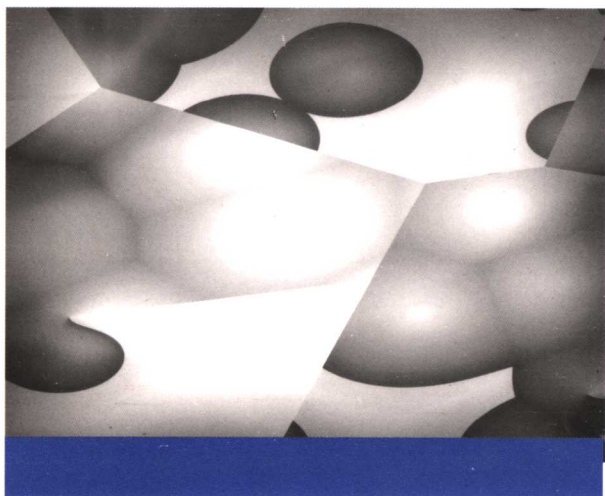


赵振国 编著

吸附作用应用原理



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

吸附作用应用原理

赵振国 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

吸附作用应用原理/赵振国编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 6
ISBN 7-5025-7368-2

I. 吸… II. 赵… III. 吸附-理论 IV. 0647. 31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 067354 号

吸附作用应用原理

赵振国 编著

责任编辑: 杜进祥

文字编辑: 贾婷

责任校对: 顾淑云

封面设计: 关飞

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 19½ 字数 525 千字

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7368-2

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

吸附作用是体相中某种或几种成分在界面上富集或贫化的一种最为基础的界面现象。吸附作用在工农业生产和日常生活中有许多直接应用。在石油化工、化学工业、气体工业和环境保护中，吸附是从气体和液体介质中除去杂质、污染物，使组分分离的一种方法。研究吸附作用有助于了解在界面上进行的各种物理化学过程的机理。这些过程包括物质的精制、脱色与染色、防湿与除臭、缓蚀与阻垢、润滑与摩擦、絮凝与聚集、除垢与洗涤等。作为最重要工业助剂的表面活性剂应用原理的主要组成部分就是此类两亲性物质在各种界面上的吸附；应用吸附原理发展而成的各种色谱技术是重要的现代分析手段；多相催化中反应物的吸附与产物的脱附是催化反应的基本步骤；基于胶体化学原理发展起来的纳米粒子大小、形状的控制和自组装与表面活性剂特性吸附有关；固体支持体上生物膜半膜和固定化酶的模拟等吸附作用的广泛应用赋予其更加旺盛的生命力。吸附作用是胶体与界面科学中最为基础的组成部分，也是最为活跃的研究领域之一。因此，了解吸附作用的基础知识是很有意义的。

本书主要介绍吸附作用的基本原理和规律，适当介绍其应用，基本不涉及工艺流程。

全书共十一章。第一章简要介绍吸附研究的背景。第二、三、四、五章为本书重点，第二、三、四章主要介绍在气液、气固和固液界面吸附的基本理论、应用条件和存在问题，讨论了影响吸附的一些因素。第五章介绍以活性炭、硅胶、沸石分子筛为代表的多种吸附剂的结构特点、表面和吸附性质。本书偏重于基本概念、基本理论的介绍，对其应用只侧重于几个方面予以说明。第六章和第七

章是吸附作用用于测定固体比表面、孔径分布和表面分维值的基本原理。第八、九、十章分别介绍吸附在气体分离、水处理和纳米粒子制备中的一些应用。第十一章简要介绍表面活性剂在固液界面上的吸附胶团加溶和吸附胶团催化，这是表面活性剂和吸附研究的新课题。为有助于读者对所介绍知识的了解，书中部分章节列举了少量例题。每章后列有参考文献，供读者查阅。

