯乙烯和聚丙烯酸酯为基础的数种 Amberlite 系列非极性和中极性的大孔吸附树脂以来,各种不同性能的合成吸附树脂相继问世。目前,大孔吸附树脂已被广泛应用于废水处理领域,并已取得了显著成绩。

大孔网状吸附树脂在合成过程中,没有引入离子交换基团,只有多孔骨架,其孔径为 $5 \sim 10^5$ nm,比表面为 $1 \sim 1\,000$ m²/g,其性质与活性炭、硅胶等吸附剂相似,但在某些方面又比活性炭具有更大的优越性,例如,对有机物具有良好的选择性,可从稀溶液中分离出所需物质,缩减了生产流程,并且无机盐的存在非但不干扰吸附过程,反而有利于吸附;树脂的物理化学稳定性高,机械强度好,经久耐用;树脂再生容易,一般用水、稀酸、稀碱或有机溶剂即成,而且分离出来的物质灰分低;树脂品种多、可根据不同要求,改变树脂孔结构或极性,使用不同品种,可适用于吸附不同的有机化合物;树脂一般系小球状,其直径一般为 $0.2 \sim 0.8$ mm,因此料液通过时,有利于降低流体阻力;脱色能力高、效果不亚于活性炭。其缺点是树脂价格昂贵,吸附效果易受流速和溶质浓度等因素的影响。

按照大孔树脂吸附剂的极性,可从不同的介质中吸附不同的对象,例如,利用非极性大孔树脂,可从极性介质中吸附非极性物质;利用极性大孔树脂,可从非极性介质中吸附极性介质;而中等极性大孔树脂,则在上述两种情况下均具有一定的吸附能力。

1.2.8 吸附剂的物理性能

吸附剂的主要物理性能包括比表面积、孔径和孔径分布、颗粒尺寸和尺寸分布等。

1) 比表面积

单位质量体积或单位质量固体颗粒所具有的表面积称为比表面积 (Specific surface area),记为 a ,对于吸附剂而言,通常明确地定义为 1 g 固体吸附剂的总表面积。单位为 m²/g。

物理吸附过程在分离领域应用得较多。物理吸附通常只发生在固体表面分子直径级的厚度区域内,因而要使吸附剂具有足够大的吸附容量,必须要有足够大的比表面积。

比表面积是固体吸附剂最重要的性质之一。吸附剂的吸附容量,部分取决于比表面积的大小。因此,吸附剂通常都被制备成多孔性的,吸附剂微孔的几何性质能够影响总的吸附容量。

规则和无孔固体的比表面通常采用测量固体大小来计算比表面。对于多孔吸附剂,测量其比表面积的标准方法是基于气体在固体表面上的物理吸附(即 B.E.T 法)。用这种方法得出的表面积数值并不精确,为了测定表面积,必须鉴别达到单分子层吸附时的吸附量,而物理吸附可能吸附多层分子,测得的表面积可能不是吸附剂的有效面积。

多孔吸附剂的表面绝大部分是颗粒的内表面,孔的结构不同,物质传递的方式也不同。当有内扩散作用时,会影响表面的利用率而改变总的吸附速率。

2) 孔径和孔径分布

吸附剂内表面对于吸附过程的影响不仅与空隙空间的体积有关,还与空隙半径有关。所以需要知道微孔大小在吸附剂内的分布。吸附剂内孔道的大小、形状和长度都是不均匀的,根据 IUPAC,其孔道结构可分成 3 类:

- ①微孔,孔径约小于 2 nm;
- ②中孔,孔径为 $2 \sim 50$ nm;
- ③大孔,孔径大于 50 nm。

值得一提的是,由于颗粒中空隙分布的大小、形状以及长度等都是不均匀的,而且这些特性将随吸附剂的不同类型而改变。将这些复杂而紊乱的几何形状所形成的空隙空间称为微孔

(只是一种近似)。

孔体积,又称孔容积(简称孔容),是指每克吸附剂内部微孔所占有的体积,用 V_g 表示,单位为 cm^3/g 。其简易的测定方法为:将已知质量的试样在液体(如水)中煮沸,待赶走微孔中全部空气后,擦干外表面并称重,所增加的质量除以液体的密度,即得孔体积。更精确的测定方法为氦-汞法:先测定试样粒子所取代的氦体积,该体积仅为固体物质占据的体积,用 V_i 表示;然后,将氦除去,再测定试样粒子所取代的汞的体积。因常压下汞不能进入微孔,故该体积既包括固体物质所占据的体积,也包括微孔所占有的体积,两体积之差即试样中的孔体积。

孔体积分布,又称孔容分布,是指各种大小的孔体积在总孔体积中所占的比例。如果吸附剂的孔容分布很窄(如沸石吸附剂),其吸附选择性也就越强。常用的吸附剂,如活性炭,具有较宽的孔容分布,适用范围较广。通常采用压汞法或氮吸附实验测定吸附剂孔容分布。压汞法是根据汞有很大的表面张力,对大多数吸附剂表面都不润湿,因此采用汞孔度计将其压入孔中,所需压力 p 与孔半径 r 有关,该压力 p 与半径 r 呈反比变化。

