

比表面积 N_2 吸脱附法在牛粪颗粒及其高效燃烧产物表征中的特性

赵 萌¹, 侯卜瑛¹, 梁渊超¹, 刘晓英¹, 武林杰², 焦小龙¹, 兰兴博¹

(1. 内蒙古工业大学 能源与动力工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051; 2. 内蒙古电力建设(集团)有限公司, 内蒙古 呼和浩特 010000)

摘 要: 能源绿色低碳发展的大背景下, 生物质能源的清洁高效利用技术成为目前研究的热点, 为生物质能源可以逐渐替代煤炭资源做技术支撑。影响燃烧效率的物理条件主要有燃料颗粒的粒径大小、不同的燃烧工况、燃料颗粒表面特征等。为此用透射电子显微镜直观观察不同粒径牛粪颗粒及它们在不同工况下燃烧所得产物的微观结构, 用比表面积检测方法对比出不同粒径原牛粪及其不同工况燃烧所得灰样的各颗粒孔径及比表面积的特征, 并用元素分析得出各组牛粪燃烧的效果。通过对各颗粒特征参数的提取和计算, 讨论各样品的燃烧效果。结果表明: 在 3 种粒径中 200 μm 的更适合燃烧, 且随着牛粪粒径越接近合理数值, 工况对燃烧效果的影响差距在不断缩小; 经 6 组试验效果对比, 牛粪粒径在 200 μm , 且给料量为 115 kg/h, 风量为 101 m^3/h 时, 燃烧效果最好; 对于灰样颗粒吸附作用, 低压吸附时, 使用灰样颗粒粒径较大的吸附效果较好; 高压工况时, 灰样颗粒粒径较小的吸附效果较好; 通过高分辨率透射电镜技术观察发现, 灰样的晶格条纹尺寸较牛粪颗粒的晶格条纹尺寸大一些。上述结果说明风量大小、燃烧温度和颗粒粒径等因素都对牛粪燃烧过程产生影响, 且影响效果不单调; 牛粪颗粒粒径过小, 风量过大都不适合燃烧。

关键词: 牛粪燃烧; 比表面积 N_2 吸脱附法; 生物质燃烧; TEM 测试; 牛粪灰样

中图分类号: TK6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)04-2271-13

Characteristics of specific surface area N_2 adsorption and desorption method in the characterization of cow dung particles and their efficient combustion products

ZHAO Meng¹, HOU Buying¹, LIANG Yuanchao¹, LIU Xiaoying¹, WU Linjie², JIAO Xiaolong¹, LAN Xingbo¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 2. Inner Mongolia Electric Power Construction (Group) Co., Ltd., Hohhot 010000, China)

Abstract: Under the background of green and low-carbon development of energy, the clean and efficient utilization technology of biomass energy has become a hot spot of current research, which provides technical support for the gradual replacement of coal resources by biomass energy. The physical conditions that affect the combustion efficiency mainly include the particle size of the fuel particles, different combustion conditions, and the surface characteristics of the fuel particles. For this reason, the microstructure of cow dung particles with different particle sizes and their combustion products under different working conditions was visually observed by transmission electron microscopy. The specific sur-

收稿日期: 2024-01-30 策划编辑: 钱小静 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.0121

基金项目: 准格尔旗应用技术与开发资助项目 (2023YY-20); 内蒙古自然科学基金资助项目 (2023LHMS01010)

作者简介: 赵 萌 (1986—), 女, 内蒙古呼和浩特人, 副教授, 硕士生导师, 博士。E-mail: pageantry@163.com

通讯作者: 刘晓英 (1987—), 男, 内蒙古呼和浩特人, 讲师, 硕士生导师, 博士。E-mail: 1003053477@qq.com

引用格式: 赵萌, 侯卜瑛, 梁渊超, 等. 比表面积 N_2 吸脱附法在牛粪颗粒及其高效燃烧产物表征中的特性[J]. 煤炭学报, 2025, 50(4): 2271-2283.

ZHAO Meng, HOU Buying, LIANG Yuanchao, et al. Characteristics of specific surface area N_2 adsorption and desorption method in the characterization of cow dung particles and their efficient combustion products[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(4): 2271-2283.



移动阅读

face area detection method was used to compare the characteristics of pore size and specific surface area of each particle of raw cow dung with different particle sizes and ash samples obtained under different working conditions, and the combustion effect of each group of cow dung was obtained by elemental analysis. Through the extraction and calculation of the characteristic parameters of each particle, the combustion effect of each sample is discussed. The results show that if the particle size of cow dung is too small and the air volume is too large, it is not suitable for combustion. The factors such as air volume, combustion temperature and particle size have an impact on the combustion process of cow dung, and the effect is not monotonous; among the three particle sizes, 200 μm is more suitable for combustion, and as the particle size of cow dung is closer to a reasonable value, the influence of working conditions on combustion effect is narrowing. Through the comparison of 6 groups of test results, the combustion effect is the best when the particle size of cow dung is 200 μm and the feed rate is 115 kg/h and the air volume is 101 m^3/h . For the adsorption of ash particles, the adsorption effect is better when the ash particle size is larger under low pressure adsorption. Under high pressure conditions, the adsorption effect of ash particles with smaller particle size is better. Through the HRTEM method, the lattice fringe size of the ash sample is larger than that of the cow dung particles.

Key words: cow dung burning; the specific surface area N_2 adsorption desorption method; biomass burning; TEM test; cow dung ash sample

0 引 言

能源问题一直是人类所面临的一个难题,为此国家越来越重视低碳清洁能源的开发和利用,而生物质能源因具有碳中和性、可再生性^[1]、储量丰富等特点备受关注。随着人民生活水平的不断提高,对奶制品、肉类蛋白的需求急剧增加且更加多元化,加快了禽畜集约化养殖业的发展。根据 2021 年国家统计局数据,全国大牲畜有 10 486.8 万头,其中牛占比 93.61%,牛粪污产量约达 14.32 亿 t ^[2]。这导致禽畜粪污的排放量逐年增加,若得不到及时有效地处理,不仅会污染环境,还会造成能源的浪费。作为养畜和养禽业中最常见且占比巨大的一种粪污,牛粪的高效资源化利用具有显著的经济和环境价值。

目前牛粪资源化^[3]处理技术主要有饲料化、肥料化^[4-5]、能源化^[6]、化学品生产原料^[7]等。为了更为高效、经济地提高牛粪的资源化利用率,近年来国内外关于牛粪资源化利用的研究主要集中在堆肥、发酵、制沼气等方面。王丹丹等^[8]将牛粪应用在土壤重金属污染原位钝化修复上。邓婷^[9]经试验统计得出牛粪堆积高度为 0.5 m 时储存牛粪为最合理。GENEDY 等^[10]量化分析了奶牛场土坑中储存粪便在 2 个储存期间的氨损失量。刘家辉^[11]指出特定菌剂会提高牛粪好氧堆肥温度、延长堆肥高温期。CHUKWU 等^[12]通过厌氧和堆肥相结合的方式,提高了生成有机肥的安全性和时效性。朱天骄^[13]采用热水解与厌氧消化技术联用,增强粪便中抗生素抗性基因 (Antibiotic Resistance Genes, ARGs) 的削减效果,避免牛粪对环境造成二次污染影响动物的生长。朱文博^[14]总结出好氧堆

肥技术下 ARGs 含量最低时牛粪原料的浓度及反应温度。ASGHAR 等^[15]使用 2 步进料排序间歇式反应器 (SBR) 进行牛粪的厌氧消化,通过改变厌氧期与好氧期之间的时间比例及前后顺序、进料速率等参数以达到优化牛粪处理效果。刘召乾等^[16]、KHAN 等^[17]、DUTTA 等^[18]设计牛粪养殖蚯蚓生态循环链,研究提高建立多种形式协同运作为支撑的经营结构。上述研究中,由于牛粪中含有的不利物质多样 (螺旋杆菌、 CH_4 气体及重金属等),对不利物质消除效果或较单一,或操作复杂、处理成本较高、耗时较长,导致牛粪的资源化利用率较低。采用低温链式燃烧技术,可以高效地将牛粪中的不利物质进行处理 (重金属离子可以吸附到生物灰中、细菌被高温消杀、 CH_4 被充分燃烧),可以保留 P、K 等对农作物生长发育所必需的营养元素,同时可以将牛粪中的碳纤维化为 CO_2 进行捕集。

