

doi:10.19677/j.issn.1004-7964.2023.06.006

固液吸附等温线模型与热力学参数计算

李信衡, 彭良琼, 郭丽君, 张文华*

(四川大学制革清洁技术国家工程实验室, 四川 成都 610065)

摘要: 吸附法由于操作方便和价格便宜, 广泛应用于分离与纯化领域。吸附等温线模型是理解吸附机理的重要方法, 吸引了无数研究人员针对不同吸附体系不断建模和修正。论文收集了 13 种液相常用的吸附等温线模型, 综述了其相关定义以及近十年相关工作的典型例子, 并按照提出模型时表面结构和活性位分布的均匀性分类, 以便查阅。此外, 探讨了用这些模型的模型常数计算吸附过程热力学参数的合理性, 以及模型平衡常数的量纲对热力学参数计算的影响。

关键词: 固液吸附; 等温线模型; 吸附热力学

中图分类号: TS 193.11 文献标志码: A

Solid-liquid Adsorption Isotherm Model and Thermodynamic Parameter Calculation

LI Jiheng, PENG Liangqiong, GUO Lijun, ZHANG Wenhua*

(National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The adsorption method is widely used in the field of separation and purification due to its convenient operation and low cost. Adsorption isotherm model is an important method to understand the adsorption mechanism, which has attracted numerous researchers to continuously model and modify different adsorption systems. This paper collected 13 kinds of commonly used adsorption isotherm models for liquid phase, reviewed their relevant definitions and typical examples of relevant work in the past decade, and classified them according to the uniformity of surface structure and active site distribution when the models were proposed for reference. In addition, the rationale of using the model constants of these models to calculate the thermo-dynamic parameters of the adsorption process and the influence of the dimension of the model equilibrium constant on the calculation of thermodynamic parameters were discussed.

Key words: solid-liquid adsorption; isotherm model; adsorption thermodynamics

引言

吸附分离技术因操作简单和能耗低等优点, 吸引了在石油化工、天然产物的分离提纯, 以及有害物质污染水体处理等多个学科领域的研究者^[1-3]。吸附机理是设计新型吸附剂和构建高效、环境友好吸

附体系的理论基础^[4-5], 包括吸附剂表征、宏观吸附动力学测量、分子动力学模拟、密度泛函理论计算、吸附等温线模型拟合和吸附热力学参数计算等^[6-7]。其中, 吸附等温线拟合和吸附热力学参数计算是评价吸附体系可行性、吸附剂性能和预测吸附机制的可靠方法。

固液吸附等温线的实验研究一般通过固定吸附剂用量和溶液 pH, 考察在不同的温度下一系列初始浓度吸附质达到吸附平衡时, 单位质量吸附剂负载的吸附质的量与液相吸附质浓度的关系。对收集的实验数据进行吸附等温线模型拟合, 为探究吸附机理和评价吸附容量提供了重要的信息。文章针

收稿日期: 2023-03-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(22278278)

第一作者简介: 李信衡(1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向为鞣制机理。E-mail: 876948508@qq.com。

* 通信作者: 张文华(1968-), 女, 教授, 博士生导师, 研究方向为制革清洁生产基础理论。E-mail: zhangwh@scu.edu.cn。

对固液界面吸附,综述了13种常用吸附等温线模型的假设原理、方程表达、模型参数,以及模型平衡常数与吸附平衡常数的换算、吸附过程热力学参数的计算。

1 吸附等温线模型

吸附等温线模型主要源于三个方面:基于动力学理论的吸附-脱附动态平衡推导,如Langmuir方程^[8];基于热力学理论衍生,如Jossens方程^[9];以及Polanyi吸附势理论推导,如Dubinin-Astakhov方程^[10]。这些等温方程有的具有严格的理论意义,有的仅是经验方程,模型参数的种类和意义也不相同。本文基于等温模型提出,针对均匀表面或非均匀表面,综述常用于液相的吸附等温方程。为简化描述,本文在吸附等温模型的方程中用符号和分别代表平衡时的吸附质在吸附剂上的平衡吸附量(mol/kg)及溶液中的平衡浓度(mol/L)。

1.1 Henry 等温模型

Henry模型源自Henry经验定律^[11],后成为应用于极稀溶质在固液两相平衡分布的理想模型,如式(1)所示:

$$q_e = KC_e \quad (1)$$

式中, K (L/kg)为亨利分配系数。

需要注意的是,Henry方程只适用于稀溶液。一般平衡吸附数据在较高的平衡浓度下获得,此时吸附剂表面几乎处于吸附饱和状态,因此Henry模型不是一个预测固液等温吸附的有效模型。

