

文章编号: 1003-9015(2003)05-0591-05

由吸附等温线分析膨润土的分形孔隙

刘龙波, 王旭辉

(西北核技术研究所, 陕西 西安市 69 信箱 14 分箱, 710613)

摘要: 膨润土是一种多孔的粘土材料, 对气相和液相中的污染物均有很好的净化效果。为了了解其对气体的吸附性能, 用氮气吸附等温线分析了 2 种膨润土和 1 种活性白土的 BET 比表面积和孔隙分布, 并应用基于 FHH 模型的方法计算了它们的分形维数。结果表明, 普通膨润土的分形维数接近 2, 而活性白土的达到了 2.59。讨论了孔隙度、比表面积以及分形维数等参数与吸附量的关系, 表明分形维数更能反映膨润土对气体的吸附性能。

关键词: 膨润土; 分形维数; 吸附等温线; 气体吸附

中图分类号: O647.311; TQ424.24

文献标识码: A

1 引言

膨润土是一种以蒙脱石为主的粘土矿物, 广泛地用于石油钻井、冶金铸造、建材、日化以及高放废物处置等领域^[1~2]。在高放废物处置和水油净化等应用中, 膨润土主要用作吸附金属离子和有机物分子。近来, 发现膨润土对气体亦有一定的吸附作用, 并用于尾气处理^[3~4]; 笔者在研究中又发现膨润土对气溶胶的过滤性能也很好^[5]。可见, 膨润土对气体、气溶胶和液体中的污染物均有很好的去除效果, 有望在污染物控制领域得到更广泛的使用。以往的应用主要是膨润土对水或油等液体介质中的吸附, 因此对膨润土粉体的形貌、孔隙等形状的研究很少, 而对吸附气体和过滤气溶胶而言, 形貌和孔隙却有重要意义。本文用 N₂ 吸附法研究膨润土的表面孔隙, 并引入分形维数来讨论其孔隙特征。

分形(Fractal)的概念是由 Mandelbrot 在二十世纪六七十年代首先提出的。简单地说, 分形的特征就是自相似性, 即在一定的尺度范围内, 随机地放大显现任何部分, 都和整体相似。这种自相似性可以用分形维数来确定。许多多孔材料, 如活性炭^[6]、硅胶以及煤^[7]等的孔隙结构都有比较典型的分形特征。

分形为描述多孔材料的形貌和理解其中的传输和反应过程提供了契机。以催化剂为例, 长期以来, 人们都是用孔隙度、比表面积、粒度或粒度分布、孔径或孔径分布等指标来描述催化剂的几何形貌及其对表面传质过程的影响, 在此基础上建立的大量经验方程虽然能说明个别催化剂的反应特征, 但无法形成系统的理论。由于分形概念的引入, 这种情况已经得到了改变, 催化剂的分形特征已被广为认识, 已经开始研究分形表面的催化反应规律以及相关的扩散、传质过程^[8]。

分形理论提出的三十多年来, 已经建立了吸附法、压汞法、毛细冷凝法、X 射线小角衍射法以及图像分析法等方法来分析不同材料的孔隙分形特征。国内的有关研究中, 以图像分析法^[9]、X 射线小角衍射法和压汞法等较为常用, 而吸附等温线法实验可行, 计算方便, 又有比较好的理论基础, 是一种值得推荐的分形研究方法。

2 吸附等温线求算分形维数的基本原理

一般地, 表面分形维数可以定义为^[10]:

$$n \propto r^{-D} \quad (1)$$

式中, n 为覆盖材料表面所需的半径为 r 的分子数目, D 为表面分形维数。对光滑表面, $D=2$ 。

收稿日期: 2002-06-17; 修订日期: 2002-12-19。

作者简介: 刘龙波(1977-), 男, 陕西延安人, 西北核技术研究所助理研究员, 硕士。通讯联系人: 刘龙波, E-mail: gzheng@ns.nint.ac.cn

Pfeifer 等^[11]提出了基于 FHH(Frenkel-Halsey-Hill)模型的分形维数计算方法。对在分形表面上的气体吸附, 有:

$$\ln\left(\frac{V}{V_m}\right) = \text{const.} + S \cdot \ln\left(\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)\right) \quad (2)$$

