

# 计算活性炭比表面积的理论模型\*

陈瑞英<sup>1</sup>, 汤丁亮<sup>2</sup>, 谢拥群<sup>1</sup>

(1. 福建农林大学, 福建 南平 353001; 2. 厦门大学, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 在分析比较各种吸附理论的基础上, 介绍 5 种可用于计算活性炭比表面积的吸附等温方程式, 并实际计算 6 种不同类型活性炭的比表面积. 结果表明: 不同吸附等温式之间的差异在 16% 以内.

**关键词:** 活性炭; 比表面积; 吸附理论

**中图分类号:** TQ 424. 14

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-389X (2003) 04-0289-04

## Theoretical Model to Compute Specific Area of Activated Carbon

CHEN Ruiying<sup>1</sup>, TANG Ding-liang<sup>2</sup>, XIE Yong-qun<sup>1</sup>

(1. Fujian Agriculture and Forestry University, Nanping 353001, China; 2. Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Adsorption isotherm equations which are suited to calculate the specific area of activated carbon are recommended based on the analysis and the comparison of various adsorptive theories. The specific areas of six activated carbons of different types are computed by means of five adsorption isotherm equations separately. The results showed that the maximum deviation within 16% among calculation values of six carbons in terms of five different adsorptive models.

**Key words:** activated carbon; specific area; adsorptive theory

活性炭作为一种性能优良的吸附剂被广泛应用于化工、食品、医药卫生和环境保护, 例如室内空气净化、应用水保洁处理等许多领域. 活性炭等微孔物质之所以对许多物质具有很强的吸附性能, 是因为它们具有很大的比表面积(单位质量物质的表面积)和特殊的表面性能. 因此, 人们把比表面积作为表征活性炭等吸附剂性能的一个重要指标. 但是, 目前还不能做到直接测定活性炭等吸附剂的比表面积, 通常是利用气体吸附法来间接测定, 即通过试验测定活性炭等吸附剂对气体吸附质的吸附量, 然后选择合适的吸附理论来间接计算. 由此可见, 选择合适的吸附理论对快速而准确测定吸附剂比表面积是非常重要的.

### 1 吸附理论

通过研究和分析比较, 能够用来比较准确测定活性炭比表面积的吸附理论介绍如下.

#### 1.1 Langmuir 理论

Langmuir 理论是从动力学观点提出的一种单分子层吸附理论, 适合 I 型吸附等温线, 至今仍被广泛应用.

Langmuir 理论<sup>[1]</sup>的基本假设是: 气体与固体表面的碰撞可以是弹性的, 也可以是非弹性的. 非弹性碰撞造成气体在固体表面上的吸附, 而与已被吸附的分子碰撞则产生弹性碰撞, 即吸附是单分子层的. 其次, 被吸附的分子逃离固体表面(脱附)的机会不受周围环境和位置的影响. 即假定固体表面是均匀的. 第三, 忽略分子之间的相互作用对吸附的影响. 在此基础上, 依据气体分子在单位时间内吸附在固体表面单位面积上的分子数与单位时间从单位面积上脱附的分子数相等(即吸附达到平衡), 可以推导出吸附量  $V$  和平衡压强  $P$  之间的关系.

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30271057).

第 1 作者简介: 陈瑞英(1957-), 女, 福建长乐人, 副教授, 从事木材科学研究.

收稿日期: 2003-06-03; 修回日期: 2003-06-28.

$$V = V_m \frac{bP}{1 + bP} \quad (1)$$

式中常数  $V_m$  是固体表面被气体分子覆盖满时的饱和吸附量,  $b$  是一个与温度和吸附热有关的常数. 式(1)称为 Langmuir 吸附等温式, 至今它仍不失为吸附理论中最重要的基本公式.

### 1.2 BET 理论

Langmuir 单分子层吸附理论只能解释第一类实验等温线, 不能解释其他类型的实验等温线. 因此, Brunall, S., Emmett, P.H. 和 Teller, E. 在 Langmuir 吸附理论假设的基础上, 再假设固体表面可以形成多分子层吸附. 从而推导出多分子层吸附等温式<sup>[2]</sup>.

$$V = \frac{V_m cx}{(1-x)[1+(c-1)x]} \quad (2)$$

$$V = \frac{V_m cx}{1-x} \left[ \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}} \right] \quad (3)$$

式(2)和式(3)分别称为二常数和三常数 BET 吸附等温式. 式中  $x = P/P_0$ ,  $P$  是平衡时的气体压强,  $P_0$  是实验温度下被吸附气体的饱和蒸气压,  $c$  是与吸附热有关的常数,  $n$  是与吸附层有关的常数, 其余符号意义同前.