1.2 表面均匀的等温模型

1.2.1 Langmuir 等温模型

Langmuir等温模型是最早建立的理论模型,有4个假设,即固体表面均匀、单层吸附、每个吸附位仅能吸附一个吸附质且被吸附分子之间的相互作用可以忽略^[11]。Langmuir等温模型广泛用于溶液中金属离子^[12]和有机物吸附^[13],非线性表达式(2)为:

$$q_e = \frac{q_m KC_e}{1 + KC_e} \quad (2)$$

式中, q_m 为吸附剂单层饱和吸附的最大吸附容量(mol/kg), K 为Langmuir模型平衡常数(L/mol)。

在实际应用中有4种线性化Langmuir等温模型方程,如式(2a)、(2b)、(2c)和(2d)所示:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (2a)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = -q_e K_L + q_m K_L \quad (2b)$$

$$q_e = -\frac{q_e}{C_e K_L} + q_m \quad (2c)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{C_e q_m K_L} \quad (2d)$$

Bolster等以土壤吸附P为例,发现2a-2c线性Langmuir方程由于 $C_e(q_e)$ 和 $C_e/q_e(q_e/C_e)$ 不是独立的,它们之间的相关性可能被高估或低估;对于2d方程,线性化转换导致数据点在靠近原点的地方聚集,并且在低 q_e 值(高 $1/q_e$ 值)时对变异性极为敏感^[14]。Tran等进一步指出,2a方程可能导致相关性被高估,即可能使不符合Langmuir模型的数据也显示出很好的拟合;而2b和2c线性化Langmuir模型则可能对符合Langmuir模型的数据拟合度较差^[15]。因此,尽管在数学上线性和非线性模型是一致的,但是在对实验数据的拟合上,应以非线性方程拟合为佳。

Webber等依据Langmuir模型定义了分离度 R_L ^[16],如式(2e)所示:

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_0} \quad (2e)$$

式中, C_0 表示吸附质(最大)初始浓度(mg/L)。

根据2e方程可知,分离度 R_L 是一个无量纲的量。 R_L 值在一些固液吸附研究中也用于推测吸附的性质。如当 $R_L=0$ 时,意味着吸附过程不可逆; $0 < R_L < 1$ 表示吸附过程有利; $R_L=1$ 时,吸附等温线为线性的(Henry定律); $R_L > 1$ 则指示该吸附过程是不利的。

1.2.2 Frumkin 等温模型

1925年,Frumkin考虑均匀表面吸附的物种之间存在相互作用,建立了新的等温模型,如式(3)所示:

$$C_e = \frac{\theta}{K(1-\theta)} e^{(-f_{im}\theta)} \quad (3)$$

式中,表面覆盖度 $\theta = q_e/q_m$, $0 \leq \theta \leq 1$;为饱和吸附的最大吸附容量(mol/kg); K 为模型平衡常数(L/mol); f_{im} 是被吸附物质之间的相互作用系数。当 $f_{im}=0$ 时,表明吸附物种之间没有相互作用,还原为Langmuir方程; $f_{im}>0$ 表明吸附物种之间相互吸引,而 $f_{im}<0$ 表明吸附物种之间相互排斥。

Bustos等在研究中性介质中氟康唑

(C₁₃H₁₂F₂N₆O)抗低碳钢腐蚀机制时,发现其吸附等温线与 Frumkin 模型的拟合度高于 Langmuir 模型,并依据 $f_{fm} > 0$ 推测可能形成了多层保护膜^[17]。Barbero 等通过分析吸附物种之间的相互作用,论证了固体表面吸附物种平衡分布的非线性 Frumkin-Fowler-Guggenheim 模型是自洽的^[18]。

1.2.3 Volmer 等温模型

针对被吸附的分子之间没有相互作用但可以在吸附剂表面迁移时的情况,1925 年 Volmer 提出了 Volmer 等温该模型,而 Afonso 等利用气体吸附动力学也推导了该模型^[19],如式(4)所示:

$$C_e = \frac{\theta}{K(1-\theta)} e^{\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)} \quad (4)$$

式中, K 是与温度相关的 Volmer 平衡常数(L/mol), θ 为表面覆盖度,指示了吸附在表面的分子的迁移性。

Ayadi 等在考察分子印迹材料的吸附实验时,构建了 Langmuir-Volmer 模型,综合考察了材料对吸附质的特异性和非特异性吸附^[20]。Jaoued 等则以 Volmer 模型研究了在分子印迹材料表面,吸附质可迁移的非特异性吸附,完整阐释了分子印迹材料的吸附机理^[21]。