在 20 世纪末，我为北京大学化学学院的学生们开设了界面化学、胶体与界面化学实验、吸附理论课程，本书是在这些课程讲稿的基础上，做了大量修改而成的。

在本书完稿之际，我十分怀念和感谢我国胶体科学的主要奠基人之一——傅鹰先生。1960 年，我刚大学毕业，即有幸在先生亲自指导下开始吸附研究。先生严谨治学、诲人不倦的精神使我终生难忘。我也十分感谢北京大学胶体化学教研室的顾惕人、羌笛、高月英、马季铭、程虎民、齐利民各位教授，在从事吸附和其他课题的长期合作研究中，他们都曾给予我热心的帮助。江苏石油化工学院沈钟教授为人诚恳、业务精深，多年来我们在吸附等领域经常进行交流，使我受益匪浅，他对本书的编写给予了热情支持，并提供了文献资料。北京大学化学学院谢有畅教授、福州大学戴闽光教授等对本书的编写也十分关心，给予了诚恳和热心的帮助，在此一并致谢。我还要谢谢我的学生们，是他们努力工作使我们的研究工作有了良好的进展，其中有些成果被本书引用。

最后我要感谢化学工业出版社的领导和相关编辑对本书出版的大力支持。

限于我的水平有限，书中定有不当和错误之处，敬请读者不吝指教。

赵振国

于北京大学燕北园

2005 年 2 月

内 容 提 要

本书全面地介绍在气液、固气和固液界面上的吸附基本理论及应用条件、存在问题和近代发展,用实例讨论了吸附规律和影响吸附的因素。对广为应用的活性炭、硅胶、分子筛等多种吸附剂着重分析了其表面性质、结构特点与吸附性质的关系。本书有选择地介绍吸附作用在研究固体表面分形性质、气体吸附分离、水处理、纳米粒子制备、表面活性剂在固液界面上的吸附胶团加溶和吸附胶团催化等方面的应用原理。在介绍应用原理时多有涉及前述吸附作用的实际应用和科研前沿课题的内容,力求深入浅出,资料翔实。

本书可供化工、轻工、石化、环保等领域从事与界面性质相关工作的科技人员使用,也可供学习胶体与界面化学的大学本科、研究生和教师参考。

目 录

第一章 绪论	1
一、什么是吸附作用	1
二、吸附研究发展概况	2
三、吸附研究的前景	9
四、吸附的类型和吸附等温线	11
参考文献	12
第二章 气液表面和液液界面上的吸附作用	15
一、液体的表(界)面张力与表(界)面过剩自由能	15
(一) 液体的表面张力与表面过剩自由能	15
(二) 液液界面张力	18
二、液体表(界)面张力的测定	24
(一) 静态法	25
(二) 半静态法	28
(三) 动态法	30
(四) 液液超低界面张力的测定	32
三、Gibbs 吸附公式	32
(一) 表面过剩和 Gibbs 选面法	33
(二) Gibbs 吸附公式	34
(三) Gibbs 吸附公式的验证	36
(四) 气液界面吸附量的计算	38
四、表面活性剂在溶液表(界)的吸附作用	41
(一) 表面活性剂分子结构特点及其溶液性质	41
(二) Gibbs 吸附公式对表面活性剂在气液界面吸附的应用	44
(三) 表面活性剂在气液界面的吸附等温式与吸附等温线	47
(四) 影响表面活性剂在气液界面吸附的一些因素	48
(五) 表面活性剂在液液界面的吸附	50
(六) 表面活性剂在气液和液液界面吸附的状态方程	50

