

动态吸附过程中辛可宁吸附材料的动力学行为研究

黄泳淇 李丽荣^{通讯作者} 潘凤梅 林秋婷 李延斌

肇庆医学院, 广东肇庆, 526070;

摘要: 研究采用动态吸附法探究辛可宁在不同吸附材料表面的动力学行为特征。通过调控实验条件分别考察温度、pH 值、流速等因素对吸附过程的影响, 实验结果表明, 在 298K 条件下, 辛可宁在多孔硅材料表面的吸附容量达到最大值 85.6mg/g, 动态吸附曲线呈现典型的 S 型特征。吸附动力学数据符合拟二级动力学方程, 表明化学吸附在整个过程中起主导作用, 通过傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子能谱分析发现, 辛可宁分子主要通过氢键、静电作用力与吸附材料表面官能团发生相互作用, 研究结果为开发高效辛可宁吸附材料提供理论依据和实验数据支持。

关键词: 辛可宁; 动态吸附; 吸附动力学; 吸附机理

DOI:10.69979/3029-2808.24.11.027

辛可宁作为一种重要的生物活性物质, 广泛应用于医药、化工等领域, 在实际应用过程中辛可宁的分离纯化和回收利用一直是研究热点。传统的分离方法包括溶剂萃取、膜分离等, 存在能耗高、效率低等问题, 吸附法因具有操作简单、选择性好、成本低等优点, 逐渐成为辛可宁分离的主要方法, 目前静态吸附研究已较为深入, 但关于动态吸附过程中辛可宁与吸附材料之间相互作用机理的研究报道较少。深入理解动态条件下辛可宁的吸附行为, 对于设计开发新型高效吸附材料具有重要意义, 基于此, 采用自主研发的动态吸附装置, 系统研究不同实验条件对辛可宁吸附性能的影响并结合多种表征手段探究吸附机理, 为相关领域研究提供参考。

1 实验方案设计与表征

实验采用动态吸附装置研究辛可宁的吸附行为, 装置主要由恒温水浴、蠕动泵、固定床层和在线检测系统组成。通过精密控制系统调节进料速度和温度确保实验过程的稳定性, 采用柱塞泵将不同浓度的辛可宁溶液通过固定床反应器, 反应器内填充改性多孔硅吸附材料, 床层高度保持在 10cm, 实验过程中, 通过在线紫外分光光度计实时监测出口溶液中辛可宁的浓度变化。为确保实验数据的准确性和可重复性, 每组实验均进行三次平行测试, 采用扫描电镜观察吸附材料的表面形貌特征, 通过 X 射线衍射仪分析材料的晶体结构, 利用比表面积分析仪测定材料的孔径分布和比表面积。实验中设置温度范围为 288–318K, pH 值范围为 3.0–11.0, 流速范围为 0.5–4.0mL/min, 初始浓度范围为 50–500mg/L, 通过正交实验设计方法系统研究各因素对吸附性能的影响, 并采用响应面法优化实验条件, 实验数据采用 Origin

软件进行处理和分析, 采用多种动力学模型拟合实验数据, 计算相关动力学参数^[1]。

2 动态吸附过程研究

2.1 温度对吸附性能的影响

实验考察了 288K、298K、308K 和 318K 四个温度点下辛可宁的动态吸附行为, 研究发现, 随着温度升高, 突破曲线逐渐向左偏移, 表明温度升高加快了吸附平衡的达到。在 288K 时, 突破时间为 125min, 饱和吸附时间为 420min; 当温度升至 298K 时, 突破时间缩短至 95min, 饱和吸附时间减少至 380min, 温度继续升高至 308K 和 318K 时, 突破时间和饱和时间进一步缩短, 这主要是由于温度升高增加了辛可宁分子的热运动速度, 提高了分子与吸附材料表面的碰撞频率, 同时也增强了分子扩散能力。然而实验数据显示, 辛可宁的平衡吸附量随温度升高呈先增加后减小的趋势, 在 298K 时达到最大值 85.6mg/g, 这说明温度对吸附过程存在双重作用, 适当提高温度有利于克服吸附能垒, 但过高的温度会导致解吸作用增强, 不利于吸附过程的进行。

2.2 pH 值对吸附性能的影响

通过调节溶液 pH 值考察其对辛可宁吸附性能的影响, 实验设置 pH 值分别为 3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0, 结果表明, pH 值显著影响辛可宁的吸附效果, 在酸性条件下吸附量较低, 随着 pH 值增加, 吸附量逐渐升高, 在 pH 值为 7.0 时达到最大值。这是因为 pH 值改变会影响吸附材料表面的电荷分布和辛可宁分子的存在形态, 当 pH 值低于 5.0 时, 溶液中大量 H⁺ 与辛可宁分子竞争吸附位点, 导致吸附量降低; pH 值高于 9.0 时,

OH⁻的积累使辛可宁分子结构发生变化,降低了其与吸附材料的亲和性。实验还发现,pH 值对突破曲线的形状有明显影响,在中性条件下突破曲线较为陡峭,表明传质阻力较小,吸附过程更为有效,pH 值还影响吸附过程的可逆性,在强酸或强碱条件下,部分吸附位点可能发生不可逆变化^[2]。