目前关于牛粪燃烧的研究,邢康等^[19]提出牛粪可以添加到粉煤中,能显著改善粉煤的燃烧性能。曹红亮等^[20]分析了 SiO_2 、 CaO 、牛粪灰及 K_2CO_3 为催化剂时对湿牛粪热裂解反应催化作用的强弱程度。由于牛粪在链式燃烧过程中,需要精确控制其气化反应的步控,找出不同粒径、不同压力的析释特性,并对牛粪微观结构进行研究。

目前,牛粪微观颗粒的研究主要集中在不同工况下热解气产率、热解气成分、 H_2 产率、热值和碳转化率等方面^[21],以及牛粪燃烧排放挥发性有机物浓度的时间序列和实时排放因子^[22]。SAHA 等^[23]应用热重分析仪、傅里叶红外光谱和扫描电镜分析牛粪的热解气化过程,确定了牛粪衍生烃类热解气化的动力学参数。辛娅^[24]应用热重分析仪、傅里叶红外光谱和扫

描电镜的方法分析牛粪原位气化和分步气化 2 种模式下主要工艺参数对产出氢气效果的影响。颗粒粒径的不同会导致其比表面积、孔隙率和孔隙结构等发生变化,从而影响牛粪的析释氧特性和燃烧效率。然而目前对牛粪颗粒在不同压力、温度的析释氧特性研究较少,仍需进一步探究。

牛粪微观分析主要分析牛粪原颗粒的工业组分、元素含量、比表面积和表面形貌等物理性质及牛粪颗粒的析释氧特性^[25]。较细的牛粪颗粒具有更大的比表面积,可增加与氧气的接触面,但粒径过细可能会导致牛粪颗粒聚集或团聚,影响氧气向颗粒内部进一步扩散。因此,本文针对不同牛粪颗粒粒径进行比表面积吸附试验,并对不同粒径的颗粒在双循环链式燃

烧炉进行了燃烧试验,对其产生的飞灰的比表面积进行了测量,结合扫描电子显微镜和能谱仪对其结果进行了分析。

1 试验样品及工况安排

牛粪样品分别取自于内蒙古乌拉特前旗、凉城县和乌兰察布市集约化养殖场的夏季牛粪(分别标记为牛粪样品 a、牛粪样品 b 和牛粪样品 c),元素分析、工业分析及热值测试见表 1、表 2。不同地区的牛粪中的碳、氮、氢元素含量差别较小,所以试验结果受取样的影响较小;硫元素含量差别较大,这可能是由于牛粪样品 a 堆积时间较长,导致硫含量增加;固定碳含量差距较大。

表 1 牛粪原颗粒元素分析
Table 1 Element analysis of cow dung original particles

样品名称	w(C)/%	w(N)/%	w(H)/%	w(S)/%	w(O)/%
牛粪样品a	31.75	1.28	4.463	3.086	15.979
牛粪样品b	30.33	1.32	4.740	1.186	12.976
牛粪样品c	30.69	1.30	4.653	1.823	13.866

表 2 牛粪原颗粒工业分析及热值测试
Table 2 Industrial analysis and calorific value test of raw cow dung granules

样品名称	水分/%	灰分/%	挥发分/%	固定碳/%	高位热值/(kJ·g ⁻¹)	低位热值/(kJ·g ⁻¹)
牛粪样品a	11.70	20.46	56.23	11.61	13.08	10.47
牛粪样品b	11.71	18.99	55.08	14.22	13.42	10.71
牛粪样品c	11.73	19.26	55.97	13.04	13.26	10.60

由于牛粪燃烧效率受粒径的影响较大^[26],且由取样无关性验证此次试验结果不受取样影响,故单独取出牛粪样品 a 烘干并研磨过筛,燃料颗粒越细,燃料接触氧气越充分,燃烧越容易,燃烧效果越好。在链式燃烧炉试验初期,首先需确定不同颗粒粒径的燃烧效率,因此取极细、较细、适中三级颗粒粒径进行燃料颗粒粒径对燃烧效果影响的试验。本文对 3 种不同粒径下的牛粪样品(分别为 62、150 和 200 μm,命名

为牛粪样品 1、牛粪样品 2 和牛粪样品 3),及其在不同燃烧条件下产生的灰样进行了试验,试验工况安排见表 3。为了得到不同样品粒径下燃烧情况,分别对 3 个牛粪样品、5 个灰样样品进行了元素分析、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)观察、BET(Brunauer-Emmett-Teller, BET)比表面积检测以及能谱分析(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)。

表 3 实验工况
Table 3 Test conditions

牛粪样品粒径/μm	牛粪样品命名	不同燃烧条件		灰样命名
62	牛粪样品1	风量为127 m ³ /h	给料量为115 kg/h	燃烧不充分
		风量为101 m ³ /h		灰样1-1
150	牛粪样品2	风量为127 m ³ /h		灰样2-1
		风量为101 m ³ /h		灰样2-2
200	牛粪样品3	风量为127 m ³ /h		灰样3-1
		风量为101 m ³ /h		灰样3-2

2 BET 比表面积检测方法原理

BET 比表面积检测方法基于气体吸附的原理,通过对吸附气体(通常是 N_2)在固体材料表面的吸附量进行测量^[27-28],来推导出材料的比表面积。它表征了颗粒的粒度,其值的大小还与颗粒的形状和外貌等因素有关。任何置于吸附气体体系中的样品,其固态表面在低温下将发生物理吸附。由吸附的气体对相对压力 p/p_0 作图便得到一条吸附等温线。该等温线的一部分,其吸附过程可由 BET 方程^[29]来描述:

$$\frac{(p/p_0)}{V(1-p/p_0)} = \frac{c-1}{V_m c} (p/p_0) + \frac{1}{V_m c} \quad (1)$$

式中: p 为平衡吸附压力, Pa; p_0 为饱和蒸汽压力, Pa; V 为吸附气体体积(标准态), cm^3 ; c 为 BET 常数; V_m 为单层吸附气体体积(标准态), cm^3 。

BET 方法的原理由顾惕人^[30]描述。BET 方程是在多分子层吸附理论基础上建立起来的,它定量地描述了多分子层吸附量与单分子层吸附量之间的关系。BET 方程的适用范围是相对压力 p/p_0 为 0.05~0.35^[31-33],此时 $(p/p_0)/[V(1-p/p_0)]$ 对 p/p_0 的作图是一条斜率为 $(c-1)/(V_m c)$ (设为 A),截距为 $1/(V_m c)$ (设为 B)的直线。对于给定的样品,其表面积是一个恒定值,因此方程 $(c-1)/(V_m c)$ 、 $1/(V_m c)$ 应为常数值。由 BET 方程作图求得斜率 $(c-1)/(V_m c)$ 和截距 $1/(V_m c)$ 值,另可以通过最小二乘法对试验数据进行处理,以使 $(c-1)/(V_m c)$ 和 $1/(V_m c)$ 值更准确^[34]。后可用式(2)

计算出单层吸附量,再由式(3)和式(4)分别求出颗粒的质量比表面 S_w ^[35]和体积比表面 S_v 。所用公式如下:

$$V_m = \frac{1}{A+B} \quad (2)$$

$$S_w = \frac{V_m \sigma N}{V_0 m} \quad (3)$$

$$S_v = S_w \rho \quad (4)$$

式中: σ 为吸附质分子横断面积, m^2 ; N 为阿伏伽德罗常数, 6.023×10^{23} ; V_0 为 1 摩尔吸附气体的体积(标准态), $22.414 \times 10^3 \text{ cm}^3$; m 为试样质量, g; ρ 为样品材料的有效密度, g/cm^3 。