1.2.4 Hill 等温模型

Hill 吸附等温模型假设均匀表面的吸附是一种协同现象,即吸附质在吸附位的结合会影响其它位点的结合能力,可解释不同物种在均匀表面上的竞争结合,如式(5)所示:

$$q_e = \frac{q_m C_e^n}{K + C_e^n} \quad (5)$$

式中, q_m 、 K 和 n 分别表示最大饱和吸附容量(mol/kg)、键合相互作用的协同系数((mol/L) ^{n})及模型参数。当 $n > 1$,表明正的键合协同效应; $n=1$,没有协同效应; $n < 1$,负的键合协同效应。 $1/K$ 也被视为模型平衡常数。

Cheng 等用接枝克氏草吸附重金属 Pb(II),Hill 等温模型能较好地预测最大吸附容量^[22];Stanciu 等在右旋糖酐水凝胶对胆盐的吸附平衡研究中,发现 Hill 模型更好地拟合了实验数据,揭示了吸附过程负的协同机制^[23]。最近,Seishi 等基于统计热力学方法,进一步推广了 Hill 模型在多孔和介孔材料上的应用^[24]。

1.2.5 Jovanovich 等温模型

Jovanovich 等温方程考虑吸附分子与脱附分子之间可能发生碰撞,但吸附分子之间不存在侧向的相互作用,适用于吸附物种局域以及可迁移的吸附过程。该模型主要应用于化学吸附过程,如式(6)所示:

$$q_e = q_m (1 - e^{-KC_e}) \quad (6)$$

式中, q_m 是模型最大吸附容量(mol/kg), K 是模型常数(L/mol)。当体系在极低浓度时,还原为 Henry 定律。

Vidoca 等用 Jovanovich 模型很好地拟合了再生树脂对棕榈油中胡萝卜素的吸附平衡行为^[25]。Mutegoa 等采用天然无机岩土吸附剂去除屠宰场垃圾厌氧消化中液氨和硫化物,发现 Jovanovich 模型更好地预测了吸附容量^[26]。

1.3 表面非均匀的等温方程

1.3.1 Freundlich 等温模型

Freundlich 模型是第一个针对表面非均匀(结构粗糙或多类型吸附位)吸附体系提出的经验模型,如式(7)所示:

$$q_e = KC_e^n \quad (7)$$

式中,模型参数 K 表示吸附趋势, n 表示吸附强度。

$K[(\text{mol/kg})/(\text{mol/L})^n]$ 和 n 均与温度有关。当 $0 < n < 1$,吸附过程有利; $n=1$,吸附过程不可逆,此时意味着在吸附质分子从表面解吸之前,体相浓度急剧下降到低值^[27]; $n > 1$,表示该吸附过程是不利的。 n 也可指示表面非均匀程度,即吸附位的能量分布及吸附位的非均匀性。需要注意的是,当 $n=1$,Freundlich 等温模型转化为适合低浓度吸附的 Henry 方程;而当溶质浓度足够高时,模型没有一个有限的极限,因此不适合高浓度溶质的吸附平衡拟合。

与 Langmuir 等温模型不同, Freundlich 模型是一个典型的经验模型,可应用于单层或多层吸附体系的平衡研究。Freundlich 等温模型在非均匀吸附剂体系中有广泛的应用,如活性炭吸附重金属^[28]或有机化合物^[29]。

1.3.2 Toth 等温模型

Toth 于 1995 年提出表面活性位能量呈非对称的准高斯分布,建立了气固吸附的 Toth 等温模型,后来用于溶液体系^[30],如式(8)所示:

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + (K C_e)^m} \quad (8)$$

式中, q_m 为最大吸附容量 (mol/kg), K 为模型常数 (L/mol), m 为无量纲的模型常数。 $m=1$ 还原为 Langmuir 模型, 表示均匀表面的吸附; 当 $m < 1$ 可以指示吸附剂表面的非均匀程度。

Glatz 等发现 Toth 等温模型较好地拟合了 CO_2 和 CH_4 二元体系的吸附^[31], 而 Ramos 等在研究生物炭对杀虫剂的吸附过程中, 采用 8 个等温模型拟合平衡数据, Toth 模型拟合度较高^[32]。

1.3.3 Jossens 等温模型

1978 年提出的 Jossens 等温模型, 利用吸附剂-吸附质的相互作用预测非均匀表面的吸附过程, 如式(9)所示:

$$C_e = \frac{q_e}{K} e^{(F/q_e)} \quad (9)$$

式中, F 和 K 都是与温度有关的模型参数, 量纲分别为 $(\text{kg/mol})^n$ 和 L/kg, n 为无量纲的模型参数。该模型在低的吸附容量条件下, $e^{(F/q_e)} \rightarrow 1$ 还原为 Henry 方程。

