

氮吸附法分析生物质焦孔隙结构

林晓芬¹, 张军², 尹艳山², 盛昌栋²

(1 福建交通职业技术学院, 福建 福州 350007; 2 东南大学能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

摘要: 采用氮吸附法对4种生物质焦(稻壳、树叶、玉米秆、棉花秆)的孔隙结构进行测量, 结果表明, 不同种类焦样的比表面积和孔径分布有明显差别, 树叶的比表面积最大, 为 $242.21\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 玉米秆的比表面积最小, 为 $0.81\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。850℃时, 稻壳、树叶、玉米秆焦样的孔径分布曲线在微孔和中孔范围各有一个分布峰, 而棉花秆焦样的孔径分布曲线只在中孔范围内出现一个分布峰。热解温度是影响孔隙结构的一个重要因素, 在高温条件下, 同步热解得到的焦样的比表面积较大, 微孔较多。在本研究中, 600℃、850℃的稻壳焦样和850℃的树叶焦样具有较大的比表面积, 比较适合做吸附剂。

关键词: 生物质焦; 氮吸附法; 比表面积; 孔径分布

中图分类号: X 131.1; X 51

文献标识码: A

Porosity of biomass chars studied by using nitrogen adsorption method

LIN Xiao-fen¹, ZHANG Jun², YIN Yan-shan², SHENG Chang-dong²

(1. Fujian Communication Technology College, Fuzhou Fujian 350007, China;

2. College of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China)

Abstract: Porosities of 4 biomass chars of rice hull, tree leaf, cornstalk and cotton stem were studied using the N_2 adsorption method. The special surface area (SSA) and pore size distribution were obtained for the samples. The results showed that there were significant differences in SSA and pore size distribution among the biomass chars. The largest SSA was $242.21\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, while the smallest $0.81\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. At the pyrolysis temperature of 850℃, the pore size distributions of rice hull, tree leaf and cornstalk char peaked in the micropore and the mesopore ranges. In contrast, the cotton stalk char had only one peak in the mesopore range. The pyrolysis temperature considerably affected the porosity. Synchronous heating resulted in larger SSA and more fine pores than asynchronous condition. In this study, it was found that chars obtained at 600℃ or 850℃ for rice hull and 850℃ for tree leaves had the largest SSA. Therefore, they were considered more suitable to be used as adsorbents.

Key words: biomass chars; nitrogen adsorption method; special surface area; pore-size distribution

利用吸附剂来脱除烟气中的污染物是燃煤污染控制技术研究的一个重要方向, 其中炭基吸附剂(活性炭、活性焦)由于具有吸附率高和能同时吸附脱除多种污染成分的特点, 已引起国内外专家的广泛兴趣。活性炭和活性炭纤维已被广泛而深入的研究^[1]。活性炭一般产自生物质, 活性高, 是一种很好的吸附剂, 但其生产过程复杂、成本高, 生产过程主要是热解和活化两部分^[2]。国内外学者制取生物质焦常见的是采用谷壳和椰壳, 并对其孔隙结构和吸附性能进行了研究。在利用吸附脱除烟气污染物过程中, 吸附剂的孔隙结构(尤其是微孔含量)是影响其吸附性能的重要参数之一。微孔含量越多, 比表面积越大, 多孔物质的吸附能力就越强。笔者曾采

用压汞法对生物质焦大孔及部分中孔范围内的孔隙结构进行了研究^[3], 据此提出了以生物质热解焦作为吸附剂的方法^[4]。用这种方法, 吸附剂的生产过程简单, 只进行热解并未进行活化, 且热解产生的气体可作为再燃燃料还原燃煤产生的 NO_x , 从而实现生物质能的综合利用^[5-6]。本文则利用氮吸附法对焦样中、微孔范围内的孔隙结构进行研究。

1 材料与方法

1.1 原料和仪器

本试验采用江苏南京地区生长的稻壳、法国梧桐树叶、玉米秆、棉花秆。原料在使用前, 进行干燥后破碎。试验采用氮吸附法测量生物质焦的中微

收稿日期: 2009-03-11 初稿; 2009-05-15 修改稿

作者简介: 林晓芬 (1981-), 女, 硕士研究生, 研究方向为生物质炭的脱硫脱氮性能、热能工程 (E-mail: Lxf lotus@sina.com)

