

一种功能化硅胶吸附剂对 Pd(II) 的 吸附性能及数值模拟

杨 淼, 林子昕, 张 蕾, 别海燕, 安维中*

(中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘要: 针对钯残留问题, 采用功能化硅胶吸附剂去除奎宁中钯。通过静态吸附实验, 数学模型拟合及 COMSOL Multiphysics 数值模拟, 考察其吸附性能。结果表明, 升温与增加吸附剂用量均能提升吸附性能, 静态最优条件为 35℃、8 g 吸附剂, 去除率达 99.53%、平衡吸附量为 11.84 mg/g, 吸附过程符合拟一级动力学模型; 动态实验中, 升温与降低流速可延长穿透时间, Thomas、Yoon-Nelson 和 Adams-Bohart 模型拟合良好, 最佳条件为 35℃、进料流速 10 mL/min; 数值模拟进一步揭示吸附器内压力场等分布特征。

关键词: Pd(II); 功能化硅胶; 静态吸附; 动态吸附; 数值模拟

中图分类号: X78

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0298-10

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.052

Performance study and numerical simulation of a functionalized silica gel adsorbent for adsorption of Pd(II)

YANG Miao, LIN Zi-xin, ZHANG Lei, BIE Hai-yan, AN Wei-zhong*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: To address the palladium residue problem, the functionalized silica gel adsorbent is used to remove palladium from quinine. The adsorption performance of the adsorbent is evaluated through static and dynamic adsorption experiments, mathematical model fitting and COMSOL Multiphysics numerical simulation. The results show that the adsorption performance for palladium is always improved by increasing the temperature or the dosage of adsorbent. The optimal static optimal conditions include 35℃ and 8 g of adsorbent, which results in a palladium removal rate of 99.53% and an equilibrium adsorption amount of 11.84 mg/g. The adsorption process conforms to the proposed first-order kinetic model. As for the dynamic experiments, increasing the temperature or decreasing the flow rate can prolong the penetration time, while Thomas, Yoon-Nelson and Adams-Bohart models can fit the adsorption process well. The optimal conditions for dynamic adsorption include 35℃ and a feed rate of 10 mL/min. The distribution of pressure field and others in the adsorb device is further revealed through numerical simulation.

Key words: Pd(II); functionalized silica gel; static adsorption; dynamic adsorption; numerical simulation

金属钯催化的交叉偶联反应^[1]在医药合成领域^[2]具有重要应用, 其原因在于该类反应不仅能够高效构建碳-碳键或碳-杂原子键^[3], 而且具有产率高、副反应少等优点, 可为复杂分子的合成提供一种更为简便且可靠的方法。虽然金属钯催化方法为医药化学合成提供了更多可能性, 但是其应用过程中也面临一些新的挑战。例如, 残留的钯可能会影响后续合成步骤, 导致杂质产生, 此外, 若残留的钯存在于最终药物中并在人体内累积, 将带来潜在的健康风险^[4]。因此, 在医药合成领域中有效清除金属钯催化剂残留已成为一个亟需解决的重要问题。

迄今, 多种方法可用于分离溶液中 Pd(II), 如

溶剂萃取法、光催化法、离子交换法、膜分离法、电化学法和吸附法^[5-7]。以上方法中多数具有明显缺点, 例如溶剂萃取法萃取容量常取决于 pH、反离子等因素, 在操作上优化难度较大^[8]; 膜分离法成本高且不能重复利用^[9]。吸附法具有操作简单、稳定性高、低成本等优点^[10], 是分离去除溶液中钯离子的最有效方法之一^[11]。Mao 等^[12]研究了一种印迹壳聚糖纤维新型吸附剂, 在含有 Pd(II)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II) 和 Pt(IV) 的酸性溶液中对 Pd(II) 实现了高选择性吸附。闵慧玉等^[13]研究了静态和动态模式下五乙烯六胺改性柿单宁金属吸附剂对水溶液中钯的吸附回收效果, 通过实验获得了不同酸性条件、不同共存离子以及不同温度下的吸附数据,

收稿日期: 2025-03-25; 修回日期: 2025-08-07

作者简介: 杨淼 (2000-), 女, 硕士生; 安维中 (1968-), 男, 博士, 教授, 研究方向为化工过程系统工程, 通讯联系人, awzhong@ouc.edu.cn。

验证了五乙烯六胺改性柿单宁金属吸附剂对Pd(II)的高选择性吸附能力和高效的富集分离效率。Jiang等^[14]研究了基于异硫氰酸酯衍生物的功能材料对Pd(II)的吸附行为和机理,最大吸附容量为4.995 mmol/g,同时达到了99%的高去除率。戴松桓等^[15]合成了ES@ UiO-66-NH₂复合材料作为吸附剂,揭示其吸附机理为Zr节点的不饱和配位和静电吸引共同作用,可在水溶液中对Pd(II)有效吸附。Tang等^[16]制备了一种新型金属有机框架材料,获得了不同条件下在固定床模式对水溶液中Pd(II)和Au(III)的吸附数据,研究表明Pd(II)的吸附主要通过还原反应和螯合作用进行。Zhou等^[17]合成了具有双交联结构的聚(酰胺脲)-聚乙烯醇宏观通道水凝胶膜(MCHM)用于海水铀的高效提取,使用COMSOL软件系统地优化了通道尺寸、膜厚度、排列等关键设计参数进行了优化,模拟铀离子的流体动力学和吸附动力学。在数值模拟方面,Faisal等^[18]利用COMSOL软件对自来水污泥吸附污水中的Pb(II)动态吸附过程建立了数值模型,获得了与真实值较为一致的数据,可得到不同初始浓度、流速和床层深度影响下的污染物传输规律。Stanković等^[19]利用COMSOL软件对一种新型交联壳聚糖-戊二醛水凝胶珠吸附水溶液中Cr(VI)的吸附过程计算建模,采用平流-弥散-反应(ADR)方程对突破曲线进行模拟,验证了该吸附材料应用于大规模废水处理的可能性。

本文研究所使用的功能化硅胶吸附剂由瑰椒聚科技发展有限公司制成,将直径约为40~63 μm的硅胶通过碳、氧、硫、氮连接各种有机官能团,利用接枝在硅胶上的官能团与金属杂质发生化学络合或物理吸附作用将金属吸附在硅胶上,从而实现金属杂质的脱除。该功能化硅胶吸附剂既可以粉末状添加至溶液中,在反应釜内进行搅拌操作实现静态吸附,也可填充至填料层,在固定床吸附器中实现动态吸附。本文以该功能化硅胶吸附剂为研究对象,考察其在含有药物的有机溶液中(模拟实际药物生产工艺)对Pd(II)的静态吸附及动态吸附性能,并利用COMSOL软件对动态吸附过程进行数值模拟,拟为操作参数优化及工业放大提供理论基础及模型指导。

1 实验

1.1 材料与仪器

奎宁(分析纯)、四(三苯基膦)钯(分析纯),购

自上海毕得医药科技股份有限公司;四氢呋喃(色谱纯),购自赛恩科实验器材(济南)有限公司;Pd(II)标准溶液(100 μg/mL)、盐酸(分析纯),购自青岛诚久柯实验科技有限公司;功能化硅胶吸附剂、固定床吸附器,由瑰椒聚(上海)科技发展有限公司提供。