Bayuo 等人分析了一种未改性生物吸附剂从水溶液中吸附 Cr(VI) 的能力。在这项工作中, 利用 Jossens 和 Redlich-Peterson 模型评估了 Cr(VI) 在未改性生物吸附剂上的生物吸附^[33]。 Chaabane 等应用该模型很好地拟合了两性氧化石墨烯吸附水体中重金属的平衡数据^[34]。

1.3.4 Sips 等温模型

Sips 等温线模型避免了 Freundlich 模型对高吸附质浓度的限制, 可看成是针对非均匀表面的、由 Freundlich 模型和 Langmuir 模型结合得到的一种混合模型, 如式(10)所示:

$$q_e = \frac{q_m K C_e^m}{1 + K C_e^m} \quad 0 \leq m \leq 1 \quad (10)$$

q_m (mol/kg) 为最大吸附容量, K ((L/mol) ^{m}) 为模型常数, m 为模型指数。 Sips 模型在低浓度和高浓度时, 分别转化为 Freundlich 模型和 Langmuir 模型。

Sips 等温模型应用较多, Tong 等采用 Sips 模型模拟了碳微球对甲基紫的吸附实验数据, 拟合相关性大于 0.98^[35]。 Mittal 等利用椰子壳粉吸附重金属 Cd, 发现 sips 模型与实验拟合相关性大于 0.99, 对平衡预测的准确度比 Freundlich 和 Langmuir 模型更高^[36]。

1.3.5 Redlich-Peterson 等温模型

Redlich-Peterson 模型结合了 Freundlich 和 Langmuir 模型特征, 显示了在各种浓度下的吸附平衡, 可应用于均匀和非均匀吸附表面, 如式(11)所示:

$$q_e = \frac{a C_e}{1 + K C_e^m} \quad 0 \leq m \leq 1 \quad (11)$$

式中, 模型常数 a 、 K 的量纲分别为 L/kg、(L/mol) ^{m} , m 为无量纲的指数。在表面覆盖度较低时 ($m=0$, $K=0$), 该模型转化为线性 Henry 方程; 当 $m=1$ 时, 转化为 Langmuir 模型; 当 K 和 a 都远大于 1 时, 转化为 Freundlich 方程。由于 Langmuir 模型具有严格的理论基础, 而 Freundlich 模型则是纯粹的经验模型, 因此, Redlich-Peterson 模型可认为是半经验的。 Tran 等通过理论模型换算, 指出参数 K 具有平衡常数的性质^[37]。

大量固液吸附研究发现, 该模型的拟合精度高于 Langmuir 和 Freundlich 模型^[38]; Zakhar 等使用颗粒氧化铁吸附水体中 As 时, 该模型很好地拟合了平衡吸附数据^[39], Tshemese 等用该模型预测了石墨对 Cr(VI) 的吸附^[40]。

1.3.6 Dubinin-Astakhov(D-A)等温模型

Dubinin 和 Astakhov 基于 Polanyi 吸附势理论, 认为气体在微孔活性炭上的吸附过程是通过微孔体积填充实现, 而不是在孔壁上逐层吸附^[40], 如式(12)所示:

$$q_e = q_m \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^n\right] \quad (12)$$

式中, q_m 是模型的最大吸附容量 (mol/kg), ε 为吸附势 (J/mol), E 为特征吸附能 (J/mol), n 是表面非均匀参数, 对于孔直径 < 2 nm 的微孔吸附剂, $n=2$, 此时等温方程转化为 Dubinin-Radushkevich 等温方程。

当 D-A 模型应用于固液吸附过程, 参照气固吸附势表达式, 液固吸附过程的吸附势 ε 为式(12a)所示:

$$\varepsilon = RT \ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right) \quad (12a)$$

式中, C_s 是吸附质在该温度下的溶解度。

Inglezakis 详细论证了液固吸附过程, 采用溶解度归一化计算了吸附势的合理性和必要性^[41]。

D-A 方程具有包含吸附剂性质参数 (非均匀性

参数 n)、吸附性质参数(最大吸附容量、吸附能 E)和温度的特点,因此比 Langmuir 和 Freundlich 模型能够提供更多吸附机理方面的信息,受到广泛应用。但对模型参数特别是 n 值的理解,是正确应用该模型的前提。其特例 Dubinin-Radushkevich 方程仅适用于特定微孔结构的吸附剂。

D-A 方程主要应用于各类多孔吸附剂,如活性炭、生物炭、沸石和树脂等,溶质包括有机物和金属^[25,42]。对于高浓度溶质也有较好的拟合特性,但对低浓度溶质的应用受限。

1.3.7 Radke-Prausnitz 等温模型

1972 年 Radke 和 Prausnitz 在研究活性炭对有机稀溶液(对甲基苯酚(C_7H_8O)等)的吸附平衡数据时,建立了线性的三参数 Radke-Prausnitz 等温模型^[43],如式(13)所示:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{aC_e} + \frac{1}{bC_e^m} \quad (13)$$