式中, V 为平衡压力为 p 时所吸附气体的体积, V_m 为完全单分子层吸附气体的体积, p_0 为饱和压力, S 为与吸附机理和分形维数有关的常数。

当压力 p 比较小时, 吸附界面主要受 van der Waals 力控制, 有

$$S = \frac{D-3}{3} \quad (3)$$

式中, D 为分形维数。

当覆盖度较高时, 吸附界面受毛细凝聚(capillary condensation)机制(即表面张力)控制, 有

$$S = D-3 \quad (4)$$

根据测得的吸附等温线, 以 $\ln(V)$ 对 $\ln(\ln(p_0/p))$ 作图, 斜率即为 S , 然后由式(3)或式(4)求得分形维数 D 。但实际的吸附过程是受以上两种机制同时作用的结果, 那么如何判断应该选用式(3)或式(4)? 对此, Pfeifer 等认为: 考虑到分形维数 D 的取值范围为 $2 \leq D \leq 3$, 当 $-1 < S < -1/3$ 时, 应该选择式(4)。当 $-1/3 \leq S < 0$ 时, 由于用式(3)和(4)均可以得到合理的 D 值, 所以很难做出准确的判断, 但有一个经验法则(rule of thumb): 如果 S 拟合的数据是低覆盖度区(起始于 $V/V_m \approx 1$), 那么 S 越接近 $-1/3$, 则应该使用式(3)^[11-12]。

由以上方法求得 D 值后, 还要确定其尺度范围。这一点是很重要的, 因为分形的特性表现在不同尺度下的自相似性, 尺度范围太窄, 结果是没有意义的^[13]。在 N_2 吸附法中, 尺度范围的下限大致为 N_2 分子尺寸, 即 $l_{\min} \approx a = 0.35\text{nm}$, 上限为吸附层厚度乘以 a ^[11], 即:

$$l_{\max} = a \cdot \left(\frac{V}{V_{\max}}\right)^{\frac{1}{3-D}} \quad (5)$$

式中, a 为 N_2 分子尺寸(0.35nm), V_{\max} 为用于拟合的吸附数据中最大的 V 。

3 实 验

实验研究了 2 种普通膨润土 B1(新疆和布克赛尔)和 B2(浙江临安)及 1 种用酸处理过的活性白土 AB(河南信阳)样品。用日本电子公司生产的 JSM5800 扫描电子显微镜拍摄了 SEM 照片。用英国马尔文公司生产的 Mastersizer 粒度仪测量了粒度分布。用美国麦克公司生产的 ASAP-2010 全自动快速比表面积及孔隙度分析仪测量了 3 种样品的吸附等温线, 并应用仪器自带程序, 用 BET(Brunauer-Emmett-Teller)法分析了比表面积和单层吸附体积(V_m), 用 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)法^[14]求算了孔隙分布曲线。

4 结果与讨论

4.1 常规性质

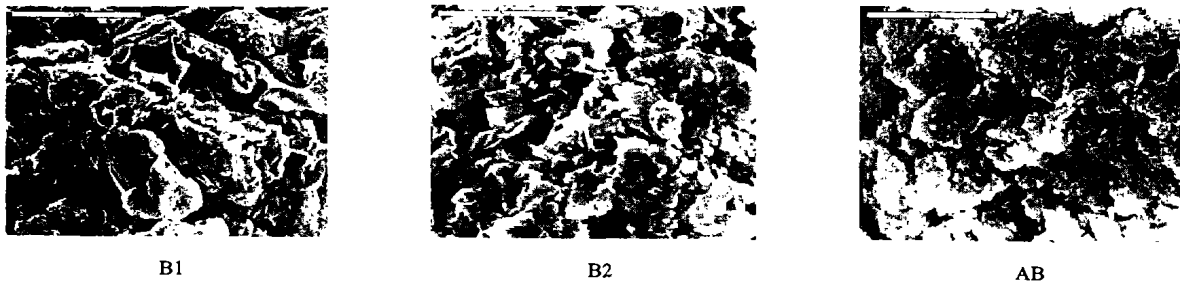


图 1 膨润土及活性白土的 SEM 照片(图中标尺为 $5\mu\text{m}$)
Fig.1 SEM photo of bentonites (the scale on the picture is $5\mu\text{m}$)

