浙 江 农 林 大 学 学 报, 2011, **28**(5): 771 - 774 Journal of Zhejiang A & F University

基于分形理论的竹炭孔隙度与比表面积的探索

曹欢玲,李文珠,宋源普,陈茂军

(浙江农林大学 工程学院,浙江 临安 311300)

摘要: 竹炭孔隙的空间分布十分复杂。根据分形理论和竹炭多孔状及各向异性的构造特征,参照竹炭扫描电镜照 片,模仿 Sierpinski 地毯的构造方法,运用 Matlab 软件建立了一个描述竹炭孔隙空间分布状况的随机分形模型,并给 出分形模型中孔隙度和比表面积与迭代次数的关系。当迭代次数为 10,最小孔径达到 1 nm 时,竹炭分形模型孔隙 度是 0.825,比表面积为 213.6 m²·g⁻¹。图 6 表 1 参 10 关键词:林业工程;竹炭;分形理论;孔隙度;比表面积 中图分类号: S785 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2011)05-0771-04

Porosity and specific surface area for bamboo charcoal using fractal theory

CAO Huan-ling, LI Wen-zhu, SONG Yuan-pu, CHEN Mao-jun

(School of Engineering, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: According to fractal theory, bamboo charcoal's porous structure and anisotropy characteristics, reference scanning electron microscopy (SEM) images of bamboo charcoal, and imitation of the Sierpinski carpet generation method, a random fractal model of bamboo charcoal was established. Then, using Matlab software to simulate porous bamboo charcoal pore space distribution, the relationship between porosity and specific surface area for a number of iterations was obtained. When the number of iterations was 10 and the smallest diameter was 1 nm, the bamboo charcoal fractal model porosity was 0.825 with a specific surface area of 213.6 m² · g⁻¹. [Ch, 6 fig. 1 tab. 10 ref.]

Key words: forest engineering; bamboo charcoal; fractal theory; porosity; specific surface area

多孔材料的孔结构特征可以从孔隙率、比表面积、孔径分布等几个方面来表示。当前,国内外对活 性炭及其他吸附材料,通常采用气体吸附法测定孔结构特征,有基于 Langmuir 公式的单分子层吸附法 测比表面积,基于 BET 公式的多分子层吸附法测比表面积,基于 BJH 法的中孔区孔分布计算,基于 HK 方程微孔区的孔分布计算等。每种测试方法都有一定的理论假设和确定选用适宜的孔型模型。竹炭 是典型的多孔体,细密多孔,且具有微孔、中孔和大孔,对多种有害气体具有很好的吸附能力^[1]。本研 究尝试运用分形理论探索竹炭的孔结构特征。分形理论是 20 世纪 70 年代发展起来的一个新的数学分 支。普通的几何对象具有整数维数,零维的点、一维的线、二维的面、三维的体,是人们熟知的例子。 然而,自然界中大多数图形都是十分复杂而且不规则的,如云和山脉的轮廓、树根的形状等,传统几何 学已无法处理。但在这些不规则图形的后面,却蕴藏着新的规律即标度不变性。在不同尺度下观察,图 形结构的细节特征保持不变,图形维数为分数。分形理论的价值在于它在极端有序和真正混沌之间提供 了一种中间可能性,最显著的特征是:本来看来十分复杂的事物,事实上大多数均可用仅含很少参数的 简单公式来描述。波兰数学家 Sierpinski 于 1916 年提出了一种分形生成方法^[2-3],把一正方形等份分割成 9 块小正方形,去掉中心的正方形,剩余 8 块小正方形;对剩余的小正方形再作 9 等份分割,并去掉中

收稿日期: 2010-12-03; 修回日期: 2011-03-10

基金项目:国家科技部农业科技成果转化项目(2010GB2C00175);2009年度浙江省大型科学仪器设备协作共用 平台科技计划项目(2009F70029)

作者简介:曹欢玲,高级工程师,从事测量与测试技术研究。E-mail: chl1966@126.com

心的正方形;不断重复这种迭代过程,最终得到的是 Sierpinski 地毯(图1)。每个正方形分割剔除后,剩 余的小正方形数目为8,而小正方形边长是前正方形边长的1/3,假设Ni为经过i次迭代后得到的小正 方形个数,则 $N_i = [(1/3)^i]^{-d}$,分形维数是 $d = \ln 8/\ln 3 = 1.892.8$ 。



图 1 Sierpinski 地毯的生成方法 Figure 1 Sierpinski carpet generation

1 竹炭分形模型的建立

竹子生长快,繁殖能力强,以竹材为原料生产的竹炭具有品质高、细密多孔、比表面积大和吸附能 力强等特点。竹炭作为植物类炭材料的一种,其炭化是典型的固相炭化过程,表现为竹材炭化后形成的 竹炭在构造上既有继承也有变化。从图2竹炭微观构造切片扫描电镜照片与图3竹炭横截面扫描电镜照 片,能够清晰地确定竹炭微观构造的基本特征,即继承了竹材的多孔状和各向异性构造特征[4-5]。



