

同步辐射小角 x 射线散射方法研究由 城市固体垃圾制备的活性炭

荣利霞^{1)†} 解立平²⁾ 董宝中¹⁾ 林伟刚²⁾ 王 俊¹⁾

¹⁾ 中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

²⁾ 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

(2002 年 4 月 18 日收到, 2002 年 6 月 12 日收到修改稿)

应用同步辐射小角 x 射线散射方法研究了由不同城市固体垃圾制备而成的活性炭的孔结构. 结果发现利用木类、纸张、塑料这三类典型垃圾组分的热解残余物为原料制备中孔发达的活性炭是可行的. 活性炭的形态和结构取决于垃圾热解残余物的组分和热解程度等因素.

关键词: 小角 x 射线散射, 活性炭, 分形维数, 平均孔径

PACC: 6110, 2920

1. 引 言

垃圾焚烧技术可有效解决日益增加的城市生活垃圾对环境质量带来的危害, 并可利用焚烧过程中产生的能量发电, 但垃圾的直接焚烧会引起诸多问题, 如产生剧毒物质二恶英(PCDDs, PCDFs), HCl 等有害气体, 会带来环境污染, 同时产生的酸性气体如 HCl 等还会造成炉内金属物腐蚀等危害. 研究表明, 垃圾先热解再焚烧是垃圾能源化的有效途径. 本文所研究的活性炭是以城市垃圾为原料制备的, 它可用于垃圾热解、燃烧过程中产生的大分子有机污染物如二恶英的吸附、净化处理, 这就为垃圾资源化、能源化的综合利用开辟了一条新途径, 因此由这种新方法制得的活性炭的结构性能就成为研究的目标之一. 研究活性炭孔结构的方法一般采用吸附法, 但吸附法所用介质只能进入多孔材料的开孔体系, 因此由吸附法检测到的孔结构信息仅仅是关于多孔材料中的开孔部分, 而多孔材料中的孔隙既有开孔, 又有闭孔, 当检测多孔材料的孔结构时, 吸附法存在一定的局限性; 由于同步辐射 x 射线可以穿透样品, 从而可以得到多孔材料中开孔和闭孔的信息总和, 因此用同步辐射小角 x 射线散射(SAXS)研究多孔活性炭材料的中孔结构具有显著的优点.

SAXS 方法可以探测样品内部纳米尺寸(2—100nm)的微粒子或中孔的结构变化, 是研究多孔材料的中孔结构变化的重要手段之一^[1-3]. SAXS 方法较之其他方法具有统计性好、样品无需特殊制备、可保持原初形态等优点. 我们采用同步辐射作光源, 强度高, 准直性好, 偏振性好, 可克服常规 x 射线光源实验中小角散射信号弱的缺点, 提高了实验分辨率, 缩短了实验时间. 同时, 很大程度上提高了小角散射实验的效率和应用范围.

分形是局部和整体以某种方式自相似的集合, 大多数随机聚集过程均产生分形结构^[4,5]. 分形维数 D 是其不规则程度的定量表征参数. D 往往不仅与其结构及性能参量有关, 而且还在一定程度上反映分形的形成机理. SAXS 是研究物质分形结构的有力工具^[6,7].

Porod 定律是 SAXS 中的基本理论之一, 主要适用于微粒或微孔和周围介质具有明锐相界面的体系. 当散射体系中存在界面层或除散射体外还存在微电子密度不均匀区时, 散射数据将形成对 Porod 定律的偏离效应. 进一步分析偏离效应将得到微粒或微孔和周围介质间的相界面的结构信息.

本文主要讨论用同步辐射 SAXS 方法研究活性炭的孔结构, 以及垃圾热解残余物的组分和热解程度等因素对其孔径、分形维数等结构参数的影响.

