

木材制备生物炭的孔结构分析

申卫博^{1,2}, 张云¹, 汪自庆¹, 徐宝华³, 韩凤朋^{1,2}, 郑纪勇^{1,2}

(1. 西北农林科技大学 水土保持研究所, 陕西 杨凌 712100; 2. 中国科学院水利部水土保持研究所 黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西 杨凌 712100; 3. 北京住总商品混凝土中心, 北京 101304)

摘要: 选取 9 种木材, 采用干蒸裂解工艺制备生物炭材料, 采用压汞法测定生物炭的孔体积、比表面积和孔径分布, 并且对它们的孔隙结构进行对比研究。结果表明: 由果木制备的生物炭的孔隙率最大, 数值为 53.13%, 而桃木生物炭的孔隙率最小, 数值为 44.38%; 通过分析生物炭材料在一定孔径范围内的孔体积分布曲线和孔表面积分布曲线, 得出了 9 种生物炭中小孔和微孔数量较多的为槐木和杏木, 大孔和中孔数量较多的为桃木和桐木; 聚类分析 9 种生物炭孔结构相似度发现, 果木、柳木、槐木和杏木为微孔类, 枸木和椿木为小孔类, 柿木和桃木为中孔类, 桐木为大孔类。

关键词: 木材; 生物炭; 孔结构

中图分类号: TB383 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2015)02-0024-05

Pore Structure Analysis of Biochars Prepared by Wood

SHEN Weibo^{1,2}, ZHANG Yun¹, WANG Ziqing¹, XU Baohua³, HAN Fengpeng^{1,2}, ZHENG Jiyong^{1,2}

(1. Institute of Soil and Water Conservation, Northwest A&F University, Yangling, 712100, China; 2. State Key Laboratory of Soil Erosion and Dry-land Farming on the Loess Plateau, Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences, Yangling 712100, China; 3. Beijing Uni-construction Ready Mixed Concrete Company, Beijing 101304, China)

Abstract: Nine kinds of wood were selected to prepare biochars through dry steam cracking. The pore volume, specific surface area and pore size distribution of the biochars were measured by mercury porosimetry. The pore structures of the nine kinds of biochars were compared. The results show that the biochars made from *Malus pumila* wood has the biggest porosity, which is 53.15%, and the biochars made from mahogany has the smallest porosity, which is 44.38%. Through analyzing the pore volume distribution curves and pore surface area distribution curves of the biochars,

it's shown that the quantities of minipore and micropore are much more in locust and apricot wood, and the quantities of macropore and micropore are much more in mahogany and candlenut. The pore structure similarity of the nine kinds of biochars was analyzed through clustering, which shows that *Malus pumila* wood, willow, locust, and apricot wood belong to the microporous class, citron wood and ailanthus wood belong to the miniporous class, calamander and mahogany belong to the mesoporous class, and candlenut belongs to the macroporous class.

Keywords: wood; biochar; pore structure

生物炭是一类碳含量极其丰富的木炭, 将其应用于土壤改良, 不但可以提高农作物的产量, 还可以提高土壤的储碳量以及储水量^[1-2]。作为多孔材料, 生物炭比表面积较大, 一般情况下, 其比表面积大于沙土和黏土或与黏土相当, 因此, 生物炭作为土壤改良剂可以增加土壤总的比表面积, 从而增加土壤的总储水量^[3]。

长期以来, 活性炭的孔径分布被认为是在应用过程中的一个重要参数, 而这一特性在改良土壤作用中也是一个重要的影响因素。按生物炭孔尺寸的大小可将生物炭中的孔分为微孔(<0.8 nm)、小孔(0.8~2 nm)、中孔(>2~50 nm)和大孔(>50 nm), 其中微孔对生物炭的比表面积贡献最大, 有利于吸附更多的大分子以及小分子物质, 如气体或常用溶剂等^[3]。大孔主要影响土壤的通透性和输水性。在生物炭中尽管微孔的比表面积明显大于大孔, 但大孔体积较大, 对于改良土壤的作用可能会更加明显^[3]。材料中孔隙的孔径分布范围较广, 为了便于分析, 按照王蕾等^[4]的研究, 将较大的微米尺寸的孔分为 4 类: 微孔(<1 μm)、小孔(1~10 μm)、中孔(>10~60 μm)、大孔(>60 μm)。

