

平衡吸附量； $k_1$  和  $k_2$  是吸附速度和脱附速度常数。

取  $\psi = k_1 + k_2$ ，对式 (3-118) 积分，得：

$$v/v_e = 1 - e^{-\psi t} \quad (3-119)$$

这个公式成立的条件是吸附质分子能不受阻碍地直接碰撞到吸附位上，如各种气体在平滑表面（主要是金属表面）上的物理吸附和活化吸附就满足这个条件。在这种吸附中，达到吸附平衡的时间约为  $10^{-10} \sim 10^{-5}$  s，实际上可以认为吸附是在瞬间发生的。气体在活性炭等多孔吸附剂上的物理吸附有时也近似用这个公式表示，但只是作为经验公式使用。

Bangham 也提出了一个恒压下的速度公式<sup>[43]</sup>：

$$dv/dt = v/mt \quad (3-120)$$

积分，得：

$$v = kt^{1/m} \quad (3-121)$$

$m(>1)$  和  $k$  是吸附常数。氯气在活性炭上的吸附适用本公式。

对于活性炭和硅胶等多孔吸附剂，往往半径大的孔的深处存在有半径小的孔。因此，开始时，吸附发生在半径大的孔中，吸附速度快，然后吸附在半径小的孔中，吸附速度慢。鮫岛把吸附分为初期和后期两个阶段，提出了如下的速度公式<sup>[44]</sup>。对在低压时的吸附初期，

$$v_1 \ln[v_1/(v_1 - v)] - v = mt \quad (3-122)$$

对吸附后期，

$$v = n \ln t + k \quad (3-123)$$

$v_1$  是吸附初期的最终吸附量； $m$ 、 $n$  和  $k$  是常数。这个公式适合于活性炭和硅胶吸附氨，硅胶吸附正己烷、丙酮、四氯

化碳和苯。

恒压下，氢在镍丝、 $\text{ZnO}$ 、 $2\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  的化学吸附符合 Zeldovich-Roginsky 公式<sup>[45]</sup>：

$$dv/dt = me^{-m} \quad (3-124)$$

积分，得：

$$v = A \ln(t + t_0) + B \quad (3-125)$$

$A$ 、 $B$  和  $t_0$  是常数； $m = A \exp(B/A)$ ； $n = 1/A$ 。

### 3.6.2 吸附速度和扩散

前面在讨论吸附速度公式时把吸附看作一个反应，概括为一个总速度。但多孔吸附剂的吸附过程很复杂，包含了多个基本过程。为了设计吸附装置和确定装置的运行条件，必须对吸附的各个基本过程进行分析。

吸附装置主要分为三种。固定床 (fixed bed) 吸附装置是把粒状吸附剂填充到容器中，让气体或液体流过填充层进行吸附；移动床 (moving bed) 是从塔上面加入粒状吸附剂，粒状吸附剂在重力作用下向下落，这些吸附剂粒子与逆流或顺流的气体或液体接触进行吸附；流动床 (fluidized bed) 是把粒径较小的吸附剂填充在塔中，从塔的下方导入高速气体或液体，吸附剂粒子在高速流体的作用下也像液体一样不停地运动，与流体接触进行吸附。计算吸附剂的吸附容量和吸附速度对于正确设计吸附装置是很重要的。下面重点介绍这些结论，省略化学工程中的计算公式和详细推导过程，读者可参阅相关文献 [46]。

等温条件下，多孔吸附剂的吸附可以分为三个基本过程 (图 3-29)。过程 (a) 是吸附质分子在粒子表面的薄液层



(称为流体界面膜, fluid film) 中扩散; 过程 (b) 又分为细孔扩散和表面扩散, 细孔扩散是吸附质分子在细孔内的气相中扩散, 表面扩散是已经吸附在孔壁上的分子在不离开孔壁的状态下转移到相邻的吸附位上; 过程 (c) 是吸附质分子吸附在细孔内的吸附位上。

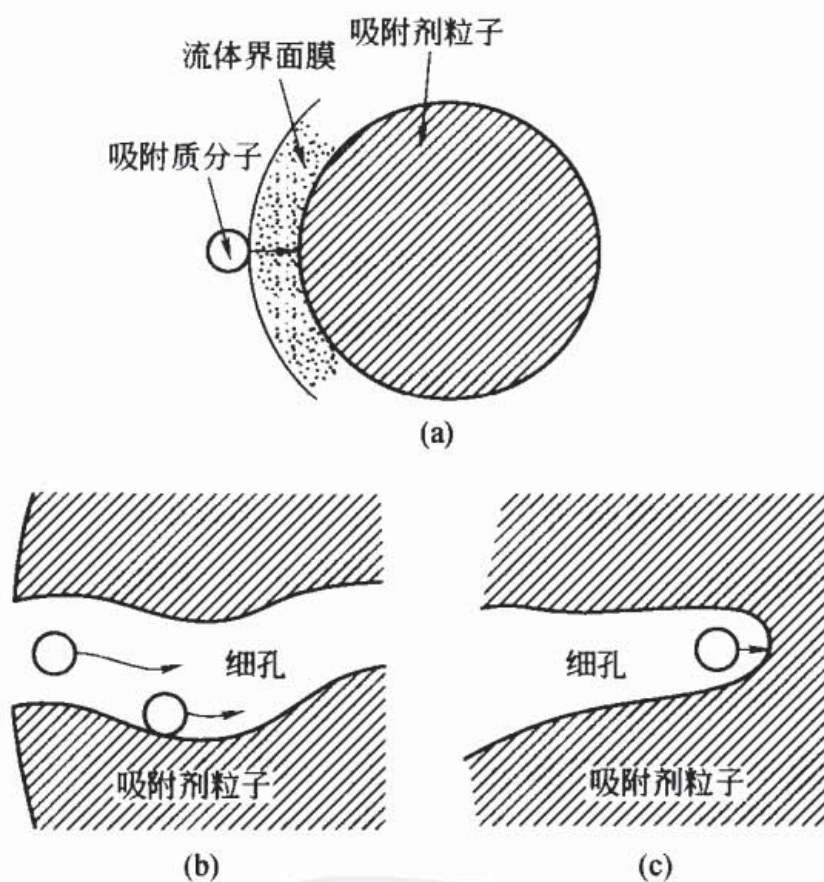


图 3-29 多孔吸附剂吸附的三个基本过程

(a) 分子在吸附剂粒子的流体界面膜内移动; (b) 分子在粒子内扩散; (c) 分子吸附在细孔表面

吸附速度由这三个基本过程的速度控制: ①吸附质分子在吸附剂粒子表面液膜中的移动速度; ②粒子内的扩散速度; ③粒子内细孔表面的吸附速度。

在通常的物理吸附中，过程③的吸附速度很快，可以认为在细孔表面的各个吸附位上吸附质浓度和吸附量平衡，因此总吸附速度取决于过程①和②。

### (1) 流体界面膜内的物质移动

吸附质分子在流体界面膜内的移动速度  $N(\text{g/s})$  为：

$$N = k_f A (C - C_1) \quad (3-126)$$

$k_f$  是物质移动系数， $\text{cm/s}$ ； $A$  是粒子的外表面积， $\text{cm}^2$ ； $C$  是流体中吸附质浓度， $\text{g/cm}^3$ ； $C_1$  是粒子表面的吸附质浓度， $\text{g/cm}^3$ 。

估算物质移动系数  $k_f$  的方法很多，下面仅介绍代表性的方法。Yoshida 提出了一个最符合气体吸附的公式<sup>[47]</sup>：

对  $Re/6(1-\epsilon) < 50$ ,

$$(k_f/u)(Sc)^{2/3} = 0.91\phi[Re/6(1-\epsilon)]^{-0.51} \quad (3-127)$$

对  $Re/6(1-\epsilon) > 50$ ,

$$(k_f/u)(Sc)^{2/3} = 0.61\phi[Re/6(1-\epsilon)]^{-0.41} \quad (3-128)$$

$Sc$ (Schmidt 数) =  $\mu/\rho D_{AB}$ ,  $Re$ (Reynolds 数) =  $d_p u \rho/\mu$ ,  $u$  是流体空塔速度<sup>①</sup>,  $\text{m/s}$ ； $\epsilon$  是填充层的空隙率<sup>②</sup>； $\mu$  是流体黏度， $\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$ ； $\rho$  是流体密度， $\text{g/cm}^3$ ； $D_{AB}$  是吸附质分子在流体中的扩散系数<sup>③</sup>,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ； $d_p$  是吸附剂的粒径， $\text{cm}$ ； $\phi$  是形状系数，球形为 1.00，圆筒形为 0.91，破碎粒

① 空塔速度是指流体流过没有吸附剂的填充塔时的表观平均流速，等于流量除以填充塔的截面积。

② 空隙率是粒状吸附剂的空间容积与表观总容积之比。空隙率中通常不包括吸附剂内部的细孔容积。

③ 分子扩散是指由于热运动，分子从高浓度处向低浓度处移动的现象。



子为 0.86。

Chu 公式<sup>[48]</sup>为：

当  $Re/(1-\epsilon) > 30$ ,

$$(k_f/u)(Sc)^{2/3} = 1.77[Re/(1-\epsilon)]^{-0.44} \quad (3-129)$$

对  $Re/(1-\epsilon) < 30$ ,

$$(k_f/u)(Sc)^{2/3} = 5.7[Re/(1-\epsilon)]^{-0.78} \quad (3-130)$$

对液相吸附, Carberry 提出了如下公式<sup>[49]</sup>：

$$(k_f\epsilon/u)(Sc)^{2/3} = 1.15(Re/\epsilon)^{-0.5} \quad (3-131)$$

Carberry 公式在  $0.1 < Re/\epsilon < 1000$  时与实验值很一致。

Wilson 公式为<sup>[50]</sup>：

对  $0.0016 < Re < 55$ ,

$$(k_f\epsilon/u)(Sc)^{2/3} = 1.09(Re)^{-2/3} \quad (3-132)$$

对  $55 < Re < 1500$ ,

$$(k_f\epsilon/u)(Sc)^{2/3} = 0.25(Re)^{-0.31} \quad (3-133)$$

## (2) 细孔扩散

① 毛细管扩散 在讨论实际的多孔吸附剂之前, 先介绍毛细管扩散的理想模型。当毛细管直径比扩散分子的平均自由程 (mean free path) 大很多时, 发生通常的分子扩散; 毛细管直径比扩散分子的平均自由程很小时, 则主要是 Knudsen 扩散<sup>①</sup>; 毛细管直径与扩散分子的平均自由程接近时, 分子扩散和 Knudsen 扩散都发生, 为过渡区。

在 Knudsen 扩散区, 单位毛细管截面积上的扩散速度

① Knudsen 扩散是指在高真空下, 气体分子由于平均自由程很长, 接近容器的大小, 在与其他气体分子碰撞前就跟容器壁发生碰撞, 分子从容器壁弹回而发生移动的现象。这时可以忽略分子相互间的碰撞。

$N_A$  (g/cm<sup>2</sup>) 与浓度梯度成正比:

$$N_A = -D_{KA} (dC_A/dx) \quad (3-134)$$

$C_A$  是吸附质浓度, g/cm<sup>3</sup>;  $x$  是扩散距离, cm;  $D_{KA}$  是 Knudsen 扩散系数, cm<sup>2</sup>/s。设毛细管半径为  $r$  (cm), 温度为  $T$  (K), 吸附质分子量为  $M_A$ , 则  $D_{KA}$  可以表示为:

$$D_{KA} = 9700r(T/M_A)^{0.5} \quad (3-135)$$

在分子扩散区, 扩散速度为:

$$N_A = -D_{AB} (dC_A/dx) \quad (3-136)$$

$D_{AB}$  是分子扩散系数, 对 A、B 双组分体系, 由 Chapman-Enskog 公式估算  $D_{AB}$ :

$$D_{AB} = [0.001858 T^{3/2} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}] / P (\sigma_{AB})^2 \Omega \quad (3-137)$$

$P$  是总压, atm (1 atm = 101325 Pa);  $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$ , 是分子碰撞直径, Å (1 Å = 0.1 nm);  $\Omega$  为两个分子间相互作用能的函数<sup>①</sup>。

过渡区的扩散系数  $D_N$  由 Bosanquit 公式计算:

$$1/D_N = 1/D_{KA} + 1/D_{KB} \quad (3-138)$$

这个公式不仅适用于过渡区, 而且可作为计算所有区域的扩散系数的通式。

② 多孔吸附剂粒子内的细孔扩散 实际吸附剂的细孔并不是均匀毛细管的有序排列, 而是具有各种形状和各种孔径。根据与真实孔接近的细孔模型可以估算粒子内的有效扩散系数, 代表性的细孔模型有平行孔模型和随机孔模型。

①  $\sigma$  和  $\Omega$  的计算可参照亀井三郎编, “化学機械の理論と計算”, 第 2 版, 産業図書 (1975) p. 128。



平行孔模型假定毛细管平行排列，并且具有相同的毛细管半径  $r$ ，毛细管在分子扩散方向有弯曲，分子扩散路程  $L_e$  比直线距离  $L$  大很多。用以下公式表示表观扩散速度  $N_{AP}$  和粒子内有效扩散系数  $D_P$ 。这里的“有效”是指单位吸附剂粒子截面积上开孔的面积，因为只有开孔才发生扩散，吸附剂中的固体部分不发生扩散。

$$N_{AP} = -D_P (dC_A/dx) \quad (3-139)$$

$$D_P = (\epsilon/k^2) D_N = (\epsilon/k^2) [1/(1/D_{KA} + 1/D_{AB})] \quad (3-140)$$

$k^2 = (L_e/L)^2$ ，叫做弯曲系数 (tortuosity factor)，表示孔的弯曲程度； $\epsilon$  是孔隙率，是吸附剂粒子的细孔容积与包括细孔容积在内的总体积之比。如果多孔吸附剂中只有微孔和大孔，则：

$$D_P = (\epsilon_a/k^2) [1/(1/D_{KAa} + 1/D_{AB})] + (\epsilon_i/k^2) [1/(1/D_{KAi} + 1/D_{AB})] \quad (3-141)$$

下标  $a$  和  $i$  表示大孔和微孔。

表 3-8 是几种吸附剂的  $\epsilon$ 、 $r$  和  $k^2$  值<sup>[51]</sup>，活性炭的  $k^2$  可以取 4。

表 3-8 吸附剂的孔隙率 ( $\epsilon$ )、平均孔半径 ( $r$ ) 和弯曲系数 ( $k^2$ ) 的实验值

吸 附 剂	大 孔		微 孔		$k^2$
	$\epsilon_a$	$r/\mu\text{m}$	$\epsilon_i$	$r/\text{nm}$	
活性炭 A	0.29	1.16	0.33	0.6	3.9
活性炭 B	0.17	0.54	0.49	1.1	4.2
氧化铝凝胶	—	—	0.69	4.9	5.9
分子筛 A	0.32	0.17	0.24	0.45	3.4
分子筛 B	0.30	0.47	0.26	0.25	3.4

随机孔模型假定粒子含有微孔，粒子随机聚集，粉末的间隙构成大孔。因此，孔的排列方式有大孔和大孔串联排列、微孔和微孔串联排列、大孔和微孔串联排列。扩散按这三种方式同时进行。有效扩散系数可表示为：

$$D_P = [\epsilon_a^2 / (1/D_{KAa} + 1/D_{AB})] + [\epsilon_i^2 (1 + 3\epsilon_a) / (1 - \epsilon_a)] \times [1 / (D_{KAi} + 1/D_{AB})] \quad (3-142)$$

商品吸附剂符合平行孔模型。许多情况下，气体分子从吸附剂表面进入到大孔中并在其中扩散，再吸附在微孔中。一般来说，微孔内吸附速度很快，吸附速度由大孔扩散控制。因此，对于活性炭，可以忽略微孔对吸附速度的影响，采用大孔的平均孔径和孔隙率估算有效扩散系数。

### (3) 表面扩散

物理吸附的分子与细孔表面的作用力不是很强，可以朝浓度降低的方向发生表面移动。若吸附量梯度是表面扩散 (surface diffusion) 的推动力，则表面扩散量为：

$$N_{AS} = -D_S \rho_S (dv/dx) \quad (3-143)$$

$N_{AS}$  是表面扩散速度， $g/(cm^2 \cdot s)$ ； $D_S$  是表面扩散系数， $cm^2/s$ ； $\rho_S$  是粒子的表观密度， $g/cm^3$ ； $v$  是吸附量， $g/g$  粒子； $x$  是扩散距离， $cm$ 。可以采用下式估算  $D_S$  的值<sup>[52]</sup>。

$$D_S = 1.6 \times 10^{-2} \exp(-0.45Q/mRT) \quad (3-144)$$

$Q$  是微分吸附热， $m$  是  $D_S$  和  $Q$  之间的相关系数，如表 3-9 所示，根据吸附力的类型可取 1、2、3。图 3-30 表示包括化学吸附在内的各种吸附体系的  $D_S$  和  $Q/mRT$  的关系。

### (4) 粒子内有效扩散系数

设细孔内吸附质浓度为  $C$  和吸附量为  $v$ ，达到吸附平衡，细孔扩散和表面扩散同时发生。粒子内的扩散速度为：



表 3-9 根据固体表面和吸附质分子间的  
吸附结合方式确定的  $m$  值

吸附力类型	固体的导电性	$m$ 值	吸 附 例
van der Waals 力			
极性吸附质分子	导体	2	二氧化硫-炭黑
	绝缘体	1	二氧化硫、氨-多孔玻璃
非极性吸附质分子	导体	1	氩-钨, 氮-炭黑
	绝缘体	1	氮、乙烯-多孔玻璃
离子键	导体	2	铯、钡-钨
	绝缘体	1	—
共价键	导体	3	氢-金属, 氧-钨
	绝缘体	1	—

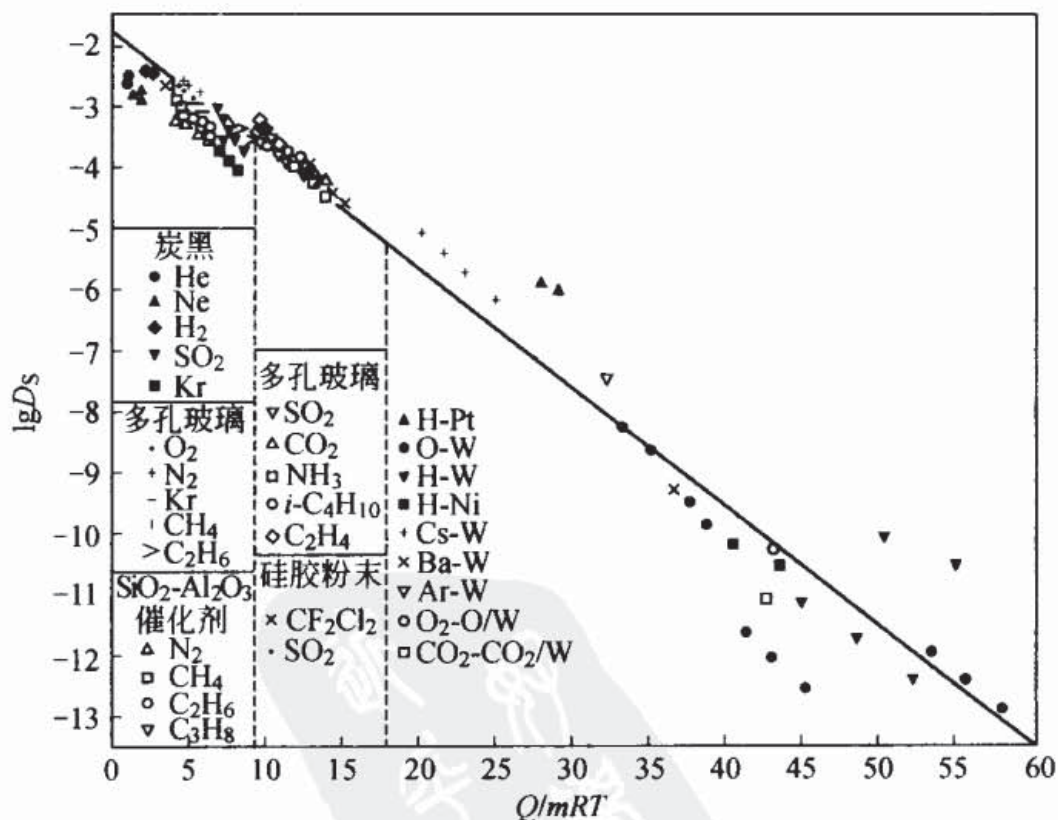


图 3-30 表面扩散系数  $\lg D_s$  和  $Q/mRT$  的关系  
[K. J. Sladek, E. R. Gilliland, R. F. Baddour,  
Ind. Eng. Chem., Fundam., 13, 100 (1974)]

$$\begin{aligned} N_{AT} &= N_{AP} + N_{AS} = -[D_P + D_S \rho_S (dv/dC_A)](dC_A/dx) \\ &= -D_i (dC_A/dx) \end{aligned} \quad (3-145)$$

因此，基于细孔内浓度梯度  $dC_A/dx$ （即浓度基准）的粒子内有效扩散系数  $D_i$  为：

$$D_i = D_P + D_S \rho_S (dv/dC_A) \quad (3-146)$$

如果把  $dv/dx$  看作表观推动力，则式（3-145）和式（3-146）变为：

$$\begin{aligned} N_{AT} &= -[D_P/(dv/dC_A) + D_S \rho_S](dv/dx) \\ &= -D_i' \rho_S (dv/dx) \end{aligned} \quad (3-147)$$

$$D_i' = D_P/[\rho_S (dv/dC_A)] + D_S \quad (3-148)$$

其中， $D_i'$  是把  $dv/dx$  看作推动力（即吸附量基准）时的粒子内有效扩散系数。 $D_i$  和  $D_i'$  的关系为：

$$D_i = D_i' \rho_S (dv/dC_A) \quad (3-149)$$

气相吸附中，粒子内扩散受细孔扩散控制，即使有表面扩散也可以采用粒子内扩散系数  $D_i$ 。

## 参考文献

- 1) S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
- 2) S.J. Gregg, K.S. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, (1982) p. 4.
- 3) I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
- 4) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- 5) P.H. Emmett, S. Brunauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **39**, 1553 (1937).
- 6) A.L. McClellan, H.F. Hansberger, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 577 (1967).
- 7) D.M. Young, A.D. Crowell (高石哲男, 古山昌三訳, "ガスの物理吸着", 産業図書(1967) p. 186.
- 8) G. Halsey, *J. Chem. Phys.*, **16**, 931 (1948).
- 9) C.G. Shull, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1405 (1948).
- 10) C. Pierce, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3673 (1968).