水浴振荡器(常州迈科诺仪器有限公司)、电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司)、蠕动泵(保定兰格恒流泵有限公司)、超声波清洗机(上海微弥科技有限公司)、原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)。

1.2 静态吸附实验

在500 mL锥形瓶中依次加入400 mL四氢呋喃、0.87 g四(三苯基膦)钯、40 g奎宁,完全溶解后配制成钯浓度为200 mg/L的待吸附溶液。在溶液中加入一定量吸附剂(2、4、8、12 g),并将锥形瓶置于水浴振荡器中,在一定温度(15、25、35℃)、200 r/min转速下振荡吸附24 h。定时利用针头过滤器采集流出液样品,待样品中有机溶剂充分挥发后,采用稀盐酸溶液(1.1 mol/L)对固体残留物完全溶解,溶解样品于容量瓶中定容,采用原子吸收分光光度计测定溶液中钯的浓度。

1.3 动态吸附实验

动态吸附实验在由瑰椒聚公司提供的固定床吸附器中进行,滤芯由功能化硅胶吸附剂压制而成,规格为5 cm×1 cm,内填充8 g功能化硅胶吸附剂。将钯浓度为200 mg/L的待吸附溶液[四氢呋喃、奎宁、四(三苯基膦)钯的比例与静态吸附实验一致]放于水浴恒温槽中,在恒温(15、35℃)条件下,通过蠕动泵以一定流速(1、5、10、15 mL/min)输送至固定床吸附。在不同时刻进行取样,测定样品中钯的浓度。

1.4 吸附模型

1.4.1 静态平衡吸附量与去除率

按照式(1)和式(2)计算静态吸附实验平衡吸附量和去除率^[20-21]。

$$\eta = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = [(C_0 - C_e)V]/m \quad (2)$$

式中, η 为去除率,%; C_0 为溶液初始浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻溶液浓度,mg/L; q_e 为平衡吸附量,mg/g; V 为试液体积,mL; m 为吸附剂质量,g。

1.4.2 吸附动力学

为研究功能化硅胶吸附剂对Pd(II)吸附速率的控制类型,本文采用拟一级动力学模型(式

3) [22]、拟二级动力学模型(式 4) [23] 和 Elovich 模型(式 5) [24] 对动力学相关数据进行分析。

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303)t \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)t \quad (4)$$

$$q_t = A + B \ln(t) \quad (5)$$

式中, k_1 、 k_2 分别为拟一级和拟二级动力学方程的速率常数; q_t 和 q_e 分别为 t 时间和平衡时的吸附量, mg/g; A 和 B 为 Elovich 模型参数。

1.4.3 动态性能评价指标

按照式(6)、式(7)和式(8)计算穿透点处的吸附容量 q_b 、床层吸附总量 q_{total} 及平衡吸附量 q_e [25]。

$$q_b = QC_0 \int_0^{t_b} (1 - C_t/C_0) dt \quad (6)$$

$$q_{total} = QC_0 \int_{t=0}^{t_b=t_{total}} (1 - C_t/C_0) dt \quad (7)$$

$$q_e = q_{total}/m \quad (8)$$

式中, C_0 和 C_t 分别为待吸附溶液和 t 时刻流出溶液吸附质浓度, mg/L; Q 为溶液流动速率, L/min; t_{total} 为流动总时间, min; m 为吸附剂的质量, g。

根据穿透点处床体积系数 (B_V) [26] 和吸附剂耗尽率 (AER) 评价固定床吸附能力。

B_V 描述单位吸附剂体积处理能力, 直接影响运行经济性, 该参数值越大表明吸附效率越高。其表达式如下:

$$B_V = \text{在穿透点处处理的水体积} / \text{吸附剂床的体积} \quad (9)$$

AER 反映吸附剂的失活速率, 定义为穿透时单位体积处理量消耗的吸附剂质量。该参数值越低表明吸附剂利用率越高, 系统运行经济性越优。其表达式如下:

$$AER = \text{床层中吸附剂质量} / \text{穿透时处理的体积} \quad (10)$$

1.4.4 穿透曲线模型

在动态吸附研究领域, 研究人员普遍采用多种数学模型对吸附过程进行描述, 这些数学模型可简化吸附行为并可预测穿透曲线和理论吸附容量 [27]。本文使用 Thomas、Yoon-Nelson 和 Adams-Bohart 模型进行拟合, 以此充分了解固定床模式中功能化硅胶吸附剂的吸附性能。

Thomas 模型是基于 Langmuir 方程的简化模型, 假设吸附过程中不存在轴向扩散且吸附质分子间不存在相互作用 [28]。表达式如下所示:

$$C_t/C_0 = 1 / \{ 1 + \exp[(k_{th}/Q)(q_0M - C_0V)] \} \quad (11)$$

式中, k_{th} 为 Thomas 模型速率常数, mL/(mg·min); q_0 为吸附剂的理论最大吸附容量, mg/g; M 为吸附剂的质量, g。

Yoon-Nelson 模型适用于描述简单组分吸附体

系的吸附过程, 假设每个吸附剂分子的吸附下降率与吸附质被吸附的概率、在吸附物上突破的概率成正比 [29]。

$$C_t/C_0 = 1 / \{ 1 + \exp[k_{YN}/(t_{YN} - t)] \} \quad (12)$$

式中, k_{YN} 为 Yoon-Nelson 模型速率常数, min^{-1} ; t_{YN} 为达到 $C_t/C_0 = 0.5$ 时的运行时间, min。

Adams-Bohart 模型可以预测动态吸附过程中浓度与时间的关系, 一般用于描述穿透曲线初始阶段的快速吸附行为 [30]。

$$C_t/C_0 = 1 / \{ 1 + \exp[k_{AB}N_0(L/U_0) - k_{AB}C_0t] \} \quad (13)$$

式中, k_{AB} 为 Adams-Bohart 模型速率常数, mL/(mg·min); L 为吸附深度, cm; N_0 为单位体积床层的吸附容量, mg/mL; U_0 为线速度 (体积流量/柱截面积), cm/min。

由于本文动态吸附实验采用的固定床为径向流动模式, 流体自滤芯外侧表面向内流向圆心处, 故吸附深度 L 不等同于床层高度, 而是滤芯床层的内外半径之差, 即 $L = R - r$ 。同时, 沿流动方向的横截面积并非定值, 而是逐渐减小, 因此线速度也并非定值。本文将实际流动情况进行简化, 以滤芯圆环内外侧表面积的算术平均值作为平均流通截面积, 当体积流速为 Q 时, 平均线速度计算如下:

$$U_0 = Q/A = Q / [(A_1 - A_2) / \ln(A_1/A_2)] \quad (14)$$

式中, A_1 、 A_2 分别为滤芯外、内侧表面积, cm^2 。

2 动态吸附过程数值模拟

本文使用 COMSOL Multiphysics 软件, 构建 Pd(II) 动态吸附过程的数学模型, 并开展数值模拟。

2.1 模型假设

考虑到功能化硅胶吸附剂吸附 Pd(II) 的过程受到多个因素影响, 需要对建模过程进行简化, 结合固定床吸附器的结构和操作特点做出以下假设 [31]:

(1) 忽略表面吸附热效应对吸附过程的影响。

(2) 液相均为不可压缩流体。

(3) 吸附剂颗粒尺寸相同, 且均匀地压缩在固定床滤芯中。

(4) 数值模拟中内、外扩散系数和轴向扩散系数均为常数。

2.2 物理建模

如图 1 所示, 滤芯外壳为圆柱体, 采用上入下出的流动方式, 溶液首先从顶部入口流入外壳腔体, 沿圆盘形挡板上表面均匀流向滤芯四周, 再沿径向由外向内穿透吸附床层完成吸附, 吸附后溶液汇集至滤芯中心孔道从吸附器底部出口流出。

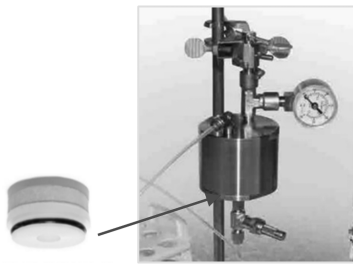


图 1 滤芯外壳

基于固定床装置中滤芯实际尺寸建立几何模型,将滤芯边缘设定为圆弧状。如图 2 所示,建立了固定床吸附器三维几何模型。

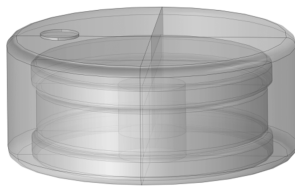


图 2 三维几何模型

2.3 物理场条件设定

2.3.1 达西定律物理场

达西定律物理场适用于模拟多孔介质中的流体流动,可对介质中的低速流动过程进行建模。在达西定律模块中,设定入口边界条件为压力边界(150 Pa),出口采用流速约束(3.8×10^{-4} m/s)。多孔介质参数设定为:床层密度 442.3 kg/m^3 ,孔隙率 0.5。

2.3.2 多孔介质中的稀物质传递物理场

多孔介质中的稀物质传递物理场适用于描述吸附质溶液流经吸附剂床层的传质过程,可输入多种速率表达式来表达物质的传递机理。滤芯吸附 Pd 过程主要由传质守恒方程和流体相的物料平衡方程组成^[32]。

结合实际情况确定滤芯中溶质的流动、吸附和反应的输送关系式为:

$$(\partial/\partial t)(\partial c) + (\partial/\partial t)(\rho_b q) + u \cdot \nabla c = \sum R_p + S_c \quad (15)$$

式中, c 为溶液中 Pd 浓度, kg/m^3 ; $(\partial/\partial t)(\partial c)$ 为孔隙中吸附质质量浓度随时间的变化; ρ_b 为吸附剂的材料密度, kg/m^3 ; q 为吸附量, mg/g ; $(\partial/\partial t)(\rho_b q)$ 为附着在吸附剂上吸附质质量浓度随时间的变化; u 为多孔介质中的流体速度, m/s , 该数值来自“达西定律”计算结果; $u \cdot \nabla c$ 为溶液流动中吸附质浓度随时间的变化; $\sum R_p$ 为吸附质附着在吸附剂上的反应速率,可通过动态吸附模型获得, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$; S_c 为

往滤芯中单位时间和体积输送的吸附质量, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。

多孔介质中的稀物质传递区域划分为非吸附流动区域和吸附反应区域,其吸附界面参数设置为静态吸附实验获取的动力学数据。按照与达西定律一致性对边界进行定义,入口浓度约束设定为 1.879 mol/m^3 ,溶液动力黏度为 $5.4 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,溶液密度为 948 kg/m^3 。

2.4 网格划分

在 COMSOL Multiphysics 软件中,选择自由四面体网格对三维模型进行网络划分,网格大小设置为“细化”,获得包含 80335 个网格单元的基础模型。

2.5 求解器设置

因为流体流动由压力差驱动且与时间无关,所以设置“达西定律”为稳态分析;而吸附过程中浓度随时间变化,因此设置“多孔介质中的稀物质传递”为瞬态分析,并设定时间步长进行计算。

3 结果与讨论

3.1 静态吸附实验

通过静态吸附实验,以吸附量和去除率为评价标准,评价吸附剂用量 m 和温度 T 对功能吸附剂吸附性能的影响,并利用吸附动力学对其吸附过程进行研究。

3.1.1 吸附剂用量对吸附性能的影响

表 1 列出了不同温度及吸附剂用量下吸附剂对 Pd(II) 的去除率与吸附量数据。可以看出,同一温

表 1 不同操作条件下吸附剂对 Pd 的吸附量及去除率

$T/^\circ\text{C}$	吸附剂用量/g	$\eta/\%$	$q_c/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
15	2	89.55	36.68
	4	90.75	20.90
	8	93.20	11.17
	12	95.38	7.56
25	2	91.10	38.33
	4	94.64	22.22
	8	95.79	11.49
	12	96.00	7.66
35	2	97.58	38.68
	4	99.42	22.71
	8	99.53	11.84
	12	99.60	7.91

度下吸附剂用量增加,去除率增大,平衡吸附量减小,这是因为随着吸附剂用量增加,有更多的活性位点可用于吸附 Pd(II),但由于吸附剂周围 Pd(II) 浓度减小,导致单位质量吸附剂的吸附量下降。当温度为 25℃ 及 35℃,且吸附剂用量在 4 g 以上时,吸附剂用量对去除率的影响并不显著,从经济角度考虑,宜选用 8 g 作为最佳吸附剂用量。

3.1.2 温度对吸附性能的影响

由表 1 可知,同一吸附剂用量下,随着温度升高,去除率增大,平衡吸附量增大。以吸附剂用量 8 g 为例,当温度从 15℃ 增加到 35℃ 时,功能化硅胶吸附剂对 Pd(II) 的平衡吸附量从 11.17 mg/g 增加至 11.84 mg/g,去除率从 93.20% 增加至 99.53%,说明升温有利于吸附性能的提高,可选用 35℃ 为最佳吸附温度。

3.1.3 吸附动力学

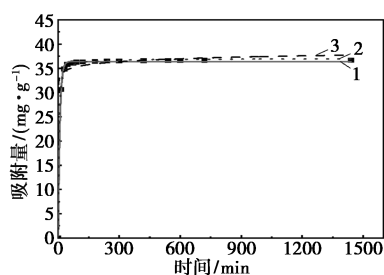
不同操作条件下,吸附量随时间变化如图 3~图 5 所示。由图 3~图 5 可知,在不同温度和吸附剂用

量下,吸附量随时间的变化规律大致相同。在初始吸附阶段,吸附量急剧增加,吸附速率快,随着时间的延长,吸附速度减慢,直到一定时间后达到吸附-解吸的动态平衡。由此,吸附过程可分为吸附量增加和平衡 2 个阶段:初始吸附时,溶液本体浓度与固-液界面存在较高浓度差,促使 Pd(II) 向固-液界面移动,同时吸附剂上具有大量可用的吸附位点,表面覆盖率低;随时间推移吸附位点逐渐饱和,表面覆盖率增大,吸附逐渐达到平衡。