3 试验结果及分析

3.1 牛粪样品的表面形貌及比表面积测量

3.1.1 牛粪样品的表面形貌变化

扫描电子显微镜是一种用于高分辨率微区形貌分析的大型精密仪器^[36-37],其可以获得样品的形貌、结构、成分和结晶学等信息。图 1 为 3 种牛粪样品的 SEM 图。牛粪样品在放大 100 倍下,3 种牛粪样品的颗粒形状多样且不规则,多为较短纤维状、多孔木炭状、褶皱片状及胶状物中包含一些突出微粒状的颗粒。图 1a—图 1c 可以看出,随着颗粒粒径的增加,纤维状结构的颗粒数量逐渐增加,胶状物颗粒数量逐渐减少,总颗粒数量逐渐降低。

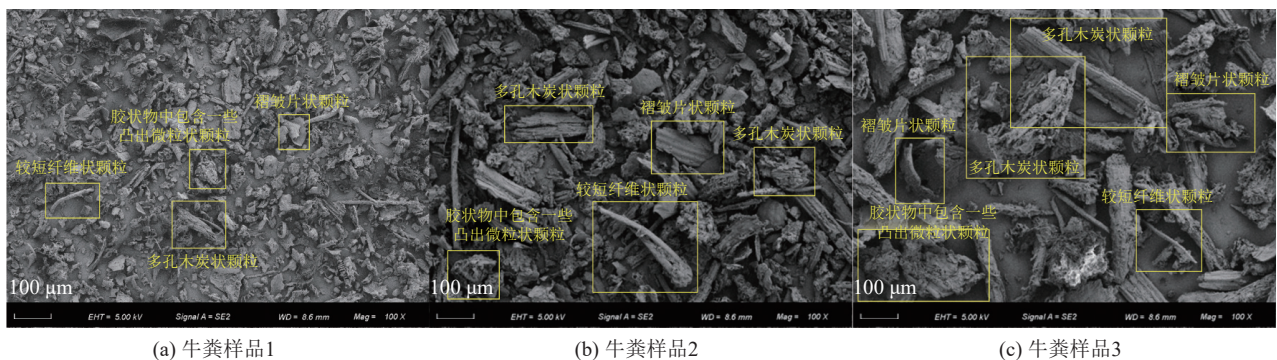


图 1 3 种牛粪样品的 SEM 图

Fig.1 SEM images of three kinds of cow dung samples

3.1.2 牛粪样品的比表面形貌变化

图 2 为牛粪样品 1、2、3 的 N_2 吸脱附曲线。3 种牛粪样品的吸附等温线均为 II 型等温线^[27](S 型等温线),相对应于发生在非多孔性固体表面或大孔固体上自由的单一多层可逆吸附过程^[38-39]。当 p/p_0 在 0~0.3 (低压区),3 种牛粪样品的等温线均为上凸曲线,此时 3 种样品对氮气的吸附作用较强;当 p/p_0 在 0.4~1

(高压区),此时 3 种样品对氮气的吸附作用减弱。在低压区,牛粪样品的吸附性:牛粪样品 3 > 牛粪样品 1 > 牛粪样品 2;在高压区,牛粪样品的吸附性:牛粪样品 1 > 牛粪样品 3 > 牛粪样品 2。这说明,当压力较低时,适合颗粒粒径较大的情况吸附;当压力较小时,适合颗粒粒径较小的情况吸附。根据图 2 可得牛粪样品 1、2、3 的单层吸附量分别为 13.70、9.09、14.11 cm^3/g 。

牛粪样品 1 和样品 3 的单层吸附量大于牛粪样品 2, 结合图 1 可以看出, 牛粪样品 1 的粒径为 62 μm, 其单位比表面积较大, 在高压区的吸附性最强, 这导致其吸附量较大。牛粪样品 3 的颗粒粒径为 200 μm, 其主要成分为孔隙率较大的条状纤维, 这也导致其吸附性增强。

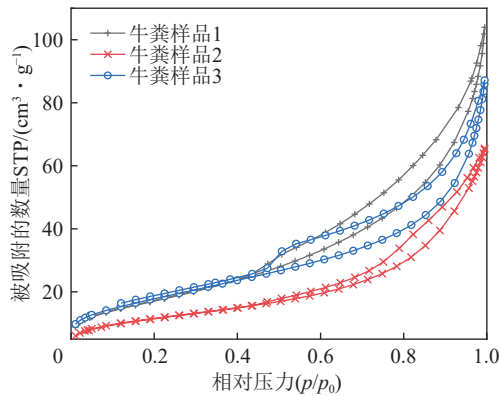


图 2 牛粪样品 1、2、3 的 N₂ 吸脱附曲线

Fig.2 N₂ adsorption-desorption curves of cow dung samples 1, 2 and 3

3.2 灰样品的表面形貌及比表面积测量

3.2.1 灰样品的表面形貌变化

燃尽率能用来评判不同燃料粒径及燃烧环境的燃烧情况, 燃尽率公式依据的是灰分平衡, 此公式反映了牛粪经过热解、挥发分的燃烧以及固定碳的燃烧后牛粪中的有机成分的损失量^[40], 具体计算结果见表 4, 燃尽率公式如下:

$$E = \frac{Q_f - Q_a}{Q_f} \times 100\% \quad (5)$$

式中: E 为燃尽率; Q_f 为燃料高位热值, kJ/g; Q_a 为灰样高位热值, kJ/g。

图 3a—图 3e 为灰样品 1-1、2-1、2-2、3-1 及 3-2

的 SEM 图。颗粒粒径为 62 μm 时 (牛粪样品 1), 虽然颗粒的比表面积、单层吸附量较大, 但其在炉内燃烧不充分 (表 4 中灰样 1-1 的 C 质量分数为 24.66%)。由图 3a 可以看出, 牛粪样品 1 燃烧后的灰样存在很多木质纤维。根据试验观察, 这可能是由于牛粪颗粒粒径较小时, 质量小的牛粪颗粒被气流快速流化, 在炉内的停留时间降低, 导致其燃烧效率降低; 当风量进一步增加时, 此时牛粪样品已不能稳定燃烧。颗粒粒径为 150 μm 时 (牛粪样品 2), 其颗粒可以在炉内稳定燃烧。同时, 由图 3b 和图 3c 可以看出, 对于不同灰样品, 均出现颗粒的熔融特性。灰样 2-1 的纤维含量高于灰样 2-2, 根据表 4 数据, 灰样 2-1 的 C 质量分数为 12.55%, 高于灰样 2-2, 这说明在同样的颗粒量下, 风量太大会导致颗粒的燃烧效果变差。虽然风量较大可以增加牛粪颗粒与氧气的接触面积, 增加其燃烧效率, 同时也会降低颗粒在炉内的停留时间, 导致其燃烧效率降低。颗粒粒径为 200 μm 时 (牛粪样品 3), 其颗粒可以在炉内稳定燃烧。同时由图 3d 和图 3e 可以看出, 相较于牛粪样品 1 和样品 2, 样品 3 的燃烧的灰样纤维含量明显减少, 同时灰样呈熔融状态。由图 4 牛粪样品 a 的 X 射线电子能谱 (XPS) 测试结果和表 5 灰样 3-2 的 X 射线荧光 (XPF) 检测结果得出, 牛粪样品中存在硅酸盐与碳酸钙, 且灰样 3-2 中 SiO₂ 与 CaO 的质量分数达 75.05%, 这是由于牛粪原颗粒中硅酸盐和碳酸钙等物质在 820~1 200 ℃ 区间呈半球熔融状态, 此间生成灰样中 SiO₂ 和 CaO, 可能导致颗粒内部通道被堵塞。同时由表 4 可以得出, 灰样 3-2 的 C 质量分数仅为 1.99 %, 且其燃尽率达到了 99.64%, 燃烧效果达到了最好状态; 灰样 1-1 由于牛粪原颗粒粒径过细, 颗粒质量过小, 会随供应气化剂气流快速离开炉膛, 燃烧不稳定, 燃尽率只有 35.53%, 所以本文没有对该样品展开分析。

