

# 非金属矿物比表面积及孔隙度测试方法研究\*

王虎, 张萍

(中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 郑州, 450006)

**摘要:** 对较有代表性的若干非金属矿物和材料比表面积、孔体积及孔径的测定条件和影响因素进行了试验研究, 结果表明: 该方法可以测定低至  $0.1\text{m}^2$  的比表面积。从标准物质分析与样品外检对比可知, 分析质量可靠, 准确度高、重复性好、快速、简便、成本低、无污染, 能够满足非金属矿物材料深加工和综合利用的需要。

**关键词:** 非金属矿物材料, 比表面积, 孔体积, 孔径, 测定方法

中图分类号: O642.5<sup>+</sup>44 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2001)04-0018-06

## Study of Measurement Methods for Specific Surface Area and Pore Volume of Non-Metallic Minerals

WANG Hu, ZHANG Ping

(Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China)

**Abstract:** An experimental study is made on measuring conditions and affecting factors of specific surface area, pore volume and pore size of several representative non-metallic minerals and materials. The results show that this method can measure a specific surface area with lower limited of  $0.1\text{m}^2$ . By comparison with standard substance and measuring outside, the method can meet the need for further processing and comprehensive utilization of non-metallic minerals and materials with dependable quality, high accuracy, good repeatability, high-speed, convenience, low cost and non-pollution.

**Key words:** non-metallic mineral materials; specific surface area; pore volume; pore size; measuring

非金属矿物的应用主要取决于矿物本身所具有的特异物化性质和工艺性能, 因此, 研究和开发非金属矿物的物化性能是非属矿开发利用及深加工的前提条件。非金属矿物化

性能分析测试研究工作在我国起步较晚, 严重制约着我国非金属矿工业产品的创新和发展。非金属矿物和材料的比表面积及孔隙度是表征非金属矿物和材料表面性质的重要参

\* 收稿日期: 2001-03-23; 修回日期: 2001-05-12

基金项目: 中国地质科学院院控项目

作者简介: 王虎(1963-), 男, 河南沁阳人, 高级工程师, 学士, 现主要从事实验室管理。

数。对于非孔非金属材料, 根据其表面积大小, 可选择作为工业上特殊的填料或添加剂; 在超细物料加工过程中, 粉碎能耗同物料在粉碎时新增比表面积成正比, 而产品生产成本主要取决于耗能多少, 因此, 可根据其用途及其它具体参数的要求, 通过对其比表面积的测量, 监控粉碎能耗; 对于多孔非金属材料, 根据其比表面积大小及孔径分布状态, 可选择作为工业上某些特定的吸附剂或载体, 有效地指导科研及开发工作。

比表面积是指 1g 固体物料的总表面积, 它包括物质晶格内部的内表面积和晶格外部的表面积, 是粉末及多孔物质的一项重要参数, 在材料、石化、环保及化工工业的科研生产部门有着广泛的应用。例如, 催化剂、分子筛、活性白土、硅藻土及油漆、化妆品填料等一些特殊用途的超细材料。

测定比表面积的方法较多, 曾经试验研究过的有: 高浓度悬浮液中的阻尼沉降法、溶解度法、溶解速率法、放射性和流动微量热法。但由于上述方法准确度低、精密差, 而不能应用于实际工作中。常用的方法有: 氮吸附法、氩吸附法、有机蒸汽吸附容量法、有机蒸汽吸附重量法、色谱氮吸附法、气体透法、消光法、电子显微镜法, 其中低温氮吸附法被认为是经典分析方法。由于国产组装机简陋, 而测定条件要求较高, 造成现有的方法准确度低, 重复性差、应用范围较窄、操作繁琐、分析周期长, 而且所分析结果并未完全真实反映非金属矿物材料的表面性能。

我所于 1994 年引进了美国麦克公司 ASAP2000 型比表面及孔隙度分析仪, 该分析系统属 90 年代国际先进水平, 整个测定过程计算机监控, 并进行复杂的数据处理。本研究项目使用该系统对较有代表性的若干非金属矿物和材料比表面积、孔体积及孔径的测定条件和影响测定的因素进行了试验研究, 并对超细锆英粉、硅藻土及分子筛原料进行测定。结果表明, 该方法准确度高、重复性