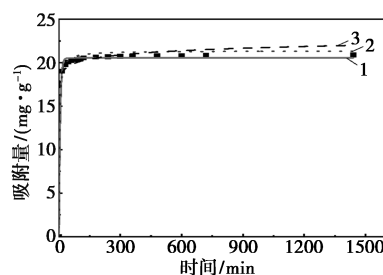
采用 Origin 软件对实验数据进行回归分析获得模型参数,并使用相关系数 R^2 来评估方程与实验数据的拟合程度,获得的拟一级动力学模型、拟二级动力学模型和 Elovich 动力学模型参数如表 2 所示。根据 R^2 可以判断,拟一级动力学模型和拟二级动力学模型均优于 Elovich 模型,且拟一级动力学模型与实验数据更为吻合,不同操作条件下的 R^2 均大于 0.99,可较好地描述该功能化硅胶吸附剂对 Pd(II) 的吸附过程。

表 2 功能化硅胶吸附剂吸附 Pd 的吸附动力学模型参数

$T/^\circ\text{C}$	吸附剂用量/g	拟一级动力学参数			拟二级动力学参数			Elovich 动力学参数		
		k_1/min^{-1}	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	k_2/min^{-1}	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	A	B	R^2
15	2	0.121	36.415	0.999	0.011	37.014	0.996	31.372	0.876	0.986
	4	0.168	20.552	0.997	0.019	21.358	0.993	16.889	0.702	0.991
	8	0.103	10.888	0.994	0.023	10.999	0.915	8.937	0.301	0.452
	12	0.154	7.476	0.999	0.321	7.288	0.987	6.055	0.256	0.985
25	2	0.066	37.626	0.998	0.004	38.875	0.989	24.686	2.216	0.943
	4	0.052	21.986	0.991	0.005	22.907	0.986	12.287	1.641	0.928
	8	0.083	11.359	0.998	0.017	11.668	0.992	8.586	0.476	0.961
	12	0.111	7.591	0.999	0.043	7.736	0.995	6.389	0.209	0.982
35	2	0.058	38.292	0.992	0.003	39.762	0.988	23.311	2.547	0.936
	4	0.117	22.527	0.999	0.016	22.906	0.995	19.415	0.541	0.983
	8	0.132	11.663	0.996	0.020	12.382	0.982	10.035	0.291	0.994
	12	0.095	7.804	0.997	0.024	8.209	0.991	6.138	0.290	0.976



(a) 2 g



(b) 4 g

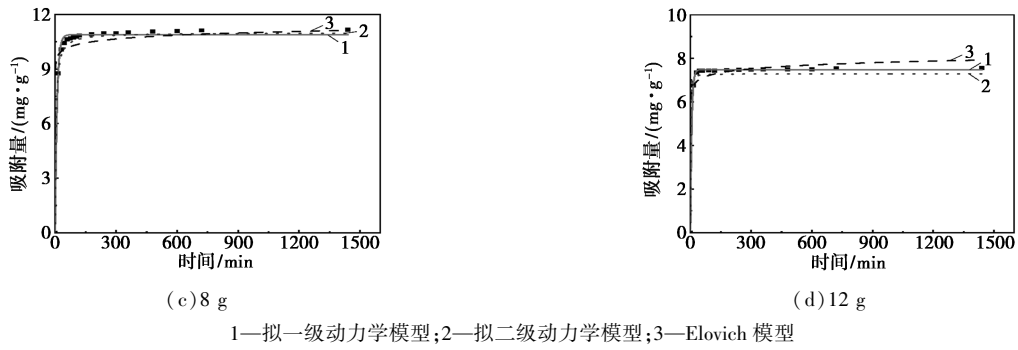


图 3 15°C 时不同功能化硅胶吸附剂质量的吸附动力学曲线

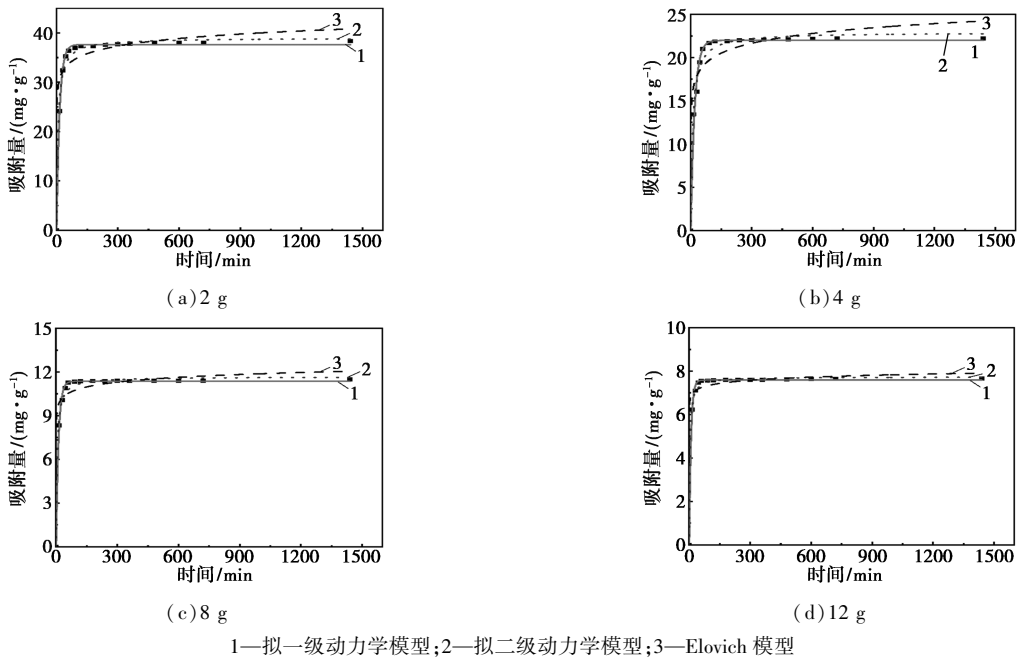


图 4 25°C 时不同功能化硅胶吸附剂质量的吸附动力学曲线

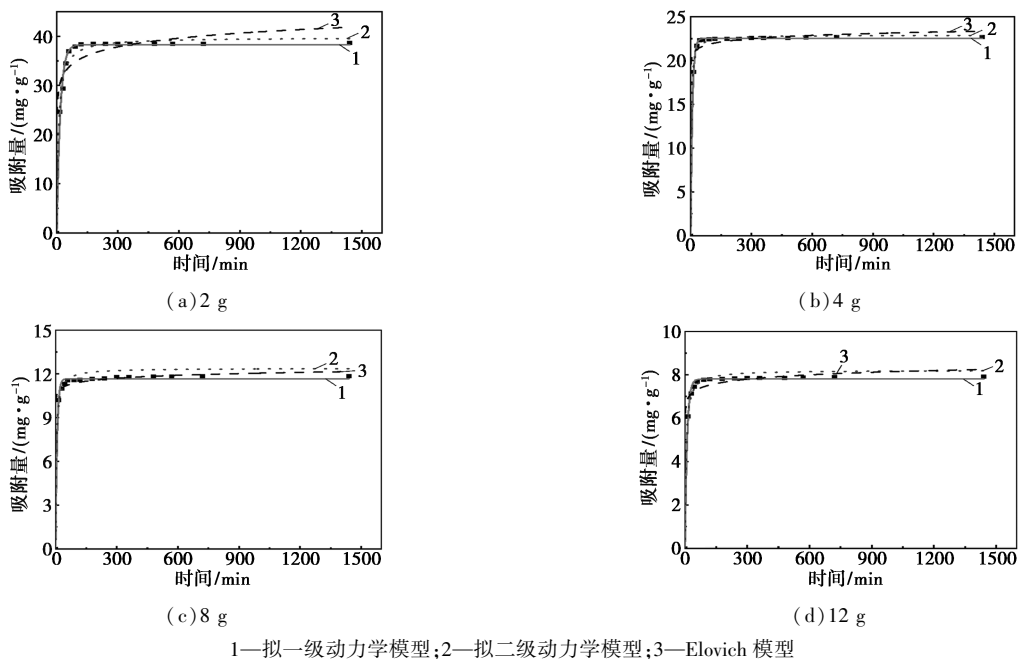


图 5 35°C 时不同功能化硅胶吸附剂质量的吸附动力学曲线

3.2 动态吸附实验

本研究考察了不同温度、不同流速下,功能化硅胶吸附剂对 Pd(II) 动态吸附性能的影响。穿透曲线采用归一化浓度,即“出水浓度/初始浓度-时间”方式表达^[33],同时以“出水浓度/初始浓度”=0.1 作为动态吸附穿透点,到达穿透点的时间即为穿透时间。