† 通讯联系人, E-mail: ronglx@mail.ihep.ac.cn

2. 基本原理

波长为 λ 的 x 射线在散射体中的散射矢量为^[8]

$$h = 4\pi\sin\theta/\lambda, \quad (1)$$

其中 2θ 为散射角。

对于 N 个具有形状相同、大小均一的稀薄体系的微粒子或微孔,其散射强度满足 Guinier 近似律

$$I(h) = I_e N n^2 e^{-h^2 R_G^2/3}, \quad (2)$$

其中 I_e 为一个电子的散射强度, N 为被 x 射线照射的粒子或孔的数目, n 为一个粒子中的电子数目, R_G 为粒子的回转半径。

对 $I(h)-h$ 散射曲线进行处理,可得到散射体结构的相关信息,如散射体的回转半径、粒径大小、形状、分形维数、界面层厚度等。

SAXS 研究的无序固体或液体分形系统可分为两大类:质量分形和表面分形。具有质量分形的系统,在所选半径为 r 的球面内质量分布 $M(r)$ 有^[9]

$$M(r) = M_0 r^{D_m}, \quad (3)$$

其中 M_0 为常数, D_m 为质量分形维数。由(3)可知 D_m 为反映质量分布的参数, D_m 越大,系统的结构越致密,单位体积内所含的质量越大。当用球覆盖方法求解质量分形体的分形维数时,就可以得到 D_m 。从这种意义上分析,对于质量分形体而言,其质量和表面是等价的。由固态物质组成的质量分形体的 D_m 的取值范围为 $1 \leq D_m < 3$ 。

另一方面,表面分形体系是由具有分形维数为 D_s 的一个或多个分形表面组成,这些分形表面至少将体系分为两个非分形区域。因此,有分形表面的系统并不一定是表面分形体,但表面分形体必然含有至少一个分形表面。分形表面的面积依赖于用来测量面积时所用尺度的大小。对于具有表面分形特征的系统,当用半径为 r 、横截面积为 πr^2 的最少数目的球来覆盖被测量表面时,分形表面面积 $A(r)$ 为^[9]

$$A(r) = A_0 r^{2-D_s}, \quad (4)$$

其中 A_0 为常数, D_s 为表面分形维数,其取值范围为 $2 \leq D_s < 3$ 。

当系统具有分形特征时,其 SAXS 强度可表示为^[10]

$$I(h) = I_0 h^{-\alpha}, \quad (5)$$

其中 I_0 为常数, α 为介于 0—4 之间的值,当 $0 < \alpha < 3$ 时,散射体为质量分形,其维数 $D_m = \alpha$; 当 $3 < \alpha <$

4 时,散射体为表面分形,其维数 $D_s = 6 - \alpha$ 。所以,如果 $\ln I(h) - \ln h$ 存在线性区域,则表明分形现象的存在进而可求出其分形维数。

Porod 定律说明,如果散射体具有明锐的相界面,则在理想点准直情况下有^[8]

$$\lim_{h \rightarrow \infty} [I(h)h^4] = I_e 2\pi\rho^2 NS_0 = K, \quad (6)$$

其中 NS_0 为粒子或孔的总表面积, ρ 为散射体电子密度与基体电子密度之差, K 为 Porod 常数。

应用 Porod 定律可进行定性和定量的分析^[11,12]。散射体系经常呈现对 Porod 定律的偏离,这种情况可以根据微观结构细节来解释。如果散射体系中存在模糊的相边界,即存在第三相,将会产生高角散射强度的低下,造成 Ih^4-h^2 图出现负的斜率,称为 Porod 定律的负偏离。另一方面,如果热密度起伏的出现使粒子内部电子密度不均匀,造成散射强度在高角度的提高,造成 Ih^4-h^2 图不是水平直线,而呈现正的斜率,称为 Porod 定律的正偏离。

在 SAXS 实验中,如图 1 所示,具有分形特征的粒子其 SAXS 曲线通常可分为三个区域:(A)Guinier 区,此时散射体的散射强度满足(2)式。(B)Fractal 区,其散射强度遵循(5)式的规律。(C)Porod 区,散射强度符合(6)式。通过对散射曲线在这三个区域研究,可以得到散射体系内部的微观结构及其变化。

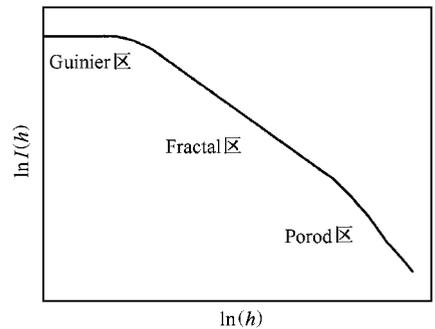


图 1 具有分形特征的 SAXS 分区示意图

3. 实 验

3.1. 城市垃圾制备活性炭实验

将一定温度下热解制得的木炭、纸炭按一定比例混合后,破碎至 ≤ 200 目的样品占 80%,同时要求 100% 通过 100 目;其次,加入一定量的塑料热解物,继续破碎至塑料热解物均匀分布在木炭、纸炭细粉