表 4 灰样颗粒元素分析及热值测试

Table 4 Element analysis and calorific value test of cow dung ash-like particles

样品名称	w(O)/%	w(C)/%	w(N)/%	w(H)/%	w(S)/%	高位热值/(kJ · g ⁻¹)	燃尽率/%
灰样1-1	13.931	24.66	1.26	1.791	0.286	8.429 8	35.53
灰样2-1	9.487	12.55	0.58	0.606	0.503	3.451 0	73.59
灰样2-2	4.898	3.48	0.14	0.074	0.278	0.426 0	96.74
灰样3-1	6.448	3.65	0.13	0.099	—	0.214 1	98.36
灰样3-2	4.523	1.99	0.05	0.132	—	0.047 7	99.64

注: —表示未进行测量。

3.2.2 灰样品的比表面积变化

图 5 为灰样品的 N₂ 吸脱附曲线。3 种灰样品的

吸附等温线均为 II 型等温线 (S 型等温线)。N₂ 的被吸附量基本呈: 灰样 3-x > 灰样 1-x > 灰样 2-x 的趋势

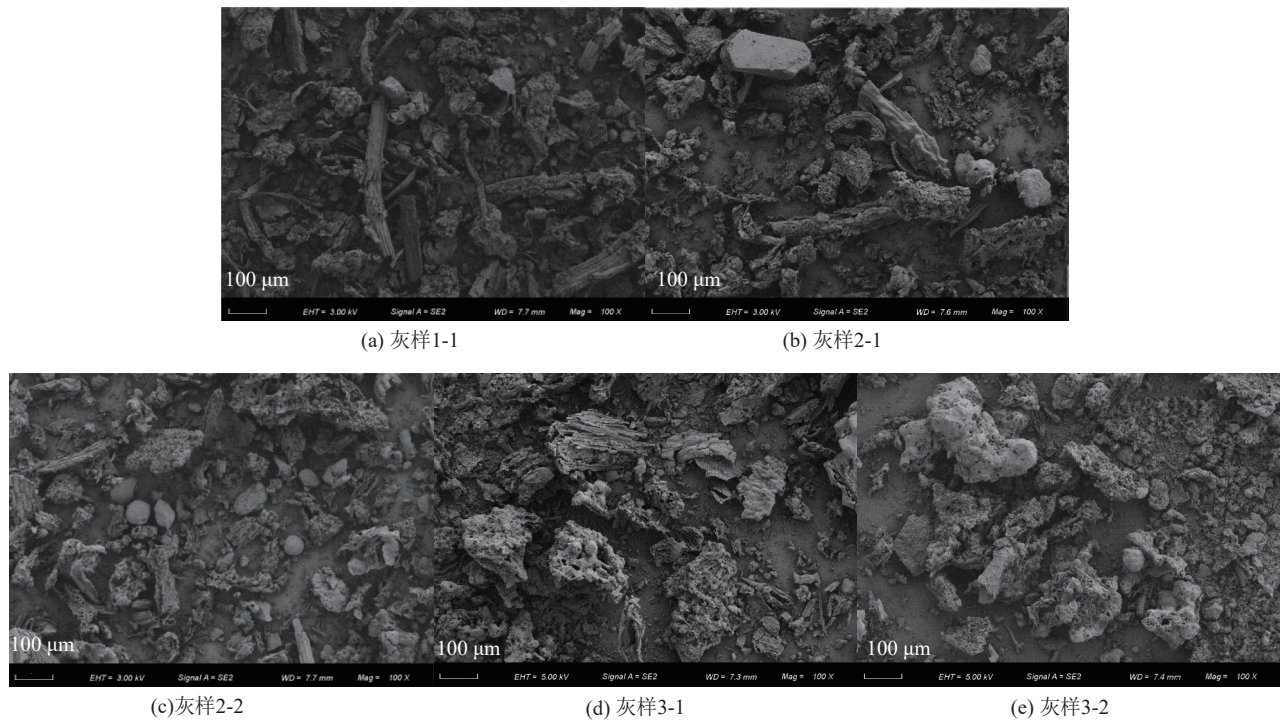


图 3 不同灰样品的 SEM 图
Fig.3 SEM images of different ash samples

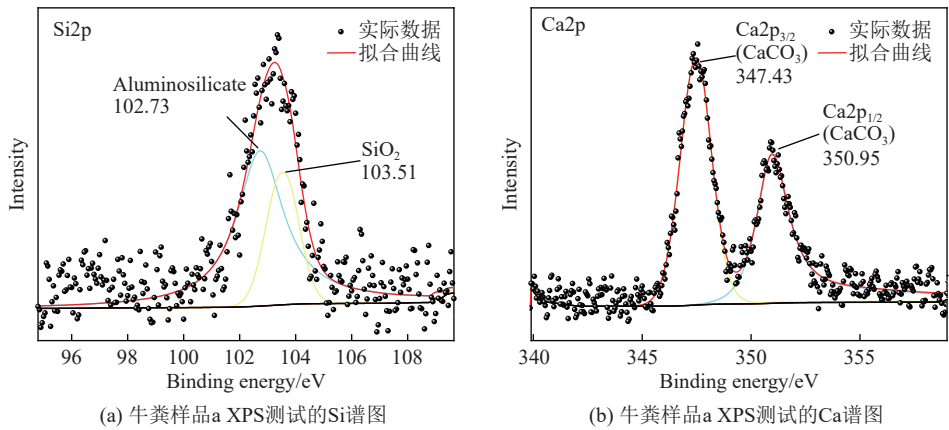


图 4 牛粪样品的 XPS 测试结果
Fig.4 XPS test results of cow dung samples

表 5 灰样 3-2 XRF 测试结果

Table 5 XRF test results of cow dung ash sample 3-2

化合物	质量分数/%	化合物	质量分数/%
Na ₂ O	0.171	CaO	30.894
MgO	3.384	TiO ₂	0.890
Al ₂ O ₃	6.462	V ₂ O ₅	0.008
SiO ₂	44.156	Cr ₂ O ₃	0.023
P ₂ O ₅	3.028	MnO	0.291
SO ₃	1.422	Fe ₂ O ₃	5.419
K ₂ O	3.589	Co ₃ O ₄	0.017
NiO	0.006	As ₂ O ₃	0.001
CuO	0.015	BaO	0.090
ZnO	0.048	PbO	0.001

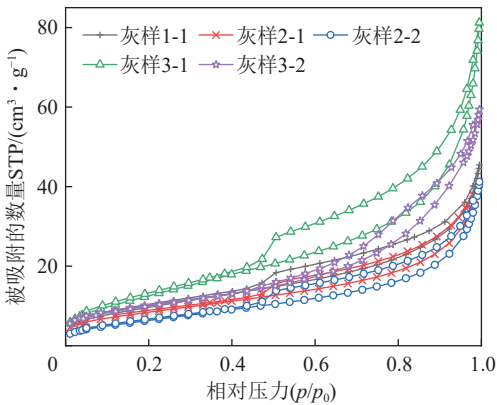


图 5 灰样品的 N₂ 吸附脱附曲线
Fig.5 N₂ adsorption-desorption curves of ash samples

(x 代表不同工况)。灰样 1-1、2-1、2-2、3-1、3-2 的单层吸附量分别为 7.79、6.68、5.27、10.38、7.98 cm^3/g , 以灰样 3-1 的单层吸附量最大, 而灰样 2-2 的单层吸附量最小, 这与上一节分析结果一致。对于灰样 3-1 和 3-2, 灰样 3-1 的吸附量大于灰样 3-2, 而灰样 3-1 的碳含量大于灰样 3-2, 这可能是由于灰样 3-2 在炉内燃烧充分, 燃烧温度较高, 达到灰样的半球熔融温度, 导致灰样内部通道被堵塞, 使其吸附量降低。