- 11) J.D. Carruthers, P.A. Cutting, R.E. Day, M.R. Harris, S.A. Mitchell, K.S.W. Sing, *Chem. Ind.*, 1772 (1968); K.S.W. Sing, D.H. Turk, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 109 (1972).
- 12) K.M. Hanna, I. Older, S. Brunauer, J. Hagymassy, E.E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.*, **45**, 27 (1973).
- 13) A. Lecloux, J.P. Pirard, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 265 (1979).
- 14) B.C. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catalysis*, **4**, 319 (1965).
- 15) K.S.W. Sing, "Surface Area Determination", D.H. Everett, R.H. Ottewill, Ed., Butterworth (1970) p. 25.
- 16) J.C. Melrose, *Amer. Inst. Chem. Eng. J.*, **12**, 986 (1966).
- 17) D.W. McKee, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1256 (1959).
- 18) D. Dollimore, G.R. Heal, *J. Appl. Chem.*, **14**, 109 (1964).
- 19) C. Pierce, *J. Phys. Chem.*, **57**, 149 (1953).
- 20) E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
- 21) R.W. Cranston, F.A. Inkley, *Advances in Catalysis*, **9**, 143 (1957).
- 22) D.R. Brown, A.J. Groszek, *Langmuir*, **16**, 4207 (2000).
- 23) R. Staudt, S. Bohn, F. Dreisbach, J.U. Keller, "Characterization of Porous Solids IV", B. McEnaney, T.J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Ed., The Royal Society of Chemistry (1997) p. 261.
- 24) Inres-Solano *et al*, *炭素*, **185**, 316(1998).
- 25) C. Pierce, J.W. Wiley, R.N. Smith, *J. Phys. Chem.*, **53**, 669 (1949).
- 26) S.J. Gregg, R. Stock, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1355 (1957).
- 27) D.H. Everett, J.C. Powl, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, 619 (1976).
- 28) R.S. Mikhail, S. Brunauer, E.E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 45 (1968).
- 29) S.J. Gregg, J.F. Langford, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1394 (1969).
- 30) M.M. Dubinin, *Chem. Rev.*, **60**, 235 (1960).
- 31) S.J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd ed., Academic Press (1982) p. 224.
- 32) M.M. Dubinin, V.A. Astakhov, *Adv. Chem. Series*, **102**, 69 (1970).
- 33) H.F. Stoeckli, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 184 (1977).
- 34) G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 470 (1983).
- 35) A. Saito, H.C. Foley, *AIChE J.*, **37**, 429 (1991).
- 36) F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, "Adsorption by Powders and Porous Solids", Academic Press (1999) p. 23.
- 37) E.C. Markham, A.F. Benton, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 497 (1931).
- 38) W.K. Lewis, E.R. Gilliland, B. Chertow, W. Milliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1157 (1950).
- 39) W.K. Lewis, E.R. Gilliland, B. Chertow, W.P. Cadogen, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1319 (1950).
- 40) A.L. Myers, J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, **11**, 121 (1965).
- 41) S. Suwanayuen, R.P. Danner, *AIChE J.*, **26**, 68 (1980).
- 42) 慶伊富長, "共立全書 157 吸着", 共立出版(1965).
- 43) D.H. Bangham, F.P. Burt, *Proc. Roy. Soc.*, **A105**, 481 (1924).
- 44) 鮫島実三郎, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **5**, 173 (1930); **7**, 177 (1932).
- 45) S. Roginsky, Ya Zeldovich, *Acta Physicochim.*, **1**, 554, 595 (1934).
- 46) M. Suzuki, "Adsorption Engineering", Kodansha, Elsevier (1990).
- 47) F. Yoshida, D. Ramaswani, O.A. Hougen, *AIChE J.*, **8**, 5 (1962).

- 48) J.C. Chu, J. Kalil, W.A. Watterroth, *Chem. Eng. Progr.*, **49**, 141 (1953).
- 49) J.J. Carberry, *AIChE J.*, **6**, 460 (1960).
- 50) E.J. Wilson, C.J. Geankoplis, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**, 9 (1966).
- 51) 河添邦太朗, 杉山衣世子, 福田義民, *化学工学*, **30**, 1007 (1966).
- 52) K.J. Sladek, E.R. Gilliland, R.F. Baddour, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**, 100 (1974)







## 第 4 章

---

# 液 相 吸 附

---

液相吸附在化学工业和食品工业中被广泛应用于药品和食品的脱色和精制，在电子工业等各种制造业中用于制备工业用水，在家庭用于制备纯净水。另外，随着近年来环境问题的日益突出，液相吸附在工厂废水的精处理中也发挥了很重要的作用。本章介绍有机化合物的化学结构和吸附性质的关系、吸附剂的结构和吸附性质的关系、液相吸附等温线的表示方法和液相吸附速度，这些知识对于认识和理解液相吸附是很重要的。

### 4.1 液相吸附作用和吸附等温线

#### 4.1.1 液相吸附作用

气相吸附中只有吸附剂和气体两种组分，比较容易处



理。液相吸附增加了溶剂这种组分，处理很复杂。如图 4-1 所示，在研究液相吸附时，除了考虑吸附剂-溶质之间的相互作用外，还必须考虑溶质-溶剂之间和吸附剂-溶剂之间的相互作用。在吸附剂-溶质之间存在 van der Waals 力、静电引力和氢键力。溶质是非极性分子时主要是 van der Waals 力。吸附剂-溶质之间的亲和力越大，吸附力就越强。溶质-溶剂之间的亲和力与溶质在溶剂中的溶解性质有很大关系，溶质-溶剂之间的亲和力越大，溶质在溶液中越能够稳定存在，溶解度就越大。吸附过程类似于溶质从溶液中析出转移到吸附相的过程（在 4.3.1 节中详细介绍）。溶质在溶液中能够稳定存在，从溶液中析出就难，也就难吸附。因此，为了吸附溶质，溶质-溶剂之间的亲和力最好要小，亲和力对溶质吸附产生负作用。吸附剂-溶剂之间的亲和力与溶剂在吸附剂上的吸附有关，亲和力越大，溶剂在吸附剂上的吸附就越强。通常，由于溶剂分子比溶质分子多很多，吸附剂首先吸附溶剂。吸附剂吸附溶质时，溶剂必须先脱附，这种亲和力对溶质吸附也是负作用。

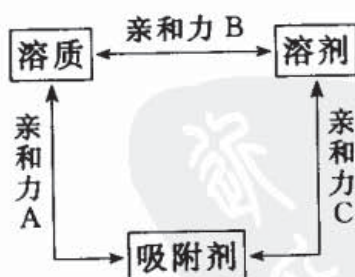


图 4-1 液相吸附时的相互作用

因此，为了使吸附剂吸附溶质，图 4-1 中的亲和力 A 要尽可能大，亲和力 B 和 C 则要尽量小。活性炭是优异的水

处理用吸附剂就是因为活性炭表面呈憎水性，与溶剂水分子的亲和力  $C$  小。硅胶和氧化铝等吸附剂的表面呈亲水性，亲和力  $C$  大，不适合水处理。吸附剂是憎水性吸附树脂，溶剂是水，溶质是乙酸和正丁酸，那么乙酸和正丁酸哪一个吸附得多呢？从亲和力  $A$  看，由于正丁酸的分子大，van der Waals 力就大，正丁酸容易吸附。从亲和力  $B$  看，乙酸的烃基小，在水中的溶解度就大，也是正丁酸容易吸附。对亲和力  $C$ ，乙酸和正丁酸都相同。根据以上结果，可以认定正丁酸容易吸附。如果溶剂是甲苯，结果又是怎样呢？对亲和力  $A$ ，与水时的情况相同，正丁酸容易吸附。对亲和力  $B$ ，正丁酸的烃基大，在甲苯中的溶解度就大，乙酸容易吸附。对亲和力  $C$ ，乙酸和正丁酸都相同。因此，结果随着亲和力  $A$  和  $B$  的大小而变化。低分子量的化合物在物理吸附时由于亲和力  $A$  比较小，亲和力  $B$  的影响就大。但是，在分子化合物吸附时由于 van der Waals 力大，亲和力  $A$  的影响就大。

虽然液相吸附中上述三种相互作用很重要，但也必须考虑其他各种相互作用。首先是在溶剂中溶质分子之间的相互聚集现象。有些染料分子即使浓度很低也会发生聚集，聚集引起分子尺寸变大，从而影响吸附。表面活性剂在达到某个浓度时发生分子之间的聚集，生成胶束，这时还必须考虑胶束的吸附。溶剂分子之间也存在聚集现象。由于水分子之间的氢键作用，水分子互相联在一起，这种现象在憎水性吸附中起很重要的作用。此外，还存在双层吸附现象即在已吸附的溶质分子上再吸附其他溶质分子，例如离子型表面活性剂吸附在极性吸附剂上时，在第 1 层，表面活性剂分子的亲水



基吸附在吸附剂表面，憎水基朝着水相。第2层吸附时，这个憎水基与另一个表面活性剂分子的憎水基通过憎水性相互作用结合，另一端的亲水基朝向水，形成稳定结构。溶质分子的溶剂化也影响吸附，特别是离子吸附时，离子周围的水合水对吸附的影响很大。溶质分子在水溶液中发生水解时，吸附前后的溶液 pH 值往往会发生变化。吸附是界面现象，不是液相界面分配，不是分子从一个相转移到另一个相。即使被吸附，吸附质分子也与溶剂接触，吸附质与溶剂之间还存在相互作用。

#### 4.1.2 吸附等温线及其计算方法

测定吸附等温线时，先准备数个具塞容器（管形瓶等）。每个容器中装入不同质量的吸附剂，设装入的吸附剂质量为  $M_1$ 。然后在各个容器中加入一定体积  $V$  的溶液，溶质的浓度为  $C_0$ 。盖上瓶塞，把容器放在恒温槽中，搅拌。达到平衡后，用离心或过滤方法分离吸附剂，采用适当方法测量滤液中的溶质浓度。这个浓度就是吸附平衡浓度  $C_1$ 。由式 (4-1) 计算单位质量吸附剂的平衡吸附量  $W_1$ ：

$$W_1 = V(C_0 - C_1) / M_1 \quad (4-1)$$

以  $W_1$  为纵轴、 $C_1$  为横轴作图，得到如图 4-2 所示的各种吸附等温线。

在测定吸附等温线时，也可以改变溶液的体积  $V$  或溶质初始浓度  $C_0$ 。如果吸附过程可逆，无论采用哪种方法，结果都相同。由于用式 (4-1) 计算吸附量时没有考虑溶剂的吸附，在溶剂吸附与溶质吸附的程度大致相同时，必须加以修正。修正方法将在 4.4 中详细介绍。

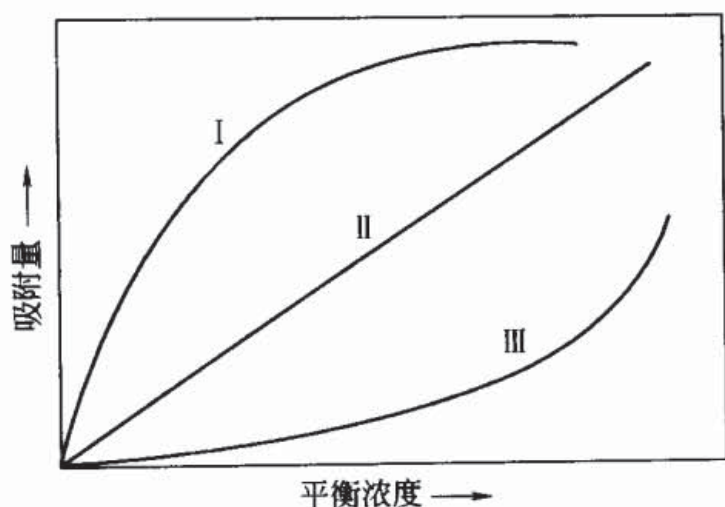


图 4-2 各种吸附等温线

图 4-2 中的曲线 I 说明在吸附剂表面与吸附质之间存在促进吸附的引力作用，曲线通常朝上凸。直线 II 发生在极稀溶液中或吸附量小、吸附剂表面覆盖率低时。此外，在发生与吸附类似的现象即吸收或分配时也是直线 II。曲线 III 发生在吸附剂和吸附质之间的引力非常弱的情况，曲线朝下凸。工业上发生的吸附主要是 I 的情况。

## 4.2 平衡吸附式

假定一个吸附模型，就可以用适当的函数近似地表示吸附等温线，即由实验测得的溶质平衡浓度  $C$  和单位吸附剂质量的吸附量  $W$  之间的量的关系。根据这种函数能得到关于吸附机理的信息，还能由内推或外推法获得实验中没有测量的浓度的吸附量。本节主要讨论稀溶液中以及能够忽略溶剂吸附的典型吸附公式。这时，把吸附体系近似处理为除吸附剂外只存在一种吸附质，也就是单组分吸附。这种情况对



应于气体单组分吸附体系，或者能够忽略空气吸附只吸附空气中的某种气体。

函数中的变量是  $C$  和  $W$ ，再加上表示吸附质、吸附剂和吸附体系特性的参数。为了用数学公式表示测得的吸附等温线，还需要增加与各种影响因子相关的吸附常数。虽然增加吸附常数后，数学表达式更接近实测值，但这些吸附常数的物理意义不太明确，计算也复杂，实际用处不大。

#### 4.2.1 含一个常数的吸附公式

含一个常数的吸附公式表示吸附量与浓度成正比，呈线性关系，是表示吸附特性的最简单形式，相当于图 4-2 中的直线 II，其形式是把气相吸附的 Henry 公式 (3-5) 中的压力  $p$  改为浓度  $C$ 。

$$W = K_p C \quad (4-2)$$

式中， $W$  是单位吸附剂质量的吸附量； $C$  是溶质的平衡浓度； $K_p$  是吸附常数。极稀溶液中的吸附或者覆盖率低时的吸附符合式 (4-2)。即或是稀溶液，如果溶质的吸附能力非常高，表面覆盖率也大，这时也偏离式 (4-2)。分配现象也可以用式 (4-2) 表示，这时  $K_p$  称为分配系数。

#### 4.2.2 含两个常数的吸附公式

##### (1) Langmuir 式

在 3.2.3 所述的气相吸附的 Langmuir 理论对液相吸附也成立时，即溶剂吸附可以忽略，吸附质分子以单分子层吸附在吸附剂表面的吸附位时，用浓度  $C$  代替压力  $p$  就得到如下的液相吸附 Langmuir 式：

$$W = aW_s C / (1 + aC) \quad (4-3)$$

式中,  $W_s$  为饱和吸附量;  $a$  为吸附平衡常数。对稀溶液, 由于  $1 \gg aC$ , 式 (4-3) 能够近似为式 (4-4)。因为  $aW_s$  为常数, 下面的近似公式与式 (4-2) 相同。

$$W = aW_s C \quad (4-4)$$

判断实验数据是否符合 Langmuir 式的方法是把测定值代入到如下的任一个直线公式中, 看直线关系是否成立。

$$1/W = 1/W_s + (1/aW_s)(1/C) \quad (4-5)$$

$$C/W = (1/aW_s) + (1/W_s)C \quad (4-6)$$

$$W/C = aW_s - aW \quad (4-7)$$

由式 (4-5) 作  $1/W-1/C$  图、由式 (4-6) 作  $C/W-C$  图、由式 (4-7) 作  $W/C-W$  图, 当直线关系成立时, 由直线的斜率和截距可以求得吸附常数  $a$  和  $W_s$ 。在气相吸附中, 常采用式 (4-6), 在液相吸附中则常采用式 (4-5), 利用计算机根据最小二乘法计算常数。图 4-3 是把符合 Langmuir 公式的实验数据根据式 (4-5) ~ 式 (4-7) 绘出的图。

下面考察  $C$  和  $W$  的测量精度。根据式 (4-1) 可知, 要测量  $W$  就必须先测量  $C_0$ 、 $C$ 、 $M$  和  $V$ 。 $W$  的测量精度低于  $C$  的测量精度。因此, 如图 4-3 (d) 所示, 作  $W/C-W$  图, 由于都含有  $W$ , 图的分散性变大, 与其他图比较, 更难成直线。此外,  $C$  的测量精度由于在高浓度和低浓度时误差 (设为  $e$ ) 的绝对值变化不大, 所以误差与浓度的比值  $e/C$  在低浓度时就大。同样地,  $W$  的误差也是低浓度时大。如图 4-3 (b) 所示, 在低浓度时, 由于  $1/W$  和  $1/C$  的值很大, 测量误差也很大, 所以在绘  $1/W-1/C$  图时需要提高低浓度时的测量精度。



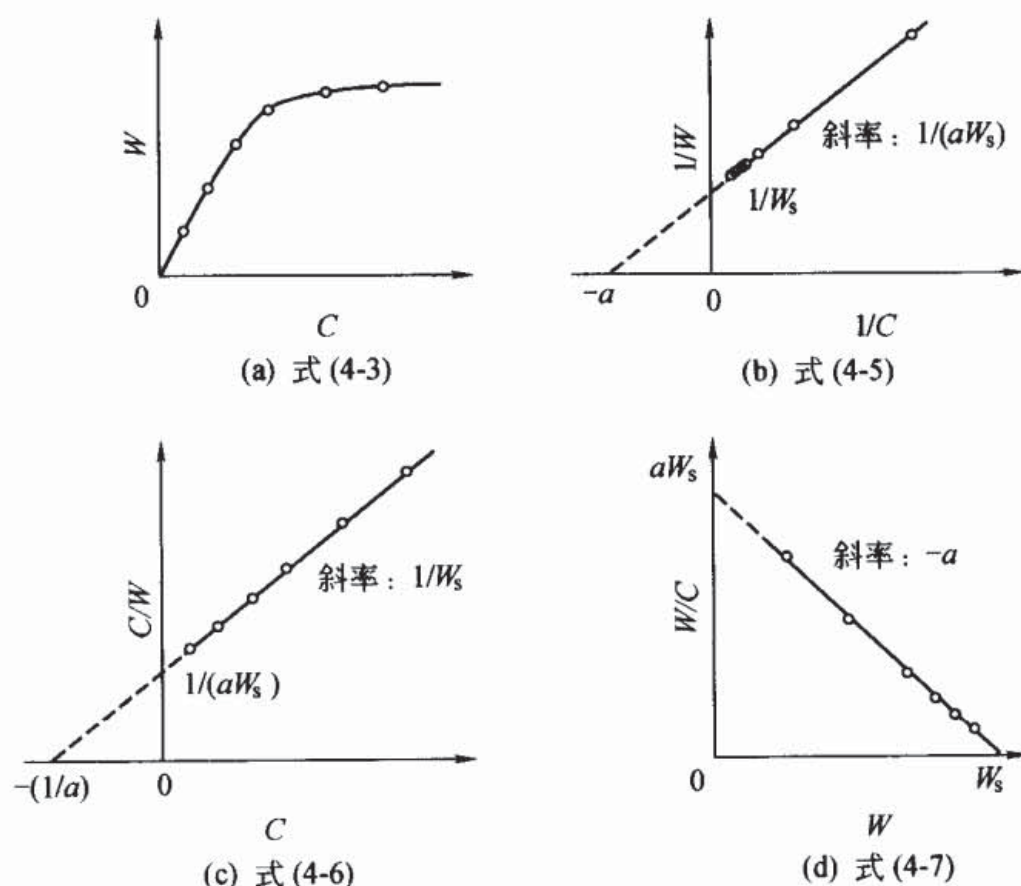


图 4-3 Langmuir 图

图 4-3 (d) 称为 Scatchard 图<sup>[1,2]</sup>, 最适合于低分子在水溶性蛋白质上的结合等温线 (binding isotherm), 根据与直线的偏离情况可以研究吸附分子的结构、蛋白质分子中的结合位及其与吸附质的结合方式。