参考文献	53
第三章 固气界面的吸附作用	54
一、固体的表面	54
(一) 固体表面的特点	54
(二) 固体的表面能	57
(三) 固体表面能的实验估测	59
二、气体在固体表面物理吸附的一般知识	63
(一) 物理吸附与化学吸附	63
(二) 物理吸附力的本质	64
(三) 吸附热	68
(四) 吸附势能曲线	70
(五) 吸附曲线	71
三、物理吸附的理论模型	75
(一) 二维吸附膜模型及相关的吸附等温式	76
(二) Langmuir 单分子层吸附模型及吸附等温式	87
(三) BET 多分子层吸附模型及吸附等温式	97
(四) Polanyi 吸附势能理论和 D-R 公式	115
(五) 毛细凝结现象	132
四、化学吸附	144
(一) 化学吸附热	145
(二) 化学吸附等温式	150
(三) 化学吸附速率	153
(四) 几种现代化学吸附研究方法	157
(五) 一些体系化学吸附机制简介	162
(六) 化学吸附与多相催化	167
参考文献	169
第四章 固液界面的吸附作用	173
一、固液界面吸附的特点和研究方法	174
(一) 固液界面吸附的特点	174
(二) 溶液吸附的一般实验方法	176
二、自二元浓溶液中的吸附	180
(一) 复合吸附等温线	180
(二) 单个吸附等温线	184

(三) Langmuir 吸附公式和决定 U 型复合等温线形状的因素	186
(四) 界面吸附相两组分摩尔分数的计算	189
三、自稀溶液中的吸附	190
(一) 吸附等温式	191
(二) 吸附等温线的类型	197
(三) 影响自稀溶液中吸附的一些因素	199
(四) 自电解质溶液中的吸附	210
(五) 表面活性剂在固液界面上的吸附	218
(六) 大分子化合物在固液界面的吸附	243
(七) 氨基酸、卵磷脂和胆固醇在固液界面的吸附	259
(八) 吸附层中吸附质分子间和吸附质-吸附剂间作用的表征	270
四、自二元混合溶剂中的吸附	275
(一) 在混合溶剂中溶质溶解度对吸附的影响	276
(二) 混合溶剂对溶质的竞争吸附作用	277
(三) 混合溶剂组成分子间的相互作用对溶质吸附的影响	279
五、混合溶质在固液界面的吸附作用	281
(一) Langmuir 混合吸附公式在混合溶质吸附中的应用	282
(二) 一种主要组分存在下次要组分的吸附规律	284
六、稀溶液吸附热力学	290
(一) 固液界面吸附膜	290
(二) 固液界面吸附过程标准热力学函数的计算	295
(三) 溶质分子结构与吸附标准自由能变化的关系	298
(四) 几种固液界面吸附实例的热力学讨论	302
(五) 亚稳平衡态吸附理论热力学	308
参考文献	309
第五章 吸附剂	314
一、吸附剂一般宏观物理性质的表征	314
(一) 孔结构	314
(二) 比表面 (积)	318
(三) 密度	320
(四) 粒度	321
(五) 力学强度	325
二、活性炭	326

(一) 活性炭的制备	328
(二) 活性炭的理化性质	334
(三) 活性炭的表面化学性质	341
(四) 活性炭的吸附性质	354
(五) 碳分子筛	362
(六) 其他多孔碳素材料	363
三、硅胶	364
(一) 硅胶的结构与物化性质	365
(二) 硅胶的制备方法	366
(三) 硅胶的表面化学性质	377
(四) 硅胶的吸附性质	384
四、沸石分子筛	394
(一) 沸石分子筛的化学组成	394
(二) 沸石分子筛的结构	395
(三) 沸石分子筛的分类与命名	400
(四) 分子筛的合成	402
(五) 沸石分子筛的吸附性质	406
(六) 新型分子筛	416
五、活性氧化铝	421
(一) 活性氧化铝的制备	421
(二) 活性氧化铝的孔结构	423
(三) 氧化铝的表面性质	427
(四) 活性氧化铝的吸附性质	429
六、黏土	433
(一) 黏土的分类与化学组成	433
(二) 几种黏土的晶体结构	434
(三) 黏土的性质	436
七、吸附树脂	438
(一) 吸附树脂的性质	439
(二) 影响树脂吸附的一些因素	441
八、硅藻土	444
(一) 硅藻土的分类与化学组成	445
(二) 硅藻土的性质	445