的外表面,然后再加入粘结剂焦油和浓度为 1% 的淀粉溶液充分搅拌、捏合后压制成为直径为 4.0mm 的料条,在 500℃ 下炭化 50min. 最后将炭化料移入活化管中,送入温度为 900℃ 的管式炉,待炉温升至 900℃ 后,通入水蒸气进行活化反应,活化一定的时间,停止加热和通水蒸气,炭化料冷却后取出制得的粒状活性炭.

3.2. SAXS 实验

实验是在中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置 4B9A 束线上小角散射实验站进行^[13],束线采用固定出口的双晶单色器,工作波长为 0.154nm,在样品处的入射光斑为 2mm × 3mm, 200mm × 400mm 的 Fuji 成像板为探测器,记录的散射角度 2θ 范围为 0°—3°. 在扣除本底的散射信息并对入射光强归一化后,对实验数据进行了处理.

4. 结果与讨论

在本文的研究中,假定样品是稀疏体系,即不存在孔间干涉作用影响. 另外,我们表征活性炭的孔结构时,孔径是指与不规则孔隙具有相同体积的球型孔隙的直径.

用美国 COULTER 公司生产的 OMNISORP360CX 型吸附仪在测试温度为 77K, 吸附剂为 N_2 时对热解温度为 700℃, 活化烧失率为 63.5% 条件下制得的活性炭样品进行了测试分析. 图 2 为该样品采用 Barrett-Joyner-Hallender 法对测得的活性炭吸附等温线进行分析,获得的活性炭的中孔孔径分布图,其中孔孔径的最可几分布在 4—5nm. 而由 SAXS 法得到的平均孔径为 9.42nm. 实验中各种条件下制得的中孔发达的活性炭,用吸附法测得的孔径的最可几分布均在 4—5nm 之间. SAXS 测定的结果较氮气吸附法测定的结果略高. SAXS 和吸附法相比,最大的优点在于不仅可以测定开孔的孔径,而且可以测定闭孔的大小,而吸附法对闭孔无能为力. 在炭化和活化过程中产生的孔既有开孔,也有闭孔,并且这些孔的形状不是惟一的,即不仅存在球形孔、圆柱形孔,还有其他形状的孔. 当采用吸附法计算时,假设孔的形状为两端敞开的圆柱形孔,吸附层厚度数据是通过由多孔硅胶吸附实验数据归纳出的经验公式计算所得,因此吸附法计算出的孔径与实际值存在一定的误差,其值实际上为孔口的平均值. 用 SAXS 计算

时,假设孔的形状均为球形,这种假设和实际情况也有一定出入,其值为各种形状的孔的平均值. 这两种方法都是间接获得活性炭孔结构参数的方法, SAXS 的结果更接近于孔的几何平均值,而吸附法的结果更具有实用性.

