

木材炭化机理的研究

——炭化方法和炭化条件对杉木间伐材炭化物物性的影响



HUANG B

黄彪¹, 高尚愚²

(1. 福建农林大学 材料工程学院, 福建 福州 350002;

2. 南京林业大学 化工学院, 江苏 南京 210037)

摘 要: 采用一步炭化法与二步炭化法, 加盖炭化法与未(不)加盖炭化法对杉木间伐材木屑在不同炭化条件下进行热解研究, 同时结合元素分析方法, 探讨了杉木间伐材木屑炭化的固体产物得率及其基本性质的变化规律。研究表明: 炭化温度在 400 ~ 600 °C 之间, 炭化物得率下降十分明显, 此后相对趋于恒定; 加盖炭化法的得率高于未加盖法; 升温速率对炭化物得率有较大影响。无论是一步炭化法还是二步法, 炭化氛围气为空气时的炭化物固定碳含量及炭化物的还原性较氮气高。无论氛围气体是空气还是氮气, 炭化物的还原性均随着炭化温度升高而升高。

关键词: 木质炭化物; 杉木间伐材; 炭化机理

中图分类号: TQ351.2

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 2417(2005) S0 - 0095 - 04

STUDY ON MECHANISM OF WOOD CARBONIZATION

——Effect of Carbonization Method and Condition on the Property of Chinese Fir Charcoal

HUANG Biao¹, GAO Shang-yu²

(1. College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;

2. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: By techniques of one-step and two-step carbonization, capped and uncapped carbonization, with carbon dioxide, nitrogen, oxygen, air and their mixture as atmosphere gas, respectively, pyrolysis experiments on the thinning wood of Chinese fir, one of the fastest growing tree species in Southern China, are carried out. With special focuses on basic pyrolysis process of its sawdust and the affecting patterns on carbonized materials under different carbonization conditions, comprehensive analyses on yield of carbonized material and variation patterns are conducted. Furthermore, in combination with element analysis, variation patterns of carbon, hydrogen, oxygen contents are also analyzed. The results reveal that the yield of the charcoal falls distinctly between 400 - 600 °C, hereafter, the yield gets to constant. The charcoal yield of capped carbonization method is higher than that of the uncapped. Fixed carbon content of the charcoal in air atmosphere is higher than that in N₂ atmosphere, no matter whether the carbonized method is one-step or two-step. The reduction degree of charcoal in air atmosphere is higher than that in N₂ atmosphere. Moreover, the reductivity is increased with the rise of carbonization temperature.

Key words: wood charcoals; thinning wood of Chinese fir; carbonization mechanism

自古以来,木炭作为家庭用燃料与人类有着密切关系,但过去木质炭化物大多作为燃料用,利用价值低,对木炭相关之研究更是渐被忽视,近年来木炭在燃料以外的新用途受到了很大关注^[1],研究者希望通过对木质炭化物热解机理与高功能化的研发使古老的木炭衍化为新颖的功能性材料,从而产生更

收稿日期: 2004 - 09 - 20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30371140); 福建省教育厅科技计划项目(JA05230)

作者简介: 黄彪(1966 -), 男, 福建古田人, 教授, 博士, 主要从事林产化学与工业的研究。

高的经济、社会和生态效益^[2-5]。

杉木是我国特有的重要速生用材树种,在我国森林蓄积量和木材生产中占有十分重要的地位。据统计 2002 年杉木间伐材产量大约为 379.69 万 m³^[6],同时还有大量的山场剩余物。由于世界天然林资源不断减少,许多国家和地区实行了天然林保护工程。充分利用加工剩余物来生产炭产品,以缓解木炭供需矛盾,更受到许多国家或地区的高度重视。在木质材料的热解机理方面,国外特别是日本的研究者进行过较多研究^[1,5,7],国内一些研究者在这方面也开展了许多研究^[8-11]。

考虑到不同原料的炭化过程及产物的各种性能均存在很大差异,作者对我国南方主要速生树种之一的杉木的大量间伐材的炭化理论方面及其炭化物应用进行深入的研究,以期扩大其用途,充分利用其价值。同时以杉木为代表,应用现代分析手段进一步揭示木质材料的炭化过程和热解机理,从而最大限度地利用木材资源。