好、快速、简便, 从而建立了一套适于非金属矿物和材料深加工和综合利用的比表面积、孔体积及孔径测定方法, 有力地支持了我所相关科研、生产工作。

## 1 研究方法的基本原理

### 1.1 比表面积 $S_{BET}$ 的测定

比表面积的测定依据 BET 吸附理论, 它描述了低温时吸附气体在固体表面的物理吸附过程。由于范德华引力普遍存在, 因此任何气体与固体间都能发生物理吸附, 对于一定的固体, 通常越易液化的气体越容易被吸附。在吸附质气体的临界温度以下, 物理吸附与气体在其本身液面上的凝聚有些相似。根据吸附等温式由 BET 方程求出样品的单分子层吸附量, 再由每个吸附质分子在吸附态的截面积计算该物质的比表面积  $S_{BET}$ 。计算公式如下:

$$S_{BET} = \frac{X_m}{M} \cdot S_m \cdot L \times 10^{-20} \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

$S_{BET}$ —比表面积,  $\text{m}^2/\text{g}$ ;  $X_m$ —每克固体吸附质的单层容量, g;  $M$ —吸附质分子量;  $S_m$ —完全单层吸附情况下每个吸附质分子所占平均面积,  $\text{m}^2$ ;  $L$ —阿佛加德罗常数。

该方法适用于非孔、中孔材料的比表面积测定, 它们的吸附等温线如图 1 所示, 其中 ABCN(虚线部分) 为非孔材料吸附等温线。

### 1.2 孔体积 $V_{pore}$ 的测定

孔体积的测定依据 Zsigmondy 毛细凝聚理论及模型, 在图 1 IV 型等温线中, 沿等温线的起始部分(图中 ABC) 吸附只限于在壁上形成薄层, 直到 D 点(滞后回线的开始点) 在最细的孔上开始毛细凝聚。随着压力增加, 越来越多的孔被填充。直到达到饱和压力时整个系统被凝聚物充满。若等温线 FGH 区代表液体吸附质充满了所有的孔, 则沿 FGH 平台的吸附量为吸附容量  $V_{pore}$ 。该方法计算公式为 Kelvin 方程:

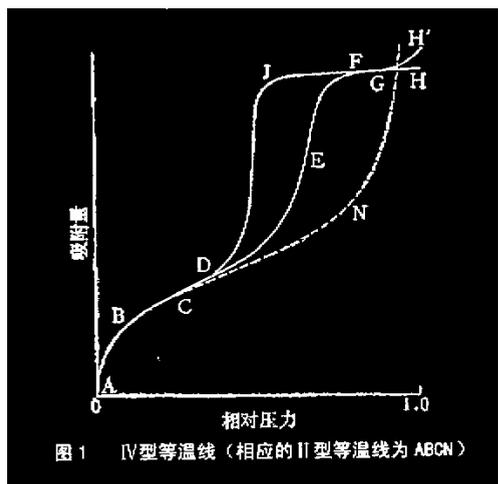


图 1 IV型等温线 (相应的II型等温线为 ABCN)

于特定系统。实际上,即使象平板上的静止液滴这样的宏观系统,  $\theta$  值的准确测定也非常困难。对于中孔之中的液体,  $\theta$  值根本不可能直接测定,因此,在应用 Kelvin 方程时,主要是为了简化起见,几乎都采用  $\theta = 0^\circ$  ( $\cos\theta = 1$ ),鉴于这一假设的任意性,这一问题已引起理论家们的关注。

毛细凝聚是由化学势的减少产生的。通常有两个因素可以使吸附质化学势减小:一个因素是固体表面的临近效应(吸附效应);另一个因素是弯月面的曲率(Kelvin)效应。吸附效应应该被限制在距表面几个分子直径的范围以内。只是在超出距离时,吸附膜才有完全象液体那样的性质,从而使其接触角和体相液相一样变为零。

国际上,有关上述问题的假设较多,但均无较完整的解释,尚处于探讨之中,在此不多赘述。

## 2 仪器、设备及样品制备

(1) ASAP2000 型比表面积及孔隙度分析仪(美国麦克公司)。

(2) 电子分析天平(瑞士),感量为 0.0001 g。

(3) 烘箱(上海)  $0 \sim 300^\circ\text{C}$  可调。

(4) 杜瓦瓶(新乡) 3L, 10L。

(5) 高纯氦气(北京氧气厂) 99.999%。

(6) 高纯氮气(北京氧气厂) 99.999%。

(7) 高纯液氮(郑州) 99.99%。

所用样品为锆英砂粉、硅藻土及分子筛原粉(13X),所有样品经混匀后在一定温度下进行热处理。

## 3 操作步骤

将洗净样品管在一定温度下热处理后用感量为 0.0001g 天平恒重。分取 0~4g 试样于样品管中,然后将装有试样的样品管安装在加热端上,进行真空加热、除气,在真空状态下,经过一定温度、时间加热、除气