压汞法特别适用于孔径尺寸分布不均匀的多孔材料的孔结构测量, 具有简单、直观的特点^[4-8]。本文中选取 9 种木材, 采用干蒸裂解工艺制备生物炭材料, 应用压汞法测试在完全干燥的条件下 9 种生物炭的孔隙结构, 根据孔径分布结果, 研究生物炭材料的孔结构特性。

1 原材料与实验方法

1.1 原材料

选取包括柿木、杏木、果木(苹果木)、桃木、枸木、

收稿日期: 2015-02-26, 修回日期: 2015-03-11。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 41101528; 中国清洁发展机制基金赠款项目。

第一作者简介: 申卫博(1979—), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为土壤侵蚀与水土保持。电话: 13519116262, E-mail: shenwb@ms.iswc.ac.cn。

通信作者简介: 郑纪勇(1974—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为土壤侵蚀与水土保持。E-mail: growinfall@163.com。

槐木、柳木、椿木和桐木在内的 9 种木材,在 450 °C 条件下干蒸裂解形成生物炭材料,然后将生物炭材料破碎成 2 cm 左右的小块。实验测试前先将其放入烘箱中在 140 °C 烘干 4 h,然后在 90 °C 条件下烘干 4 h。

1.2 孔结构测试

采用压汞法在完全干燥的条件下测定生物炭材料的孔结构。测试原理是在一定的压力下将汞压入干燥的材料的孔隙中,采用梯度增加压力的方法,记录加压过程中注汞体积与施加压力的变化关系。根据 Washburn 方程进行孔隙结构分析^[9-10],

$$r=2\gamma\cos\theta/p,$$

式中: r 为孔半径, m; γ 为汞的表面张力, N/m; θ 为汞的接触角, (°); p 为注汞压力, Pa。

采用 AutoPore 9500 型压汞仪(美国 Micromeritics 公司)进行测量,其最大注汞压力为 50 Pa,待测样品与汞接触角为 140°,汞的表面张力为 0.48 N/m,最小孔径可测量到 0.003 μm 。

2 结果与讨论

2.1 生物炭材料的孔隙率

所制备的 9 种生物炭材料的孔隙率测定结果见表 1。可以看出,9 种生物炭材料中,果木的孔隙率最大,数值为 53.13%,而桃木的孔隙率最小,数值为 44.38%。

表 1 9 种生物炭材料的孔隙率
Tab. 1 Porosity of nine kinds of biochars

样品名称	孔隙率 / %
桐木	46.02
柿木	51.06
枸木	46.99
果木	53.14
椿木	50.80
柳木	49.85
桃木	44.39
杏木	50.47
槐木	46.87

2.2 孔体积分布

在利用压汞仪测试多孔材料的孔隙结构过程中,记录了对样品施加梯度增加的压力与注汞体积之间的关系,首先定义孔体积分布函数为^[11]

$$D_V(r)=dV/dr, \quad (1)$$

式中: V 为注汞体积, r 为孔半径。

在一定的温度环境与样品材料条件下, Washburn 方程中的表面张力 γ 和接触角 θ 可看作常数,于是由

Washburn 方程可得

$$D_V(r)=pdV/(rdp)。 \quad (2)$$

根据测量过程中的注汞施加压力与注汞体积关系,由式(2)可得出孔体积分布曲线,其反映的是单位孔半径区间的孔体积,即不同孔半径区间孔体积的变化情况。由孔体积分布函数通过积分计算可得出一定孔半径区间的注汞体积