3) 颗粒尺寸和尺寸分布

吸附剂颗粒尺寸应尽可能小,一方面可增加其比表面积,即增大外扩散的传质表面,同时还有效缩短内扩散的路程。当使用不同操作方式进行吸附操作时,所使用吸附剂的颗粒尺寸不尽相同。例如,当采用槽式操作时,可采用微米级的粉末吸附剂,如果太细则不易于过滤。

在任何情况下,均要求吸附剂颗粒尺寸均匀。这样所有颗粒的粒内扩散时间大体相同,以实现吸附剂的最大吸附效能。因此在使用吸附剂之前,通常要对其进行筛分。

除了上述物理性能外,经常使用到的物理性质还包括固体密度、颗粒密度、堆积密度和孔隙率等。

(1) 固体密度

固体密度又称真密度(True density),是指单位体积(不含孔体积)固体吸附剂的质量,即吸附剂骨架的密度,用符号 ρ_s 表示,单位为 g/cm^3 。密度瓶法是最常用的测定吸附剂固体密度的方法。将一定质量的吸附剂置于比重瓶中,加入某种可润湿液体(即能填充除骨架外的所有微孔和间隙)。根据密度瓶中吸附剂质量 m ,装满液体后密度瓶质量 w_1 ,装满液体和吸附剂样品的密度瓶质量 w_2 ,润湿液体密度 $\rho_{\text{液}}$ 可计算 ρ_s :

$$\rho_s = \frac{m\rho_{\text{液}}}{m + w_1 - w_2}$$

还可采用氦取代法进行测定:在气密瓶中加入质量为 m 的吸附剂,在加入不被吸附的气体(通常用氦)。空的气密瓶中的气体体积 V_1 与装有吸附剂中气密瓶中的气体体积 V_2 的差值即为吸附剂骨架体积,故:

$$\rho_s = \frac{m}{V_1 - V_2}$$

(2) 颗粒密度

颗粒密度也称表观密度(Apparent density),单位体积吸附剂颗粒(包含吸附剂物质的体积和其孔体积)的质量,用 ρ_p 表示,单位为 g/cm^3 。颗粒密度通常可采用汞取代法进行测定,即根据常压下汞不能进入微孔,只能进入大孔和颗粒间间隙,测定在常压下一一定质量吸附剂所能取代汞的体积。

(3) 堆积密度

堆积密度也称假密度,或堆密度(Packing density),用 ρ_b 表示,是指单位体积吸附剂床层的质量。 ρ_b 可在 100~500 mL 的量筒中进行测定。在振动条件下装入吸附剂,至体积不再改变时记录体积 V_b ,并称量吸附剂质量 m , $\rho_b=m/V_b$ 。

很显然,上述 3 种密度之间的关系为: $\rho_s>\rho_p>\rho_b$ 。

(4)孔隙率

吸附剂颗粒孔容积占总体积的分率,也称气孔率、孔度(Porosity),用 ϵ_p 表示。对于同一类型的吸附剂,孔隙率越大,吸附能力越强。

1.3 吸附平衡

在一定条件下,当流体(气体或溶液)与固体吸附剂接触时,流体中的吸附质即被吸附剂吸附,经过足够长的时间,吸附质在两相中的分配达到一个定值,称为吸附平衡。吸附平衡为一动态平衡。当流体中吸附质的浓度高于平衡浓度时,吸附过程继续进行,而当流体中的浓度低于平衡浓度时,吸附剂上的部分吸附质将被解吸出来,最终又会达成新的平衡。这种平衡关系决定了吸附过程的方向和极限,是设计吸附过程的依据。吸附剂吸附量、吸附选择性、吸附条件和洗脱条件的确定、混合物分离条件的选择等都必须建立在吸附平衡的基础上进行研究。吸附平衡还受温度的影响,温度的变化也会打乱平衡,最终在新的温度下重新达到平衡。

吸附平衡关系可以用不同的方法表示,为了便于研究,通常利用等温条件下达到平衡时吸附剂中吸附质的量 q 与吸附质在流体中的浓度 c (或压力 p),建立下述吸附等温式来进行表示:

$$q=f(c) \tag{1.1}$$

1.3.1 平衡关系式

等温条件下吸附剂的吸附量与吸附质的压力(或浓度)的关系曲线称为吸附等温线。在研究吸附特性和物质吸附分离工艺时需要测定吸附等温线。吸附剂的平衡吸附量随吸附质的压力(或浓度)的增大而增加。

用不同的吸附剂吸附不同的物质时,吸附等温线有多种形状。Brunauer 等将单组分气体吸附等温线分为 5 类,如图 1.1 所示。图中纵坐标为吸附量,横坐标为蒸气组分分压与该温度下饱和蒸气压的比值 p/p_s 。吸附等温线形状的差异是由于吸附剂和吸附质之间不同的分子