3.2.1 温度对穿透曲线的影响

在 15℃ 和 35℃ 两个操作温度下,固定床吸附器的穿透曲线如图 6 所示。在同一流速下不同操作温

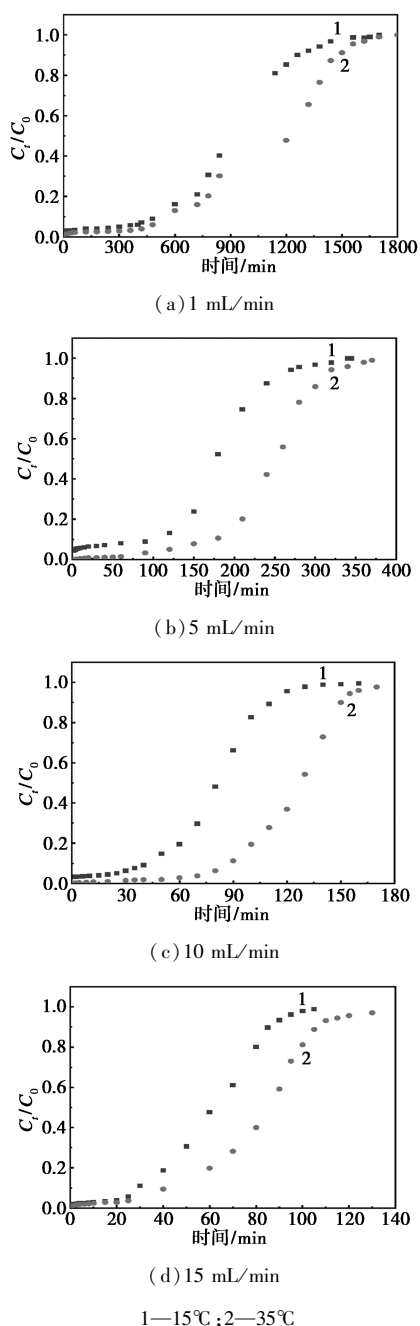
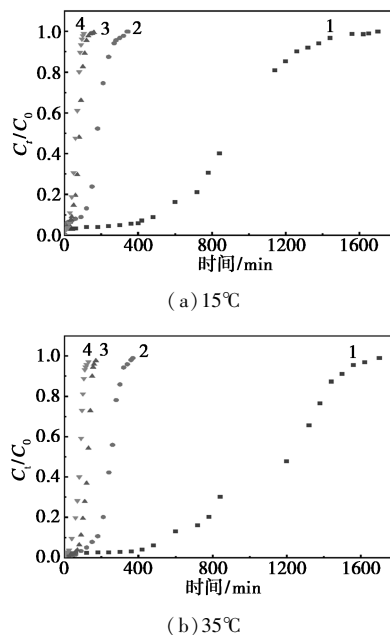


图 6 不同温度下功能化硅胶吸附剂对 Pd 的穿透曲线

度所获得穿透曲线的形状和倾斜程度基本一致,均表现为典型的 S 形曲线。床层吸附初期,出水溶液浓度较低且上升速度缓慢,随着吸附的进行其浓度迅速上升,最终趋近于初始浓度,说明吸附床层逐渐达到饱和状态。温度升高使穿透曲线向右移动,同时滤芯达到饱和状态的时间延长。结合静态吸附实验结果分析,温度升高对吸附过程有利,吸附速率加快,停留时间不变的情况下整体吸附量增加,吸附能力得到提升,床层达到饱和和所需时间增长。

3.2.2 流速对穿透曲线的影响

不同流速下固定床吸附器的穿透曲线如图 7 所示。由图可知,温度为 15℃ 和 35℃ 时,流速对穿透曲线的影响是相似的,随着流速增大,穿透曲线逐渐陡峭并向左偏移,床层的饱和时间与穿透时间相应缩短。这是由于流速增大,溶液在床层内的停留时间减少,从而使吸附剂与溶质的有效接触时间不足,部分吸附质未能被充分吸附,最终随流出液排出。



1—1 mL/min; 2—5 mL/min; 3—10 mL/min; 4—15 mL/min

图 7 不同流速下功能化硅胶吸附剂对 Pd 的穿透曲线

3.2.3 穿透曲线模型拟合

采用 Thomas、Yoon-Nelson 和 Adams-Bohart 模型对穿透曲线进行拟合,结果见表 3。由表可知,3 个模型的 R^2 均大于 0.99。以 Yoon-Nelson 模型为例进行说明,参数 k_{YN} 随流速增大而增大,但随温度变化较小,基本可以忽略温度对其的影响。因为 k_{YN} 代表了吸附质的传质速率,流速越快传质速率越快, k_{YN} 随之变大。参数 τ 随流速增大而减少同时随

表 3 功能化硅胶吸附剂吸附 Pd 的穿透曲线方程拟合参数

T/°C	Q/ (mL·min ⁻¹)	Thomas 模型			Yoon-Nelson 模型			Adams-Bohart 模型		
		k _{th} /(mL·min ⁻¹ ·mg ⁻¹)	q ₀ /(mg·g ⁻¹)	R ²	k _{YN} /min ⁻¹	τ/min	R ²	k _{AB} /(mL·min ⁻¹ ·mg ⁻¹)	N ₀ /(mg·mL ⁻¹)	R ²
15	1	3.37×10 ⁻⁵	19.81	0.99	0.006	905.7	0.99	3.37×10 ⁻⁵	9931	0.99
15	5	1.74×10 ⁻⁵	18.81	0.99	0.029	178.1	0.99	1.74×10 ⁻⁵	9430	0.99
15	10	3.31×10 ⁻⁵	20.42	0.99	0.068	80.1	0.99	3.31×10 ⁻⁵	10226	0.99
15	15	3.79×10 ⁻⁵	23.06	0.99	0.077	60.9	0.99	3.79×10 ⁻⁵	11556	0.99
35	1	2.41×10 ⁻⁵	25.87	0.99	0.005	1100.0	0.99	2.41×10 ⁻⁵	12966	0.99
35	5	1.64×10 ⁻⁴	32.39	0.99	0.034	248.4	0.99	1.64×10 ⁻⁴	16188	0.99
35	10	3.75×10 ⁻⁴	29.24	0.99	0.071	124.7	0.99	3.75×10 ⁻⁴	14655	0.99
35	15	4.11×10 ⁻⁴	28.91	0.99	0.077	82.5	0.99	4.11×10 ⁻⁴	14490	0.99