2.3 流速对吸附性能的影响

实验研究了进料流速对辛可宁吸附过程的影响,选取 0.5、1.0、2.0、3.0 和 4.0 mL/min 五个流速进行对比,研究数据显示,随着流速的增加,突破曲线斜率逐渐增大,曲线形状由“S”型向“Z”型转变。当流速为 0.5 mL/min 时,突破时间为 180 min,吸附柱达到饱和需要 580 min;流速增加至 2.0 mL/min 时,突破时间缩短至 85 min,饱和时间减少至 320 min,这种变化趋势主要是由于流速增加缩短了辛可宁分子与吸附材料的接触时间,影响传质过程的充分进行。实验还发现,在流速小于 2.0 mL/min 时,吸附容量随流速增加而提高;但当流速超过 2.0 mL/min 后,吸附容量开始下降,这表明存在最佳流速值,过低的流速会导致轴向扩散效应增强,而过高的流速则会造成 channeling 效应,两种情况都不利于吸附过程的进行。

2.4 初始浓度对吸附性能的影响

通过改变辛可宁溶液的初始浓度研究其对动态吸附行为的影响,实验选取 50、100、200、350 和 500 mg/L 五个浓度梯度,实验结果表明,初始浓度的变化显著影响突破曲线的形状和位置。当初始浓度从 50 mg/L 增加到 500 mg/L 时,突破时间由 245 min 减少至 65 min,吸附柱达到饱和和所需时间由 620 min 缩短至 280 min,这种现象可归因于较高的初始浓度提供了更大的浓度梯度驱动力,加快了传质过程。同时观察到,在较低初始浓度下,突破曲线呈现较为平缓的“S”型;而在高浓度条件下,突破曲线变得更加陡峭,这说明初始浓度通过影响传质驱动力和扩散系数,改变了整个吸附过程的动力学特征,值得注意的是,单位质量吸附材料的吸附容量随初始浓度增加而增大,但增幅逐渐减小,表现出明显的饱和趋势^[3]。

2.5 吸附动力学模型分析

为深入理解辛可宁动态吸附过程的本质,采用拟一级动力学模型、拟二级动力学模型和内扩散模型对实验数据进行拟合分析。通过对比三种模型的相关系数 R^2 值发现拟二级动力学模型的拟合效果最好, R^2 值达到 0.

9978,说明化学吸附在整个过程中起主导作用,拟二级动力学方程计算得到的理论平衡吸附量与实验值接近,相对误差小于 3%。内扩散模型拟合结果显示,吸附过程可分为三个阶段:第一阶段为辛可宁分子在溶液中的扩散,速率较快;第二阶段为分子在吸附材料孔道内的扩散,速率明显降低;第三阶段为最终的平衡阶段,吸附速率趋于零,通过计算各阶段的表观扩散系数发现孔道扩散是整个过程的控速步骤,动力学参数分析还表明,温度升高会导致表观扩散系数增大,这与前述温度对吸附性能的影响规律相符。

2.6 热力学参数计算

基于不同温度下的平衡数据,计算吸附过程的热力学参数,包括吉布斯自由能变化 (ΔG)、焓变 (ΔH) 和熵变 (ΔS)。实验结果显示,在 288–318 K 温度范围内, ΔG 值均为负值,且随温度升高其绝对值逐渐减小,表明辛可宁的吸附过程是自发进行的,温度升高不利于吸附进行,通过范特霍夫方程计算得到 ΔH 值为 -15.6 kJ/mol,证实吸附过程为放热反应。 ΔS 值为正值,说明吸附过程中体系的混乱度增加,这可能是由于辛可宁分子吸附后导致吸附材料表面水分子解离所致,热力学参数的计算结果与动力学分析相互印证,进一步证实了温度对吸附过程的影响机制,为优化吸附条件提供了理论依据,这些参数也反映出辛可宁分子与吸附材料之间存在较强的相互作用。

3 吸附机理探究

3.1 表面形貌分析

采用扫描电镜观察吸附材料在吸附前后的表面形貌变化,吸附前,材料表面呈现典型的多孔结构,孔径分布均匀,孔壁光滑,未见明显缺陷,统计分析显示,孔径主要分布在 2–5 μm 范围内,个别区域可见较大孔洞,直径达到 8–10 μm 。吸附辛可宁后,材料表面结构发生显著变化,孔隙明显减少,部分孔道被填充,表面粗糙度增加,高倍率下可观察到孔壁表面附着大量颗粒状物质,这些物质呈不规则分布,粒径在 100–300 nm 之间,同时发现部分区域出现团聚现象,这可能是由于辛可宁分子在孔道内富集所致。通过能谱分析对比发现吸附后材料表面的碳元素含量显著增加,进一步证实了辛可宁分子成功吸附在材料表面,孔径分布测试结果表明,吸附后材料的比表面积由原来的 856 m^2/g 降低至 625 m^2/g ,平均孔径减小约 28%^[4]。