尽管作图能得到直线, 但也不说明 Langmuir 吸附模型一定成立。实际上, 对于液相吸附, 严格服从 Langmuir 吸附理论的情况是很少的。对于活性炭在憎水性化合物的水溶液中吸附和硅胶在亲水性化合物的有机溶剂中吸附, 吸附剂表面往往并不存在按化学计量比同吸附质分子结合的吸附位 (即不是 1 个吸附位对 1 个吸附质分子)。也可以说吸附剂表



面全都是吸附位，而且因为几乎所有吸附位的吸附能都不相同，表面是非均匀的，所以严格说 Langmuir 模型并不适用。因此，对这种液相吸附最好不要讨论 Langmuir 式的适用性和各个吸附常数的物理意义。

## (2) Freundlich 式

与 Langmuir 式一样，经常采用的另一个吸附式是 Freundlich 式。

$$W = K_F C^{1/n} \quad (4-8)$$

$K_F$  和  $1/n$  是吸附常数。对公式两边取对数即得直线方程式，由直线斜率得  $1/n$ ，由  $C=1$  时的吸附量求  $K_F$ 。

$$\lg W = \lg K_F + (1/n) \lg C \quad (4-9)$$

必须注意， $n$  的值没有量纲， $K_F$  的量纲随着  $C$  和  $W$  的单位变化。

吸附等温线的形状与  $n$  的值有关。当  $n=1$  时，式 (4-8) 变为  $W = K_F C$ ，成为图 4-2 中的直线 II。 $n>1$  时，就是图 4-2 中的曲线 I。 $n<1$  时，就是图 4-2 中的曲线 III。此外，当  $n \gg 1$  时，作全对数图，吸附等温线接近水平。这表明在很宽浓度范围内吸附量保持一定。

Freundlich 公式具有如下特征。在浓度无限稀时，吸附等温线的斜率  $\lim_{C \rightarrow 0} (W/C)$  的值表示最开始的第 1 个分子发生吸附的难易程度，但这个值为无限大，不遵守 Henry 公式。当浓度变得很高时，吸附量就增加到无限大，这在热力学上是不可能的。这个公式原本就是经验公式，不能从理论上导出，但也有人试图解释吸附常数  $K_F$  和  $n$  的物理意义<sup>[3]</sup>。这些吸附常数的大致意义是  $1/n$  与吸附剂-吸附质之间的亲和力有关， $K_F$  与亲和力和吸附容量有关。

Abe<sup>[4]</sup>发现, 像活性炭等憎水性吸附剂在憎水性化合物的水溶液中吸附时, 在  $K_F$  和  $1/n$  之间如下关系成立。

$$1/n = A_1 \lg K_F + A_0 \quad (4-10)$$

式 (4-9) 中的吸附量  $W$  的单位为  $\text{mg/g}$ , 平衡浓度  $C$  的单位为  $\text{mg/L}$ 。  $A_1$  的值一定, 与吸附剂和吸附质无关,  $A_0$  受吸附质的影响也很小, 主要受吸附剂的影响。对于  $25^\circ\text{C}$ 、136 种有机化合物在某活性炭上的吸附等温线应用式 (4-10), 得如下关系。

$$1/n = -0.186(\pm 0.008) \lg K_F + 0.572(\pm 0.011) \quad (4-11)$$

相关系数  $r=0.973$ , 标准偏差  $s=0.0477$ 。

图 4-4 给出了这种关系。氨基乙酸 (Gly)、2-氨基-3-羟

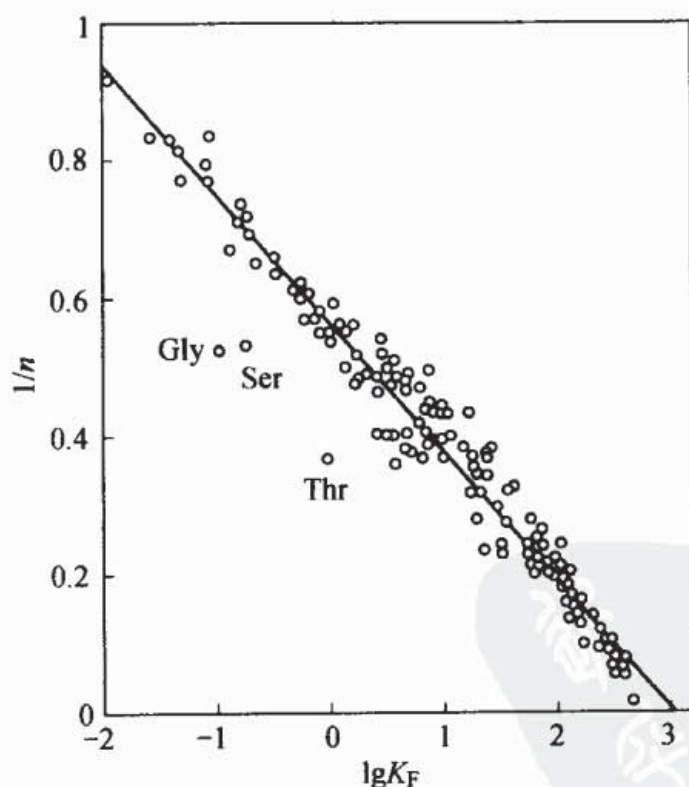


图 4-4 Freundlich 吸附常数  $K_F$  和  $1/n$  的关系  
Gly—氨基乙酸; Ser—2-氨基-3-羟基丙酸;  
Thr— $\alpha$ -氨基- $\beta$ -羟基丁酸



基丙酸 (Ser) 和  $\alpha$ -氨基- $\beta$ -羟基丁酸 (Thr) 偏离这种关系, 这些化合物在水溶液中离解, 亲水性强, 而且憎水基非常小。式 (4-11) 几乎对其他所有活性炭都成立<sup>[5]</sup>, 对孔径比活性炭大很多的憎水性吸附树脂 (如 Amberlite XAD-4) 也成立, 并具有相同的斜率, 但截距稍大。

液相吸附的测量数据大多可以用 Langmuir 式或 Freundlich 式表示。究竟哪一个公式最合适则因吸附体系而异, 一般认为活性炭在有机化合物水溶液中吸附时, Freundlich 式合适一些。最近发现<sup>[6]</sup>, 许多实验数据实际上对两个公式都适用, 但与 Freundlich 式符合得更好。

如果溶质浓度变化范围很宽, 从很低浓度变化到很高浓度, 实验数据与 Freundlich 式就有些偏离。但是, 在比较窄的浓度范围内, 许多吸附体系都很符合 Freundlich 式。即使是符合 Langmuir 式的实验数据, 除了低浓度和高浓度外, 在中等浓度范围内也都近似地符合 Freundlich 式, 所以使用 Freundlich 式比较方便。

#### 4.2.3 含三个或更多个吸附常数的吸附公式

常数超过两个 (含三个或更多个) 的吸附式显然比前面介绍的公式更符合实测的吸附数据, 但是因为计算繁杂, 过去不太采用超过两个常数的吸附公式, 最近由于计算机的普及和发达, 计算变得简单, 也开始使用这类公式了。

##### (1) BET 式

用溶解度  $C_s$  代替气相吸附 BET 式 (3-36) 中的饱和蒸气压  $p_0$  即得液相吸附的 BET 式:

$$W = W_s BC / \{ (C_s - C) [1 + (B - 1)(C/C_s)] \} \quad (4-12)$$



其中，常数  $B$  包含了式 (3-32) 中的  $c$  表示的吸附热。

将 BET 式改写为：

$$C/W(C_s - C) = 1/BW_s + [(B-1)/BW_s](C/C_s) \quad (4-13)$$

以  $C/W(C_s - C)$  为纵轴、 $C/C_s$  为横轴作图，得到具有正截距的直线。Weber 曾讨论了液相吸附 BET 式的适用性<sup>[7]</sup>，但很少采用。

## (2) Radke-Prausnitz 式

Redlich 和 Peterson<sup>[8]</sup> 对气相吸附提出了如下的包含三个吸附常数  $a$ 、 $b$  和  $m$  的非线性吸附公式。

$$v = ap / (1 + bp^m) \quad (4-14)$$

Radke 和 Prausnitz<sup>[9]</sup> 用浓度  $C$  代替公式中的分压  $p$ ，提出了适用于活性炭在有机化合物水溶液中的吸附公式。

$$1/W = 1/aC + 1/bC^m \quad (4-15)$$

其中， $m$  小于 1。对于稀溶液，这个公式变为  $W = aC$ ，这就是 Henry 式。对于浓溶液， $W = bC^m$ ，与 Freundlich 式近似。当  $m$  为 0 时， $W = aC/[1 + (a/b)C]$ ，变为 Langmuir 式。这个公式因为含三个吸附常数，适用的浓度范围很宽。

## (3) Langmuir 一般式

把由均匀表面吸附推导出的 Langmuir 式推广到非均匀表面上的吸附，可以得到 Langmuir 一般式<sup>[10]</sup>。

$$\theta = W/W_s = (bC)^n / [1 + (bC)^n]^{m/n} \quad (4-16)$$

这个公式包含了四个吸附常数。 $W_s$  是饱和吸附量； $b$  是 Langmuir 平衡常数； $m$  和  $n$  是表征表面不均匀性的常数， $0 < n, m \leq 1$ 。根据  $n$  和  $m$  的值，式 (4-16) 可以有如

下几种形式。

$m=n=1$  时, 变为均匀表面吸附的 Langmuir 式。

$0 < n=m < 1$  时, 变为如下的 Langmuir-Freundlich 式。

$$\theta = (bC)^m / [1 + (bC)^m] \quad (4-17)$$

在低浓度区, 这个公式就变为经典的 Freundlich 式。

$n=1, 0 < m < 1$  时, 变为 Freundlich 一般式。

$$\theta = [bC / (1 + bC)]^m \quad (4-18)$$

这个公式在低浓度区, 和 Langmuir-Freundlich 式相同; 在高浓度区和 Langmuir 式相同,  $\theta$  接近于 1。

$m=1, 0 < n < 1$  时, 得如下的 Toth 式。

$$\theta = bC / [1 + (bC)^n]^{1/n} \quad (4-19)$$

式 (4-19) 在低浓度区就是 Henry 式, 在高浓度区接近于 1。

#### 4.2.4 Gibbs 吸附式

Gibbs 根据热力学理论研究了气液界面的吸附现象。虽然 Gibbs 没有研究固体表面吸附, 但从 Gibbs 吸附式可以推出固液界面的各种吸附式。Gibbs 公式如下:

$$\Gamma = -(C/RT)(d\gamma/dC) \quad (4-20)$$

$\Gamma$  是单位面积的溶质吸附量, 称为表面过剩量 (surface excess);  $C$  是溶液浓度;  $\gamma$  是溶液的表面张力;  $T$  是绝对温度;  $R$  是气体常数。公式成立的必要条件是吸附完全达到平衡、稀溶液和吸附不受电荷的影响。如果测定溶液表面张力随着浓度的变化, 利用公式 (4-20) 就能计算吸附量。但是, 工业吸附操作符合这个公式的情况非常少。



## 4.3 液相吸附理论

### 4.3.1 Polanyi 吸附势

Polanyi<sup>[11]</sup>把他在气相吸附中的吸附势理论 (3.2.6) 应用于液相吸附, Manes<sup>[12]</sup>后来发展了这种思想。把溶液吸附看作是溶质和溶剂在固体表面的气相吸附, 和气相吸附不同的是溶质分子吸附时, 必须有相同体积的溶剂分子发生脱附。此外, 把溶质分子从溶液中析出过程看作是气体在吸附剂表面的液化过程。因此, 溶液中的溶质吸附势  $\epsilon_{SL}$  可以表示为:

$$\epsilon_{SL} = RT \ln(C_S/C) = \epsilon_S - \epsilon_L (V_S/V_L) \quad (4-21)$$

式中,  $C_S$  和  $C$  分别是溶质的溶解度和平衡浓度;  $\epsilon_S$  和  $\epsilon_L$  分别是纯溶质和纯溶剂的吸附势;  $V_S$  和  $V_L$  分别是溶质和溶剂的摩尔体积。式 (4-21) 可变为:

$$\epsilon_{SL}/V_S = \epsilon_S/V_S - \epsilon_L/V_L \quad (4-22)$$

为了简化这个公式, 设单位体积的吸附势为  $\alpha (\alpha = \epsilon/V)$ , 于是,

$$\alpha_{SL} = \alpha_S - \alpha_L \quad (4-23)$$

用气体作参照基准, 设单位气体体积的吸附势为  $\alpha_H$ , 式 (4-23) 两边同时除以  $\alpha_H$ :

$$\alpha_{SL}/\alpha_H = (\alpha_S - \alpha_L)/\alpha_H \quad (4-24)$$

为进一步简化, 取  $\gamma = \alpha/\alpha_H$ , 上式成为:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \quad (4-25)$$

图 4-5 是液相吸附势理论的概念图。图 4-5 (a) 中的实线是作为参照基准的气体例如苯在吸附剂上的特性曲线, 横轴是  $\epsilon_H = RT \ln (p_0/p)$ 。虚线是液相吸附的特性曲线, 虚线的横轴是  $\epsilon_{SL} = RT \ln (C_S/C)$ 。它们的纵轴都是单位质量吸



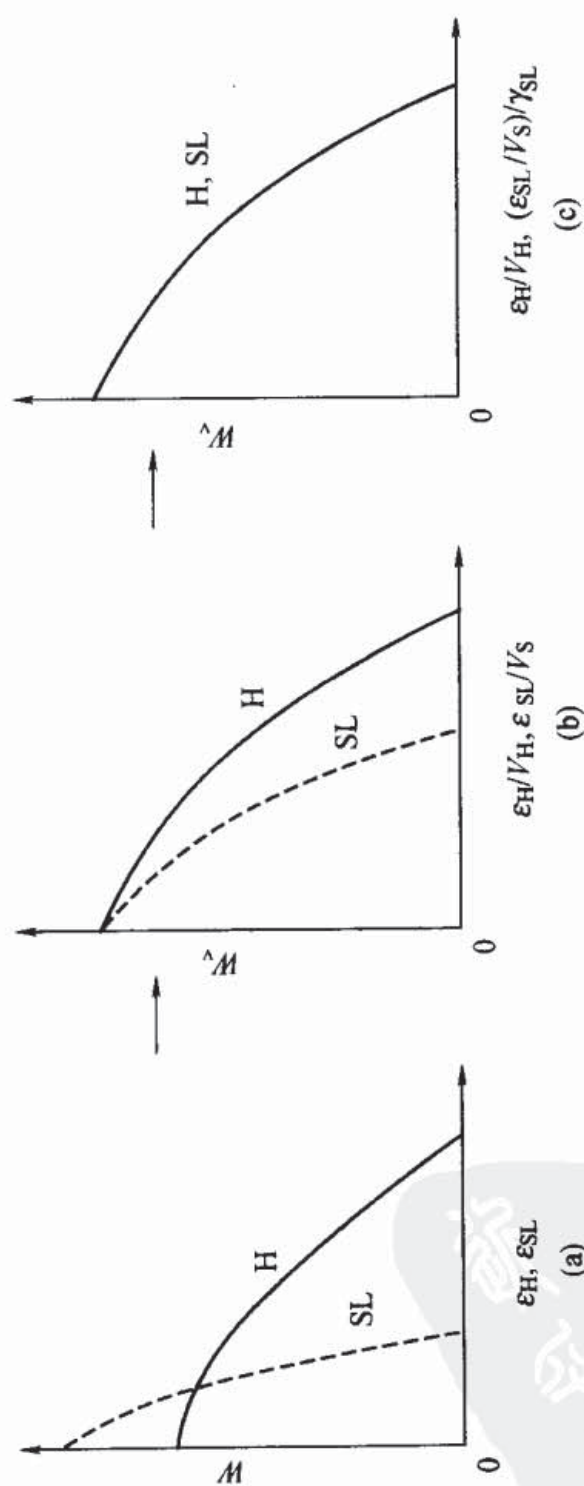


图 4-5 液相吸附势理论的概念图

附剂上吸附质的质量数或摩尔数。图 4-5 (b) 的横轴分别是基准气体和溶质气体的单位体积的吸附势  $\epsilon_H/V_H$  和  $\epsilon_{SL}/V_S$ ，纵轴是单位质量吸附剂上的吸附容积。对于在  $\epsilon=0$  时的极限吸附容积，两者几乎一致（实际上液相吸附往往小一点）。图 4-5 (c) 的横轴采用  $(\epsilon_{SL}/V_S)\gamma_{SL}$ ，于是有：

$$\begin{aligned} (\epsilon_{SL}/V_S)/\gamma_{SL} &= (\epsilon_{SL}/V_S)(\alpha_H/\alpha_{SL}) \\ &= (\epsilon_{SL}/V_S)(\epsilon_H/V_H)(V_S/\epsilon_{SL}) \\ &= \epsilon_H/V_H \end{aligned} \quad (4-26)$$

可见，溶液特性曲线和基准气体的特性曲线重合。所以，各种溶剂中的吸附特性曲线都和一条基准气体的特性曲线重合。

当溶质是固体时， $\gamma_{SL}$  的值不能直接测定。一般根据  $P$  值估算  $\gamma_{SL}$  值。 $P$  值等于摩尔折射率 ( $R_m$ ) 除以摩尔体积  $V_m$ ，即  $P=R_m/V_m$ 。

$$\gamma_{SL} = (P_S - P_L)/P_H \quad (4-27)$$

如果溶质是液体， $P$  值可以由折射率  $n$  求得。

$$P = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) \quad (4-28)$$

在不能测定固体的折射率时，可以根据分子折射等于原子折射之和的原理从原子折射表和结合折射表<sup>[13]</sup>计算。

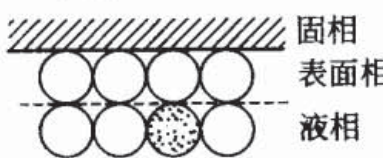
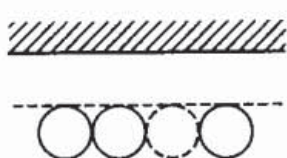
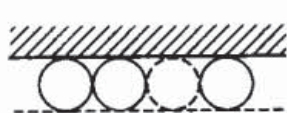
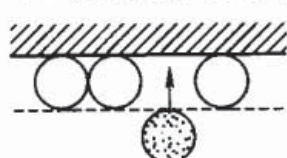
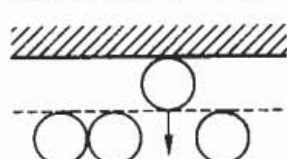
Manes 测定了活性炭从有机溶剂中吸附 Sudan III 和 Butter Yellow 的等温线，结果表明上述关系成立。但是，当溶剂是水时，难以从分子折射估算  $\gamma_{SL}$  值，建议测定水蒸气的吸附等温线。

### 4.3.2 净吸附能法

这种方法是根据吸附剂、吸附质和溶剂之间的相互作

用, 用亲和能表示吸附质的净吸附能 (net adsorption energy), 并根据溶解度参数估算净吸附能的值。McGuire 和 Suffet<sup>[15]</sup> 在 Keller<sup>[14]</sup> 的基础上发展了这种理论。

表 4-1 液相吸附的能量变化

(a) 吸附体系		
		
(b) 在液相生成孔		
	$-XE_{ji}$	(4-29)
(c) 在表面相生成孔		
	$-YE_{ii} - E_{is}^A$	(4-30)
(d) 吸附质分子向表面相运动		
	$YE_{ji} + E_{js}^A$	(4-31)
(e) 溶剂分子向液相运动		
	$XE_{ii}$	(4-32)
(f) 净吸附能		
$E_T^A = E_{js}^A - E_{is}^A - [(X-Y)E_{ji} - (X-Y)E_{ii}]$		(4-33)