从膨润土的 SEM 照片可以看出, 其主要为片状晶体(图 1)。这种结构使膨润土堆积十分松散, 孔隙度很大。经酸处理过的活性白土的部分晶体被破坏, 片状晶体较不明显, 比表面积更大。吸附脱附曲线见图 2, 其吸附曲线属于 II 型, 是多孔介质多层吸附的典型情况, 其滞后圈(hysteresis loop)属于 B 型, 表明孔隙形状近似于平行板构成的狭缝形^[15], 这与从图 1 中看到情形是一致的。孔分布情况见图 3, 从累计孔分布图(图 3(a))来看, AB 明显地有更大体积的微孔, 而 B1 和 B2 的孔体积只及 AB 的 1/2 左右。从微分孔分布图(图 3(b))来看, B1 和 B2 的峰值孔分布十分接近, 对应的孔径为 3.8nm, 体积基本相当, 而 AB 为 3.5nm, 体积更大, 表明酸对膨润土颗粒中的微孔有明显的影响。粒度分析结果表明, 3 种膨润土的平均粒度在 4~7 μm , 下限在 1 μm 左右。

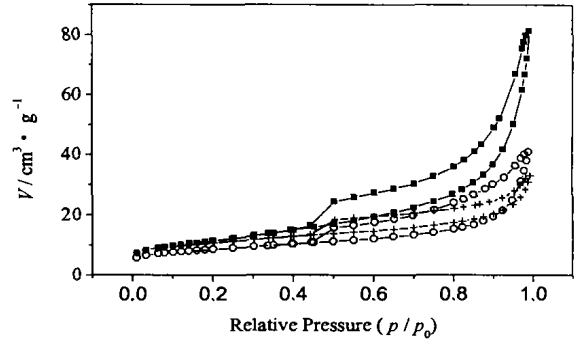
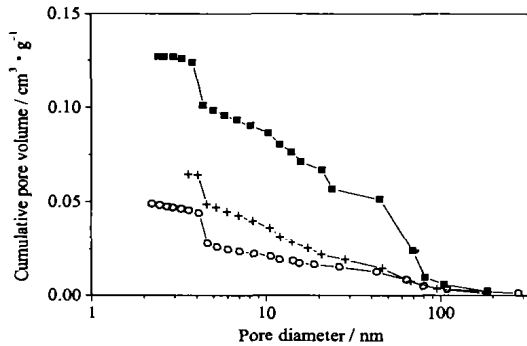
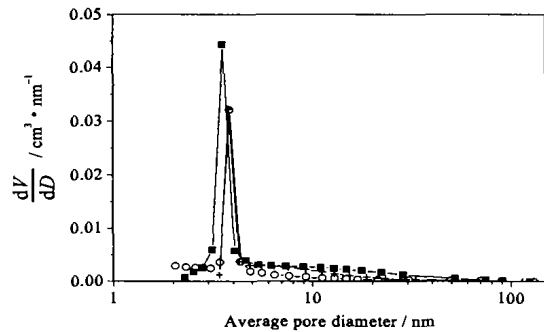


图 2 膨润土的 N₂ 吸附等温线
Fig.2 Nitrogen adsorption isotherms of the bentonites
+B1 ○B2 ■AB



(a) Cumulative pore distribution



(b) Differential pore distribution

图 3 膨润土的孔分布曲线

Fig.3 Pore distribution curve of bentonites
○B1 +B2 ■AB

4.2 分形分析

根据 Pfeifer 等的理论, 分析了膨润土的分形结构, 结果见图 4 和表 1。在图 4 中, B2 和 AB 的 $\ln(V/V_m)$ 与 $\ln(\ln(p_0/p))$ 在等温线的全范围内有良好的线性关系, 而 B1 则在高覆盖度区域偏移了线性, 因此在计算时只考虑了从 $V/V_m \approx 1$, 即 $\ln(V/V_m) \approx 0$, 开始的部分。AB 的斜率为 -0.410, 因此用式(4)计算 D 。B1 和 B2 的斜率分别为 -0.302 和 -0.316, 比较接近 -1/3, 因此用式(3)计算 D 值。计算结果见表 1。