$$V=\int_{r_1}^{r_2} D_V(r)dr。 \quad (3)$$

图 1 给出了生物炭材料在孔径小于 50 μm 的区间内的孔体积分布曲线。可以看出,在孔径小于 50 μm 的区间内,随着孔径的减小,注汞体积迅速增大,但对不同生物炭材料样品其注汞体积变化趋势有所不同。如椿木在孔径小于 40 μm 时,随着孔径的减小,注汞体积不断增大,在孔径为 5 μm 左右出现一个峰值,其后随着孔径的减小,注汞体积有所减小,但在孔径小于 2 μm 时,注汞体积又随着孔径的减小而增大。枸木在孔径为 3 μm 左右出现一个峰值,随后出现一个低谷,然后注汞体积继续增大。果木在孔径小于 15 μm 时注汞体积才随着孔径的减小有所增大,在孔径为 5 μm 左右出现峰值,随后随着孔径的减小,注汞体积有所减小,在孔径为 2 μm 左右开始出现转折,随着孔径的减小,注汞体积开始增大。槐木和柳木的孔体积分布曲线在形状上非常相似,孔径小于 40 μm 时,注汞体积随着孔径的减小逐渐增大,均在孔径为 2~3 μm 处出现一个小的峰值,经历一个低谷后,注汞体积随着孔径的减小呈增大的趋势。在孔径小于 20 μm 时,柿木和桃木的注汞体积均随着孔径的减小呈明显增大的趋势,其中桃木在孔径为 5 μm 左右出现一个大的峰值。在孔径大于 10 μm 时,随着孔径的减小,桐木和杏木的注汞体积增大趋势均较缓,而当孔径小于 10 μm 时,它们的注汞体积增大的幅度大增,杏木在孔径为 5 μm 左右出现一个大的峰值。

2.3 比表面积

表 2 列出了根据压汞测试得出的生物炭的孔结构相关数据,包括总注汞体积、总孔面积、中值孔径以及平均孔径等。可以看出:总注汞体积较大(总注汞体积反应总孔容的大小)的桐木,其相应的总孔面积较小,而中值孔径和平均孔径均较大;相反地,总注汞体积较小的杏木和槐木,其中值孔径和平均孔径也较大,总孔面积较小。