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V_L}{RT} \cdot \frac{1}{r} \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

$V_L$ —(即  $V_{\text{pore}}$ )为液体吸附质的摩尔体积;  $P_0$ —相应于  $r_m = \infty$  时吸附质的饱和蒸气压;  $P$ —吸附平衡时的蒸气压;  $T$ —吸附平衡时的绝对温度;  $\gamma$ —吸附平衡时蒸气运动的速率。

由 Kelvin 方程可见,在凹形弯月面上的蒸气压必定小于饱和蒸气压  $P_0$ 。因此,只要弯月面总呈凹形(亦即接触角  $< 90^\circ$ ),则在小于饱和蒸气压并由孔径  $r_m$  决定的某个压力  $P$  下,蒸气将在孔中“毛细凝聚”为液体。

该方法适用于孔径在 1~25nm 范围中孔材料的孔体积测定。

### 1.3 孔径 $D_{\text{pore}}$ 的测定

孔径的测定依据方程:

$$r = r_m \cos\theta \dots\dots\dots \textcircled{3}$$

$r_m$ —孔心尺寸;  $r$ —孔心半径;  $\theta$ —毛细凝聚物与壁上的吸附膜之间的接触角。

由 Kelvin 方程最初得到的是孔心尺寸而不是孔尺寸,将  $r_m$  值转为孔尺寸要借助于孔模型。并且要有毛细凝聚物与壁上的吸附膜之间的接触角的知识。根据 Zsigmondy 假设,  $\theta$  值可以用简单孔模型圆柱形来计算。原则上,液体与固体表面之间的接触角可能有 0~180 范围内的任何值,具体的  $\theta$  值取决

后,检验除气量是否完毕(真空泵为分子泵,检验除气步骤由计算机系统自动检验)。除气完毕后,用感量为 0.0001g 的天平准确称重,差减得到样品重量。再将除气的试样管安装在分析端上,在绝对温度下(液氮中)进行真空吸附,整个吸附、脱附过程由计算机控制,可得到试样的比表面积  $S_{BET}$ 、孔体积  $V_{pore}$  及平均孔径  $D_{pore}$ 。

## 4 试验结果和讨论

### 4.1 条件试验

#### 4.1.1 温度试验(除气时间均为 3h)

(1)除气温度对比表面积测定的影响。

表 1 试样在不同温度下的比表面积( $m^2/g$ )

处理温度	室温	100℃	150℃	200℃	250℃	300℃	350℃
锆英粉	1.99	2.07	2.03	2.17	2.17	2.12	2.31
硅藻土	17.6	23.1	25.1	25.7	28.3	28.2	28.7
13X 原粉	7.3	343.2	602.0	632.9	633.8	678.7	703.8

注:锆英粉为非孔材料,硅藻土及 13X 原粉为多孔材料。

由表 1 可知:在除气时间为 3h 条件下,锆英粉的比表面积在温度高于 200℃ 时趋于稳定,硅藻土及 13X 原粉的比表面积在温度高于 250℃ 时变化较小。

(2)除气温度对孔体积测定的影响。

表 2 试样在不同温度下的孔体积( $ml/g$ )

处理温度	室温	100℃	150℃	200℃	250℃	300℃	350℃
锆英粉	-	-	-	-	-	-	-
硅藻土	0.052	0.057	0.062	0.064	0.066	0.065	0.067
13X 原粉	0.01	0.18	0.30	0.32	0.33	0.34	0.35

由表 2 可知:在除气时间为 3h 条件下,在温度高于 150℃ 时,硅藻土孔体积趋于稳定,13X 原粉孔体积在温度高于 200℃ 时趋于稳定。

(3)除气温度对孔径测定的影响。

由表 3 可知:在除气时间为 3h 条件下,硅藻土的平均孔径随着温度的升高有递减趋势,而 13X 原粉的平均孔径在温度高于

150℃ 时趋于稳定。

表 3 试样在不同处理温度下的孔径( $\mu m$ )

温度(℃)	室温	100	150	200	250	300	350
锆英粉	-	-	-	-	-	-	-
硅藻土	118.0	106.9	94.4	93.7	85.1	76.4	
13X 原粉	72.4	15.5	15.1	15.3	15.1	15.2	15.1

#### 4.1.2 除气时间试验(除气温度均为 300℃)

(1)除气时间对比表面积测定的影响。

表 4 试样在不同除气时间条件下的比表面积( $m^2/g$ )

除气时间	0h	1h	2h	3h	4h
锆英粉	1.99	2.35	2.37	2.29	2.37
硅藻土	17.9	28.2	28.3	28.6	28.6
13X 原粉	7.38	684.8	698.2	700.3	699.8