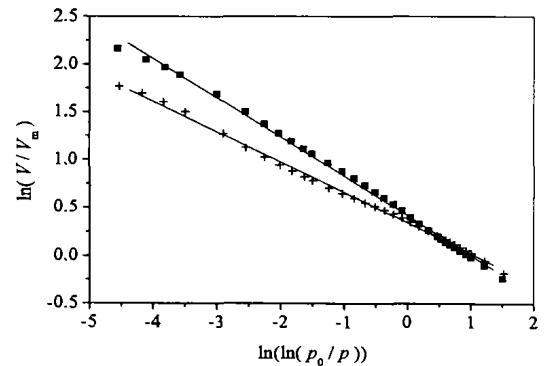
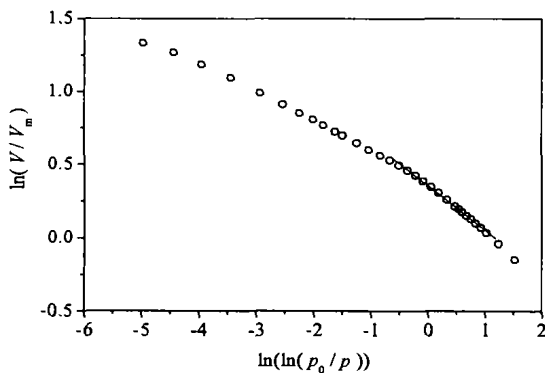


图 4 膨润土的分形分析

Fig.4 Fractal analysis of bentonites
○B1 +B2 ■AB

表1 膨润土的孔隙分析结果
Table 1 Pore analysis results of bentonites

Bentonites	Porosity / %*	Surface area / m ² ·g ⁻¹	V _{max} / cm ³ ·g ^{-1**}	S	D	R	l _{max} / nm
B1	70	37.9	33.1	-0.302	2.10±0.01	0.9990	0.6
B2	73	30.5	41.0	-0.316	2.05±0.03	0.9988	2.3
AB	80	40.7	81.3	-0.410	2.59±0.04	0.9987	68.1

* Calculated by density and bulk density.

** Saturated adsorption(Adsorption when $p/p_0 \approx 1$).

B1 和 B2 的分形维数 D 比较接近 2, 说明它们的表面孔隙基本上还是 2 维的, 即主要是由较大的片状晶体堆砌形成的孔隙。而 AB 则有较高的 D 值, 表明其大片状晶体被部分破坏, 形成一系列纳米尺度上的细小晶体, 因而有更为精细的孔隙分布(参见图 3)。这就是活性白土比普通膨润土有更大比表面积, 有更好的吸附性能的原因。

理论上, 如果尺度范围不作限制, 那么孔隙度、比表面积与分形维数是没有必然的联系的。但在相同的尺度范围内, 随着分形维数的增加, 孔隙度和比表面积均会增加。这一点用在构造 mengge 海绵的方法^[7]很容易证明, 此处不再赘述。实际中的情况要复杂一些, 表 1 中 B1 和 B2 的孔隙度和比表面积的数据没有一致性, 这是因为膨润土是一种粉体材料, 孔隙度和比表面积都容易受堆积状态和粒度的影响(相对来说孔隙度更容易受影响)。而分形维数的尺度上限小于粒径, 颗粒间的状态不会影响到 D 值, 因此 D 值所反映的是颗粒表面孔隙的特性, 可以反映粉体吸附剂的本质特性。表 1 中的数据也说明了这一点: 虽然 B1 和 AB 的孔隙度和比表面积相差都较小, 但它们的饱和吸附量却相差 2 倍多, 这与它们分形维数 D 的差别较大是一致的。因此, 分形维数比比表面积更能反映膨润土的实际吸附能力, 而且比孔隙分布结果更简洁明了。

5 结论与展望

从以上分析可得出以下结论: (1) 膨润土的表面孔隙具有分形特性; (2) 分形维数 D 可以更为准确地描述膨润土对 N₂ 的吸附性能; (3) 用 N₂ 吸附等温线可以方便地求算分形维数 D , 它是一种值得推荐的方法。

膨润土也更为广泛地应用于液相中金属离子和有机物的吸附, 其吸附机理还包括阳离子交换作用, 比气体吸附要复杂。膨润土在液相中的吸附行为是否也可用分形维数来描述, 是值得进一步研究的问题。

参考文献:

- [1] GUO Wa-li(郭瓦力), ZHANG De-jin(张德金), YU Gui-xiang(于桂香). Multipurpose raw material—Bentonite(多功能原料—膨润土) [J]. *Liaoning Chemical Industry*(辽宁化工), 1999, 28(4): 191-193.
- [2] LIU Yue-miao(刘月妙), XU Guo-qing(徐国庆), LIU Shu-fen(刘淑芬). A study on buffer-backfill materials for HLW geological repository(高放废物地质处置库缓冲/回填材料性能测定) [J]. *Radiation Protection*(辐射防护), 1998, 18(4): 290-295.
- [3] A Ersoy-Mericboyu. Removal of sulphur dioxide from flue gases [J]. *Energy Sources*, 1999, 21(7): 611-619.
- [4] Wang J, Takarada T. Fixation of lead chloride on kaolinite and bentonite at temperatures between 550 and 950°C [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(2): 335-341.
- [5] LIU Long-bo(刘龙波), ZHANG Zi-lu(张自禄), WANG Xu-hui(王旭辉). Bentonite: A novel filter media(膨润土——一种新型的气溶胶过滤材料) [A]. *Proceeding of the 2nd China International Filtration Conference*(第二届中国国际过滤材料研讨会论文集) [C], Shanghai(上海), 2002.
- [6] Khalili N R, Pan M, Sandi G. Determination of fractal dimensions of solid carbons from gas and liquid phase adsorption isotherms [J]. *Carbon*, 2000, 38: 573-588.
- [7] XIE He-ping(谢和平). Introduction to Fractals—Rock Mechanics(分形-岩石力学导论) [M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1996.

- [8] XIE Xiu-yin(谢修银), QIN Shao-xiong(秦少雄). Fractal characterize of the surface of heterogeneous catalysis and the use on catalytic reaction studying(多相催化剂表面的分形表征及其应用研究) [J]. **Journal of Jingzhou Teachers Colledge(Natural Science)**(荆州师范学院学报(自然科学版)), 2000, 23(2): 88-94.
- [9] HUO Chao(霍超), REN Xiao-hong, *et al*(任晓红等). Research for morphology of supported polyolefin catalyst and its effect on polymerization activity using fractal theory(用分形方法研究负载型聚烯烃催化剂的表面形貌及其对聚合活性的影响) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ**(高校化学工程学报). 2000, 14(6): 570-576.
- [10] Pfeifer P, Avnir D. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory of herogeneous surface [J]. **J Chem Phys**, 1983, 79(7): 3558-3565.
- [11] Pfeifer P, Liu K. Multilayer adsorption as a tool to investigate the fractal nature of porous adsorbents [J]. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 1997, 104: 625-677.
- [12] Ismail I M K, Pfeifer P. Fractal analysis and surface roughness of nonporous carbon fibers and carbon blacks [J]. **Langmuir**, 1994, 10: 1532-1538.
- [13] Avnir D, Biham O, Lidar D, Malcai O. Is the geometry of nature fractal [J]. **Science**, 1998, 279(2): 39-40.
- [14] Barrett E P, Joyner L S, Halenda P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances: I. Computations from nitrogen isotherms [J]. **J Am Chem Soc**, 1951, 73: 373-380.
- [15] ZHANG Yan-hao(章燕豪). **Adsorption**(吸附作用) [M]. Shanghai(上海): Shanghai Science Technology Publishing Company(上海科学技术文献出版社), 1989.

Fractal Analysis of Bentonite Porosity by Using Nitrogen Adsorption Isotherms

LIU Long-bo, WANG Xu-hui

(Northwest Institute of Nuclear Technology, P. O. Box 69-14, Xi'an 710613, China)

Abstract: The bentonite is a porous clay material, and can adsorb varied pollutant in gas phase and liquid phase. In order to understand the performance of bentonites on the gas adsorption, the surface area and pore distribution of two bentonites and one activated bentonite was studied by using their nitrogen adsorption isotherms. Their fractal dimensions was also calculated by a method based on FHH (Frenkel-Halsey-Hill) model. The results indicate that the fractal dimensions of the common bentonites are slightly more than 2, however, the acid activated bentonite is 2.59. It is much more revealed by fractal dimensions in characterization of the adsorbility of bentonite compared with porosity and surface area.

Key words: bentonite; fractal dimension; adsorption isotherm; gas adsorption