1 实验

1.1 原料制备

实验材料:福建南平市西芹 6 年生杉木间伐材。将杉木屑经粒径 0.9 mm(20 目)和 0.3 mm(60 目)二级筛网,取粒径 0.3~0.9 mm 杉木屑作为原料。将杉木屑置于烘箱中于 105 ℃干燥 2 h。

1.2 炭化试样制备

称取约 60 g 干燥后的杉木间伐材木屑盛于容器中,再放入炭化炉中,以升温速度 5 和 10 ℃/min,升至规定温度(400、500、600、700、800 和 900 ℃)炭化,达到最高温度后,保持一段时间(60 min,或者根据需要)后自然冷却,制成试样,在炭化过程中根据要求分别连续通入 N₂、O₂、CO₂ 等氛围气,流量范围 0.05~0.5 L/min,根据拟定的实验方案,采用不同炭化方法制备炭化物试样。

1.2.1 一步炭化法与二步炭化法 采用日本制高温电阻炉(KDFS.70 型,可程序升温,并可通载气,最高温度可达 1 100 ℃),根据 1.2 节对干燥后原料进行一步炭化和二步炭化,制备炭化物试样。两者的升温速度均为 10 ℃/min,到达规定温度后保温时间分别为 0.5、1 和 1.5 h。一步法的炭化最终温度为 400、500、600、700、800、900 和 1 000 ℃;其试样在本文中不加特别标注。二步法是将一步法 500 ℃ 下炭化所得的产物再进行第二次炭化,炭化温度分别取 500、600、700、800、900 ℃。之所以进行二步法炭化实验,是因为考虑到农村烧制出售的木炭,其炭化温度一般在 500 ℃ 左右,为了使这些资源能得以充分利用,有必要对其进行研究。

1.2.2 加盖炭化法与不加盖炭化法 为了模拟民间沿用的焖烧炭化法,1.2 节炭化试样制备过程中采用了在炭化容器上加盖的方法(加盖炭化法)和不加盖的方法(未加盖炭化法)两种方法进行了实验。

1.3 原料及其炭化产物的性质测定

1.3.1 原料水分测定 精确称取 1 g(准确至 0.000 1 g)未干燥的杉木屑于洁净烘干恒重的扁形称量瓶中,置于烘箱中于 100~105 ℃烘 4 h,将称量瓶取出置于干燥器中,冷却至室温后,称量,再移入烘箱,继续烘干 1 h,冷却称质量,直至质量恒定为止。两次测定平行实验误差不得大于 0.2%。

1.3.2 炭化物的灰分、挥发分、固定碳的测定 炭化物的灰分、挥发分、固定碳的测定分别参照木质活性炭实验方法的国家标准 GB/T 12496.3-1999 和 GB/T 12496.4-1999 所述方法进行。挥发分的测定参照木炭中挥发分的测定方法进行。

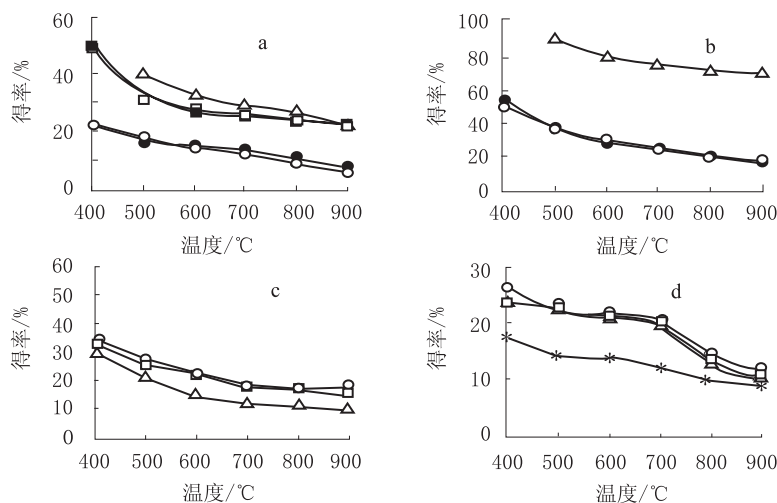
1.3.3 炭化物的 C、H、O、N 元素分析研究 用德国 Elementar 公司生产的 Vario EL III CHN 元素分析仪,在试样量 1.893~1.996 mg、压力为 101 kPa 条件下,分析炭化物的 C、H 和 N 值(以质量分数计),O 元素值则按下式计算:

$$W_o = [1 - (W_c + W_h + W_n)] \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 炭化条件对炭化物得率、固定碳的影响