由表 4 可知:在除气温度为 300℃ 条件下,除气时间大于 1h 时,锆英粉、硅藻土、13X 原粉的比表面积趋于稳定。

(2)除气时间对孔体积测定的影响。

表 5 试样在不同除气时间条件下的孔体积( $ml/g$ )

除气时间	0h	1h	2h	3h	4h
锆英粉	-	-	-	-	-
硅藻土	0.051	0.064	0.070	0.056	0.056
13X 原粉	0.01	0.34	0.35	0.35	0.35

由表 5 可知:在除气温度为 300℃ 条件下,对于硅藻土而言,除气时间长短对其孔体积测定无显著影响。而 13X 原粉的孔体积在除气时间大于 1h 时趋于稳定。

(3)除气时间对孔径测定的影响。

表 6 试样在不同除气时间条件下的孔径( $\mu m$ )

除气时间	0h	1h	2h	3h	4h
锆英粉	-	-	-	-	-
硅藻土	114.5	90.9	98.4	77.9	78.6
13X 原粉	72.4	15.0	15.2	15.2	15.1

由表 6 可知:在除气温度为 300℃ 条件下,在除气时间大于 3h 时,硅藻土孔径趋于稳定,而分子筛原粉的孔径在除气时间大于

1h 时则较为一致。

### 4.1.3 确定测定条件

综述表 1~6 试验结果,可确立下列矿物材料比表面积、孔体积及孔径的测定条件,如表 7 所示。

表 7 锆英粉、硅藻土及分子筛原粉测定条件

试样	除气温度(℃)			除气时间(h)				
	S <sub>NET</sub>	V <sub>pore</sub>	D <sub>pore</sub>	测定温度	S <sub>NET</sub>	V <sub>pore</sub>	D <sub>pore</sub>	测定时间
锆英粉	200	-	-	200	1	-	-	1
硅藻土	250	150	250	250	1	1	3	3
13X 原粉	250	200	150	250	1	1	1	1

## 4.2 取样量试验

在已确立的分析条件下,选择锆英粉比

表面积测定为例,分取四个级别 1、2、3、4g 试样,进行测定,结果如表 8。

从表 8 分析结果可知:增加称样量可减少分析结果误差,因此,对于小比表面积试样,则应尽可能提高称量,以减少分析误差。

## 4.3 空白值及方法检出限

在已确定的分析条件下,对空白试样管进行比表面积测定。设定称样量分别为 0.5、1、2、3、4g。结果列于表 9。

## 4.4 方法精密度试验

在已确立的分析条件下,对国家标准物质 GBW(E)130023 及美国标准物质 004-16821-00 进行比表面积测定。结果列于表 10。

表 8 取样量试验结果(条件 200℃,1h)

试样重量(g)	测定结果(m <sup>2</sup> /g)								n*(次)	$\bar{X}$ (m <sup>2</sup> /g)	S(m <sup>2</sup> /g)	RSD(%)
1.0	2.50	2.39	2.74	2.37	2.43	2.37			6	2.47	0.14	5.7
2.0	2.43	2.11	2.27	2.31	2.26	2.38	2.28		7	2.29	0.10	4.4
3.0	2.23	2.17	2.06	2.33	2.21	2.11	2.30	2.29	9	2.21	0.09	4.1
4.0	2.31	2.21	2.19	2.28	2.19	2.10	2.23		7	2.22	0.07	3.2

\* 同一量级 n 份平行测定。

表 9 空白值及方法检出限

试样重量(g)	分析结果(m <sup>2</sup> /g)						n*(次)	$\bar{X}$ (m <sup>2</sup> /g)	S(m <sup>2</sup> /g)	方法检出限(m <sup>2</sup> /g)
0.5	1.01	0.93	0.90	0.84	0.83	1.02	6	0.92	0.081	0.24
1.0	0.51	0.50	0.45	0.42	0.41	0.51	6	0.47	0.046	0.14
2.0	0.25	0.25	0.22	0.21	0.21	0.21	6	0.23	0.023	0.07
3.0	0.17	0.17	0.15	0.14	0.14	0.17	6	0.16	0.015	0.05
4.0	0.13	0.12	0.11	0.11	0.10	0.13	6	0.12	0.012	0.04

\* 方法检出限为空白值标准偏差的三倍。

表 10 标准物质分析及精密度

标准物质	分析结果(m <sup>2</sup> /g)								n(次)	$\bar{X}$ (m <sup>2</sup> /g)	S(m <sup>2</sup> /g)	RSD(%)
GBW(E)130023	8.10	7.96	8.15	8.23	8.13	8.14	8.08	8.11	8	8.11	0.076	0.9
美国标准 004-16821-00	221	218	216	219	215	222	218	217	8	218	2.38	1.1