通讯作者: 张军 (1963-), 男, 教授, 博士, 研究方向为燃煤污染控制和生物质能利用、热能工程

基金项目: 国家自然科学基金 (50276012)

孔范围内的孔结构。试验仪器为南京师范大学动力工程学院提供的 NV-1000 型比表面积测定仪。

1.2 焦样的制取

为了解生物质焦孔隙的不规则性, 对稻壳、树叶、玉米秆、棉花秆等 4 种生物质在 600 °C、异步热解、停留时间 10 min 的条件下在马福炉中热解制焦; 为了解热解条件对生物质焦孔隙结构的影响, 在不同温度 (400 °C、500 °C、600 °C、850 °C) 和不同热解步调 (异步、同步) 的条件下对生物质进行热解制焦。异步制焦是指先将马福炉升温到热解温度, 再把生物质放入马福炉中热解停留 10 min; 同步制焦指把生物质放入马福炉中随马福炉一起升温至热解温度再停留 10 min。将制得的焦样进行筛分, 选取 1~3 mm 的焦样进行分析。由于样品组成均匀, 制焦的试样量大, 因此试验的重复性好。在氮吸附法的条件下, 吸附剂的比表面积通过 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方法计算得到, 平均孔径和孔容通过 BJH (Barrett-Johner-Halenda) 方法计算得到^[7-8]。

2 结果与分析

2.1 焦样比表面积

从表 1 可知, 氮吸附法测得的生物质焦的比表面积差别很大, 其中比表面积最大的是 850 °C 同步热解的树叶焦样, 为 $242.21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 最小的是 400 °C 异步热解的玉米秆焦样, 为 $0.81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在所测量的 24 个焦样中, 比表面积小于 $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的焦样有 1 个, 比表面积 $1 \sim 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的焦样有 4 个, 比表面积 $10 \sim 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的焦样有 12 个, 比表面积大于 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的焦样有 6 个。

热解步调对比表面积有影响, 从表 1 中可以看到, 总体而言, 同步制焦条件下, 焦样的比表面积比异步条件下的相对要大, 这一点在热解温度为 850 °C 时表现得最为明显。这是因为在同步制焦条件下, 焦样在马福炉里停留的时间较长, 从而热解的时间较长, 挥发分析出的更多, 有利于孔隙的形成, 因此比表面积较大。

从表 1 可以看出, 热解温度对焦样的比表面积影响很大。在异步制焦条件下, 随着热解温度的提高, 稻壳、树叶和玉米秆焦样的比表面积增大, 而棉花秆焦样比表面积减小。前三种焦样比表面积增加是由于温度越高, 焦样所含的挥发分析出的更彻底, 从而形成更多的孔隙结构, 因此比表面积增加。对比孔径分布(图 1)分析可以看到, 随着热解温度升高, 稻壳、树叶和玉米秆焦样的孔径分布曲线在微孔

部分都出现了分布峰, 而棉花秆则没有。这说明当热解温度升高时, 如果焦样中有形成更多的微孔结构, 那么焦样的比表面积会增大, 如果没有则不会。棉花秆焦样的比表面积随着热解温度的升高而减小, 可能是由于焦样中的微孔在高温下熔融贯通形成中、大孔所致。在同步制焦条件下, 稻壳和树叶焦样的比表面积也是随温度的升高而增大。