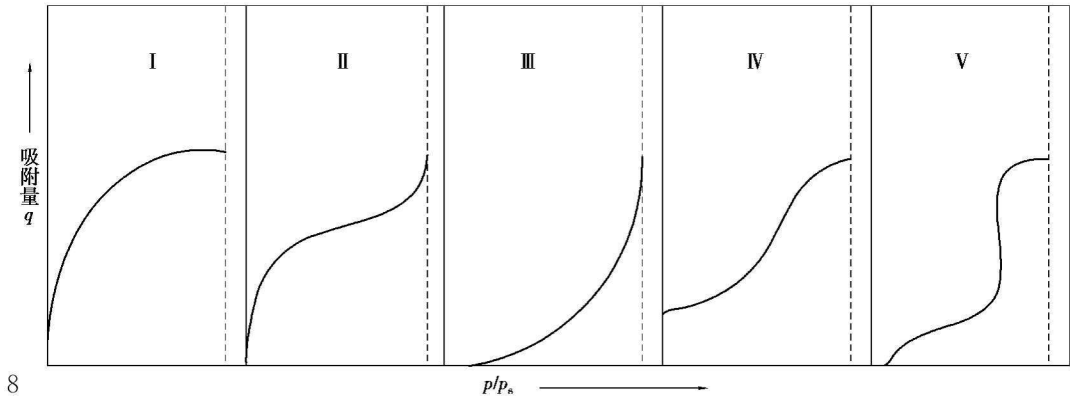


图 1.1 气相吸附时的 5 种典型吸附等温线

间作用力造成的。I 型为 Langmuir 型,表示吸附质分子在吸附剂上形成单分子层吸附;II 型为最普通的多分子层吸附;III 型较为少见,吸附气体量随组分分压的增加而增大,直至相对饱和值区域 1;IV 型是 II 型的变型,能形成有限的多层吸附;V 型偶然见于吸附质分子间相互作用力很大的情况。

如按吸附等温线在 c_e 与 q_e 关系直角坐标上曲线斜率变化情况进行分类,则又可分为 3 类,即优惠等温线(favorable isotherm)、线型等温线(linear isotherm)及非优惠等温线(unfavorable isotherm)。如果将 q_e 与 c_e 之间的函数关系表示成 $f(c_e)$ 的形式,则优惠等温线的斜率 $f'(c_e)$ 随着 c_e 增大逐渐降低;线型等温线的斜率 $f'(c_e)$ 为常数,而非优惠等温线的斜率 $f'(c_e)$ 则随着 c_e 增大而逐渐增大。

吸附等温线的数学描述称为等温吸附方程,但对上述不同类型的吸附等温线建立相应的等温吸附方程并非易事。各学者对描述平衡现象采用不同的假定和模型,可推出各种不同的吸附等温方程。已经发展出的几种等温吸附模型,包括 Langmuir 单分子层吸附模型、BET 公式、顾惕人提出的两阶段吸附理论、李佐虎提出的非均匀表面吸附理论、张常群提出的非均匀表面两阶段吸附模型以及 Freundlich 经验吸附方程等。目前,应用得最为广泛的是 Langmuir 吸附等温方程和 Freundlich 吸附等温方程。

1) Langmuir 吸附等温方程

Langmuir 首次提出了单分子层吸附等温方程,该方程是一个理想方程,模型适用于均匀的表面吸附过程,假定各分子吸附能相同且与其在吸附剂表面的覆盖程度无关,吸附仅发生在吸附剂的活性位点上,每一个活性位点只能吸附一个分子,被吸附物之间没有相互作用力,各分子发生吸附的作用机理相同。

如果将吸附过程看成吸附反应的话,吸附过程速率与流体浓度以及吸附剂表面未被占据的活性位点数目成正比;而解吸速率则和吸附剂表面已经被吸附质占据的活性位点数目成正比。

设 q 为每克吸附剂所吸附的吸附质的质量, q_m 为每克吸附剂所有活性位点都被占据时的吸附量,则

吸附速率:

$$r_a = k_a c_A (q_m - q)$$

脱附速率:

$$r_d = k_d q$$

平衡时,有 $r_a = r_d$,令 $K_A = k_a/k_b$,则可得到经典的 Langmuir 吸附等温线方程:

$$q_e = \frac{q_m K_A c_e}{1 + K_A c_e} \quad (1.2)$$

式中 q_e ——单位吸附剂上的吸附量;

c_e ——流体中吸附质的浓度。

该方程形式比较简单,各参数物理意义明确,是迄今为止应用最为广泛的吸附平衡表达式。在使用 Langmuir 等温吸附线时,通常对式(1.2)左右两边取倒数,将其转化为线性关系式,利用 $1/q_e$ 对 $1/c_e$ 作图,从而求取模型参数。

但是 Langmuir 等温吸附模型过于理想化,在描述某些吸附相平衡过程中存在一定程度的偏差。