理论上,利用样品的施加压力与注汞体积的关系可以求出被测样品孔隙的表面积^[11]。由 Washburn 方程可得

$$S=\frac{1}{\gamma|\cos\theta|}\int_0^V p dV, \quad (4)$$

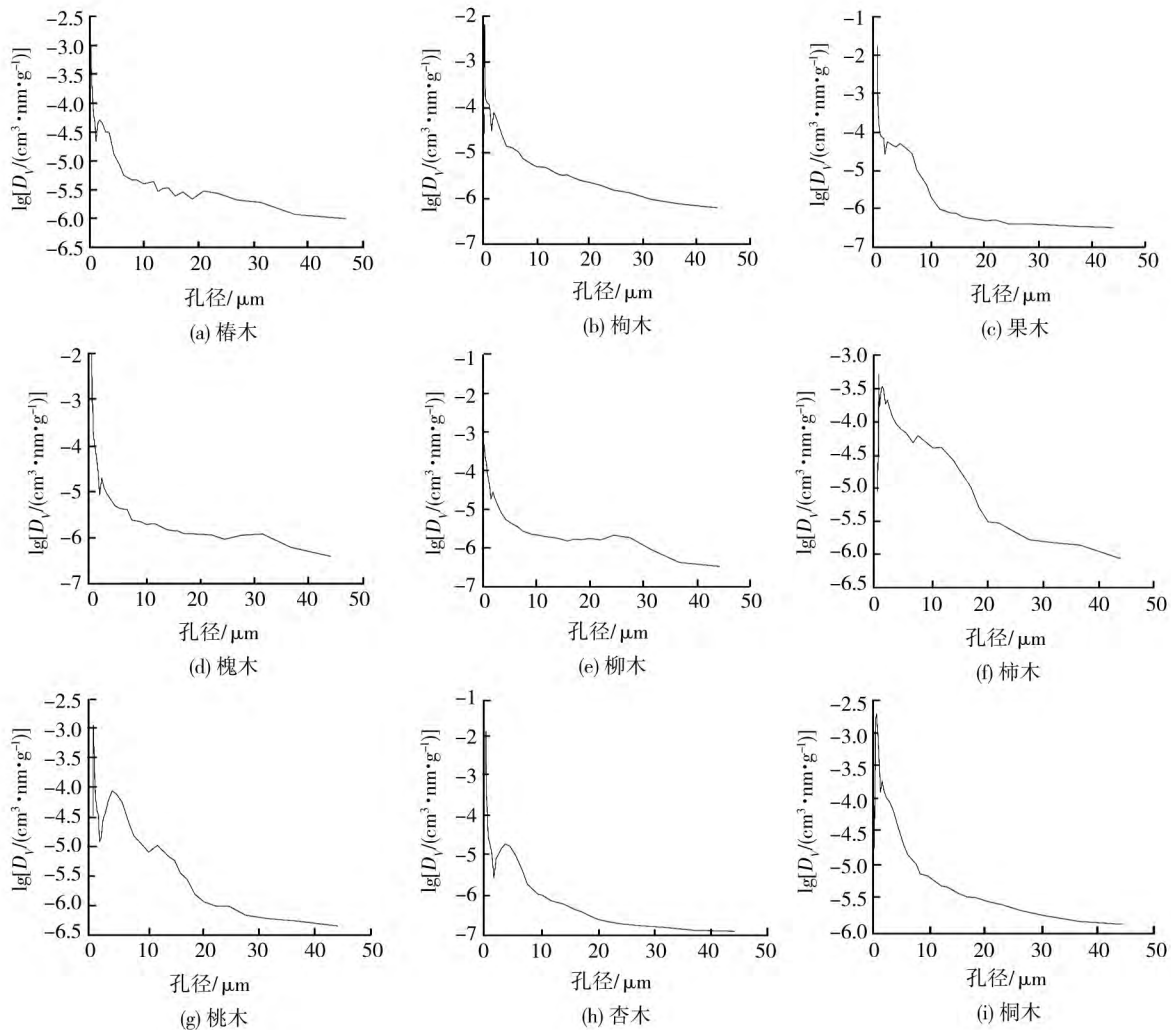


图 1 生物炭材料在孔径小于 50 μm 区间的孔体积分布曲线

Fig. 1 Pore volume distribution curves of biochars with pore diameter less than 50 μm

表 2 生物炭材料压汞测试数据

Tab. 2 Data of biochars measured by mercury porosimetry

样品	总注汞体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	总孔面积/ (m ² ·g ⁻¹)	中值孔径/ nm	平均孔径/ nm
桐木	3.020 1	0.252	3 228.4	47 998.5
柿木	1.914 7	2.287	10 739.7	3 348.2
栒木	1.566 1	5.950	534.1	1 052.8
果木	1.207 6	25.373	1 089.0	190.4
椿木	1.176 8	3.067	1 081.2	1 534.8
柳木	1.081 7	25.755	418.8	168.0
桃木	1.011 2	0.406	12 919.4	9 955.1
杏木	0.998 5	31.569	251.5	126.5
槐木	0.848 3	28.000	372.6	121.2

式中 S 为被测样品孔隙的表面积。

定义孔表面积分布函数为 $D_s(r)=D_v(r)/r$ 。根据孔表面积分布函数通过积分可计算一定孔半径区间的表面积

$$S = \int_{r_1}^{r_2} D_s(r) dr. \quad (5)$$

生物炭材料在孔径小于 50 μm 区间内的孔表面积分布曲线如图 2 所示。

从表 2 和图 2 可以看出,在生物炭材料的各种孔径的孔中,小孔和微孔多的样品的总孔面积较大,相应的其总注汞体积较小,中值孔径和平均孔径也较小,比较明显的是杏木和槐木;中孔和大孔较多的样品,其总孔面积较小,而总注汞体积则较大,中值孔径和平均孔径也较大,较明显的是桐木和桃木,说明小孔和微孔对样品的总比表面积的贡献较大,也就是说,虽然小孔和微孔的体积不是很大,但是其表面积则较大。在小孔和微孔范围内其孔径分布尽管很窄,但是其小孔和微孔的数量却很大。

2.4 孔分布的聚类分析

孔结构决定了材料的物理、化学特性。在计算得到不同孔径范围的比表面积和孔体积结果的基础上,为了比较不同的材料表征的孔结构是否相同,以及在实际应用中如何根据工作需要和实验要求来选取不同材质的生物炭材料,首先要对生物炭材料进行分类。本文中对 9 种木材制备的生物炭材料的孔特征值