温度增大而增大。因为参数 τ 是达到穿透点所需的时间,流速增大使得溶液未能与吸附质充分接触即离开床层,温度减小使吸附速率降低,二者均可令参数 τ 减少。

3.2.4 动态吸附性能分析

根据实验所得数据计算穿透点处的床体积系数 B_v、吸附容量 q_b 和溶液处理量,吸附剂耗尽率 AER,床层中吸附总量 q_{total} 和平衡吸附量 q_e。计算结果见表 4。

表 4 功能化硅胶吸附剂固定床性能数据

T/ °C	Q/ (mL· min ⁻¹)	AER/ (g· mL ⁻¹)	穿透 时间/ min	穿透点 处溶液 处理量/ mL	q _b / mg	q _{total} / mg	q _e / (mg· g ⁻¹)	
15	1	29.04	0.01531	533.72	522.72	113.30	221.9	27.74
	5	29.17	0.01524	105.01	525.05	97.76	171.1	21.38
	10	25.96	0.01712	46.73	467.28	83.38	166.9	20.86
	15	24.50	0.01814	29.40	441.00	79.55	157.9	19.74
35	1	34.10	0.01303	613.80	613.80	158.00	239.9	29.99
	5	51.21	0.00868	184.36	920.78	150.10	237.8	27.73
	10	51.92	0.00856	93.46	934.56	135.60	214.4	25.55
	15	44.89	0.00991	53.87	808.02	112.90	193.4	24.17

相同流速下,35°C 时的 q_{total}、q_e 均大于 15°C,床层饱和时总吸附量增加,说明温度提高对动态吸附过程有利,与静态实验结果一致。同一温度下,当流速减小时,溶液停留时间增长,有充分时间与床层接触,故床层饱和时 q_{total}、q_e 增大。设定穿透点后,q_b 随温度升高而升高,随流速增大而减小,与 q_{total} 变化规律一致。B_v 先增大后减小存在最大值,AER 相应存在最小值,反映了溶液处理能力存在最大值。

这是因为流速较低时虽然有利于提升吸附能力,延长穿透时间 t_b,增大吸附量 q_b,但过小的体积流量导致溶液处理能力有限。而流速较高时,虽然体积流量得以增大,但由于穿透时间 t_b 减小,同样无法获得较大的溶液处理能力。由表 4 可以看出,温度为 35°C、流速为 10 mL/min 时 B_v 值最大,AER 值最小,穿透点处溶液处理能力最大,达到了传质速率与处理能力的平衡点。

3.3 动态吸附数值模拟

利用功能化硅胶吸附剂的静态吸附实验获得的动力学模型参数,使用 COMSOL Multiphysics 软件对 Pd(II)动态吸附过程建立三维模型,进行数值模拟研究。以操作温度 15°C、流速 10 mL/min 为例进行说明。

3.3.1 网格无关性验证

在初始网格划分中,将吸附区域 x 方向边界划分为 10 个单元,y 方向边界划分为 15 个单元,并引入网格参数 n。通过调节网格参数 n,可得到表 5 不同 n 值对应的三维模型网格数量和最小单元质量。图 8 绘制了不同参数 n 的穿透曲线,可知流出浓度随时间变化曲线随网格数目变化无显著差异,又由表 5 可知 n=4 时网格最小单元质量最高,因此选择“n=4”为三维模型网格划分方式。

表 5 不同参数下三维模型的网格数量及最小单元质量

网格参数 n	网格数量	最小单元质量
1	3639	0.2231
2	11287	0.2387
4	80335	0.3057
8	654732	0.1771
16	5310168	0.1884
32	42867917	0.1621

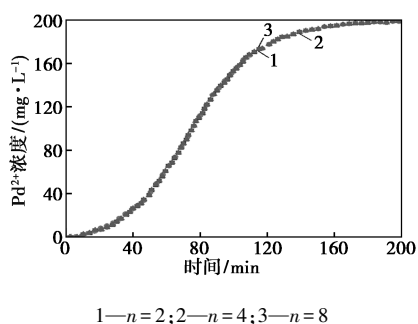


图 8 三维模型不同网格数量对应的浓度-时间图

3.3.2 压力及速度场模拟结果

滤芯内部压力分布如图 9 所示,其外侧压力高于内侧压力。为深入分析压力与流速变化规律,取吸附区域沿 x 轴处的左右对称中心截面,绘制该截面处如图 10 和图 11 所示的压力分布图和速度分布图。随着溶液从滤芯入口侧向出口侧流动,由于流通截面积沿径向逐渐减小,流速由 0.60 cm/min 升高至 2.22 cm/min,呈非线性递增,相应的压力由 150 Pa 降低为 116 Pa,呈非线性递减。

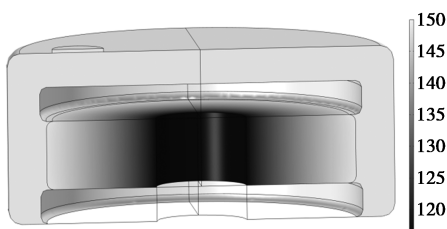


图 9 三维模型压力变化分布图

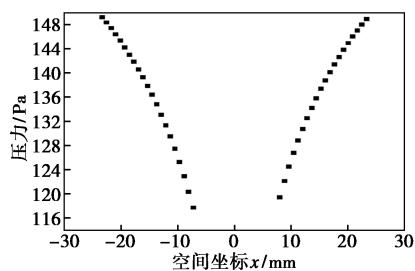


图 10 三维模型截面处压力分布

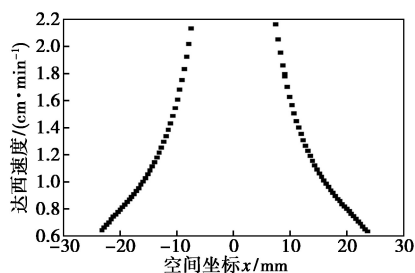


图 11 三维模型截面处达西速度分布

3.3.3 浓度分布模拟结果

图 12 为 $t=0, 40, 80$ min 和 160 min 时滤芯内部

的浓度分布图。如图 12 所示,溶液自滤芯外侧向内侧流动时,靠近外侧的吸附床层先达到吸附饱和,而后吸附饱和区域逐渐漫延至滤芯内侧,即溶液出口处,最终整个滤芯失去吸附能力。