表 1 生物质焦样的孔隙结构特征参数

Table 1 Porous characteristics of various biomass chars

制焦条件	生物质	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 (nm)	孔容 ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
400 °C	稻壳	1.70	6.67	0.002830
	树叶	1.18	2.50	0.000739
	玉米秆	0.81	2.52	0.000512
	棉花秆	/	/	/
500 °C	稻壳	11.90	3.71	0.011000
	树叶	11.26	3.60	0.010100
	玉米秆	18.60	2.55	0.011900
	棉花秆	75.77	2.16	0.040900
600 °C	稻壳	102.80	2.83	0.072700
	树叶	63.49	2.97	0.047200
	玉米秆	27.61	2.79	0.019300
	棉花秆	44.65	2.87	0.032100
850 °C	稻壳	165.65	2.49	0.103000
	树叶	157.56	3.02	0.119000
	玉米秆	88.22	2.74	0.060500
	棉花秆	42.35	2.90	0.030700
400 °C	稻壳	3.31	5.53	0.004581
	树叶	1.01	3.29	0.000834
	稻壳	19.63	2.87	0.014110
	树叶	16.13	4.66	0.018800
500 °C	稻壳	101.81	2.52	0.064170
	树叶	47.13	3.20	0.037680
	稻壳	223.13	2.34	0.130700
	树叶	242.21	2.63	0.159300

2.2 焦样孔径分布

焦样的孔径分布曲线如图 1~3 所示, 横坐标是焦样的孔径 d (nm) 以 2 为底取对数以后的数值 (取对数为的是方便画图), 纵坐标是焦样在对应孔径下的孔容, 单位 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$, V 表示孔容, d 表示孔径。

根据国际理论与应用化学协会 (IUPAC) 颁布的标准, 多孔物质的孔可按孔径大小分为: 孔径大于 50 nm 的大孔, 孔径为 2~50 nm 的中孔, 孔径小于 2 nm 的微孔。从图 1 中可以看到不同生物质焦的孔径分布差别较大。随热解温度的升高, 稻壳、树叶、玉米秆焦样的中微孔含量均有增加, 而棉花秆焦样只有中孔含量增加。