重排后可得其非线性表达形式(13a):

$$q_e = \frac{abC_e^m}{a+bC_e^{m-1}} \quad (13a)$$

式中,模型参数 a 的 b 的量纲分别为(L/kg)和 [(mol/kg)/(mol/L) ^{m}]。显然,这些参数并不能像 Langmuir 模型一样指示最大吸附容量和模型平衡常数,而 a/b 被认为是模型平衡常数^[44]。当 $m \rightarrow 0$ 时, $C_e^m \rightarrow 1$, 转化为 Langmuir 模型;在极稀溶液时,转化为线性 Henry 模型;高浓度溶液中,可转化为 Freundlich 模型。因此, Radke-Prausnitz 等温模型可认为是 Langmuir-Freundlich 结合的等温模型,可应用于较宽浓度范围的吸附研究。其广泛使用也导致对该公式的误用,最近有文献评述了该模型公式的典型误引,及对模型参数的过度解读^[45]。

Aydin 采用该模型较好地拟合了改性碳纳米管复合膜吸附去除铬酸盐的平衡数据,而 Garcia-Reyes 等在用改性活性炭吸附环丙沙星时,发现该模型能够预测其平衡吸附^[46-47]。

2 基于等温模型的热力学参数计算

固液界面吸附的热力学参数,如标准吉布斯自由能变 ΔG° (式 14)、标准焓变 ΔH° (式 15)和标准熵变 ΔS° (式 16),可以指示给定条件下的吸附过程,其自发性、与环境的能量交换关系以及界面的

有序性变化,并根据 ΔH° 的量级推测吸附机制为物理吸附(≤ 60 kJ/mol)或化学吸附(≥ 200 kJ/mol)。固液吸附的热力学参数,可以通过等温滴定热法测量^[48];但文献中最常见的,是基于范霍夫方程,通过吸附平衡常数计算获得。

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^0 \quad (14)$$

$$\ln K^0 = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT} + B \quad (15)$$

$$\Delta_r S_m^\circ = \frac{\Delta_r H_m^\circ - \Delta_r G_m^\circ}{T} \quad (16)$$

式中, K^0 为无量纲的标准平衡常数或热力学平衡常数,它仅与体系的温度有关; R 为气体常数 8.314 J/(mol·K), T 为温度(K), B 为积分常数。

但是在吸附等温线实验研究中,经常采用的浓度单位是 mg/L 或 ug/L 等,这导致等温模型中拟合常数的数值和量纲随吸附质浓度量纲而变化,使得到的模型平衡常数和计算的热力学参数差异极大,并不具有物理意义。因此,模型平衡常数的标准化已获得广泛关注,学界也推导了从吸附平衡常数计算热力学平衡常数的公式(17)^[49]:

$$K^0 = \frac{K_{\text{model}} C_{\text{adsorbate}}^0}{\gamma_{\text{adsorbate}}} \quad (17)$$

式中, K_{model} 为吸附等温模型的平衡常数,量纲为 L/mol, $C_{\text{adsorbate}}^0$ (mol/L) 为吸附质标准浓度,即 1.0 mol/L, $\gamma_{\text{adsorbate}}$ 为吸附质的活度系数,可根据 Debye-Hückel 极限定律计算,在固液吸附研究中常假设其为 1。

在上述的 13 个模型中, Langmuir、Frumkin、Volmer、Jovanovich 和 Toth 等温模型的平衡常数,当其量纲为 L/mol 时,在数字上, K^0 将直接等于 K_{model} 。

Sips 以及 Redlich-Peterson 模型中,模型平衡常数的量纲还有幂次方,如 Sips 等温模型中的平衡常数 K_{Sips} 量纲为 (L/mol) ^{m} ,这意味着需要进行量纲换算,当 q_e 的量纲为 mol/kg, C_e 的量纲为 mol/L 时,如式(18)所示:

$$K^0 = \frac{1}{\sqrt[m]{K_{\text{Sips}}}} + \frac{C_{\text{adsorbate}}^0}{\gamma_{\text{adsorbate}}} \quad (18)$$

还有的模型平衡常数需要经过模型参数换算,如 Hill 模型的平衡常数为 $1/K$,量纲 L/mol。而文献报道的 Radke-Prausnitz 模型用于热力学参数计算的错误较多,Tran 等专门针对该方程的热力学参数

计算进行了评述^[44],建议采用模型参数 a/b 作为模型平衡常数,量纲为 $(\text{L/mol})^{1-m}$,当模型指数 $m \rightarrow 0$ 时,量纲为 L/mol 。