九、甲壳素类吸附剂	448
(一) 甲壳素类吸附剂的制备	449
(二) 甲壳素类吸附剂的吸附性质	450
参考文献	453
第六章 吸附法测量吸附剂比表面积和孔径分布的基本原理	458
一、气体吸附法测量比表面	458
(一) 吸附等温线的测定	458
(二) 比表面求算方法	463
(三) 吸附分子的截面积	473
二、自溶液中吸附法测量比表面	475
(一) 稀溶液吸附法测量比表面	476
(二) 二元浓溶液吸附法求算比表面	479
三、孔体积、孔径和孔径分布的吸附法求算原则	480
(一) 孔体积的求算	480
(二) 平均孔径和孔径分布的计算	481
参考文献	486
第七章 吸附法研究固体表面的分形性质	487
一、固体表面的分形性质	487
二、气体吸附法测分维 D	488
(一) 单层饱和吸附量法	488
(二) FHH 方程法	492
三、液相吸附法测分维 D	497
四、吸附剂的分形表面	499
(一) 固体材料分形表面的多样性	499
(二) 沸石表面的低分维值	503
(三) 活性炭表面的分维值	504
(四) 吸附质标准物(码尺)与分维的关系	505
五、固体表面分形性质的应用	506
(一) 添加物的表面扩散对固体表面分维大小的影响	506
(二) 吸附热力学参数与 D 的关系	507
(三) 润湿热与分维 D 的关系	507
(四) 多相催化剂结构、活性与分维 D 的关系	508
参考文献	509

第八章 气体分离的吸附方法	510
一、吸附法气体分离的分类	510
(一) 吸附法气体分离的分类方法	510
(二) 变温吸附与变压吸附	511
二、沸石分子筛的选择性气体分离	512
(一) 沸石分子筛对气体选择性吸附的原因	512
(二) 沸石分子筛的筛分离性质	513
(三) 沸石分子筛对不饱和烃的选择性吸附分离	516
三、变温吸附	517
四、变压吸附	519
(一) Skarstom 循环和 Guerin-Domine 循环	519
(二) 变压吸附分离的应用发展	520
(三) 空气变压吸附分离	522
(四) 变压吸附分离一氧化碳	528
参考文献	530
第九章 水处理中的吸附作用	532
一、水质稳定剂应用中的吸附原理	532
(一) 缓蚀剂和吸附在缓蚀中的作用	533
(二) 阻垢剂和吸附在阻垢中的作用	535
(三) 絮凝剂和吸附在絮凝中的作用	537
二、废水处理中的几个吸附问题	542
(一) 废水的活性炭脱酚	543
(二) 金属氧化物和黏土矿物对无机阳离子的吸附	546
(三) 吸附剂表面改性对其吸附性质的影响	549
(四) 氟离子和其他阴离子的吸附	551
三、废水吸附法处理的一些进展	553
(一) 吸附剂	553
(二) 吸附法处理废水的一些进展	554
参考文献	557
第十章 吸附在纳米粒子制备中的作用	559
一、吸附在分散过程中的作用	559
(一) 胶体稳定性	560
(二) 分散作用与分散剂	564

(三) 吸附在分散过程中的作用	570
二、表面活性剂的特性吸附和纳米粒子形状的控制与自组装	576
(一) 表面活性剂的特性吸附	576
(二) 表面活性剂特性吸附调控纳米粒子的大小和形状	577
(三) 表面活性剂吸附与纳米粒子的自组装	582
三、孔性吸附剂在纳米材料制备中的模板作用	586
参考文献	590
第十一章 吸附加溶和吸附胶团催化	592
一、吸附胶团的形成、结构与检测	593
二、吸附加溶	596
三、吸附胶团催化的反应速率常数	598
四、影响吸附胶团催化速率常数的一些因素	599
(一) 表面活性剂在固体上的吸附量	599
(二) 介质的 pH 值	599
(三) 无机离子	600
五、固体表面上不溶性固定化表面活性剂体系的催化作用	601
参考文献	603