图 2 竹炭微观构造切片(x282) Figure 2 Micro-structure section of bamboo charcoal



图 3 付炭横截面(×100) Figure 3 Transverse section of bamboo charcoal

仿照 Sierpinski 地毯的生成方法,有一边长为 R 的立方体作为初始单元,将立方体的一个面分割成 m 等分,可得到 m² 个小长方体,小长方体的长和宽皆为 R/m,小长方体的高为 R,随机去掉中间的 n 个小长方体,则剩下的长方体的个数为(m²-n)个。按此方法迭代下去, 经i次迭代后,样本中小长方体 的长和宽为 R/m^i ,小长方体的高为 R,小长方体的个数为 $(m^2-n)^i$ 。分形维数 $d = \frac{\ln (m^2-n)}{1} = \frac{\ln (m^2-n)^i}{1}$,且 $m^2 - 1 = m^d_{\circ}$

取 m = 5, n = 4, 分形维数 d = ln21/ln5 = 1.891 7, 在 Matlab 环境下分形模型的生成方法如图 4。 依据竹炭微观构造切片扫描电镜照片与竹炭横截面扫描电镜照片,取图4为竹炭横截面的分形模型。



图4 竹炭横截面分形模型的生成方法(m=5.n=4) Figure 4 Bamboo charcoal cross-section fractal model generation (m = 5, n = 4)

2 竹炭模型孔隙度的计算[6-8]

多孔物质孔隙度的定义为多孔体中所有孔隙的体积与多孔体总体积之比。按照竹炭横截面分形模型,一边长为R的立方体为初始单元,经i次迭代后,样本中小长方体的长和宽的边长为 $r_i = R/m^i$,小长方体的高为R,小长方体的个数为 $(m^2-n)^i$ 。样本中小长方体的体积 V_1 为:

$$V_1 = (m^2 - n)^i (\frac{R}{m^i})^2 R$$

样本中孔隙的体积 V2 为:

$$V_2 = R^3 - V_1 = R^3 - (m^2 - n)^i (\frac{R}{m^i})^2 R = R^3 [1 - (\frac{m^2 - n}{m^2})^i]_{c}$$

则孔隙度为:

$$\theta = V_2/R^3 = 1 - (\frac{m^2 - n}{m^2})^i_{\circ}$$

取 R = 1 cm, m = 5, n = 4, 孔隙度与迭代次数的关系如图 5。当最小孔径为 1 nm 左右, 即 $r_i = R/m^i = 1$ nm 时,迭代次数 i = 10,孔隙度为: $\theta = V_2/R^3 = 1 - (\frac{m^2 - n}{m^2})^i = 0.825$ 。

3 竹炭模型比表面积的计算[6-8]

多孔物质比表面积的定义为单位质量或单位体积多孔物质中孔隙的内表面积。由竹炭横截面分形模型可见,初始单元边长为*R*的立方体,经*i*次迭代后,样本中小长方体的长和宽的边长为*r*=*R/mⁱ*,小长方体的高为*R*,小长方体的个数为(*m²*– *n*)^{*i*},每次迭代后去掉的长方体的个数为ξ_i=(*m²*–*n*)^{*i*-1}×*n*,去掉的长方体构成的孔隙总内表面积:

$$S = 4(\frac{R}{m})R \times n + 4(\frac{R}{m^2})R \times (m^2 - n) \times n + \dots + 4(\frac{R}{m^i})R \times (m^2 - n)^{n - 1} \times n = \sum 4 \times (\frac{R}{m^i})R(m^2 - n)^{i - 1} \times n_{\circ}$$

m = 5, n = 4, d = 1.8917, 当i取不同值时,可计算出S, logS, r_i 的值,如表1。比表面积与迭代次数的关系如图 6。由表1可见:当i=10时, $r_i = R/m^i = 1.024$ nm,比表面积S = 170.9 m²·cm⁻³。竹炭密度约为 0.8 g·cm⁻³,因此S = 213.6 m²·g⁻¹。

张文标等^[9]做簕竹 Bambusa blumeana 竹炭和毛藤竹 Dinochloa puberula 竹炭的性能研究,簕竹炭密度为 0.799 g·cm⁻³,采用 BET 法,用 ASAP2020 型全自动比表面积测定仪测量,簕竹炭平均孔隙半径为 1.032 nm,比表面积为 251.9 m²·g⁻¹;周建斌^[10]做竹炭环境效应及作用机理的研究,采用 BET 法,用 So-rptomatic 1900 型比表面积测定仪测量,结果表明:炭化温度 700 ℃时,竹炭比表面积为 385 m²·g⁻¹,炭化温度 800 ℃时,竹炭比表面积为 239 m²·g⁻¹。

i	S/cm^2	$\log S$	r_i/nm	i	S/cm^2	$\log S$	r_i /nm
8	9.686×10 ⁴	4.986	25.600	12	3.015×10 ⁷	7.479	4.09×10 ⁻²
9	4.068×10 ⁵	5.609	5.120	13	1.266×10 ⁸	8.102	8.19×10 ⁻³
10	1.709×10^{6}	6.233	1.024	14	5.318×10 ⁸	8.726	1.63×10 ⁻³
11	7.177×10 ⁶	6.856	0.205	15	2.339×10 ⁹	9.368	3.27×10 ⁻⁴