### 1.3 Yang 理论

BET 理论基本上描述了吸附的一般规律. 但是, BET 理论假定被吸附分子之间的相互作用力可忽略, 以及固体表面是均匀的只是实际情况的一种近似. 研究被吸附分子之间的相互作用和固体表面的不均匀性对吸附的影响是当代吸附理论要解决的问题<sup>[3]</sup>.

Yang 理论是在 BET 理论的基础上, 分别用 Keesom 势和 Lennard-Jones 势描述气体分子之间的相互作用, 并应用统计力学方法推导出被吸附分子之间存在有相互作用的吸附等温式<sup>[4-8]</sup>.

$$V = \frac{V_m c(\zeta_x)}{1 - (\zeta_x)} \left[ \frac{1 - (n+1)(\zeta_x)^n + n(\zeta_x)^{n+1}}{1 - (c-1)(\zeta_x) - c(\zeta_x)^{n+1}} \right] \quad (4)$$

式中除  $\zeta$  以外, 其余符号意义同前.  $\zeta$  的表达式是

$$\zeta = \frac{1 + \sqrt{m+1}}{1 + \sqrt{mx+1}} \exp \left[ m \left( \frac{x}{1 + \sqrt{mx+1}} - \frac{1}{1 + \sqrt{m+1}} \right) \right] \quad (5)$$

$$m = 4B P_0 / RT \quad (6)$$

$$B = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} (1 - e^{-\frac{\epsilon}{kT}}) 4\pi r^2 dr \quad (7)$$

当分子间相互作用势  $\epsilon(r)$  确定后, 从式(5)~式(7)可求出  $\zeta$ . 无论  $\epsilon(r)$  采用 Keesom 势或 Lennard-Jones 势, 由式(4)计算出微孔活性炭在较宽压力 ( $x = 0.0081 \sim 0.983$ ) 范围内的理论值, 均能与实验值获得极好吻合.

### 1.4 Dubinin 理论

Dubinin 认为对某些吸附过程可以看成是吸附质对吸附剂微孔的填充, 而不是在孔壁上一层一层吸附. 此后, Dubinin 和 Radushkevich 在 Polanyi 吸附位能理论经验方程 ( $E = RT \ln P_0/P$ ) 的基础上提出一个利用吸附等温线中低压部分来计算孔容积的方程, 即 D-R 方程. 到 1959 年, Kaganer 建议用表面覆盖的概念代替 Dubinin 微孔填充理论, 但仍然保留 D-R 方程的函数特征, 这样得到的新方程可用于估算吸附剂的表面积<sup>[9]</sup>, 称为 D-R-K 方程.

$$\lg(V/V_m) = -D \lg^2(P_0/P) \quad (8)$$

式中  $D$  为一特征常数, 其余符号意义同前.

## 2 计算活性炭比表面积的原理

计算活性炭比表面积通常是利用气体吸附法间接测定, 即通过实验测定活性炭对气体吸附质的吸附量, 然后选择合适的吸附理论计算标准状态下的饱和吸附量  $V_m$  ( $\text{m}^3/\text{kg}$ , STP), 它与比表面积  $S$  ( $\text{m}^2/\text{kg}$ ) 有如下简单关系.

$$S = \frac{V_m}{\bar{v}} N_A \sigma \quad (9)$$

式中  $\bar{v}$  是标准状态下气体的摩尔体积,  $N_A$  是 Avogadro 常数,  $\sigma$  是气体吸附质的吸附截面, 如实验所用的  $N_2$  吸附质, 其吸附截面  $\sigma$  是  $0.16(\text{nm})^2$ .

从式(9)可知, 通过实验测定饱和吸附量  $V_m$ , 并利用式(9)即可计算吸附剂的比表面积.

## 3 各种吸附理论计算活性炭比表面积的方法比较

### 3.1 应用 Langmuir 理论

把 Langmuir 吸附等温式(1)改写为

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \left( \frac{1}{bV_m} \right) \frac{1}{P} \quad (10)$$

从式(10)容易看出, 应用实验数据  $(P_i, V_i)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$  进行线性回归即可得到  $V_m$ . 或作  $1/V \sim 1/P$  图, 应得到一直线, 由直线截距  $\frac{1}{V_m}$ , 不难得到  $V_m$ .

### 3.2 应用 BET 理论

把二常数的 BET 吸附等温式(2)改写为

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} x \quad (11)$$

令  $y = x/V(1-x)$ ,  $a = 1/V_m c$ ,  $b = (c-1)/V_m c$ , 则式(11)可写作

$$y = a + bx \quad (12)$$

依据实验数据  $(x_i, V_i)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$  可以得到  $(x_i, y_i)$ , 然后通过线性回归或作图都可以得到  $V_m$ .