注: ⊗ 吸附质分子; ○ 溶剂分子; ○ 吸附质分子和溶剂分子移动后留下的孔。



表 4-1 给出了各种亲和能和净吸附能的求法。它有三个假定：即稀溶液；混合熵是理想的；吸附质分子从溶液转移到吸附剂表面的过程中溶液的体积变化为 0。下标  $i$ 、 $j$  和  $s$  分别表示溶剂分子、吸附质分子和吸附剂表面， $X$  和  $Y$  表示本体溶液相中和表面吸附相中的分子数。 $X$  比  $Y$  大是由于表面吸附相是二维、溶液相是三维。表 4-1 中 (d) 表示吸附质分子在吸附剂表面的吸附过程。吸附质分子由于吸附与表面产生相互作用，也与吸附在表面的溶剂分子产生相互作用。在表 4-1 (d) 过程发生之前，吸附剂表面首先必须产生吸附位，也就是已吸附的溶剂分子离开表面，即过程表 4-1 (c)，这时必须切断溶剂分子和吸附剂表面之间的相互作用以及吸附在表面的相邻溶剂分子之间的相互作用。离开吸附剂表面的溶剂分子又与液相中的溶剂分子产生新的相互作用 [表 4-1 (e)]。此外，为了发生过程表 4-1 (d)，已与溶剂分子发生相互作用的吸附质分子必须离开液相 [表 4-1 (b)]。计算以上过程的相互作用能就得到净吸附能 [表 4-1 (f)]。McGuire 和 Suffet 认为吸附质-溶剂间的相互作用最重要，在式 (4-33) 中，用  $E'_{ji}$  近似表示中括号内的部分。于是，净吸附能可以用式 (4-34) 表示。

$$E_T^A = E_{js}^A - E_{is}^A - E'_{ji} \quad (4-34)$$

$E_T^A$  表示净吸附能； $E_{js}^A$  是吸附质与表面的亲和能； $E_{is}^A$  是溶剂与表面的亲和能； $E'_{ji}$  是吸附质与溶剂的亲和能。

在采用溶解度参数估算这些亲和能之前，先简单说明溶解度参数 (solubility parameter)。溶解度参数是 Hildebrand 提出的，是决定溶解度的基本数值。用  $\delta$  表示溶解度参数，它等于 1mol 液体的蒸发自由能  $\Delta E$  除以摩尔体积  $V$

后的平方根。

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2} \quad (4-35)$$

$\Delta E$  是蒸发 1mol 液体并使其蒸气压变到 0 所需的能，把蒸气看作理想气体时，

$$\Delta E = \Delta H - RT \quad (4-36)$$

根据蒸发焓可直接计算  $\Delta E$ 。

溶解度参数的平方  $\delta^2$  可以表示为色散力  $\delta_d^2$ 、偶极矩  $\delta_p^2$  和氢键  $\delta_h^2$  的和。

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (4-37)$$

用酸  $\delta_a$  和碱  $\delta_b$  的积表示氢键  $\delta_h^2$ 。

$$\delta_h^2 = 2\delta_a\delta_b \quad (4-38)$$

$\delta_a$  和  $\delta_b$  的值可以根据在水中的溶解度估算<sup>[15]</sup>。

在考虑憎水性吸附剂从有机化合物的水溶液中吸附时，可以采用溶解度参数近似表示式 (4-34) 中的各个项：

$$E_{js}^A = V_j(\delta_d^j\delta_d^s) \quad (4-39)$$

$$E_{is}^A = V_i(\delta_d^i\delta_d^s) \quad (4-40)$$

$$E_{ji}' = V_j(\delta_a^j\delta_b^i + \delta_a^i\delta_b^j) \quad (4-41)$$

因为溶剂是水，把  $E_{ji}'$  看作只有氢键作用。同样地，因为吸附剂表面是憎水性的，把  $E_{js}^A$  和  $E_{is}^A$  近似看作只有色散力作用。

根据各种化合物的吸附热测定结果，活性炭的  $\delta_d$  值约为  $25.0 \pm 1.8$ <sup>[15]</sup>。水的  $\delta$ 、 $\delta_d$ 、 $\delta_p$ 、 $\delta_h$  和  $V_i$  的值分别为 48.0、12.9、31.3、34.2 和 18。由式 (4-38)，水的  $\delta_a$  和  $\delta_b$  都是 24.2。采用这些数值能够计算式 (4-34) 中的各个项。把这些关系应用到 44 种具有不同化学结构的有机化合物水溶液的吸附等温线，结果如式 (4-42)<sup>[16]</sup>。



$$\lg \alpha = 0.000236 E_T^A - 1.41 \quad (n=44, r=0.930, s=0.364) \quad (4-42)$$

$\alpha$  是由吸附等温线 ( $W/C$ ) 求得的无限稀溶液时的吸附相和水相间的分配系数。两者的相关性很高。这种方法不仅在估算实际的吸附性能时很成功,而且对于理解 4.1.1 所述的液相吸附中的相互作用也很重要。

## 4.4 液相双组分吸附

在前节介绍了稀溶液中的吸附。当溶质浓度很高时,就很难区分溶质和溶剂的差别。例如在混合溶液中加入吸附剂时,如果混合溶液由吸附性能相当的两种液体组成,这时吸附现象往往很特殊。此外,因为两种组分都吸附,式 (4-1) 的计算结果不能叫吸附量。本节介绍液相中两组分吸附量的表示方法。

在组分 A 和 B 的混合液体  $V(\text{mL})$  中加入吸附剂  $M(\text{g})$ , 由式 (4-43) 求组分 A 的表观吸附量  $w_a(\text{mL/g})$ 。

$$w_a = V(x_0 - x)/M \quad (4-43)$$

其中,  $x_0$  和  $x$  是吸附前后组分 A 的溶液组成 (体积分数)。

式 (4-43) 忽略了吸附过程中的体积变化。如果考虑这种体积变化,组分 A 的吸附量  $w$  的表达式如下。

$$w = V(x_0 - x)/[M(1 - x)] = w_a/(1 - x) \quad (4-44)$$

$w$  称为选择吸附量。在化学工程领域的吸附操作中,实际上是把吸附剂的总孔容积  $V_p$  上组分 A 的量看作吸附量,用  $W$  表示这种吸附量。

$$W = w + (V_p - w)x = w_a + V_p x \quad (4-45)$$



如果组分 A 的体积分数非常小, 组分 B 的吸附能够忽略, 因为  $x \ll 1$ , 吸附量  $W$  就等于表观吸附量  $w_a$ 。对于这种稀溶液吸附, 通常采用浓度  $C(\text{g/mL})$  代替体积分数。这时的平衡吸附量  $W(\text{g/g})$  与式 (4-1) 相同, 可用  $W = V(C_0 - C)/M$  近似表示。

## 4.5 液相吸附等温线的分类

### 4.5.1 稀溶液中的吸附等温线

当溶液中一种组分浓度远低于另一组分浓度时, 把组分小的看作溶质, 组分大的看作溶剂。对于这种体系的吸附等温线, Giles<sup>[17,18]</sup>对 1961 年以前的文献中的实验数据进行了分类整理, 这些等温线包括了许多有机化合物在固体表面的吸附数据。根据低浓度时的斜率将这些吸附等温线分为四个大类, 再根据曲线的上部形状进一步细分。如图 4-6 所示, 共有四个大类: S 型、L(Langmuir) 型、H(high affinity) 型和 C(constant partition) 型, 每个大类又包括若干小类。

#### (1) S 型等温线

S 型吸附等温线的特点是在低浓度时, 吸附的溶质越多, 溶质就越容易吸附。这表明吸附剂表面的吸附质分子促进了吸附, 这叫协同吸附。一般认为需要满足下述条件才出现 S 型等温线。①吸附质分子内只有一个官能团。②分子间作用力适中, 吸附层内的分子垂直排列, 紧密填充。③溶剂分子对吸附剂的吸附位竞争很强。例如氧化铝等极性吸附剂

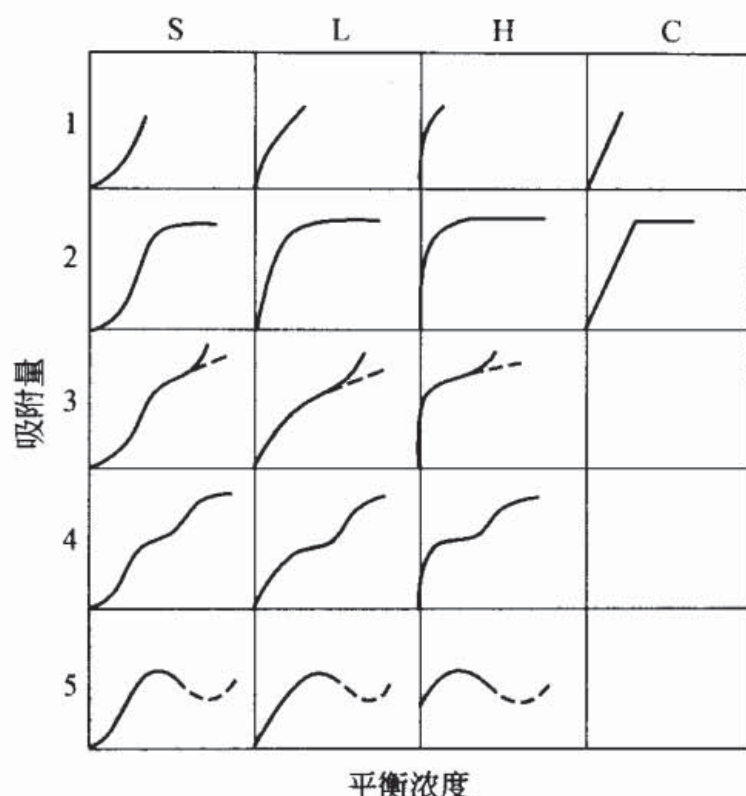


图 4-6 稀溶液中的吸附等温线类型

从水及其他极性溶剂中吸附苯酚时，水分子对吸附位的竞争很强烈，这时就是 S 型等温线。但是，当溶剂是苯等非极性溶剂时，溶剂分子在氧化铝上的吸附力不太强，就不是 S 型等温线。

## (2) L 型等温线

这是最常见的等温线。随着吸附剂中的吸附位被覆盖，吸附质分子越来越难碰撞到表面吸附位上，也就是吸附质分子在吸附剂表面不是垂直排列或者同吸附剂表面的溶剂分子没有强烈的竞争。

在下列任何一种情况下都出现 L 型等温线。①已吸附的分子呈水平排列。例如，氧化铝吸附间苯二酚或对苯二甲



醛就是这样。②如果已吸附的分子呈垂直排列，则吸附质分子几乎不同溶剂发生竞争吸附。二氧化硅从无水的苯中吸附对硝基苯酚就是 L 型等温线，但从含水的苯中吸附时，由于水分子争夺吸附位就呈 S 型等温线。

### (3) H 型等温线

这是 L 型等温线的一个特例。吸附质对吸附剂的亲和力非常大，即使浓度极低，吸附质也几乎完全被吸附，溶液中的残余量极少，几乎检测不出。因此，吸附等温线的开始部分就近似垂直。H 型等温线的例子有高分子吸附、离子型表面活性剂在极性吸附剂上的吸附、苯中的硬脂酸在金属粉末上的吸附。

### (4) C 型等温线

和 4.2.1 中的 Henry 公式一样，C 型等温线表示在低浓度时的吸附和分配。图 4-6 曲线 C-2 表示吸附质在溶液中和吸附剂表面达到饱和之前，进行恒定分配。直线说明吸附位数是一定的，也就是吸附位被吸附质占领后，又产生新的相同数量的吸附位。

C 型等温线的例子有乙酸酯在四氯化碳中吸附偶氮染料、干燥羊毛从苯中吸附庚烷和从水中吸附丁醇、二氧化硅粉末从水中吸附氨基酸和肽、合成多肽从水中吸附苯酚。

## 4.5.2 复合吸附等温线的分类

Schay 和 Nagy<sup>[19]</sup> 将混合液体中的吸附等温线分成五类（图 4-7）。前面三类的吸附量都取正值，后面两类的吸附量有时取正值，有时取负值。I 型等温线在中等浓度区有一个吸附极大值，但极大吸附量不是很大。II 型等温线在较低浓



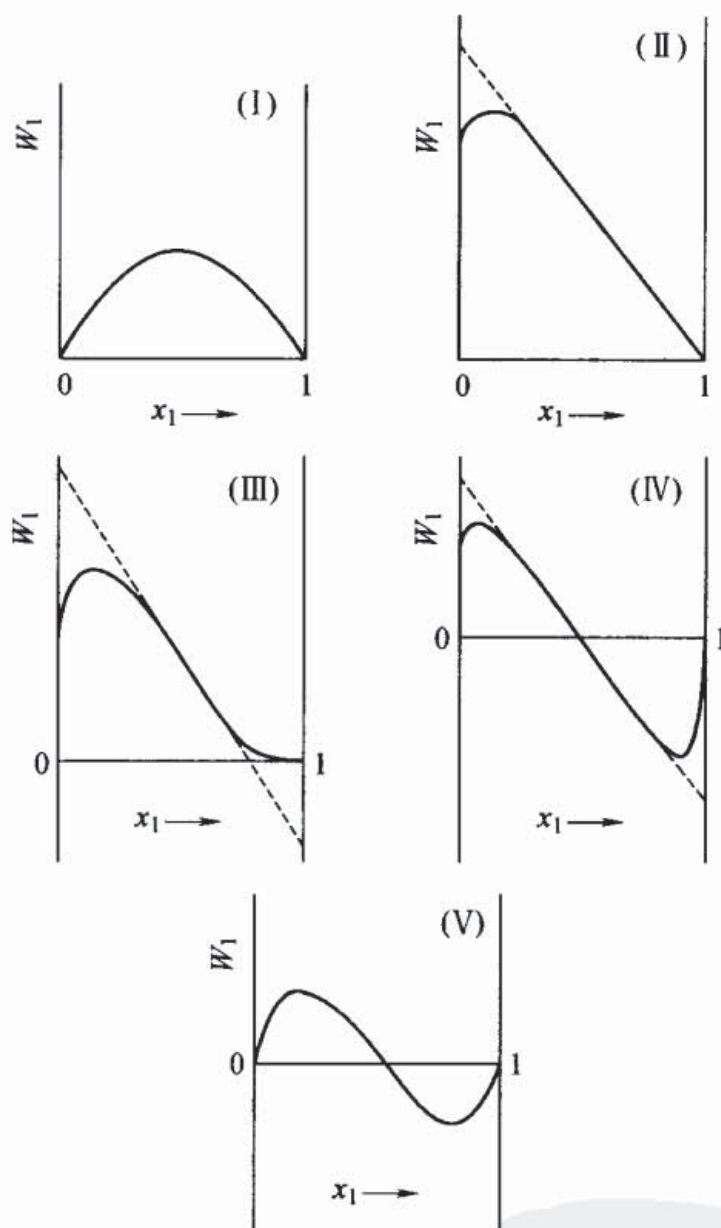


图 4-7 液相双组分吸附等温线的分类

$x_1$ —溶液中组分 1 的摩尔分数；

$W_1$ —组分 1 的吸附量

度区有一个很大的极大吸附量，在高浓度区，吸附量直线下降。这种吸附等温线在分子筛上常见。Ⅲ型等温线的特征是首先出现吸附极大值，然后直线下降，在更高的浓度区，吸

附等温线向下弯曲。Ⅳ型等温线特征是直线部分延伸到负吸附区。Ⅴ型等温线与Ⅳ型类似，但没有直线部分。表 4-2 给出了复合吸附等温线 (composite isotherm) 的各种类型及其实例。

表 4-2 复合吸附等温线的类型和实例

类 型	吸附体系(温度)
I	苯/正庚烷/Graphon <sup>①</sup> (70℃), 硝基甲烷/二氧杂环己烷/氧化铝(30℃), 1,2-二氯乙烷/苯/硅胶(30℃)
II	苯/乙酸乙酯/活性炭(30℃), 苯/环己烷/活性炭(30℃), 苯/环己烷/硅胶(30℃)
III	苯/环己烷/硅胶(20℃), 乙酸/水/活性炭(25℃)
IV	苯/乙醇/活性炭(25℃), 乙酸乙酯/环己烷/活性炭(30℃), 二氧杂环己烷/硝基甲烷/硅胶(20℃)
V	1,2-二氯乙烷/苯/活性炭(25℃), 环己烷/乙醇/活性炭, 环己烷/硝基苯/氧化铝(30℃)

① Graphon: 一种石墨的商品名称。这种石墨的结晶度高，表面很均匀。——译者注

## 4.6 多组分溶质吸附

本节介绍能够忽略溶剂吸附的多组分溶质吸附体系，例如采用活性炭吸附除去废水中的多种污染物质。因此，组分中不包括溶剂，如需要考虑溶剂吸附也就是混合溶剂吸附体系，这就是 4.4 和 4.5 的内容。

根据单组分吸附等温线推算多组分吸附等温线的方法很多，这里只介绍代表性的方法。

### 4.6.1 基于 Langmuir 公式和 Freundlich 公式的方法

表示多组分吸附平衡的基本模型是把 Langmuir 公式扩大到均匀表面上的竞争吸附，用下式表示<sup>[20]</sup>。

$$W_1 = W_{s1} b_1 C_1 / (1 + b_1 C_1 + b_2 C_2) \quad (4-46)$$

$$W_2 = W_{s2} b_2 C_2 / (1 + b_1 C_1 + b_2 C_2) \quad (4-47)$$

$W_1$  和  $W_2$  分别是组分 1、2 在平衡浓度  $C_1$ 、 $C_2$  时单位质量吸附剂上的吸附量； $W_{s1}$ 、 $W_{s2}$  分别表示由单组分体系得到的饱和吸附量； $b_1$ 、 $b_2$  分别是单组分体系的吸附平衡常数。

Jain 和 Snoeyink<sup>[21]</sup> 假定吸附剂表面不全都是竞争吸附的对象，其中的一部分表面只吸附一种组分，对另一种组分不吸附。对于这样的双组分吸附体系，设  $W_{s1} > W_{s2}$ ，而且在相当于  $(W_{s1} - W_{s2})$  的吸附位上不发生竞争吸附，则有：

$$W_1 = (W_{s1} - W_{s2}) b_1 C_1 / (1 + b_1 C_1) + W_{s2} b_1 C_1 / (1 + b_1 C_1 + b_2 C_2) \quad (4-48)$$

$$W_2 = W_{s2} b_2 C_2 / (1 + b_1 C_1 + b_2 C_2) \quad (4-49)$$

Fritz 和 Schlünder<sup>[22]</sup> 将 Langmuir 公式和 Freundlich 公式组合，提出了如下的经验公式。

$$W_i = a_{i0} C_i^{b_{i0}} / (d_i + \sum_{j=1}^n a_{ij} C_j^{b_{ij}}) \quad (4-50)$$

当  $b_{i0} = d_i = 1$  时，式 (4-50) 就成为 Langmuir 公式。

$$W_i = a_{i0} C_i / (1 + \sum_{j=1}^n a_j C_j) \quad (4-51)$$

将式 (4-50) 应用于活性炭从对硝基苯酚（下标 1）和苯酚（下标 2）的双组分水溶液中的吸附，得到下式。



$$W_1 = 3.25C_1^{1.13} / (C_1 + 0.0185C_2^{1.20}) \quad (4-52)$$

$$W_2 = 2.16C_2 / (C_2^{0.77} + 14C_1^{0.70}) \quad (4-53)$$

式中, 吸附量  $W$  的单位为 mmol/g; 浓度  $C$  的单位为 mmol/L。计算值与实验值很一致, 但缺点是需要由实验确定的常数太多。

#### 4.6.2 Radke-Prausnitz 方法<sup>[23,24]</sup>

这种方法是将单组分体系的吸附等温线扩大到多组分体系, 并且能够在宽浓度范围内使用。如 3.5 所述, 这种方法的基础是理想吸附溶液理论, 即把吸附分子相看作理想溶液。关于热力学基础请参照原始文献, 这里只介绍公式的推导。

在温度  $T$  和表面压  $\pi$  一定时, 用  $z_i$  表示吸附相中组分  $i$  的摩尔分数,  $W_T$  表示吸附相的总吸附量, 上标 0 表示单组分。设在温度和表面压都与多组分体系相同时, 溶质  $i$  在单组分水溶液时的吸附量为  $W_i^0$ , 则多组分体系中的总吸附量可表示为:

$$1/W_T = \sum_i (z_i/W_i^0) \quad (4-54)$$

用  $C_T$  表示水溶液中的总溶质量,  $x_i$  表示水溶液中组分  $i$  的摩尔分数,  $C_i^0(\pi)$  表示组分  $i$  的平衡浓度, 则对于水相和吸附相的平衡:

$$C_T x_i = C_i^0(\pi) z_i \quad (4-55)$$

表面压  $\pi$  和单组分浓度  $C_i^0$  的关系为:

$$\pi(C_i^0) = (RT/A) \int_0^{C_i^0} [W_i^0(C_i^0)/C_i^0] dC_i^0 \quad (4-56)$$

$W_i^0(C_i^0)$  表示在  $C_i^0$  时的平衡吸附量。由式 (4-56)，根据单组分水溶液的吸附等温线采用图解计算就能得到  $C_i^0$  和  $\pi$  的关系。 $A$  是单位质量吸附剂的表面积； $R$  是气体常数。因为：

$$\sum x_i = 1 \quad (4-57)$$

$$\sum z_i = 1 \quad (4-58)$$

根据式 (4-56) ~ 式 (4-58)，由  $C_i$  可以求得  $W_i (=W_T z_i)$ 。对于双组分体系，以上各式变为：

$$1/W_T = z_1/W_1^0 + z_2/W_2^0 \quad (4-54a)$$

$$C_1 = C_1^0(\pi) z_1 \quad (4-55a)$$

$$C_2 = C_2^0(\pi) z_2 \quad (4-55b)$$

$$\begin{aligned} \pi A/RT &= \int_0^{C^0} (W^0/C^0) dC^0 \\ &= \int_0^{W^0} [d\lg C^0/d\lg W^0] dW^0 \end{aligned} \quad (4-56a)$$