Henry 模型常数 $K=q_e/C_e$ 具有平衡常数的含义,该常数也称为分布系数。其量纲为 L/kg ,其中 kg 是指吸附剂的质量;显然,并不能按照式(18)转化为标准平衡常数。但在文献报道中忽略量纲,直接采用 q_e/C_e 作为热力学平衡常数计算热力学参数的研究文献并不少^[50-51]。然而,这样计算得到的热力学参数是没有意义的。与此相似的还有 Jossens 模型常数。

有研究者意识到量纲的影响,并通过式(19)和(20)将 Henry 常数去量纲化^[52-53]:

$$K^0 = \frac{q_e}{C_e} \times \frac{m}{V} \quad (19)$$

$$K^0 = \frac{q_e}{C_e} \times d \quad (20)$$

式中, m 为吸附剂质量(kg), V 为溶液体积(L), d 为溶液密度(kg/L)。

虽然此时满足了标准平衡常数无量纲的条件,但正如前面所述,Henry 线性模型仅适用于极稀溶液,如果实际体系吸附等温线形状远远偏离线性,采用这些方程计算的热力学参数也是没有意义的。

Freundlich 模型中的常数 K 不具有平衡常数的物理意义,同时 Freundlich 模型常数 K 的量纲 $(\text{mol/kg})/(\text{mol/L})^n$ 中也涉及吸附剂的质量(kg)。因此,不能用于计算热力学参数。D-A 模型虽不能提供平衡常数计算经典热力学参数,但却能获得特征吸附能 E 和吸附势 ε 等微观的吸附机理参数。

3 结论

在一定温度和 pH 条件下的液相吸附等温线模型,描述了吸附质在固体表面与溶液相分布的定量关系。实验数据与吸附等温模型适当的拟合,可以量化吸附体系的最大吸附容量和吸附强度,推测吸附剂表面状态以及吸附质在表面的单层或多层吸附态等。吸附等温模型对探索吸附机制的重要性已推动科学家们构建了许多吸附等温线模型,并且随着新吸附体系的开发,不断地有新的模型被提出和修正。如 Langmuir 模型针对结构和吸附位分布均匀的表面,忽略吸附质之间的相互作用,而 Frumkin、Hill 和 Jovanovich 模型则考虑被吸附的物种间相互

作用。经验的 Freundlich 模型针对非均匀吸附剂表面,这种非均匀性包括结构和吸附位分布的非均匀性,而 Toth 和 Jossens 模型则针对吸附位能量分布不均匀的表面。Sips 和 Redlich-Peterson 模型同时兼具 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的特征。Toth、Jossens、Redlich-Peterson 和 Radke-Prausnitz 模型能使用的浓度范围较宽。Volmer 模型可用于分子印迹材料吸附剂,而 D-A 模型主要应用于各类多孔吸附剂。

吸附过程的热力学参数 (ΔG° 、 ΔH° 和 ΔS° 等)可指示吸附可行性、吸附限度和吸附类型等重要信息。然而,这些参数具有物理意义的前提是获得无量纲的吸附热力学平衡常数。综述中的 9 个等温模型平衡常数可以转化为无量纲的热力学平衡常数,从而计算热力学参数,而 Henry、Freundlich 和 Jossens 模型中的常数 K 不应该用于计算热力学参数。此外,一些特定吸附体系中的吸附平衡数据可能与多个等温模型均能较好拟合,对此,热力学参数计算还应当通过统计分析或焓-熵补偿图($\Delta H^\circ \sim \Delta S^\circ$)的线性相关性分析来选择最佳模型。

参考文献:

- [1] Chen Y W, Wu H X, Lv D F. MA pillar-layer metal-organic framework for efficient adsorption separation of propylene over propane [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 204: 75-80.
- [2] Liu Z, Wang J Y, Gao W Y, et al. Preparative separation and purification of steroidal saponins in Paris polyphylla var. yunnanensis by macroporous adsorption resins [J]. Pharmaceutical Biology, 2013, 51(7): 899-905.
- [3] 彭良琼, 林诗雨, 郭丽君, 等. 含铬革屑负载亚铁氰化铜钾对铈的快速吸附 [J]. 皮革科学与工程, 2023, 33(5): 8-15.
- [4] Nguyen X C, Ly Q V, Nguyen T T H, et al. Potential application of machine learning for exploring adsorption mechanisms of pharmaceuticals onto biochars [J]. Chemosphere, 2022, 287: 132203-132213.
- [5] Saleh H A M, Mantasha I, Qasem K M A, et al. A two dimensional Co (II) metal-organic framework with bey topology for excellent dye adsorption and separation: Exploring kinetics and mechanism of adsorption [J]. Inorganica Chimica Acta, 2020, 512: 119900-119908.
- [6] 李敏, 赵纯, 冯钦忠, 等. 硫脲基纳米螯合纤维对水溶液