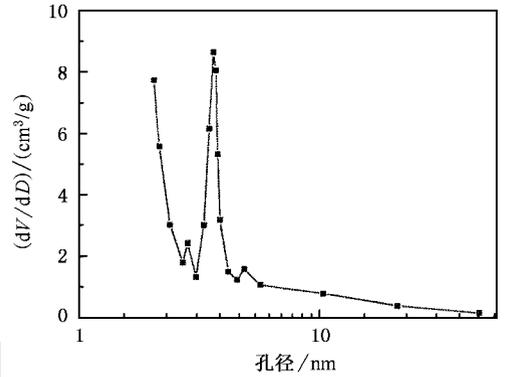


图 2 Barrett-Joyner-Hallender 法测得的活性炭中孔孔径分布图

SAXS 结果列于表 1、表 2 和表 3. R_G 为 SAXS 所测活性炭孔的平均回转半径, ϕ_s 为 SAXS 所测平均孔径, α 为 $\ln(K(h)) - \ln h$ 曲线的斜率, D_s 为表面分形维数. 表 1 和表 3 中均为热解温度 400℃ 下制得的不同组分含量的样品. 表 2 中样品的组分含量木炭、纸炭、塑料热解物为 7:1:2. 分析表明,不同活性炭的 $\ln(K(h)) - \ln h$ 曲线在中间波矢区域均具有线性关系,且 $3 < \alpha < 4$, 见图 3. 这说明由城市固体垃圾制得的活性炭具有表面分形的特征,即其孔表面面积分布具有标度不变性. 另外,由分形理论可知,对于一个绝对光滑的表面,其表面分形维数 $D_s = 2$. 从表 1 可以看到,随样品中木炭含量减小而纸炭含量增加时,孔的表面分形维数分别为 $D_s = 2.84, 2.20$ 和 2.12 , 其值不断减小,同时样品的回转半径和孔径均不断增加. 这说明增加活性炭中纸炭的含量会使孔表面变得光滑,并且孔径变大. 这种现象和纸炭的来源物纸张中的灰分含量高于木炭的来源物锯木屑中的灰分含量有一定的关系. 随热解温度从 300℃ 上升到 700℃, 如表 2 所示,孔的分形维数由 $D_s = 2.10$ 逐渐增大到 2.23, 同时样品的回转半径和孔径均逐渐减小. 这说明增加热解温度,会使孔变得粗糙并且孔径变小. 表 3 所列数据反映了活化反应对活性炭结构的影响,可以看到 900℃ 下通入水蒸气使样品发生活化反应,不仅会使孔的分形维数变小,表面变光滑,孔的尺寸变小,而且会使样品的散射强度明显增强,见图 4. 这说明活化反应形成的开孔和其周围介

质的电子密度差明显大于活化前闭孔和其周围介质的电子密度差. 活性炭材料的孔结构主要是炭化期间形成的, 原料中所含的小分子物质以及原料本身热分解放出的小分子物质以气态形式逸出, 在炭基体中留下了孔隙, 这种孔隙在炭化后期由于炭骨架的收缩以及被焦油物质覆盖成为闭孔. 在随后的活化期间, 这些闭孔被活化剂分子打开, 成为开孔, 这些开孔正是活性炭材料中的有效吸附面积. 由此可见, 材料的组分、热解温度及活化对活性炭材料孔的形成具有重要意义.

表 1 活性炭孔结构随垃圾组分的变化

编号	组分	R_G/nm	ϕ_s/nm	α	D_s
1 #	M5Z3S2	3.52	9.08	3.16	2.84
2 #	M3Z5S2	3.62	9.34	3.80	2.20
3 #	M1Z7S2	3.99	10.29	3.88	2.12

注: M5Z3S2 表示木炭、纸炭、塑料热解物的组分为 5:3:2, 其他组分的含意相同.

表 2 活性炭孔结构随热解温度的变化

编号	温度/°C	R_G/nm	ϕ_s/nm	α	D_s
4 #	300	4.12	10.62	3.90	2.10
5 #	500	3.92	10.11	3.82	2.18
6 #	700	3.65	9.42	3.77	2.23

表 3 活化对活性炭孔结构的影响

编号	样品	R_G/nm	ϕ_s/nm	α	D_s
7 #	M7Z1S2 活化前	3.49	9.01	3.13	2.87
8 #	M7Z1S2 活化后	3.29	8.48	3.43	2.57
9 #	M7Z1S3 活化前	3.87	9.98	3.08	2.92
10 #	M7Z1S3 活化后	3.13	8.07	3.26	2.74