3.3 牛粪与灰样品比较分析

3.3.1 灰样品的孔径分布变化

本文的孔径计算采用脱附支数据, 图 6 对 3 种牛粪样品及其在不同燃烧工况下产生灰样品的 BJH 孔径分布进行了分析。图 6a—图 6c 分别为牛粪样品 1、2、3 及其在燃烧工况 1、2 下的 BJH 孔径分布图。对比 3 张图可以看出, 灰样品的峰宽均低于牛粪样品, 灰样的孔径均一, 这说明燃烧后的牛粪颗粒其孔径分布得到改善, 适合作为养殖厂污水处理的生物质吸附剂使用。对比图 6a、图 6b、图 6c 可以看出, 牛粪颗粒的粒径从 62 μm 增加到 200 μm 时, 原牛粪与灰样的宽峰强度差距逐渐降低。这说明, 牛粪颗粒粒径较小时, 牛粪颗粒除了包括孔隙率较大的纤维结构外, 还包括孔隙较小的硅化物、钙化物等空隙较低的成分,

导致其微孔数量降低; 随着牛粪样品颗粒粒径的逐渐增加, 牛粪中硅化物、钙化物含量逐渐降低, 剩余的主要成分变为纤维结构, 这也导致其微孔数增加。通过 TEM 的 Mapping 测试得到图 7 牛粪样品 a 及 2 组灰样颗粒 (灰样 3-1 及灰样 3-2) 的 EDS 分层图像和 C、N、O 3 种元素分布结果。牛粪样品 a 中 C 的分布较为致密, 且数量明显高于灰样 3-1 和 3-2。而 C 在原牛粪中大部分存在于纤维素中^[41], 随着牛粪在炉内的燃烧, 纤维素中的 C 燃烧变为 CO_2 从样品中析出, 在灰样中呈现较大的孔隙结构 (图 7f、图 7j)。对比图 7c、图 7g、图 7k 可以看出, 牛粪样品 a 中 N 含量明显高于灰样 3-1 和 3-2, 这是由于 N 在牛粪中以挥发分氨气的形式存在, 在燃烧炉内颗粒的燃烧过程中析出, 导致灰样中的 N 含量减少, 导致孔隙率增加。对比图 7d、图 7h、图 7l 可以看出, 牛粪样品 a 中 O 含量低于灰样 3-1 和 3-2, 这是由于牛粪样品中的硅化物和钙化物在燃烧过程中被氧化导致; 同时可以看出, 从牛粪变为灰的过程中, O 分布有密集型转化为聚集型分布, 形成相对较为统一的孔隙结构。综上所述, 纤维结构在燃烧过程中可以减小颗粒的孔隙率, 而硅、钙化物在燃烧过程中形成硅、钙氧化物, 对孔隙的结构分布影响较大。

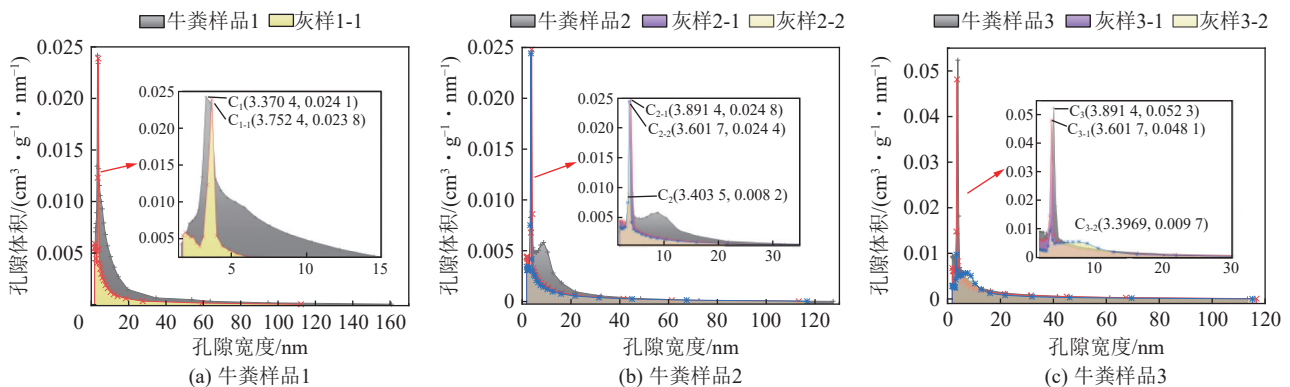


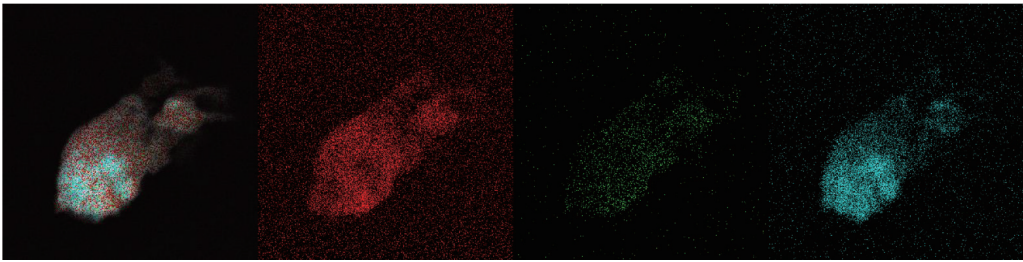
图 6 不同牛粪粒径在工况下燃烧所得灰样的 BJH 孔径分布

Fig.6 BJH pore size distribution of ash samples obtained by combustion of different cow dung particle sizes under working conditions

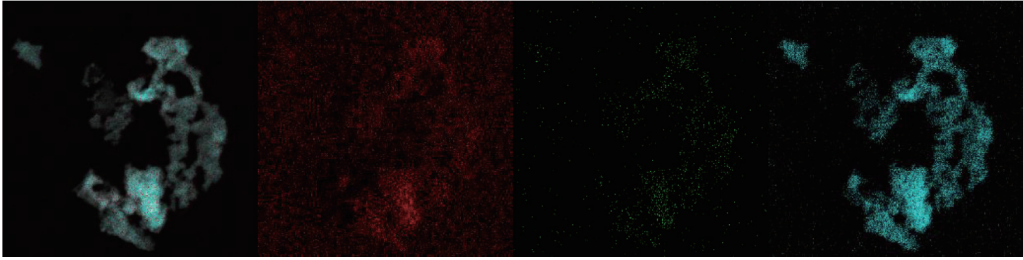
牛粪中纤维素是一种由葡萄糖经过 β -1,4 糖苷键结合形成的高聚糖, 而其中的碳原子主要是脂肪碳, 在葡萄糖分子中, 共有 6 个碳原子, 它们依次编号为 1—6。其中, 1 号碳和 4 号碳之间的键构成了 β -1,4 糖苷键, 是纤维素链中的连接键。经查阅文献得纤维素在核磁共振碳谱测试中其核磁共振波峰的化学位移主要分布在 60~70、70~81、81~93 和 102~108 区间^[42], 结合所添加的表 6 牛粪样品 a 固体核磁共振 ^{13}C 分析结果, 可得出牛粪样品 a 中的纤维素质量分数为 25.49%, 而牛粪样品 1、2 和 3 的纤维素含量会