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (4-57a)$$

$$z_1 + z_2 = 1 \quad (4-58a)$$

图 4-8 (a) 和图 4-8 (b) 是对甲酚和对氯酚混合水溶液在活性炭上吸附平衡的应用实例。实线是各组分在单组分时的吸附等温线。

利用单一组分的吸附平衡根据式 (4-56a) 能计算双组分的  $\pi A/RT$ 。因为图 4-8 是  $\lg\text{-}\lg$  图，根据曲线的斜率得到各个  $W^0$  的  $d\lg C^0/d\lg W^0$  值，作  $d\lg C^0/d\lg W^0\text{-}W^0$  图。进行图解积分求得任意  $W^0$  时的  $\int_0^{W^0} [d\lg C^0/d\lg W^0] dW^0$  值，也就是  $\pi A/RT$  值。根据平衡关系图 4-8 确定  $\pi A/RT$  和  $C^0$  的关系，得到图 4-8 (c)。根据图 4-8 (c) 就容易求得双组

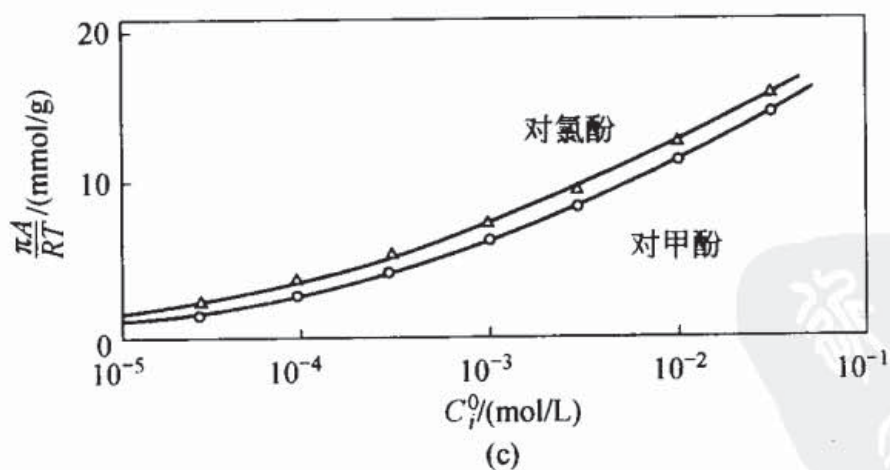
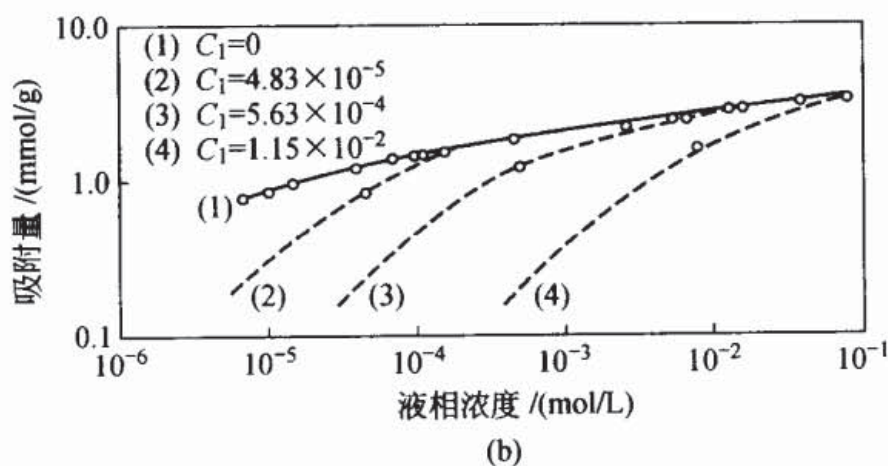
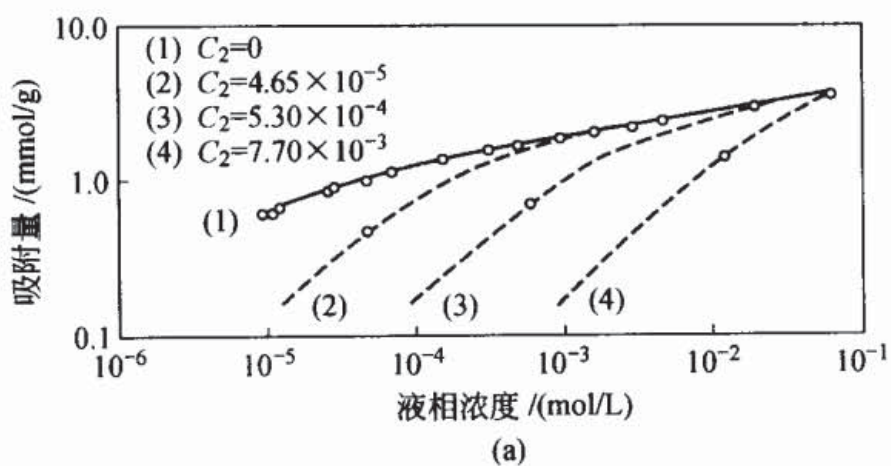


图 4-8 对甲酚和对氯酚混合水溶液在活性炭上的吸附平衡及其计算值 (25℃) [和添邦太朗, 化学工学, 39, 414 (1975)]

(a) 双组分中对甲酚的吸附平衡; (b) 双组分中对氯酚的吸附平衡; (c) 表面压  $\pi$  和单组分浓度  $C_i^0$  的关系



分体系中任意  $C_1$  和  $C_2$  的平衡吸附量。

下面介绍  $C_1 = 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  和  $C_2 = 7.70 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的混合水溶液中双组分的平衡吸附量的计算方法。在图 4-8 (c) 中, 先假设一个  $\pi A/RT$  值, 由图读出这个值时的  $C_1^0(\pi)$  和  $C_2^0(\pi)$ 。根据式 (4-55a) 和式 (4-55b),  $z_1 = C_1/C_1^0$ ,  $z_2 = C_2/C_2^0$ , 由  $C_1^0$  和  $C_2^0$  计算  $z_1$  和  $z_2$ 。考察  $z_1$  和  $z_2$  是否满足式 (4-58a), 如果不满足, 再假设一个  $\pi A/RT$  值, 反复计算直至满足为止。在表 4-3 中, 当  $\pi A/RT = 14.15$  时满足式 (4-58a)。由单组分的平衡关系和  $C_1^0$  和  $C_2^0$  计算这时的  $W_1^0$  和  $W_2^0$ , 得  $W_1^0 = 3.10 \text{ mmol/g}$  和  $W_2^0 = 2.90 \text{ mmol/g}$ 。再代入到式 (4-54a), 得  $W_T = 2.99 \text{ mmol/g}$ 。最后求得吸附量:

$$W_1 = W_T z_1 = 1.44 \text{ mmol/g}$$

$$W_2 = W_T z_2 = 1.55 \text{ mmol/g}$$

实测值为  $W_1 = 1.40 \text{ mmol/g}$ ,  $W_2 = 1.66 \text{ mmol/g}$ 。图 4-8 的虚线表示双组分的计算值, 与图解法的结果一致。

表 4-3  $\pi A/RT$  和  $z_1$ 、 $z_2$  的计算

$\pi A/RT$	$C_1^0(\pi)$	$C_2^0(\pi)$	$z_1$	$z_2$	$z_1 + z_2$
14.4	$2.60 \times 10^{-2}$	$1.63 \times 10^{-2}$	0.442	0.472	0.914
14.2	$2.44 \times 10^{-2}$	$1.53 \times 10^{-2}$	0.472	0.503	0.975
14.1	$2.36 \times 10^{-2}$	$1.46 \times 10^{-2}$	0.488	0.527	1.015
14.15	$2.40 \times 10^{-2}$	$1.50 \times 10^{-2}$	0.483	0.517	1.00

### 4.6.3 未知组分混合体系的吸附

在采用吸附剂吸附除去废水中的各种污染物质时, 往往

不知道各种污染物质的化学结构及其浓度。在确定吸附处理条件时首先要测定污染物质在吸附剂上的吸附等温线。污染物质的浓度用 COD (chemical oxygen demand, 化学需氧量)、BOD (biochemical oxygen demand, 生化需氧量) 和 TOC (total organic carbon, 总有机碳) 等综合性的水质指标表示, 吸附量也用单位质量吸附剂的 COD、BOD 和 TOC 表示。

图 4-9 是易吸附物质和难吸附物质混合体系的吸附等温线。吸附等温线在中途发生转折, 这种现象在实际的废水中很常见。在 4.1.2 曾指出, 对于单组分吸附体系即使改变测量方法也能得到相同的吸附等温线, 但对于混合体系, 吸附等温线有时随着测量方法变化, 这一点必须注意。图 4-9 的测量方法是一般的方法。在几个容器里装入一定量的废水,

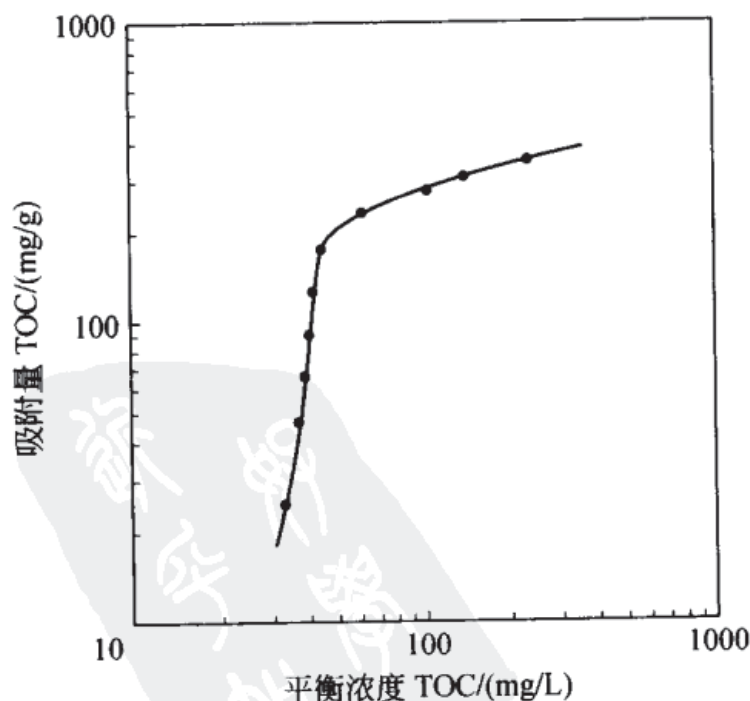


图 4-9 未知组分混合体系的吸附等温线

分别加入不同量的吸附剂，吸附平衡后用 TOC 测量溶液中各种有机化合物的总浓度，根据初始浓度和平衡浓度之差计算吸附量。混合体系中易吸附化合物优先吸附。在吸附剂的加入量少时，即平衡浓度比初始浓度不是太低时，溶液中还残留有易吸附的化合物，其吸附量高；当吸附剂的加入量多时，易吸附化合物的平衡浓度大大降低，溶液中都是难吸附的化合物，这时的吸附量就低。因此，出现吸附线转折的现象。熵变和组成变化同时发生是低浓度时吸附量特别小的原因。

改变吸附等温线的测量方法可以防止低浓度时吸附量特别小的现象发生。用蒸馏水把废水原液稀释成各种浓度的溶液，在各个容器中加入同量的吸附剂和同量的稀释溶液（初始浓度各不同）。因为在平衡浓度低时，溶液中还含有易吸附化合物，就不会出现低浓度时吸附量特别小的现象。

## 4.7 吸附速度

液相吸附的基本机理与 3.6.2 的气相吸附机理相同，也由三个基本过程组成：吸附质在吸附剂粒子表面液膜内扩散、粒子内的细孔扩散和表面扩散、在细孔表面吸附。

因此，吸附量随着时间的变化即吸附速度也就包含了这三个基本过程的扩散速度或吸附速度。对液相中粒子内物质移动的研究比气相吸附落后，目前还没有从理论上计算粒子内有效扩散系数的方法，只能通过实验测量确定各个吸附体系的有效扩散系数。一般的实验方法是让吸附剂粒子悬浮在



间歇式<sup>①</sup>搅拌槽内的溶液中，或者是把粒状吸附剂放在一个适当的篮子里挂在溶液中，充分搅拌溶液，在忽略粒子外表面物质移动阻力的情况下，测量溶液浓度随时间的变化，再采用各种方法解析浓度随时间的变化关系，求得有效扩散系数。下面介绍几种解析方法<sup>[25~27]</sup>。

### 4.7.1 粒子内有效扩散系数的估算方法

(1) Dünwald-Wagner 方法<sup>[28]</sup>

测量吸附速度时，在溶液浓度一定这个条件下，用下式表示平衡接近率  $\alpha$ （在吸附时间  $t$  时的吸附量与吸附时间无限大时的吸附量即平衡吸附量之比）。

$$\alpha = W_t/W_e = (C_0 - C_t)/(C_0 - C_e)$$

$$= 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} [(1/n^2) \exp(-n^2 kt)] \quad (4-59)$$

$$k = (\pi^2/R^2) D'_i \quad (4-60)$$

$W_t$  和  $W_e$  分别是在时间  $t$  时的吸附量和平衡吸附量； $C_0$  和  $C_e$  分别是溶液初始浓度和平衡浓度； $R$  是吸附剂的平均粒子半径； $D'_i$  是 3.6.2 (4) 中介绍的以吸附量作基准的有效扩散系数，与浓度作基准的有效扩散系数  $D_i$  之间的关系为  $D'_i = D_i/\rho_s (dW/dC)$ 。表 4-4 给出了式 (4-59) 中的  $\alpha$  和  $kt$  的关系。

为了能够应用这些公式，必须尽可能设定测量条件使溶液浓度不变化。根据表 4-4 求得与实验测量值  $\alpha$  相对应的  $kt$

① 间歇操作 (batch operation) 是每次在装置内加入一定量的原料，进行一定时间的操作后排出，再装入新的原料。

表 4-4 Dünwald-Wagner 式中  $\alpha$  和  $kt$  的关系

$\alpha$	$kt$	$\alpha$	$kt$	$\alpha$	$kt$
0.05	0.00222	0.15	0.0210	0.25	0.0623
0.06	0.00320	0.16	0.0241	0.26	0.0678
0.07	0.00439	0.17	0.0274	0.27	0.0735
0.08	0.00576	0.18	0.0309	0.28	0.0796
0.09	0.00735	0.19	0.0346	0.29	0.0861
0.10	0.00910	0.20	0.0385	0.30	0.0928
0.11	0.0110	0.21	0.0428	0.31	0.0997
0.12	0.0131	0.22	0.0473	0.32	0.107
0.13	0.0155	0.23	0.0521	0.33	0.115
0.14	0.0181	0.24	0.0571	0.34	0.123

值, 用  $kt$  对  $t$  作图, 由直线的斜率计算  $D'_i$ 。

式 (4-59) 可近似地用式 (4-61) 表示:

$$2.303 \lg(1-\alpha^2) = -kt \quad (4-61)$$

以  $\lg(1-\alpha^2)$  对  $t$  作图, 由斜率求  $k$ , 根据式 (4-60) 就能计算  $D'_i$  [29]。

八木 [30] 测量了双组分烃体系在几种平均孔径不同的硅胶上的有效扩散系数, 结果发现  $D_i$  随平均孔径呈指数函数增大。Hirschler [31] 用式 (4-62) 表示双组分溶液在硅胶上的有效扩散系数:

$$D'_i = C_{AB} T / \eta_A \eta_B \quad (4-62)$$

其中,  $C_{AB}$  是常数;  $T$  是热力学温度;  $\eta_A$  和  $\eta_B$  分别是组分 A 和 B 的运动黏度。

## (2) Boyd 方法 [32]

在吸附初期, 由于时间  $t$  很小, 式 (4-59) 可以近似地表示为:



$$\alpha = W_t/W_e = (6/R)(D'_i t/\pi)^{1/2} \quad (4-63)$$

作  $\alpha-t^{1/2}$  图, 由直线的斜率能够计算  $D'_i$ 。将这个公式应用于各种不同分子量的非离子表面活性剂 (聚氧乙烯壬基苯醚) 水溶液在活性炭上的吸附, 结果表明, 随着亲水基中环氧乙烷 ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ) 数量的增加, 分子链越长,  $D'_i$  就越小<sup>[33]</sup>。

由式 (4-63) 还可知道吸附剂粒径对吸附速度的影响。吸附量  $W_t$  与  $1/R$  之间存在线性关系。此外, 时间  $t$  和  $R^2$  也存在线性关系。粒径越小, 吸附速度就越快<sup>[34]</sup>。

### (3) Dryden-Kay 方法<sup>[35]</sup>

设溶液浓度可变, 当吸附平衡用 Freundlich 式表示时, 式 (4-64) 成立。

$$\alpha = W_t/W_e = [(y+1)/y](1-u') \quad (4-64)$$

$$u' = [1/(a-b)] \{ a \exp(a^2 kt) \{ 1 + \text{erf}[a(kt)^{1/2}] \} - b \exp(b^2 kt) \{ 1 + \text{erf}[b(kt)^{1/2}] \} \} \quad (4-65)$$

erf 是误差函数<sup>①</sup>,  $a$  和  $b$  是方程:

$$x^2 + 3yx - 3y = 0 \quad (4-66)$$

的根。 $y$  和  $k$  由下式给出。

$$y = (MK/V) [(C_0^{1/n} - C_e^{1/n}) / (C_0 - C_e)] \quad (4-67)$$

$$k = 10D'_i/R^2 \quad (4-68)$$

$M$  是吸附剂的质量;  $V$  是溶液体积;  $K$  和  $n$  是 Freundlich 吸附常数 ( $W = KC^{1/n}$ )。

① 误差函数的定义为  $\text{erf}E = (2/\pi^{1/2}) \int_0^E \exp(-t^2) dt$ , 它表示任意  $E$  的计算值。



虽然根据式 (4-64)~式 (4-66) 用计算机能够计算  $\alpha$  和  $kt$  的关系, 但如果利用图 4-10 计算更方便。采用图 4-10 计算  $D'_i$  的方法如下。

- ① 用 Freundlich 式表示吸附等温线。
- ② 采用间歇搅拌槽实验法测量  $\alpha$  和  $t$  的关系。
- ③ 根据式 (4-67) 计算  $y$ , 从图 4-10 中相同  $y$  值的曲线读出对应于各个  $\alpha$  的  $\lg(kt)$  值。
- ④ 作  $kt-t$  图, 由直线斜率计算  $D'_i$  值。

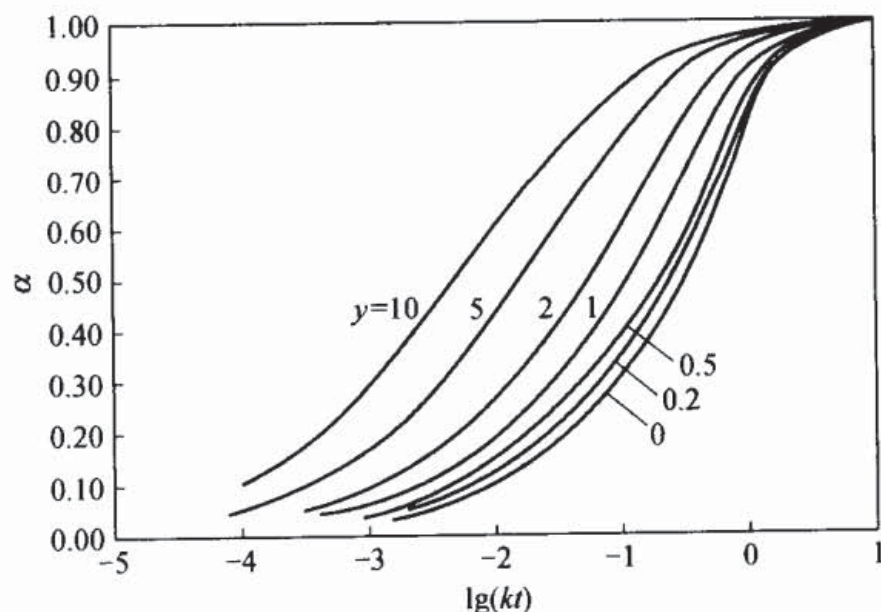


图 4-10  $\lg(kt)$  和  $\alpha$  的关系

## 4.7.2 细孔扩散和表面扩散

气相中粒子内的扩散大多数是细孔扩散控制。对于液相吸附, 往往不能明确判断是细孔扩散控制还是表面扩散控制。液相吸附中的吸附分子比气体分子大, 在由微孔组成的吸附剂中, 吸附分子的大小往往和孔径接近。在这种情况下