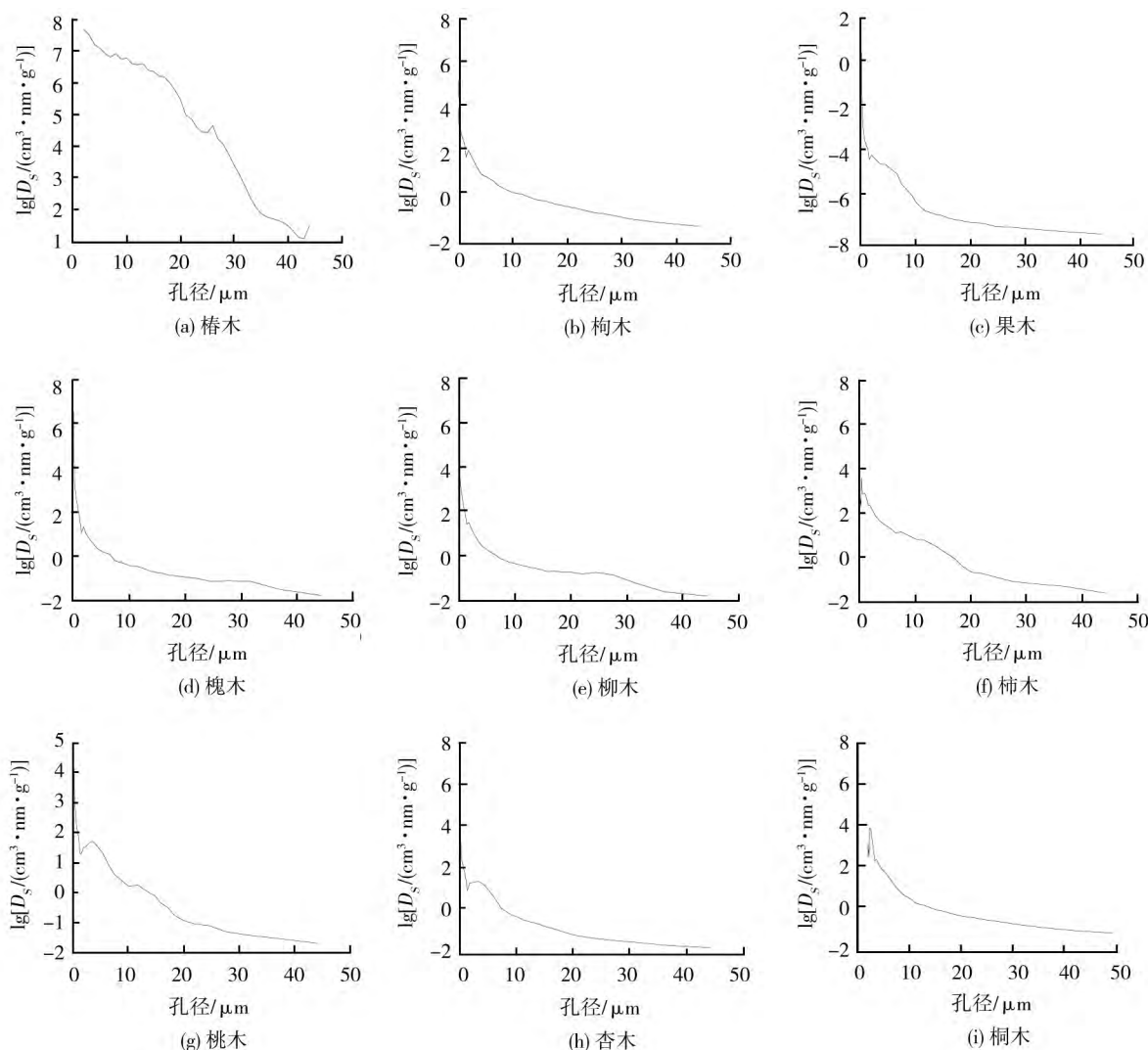


图 2 生物炭材料在孔径小于 50 μm 区间的孔表面积分布曲线

Fig. 2 Pore surface area distribution curves of biochars with pore diameter less than 50 μm