第一章 绪 论

一、什么是吸附作用

吸附作用是一种界面现象。

体系中化学和物理性质均匀且能采用常规方法分离的部分称为相。不相混溶的两相接触时形成的从一相到另一相的过渡区域称为界面。物质的聚集状态有固态、液态和气态三种，气体与气体间不能形成界面。界面有固气、固液、固固、气液和液液界面五种。有时将有气体参与形成的界面（如气液和固气界面）称为表面。通常表面（surface）与界面（interface）并无严格的区别。

为了研究方便，有时人们将界面视为二维几何面，实际上界面是一个具有有限厚度的过渡区域，尽管界面的厚度常不能明确地界定。

由于多种原因处于界面上的分子具有特殊的性质，在界面上可以有許多不同于体相中的或与体相中相似的作用。例如，气液界面上的液体分子受到液体内部分子的作用力形成表面张力，有使液面收缩的本能；界面上的分子可因某些作用而带有某种电荷使界面带电；界面上的某些分子可以在界面区域内在一定条件下发生界面化学反应；在界面上铺展的单分子层具有横向的二维压力（表面压），并且界面层有不同于体相的黏度（表面黏度）等。吸附作用是诸多界面现象中研究最为深入，应用最为广泛的一种。

吸附作用（adsorption）或简称吸附是在界面层中一个组分或多个组分的浓度与它们在体相中浓度不同的界面现象。当它们在界面层中富集（即界面层中的浓度大于在体相中的浓度）时称为正吸附；反之，称为负吸附。大多数有实际应用价值的吸附作用是正吸

附，因此也可将吸附定义为不相溶解的两相接触时，在界面相中某组分的浓度大于其在体相中的富集现象^[1]。

对于不同的界面体系，有时可将吸附作用的定义更加具体化。如气体在固体表面上的吸附，Brunauer 给出的定义是^[2]，当气体或蒸气与干净的固体接触时，一部分气体被固体捕获，若气体体积恒定，则压力下降；若压力恒定，则气体体积减小。从气相中消失的气体分子或进入固体内部，或附着于固体表面，前者称为吸收 (absorption)，后者称为吸附。这一定义将吸收与吸附明确区分开来，即吸附是表(界)面现象，吸收是组分从一相迁移至另一相，引起体相成分与性质变化的体相行为。当然，吸附与吸收决不仅限于在气体与固体接触时可以发生，在气体与液体接触时也存在。例如，乙醇蒸气与水保持平衡时，部分乙醇溶解于水中，引起体相水性质变化，即部分乙醇被水吸收；同时部分乙醇分子吸附于水-蒸气界面上。有时明确地区分吸附与吸收是困难的，因而创造出一个概括两者的简明术语：吸着 (sorption)^[3]。现在，对孔性固体因毛细凝结 (capillary condensation) 而引起的吸着作用也作为吸附作用看待。

在界面上已被吸附的物质称为吸附质 (adsorbate)，在体相中可以被吸附的物质称为吸附物 (adsorptive)。有时吸附质与吸附物有明显的区别，如解离化学吸附时，两者可能是不同的物种。但在大多数情况下 (特别是发生物理吸附时) 吸附质与吸附物不加区分，笼统地称为吸附质。能有效地从气相或液相中吸附某些组分的固体物质称为吸附剂 (adsorbent)，在液体表面虽也可发生吸附作用，但多不将其称为吸附剂。吸附剂的共同特点是，有大的比表面、一定的表面结构和适宜的孔结构，对吸附质有强烈的选择性吸附能力，不与介质发生化学反应，制备工艺方便，易再生和有良好的力学强度等。

二、吸附研究发展概况

我国胶体与表面化学的主要奠基人——傅鹰先生在他的胶体科

学绪论中说^[4]：“一种科学的历史是那门科学的最宝贵的一部分。科学只给我们知识，而历史却给我们智慧。”因而，了解吸附研究的发展概况既可以使我们前辈的优秀研究成果得以继承，又可以在开拓新的研究领域中少走弯路。