下，与细孔扩散比，已吸附分子移动的可能性更大，因此，表面扩散也很重要。橋本<sup>[36]</sup>发现，在活性炭吸附水溶液中的苯酚时，表面扩散是控制步骤，吸附阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠时，表面扩散和细孔扩散都很重要，是混合控制。

鈴木和河添<sup>[37]</sup>测量了椰子壳活性炭在 0.2~100mg/L 的稀浓度水溶液中吸附 15 种挥发性有机物的等温线，用 Freundlich 式表示吸附平衡关系，假定表面扩散是速度控制步骤，求得了各种化合物的有效表面扩散系数  $D_s$ ，并且发现  $D_s$  和化合物的沸点  $T_b$ (K)、吸附温度  $T$ (K) 有关，如图 4-11 所示，它们之间存在如下关系。

$$D_s = D_{s0} \exp(-bT_b/T) \quad (4-69)$$

$D_{s0} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ;  $b = 5.32$ 。式 (4-69) 与 Arrhenius 方程相同，活化能  $E_s$  为：

$$E_s = R_b T_b = 10.6 T_b \quad (4-70)$$

另一方面，Trouton 定律表示非极性溶剂的沸点和蒸发热  $\lambda_v$  的关系：

$$\lambda_v = 21 T_b \quad (4-71)$$

比较两式得：

$$E_s \approx \lambda_v / 2 \quad (4-72)$$

可见  $E_s$  的值约为蒸发热的一半。

鈴木<sup>[38]</sup>根据丙酸水溶液中的活性炭吸附速度实验，利用 Freundlich 常数  $n$  表示表面扩散系数  $D_s$  和吸附量的关系：

$$D_s = 1.5 \times 10^{-2} (0.45W)^n \quad (4-73)$$

表面扩散系数随着吸附体系变化，目前还不能估算表面

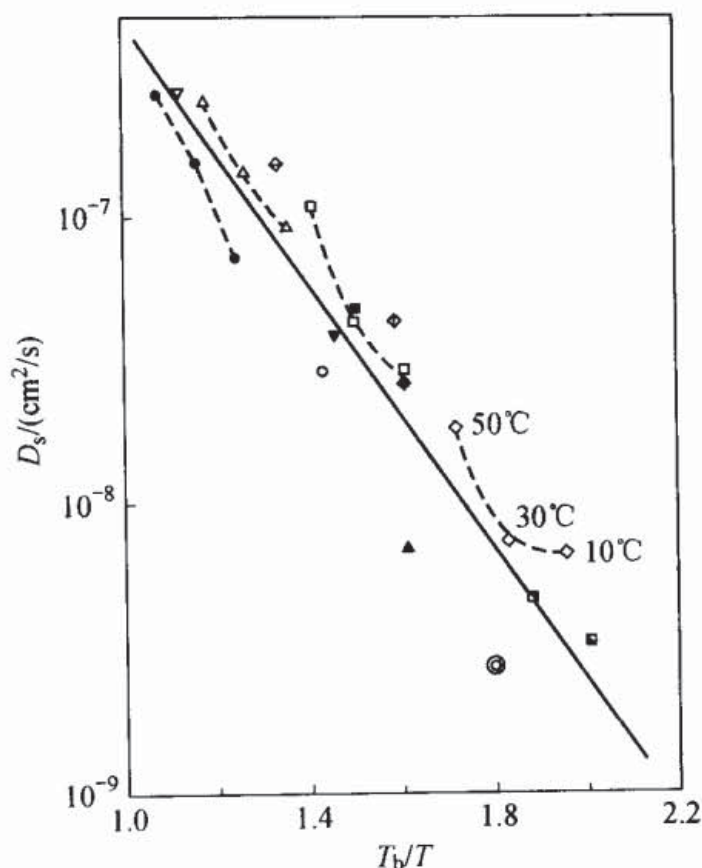


图 4-11 有效表面扩散系数  $D_s$  和沸点  $T_b$  的关系

▽己烷；△甲苯；●苯；◆氯苯；□苯酚；■苯胺；◆间苯三酚；▲萘；  
◇硝基苯；◇萘酚；■羟基联苯；◎联苯；■蒽；○环己烷；▼己醇

扩散系数的值。

## 4.8 憎水性吸附

憎水性吸附 (hydrophobic adsorption) 是指吸附质分子不是通过共价键、氢键和离子键这类强作用力而只是通过 van der Waals 之类的弱作用力与吸附剂表面作用并发生吸附。这种吸附体系中，溶剂是水，吸附剂是表面憎水性很强



的活性炭、木炭和由苯乙烯和二乙烯苯共聚形成的多孔性树脂。此外，许多材料当含有部分憎水性表面时也能观察到憎水性吸附现象。不仅固体表面有憎水性吸附，像白蛋白等水溶性蛋白质能够维持特定的立体结构也是因为蛋白质中的憎水性氨基酸残基之间的憎水性吸附起了重要的作用，白蛋白分子内的某些憎水性位置吸附其他憎水性低分子也是这个原因。

为了阐明有机化合物的化学结构和憎水吸附性质的关系，本节介绍有机化合物的物理常数和吸附性能的关系、从物理常数估算吸附等温线的方法、憎水性吸附剂的细孔结构和吸附性能的关系。

#### 4.8.1 有机化合物的物理常数和吸附性能的关系

首先介绍水处理用活性炭在各种有机化合物水溶液中的吸附性能和物理常数的关系。这些有机化合物包括醇、酯、醚、醛、酮、胺、脂肪酸、乙二醇和芳香族化合物等 93 种物质。采用无限稀溶液中吸附相和水相之间的分配系数  $\alpha$  表示吸附性能，其定义为<sup>[39]</sup>：

$$\alpha = \lim_{C \rightarrow 0} (W/C) \quad (4-74)$$

$W$  是单位质量活性炭的吸附量，mg/g； $C$  是平衡浓度，mg/L。可以采用如下的直线回归法分析吸附性能  $\alpha$  和各种物理常数  $\Phi$  的相关性，根据相关系数  $r$  和标准偏差  $s$  判别相关程度，式 (4-75) 中的  $A_1$  和  $A_2$  是常数。

$$\lg \alpha = A_1 \Phi + A_2 \quad (4-75)$$

##### (1) 分子尺寸参数

图 4-12 表示  $\lg \alpha$  和相对分子质量  $M_w$  的关系。对分子

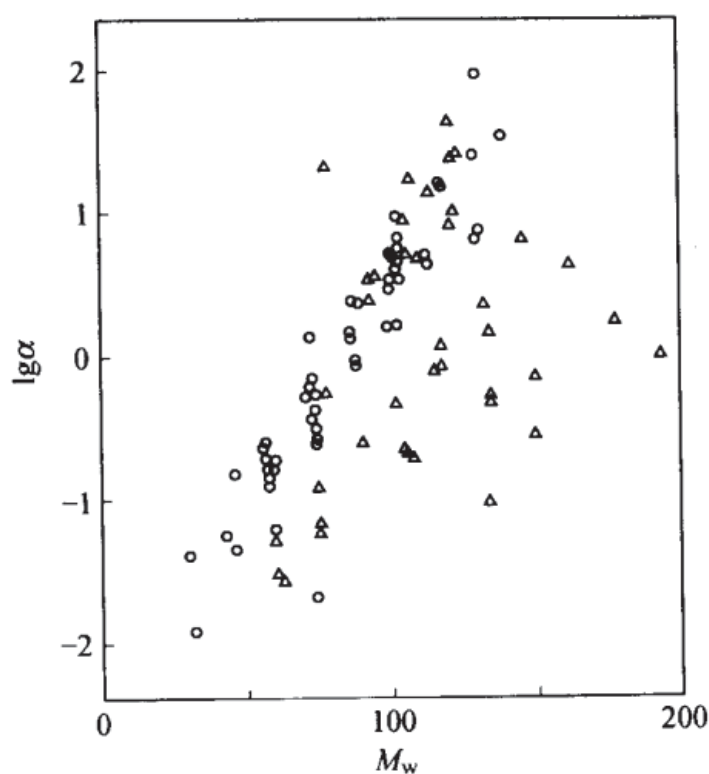


图 4-12 分子尺寸和  $\lg\alpha$  的关系

○ 单官能团脂肪族化合物；

△ 多官能团脂肪族化合物和芳香族化合物

中只包含一个羟基或氨基等官能团的单官能团脂肪族化合物， $\lg\alpha$  和  $M_w$  的相关性很高。相对分子质量增加 10， $\alpha$  增加 1 倍。

$$\lg\alpha = 0.0302M_w - 2.53 (n=52, r=0.951, s=0.263)$$

(4-76)

如果物质中还包括多官能团脂肪族化合物和芳香族化合物，则  $\lg\alpha$  和  $M_w$  的相关性就降低 ( $n=93, r=0.605, s=0.686$ )。这是由于增加亲水性官能团后，即使分子量增加，吸附性能也降低。吸附性能的降低程度还随官能团的数量变化。但是，如果是多官能团化合物的同系物，如糖类或氨基

酸,  $\lg\alpha$  和  $M_w$  的相关性也高。

对糖类<sup>[40]</sup>:

$$\begin{aligned}\lg K &= 0.0116M_w - 2.60 \\ (n=13, r=0.920, s=0.389)\end{aligned}\quad (4-77)$$

对氨基酸<sup>[41]</sup>:

$$\begin{aligned}\lg K &= 0.0291M_w - 3.64 \\ (n=17, r=0.936, s=0.362)\end{aligned}\quad (4-78)$$

$K$  是 Freundlich 吸附常数。采用表示分子尺寸的其他参数如摩尔体积或分子表面积也能得到相同的结果。

## (2) 摩尔折射率和等张比容

如 2.1 所述, London 色散力的大小与分子极化率 (polarizability)  $\alpha_0$  有关。因为极化率与摩尔折射率 (molar refraction)  $R_m$  存在比例关系, 所以, 摩尔折射率也反映了色散力的大小。

$$\alpha_0 = 3R_m / 4\pi N_A \quad (4-79)$$

$N_A$  是 Avogadro 常数。因此, 摩尔折射率越大, 吸附性能就越高, 同  $\lg\alpha$  的相关性就高 (单官能团脂肪族化合物:  $n=52, r=0.930, s=0.315$ ; 全部化合物:  $n=93, r=0.701, s=0.615$ ), 相关性与分子量的情况相同。

等张比容 (parachor)  $P_r$  的值由式 (4-80) 给出, 其物理意义并不明确, 可以看作是在液体表面张力  $\gamma$  为 1 的温度时的摩尔体积。

$$P_r = M_w \gamma^{1/4} / \rho \quad (4-80)$$

$\rho$  是液体的密度。等张比容与  $\lg\alpha$  的相关性也很高 (单官能团脂肪族化合物:  $n=52, r=0.932, s=0.310$ ; 全部化合物:  $n=93, r=0.640, s=0.662$ ), 与摩尔折射率类



似。如果知道这两个参数和化学结构之间的关系，把原子因数和结构因数加和就可以求得这两个参数<sup>[42]</sup>。

### (3) 正辛醇-水分配系数

如果把吸附看作是在水相和憎水性吸附剂之间的分配过程，那么吸附过程与分配过程应该是类似的。Hansch 测量了很多化合物的正辛醇-水分配系数 (partition coefficient)，研究了药物结构与药物活性的相关性<sup>[43]</sup>。单官能团脂肪族化合物的分配系数与吸附性能的相关性比较高 ( $n=33$ ,  $r=0.907$ ,  $s=0.332$ )，对全部化合物，也显示出比分子尺寸参数更高的相关性 ( $n=60$ ,  $r=0.740$ ,  $s=0.552$ )。这个结果表明，活性炭的吸附性能与正辛醇-水的分配系数一样，能够作为药物结构与药物活性相关的参数。

图 4-13 表示局部麻醉药的结构-活性相关性 (structure-activity relationship)<sup>[44]</sup>。临床使用的麻醉药 (图 4-13 中 15~18 的化合物) 的正辛醇/水分配系数 ( $P_{oct}$ ) 和麻醉强度 (MBC) 的相关性最低，全部有机化合物的相关性也低 ( $n=18$ ,  $r=0.438$ )。另一方面，活性炭的吸附性能 ( $\alpha$ ) 和麻醉强度的相关性包括临床麻醉药在内都很高 ( $n=18$ ,  $r=0.994$ )。这种差别是由吸附和分配的不同本质引起的。临床麻醉药以外的化合物 (1~14 的化合物) 是非离子型，吸附和分配显示类似的行为。但是，临床麻醉药由于在体液的 pH 值 (7.2) 时几乎都离解为正离子并发生水合作用，要破坏正离子的水合水并转移到正辛醇相从能量上说是困难的。吸附是界面现象，正离子能够以水合状态通过分子的憎水基团吸附在活性炭表面。所以，憎水性吸附中，离子化的影响没有分配时那么大。

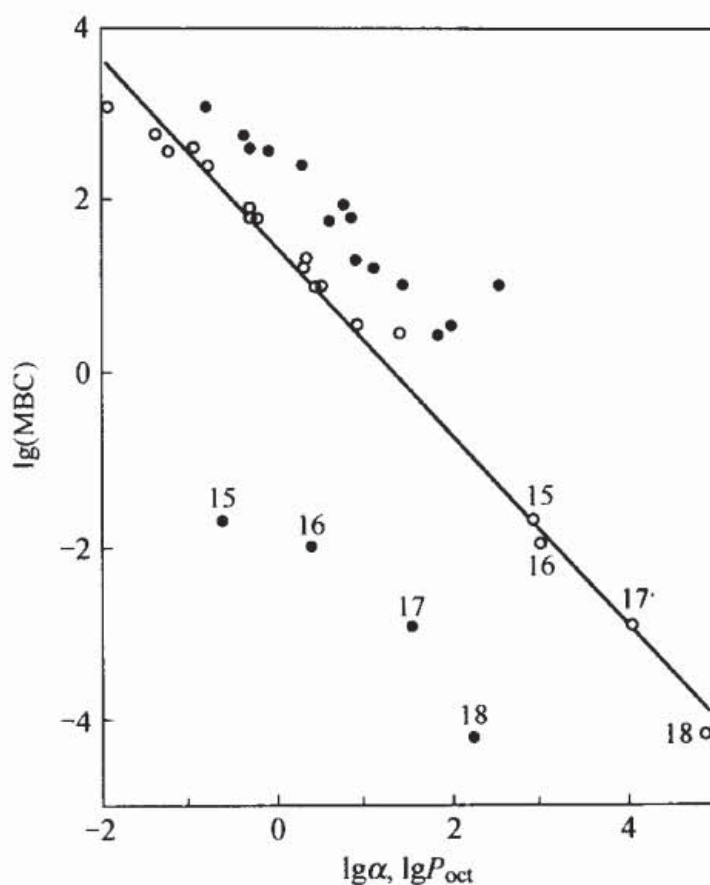


图 4-13 局部麻醉药的麻醉强度和活性炭吸附性能 ( $\alpha$ )、正辛醇-水分配系数 ( $P_{\text{oct}}$ ) 的关系 (采用隔断青蛙肌肉神经传递所需的最低麻醉药浓度表示麻醉强度)

○ 活性炭的吸附性能; ● 分配系数;

化合物 15~18 是临床麻醉药

#### (4) 有机性和无机性

藤田<sup>[45]</sup>提出了一个有机概念图, 他采用无机性 (inorganicity) 部分和有机性 (organicity) 部分表示有机化合物的总体性质。有机概念图采用直角坐标系, 纵轴是无机性值, 横轴是有机性值。把化合物的有机性值和无机性值画在坐标上, 这个点的位置就表示化合物的性质。连接这个点和

原点,所有在连线上的化合物,溶解性质都相同。规定1个碳原子的有机性值 $[O]$ 为20。无机性值 $[IO]$ 通过与有机性值比较后确定,规定羟基为100。以此为基准通过实验确定其他置换基的数值。表4-5是无机性值<sup>[46]</sup>。把化合物分子中原子和置换基的 $[O]$ 和 $[IO]$ 值加和就可以求得化合物的 $[O]$ 和 $[IO]$ 值。

表 4-5 无机性值

无机性基团	数 值
轻金属(盐)	500 以上
重金属(盐)、胺和铵盐	400 以上
$-\text{AsO}_3\text{H}_2$ , $\diagup \text{AsO}_2\text{H}$	300
$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-$ , $-\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$	260
$\diagup \text{N}^+-\text{OH}$ , $-\text{SO}_3\text{H}$ , $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-$	250
$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$	250
$\diagup \text{S}-\text{OH}$ , $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$	240
$-\text{SO}_2-\text{NH}-$	240
$-\text{CS}-\text{NH}-\textcircled{1}$ , $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\textcircled{1}$	230
$=\text{N}-\text{OH}$ , $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\textcircled{1}$	220
$=\text{N}-\text{NH}-\textcircled{1}$ , $-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$	210
$-\text{CO}-\text{NH}-\textcircled{1}$	200
$\diagup \text{N}-\text{O}$	170
$-\text{COOH}$	150
内酯环	120
$-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$	110
蒽环、菲核	105
$-\text{OH}$	100



续表	
无机性基团	数值
$\diagup$ Hg(共价键)	95
$\diagup$ —NH—NH—, —O—CO—O—	80
$\diagup$ —N $\diagup$ (—NH <sub>2</sub> , —NH $\phi$ , —N $\phi_2$ )胺	70
$\diagup$ CO	65
$\diagup$ —COO $\phi$ , 萘环, 喹啉环	60
$\diagup$ C=NH	50
$\diagup$ —O—O	40
$\diagup$ —N=N—	30
$\diagup$ —O—	20
苯核(一般芳香族单环)	15
环(一般非芳香族单环)	10
叁键	3
双键	2
有机性兼无机性基团	数值
	有机性      无机性
R <sub>4</sub> Bi—OH	80      250
R <sub>4</sub> Sb—OH	60      250
R <sub>4</sub> As—OH	40      250
R <sub>4</sub> P—OH	20      250
—OSO <sub>3</sub> H	20      220
$\diagup$ SO <sub>2</sub>	40      170
$\diagup$ SO	40      140
—CSSH	100      80
—SCN	90      80
—CSOH, —COSH	80      80
—NCS	90      75

有机性兼无机性基团	续表	
	数	值
	有机性	无机性
$\text{—Bi}$	80	70
$\text{—NO}_2$	70	70
$\text{—Sb}$	60	70
$\text{—As}$ , $\text{—CN}$	40	70
$\text{—P}$	20	70
$\text{—O—[—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—]—CH}_2\text{—}^{\textcircled{2}}$	30	60
$\text{—CSS}\phi$	130	50
$\text{—CSO}\phi$ , $\text{—COS}\phi$	80	50
$\text{—NO}$	50	50
$\text{—O—NO}_2$	60	40
$\text{—CN}$	40	40
$\text{—Sb}=\text{Sb—}$	90	30
$\text{—As}=\text{As—}$	60	30
$\text{—P}=\text{P—}$ , $\text{—NCO}$	30	30
$\text{—O—NO}$ , $\text{—SH}$ , $\text{—S—}$	40	20
$\text{—I}$	80	10
$\text{—Br}$	60	10
$=\text{S}$	50	10
$\text{—Cl}$	40	10
$\text{—F}$	5	5
Iso 异 <sup>③</sup> $\text{>—}$	-10	0
Tert 异 <sup>③</sup> $\text{>—}$	-20	0

① 适用于非环部分。

② 中括号里面部分的值。

③ 适用于末端部分。

注：上述无机性基团中的碳还需再加上有机性值。有机性兼无机性基团中的碳则已经加在表中的有机性值中。 $\phi$ 为苯环。

用两个变量 [O] 和 [IO] 表示吸附性能, 得到如下关系。

$$\lg \alpha = 0.0172[\text{O}] - 0.00347[\text{IO}] - 1.30$$

$$(n=93, r=0.897, s=0.404) \quad (4-81)$$

[O] 和 [IO] 的系数绝对值之比约为 5 : 1。可见, 在憎水性吸附中, 1 个碳原子对吸附的影响和 1 个羟基对吸附的影响刚好大小相等、符号相反。

#### (5) 极性参数

一般来说, 化合物的极性相似, 它们之间的亲和性就高。活性炭表面的极性低, 可以预见极性低的化合物在活性炭上具有高吸附性。表示极性的参数有很多, 以介电常数 (dielectric constant,  $\epsilon$ ) 为最常见。这些参数与吸附性能的相关系数都不大。

$$\lg \alpha = -0.0475\epsilon + 0.550$$

$$(n=37, r=0.607, s=0.698) \quad (4-82)$$

#### (6) 溶解度

化合物的溶解度 (solubility) 越低, 吸附性能就越高。图 4-14 是用含量 (质量分数) % 表示的溶解度 ( $C_s$ ) 和吸附性能的关系<sup>[47]</sup>。多官能团化合物的吸附性能像分子尺寸参数那样比单官能团化合物低的现象消失了。对 90 种化合物, 相关系数都很大。

$$\lg \alpha = -0.638 \lg C_s + 0.660$$

$$(n=90, r=0.805, s=0.515) \quad (4-83)$$

对常温下的固体化合物和液体化合物, 溶解度对吸附性能的影响并不相同。固体化合物溶在水中必须破坏晶格, 化合物的晶格能大, 溶解度就小。图 4-15 表示  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$