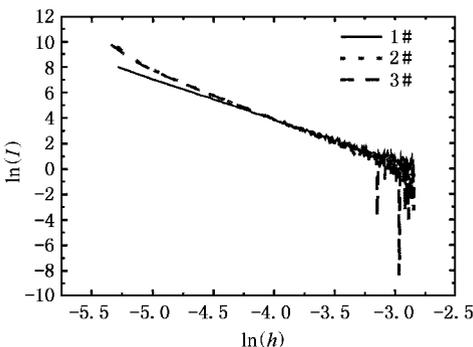


图 3 活性炭的 $\ln(I) \sim \ln h$ 曲线

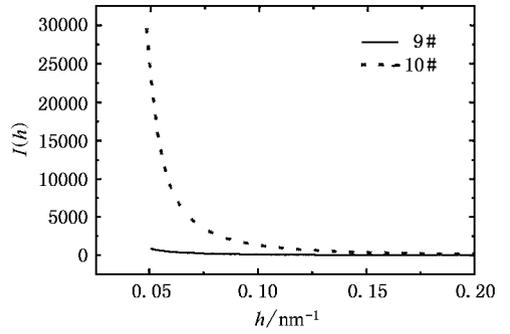


图 4 活化前后活性炭的散射曲线

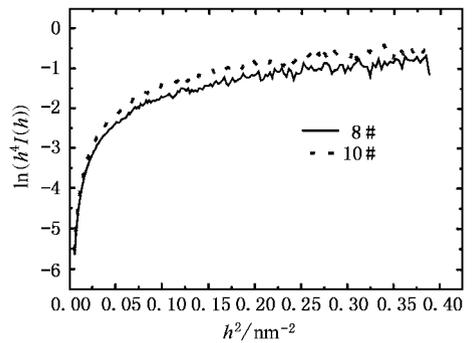


图 5 活性炭的 Porod 曲线

呈明显的正偏离效应, 见图 5. 这说明散射体系中除散射体外还存在其他微电子密度不均匀区. 我们认为活性炭材料中存在的小于 1nm 的微孔是造成高角散射强度增强的主要原因. SAXS 中造成 Porod 定律发生偏离的原因通常是复杂的, 与材料中的热密度起伏、散射体的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应及分形特征等因素有关, 这方面的工作有待于进一步研究.

通过对同步辐射 SAXS 方法得到的实验数据的分析, 我们发现以木类、纸张、塑料这三种典型城市固体垃圾组分的热解残余物为原料, 完全可以制备出中孔发达的活性炭材料, 该材料的 SAXS 不符合 Porod 定律, 呈正偏离趋势; 活性炭材料中的孔具有表面分形特征, 随木炭含量降低而纸炭含量增加, 孔变得光滑, 孔径增大; 热解温度也会影响孔的结构, 随热解温度的升高, 孔变得粗糙, 孔径减小; 活化对孔结构的影响明显, 不仅会使孔变得光滑, 孔径减小, 而且会使散射强度明显增强. SAXS 是研究活性炭材料孔结构的有力工具.

本文研究的活性炭材料均不遵循 Porod 定律,

- [1] Wang P *et al* 1991 *J. Appl. Cryst.* **24** 777
- [2] Li Z H *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1312 (in Chinese] 李志宏等 2000 物理学报 **49** 1312]
- [3] Li Z H *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 429
- [4] Koberstein J T , Morra B and Stein R S 1980 *J. Appl. Cryst.* **13** 34
- [5] Hashimoto T , Fujimura M and Kawai H 1980 *Macromolecules* **13** 1660
- [6] Cipelletti L , Carpineti M and Giglio M 1996 *Langmuir* **12** 6446
- [7] Rong L X *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1773 (in Chinese] 荣利霞等 2002 物理学报 **51** 1773]
- [8] Guinier A and Fournet G 1955 *Small-Angle Scattering of X-Rays* (New York : John Wiley & Sons) p3
- [9] Brumberger H 1995 *Modern Aspects of Small-Angle Scattering* (Dordrecht : Kluwer Academic) p36
- [10] Schaefer D W , Martin J E , Wiltzius P and Cannell D S 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 2371
- [11] Chai Z G and Meng C F 1998 *J. Appl. Cryst.* **31** 7
- [12] Li Z H *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 775 (in Chinese] 李志宏等 2000 物理学报 **49** 775]
- [13] Dong B Z , Sheng W J and Yang H L 1997 *J. Appl. Cryst.* **30** 877

Analysis of activated carbon from city solid waste by small angle x-ray scattering

Rong Li-Xia¹⁾ Xie Li-Ping²⁾ Dong Bao-Zhong¹⁾ Lin Wei-Gang²⁾ Wang Jun¹⁾

¹⁾*Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)*

²⁾*Institute of Process Engineering , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)*

(Received 18 April 2002 ; revised manuscript received 12 June 2002)

Abstract

The structure of activated carbon prepared from city solid wastes under different conditions was investigated by synchrotron radiation small angle x-ray scattering. Our results demonstrate that the structure of the activated carbon depends on the component of the carbonized residua , the carbonized conditions , etc.

Keywords : small angle x-ray scattering , activated carbon , fractal dimension , average pore diameter

PACC : 6110 , 2920