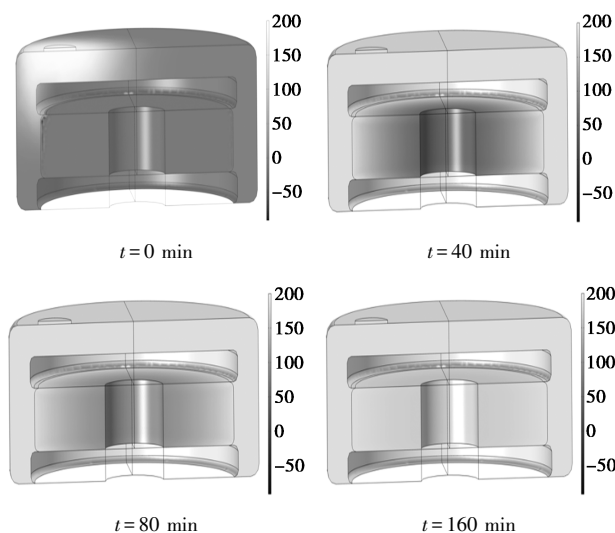


图 12 三维模型不同时刻的浓度分布

3.3.4 穿透曲线模拟结果

根据三维模型模拟得到的穿透曲线如图 13 所示。可以看出,在 $t=160$ min 时,整个吸附区域已基本饱和,穿透曲线呈 S 形,与实验结果较为相近。虽然模拟结果与实验结果之间存在一定的偏差,但两者变化趋势基本一致,说明所建立的三维数值模型能够有效模拟并预测不同温度、流速条件下的穿透曲线及床层内部浓度场分布等^[34],可对吸附床层的放大及操作参数的优化进行指导。

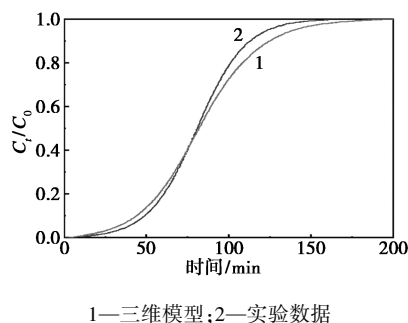


图 13 模型模拟数据与实验数据对比

4 结论

本文通过实验考察了一种功能化硅胶吸附剂对 Pd(II) 的静态及动态吸附性能,并对固定床吸附器进行了三维建模及数值模拟,得到了如下结论。

(1) 静态吸附实验结果表明,在相同吸附剂用量下,温度升高有利于提高该吸附剂对 Pd(II) 的吸

附性能。在相同温度下,随吸附剂用量的增多,去除率随之升高。最佳操作条件为温度 35℃,吸附剂用量 8 g,此时去除率为 99.53%、平衡吸附量为 11.84 mg/g。拟一级动力学模型能较好地拟合 Pd(II) 的静态吸附,且拟一级动力学模型拟合的平衡吸附量与实验所得到的平衡吸附量基本一致, R^2 均大于 0.99。

(2) 动态吸附实验结果表明,在初始 Pd(II) 浓度为 200 mg/L 时,低流速、高温可延长固定床吸附器的饱和时间,获得更大的饱和吸附总量,Thomas、Yoon-Nelson 和 Adams-Bohart 模型均能较好地吻合 Pd(II) 穿透曲线,且 R^2 较高,均大于 0.99。若穿透点设定为 $C_t/C_0 = 0.1$ 时, B_V 值随流速先增大后减小,即存在最大溶液处理能力。最佳操作条件为温度 35℃、流速 10 mL/min,此时,穿透时间为 93 min, B_V 值为 51.92,可处理溶液量为 934.56 mL。

(3) 数值模拟结果揭示了吸附床层内部的压力场、速度场、浓度场分布以及出口浓度随时间变化趋势。通过与动态吸附实验结果进行对比,验证了模型的准确性和可靠性,所建立的数值模型可用于不同操作条件下固定床吸附性能的模拟及预测,并对吸附床层的放大及操作参数的优化进行指导。

参考文献

- [1] Biffis A, Centomo P, Del Zotto A, et al. Pd metal catalysts for cross-couplings and related reactions in the 21st century: A critical review [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(4): 2249-2295.
- [2] Alcántara A R. Special issue entitled "10th Anniversary of Catalysts: Recent Advances in the Use of Catalysts for Pharmaceuticals" [J]. *Catalysts*, 2024, 14(3): 161.
- [3] Economidou M, Mistry N, Wheelhouse K M P, et al. Palladium extraction following metal-catalyzed reactions: Recent advances and applications in the pharmaceutical industry [J]. *Organic Process Research & Development*, 2023, 27(9): 1585-1615.
- [4] Adeeyo A O, Bello O S, Agboola O S, et al. Recovery of precious metals from processed wastewater: Conventional techniques nexus advanced and pragmatic alternatives [J]. *Water Reuse*, 2023, 13(2): 134-161.
- [5] Hasan I H, Mhaibes R M, Kadhum A A H, et al. Recent advances on Pd schiff base catalysts in suzuki-miyaura cross-coupling reaction: A review [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2025, 1024: 123444.
- [6] Xiao Y, Feng N, Wang R, et al. Application of modified sepiolite as reusable adsorbent for Pd(II) sorption from acidic solutions [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(5): 1375-1386.
- [7] Li Z, Wang L, Qin L, et al. Recent advances in the application of water-stable metal-organic frameworks: Adsorption and photocatalytic reduction of heavy metal in water [J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131432.
- [8] Song K S, Ashirov T, Talapaneni S N, et al. Porous polyisothiocyanurates for selective palladium recovery and heterogeneous catalysis [J]. *Chem*, 2022, 8(7): 2043-2059.
- [9] Liu S, Sun Q, Xu N, et al. Recent advances in the treatment of heavy/precious metal pollution, resource recovery and reutilization: Progress and perspective [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2025, 523: 216268.
- [10] Rasoulzadeh H, Sheikhmohammadi A, Abtahi M, et al. Eco-friendly rapid removal of palladium from aqueous solutions using alginate-diatomite magnano composite [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 105954.
- [11] Chen L, Wu K, Zhang M, et al. Synthesis of carbon disulfide modified chitosan resin and its adsorption properties for palladium(II) in wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466: 143082.
- [12] Mao J, Lin S, Lu X J, et al. Ion-imprinted chitosan fiber for recovery of Pd(II): Obtaining high selectivity through selective adsorption and two-step desorption [J]. *Environmental Research*, 2020, 182: 108995.
- [13] 闵慧玉, 易庆平, 樊睿怡, 等. 五乙烯六胺改性柿单宁金属吸附剂对 Pd(II) 的吸附回收 [J]. *环境化学*, 2019, 38(8): 1775-1784.
- [14] Jiang L, Liu Y, Meng X, et al. Adsorption behavior study and mechanism insights into novel isothiocyanate modified material towards Pd²⁺ [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 277: 119514.
- [15] 戴松桓, 蒋诗涵, 陈明宇, 等. ES@ UiO-66-NH₂ 复合材料对水溶液中 Pd(II) 的有效吸附 [J]. *化工新型材料*, 2023, 51(S1): 146-151.
- [16] Tang J, Chen Y, Wang S, et al. Highly efficient metal-organic frameworks adsorbent for Pd(II) and Au(III) recovery from solutions: Experiment and mechanism [J]. *Environmental Research*, 2022, 210: 112870.
- [17] Zhou G, Chen J, Gao F, et al. Thick hydrogel membrane with macro-channel for rapid uranium extraction from seawater [J/OL]. *Advanced Functional Materials*, 2025. <https://www.nature.com/nature-index/article/10.1002/adfm.202425151>.
- [18] Faisal A A H, Al-Wakel S F A, Assi H A, et al. Waterworks sludge-filter sand permeable reactive barrier for removal of toxic lead ions from contaminated groundwater [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 33: 101112.
- [19] Stanković K, Telečki I, Bajuk-Bogdanović D, et al. Citric acid functionalized chitosan hydrogel beads for enhanced Cr(VI) removal: Experimental assessment and COMSOL modelling of adsorption in a fixed-bed system [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2025, 144(25): 512-525.
- [20] 余子俊, 俞佳航, 朱骏逸, 等. 生物质灰滤材磷素吸附性能研究 [J]. *中国环境科学*, 2025, 45(4): 2028-2040.
- [21] 伍婵翠, 蔡怀然, 李学军, 等. 功能化氮杂环卡宾聚合树脂对 Cu²⁺ 的吸附研究 [J]. *环境科学与技术*, 2024, 47(3): 208-218.
- [22] Mosai A K, Chimuka L, Cukrowska E M, et al. Recovery of Pt(IV) from aqueous solutions by spent brewer's yeast-functionalized zeolite (SBYFZ): A batch and column study [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2021, 40(1): e13481.