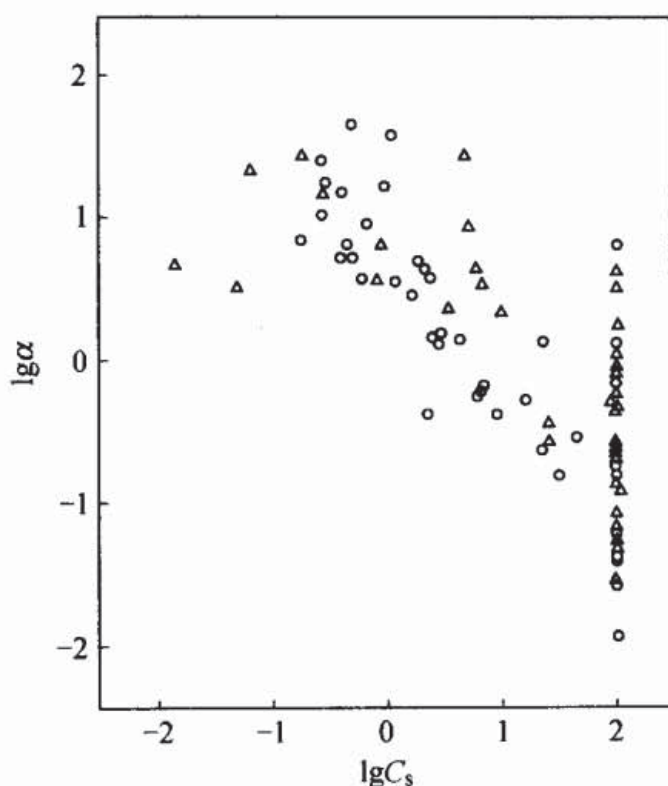


图 4-14 溶解度和  $\lg\alpha$  的关系

型的二元酸在水中的溶解度、在平衡浓度  $1\text{mg/L}$  时活性炭上的吸附量和分子中碳原子数的关系。溶解度随着偶数和奇数发生锯齿状变化，这是由于在偶数和奇数时形成晶格的难易程度不同。另一方面，活性炭对这些化合物在平衡浓度  $1\text{mg/L}$  的吸附量  $W(\text{mg/g})$  与碳原子数的关系是连续变化的<sup>[48]</sup>。如 4.3.1 所述，吸附是溶解的逆过程，与析出过程相似，吸附性能与溶解状态的稳定性有关，不受晶体结构差别的影响。这样，在常温下固体物质即使溶解度低也不一定有高吸附性能。与此相反，在常温下，液体化合物的溶解度和吸附性能的相关性比较高。

#### (7) 分子连接性指数

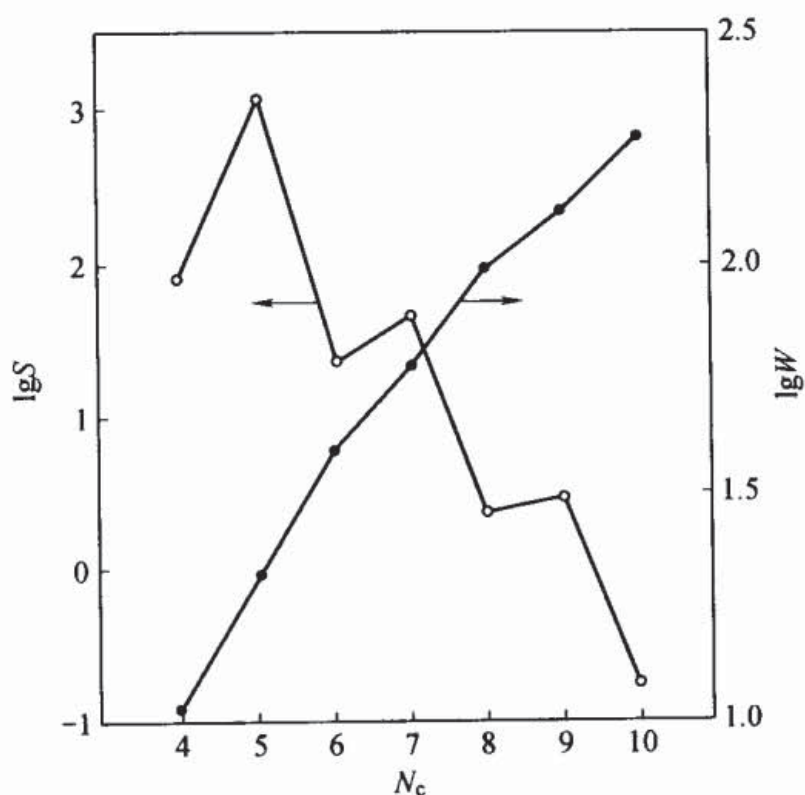


图 4-15 二元酸的碳原子数 ( $N_c$ ) 和水中溶解度  $S(g/L)$ 、活性炭的吸附量  $W(mg/g)$  (平衡浓度为  $1mg/L$ ) 的关系

碳氢链有支链的同分异构体之间或官能团位置不同的同分异构体之间，吸附性能互不相同。例如，含 5 个碳原子的 2,2-二甲基-1-丙醇的吸附作用比碳原子还少 1 个的正丁醇低。分子连接性指数 (molecular connectivity index,  $\chi$ ) 是表示分子内键连接状态的参数，能够表征同分异构体的吸附性能差异，只要知道分子结构就可以计算  $\chi^{[49]}$ 。

$$\chi = \sum_{k=1}^n 1/(\delta_i \delta_j) k^{1/2} \quad (4-84)$$

$\delta_i$  是第  $i$  个原子同氢以外的原子形成的键的数量； $i$  和  $j$  表

示结合在一起的两个原子； $k$  表示各种键； $n$  是键的总数。图 4-16 是计算例子。对于丁醇的 4 个同分异构体、戊醇的 8 个同分异构体以及正己醇共 13 种化合物， $\chi$  和 Freundlich 吸附常数之间具有很高的相关性<sup>[50]</sup>：

$$\lg K = 0.888\chi - 1.59 \quad (n=13, r=0.951, s=0.092) \quad (4-85)$$

一般来说，碳氢链有支链时，与直链相比，体积减小，同溶剂水分子的接触面积也减小。水分子互相以氢键连接，溶质分子要溶于水中必须破坏水分子之间的氢键。因为含支链的碳氢化合物同水的接触面积小，在水中的溶解度大，在水溶液中稳定性高，所以吸附性能降低。因此，碳氢链有支链时或有环时吸附性能降低。可见，能够定量表示同分异构体结构差异的参数  $\chi$  是很重要的。

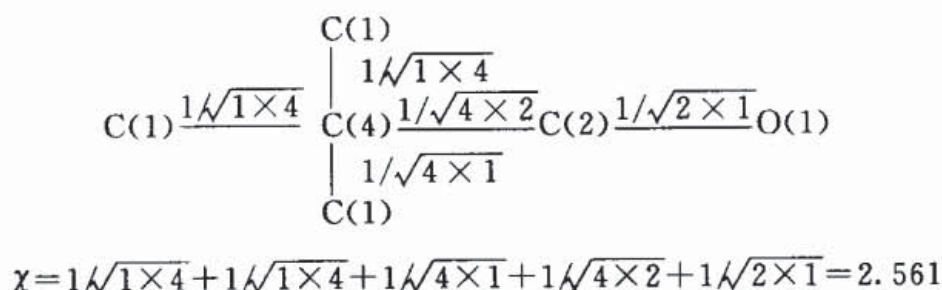


图 4.16 2,2-二甲基-1-丙醇的分子连接性指数  $\chi$  的计算

## 4.8.2 吸附等温线的估算方法

上面介绍了有关有机化合物化学结构的各种物理常数和吸附性能的关系，利用这些关系能够估算吸附等温线。设活性炭在有机化合物水溶液中的吸附等温线符合 Freundlich 公式，只要计算出 Freundlich 公式中的两个吸附常数，就



可以估算吸附等温线。因为 Freundlich 公式中的两个常数之间存在式 (4-11) 的关系, 所以, Freundlich 公式也可以像下式那样只用吸附常数  $K_F$  表示, 这样就只需计算  $K_F$  了。

$$\lg W = \lg K_F + (-0.186 \lg K_F + 0.572) \lg C \quad (4-86)$$

虽然这种计算精度并不很高, 但能适用这个公式的化合物很多。这里介绍根据有机性值  $[O]$  和无机性值  $[IO]$  估算  $K_F$  的方法。因为 1 个碳原子对吸附的影响和 1 个羟基对吸附的影响刚好大小相等、符号相反, 可以把  $(5[O] - [IO])$  当作估算参数。图 4-17 表示 101 种有机化合物在水处理用活性炭上吸附的估算结果<sup>[51]</sup>。

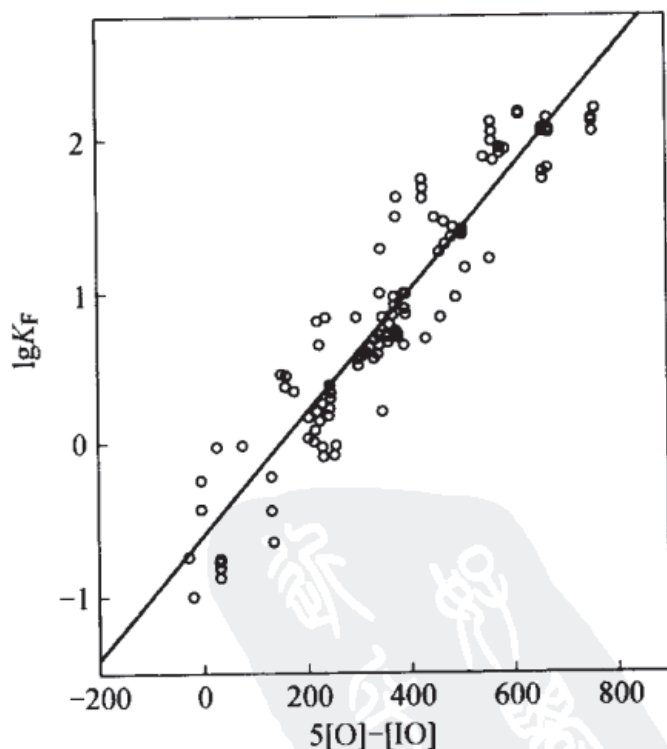


图 4-17 根据有机性值  $[O]$  和无机性值  $[IO]$  估算 Freundlich 吸附常数  $K_F$

$$\lg K_F = 0.00397(5[O] - [IO]) - 0.619$$

$$(n=101, r=0.915, s=0.359) \quad (4-87)$$

对于某些憎水性吸附剂，先测量两三种已知  $[O]$  和  $[IO]$  值的化合物的吸附等温线，求得  $K_F$  和式 (4-87) 的系数，于是，对其他许多化合物就不必实验测量吸附等温线就能直接估算  $K_F$ 。知道  $K_F$ ，采用式 (4-86) 就能估算任意浓度的吸附量。

### 4.8.3 憎水性吸附剂的细孔结构和吸附性能

决定吸附剂静吸附性能的因素有两个。一个是吸附位数，相当于单位质量吸附剂上的吸附容量，另一个是各个吸附位所具有的吸附力，即吸附位和吸附质之间亲和力的大小。在憎水性吸附时，吸附位数主要取决于吸附剂的比表面积和细孔容积，吸附力由细孔的大小决定。物理吸附的主要吸附力是 van der Waals 作用力中的 London 色散力，因为这是短程相互作用，吸附质分子最好是尽可能接近细孔壁，细孔径大小和吸附质分子尺寸的关系就很重要。在细孔直径比分子直径大的前提下，一般来说，孔径小的，吸附力大。

表 4-6 是亚甲基蓝在 12 种不同孔径分布的活性炭和憎水性吸附树脂上的吸附量<sup>[52]</sup>。亚甲基蓝溶液的体积为 50mL，初始浓度  $C_0$  为 300mg/L，各种吸附剂的加入量都为 50mg，吸附平衡浓度为  $C$ 。 $\lg[(C_0 - C)/C]$  是浓度变化量与平衡浓度比值的对数，具有和  $\lg\alpha$  或  $\lg K_F$  类似的物理意义，这个值越大，表示越容易吸附。吸附剂  $[F]$  和  $[J]$  几乎不吸附， $C$  与初始浓度相同。

表 4-6 各种憎水性吸附剂的细孔特性和吸附特性

项 目	比表面积 $S/(\text{m}^2/\text{g})$	细孔容积 $V/(\text{mL}/\text{g})$	平均细孔直径 $D/\text{nm}$	亚甲基蓝吸附性能	
				$C$ $/(\text{mg}/\text{L})$	$\lg[(C_0 - C)/C]$
[A]	1010	0.568	2.25	0.24	3.10
[B]	850	0.437	2.06	1.29	2.37
[C]	1150	0.697	2.42	0.12	3.40
[D]	978	0.479	1.96	0.40	2.87
[E]	1420	1.46	4.11	0.22	3.13
[F]	300	0.724	9.65	300	—
[G]	260	0.161	2.48	298	-2.17
[H]	640	0.464	2.90	152	-0.0116
[I]	860	0.549	2.55	20	1.15
[J]	725	1.29	7.11	300	—
[K]	390	0.232	2.38	292	-1.56
[L]	700	0.417	2.38	119	0.182

注：[F] 和 [J] 是苯乙烯和二乙烯苯共聚物的多孔性树脂，其他都是碳吸附剂。

除了 [F] 和 [J] 外，其余 10 种吸附剂对亚甲基蓝的吸附性能和比表面积  $S$ 、平均细孔直径  $D$  的关系为：

$$\lg[(C_0 - C)/C] = 0.00644S - 1.23D - 0.935$$

$$(n=10, r=0.990, s=0.327) \quad (4-88)$$

可见，相关系数很大，憎水性吸附剂的吸附性能可以用  $S$  和  $D$  表示。 $S$  越大、 $D$  越小，吸附性能就越高。将吸附剂 [F] 和 [J] 的  $S$  和  $D$  值代入到式 (4-88) 中， $C$  值都等于 300，表明式 (4-88) 对 [F] 和 [J] 也成立。



## 4.9 高分子吸附

高分子溶液的吸附性质往往具有高分子的特征。高分子吸附与前面介绍的低分子吸附不同，是所有吸附中的一个特殊现象。高分子吸附广泛应用于许多工业领域，本节介绍高分子吸附的特征和基本处理方法。

### 4.9.1 吸附形态

链状高分子吸附时，只要高分子的任何一个链节<sup>●</sup>（segment）被吸附，那么整个高分子就被吸附，即使是相同程度的吸附作用，也存在各种不同的吸附形态。此外，还由于链的结合强度不同和接枝共聚物、嵌段共聚物的单体排列不同，也有各种吸附形态。图 4-18 是高分子的各种吸附形态<sup>[53]</sup>。

图 4-18（a）是被人们广泛接受的模型，即使吸附力弱，在表面浓度升高时也发生这种吸附。图 4-18（b）是高分子链的一端被吸附，这时需要像化学键那样结合很强的链节。高分子链通过有机硅烷偶合剂接枝在无机物表面就是这种情况，也许这不能叫做吸附。图 4-18（d）是几乎所有高分子的链节全部被吸附。例如由于吸附力很强，在极低浓度下发生的吸附就是这种情况。

为了通过实验弄清吸附高分子链的结构，至少需要求得如下 7 个量：①单位表面积上的吸附量  $A$ ；②高分子直接同表面接触的链节数  $n$  和聚合度  $P$  的比值  $p = n/P$ ；③表面吸

---

● 在链状高分子键轴转动的微观布朗运动中，从统计的观点看，这是分子内的几个单体一起运动，这种一起运动的几个单体叫链节。链节能够表示分子形态随着时间的变化。

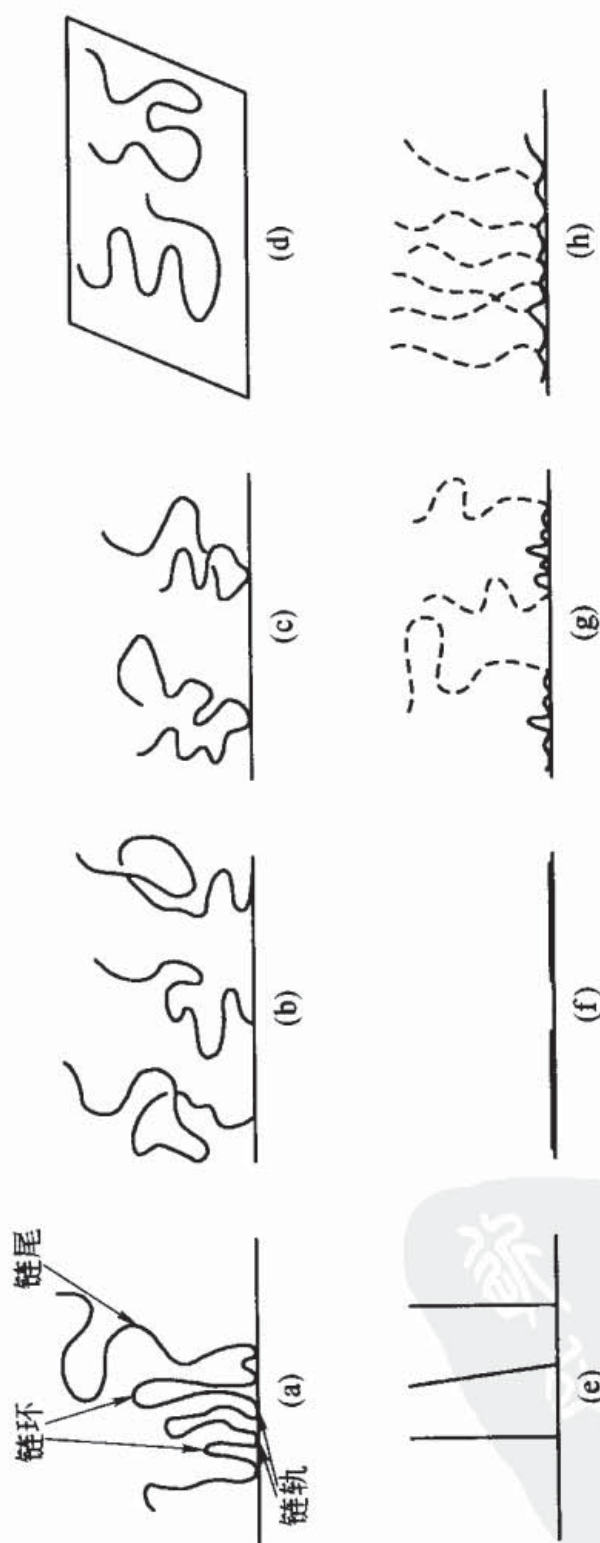


图 4-18 吸附高分子链的各种形态

[高桥彰, 川口正美, 日本ゴム協会誌, 60, 231 (1987)]

- (a) 均聚物 (链环-链尾-链尾模型); (b) 末端吸附 (链尾); (c) 单点吸附 (两个链尾或链尾-链尾); (d) 平躺吸附; (e) 刚直链垂直吸附; (f) 刚直链平躺吸附; (g) 嵌段共聚物链环-链尾-链尾吸附, 左为 AB 型, 右为 ABA 型; (h) 接枝共聚物的锯齿形吸附



附位的覆盖率  $\theta$ ；④吸附层厚度  $t$ ；⑤吸附层中的链节分布；⑥高分子和溶剂之间的相互作用参数  $\chi$ ，⑦高分子和吸附剂表面的相互作用参数  $\chi_s$ 。下面介绍这些主要参数的测量实例和高分子的吸附特征。

#### 4.9.2 高分子吸附特征

高分子吸附与低分子吸附不同，具有如下特征<sup>[53,54]</sup>。

① 高分子往往与吸附剂界面的亲和力非常大，吸附等温线的形状一般在低浓度就急剧上升并迅速达到饱和，有时甚至在极低浓度就达到饱和。

对摩尔分数为  $x$  的低分子理想溶液，从溶液中拉出分子所需要的自由能为  $kT \ln x$ 。设吸附能的大小为  $kT$ ，当浓度  $x > 1/e$  时发生吸附。这个浓度值约为 30%。可是，由  $N$  个链节组成的高分子平躺吸附在表面时，总吸附能为  $NkT$ ，在  $x$  为  $(1/e)^N$  的极低浓度时就发生吸附。