至于应用三常数的 BET 吸附等温式(3)来确定  $V_m$  可有多种方法, 因计算过程繁杂不作详述.

### 3.3 应用 Yang 理论

利用式(4)~式(7)四式和实验数据  $(x_i, V_i)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$  应用电子计算机技术可定出  $V_m$ .

### 3.4 应用 Dubinin 理论

把 D-R-K 式(8)改写为

$$\lg V = \lg V_m + D \lg^2 x \quad (13)$$

式中  $x = P/P_0$ , 同样作线性回归或直接作图均可获得  $V_m$ .

## 4 活性炭比表面积的计算结果

### 4.1 比表面积的计算

根据各种活性炭的实验数据  $(x_i, V_i)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ . 分别应用 Langmuir 理论、BET 理论、Yang 理论和 Dubinin 理论的吸附等温式, 通过作图法求出各种活性炭的饱和吸附量  $V_m$ , 然后根据  $V_m$  与  $S$  的关系式(9)计算出比表面积  $S$ , 其结果如表 1 所示.

表1 几种活性炭的比表面积计算结果

Table 1 Theoretical values of specific area in some activated carbon

吸附理论	Langmuir	BET	n-BET	Yang	D-R-K
FL-1 炭 $S/m^2 \cdot g^{-1}$ $P/P_0$	1 558 0.08~ 0.35	1 368 0.08~ 0.20	1 451 0.08~ 0.50	1 458 0.08~ 0.99	1 456 0.08~ 0.35
FL-2 炭 $S/m^2 \cdot g^{-1}$ $P/P_0$	1 144 0.08~ 0.45	1 083 0.14~ 0.35	1 144 0.08~ 0.50	1 151 0.08~ 0.99	1 157 0.20~ 0.55
NP-1 炭 $S/m^2 \cdot g^{-1}$ $P/P_0$	1 268 0.08~ 0.35	1 103 0.08~ 0.45	1 189 0.08~ 0.50	1 196 0.08~ 0.99	1 292 0.08~ 0.20
NP-2 炭 $S/m^2 \cdot g^{-1}$ $P/P_0$	1 803 0.08~ 0.45	1 593 0.08~ 0.20	1 721 0.08~ 0.50	1 743 0.08~ 0.98	1 779 0.08~ 0.35
NP-3 炭 $S/m^2 \cdot g^{-1}$ $P/P_0$	1 345 0.08~ 0.35	1 229 0.08~ 0.20	1 453 0.08~ 0.50	1 446 0.08~ 0.99	1 331 0.08~ 0.35
NP-4 炭 $S/m^2 \cdot g^{-1}$ $P/P_0$	1 178 0.08~ 0.20	1 049 0.14~ 0.45	1 088 0.08~ 0.50	1 096 0.08~ 0.99	1 140 0.08~ 0.20

## 4.2 结论

从表1可见,对6种微孔活性炭样品用不同的吸附理论等温方程计算其比表面积,除二常数的BET方程计算结果偏低4%~16%以外,其余4种方法均比较接近.因此,可以认为三常数n-BET、Yang、D-R-K和Langmuir方程均可用来计算微孔物质吸附剂的表面积.

致谢: 本文得到杨庆贤教授的指导,在此表示衷心感谢.

## 参考文献

- [1] Langmuir, Z.J. Am. Chem. [J]. Soc., 1918, 40: 1 361.
- [2] Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. J. Am. Chem. [J]. Soc., 1938, 60: 309.
- [3] 陈宗淇, 戴闽光. 胶体化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1984. 87-88.
- [4] 杨庆贤. 实际气体的多分子层吸附 [J]. 化学物理学报, 1991, 4(6): 458-463.
- [5] 杨庆贤. 气体吸附的统计力学研究 [J]. 应用科学学报, 1993, 11(1): 58-64.
- [6] 杨庆贤. 吸附等温方程式的普遍形式 [J]. 厦门大学学报, 1993, 32(2): 273-275.
- [7] 杨庆贤. 气体吸附理论的研究 [J]. 应用科学学报, 1998, 16(2): 191-199.
- [8] 杨庆贤. 液面为任意曲面的流体饱和蒸汽压 [J]. 福建林学院学报, 1987, 7(2): 96-98.
- [9] Gregg S J, Sing K SW. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed [M]. London: ACADEMIC PRESS INC LTD, 1982. 303.

(责任编辑: 卢凤美)