3 结论

本文以 6FDA-DAM 为基质,引入 SPEEK 增强了膜的机械性能和吸水率,并提高了其气体分离性能。6FDA-DAM 中的酰亚胺基团与 SPEEK 中的磺酸基团的静电相互作用和氢键相互作用,增强了膜的机械强度和尺寸稳定性。同时 SPEEK 作为一种高磺酸基团密度的高分子引入 6FDA-DAM 膜能够提高膜的吸水率。当 SPEEK 的质量分数为 5% 时,抗拉强度达到 95.21 MPa,为纯 6FDA-DAM 膜(80.12 MPa)的 1.2 倍、纯 SPEEK 膜(36.71 MPa)的 2.6 倍。在气体分离性能方面,湿态下 CO_2/CH_4 为 38.55,是纯 6FDA-DAM 膜的 2.0 倍; CO_2/N_2 为 40.27,是纯 6FDA-DAM 膜的 2.4 倍, CO_2 渗透系数为 410.2 Barrer,为 6FDA-DAM 膜(416.6 Barrer)的 98.5%。总之,SPEEK 的引入提高了 6FDA-DAM 膜的综合性能,有望在气体分离领域获得良好的应用前景。

参考文献

- [1] Friedlingstein P, O'sullivan M, Jones M W, *et al.* Global carbon budget 2020[J]. *Earth System Science Data*, 2020, 12(4): 3269–3340.
- [2] Jackson R B, Le Quéré C, Andrew R M, *et al.* Global energy growth is outpacing decarbonization[J]. *Environmental Research Letters*, 2018, 13(12): 120401.
- [3] Yong W F, Zhang H. Recent advances in polymer blend membranes for gas separation and pervaporation[J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 116: 100713.
- [4] Baker R W, Lokhandwala K. Natural gas processing with membranes: An overview[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47: 2109–2121.
- [5] Wang S, Li X, Wu H, *et al.* Advances in high permeability polymer-based membrane materials for CO_2 separations[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(6): 1863–1890.
- [6] Wang Z, Yuan J, Li R, *et al.* ZIF-301 MOF/6FDA-DAM polyimide mixed-matrix membranes for CO_2/CH_4 separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 264: 118431.
- [7] Rezakazemi M, Ebadi-Amooghin A, Montazer-Rahmati M M, *et al.* State-of-the-art membrane based CO_2 separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(5): 817–861.
- [8] Zhuang Y B, Seong J G, Do Y S, *et al.* Intrinsically microporous soluble polyimides incorporating Troger's Base for membrane gas separation[J]. *Macromolecules*, 2014, 47: 3254–3262.
- [9] Ghanem B, Alaslai N, Miao X H, *et al.* Novel 6FDA-based polyimides derived from sterically hindered Troger's base diamines: Synthesis and gas permeation properties[J]. *Polymer*, 2016, 96: 13–19.
- [10] Atalay-Oral C, Tatlier M. Effects of structural properties of fillers on performances of Matrimid® 5218 mixed matrix membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116277.
- [11] Zhang N, Pan Z, Zhang Z. CO_2 Capture from coalbed methane using membranes: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(1): 79–96.
- [12] Sanaeepur H, Amooghin A E, Bandehali S. Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 91: 80–125.
- [13] Xin Q, Zhang Y, Shi Y, *et al.* Tuning the performance of CO_2 separation membranes by incorporating multifunctional modified silica microspheres into polymer matrix[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 514: 73–85.
- [14] Liu Y, Peng D, He G, *et al.* Enhanced CO_2 permeability of membranes by incorporating polyzwitterion@CNT composite particles into polyimide matrix[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 13051–13060.
- [15] Zeng H, Liu S, Wang J, *et al.* Hydrophilic SPEEK/PES composite membrane for pervaporation desalination[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117265.
- [16] Huang D, Xin Q, Ni Y, *et al.* Synergistic effects of zeolite imidazole framework@graphene oxide composites in humidified mixed matrix membranes on CO_2 separation[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(11): 6099–6109. ■
- [17] Liang Q, Fu X, Wang P, *et al.* Dynamic adsorption characteristics of phosphorus using MBCQ[J]. *Water*, 2022, 14(3): 508.
- [18] Chen S, Yue Q, Gao B, *et al.* Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 113: 114–120.
- [19] Liu L, Yu X, Li J, *et al.* Adsorption performance of MIL-121/CA on lead and cadmium in acid mine drainage[J]. *Water Science and Technology*, 2024, 90(6): 1866–1885.
- [20] 顾永正, 张永生. HBr 改性飞灰对 Hg^0 的动态吸附及动力学模型[J]. *化工进展*, 2023, 42(S1): 498–509.
- [21] Turkman M, Moulai-Mostefa N, Bouras O. Use of COMSOL software for modeling and simulation of copper removal in a dynamic mode on a new biowaste[J]. *Water Environment Research*, 2022, 94(11): e10798.
- [22] Emami-Meibodi M. A generalized dimensionless form of the breakthrough curve for adsorption processes[J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 282: 119343.
- [23] 宋颖韬, 党明岩. 复配壳聚糖对铜离子的动态吸附过程模拟[J]. *沈阳理工大学学报*, 2020, 39(2): 50–54, 67. ■
- [24] Mphahlele M R R, Mosai A K, Tutu H, *et al.* Advancements in sustainable platinum and palladium recovery: Unveiling superior adsorption efficiency and selectivity with a novel silica-anchored acylthiourea adsorbent[J]. *RSC Advances*, 2024, 14(11): 7507–7516.
- [25] Ebelegi A N, Ayawei N, Wankasi D. Interpretation of adsorption thermodynamics and kinetics[J]. *Open Journal of Physical Chemistry*, 2020, 10(3): 166–182.
- [26] 钱子姣, 王耀增, 宣悦, 等. 改性杨树末对水中游离和络合态 Cd(II) 吸附特性研究[J]. *应用化工*, 2024, 53(6): 1257–1263.
- [27] Reçepoğlu Y K, Kabay N, Ipek I Y, *et al.* Packed bed column dynamic study for boron removal from geothermal brine by a chelating fiber and breakthrough curve analysis by using mathematical models[J]. *Desalination*, 2018, 437: 1–6.
- [28] Meina L, Qiao M, Zhang Q, *et al.* Study on the dynamic adsorption and recycling of phosphorus by Fe-Mn oxide/mulberry branch biochar composite adsorbent[J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1): 1235.

(上接第 307 页)