进行最小距离系统聚类分析,结果如图 3 所示。可以看出,9 种材料生物炭分为 4 大类,果木、柳木、槐木、杏木为微孔类,栲木、椿木为小孔类,柿木、桃木为中孔类,桐木为大孔类。

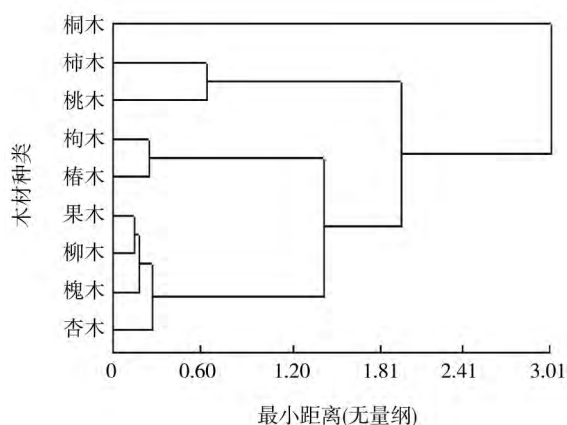


图 3 聚类分析图

Fig. 3 Diagram of cluster analysis

3 结论

不同木材在一定温度下干蒸裂解得到的生物炭的孔结构决定着该材料的各种物理、化学特性。由于碳化后的材料惰性比较强烈,生物炭在各个领域的应用主要取决于其吸附性能,无论是在农业应用中对水的吸附还是在环境领域应用中对重金属、有机污染物的吸附,其特性是直接或者间接地由生物炭内在的孔结构决定。可用于制造生物炭的材料多种多样,本研究中选取了比较常见的 9 种树木,在 450 °C 的条件下干蒸裂解制备了生物炭。

1) 利用压汞仪进行压汞测试,测定生物炭孔体积、比表面积、孔径分布,得出了 9 种生物炭材料中孔隙率最大的为果木,其值为 53.13%,最小孔隙率为桃木,其值为 44.38%。

2) 通过对生物炭的孔比表面积和孔体积分布进行分析,得出了 9 种生物炭中小孔和微孔数量较多的为

(下转第 31 页)

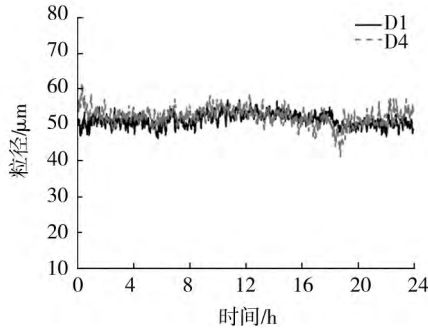


图10 相同磨煤机不同送粉管道煤粉细度

Fig. 10 Pulverized coal size of different coal pipes in same mill

细度分配不均衡,可以依据该系统测量结果对煤粉磨煤机或分配器进行检修或调整。

4.4 不同磨煤机送粉管道煤粉细度

不同磨煤机送粉管道煤粉细度监测结果如图11所示。由图可知,煤磨D运行较为稳定,而煤磨E运行过程中煤粉细度波动较大,对于制粉系统运行来说,应对煤磨E进行检修维护。

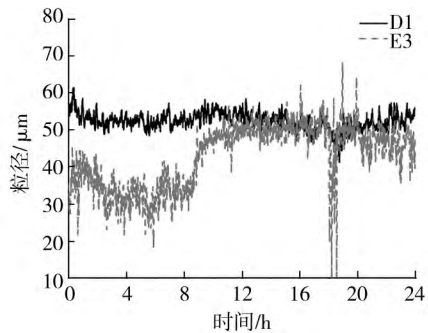


图11 不同磨煤机送粉管道煤粉细度

Fig. 11 Pulverized coal size in different mills

(上接第27页)

槐木和杏木,大孔和中孔数量较多的为桃木和桐木。

3)通过聚类分析可将生物炭材料分为微孔类、小孔类、中孔类和大孔类4类材料,其中微孔类有果木、柳木、槐木、杏木,小孔类有构木、椿木,中孔类有柿木、桃木,桐木为大孔类。通过对孔大小进行分类可为生物炭材料的工程应用提供理论指导。