受颗粒粒径的影响而小范围波动。

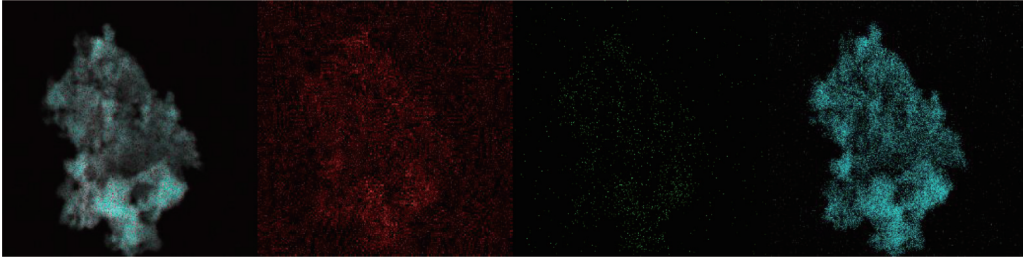
表 7 为牛粪及灰样品的物理吸附数据。牛粪颗粒 BET 法比表面积和总孔容由大到小排列的顺序: 牛粪样品 3 > 牛粪样品 1 > 牛粪样品 2。颗粒粒径为 62 和 200 μm 时, 颗粒的表面积和总孔容远大于颗粒粒径为 150 μm , 通过图 1a—图 1c 牛粪样品 1、2 和 3 的 SEM 试验及表 7 牛粪样品 1、2 和 3 的比表面积总孔容的数据, 得出样品的比表面积与总孔容受木质纤维状结构和褶皱片状结构颗粒含量的主要影响和颗粒粒径本身的次要影响。但木质纤维状结构和褶皱片



(a) 牛粪样品a的EDS分层图像 (b) 牛粪样品a的C分布结果 (c) 牛粪样品a的N分布结果 (d) 牛粪样品a的O分布结果



(e) 灰样3-1的EDS分层图像 (f) 灰样3-1的C分布结果 (g) 灰样3-1的N分布结果 (h) 灰样3-1的O分布结果



(i) 灰样3-2的EDS分层图像 (j) 灰样3-2的C分布结果 (k) 灰样3-2的N分布结果 (l) 灰样3-2的O分布结果

图 7 牛粪样品 a 及灰样 3-1 和灰样 3-2 的 EDS 分层图像和 C、N、O 3 种元素分布结果

Fig.7 EDS layered images and distribution results of C, N and O elements of cow dung sample a, ash sample 3-1 and ash sample 3-2

状结构的颗粒含量间接地受到样品颗粒粒径的影响, 随着颗粒粒径的增加, 木质纤维状结构和褶皱片状结构的颗粒数量逐渐增加, 胶状物颗粒数量逐渐减少, 总颗粒数量逐渐降低, 因此经牛粪颗粒粒径及

表 6 牛粪固体核磁共振 13-C 分析结果

Table 6 Cow dung solid-state nuclear magnetic resonance 13-C analysis results

碳类型		质量分数/%
脂肪酸	亚甲基或次甲基碳(f_{al}^H)	20.89
	甲基或甲氧基碳(f_{al}^*)	9.34
	氧接脂碳(f_{al}^O)	15.10
	质子化芳碳(f_a^H)	26.67
芳香碳	芳香桥碳(f_a^B)	3.87
	烷烃取代芳碳(f_a^S)	9.79
	苯酚或酚醚类芳碳(f_a^P)	5.81
	羧基碳(f_a^C)	8.53

木质纤维状结构和褶皱片状结构的颗粒含量的共同作用,比表面积牛粪样品 3 > 牛粪样品 1 > 牛粪样品 2,而牛粪样品 3 的总孔容略小于牛粪样品 1(仅有 0.023 7 cm³/g)。然而,颗粒粒径越小,需要对原牛粪颗粒进行更多的研磨工作,付出的代价相对越高,而在相同的表面积和孔容的条件下,显然研磨 200 μm 要比 62 μm 付出的代价小的多,同时可以将牛粪颗粒中的硅化物、钙化物进行筛分,并用作其他用途,即提高了牛粪利用的经济性。

灰样颗粒 BET 法比表面积和总孔容由大到小排列的顺序:灰样 3-1 > 灰样 3-2 > 灰样 1-1 > 灰样 2-1 >

灰样 2-2。相较于未燃烧前的牛粪颗粒,3 种样品在不同工况下的比表面积和孔容均变小。这可能是由于 3 种样品在燃烧过程中,孔隙率较大的木质纤维结构颗粒(如木质素、纤维素、半纤维素等)被燃烧,而不能燃烧的物质在高温下发生熔融,堵塞微孔,导致其比表面积和孔容变小。同时由表 7 可以看出,牛粪样品 2 和样品 3 在燃烧风量为 127 m³/h 时,产生飞灰的比表面和孔容均大于燃烧风量为 101 m³/h 时,这说明在同样的给料量情况下,风量越大,空气中的氧气与牛粪颗粒的接触面积越大,越利于牛粪颗粒的燃烧。

表 7 牛粪及其相应灰样颗粒的物理吸附数据

Table 7 Physical adsorption data of cow dung and its corresponding ash particles

样品名称	BET法比表面积/(m ² · g ⁻¹)	吸附曲线相对压力为0.989 6时单点计算总孔容/(cm ³ · g ⁻¹)
牛粪样品1	62.56	0.149 2
牛粪样品2	41.58	0.097 3
牛粪样品3	64.51	0.125 5
灰样1-1	35.61	0.064 9
灰样2-1	30.56	0.059 5
灰样2-2	24.10	0.057 9
灰样3-1	47.50	0.114 2
灰样3-2	36.48	0.086 0

3.3.2 灰样品的比表面积变化

图 8 为牛粪样品 1、2、3 及其在燃烧工况 1 下灰样的 TEM 图。由图 8a—图 8c 可以看出,在 20 nm 目镜下牛粪样品 1、2、3 较为致密,孔隙结构并不明显,并且呈层叠状分布。由图 8d—图 8f 可以观察到,灰样 2-1 颗粒相较于灰样 1-1 及灰样 3-1 呈较均匀分布。灰样 1-1 和灰样 3-1 的孔隙结构明显,且灰样 3-1 的孔隙数量较灰样 1-1 多,灰样 3-1 的孔隙较灰样 1-1

大。而灰样 2-1 的孔隙结构不明显且存在层叠状分布,相较于另外 2 组灰样颗粒质地较均匀。

在 TEM 图像中,晶格条纹是由于样品中晶体的周期性排列所致,晶格条纹的出现是因为电子束在穿过晶体时与晶格中的原子发生相互作用,通过衍射干涉产生明暗相间的条纹。可以通过观察晶格条纹的形状和分布,判断得出样品的晶体结构信息,晶格条纹的形状取决于晶体的晶格类型和晶向。通过高分