- 中 Cd(II)的吸附和密度泛函理论计算[J].高等学校化学学报,2021,42(12):3680–3691.
- [7] 张崇辉,何廷树,李慧,等.紫外光谱法研究黄药在黄铜矿表面的吸附热力学与动力学[J].光谱学与光谱分析,2019,39(10):3172–3178.
- [8] Langmuir I.The constitution and fundamental properties of solids and liquids.Part I.Solids [J].Journal of the American chemical society,1916,38:2221–2295.
- [9] Jossens L,Prausnitz J M,Fritz W,et al.Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions [J].Chemical Engineering Science,1978,33(8):1097–1106.
- [10] Dubinin M M,Astakhov V A.Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents[J].Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR,Division of chemical science,1971,20(1):3–7.
- [11] 王旭珍,王新葵,王新平.基础物理化学[M].北京:高等教育出版社,2021:71–72,155–160.
- [12] 付东东,张琼洁,范正权,等.微米级聚苯乙烯对铜的吸附特性[J].中国环境科学,2019,39(11):4769–4775.
- [13] 何涛,蔡菲,朱衷榜,等.三维有机 LDH 的制备及其对有机物的普适性吸附 [J]. 中国环境科学,2021,41(1):131–140.
- [14] Bolster C H,Hornberger G M.On the use of linearized Langmuir equations [J].Soil Science Society of America Journal,2007,71(6):1796–1806.
- [15] Tran H N,You S J,Hosseini-Bandegharai A,et al.Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions:A critical review [J].Water Research,2017,120:88–116.
- [16] Webber T W,Chakkravorti R K.Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbents [J].AIChE Journal,1974,20(2):228–238.
- [17] Bustos T V,Serratos I N,Vargas R,et al.Revealing the anti-corrosion mechanism of flu-conazole by experimental and theoretical studies [J].Materials Science and Engineering:B,2021,263:1–7.
- [18] Barbero G,Evangelista L R,Lelidis I.Effective adsorption energy and generalization of the Frumkin-Fowler-Guggenheim isotherm [J].Journal of Molecular Liquids,2021,327:114795–114800.
- [19] Afonso R,Gales L,Mendes A.Kinetic derivation of common isotherm equations for surface and micropore adsorption[J].Adsorption,2016,22(7):963–971.
- [20] Ayadi C,Anene A,Kalfat R,et al.Molecular imprints frozen by strong intermolecular inter-actions in place of cross-linking [J].Chemistry–A European Journal,2021,27(6):2175–2183.
- [21] Jaoued-Grayaa N,Nasraoui C,Chevalier Y,et al.Design of molecularly imprinted polymer materials relying on hydrophobic interactions [J].Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,2022,647:129008–129012.
- [22] Cheng S,Xing B L,Shi C L,et al.Efficient and selective removal of Pb(II)from aqueous solution by modification of iron weed:Experiment and density functional theory calculation [J].Journal of Cleaner Production,2021,280:124407–124417.
- [23] Stanciu M C,Nichifor M,Ailiesei G L.Bile salts adsorption on dextran-based hydrogels[J].International Journal of Biological Macromolecules,2021,190:270–283.
- [24] Seishi S,Nobuyuki M.Cooperative sorption on porous materials [J].The ACS Journal of Surfaces and Colloids,2021,37(34):10279–10290.
- [25] Vidoca L P,Almeida E S,Cardoso M F,et al.Extraction of carotene from crude hybrid palm oil using polymeric resin [J]. Journal of Food Engineering, 2020, 278: 109944–109954.
- [26] Mutegoa E,Malima N M,Hilonga A,et al.Effect of mixing ratios of natural inorganic additives in removing ammonia and sulfide in the liquid phase during anaerobic digestion of slaughterhouse waste[J].Materials Today Chemistry,2021,20:100415–100426.
- [27] Al-Ghouthi M A,Da'ana D A.Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models:A review[J].Journal of Hazardous Materials,2020,393:122383–122404.
- [28] 师杰,赵志伟,崔福义,等.化学改性强化活性炭纤维吸附重金属离子 [J]. 哈尔滨工业大学学报,2016,48(8):102–107.
- [29] 杨琴淋,施文健,周艳.棉秸秆活性炭吸附水溶性有机污染物研究[J].功能材料,2012,43(16):2196–2199.
- [30] Artur P T,Chatlas J,Piotr A G,et al.Developing the solution analogue of the Toth adsorption isotherm equation[J].Journal of Colloid and Interface Science,2003,266(2):473–476.
- [31] Glatz G,Alafnan S,Gholami R,et al.Effect of kerogen maturity on the adsorption capacity of CO₂ and CH₄:A molecular investigation[J].Fuel,2022,327(Nov.1):1–12.
- [32] Ramos J L,Monteiro J O F,Santos M S,et al.Sustainable alternative for removing pesticides in water:Nanomodified activated carbon produced from yeast residue biomass[J].Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2022, 29: 100794–100808.
- [33] Bayuo J,Abukari M A,Peligi-Ba K B.Optimization using cen-