参考文献(References):

- [1] SHRESTHA G, TRAINA S J, SWANSTON C W. Black carbon's properties and role in the environment: a comprehensive review [J]. Sustainability, 2010, 2 (1): 294-320.
- [2] 张文玲,李桂花,高卫东. 生物质炭对土壤性状和作物产量的影响 [J]. 中国农学通报, 2009(17): 153-157.
- [3] LEHMANN J, JOSEPH S. Biochar for environmental management: science and technology [M]. London: Earthscan, 2009: 22-29.

5 结论

1)研制的电厂煤粉细度在线监测系统可实现电厂锅炉煤粉管路中煤粉细度的实时在线监测,并且通过取样离线分析结果验证,系统在线测量结果具有可信度。

2)基于各煤粉管道煤粉细度监测结果,可以很好地了解各煤粉管道中煤粉细度情况,据此可实现对磨煤机工况的优化调整,同时还可以针对输送管内煤粉细度稳定情况确定是否应对磨煤机进行检修。

3)该方法及系统不仅可以在线监测电厂锅炉煤粉细度,还可以用于其他粉体运输的颗粒细度参数的在线测量,如化工、建材、医药等领域。

参考文献(References):

- [1] 陈刚. 锅炉原理 [M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2012.
- [2] 鄢晓忠,陈冬林,刘亮,等. 煤粉细度对燃烧特性影响的实验研究 [J]. 动力工程, 2007, 27 (5): 682-686.
- [3] 赵渝渝,陈冬林,陈荐,等. 燃煤锅炉煤粉细度的选择与分析 [J]. 武汉大学学报: 工学版, 2001, 34 (2): 66-69.
- [4] 王全钢,阎维平,陈吟颖. 基于单一煤粉细度筛分数据计算煤粉平均直径的方法 [J]. 锅炉技术, 2007, 38 (3): 43-45.
- [5] CAI Xiaoshu, LI Junfeng, OUYANG Xin. In-line measurement of pneumatically conveyed particles by a light transmission fluctuation method [J]. Flow Measurement and Instrumentation, 2005, 16 (5): 315-320.
- [6] QIN Shouxuan, CAI Xiaoshu. Indirect measurement of the intensity of incident light by the light transmission fluctuation method [J]. Optics Letters, 2011, 36 (20): 4068-4070.
- [7] 蔡小舒,潘咏志,吴伟亮,等. 电厂煤粉粒径、浓度和速度的在线测量技术研究 [J]. 动力工程, 1999, 19 (6): 466-470.
- [8] 吴伟亮. 气固两相流测量技术及在电厂煤粉管道在线监测应用的研究 [D]. 上海: 上海理工大学, 1999.

[4] 王蕾,张福勤,夏莉红,等. 压汞法分析 C-C 复合材料平板的孔隙结构 [J]. 矿冶工程, 2009, 29 (4): 95-98.

[5] 常东武. 压汞法测量孔隙时减小误差的方法及分析 [J]. 实验技术与管理, 2003, 20 (5): 76-80.

[6] 刘培生. 多孔材料孔率的测定方法 [J]. 钛工业进展, 2005, 22(6): 34-37.

[7] 王玉珑,曹振雷,王燕忠. 采用汞压入法测量纸张微孔分布和孔隙率 [J]. 中国造纸, 2006, 25 (3): 19-21.

[8] 陈三强,刘永忠,程光旭,等. 用压汞法计算冻干物料的表面分形维数 [J]. 食品科学, 2004, 25 (7): 25-28.

[9] LEÓN y LEÓN C A. New perspectives in mercury porosimetry [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1998, 76/77: 341-372.

[10] NAGPAL N K, BOERSMA L, DEBACKER L W. Pore size distributions of soils from mercury intrusion porosimeter data [J]. Pore Size Distributions of Soils, 1972, 36 (2): 264-267.

[11] 邢德山,阎维平. 用压汞法分析工业半焦的孔隙结构特征 [J]. 华北电力大学学报, 2007, 34 (5): 57-63.