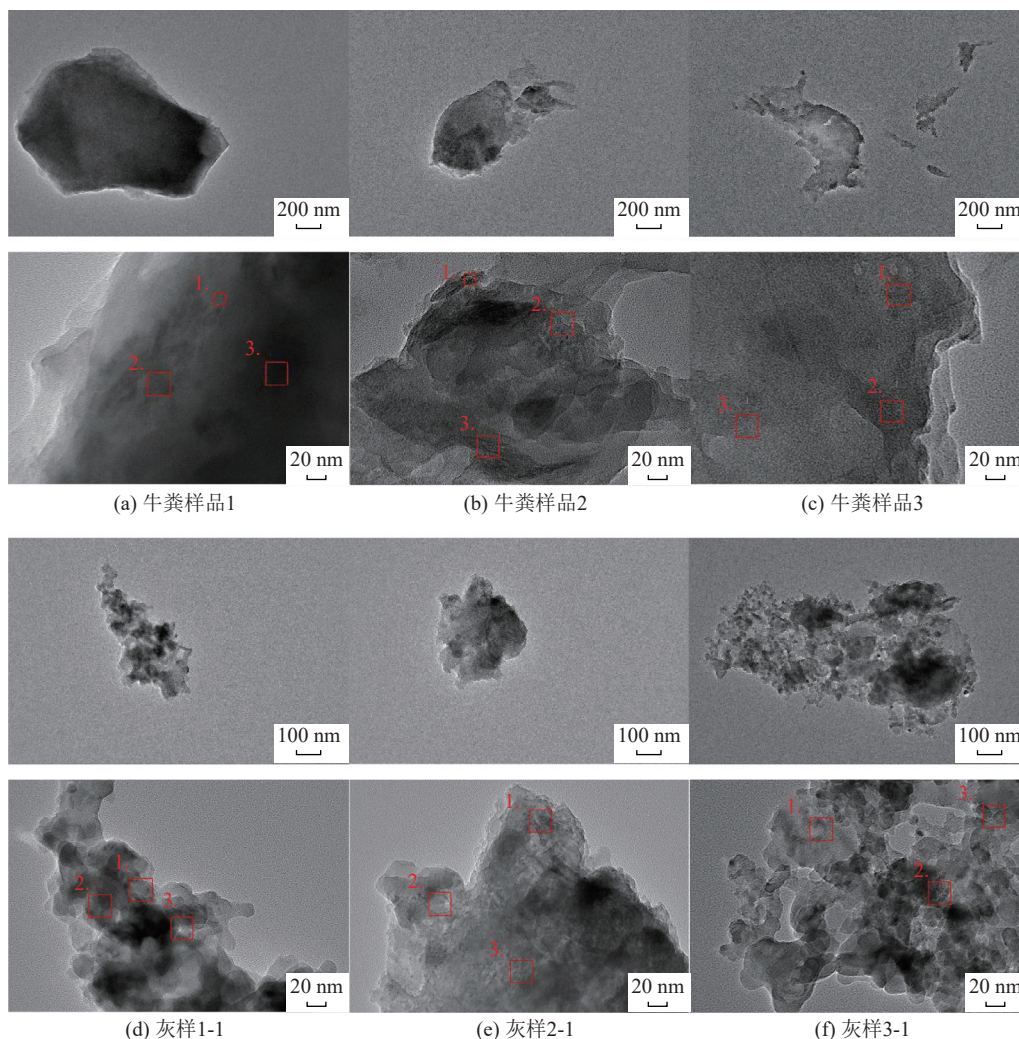


图 8 牛粪颗粒和灰样的 TEM 分析

Fig.8 TEM analysis of cow dung particles and ash samples

分辨率透射电镜技术 (HRTEM) 获得的样品晶格条纹图像能够较为真实地测到其内部的结构信息,在电镜观测下的样品固体厚度分布不均匀。本文随机选取 3 种不同颗粒粒径的牛粪 TEM 图像各一张及其各燃烧所得灰样 TEM 图像进行微晶结构分析。

分别取各个牛粪样品和灰样照片上 3 处不同位置进行晶格条纹分析,情况如图 9 所示。堆垛是芳香微晶分布的典型结构,通常当条纹之间形成堆垛时,条纹之间应具有合适的距离以及相似的方向。根据 HRTEM 微晶结构定量分析所得的条纹质心坐标、角度、长度等信息,可逐一计算相邻条纹的中点距离、垂直距离与角度差,并与设定的临界值进行比较,当 3 个参数均小于所设定的临界值时,条纹之间可被识别为堆垛。本文在分析计算时定义,中点间距临界值为 6 nm,垂直距离临界值为 4 nm,角度差临界值为 15°,符合堆垛式条纹分布^[43]。

表 8 给出了牛粪颗粒和灰样的 TEM 晶格条纹尺

寸。由表 8 可知,3 种牛粪样品的晶格条纹尺寸较接近,灰样之间的晶格条纹尺寸相差较为明显。牛粪样品 1 与其相应灰样和牛粪样品 2 与其相应灰样的晶格条纹尺寸相差较小,且灰样的晶格条纹尺寸小于牛粪样品的晶格条纹尺寸,但牛粪样品 3 的晶格条纹尺寸只有其对应灰样的二分之一。这是由于牛粪是一种含碳、多种微量元素、油脂等的有机生物质燃料,而燃烧后的灰样主要是矿物质和无机物等残留物。从晶格条纹尺寸对比来看,灰样的晶格条纹尺寸较牛粪颗粒的晶格条纹尺寸大一些,这很可能是由于燃烧过程中发生的化学变化和结构改变所导致的。在燃烧过程中,牛粪中的有机物质被氧化,生成气体、水和一部分灰,而灰烬中的无机物质和矿物质则残留在灰样中。由于燃烧过程的高温 and 氧化条件,牛粪晶格中的碳晶体可能被部分破坏或转化为气体等形式。同时,燃烧过程中发生的结构变化和矿物质残留可能导致灰样中的晶格尺寸较牛粪晶格尺寸大一些。

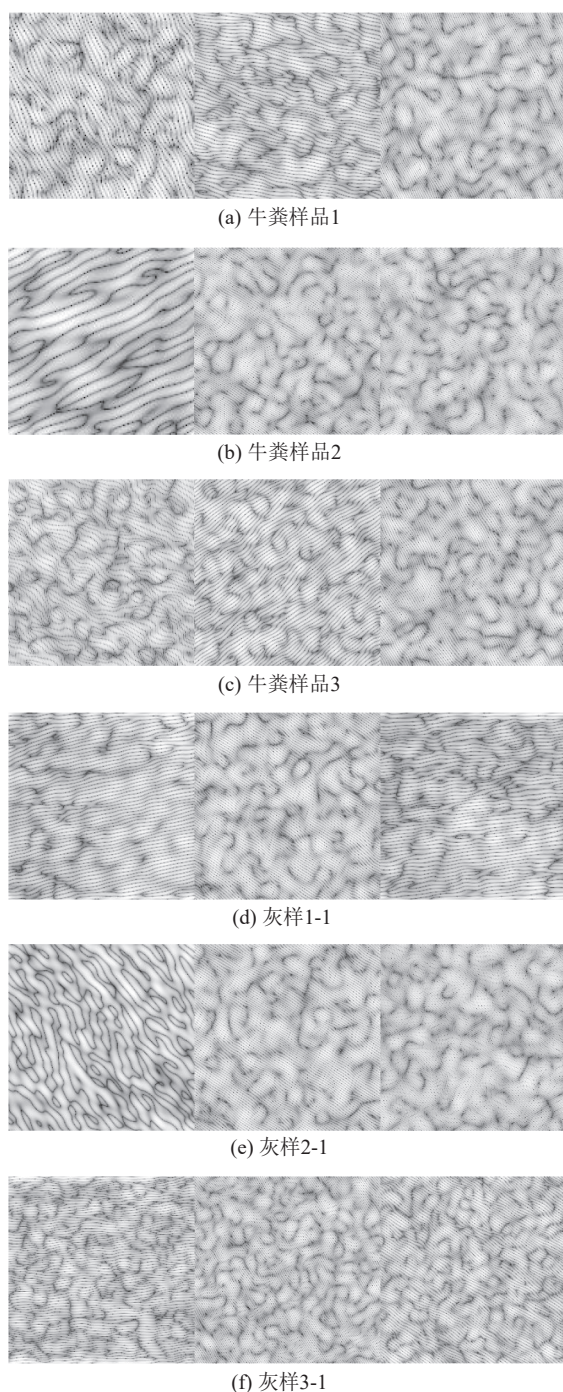


图9 牛粪颗粒及其相应灰样的 TEM 晶格条纹分析

Fig.9 TEM lattice fringe analysis of cow dung particles and their corresponding ash samples

4 结 论

1) 不同地区的牛粪中主要元素碳、氮、氢含量差别较小,且牛粪颗粒形状多样且不规则,包括较短纤维状、多孔木炭状、褶皱片状和胶状物中含微粒状颗粒。

2) 牛粪颗粒粒径大小不对其比表面积起单调变化,因纤维状颗粒数量会随牛粪颗粒粒径的增加而增加,总颗粒的数量随粒径的增加而减少,而硅化物、钙

表8 牛粪颗粒及其相应灰样的 TEM 晶格条纹尺寸

Table 8 TEM lattice fringe size of cow dung particles and their corresponding ash samples