对不同炭化温度及氛围气体下木炭得率及固定碳的含量等进行了研究,结果见图1及图2。



a. N₂:慢速炭化 slow carbonization:—○— 未加盖 uncapped; —□— 加盖 capped; —△— 二步法 two-step way
快速炭化 fast carbonization:—●— 未加盖 uncapped; —■— 加盖 capped
b. 空气 air:—○— 慢速炭化 slow carbonization; —●— 快速炭化 fast carbonization; —△— 二步法 two-step way
c. N₂ + O₂:—○— N₂ + 0.5% O₂; —□— N₂ + 1% O₂; —△— N₂ + 5% O₂
d. N₂ + CO₂:—○— N₂ + 1% CO₂; —□— N₂ + 3% CO₂; —△— N₂ + 5% CO₂; —*— N₂ + 10% CO₂

图1 炭化气氛及方式对木炭得率的影响

Fig.1 Effects of carbonization mode and atmosphere gas on charcoal yield

结果表明,随着炭化温度升高,炭化物得率下降。对于氮气氛围气来说,在400~500℃之间得率下降十分明显,500℃过后降低不太大,相对趋于恒定;对于氮气加氧气氛围气来说,在400~600℃之间得率下降十分明显,600℃过后降低减缓,相对趋于恒定;对于氮气加CO₂氛围气来说,在400~500℃之间得率下降十分明显,500~600℃之间得率相对保持恒定,600℃过后得率又开始下降,直到800℃过后降低速度才减缓;对于空气氛围气来说,在400~600℃之间得率下降十分明显,600℃过后以较均匀速度下降。

由图1(a)可见,加盖法的得率高于未加盖法。这是因为在未加盖法中,大部分焦油物质在炭化过程中被氛围气带走,这样得率便降低。

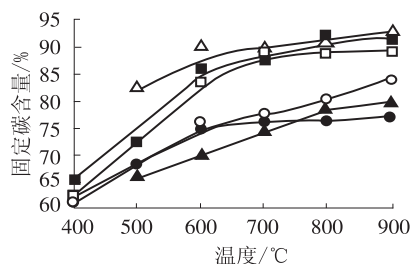
对于未加盖法,在550℃之前,慢速炭化(5℃/min)的炭化物得率高于快速炭化(10℃/min);在550℃之后,则是快速炭化的炭化物高于慢速炭化的。加盖法,在500℃之前与800℃之后,升温速率对得率影响不大,500~800℃时,慢速炭化的炭化物得率高于快速炭化的。

由图1(c)可看出,随着炭化氛围气体中含氧量的增加,得率下降,当含氧量达到5%时,炭化物得率降低明显。相似的情况亦发生在N₂+CO₂氛围气中,见图1(d)。

由图2可知,炭化物中的固定碳含量随着炭化温度升高而升高。无论是一步法,还是二步法,炭化氛围气为空气的炭化物中的固定碳含量都大于氮气的。

2.2 炭化温度对炭化物元素组成的影响

不同炭化温度下的炭化物元素组成见表1。从表1可知,炭化物中的碳含量随着炭化温度升高而



N₂:—○— 10℃/min; —●— 5℃/min;
空气 air:—□— 10℃/min; —■— 5℃/min
—△— 空气二步法 two-step way in air atmosphere;
—▲— N₂ 二步法 two-step way in N₂ atmosphere

图2 炭化气氛及方式对固定碳含量的影响

Fig.2 Effects of carbonization mode and atmosphere gas on fixed carbon content of charcoal