图 4-19 和图 4-20 是高分子吸附的典型例子<sup>[55]</sup>。随着高分子浓度的增加， $p(=n/P)$  从 1 迅速减小，与此相反， $\theta$  则迅速增加。吸附量  $A$  和吸附量厚度  $t$  也在低浓度下急剧上升，吸附量迅速达到饱和。 $p$  近似为 1 以及  $A$ 、 $t$  很小表明从极稀溶液中吸附的高分子是以平躺状态或以小链环和链轨的形式吸附在表面。浓度增加，到达表面的高分子数增加 ( $A$  变大)，发生吸附位竞争，链环和链尾变大，厚度增加，直至达到一定值。吸附等温线表观上符合 Langmuir 公式。

② 吸附量随着溶剂的溶解力的下降（高分子的溶解度下降）而增加。

③ 在不良溶剂（poor solvent）中，吸附量随着分子量



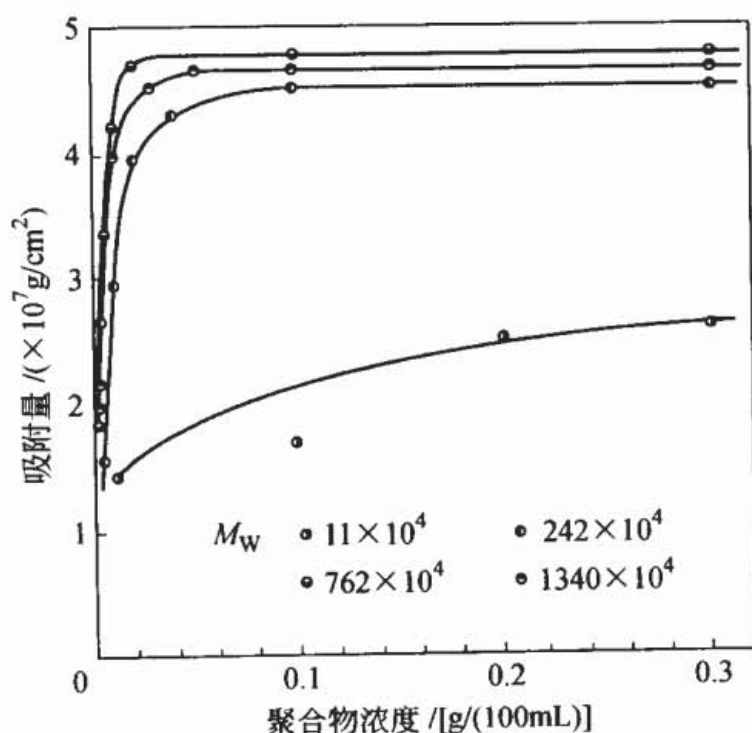


图 4-19 聚苯乙烯的环己烷溶液在铬板上的吸附等温线 (35°C)

[高橋彰, 高分子, 32, 185 (1983)]

的增加而增加。在良溶剂 (good solvent) 中, 吸附量与分子量的关系不大。

④ 吸附层厚度在  $\Theta$  溶剂<sup>①</sup>中与分子量的平方根成正比, 在良溶剂中与分子量的 0.4 次方成正比。即使吸附量与分子量无关, 吸附层厚度也随着分子量的增加而增加。

⑤ 温度的影响小甚至没有。

⑥ 稀释溶液很难甚至不能使已吸附的高分子脱附。但是已吸附的高分子能被其他高分子或低分子量的溶质置换。

①  $\Theta$  溶剂是指在高分子溶液浸透压公式中第二 Virial 系数为 0 的溶剂。——译者注

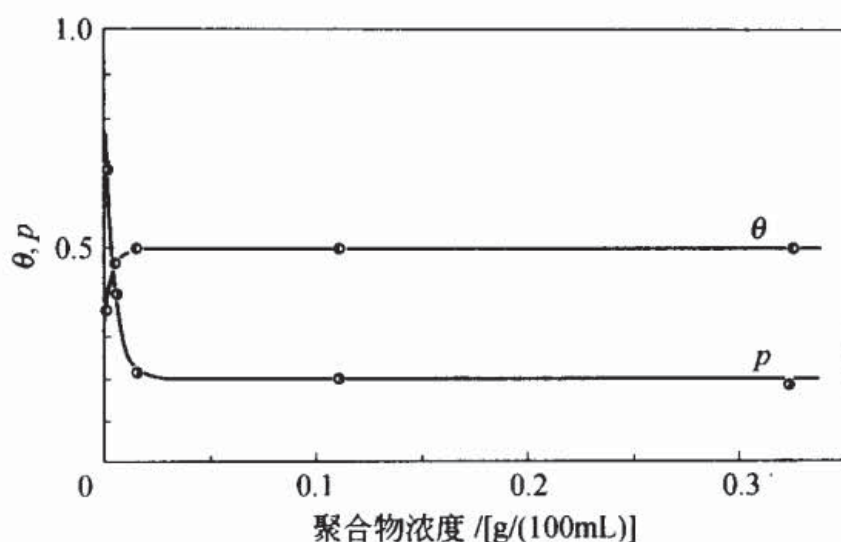


图 4-20  $\theta$ 、 $p$  与浓度的关系

[高橋彰, 高分子, 32, 185 (1983)]

聚丁二烯 ( $M_w: 37.3 \times 10^{-4}$ )-环己烷-Acrosil 130 二氧化硅

⑦ 高分子的吸附速度比低分子慢。

### 4.9.3 蛋白质吸附

掌握蛋白质在分子表面的吸附行为对于化妆品、食品、清洗和生物医学领域都是很重要的,特别是人工脏器的抗血栓医疗材料的分子设计上必须解决血浆蛋白质的吸附问题。

各种吸附条件对蛋白质吸附的影响很大<sup>[56]</sup>。pH 值的影响很大,如许多蛋白质在等电点附近的 pH 值下吸附量最大,但是在蛋白质的立体结构稳定的情况下如像牛胰核糖核酸酶那样, pH 值和离子强度对吸附的影响不大。此外,在 pH 值改变分子表面的带电状况时,蛋白质和表面之间的静电斥力或引力也会影响吸附。温度也影响蛋白质的吸附,



如人血浆白蛋白在聚苯乙烯 (PS) 乳剂上的吸附量随着温度的上升而增大<sup>[57]</sup>。

高分子表面的化学性质对吸附的影响也很复杂。表面亲水性不同的膜 (聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物、聚乙烯) 吸附牛血清白蛋白 (BSA) 的实验表明, 表面憎水性越大, 吸附量就越大。但是即使材料表面憎水, 如果表面也憎油, 吸附量也不太大, 例如聚四氟乙烯<sup>[58]</sup>。

蛋白质的吸附形态和排列方式主要对酶和免疫反应很重要<sup>[56]</sup>。PS 乳剂吸附 BSA 时, 在等电点附近以及离子强度很大的情况下, 在很宽的 pH 范围内以 “side-on” 吸附。血纤维蛋白原在憎水性表面以 “end-on” 吸附, 在亲水性表面以 “side-on” 吸附。

蛋白质吸附在固体表面后, 或多或少有些变形或变性。例如, BSA 吸附在由聚阳离子和聚阴离子组成的膜上时, 膜表面上聚阴离子过剩或呈中性时, 吸附量低, BSA 分子中  $\alpha$ -螺旋的含量降低也很小; 膜表面上聚阳离子过剩时, 吸附量大, BSA 分子中  $\alpha$ -螺旋的含量急剧下降, 界面性质的变化也大。根据测量蛋白质在聚左旋丙交酯 (poly-L-lactide) 微胶囊上的吸附量和微胶囊吸附蛋白质的  $\zeta$  电位发现, 蛋白质的分子结构发生了重排, 使得蛋白质的憎水部位能够与微胶囊的憎水性部位接触。对于血纤维蛋白原, 吸附导致蛋白质分子的电荷分布发生了重排, 蛋白质吸附层的外部 (与水相接触部分) 带正电荷, 内部 (与微胶囊接触部分) 带负电荷。加热改性的 BSA 在 PS 乳剂上的吸附量与未改性的 BSA 比较, 在很宽 pH 值范围内都显著增加。一般认为这是由于改性使蛋白质分子表面出现了憎水性大的成分。



## 参考文献

- 1) G. Scatchard, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **51**, 660 (1949).
- 2) J. Steinhardt, J.A. Reynolds, "Multiple Equilibria in Proteins", Academic Press (1969).
- 3) J.J. Kipling, "Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes", Academic Press (1965).
- 4) I. Abe, K. Hayashi, T. Hirashima, M. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6452 (1982).
- 5) I. Abe, K. Hayashi, T. Hirashima, M. Kitagawa, *Colloids and Surfaces*, **8**, 315 (1984).
- 6) I. Abe, T. Hirashima, *Kagaku To Kogyo (Osaka)*, **61**, 82 (1987).
- 7) W.J. Weber, Jr., "Physicochemical Processes for Water Quality Control", Wiley, (1972).
- 8) O. Redlich, D.L. Peterson, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1024 (1959).
- 9) C.J. Radke, J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**, 445 (1972).
- 10) A. Deryto-Marczewska, M. Jaroniec, "Surface and Colloid Science," Vol. 14, E. Matijevic, Ed., Plenum (1987) p. 353.
- 11) M. Polanyi, *Verh. Deut. Physik. Ges.*, **18**, 55 (1916).
- 12) M. Manes, L.J.E. Hofer, *J. Phys. Chem.*, **73**, 584 (1969).
- 13) 日本化学会編, "実験化学講座 3 分子構造の決定", 丸善(1957)p. 51.
- 14) R.A. Keller, B.L. Karger, L.R. Snyder, "Gas Chromatography 1970", R. Stock, Ed., Institute of Petroleum (1971).
- 15) I.H. Suffet, M.J. McGuire, "Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase", Vol. 1, Ann Arbor Science, Ann Arbor (1981).
- 16) 安部郁夫, 立本英機, 幾田信生, 平嶋恒亮, *Chem. Express*, **3**, 267(1988).
- 17) C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 755 (1974).
- 18) 黒木直彦, "染色理論化学", 横書店(1966)p. 73.
- 19) G. Schay and L.G. Nagy, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **50**, 207 (1966).
- 20) J.A.V. Butler, C. Ockrent, *J. Phys. Chem.*, **34**, 2841 (1930).
- 21) J.S. Jain, V.L. Snoeyink, *J. Water Polut. Cont. Fed.*, **45**, 2463 (1973).
- 22) W. Fritz, E.U. Schlünder, *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1279 (1974).
- 23) C.J. Radke, J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, **18**, 761 (1972).
- 24) 河添邦太郎, 化学工学, **39**, 414(1975).
- 25) 北川浩, 鈴木謙一郎, "吸着の基礎と設計", 横書店, (1977).
- 26) 柳井弘, "吸着工学要論", 共立出版, (1977).
- 27) 橋本健治, "吸着剤", 経営開発センター, (1976).
- 28) H. Dünwald, C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, **B24**, 53 (1934).
- 29) 小森正樹, 浦野絳平, 中井敏博, 日化, **1974**, 1795.
- 30) 八木徹也, 志水一字, 内本建一, 前田捷三, 工化, **68**, 335(1965).
- 31) A.H. Hirschler, T.S. Meters, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 193 (1955).
- 32) G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2836 (1947).
- 33) 安部郁夫, 林勝巳, 北川睦夫, 油化学, **25**, 145(1976).
- 34) 北川浩, 公害, **10**, 11(1975).
- 35) C.E. Dryden, W.B. Kay, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2294 (1954).
- 36) 橋本健治, 三浦孝一, 永田信治, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **8**, 367 (1975).
- 37) M. Suzuki, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **8**, 379 (1975).
- 38) M. Suzuki, T. Fuzii, *AIChE J.*, **28**, 383 (1982).
- 39) I. Abe, K. Hayashi, M. Kitagawa, T. Urahata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1899 (1979);

- 53, 1199 (1980).
- 40) I. Abe, K. Hayashi, M. Kitagawa, *Carbon*, **21**, 189 (1983).
  - 41) I. Abe, K. Hayashi, M. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 687 (1982).
  - 42) H.P. Meissner, *Chem. Eng. Progr.*, **45**, 149 (1949).
  - 43) A. Leo, C. Hansch, D. Elkins, *Chem. Rev.*, **71**, 525 (1971).
  - 44) I. Abe, H. Kamaya, I. Ueda, *J. Pharm. Sci.*, **77**, 166 (1988).
  - 45) 藤田 穰, 赤塚政美, “系統の有機定性分析(純粹物編)”, 風間書房 (1970).
  - 46) 甲田善生, “有機概念図”, 三共出版 (1984).
  - 47) 安部郁夫, 表面, **22**, 568 (1984).
  - 48) 安部郁夫, 立本英機, 幾田信生, 平嶋恒亮, 科学と工業, **63**, 96 (1989).
  - 49) L.B. Kier, L.H. Hall, W.J. Murray, M.J. Randic, *J. Pharm. Sci.*, **64**, 1971 (1975).
  - 50) I. Abe, K. Hayashi, T. Hirashima, M. Kitagawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 201 (1983).
  - 51) 安部郁夫, 幾田信生, 立本英機, *Chem. Express*, **6**, 367 (1991).
  - 52) I. Abe, K. Hayashi, T. Hirashima, M. Kitagawa, N. Kuroki, *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, 572 (1983).
  - 53) 高橋彰, 川口正美, 日本ゴム協会誌, **60**, 231 (1987).
  - 54) G.J. Fleer, J. Lyklema, “Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface”, G.D. Parfitt, C.H. Rochester, Ed., Academic Press (1983) p. 155.
  - 55) 高橋彰, 高分子, **32**, 185 (1983).
  - 56) 白浜博幸, 表面, **27**, 29 (1989).
  - 57) W. Norde, J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.*, **66**, 257 (1978).
  - 58) Y. Ikada, *Adv. Polym. Sci.*, **57**, 103 (1984).







## 第 5 章

---

# 吸附等温线的测定方法

---

吸附等温线是研究固体表面状态和孔结构不可缺少的工具，因此必须充分重视吸附等温线的测定方法及其测定条件。

### 5.1 试样预处理

固体表面的性质与试样的预处理条件紧密相关，必须仔细研究并控制预处理条件，防止在预处理过程中改变固体的表面性质和内部结构。因此，要求预先详细了解试样的性质。如对于微孔物质，由于微孔内吸附势非常大，连氮气也能被吸附。比表面积测定中使用的氮气能很强地吸附在沸石等复杂氧化物和氢氧化物的酸性位置。氧化铝的

相变化很复杂。对具有孔结构的物质, 预处理温度过低, 不能充分除去吸附水和孔内的其他吸附分子; 温度过高, 容易发生羟基间的缩聚脱水, 或发生烧结引起孔和表面的变化。因此, 需要选择合适的温度进行预处理。最好是利用第 6 章介绍的热分析等方法预先掌握吸附质的脱附温度、试样的结构变化温度、相转移温度、分解温度, 确定最佳预处理条件。

除了质量管理等特殊情况外, 测定气相吸附量和液相吸附量时都必须确定预处理条件, 使试样上原来吸附的分子完全脱除, 或者预先吸附一定量的某种吸附质。预处理条件因试样而异, 下面介绍预处理时的一般注意点。

### 5.1.1 预处理的保护气氛

对容易发生氧化还原等表面反应的试样以及要求严格脱除原来吸附分子的试样 (如金属粉末和活性炭), 预处理时需要采用高真空或高纯氮、高纯氦等惰性气体。粉末试样在抽真空太快时, 由于粉末内部包含的气体突出, 容易发生粉末飞散。这不仅减少了试样质量, 而且细粉末还会进入到压力计等真空测量系统内, 降低体系的真空度, 且很难清除干净。为了防止发生这种情况, 可以预先干燥试样, 控制除气和升温速度不要太快, 还可在试样上方装过滤器以防万一。

### 5.1.2 抽真空

除气时间要足够长。对于沸石、活性炭和硅胶等多孔体, 微孔内的吸附物质完全扩散到孔外需要很长的时间, 必



须保证充足的除气时间。试样附近的真空度一般低于真空泵的真空度，当压力计安放在真空泵附近时，更要注意这种差别。因此，要求排气管短，内径大，充分除气，切实保证真空度。油旋转泵要使用抗污油，并定期更换抗污油。真空泵与试样之间要设置液氮浴，使油蒸气不扩散到试样中，防止污染试样；从试样过来的气体不进入到油中，防止这些气体降低油的蒸气压。液氮浴使用前要清洗干净，如条件允许，预处理和吸附测定最好分别使用不同的真空管线。高真空时最好使用不需油的分子涡轮泵。此外，由于吸附水的脱附可能在孔内引发表面水热反应，因此要控制真空除气速度，保持加热温度和除气速度的平衡，最好采用计算机程序控制除气和升温的速度，防止发生水热反应。

### 5.1.3 气体净化

试样在空气、氮气中加热处理时，脱附速度慢。实验室的空气中往往含有二氧化碳、水蒸气和有机气体，因此必须在含有这些污染气体少的地方处理试样。特别是工业吸附装置中，吸脱附过程反复进行，更需要净化空气。市售高压气体中有时也含有水和灰尘。

### 5.1.4 测定试样的质量

由于上述各种原因，在预处理操作过程中试样质量会减少。质量减少在吸附量测量中产生的误差最大。预处理过程中必须使用与吸附量测定相同的容器，在测量已预处理的试样质量时不要让试样暴露在大气中，连容器一起测重。



### 5.1.5 容量法和重量法

在测定气相吸附量的方法中，容量法 (volumetric method) 是根据气体容积和压力的关系测量吸附量，重量法 (gravimetric method) 是根据试样重量的变化测量吸附量，它们各有优缺点，应该很好地掌握。

#### (1) 容量法

在容量法中，用  $P$  表示压力， $V$  为 1mol 气体的容积， $T$  为热力学温度， $R$  是气体常数。对于常压吸附，根据理想气体状态方程：

$$PV = RT \quad (5-1)$$

对于高压吸附，根据 Virial (维里) 方程：

$$PV/RT = 1 + B_2/V + B_3/V^2 + \dots \quad (5-2)$$

$B_2$  和  $B_3$  是 Virial 系数。或者根据真实气体状态方程 (van der Waals 方程)：

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT \quad (5-3)$$

$a$ 、 $b$  为常数。根据吸附前后的压力变化选择合适的公式。

当分子量越大、压力越高时，方程 (5-1) 和方程 (5-2) 或方程 (5-3) 之间的差别就越大，这时必须采用方程 (5-2) 或方程 (5-3)。在测量低分子量的气体吸附时，容量法的灵敏度比重量法高。尽管容量法的原理看起来简单，但容积、压力、真空泄漏、容器壁上的吸附等许多意外因素都容易增大测量误差，因此，测定时必须充分注意。

#### (2) 重量法

重量法是根据吸附前后试样的重量变化求吸附量。对于低分子量的吸附质，重量法的测量误差比容量法大，对于高

分子量的吸附质，重量法的测量误差减小。产生误差的原因有试样温度、浮力、对流和吸附气体的非理想性等。因为测量试样挂在天平上，温度传感器不能接触试样，因此，对于非室温时的吸附测量，试样温度和恒温槽的温度差别大，试样因吸附有时放热，所以特别不希望在真空和低温时测量。过去的电子天平虽然灵敏度高，但由于使用了金属和绝缘覆盖层，容易被腐蚀。全石英天平虽然灵敏度不那么高，但如果使用带聚四氟乙烯密封圈的旋塞，能测定除氟化氢以外的几乎所有气体。使用最近开发的磁悬浮天平，通过选择不同的试样池材质，能够进行腐蚀性吸附质和腐蚀性吸附剂的吸附测量，具有测量温度范围大（从低温到高温）和压力范围宽的优点，还能扩大到密度测量、热分析和材料腐蚀性的测量。

容量法和重量法都要求温度传感器的温度等于试样温度。温度传感器要尽量放在试样附近。在气相吸附量的测定中，粉末和多孔体的传热性差，加之在预处理和吸脱附时放热或吸热，因此必须保证粉末的实际温度（试样内的温度分布）等于希望的吸附温度。为了快速进行预处理和达到吸附平衡，要精心设计试样池以加速吸附质向试样内部扩散，使温度迅速达到平衡。

如第2章所述，对吸脱附速度慢的微孔物质等吸附剂，在低压区，每次导入的气体要尽可能少，防止吸附质堵塞微孔入口，让吸附质顺利地向孔内扩散。如果一次导入大量气体，吸附质很难扩散到孔内，只是假平衡，从而得到错误的等温线。因此，必须选择足够长的平衡时间，确保达到吸附平衡。特别在自动吸附测量装置中，更加需要注意选择合