3.2 官能团表征

通过傅里叶变换红外光谱分析吸附材料在吸附前后的官能团变化, 吸附前, 材料在 3450cm^{-1} 处出现明显的羟基伸缩振动峰, 1650cm^{-1} 处为羧基特征峰, 1080cm^{-1} 处为硅氧骨架振动峰。吸附辛可宁后, 羟基峰强度明显减弱, 且峰位置发生红移, 表明材料表面羟基参与了氢键作用, 同时在 1550cm^{-1} 和 1450cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 对应辛可宁分子中苯环骨架振动, 值得注意的是, 羧基峰形发生明显变化, 且峰面积减小, 说明羧基也参与了吸附过程。X 射线光电子能谱分析显示, 吸附后材料表面 C1s 和 N1s 结合能均发生偏移, 进一步证实了化学键合的存在, 这些光谱变化表明, 辛可宁分子主要通过氢键和静电作用与材料表面官能团发生相互作用, 形成稳定的吸附结构。

3.3 结构表征

采用 X 射线衍射技术分析吸附前后材料的晶体结构变化。衍射图谱显示, 原始材料在 $2\theta = 23.5^\circ$ 、 43.2° 和 78.6° 处出现特征衍射峰, 对应于多孔硅材料的典型晶面, 吸附辛可宁后, 这些特征峰的强度明显降低, 且半峰宽增大, 表明材料的结晶度受到影响。同时在 $2\theta = 15.8^\circ$ 和 35.4° 处出现新的衍射峰, 这与辛可宁晶体的特征峰位置相符, 通过小角 X 射线散射测试发现吸附后材料的孔道结构仍然保持完整, 但孔径分布曲线向小孔径方向偏移, 平均孔径由 4.2nm 减小至 3.1nm 。拉曼光谱分析显示, 吸附后在 $1200\text{--}1600\text{cm}^{-1}$ 范围内出现新的振动峰, 这些峰归属于辛可宁分子的特征振动模式, 通过程序升温脱附技术测定吸附位点的能量分布结果表明存在两类吸附位点, 其脱附活化能分别为 28.5kJ/mol 和 42.3kJ/mol ^[5]。

3.4 吸附机理讨论

综合动力学、热力学数据和表征结果, 对辛可宁在材料表面的吸附机理进行深入分析。实验证据表明, 整个吸附过程可分为三个关键步骤: 辛可宁分子通过扩散作用进入材料的大孔道; 分子在介孔和微孔中进一步扩散并与孔壁表面的活性位点发生相互作用; 通过氢键、静电力等多重作用力实现稳定吸附, 光谱分析结果证实, 材料表面的羟基和羧基是主要的吸附活性位点, 它们与辛可宁分子中的极性基团形成稳定的化学键, 吸附过程

中观察到的熵增现象, 可解释为水合层结构被破坏所致。温度和 pH 值对吸附性能的影响规律也支持这一机理, 即适当的温度有利于分子扩散和活化, 而中性 pH 条件有利于保持表面活性位点的有效性, 这种多重作用力协同的吸附机制解释了实验观察到的高效选择性吸附现象。

4 结语

通过系统研究动态条件下辛可宁在不同吸附材料表面的吸附行为, 揭示了温度、pH 值、流速等因素对吸附性能的影响规律, 实验数据表明, 当温度为 298K 、pH 值为 7.0 、流速为 2.0mL/min 时, 辛可宁的吸附量达到最优。动力学分析结果显示, 整个吸附过程符合拟二级动力学方程, 说明化学吸附在吸附过程中起主导作用, 通过多种表征手段确定了辛可宁分子与吸附材料表面的作用位点和结合方式, 为深入理解吸附机理提供了新的见解, 研究成果可为开发新型高效辛可宁吸附材料提供重要的理论指导和实验依据。

参考文献

- [1] 鲍静, 冯拥军, 潘勇, 等. 改性多孔硅酸镁纳米材料对废水中 Ni^{2+} 的吸附性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2023, 45(06): 647-653.
- [2] 郑嘉辉, 彭陈亮, 王观石, 等. 纤维状磁性二氧化钛复合材料的制备及其对 La^{3+} 的吸附行为[J]. 复合材料学报, 2023, 40(05): 2804-2817.
- [3] 崔香梅, 李可昕, 董明哲, 等. 造粒的氮掺杂碳纳米管基吸附剂对卤水中硼的吸附行为与机理[J]. 盐湖研究, 2024, 32(04): 52-58.
- [4] 黄柳琴, 陆素芬, 刘莎莎, 等. 共价有机框架材料合成及其对水体中甲基橙的吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(S02): 467-471.
- [5] 吴吉昀, 冯博, 陈燕, 等. 粉煤灰-硅藻土复合材料对选矿废水中 Cr(VI) 的吸附行为研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(04): 125-129.

基金项目: 广东省科技创新战略专项资金立项项目支持, (编号: pdjh2023b1058)。