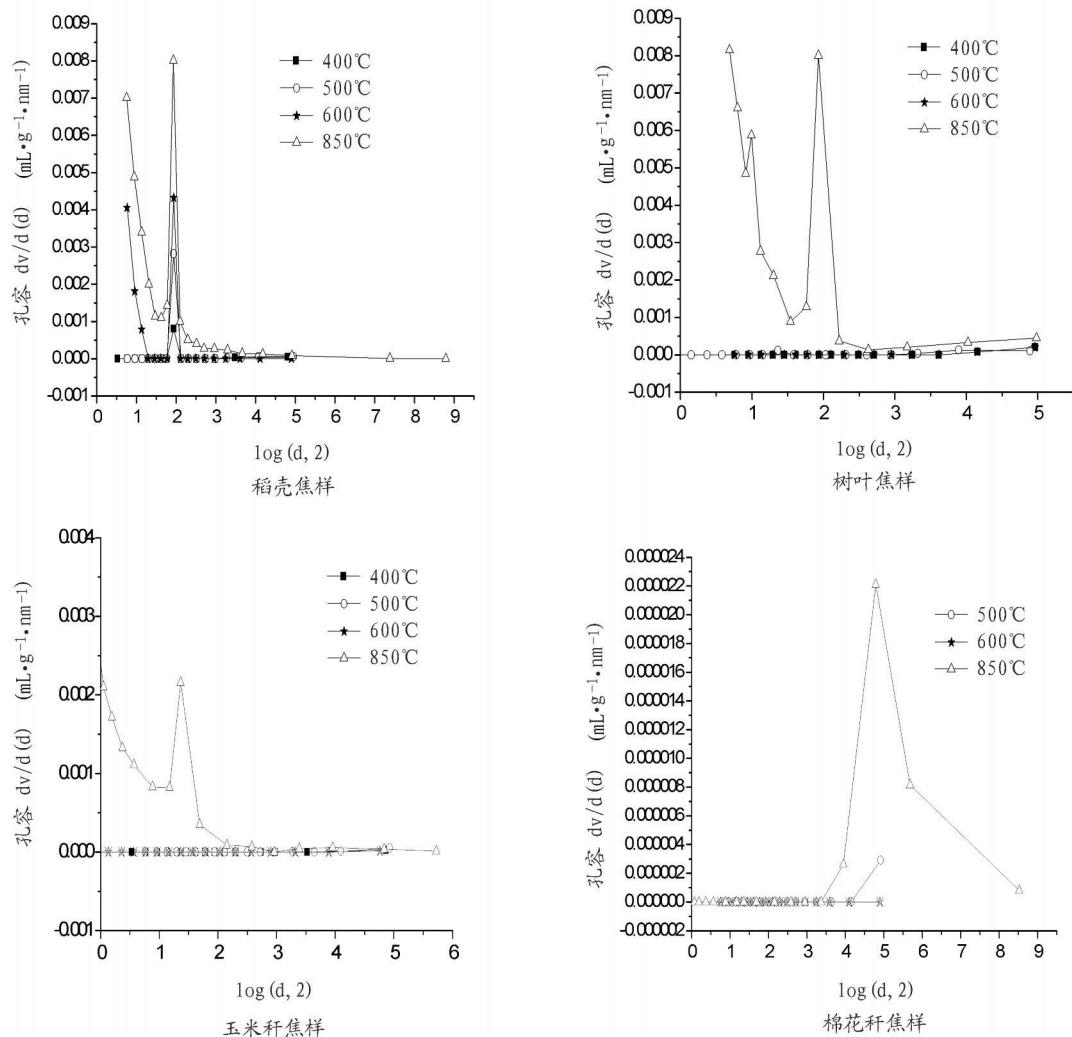


图 1 异步热解条件下热解温度对焦样孔径分布的影响

Fig 1 Effect of temperature on chars' pore size distribution under asynchronous pyrolysis condition

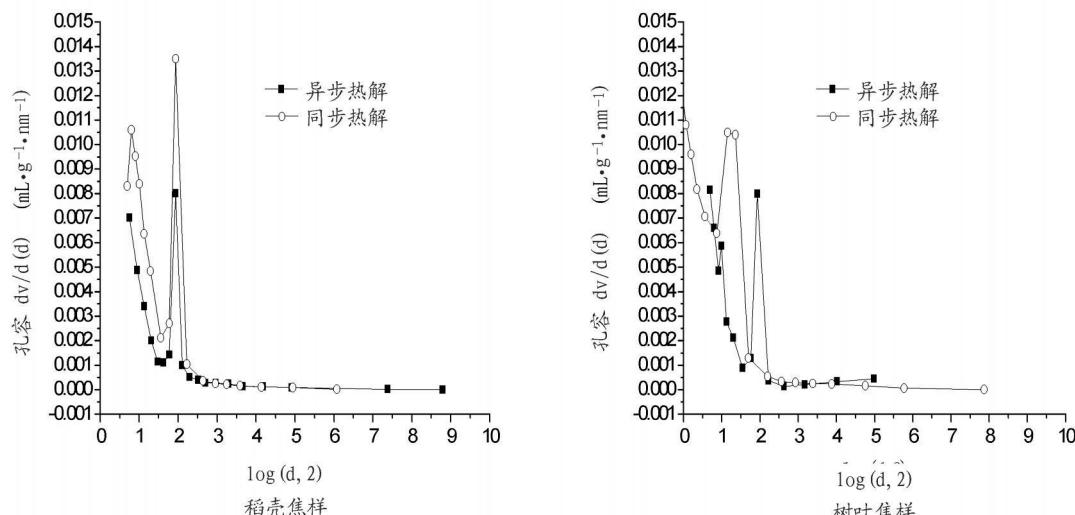


图 2 850°C下热解步调对焦样孔径分布的影响

Fig 2 Effect of pyrolysis process on chars' pore size distribution at 850°C

稻壳焦样孔径分布曲线主要有两个分布峰, 其中一个在微孔范围内, 另一个在孔径约为4 nm的地方, 并且其分布峰随温度增大而升高。树叶焦样孔径分布曲线在热解温度为850℃时出现两个分布峰, 一个在微孔范围内, 另一个也出现在孔径为4 nm的地方。玉米秆焦样的孔径分布曲线在热解温度升高到850℃时才出现了两个明显的分布峰, 一个在微孔范围内, 一个在孔径为2.8 nm左右的地方。而棉花秆焦样的孔径分布曲线只有一个分布峰, 在孔径为32 nm左右的地方。

在850℃下, 同步与异步焦样的孔径分布规律差不多(图2), 总的看来, 同步制焦条件下焦样孔径分布曲线的分布峰较异步的为高, 其中、微孔数量较多, 因此比表面积也较大。