- tral composite design (CCD) of response surface methodology (RSM) for biosorption of hexavalent chromium from aqueous media[J]. *Applied Water Science*, 2020, 10(6):135.
- [34] Chaabane L, Beyou E, Baouab M H V. Preparation of a novel zwitterionic graphene oxide-based adsorbent to remove of heavy metal ions from water: Modeling and comparative studies [J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32 (7): 2502–2516.
- [35] Tong Y, Mayer B K, McNamara P J. Triclosan adsorption using wastewater biosolids derived biochar[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2016, 2(4):761–768.
- [36] Mittal A, Ahmad R, Hasan I, et al. Poly (methyl methacrylate)-grafted alginate/Fe₃O₄ nano-composite: synthesis and its application for the removal of heavy metal ions[J]. *Desalination and water treatment: Science and engineering*, 2016, 57 (42):19820–19833.
- [37] Tran H N, Ninh P, Lima E, et al. Revisiting the calculation of thermodynamic parameters of adsorption processes from the modified equilibrium constant of the Redlich–Peterson model[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2022, 98:462–472.
- [38] Norouzi S, Heidari M, Alipour V, et al. Preparation, characterization and Cr (VI) adsorption evaluation of NaOH-activated carbon produced from Date Press Cake; an agro-industrial waste[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 258:48–56.
- [39] Zakhar R, Derco J, Cacho F, et al. Adsorptive removal of pentavalent arsenic from aqueous solutions by granular ferric oxide [J]. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 2022, 36(2):117–128.
- [40] Tshemese S J, Mhike W, Tichapondwa S M. Adsorption of phenol and chromium (VI) from aqueous solution using exfoliated graphite: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021, 14(6):103160–103169.
- [41] Inglezakis V J. Solubility-normalized Dubinin–Astakhov adsorption isotherm for ion-exchange systems[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 103(1–3):72–81.
- [42] Yan B, Niu C H. Adsorption behavior of norfloxacin and site energy distribution based on the Dubinin–Astakhov isotherm [J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 631: 1525–1533.
- [43] Radke C J, Prausnitz J M. Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution of activated carbon [J]. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, 1972, 11 (4):445–451.
- [44] Tran H N, Bollinger J C, Salvestrini S, et al. Critical review and discussion of the nonlinear form of Radke–Prausnitz model in adsorption solid–liquid phases[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2022, 149(3):03122006.
- [45] Tran H N, Bollinger J C, Lima E C. How to avoid mistakes in treating adsorption isotherm data (liquid and solid phases): Some comments about correctly using Radke–Prausnitz non-linear model and Langmuir equilibrium constant [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 325:116475–116478.
- [46] Aydin Y A. Fabrication of chitosan/polyvinyl alcohol/amine modified carbon nanotube composite films for rapid chromate removal [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(17/18):50339–50350.
- [47] Garc í a–Reyes C B, Salazar–R ú bago J J, Sánchez–Polo M, et al. Ciprofloxacin, ranitidine, and chlorphenamine removal from aqueous solution by adsorption. Mechanistic and regeneration analysis [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 24:102060–102071.
- [48] Ortega P F R, Trigueiro J P C, Santos M R, et al. Thermodynamic study of methylene blue adsorption on carbon nanotubes using isothermal titration calorimetry: A simple and rigorous approach[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2017, 62(2):729–737.
- [49] Lima E C, Hosseini–Bandegharai A, Moreno–Piraj á n J C, et al. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 273:425–434.
- [50] Das D, Das N, Mathew L. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Ag (I) from aqueous solution by macrofungus *Pleurotus platypus* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184:765–774.
- [51] Ma Y F, Li M, Li P, et al. Hydrothermal synthesis of magnetic sludge biochar for tetracycline and ciprofloxacin adsorptive removal [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 319:124199–124208.
- [52] Cheng S, Zhang L, Xia H, et al. Crofton weed derived activated carbon by microwave-induced KOH activation and application to wastewater treatment [J]. *Journal of Porous Materials*, 2016, 23(6):1597–1607.
- [53] Khosravi R, Moussavi G, Ghaneian M T, et al. Chromium adsorption from aqueous solution using novel green nanocomposite: Adsorbent characterization, isotherm, kinetic and thermodynamic investigation [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 256(163):163–174.