表 1 i与S, $\log S$, r_i 对应值 Table 1 i and S, $\log s$, r_i corresponding value

4 小结

竹炭模型随着迭代次数*i*的增大,孔隙度趋近于1的速度逐渐趋缓。从理论上讲,若迭代次数无穷大,即观测尺度*r_i*无限小,孔隙度最终逐渐趋近于1。当迭代次数*i*为10,最小孔径*r_i*约为1 nm 时,

竹炭模型孔隙度为 0.825, 竹炭模型的比表面积为 213.6 m²·g⁻¹。按竹炭模型计算的竹炭比表面积, 与采用 BET 法, 用比表面积测定仪测量相比较, 比表面积数据具有可比性。



按竹炭模型计算比表面积时,把孔隙表面看作光滑表面,而实际孔隙表面是凹凸不平的,炭化温度 不同,孔隙表面的粗糙程度亦不同。根据分形理论,粗糙表面具有分形特征,模拟竹炭孔隙表面是进一 步工作内容。竹炭孔隙的空间分布是一个十分复杂的问题,本研究仅仅是初步探索,试图为竹炭孔隙的 空间分布建立另一种研究途径。

参考文献:

- [1] 张齐生,周建斌. 竹炭的神奇功能 人类的健康卫士[J]. 林产工业, 2007, **34** (1): 3 8. ZHANG Qisheng, ZHOU Jianbin. Outstanding functions of bamboo charcoal [J]. *Chin J For Ind*, 2007, **34** (1): 3 8.
- ZHAVG Qisheng, ZHOU Jianom, Outstanding functions of ballboo charcoal [J]. Chur J For Inte, 2007, 34 (1):
- [2] 陈颙, 陈凌. 分形几何学[M]. 北京: 地震出版社, 2005.
- [3] 葛世荣,朱华.摩擦学的分形[M].北京:机械工业出版社,2005.
- [4] 张东升,江泽慧,任海青,等.竹炭微观构造形貌表征[J].竹子研究汇刊,2006,25 (4):1-8.
 ZHANG Dongsheng, JIANG Zehui, REN Haiqing, *et al.* Characterization of the micro-structure of bamboo charcoal [J]. *J Bamboo Res*, 2006, 25 (4):1-8.
- [5] 江泽慧,任海青,费本华,等.竹炭及 SiC 陶瓷材料的结构与性能[J]. 新型炭材料,2006,21 (1):1-8. JIANG Zehui, REN Haiqing, FEI Benhua, *et al.* The micro-structure and properties of charcoal and SiC ceramics derived from bamboo [J]. *New Carb Mat*, 2006, 21 (1):1-8.
- [6] 周宏伟,谢和平. 多孔介质孔隙度与比表面积的分形描述[J]. 西安矿业学院学报, 1997, 17 (2): 97 102. ZHOU Hongwei, XIE Heping. Fractal description of porosity and specific surface area of porous media[J]. J Xi'an Min Univ, 1997, 17 (2): 97 - 102.
- [7] 张东晖,杨浩,施明恒.多孔介质分形模型的难点与探索[J].东南大学学报:自然科学版,2002,32(5):692-697.

ZHANG Donghui, YANG Hao, SHI Mingheng. Important problems of fractal model in porous media [J]. J Southeast Univ Nat Sci, 2002, **32** (5): 692 – 697.

[8] 江东,王建华,郑世书.多孔介质孔隙结构的分形维数:测试、解算与意义[J].科技通报,1999,15 (6):453-456.

JIANG Dong, WANG Jianhua, ZHENG Shishu. Fractal dimension of pore structure of porous medium -test, calculation and significance [J]. *J Sci Technol*, 1999, **15** (6): 453 - 456.

- [9] 张文标,李文珠,周建钟,等. 簕竹炭和毛藤竹炭的性能研究[J]. 世界竹藤通讯, 2009, 7 (5): 6 9.
 ZHANG Wenbiao, LI Wenzhu, ZHOU Jianzhong, *et al.* Research on the bamboo charcoal properties of *Bambusa blumeana* and *Dinochloa puberula* [J]. *J World Bamb Ratt*, 2009, 7 (5): 6 9.
- [10] 周建斌. 竹炭环境效应及作用机理的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2006. ZHOU Jianbin. Study on the Mechanism of Action and in Environmental Protection[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2006.