将异步热解850℃的稻壳、树叶、玉米秆、棉花秆4种生物质焦样的孔径分布曲线相比较, 如图3所示, 稻壳和树叶的中、微孔比较丰富, 其次是玉米秆, 而棉花秆的微孔很少。

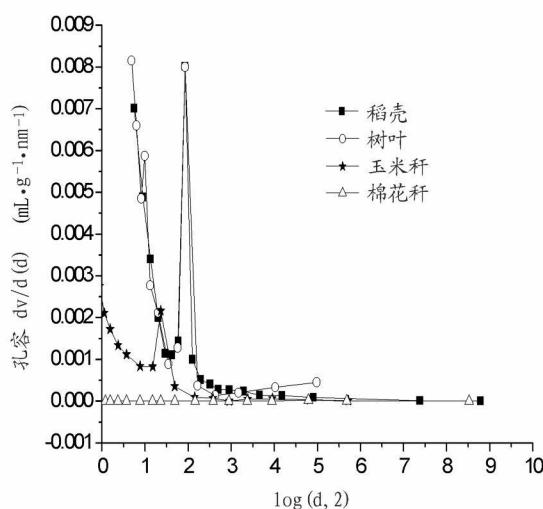


图3 异步热解850℃条件下4种生物质焦的孔径分布

Fig 3 Pore size distribution of 4 biomass chars by asynchronous pyrolysis at 850°C

3 结论与讨论

3.1 氮吸附法测定的不同焦样的比表面积差别很大, 其中树叶的比表面积最大。

3.2 热解温度对比表面积有很大影响。在4种生物质中, 稻壳、树叶和玉米秆焦样的比表面积随温度升高而增大, 棉花秆焦样的比表面积随温度升高而减小。热解步调对比表面积的影响主要表现在高温下, 此时同步热解焦具有更大的比表面积。

3.3 不同生物质焦的孔径分布也不尽相同。热解温度越高, 微孔越丰富。850℃时, 同步焦样的微孔含量比异步焦样的更丰富些。不同生物质种类焦样的孔径分布差别较大; 而不同热解条件下同一生物质焦样的孔径分布曲线较为相似。稻壳、树叶、玉米秆焦样的孔径分布曲线都在微孔和中孔的范围内出现分布峰, 而棉花秆焦样的孔径分布曲线只在中孔的范围内出现了分布峰。

3.4 相比煤基活性炭1000 m²·g⁻¹左右的比表面积, 生物质焦的比表面积较小。在本试验所制取的焦样当中, 600℃、850℃稻壳焦样和850℃树叶焦样的比表面积相对较大, 比较适合用做吸附剂。

参考文献:

- [1] 李志红, 上官炬, 李春虎, 等. 活性半焦脱除烟气中SO₂的研究进展 [J]. 太原理工大学学报, 2002, 33 (2): 179- 188.
- [2] PAUL T W, ANTON R R High grade activated carbon matting derived from the chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste [J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2004, 71: 971- 986.
- [3] 林晓芬, 尹艳山, 李振全, 等. 压汞法分析生物质焦孔隙结构 [J]. 工程热物理学报, 2006 (增刊2): 187- 190.
- [4] 张军, 林晓芬, 印佳敏, 等. 生物质焦脱硫性能实验研究 [J]. 工程热物理学报, 2005, 26 (3): 537- 539.
- [5] 齐国利, 董梵, 徐艳英. 生物质热解气化技术的现状、应用和前景 [J]. 节能技术, 2004, 22 (5): 17- 19.
- [6] ZHANG J, LIN X F, SHENG C D, et al. Simultaneous removal of SO₂ and NO from a flue gas using biomass chars as a sorbent [C] // Proceeding in Sino-Australia Symposium on Advanced Coal Utilisation Technology: 364- 372.
- [7] 田英姿, 陈克复. 用压汞法和氮吸附法测定孔径分布及比表面积 [J]. 中国造纸, 2004, 23 (4): 21- 23.
- [8] MERRAOUI M E, TAMAI H, YASUDA H, et al. Pore structures of activated carbon fibers from organometallics/pitch composites by nitrogen adsorption [J]. Carbon, 1998, 36 (12): 1769- 1776.

(责任编辑: 刘新永)