表 10 结果表明:本研究方法测定结果重复性较好。

## 4.5 样品分析

结果表明,本方法分析结果与外检结果

和推荐值一致。

## 5 结论

上述试验研究表明:本方法准确度高,重复性好,是测定非金属矿物和材料比表面积、

表 11 本方法分析结果与外检对比及推荐值

样 品	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$			$V_{\text{por}}(\text{ml}/\text{g})$			$D_{\text{por}}(\%)$		
	本法	外检	推荐	本法	外检	推荐	本法	外检	推荐
铅英粉	2.21	2.22	-	-	-	-	-	-	-
硅藻土	28.6	27.7	-	0.07	0.06	-	-	-	-
分子筛原粉	696	680	-	0.35	0.34	-	15.1	14.6	-
GBW(E)130023	8.11	-	8.03 ± 0.22	-	-	-	-	-	-
美国标准物质 004-16821-00	218	-	215 ± 6	0.61	-	0.62 ± 0.08	108	-	114 ± 15

注:外检单位为北京燕山石化研究院一室。

孔体积及孔径的快速、简便、低成本、无污染的方法,可以分析低至  $0.1\text{m}^2$  的比表面积,从标准物质分析与样品外检对比可知,该方法分析质量可靠,能够满足非金属矿物材料深加工和综合利用的工作需要。

#### 参考文献:

- [1] S. J. Gregg, K. S. W. Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity [M]. 北京:化学工业出版社, 1989. 5.
- [2] 童祐高. 颗粒粒度与比表面测量原理 [M]. 上海:上海科学技术文献出版社, 1989. 6.
- [3] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析. 第一分册. 第 3 版 [M]. 北京:地质出版社, 1991.

## 岚山开矿不忘环保

“某某某石料厂:为了加强矿区地质环境保护,落实好‘谁开采,谁保护;谁破坏,谁治理’的采矿权人负责制度,你矿必须缴纳矿山环境治理和土地开发复垦保证金 2000 元。”这是今年山东省日照市岚山地矿部门推行的‘矿山环境恢复保证金制度’的一个缩影。

近年来,岚山采矿业发展较快,仅私营和个体采矿业就有 40 余家,但大部门私营、个体矿山企业只有开采方案,没有地质环境保护和治理措施,有些私营和个体采矿业为了追求经济效益,只顾资源开发,不注重环境保护,在区内砍树、毁林,矿渣、乱石乱堆乱放,污水横流,破坏了矿山地质环境。有的矿山在闭坑停采时,一走了之,留下一个个矿坑、乱石堆和大片被破坏的土地,不但影响了地质地貌景观的完美,而且引发了不同程度的地质灾害,主管部门由于缺乏必要的制约措施,也只好‘望坑兴叹’,政府每年都要拿出大量资金进行治理。这一现象引起了地方政府和上级主管部门的高度重视。为从根本上改变这一现象,地矿部门积极探索可行的治理方案。在矿山企业中推行了“地质环境治理保证金制度”。地矿部门通过与采矿企业签订《采矿企业开采目标责任书》,明确企业的法律责任。责任书要求采矿企

业在开采期间必须加强本矿区自然环境保护和矿产资源保护,对已遭破坏的地质环境进行分批整治;在今后采矿活动中,凡破坏地质环境的,要负责治理。为确保责任目标的落实,采矿企业须缴纳一定数量的保证金。保证金缴纳数额视矿山规模和地质环境情况而定,一般 2000~5000 元,保证金年初一次缴齐,主管部门收纳后,作为环境治理基金暂时存放。地矿部门对各矿山企业地质环境保护治理情况每年组织 1~2 次检查评估,年终综合达到环境治理保护目标要求的返还全部保证金,达不到目标要求的没收部分或全部保证金,作为治理基金,由地矿部门组织人员进行整治;地质环境破坏严重的矿山而又没有进行整治的,不但没收全部保证金,而且给予罚款或吊销采矿许可证处罚,情况特别严重的将由人民法院依法追究法律责任。同时要求新上山矿企业,在提交采矿权申请报告时,必须同时提交相应的地质环境保护治理方案,并缴纳环境治理保证金,否则不予审批。

该制度实行以来,促使采矿企业改进技术设备,加强对矿区环境的保护治理,矿山环境保护状况明显好转。

山东省日照市岚山土矿局 徐启营 供稿