升高,而氢、氧含量则相反。炭化物的还原能力与其碳、氢及氧含量高低有着密切联系,若炭化物中的碳、氢含量高,氧含量低,则该炭化物的还原性高,故炭化物还原性高低可由炭化物中(C+H)/O的摩尔比来判定,此值高则炭化物还原性高。本实验所得温度与炭化物中(C+H)/O的摩尔比关系亦见表1。由表1还看出,无论氛围气体是空气还是氮气,炭化物的还原性随着炭化温度升高而升高。氛围气体是空气的炭化物还原性大于氮气的。在氮气氛围气下,炭化物的还原性随着炭化温度升高而缓慢增大;而在空气氛围下,400~700℃所得到的炭化物的还原性随着炭化温度升高而快速增大,700℃后变化不大基本保持平稳。

表1 不同炭化温度的炭化得率及所得炭化物元素组成
Table 1 Elemental composition and yield of charcoal prepared under different temp.

氛围气 atmosphere	炭化温度/℃ carbonized temp.	元素组成 elemental composition/%				(C+H)/O 摩尔比 (C+H)/O molar ratio
		C	H	O	N	
氮气 N ₂	400	64.3	4.5	30.7	0.5	5.1
	500	76.4	2.5	20.6	0.5	6.9
	600	77.6	2.5	19.4	0.5	7.4
	700	80.0	2.1	17.4	0.5	8.1
	800	81.3	1.8	16.4	0.5	8.4
	900	83.6	1.8	14.1	0.5	9.9
空气 air	400	70.8	3.9	24.8	0.5	6.3
	500	79.6	2.6	17.3	0.5	8.5
	600	84.5	2.4	12.6	0.5	12.0
	700	89.3	1.9	8.3	0.5	18.0
	800	89.7	1.7	8.1	0.5	18.1
	900	90.1	1.6	7.8	0.5	18.6

3 结论

3.1 随着炭化温度升高炭化物得率下降,一般在400~600℃之间得率下降十分明显,此后降低不太大,相对趋于恒定;加盖炭化法的得率高于未加盖法;随着炭化氛围气体中含氧量的增加,得率下降;同时升温速率对炭化物得率亦有影响。

3.2 炭化物的固定碳含量随着炭化温度升高而升高。无论是一步炭化法还是二步法,炭化氛围气为空气时的炭化物固定碳含量较氮气时大。

3.3 无论氛围气体是空气还是氮气,炭化物的还原性均随着炭化温度升高而升高。氛围气体是空气的炭化物还原性大于氮气的。

参考文献:

- [1] 今村佑嗣. 木炭からのカボン機能性材料の開発[J]. 触媒, 1999, 41(4): 254-258.
- [2] 成代進. 木炭・木酢液の特性新しい利用[J]. 木材工業, 1993, 48(12): 565-589.
- [3] 黄彪, 高尚愚. 杉木间伐材热解处理制取吸油材料的研究[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(1): 69-72.
- [4] 黄彪, 高尚愚. 木质炭化物对苯、三氯甲烷蒸气吸附性能的研究[J]. 林业科学, 2004, 40(3): 140-143.
- [5] 石原茂久. 木質系炭素材料素材開発の新しい展開[J]. 木材学会誌, 1996, 42(8): 717-723.
- [6] 国家林业局. 2002年全国林业统计主要指标[EB/OL]. <http://www.forestry.gov.cn/lytj>.
- [7] DAVID N S H. Wood and Cellulosic Chemistry [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1991. 688.
- [8] 黄彪. 间伐材杉木的炭化理论及其在环境保护中应用的研究[D]. 南京: 南京林业大学博士论文, 2004.
- [9] 余玮, 吴新华. 八种原料及其主要成分热解的研究——木材热解机理初探[J]. 林产化学与工业, 1989, 9(3): 13-22.
- [10] 施荫锐, 唐启凤, 赵玉明. 椰子壳制活性炭的研究——椰子壳的炭化[J]. 林产化学与工业, 1986, 6(2): 23-28.
- [11] 胡云楚, 陈茜文, 周培疆, 等. 木材热分解动力学研究[J]. 林产化学与工业, 1995, 15(4): 45-49.