科学的起源与发展与人们的生活和生产活动紧密相关。生产力与科学技术的发展相辅相成。最初的科学是将人们生产活动的经验系统总结而形成的。

吸附作用在生活与生产活动中应用的历史起源已不可考。例如，在远古时期人们可能已知道草木灰、木炭可除去空气中的异味和湿气，这种应用延续至今。公元前 5 世纪（相当于我国春秋时代）古医学创始人 Hippocrates 就知道用炭可除去腐败伤口的污秽气味。这些都是气体在固体表面吸附的早期应用。我国考古工作者发现，在马王堆汉墓出土的帛画上有 36 种颜色，这实际上是织物对染料吸附的应用。

18 世纪 60 年代开始的英国工业革命代表了当时生产力的急遽发展，吸附研究成果也正是在这一时期才以科学论文的形式发表的。

1777 年 A. F. Fontana 在其论文中指出，在水银表面冷却的新煅烧的木炭能吸着几倍于其体积的气体。约与此同期，氧的发现者之一，瑞典科学家 C. W. Scheele 发现木炭在加热时放出的气体，在冷却时又会被木炭吸着。1785 年俄国科学家 T. Lowitz 发现炭可脱除溶液中的有色物质。在其他一些人的工作中记载有用木炭净水、除湿等。这些工作都是定性的观察和描述^[2,5,6]。

1814 年瑞士学者 T. de Saussure 第一个系统地研究了多种气体在几种吸附剂上的吸着。他认为不同木炭吸着不同气体的体积不同，这意味着吸收气体的多少决定于固体的表面积。并且他首先指出吸着气体的过程伴随有热量的释出，即这一过程是放热过程^[7]。在此之后（1843 年），Mitscherlich 注意到在吸着气体时木炭中孔的作用，并估计出木炭孔的平均直径。

1879 年 Smith 将多种气体在炭上的吸着能力以吸着气体的体

积排列次序（以氢的吸着体积为 1 计）： H_2 (1)， N_2 (4.25)， CO (6.03)， O_2 (7.99)， CH_4 (10.01)， N_2O (12.90)， CO_2 (22.05)， SO_2 (36.95)。括号内为相应的吸着体积。此顺序恰与各气体沸点有关，沸点越低，吸着体积越小。

在上述这些代表性工作中已开始涉及吸着的性质和规律，尚未能区分吸附与吸收。1881 年 Kayser 提出了吸附这一术语，指出吸附是气体在空白表面上的凝聚，它与吸收完全不同^[5]。吸着 (sorption) 这一术语是 McBain 于 1909 年提出的，它包括吸附、毛细凝结和吸收^[8]。

吸附方法应用于工业部门起始于 18 世纪末至 19 世纪初叶，最早应用于食品工业中净化糖汁、酿酒工业中除去酒精中的杂醇油，所应用的吸附剂多为木炭及骨炭。直至 20 世纪初，出现了用气体活化和化学活化法制备活性炭的专利，并建立了活性炭工厂。由此，吸附方法才用于气体分离和净化的工业操作。

所有吸附过程的基本原理是吸附剂从气体或溶液的多种组分的混合物中选择性地吸附一种或一些组分。选择吸附现象是色谱法的理论依据。色谱法最早是由俄国植物学家 M. Tswett 于 1906 年在进行叶绿素的化学研究时发现和命名的^[9]。色谱法 (chromatography) 现已成为一种对混合物进行分离和分析的基本物理化学方法，并在近百年来得到极大的发展。现在色谱法已成为独立的研究领域，而不再在吸附作用的一般性介绍中涉及了。

吸附作用在初级工业中的应用促进了基础研究的发展。以炭为主要吸附剂的各种实验现象和经验规律要求从理论上予以说明。吸附热力学、吸附动力学及多种吸附模型的理论成果在 19 世纪末至 20 世纪初相继发表。

美国物理学家和化学家 J. W. Gibbs 在 1873~1878 年期间对经典热力学规律进行了总结，并全面解决了热力学体系平衡问题，提出了 Gibbs 吸附公式。这一成果是吸附理论的基础，适用于解决一切界面吸附问题，特别是对处理气液和液液界面的吸附研究更为方便^[10]。