样品名称	选样1处晶格 条纹尺寸/nm	选样2处晶格 条纹尺寸/nm	选样3处晶格 条纹尺寸/nm
牛粪样品1	0.785 3	0.732 7	0.822 0
牛粪样品2	0.955 9	0.963 9	0.971 3
牛粪样品3	0.884 7	1.053 7	0.958 6
灰样1-1	0.661 6	0.589 8	0.722 6
灰样2-1	0.986 3	0.698 3	0.952 3
灰样3-1	1.884 7	1.894 8	1.843 3

化物等空隙较少的含量受颗粒粒径的影响较小,所以牛粪颗粒 BET 法比表面积和总孔容由大到小排列的顺序为:牛粪样品 3 > 牛粪样品 1 > 牛粪样品 2。

3) 牛粪样品 1 在风量为 $127 \text{ m}^3/\text{h}$, 给料量为 115 kg/h 工况下不能顺利燃烧,因质量小的颗粒被气流快速流化,在炉内的停留时间降低,虽大风量可以增加颗粒与氧气接触,提高燃烧效率,但也会降低颗粒在炉内的停留时间,导致燃烧效率降低,牛粪样品无法稳定燃烧。

4) 牛粪颗粒中的硅酸盐和碳酸钙等物质在高温下熔融,导致灰样呈熔融状态,各灰样颗粒的比表面积均小于与其对应牛粪颗粒的比表面积。

5) 对于灰样颗粒吸附作用,低压吸附时,使用灰样颗粒粒径较大的吸附效果较好;高压工况时,灰样颗粒粒径较小的吸附效果较好。

参考文献(References):

- [1] 汪来松,宋云彩,冯杰,等. 生物质中碱/碱土金属在共气化过程中的作用机制研究进展[J]. 煤炭学报, 2021, 46(S1): 495-502.
WANG Laisong, SONG Yuncai, FENG Jie, et al. Research progress on the mechanism of alkali / alkaline earth metals in co-gasification of biomass[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(S1): 495-502.
- [2] 石元春. 我国生物质能源发展综述[J]. 智慧电力, 2017, 45(7): 1-5, 42.
SHI Yuanchun. Overview of biomass energy development in China[J]. Smart Power, 2017, 45(7): 1-5, 42.
- [3] 刘春龙,袁立,任燕锋,等. 奶牛场牛粪生物质资源利用展望[C]//第二届中国奶业大会论文集(上册). 北京: 中国奶业协会, 2011: 113-116.
LIU Chunlong, YUAN Li, REN Yanfeng, et al. Utilization prospect of cow dung biomass resources in dairy farms[C]//The Second China Dairy Industry Conference Papers (Volume I). Beijing: China Dairy Association, 2011: 113-116.
- [4] 李靖,邢向欣,裴海林,等. 干清牛粪半干式沼气发酵工艺研究[J]. 中国沼气, 2022, 40(4): 26-30.
LI Jing, XING Xiangxin, PEI Hailin, et al. Study on semi-dry anaer-

- obic fermentation process of fresh cow dung[J]. *China Biogas*, 2022, 40(4): 26–30.
- [5] 李学敏, 刘淑娟, 刘光武, 等. 干旱区沙土施用牛粪有机肥的土壤生物特性响应[J]. *安徽农业科学*, 2022, 50(23): 140–143.
LI Xuemin, LIU Shujuan, LIU Guangwu, et al. Response of soil biological characteristics to cattle manure application at sandy soil of arid area[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2022, 50(23): 140–143.
- [6] 蒋煜峰, 邓雪儒, 南志江, 等. 施加牛粪有机肥对灰钙土吸附阿特拉津的影响机制[J]. *环境科学研究*, 2022, 35(10): 2225–2235.
JIANG Yufeng, DENG Xueru, NAN Zhijiang, et al. Effect mechanism of organic cattle manure on sorption of atrazine on sierozem[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(10): 2225–2235.
- [7] 孙会巧. 浅谈畜禽业引致的环境污染及治理措施[J]. *中国畜禽种业*, 2014, 10(2): 50–51.
- [8] 王丹丹, 林静雯, 丁海涛, 等. 牛粪生物炭对重金属镉污染土壤的钝化修复研究[J]. *环境工程*, 2016, 34(12): 183–187.
WANG Dandan, LIN Jingwen, DING Haitao, et al. Immobilization of cadmium in soils by dairy dung biochar[J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(12): 183–187.
- [9] 邓婷. 牛粪贮存过程中 GHG 和 NH_3 排放的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2022.
DENG Ting. Study on GHG and NH_3 emissions during cow dung storage[D]. Chongqing: Southwest University, 2022.
- [10] GENEDY R, OGEJO J. Quantifying ammonia lost to the atmosphere during manure storage on a dairy farm as influenced by management and meteorological parameters[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2023, 354: 108563.
- [11] 刘家辉. 菌剂添加对牛粪堆肥过程中抗生素去除和抗性基因消减的影响[D]. 太谷: 山西农业大学, 2022.
LIU Jiahui. Effects of microbial inoculant addition on antibiotic removal and resistance gene reduction during cow manure composting[D]. Taigu: Shanxi Agricultural University, 2022.
- [12] CHUKWU V A, SMITH J U, STRACHAN N J C, et al. Modelling the deactivation of *Escherichia coli* in Nigerian soils amended with differently treated manures[J]. *J Appl Microbiol*, 2023, 134(6): 1xad098.
- [13] 朱天骄. 热水解预处理对牛粪厌氧消化中抗生素抗性基因变化的影响[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2022.
ZHU Tianjiao. Effects of thermal hydrolysis pretreatment on changes of antibiotic resistance genes in anaerobic digestion of cow dung[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2022.
- [14] 朱文博. 牛粪原料浓度对厌氧消化中四环素类抗性基因的影响及机制研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2021.
ZHU Wenbo. Study on the effect and mechanism of cow dung concentration on tetracycline resistance genes in anaerobic digestion[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2021.
- [15] ASGHAR S, CHEN L D, HE B B. Optimization of simultaneous nutrients and chemical oxygen demand removal from anaerobically digested liquid dairy manure in a two-step fed sequencing batch reactor system using taguchi method and grey relational analysis[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2024, 196(1): 537–557.
- [16] 刘召乾, 韩寒, 张曦文. 鲁西黄牛牛粪养殖蚯蚓模式探索[J]. *养殖与饲料*, 2022, 21(10): 55–58.
- [17] KHAN M B, CUI X Q, JILANI G, et al. *Eisenia fetida* and biochar synergistically alleviate the heavy metals content during valorization of biosolids via enhancing vermicompost quality[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 684: 597–609.
- [18] DUTTA R, ANGMO D, SINGH J, et al. Synergistic effect of biochar amendment in milk processing industry sludge and cattle dung during the vermiremediation[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 371: 128612.
- [19] 邢康, 唐庆杰, 张强. 生物质对粉煤燃烧特性的影响[J]. *煤炭转化*, 2012, 35(4): 69–71, 76.
XING Kang, TANG Qingjie, ZHANG Qiang. Effect of the biomass on the combustion characteristic of the powdered coal[J]. *Coal Conversion*, 2012, 35(4): 69–71, 76.
- [20] 曹红亮, 辛娅, 袁巧霞, 等. 湿牛粪催化热解制取富氢气体[J]. *太阳能学报*, 2017, 38(7): 1996–2000.
CAO Hongliang, XIN Ya, YUAN Qiaoxia, et al. Hydrogen-rich gas production from wet cattle manure by catalytic pyrolysis[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2017, 38(7): 1996–2000.
- [21] 辛娅, 曹红亮, 王殿龙, 等. 湿牛粪在固定床反应器内热解制富氢气体参数研究[J]. *太阳能学报*, 2016, 37(10): 2675–2681.
XIN Ya, CAO Hongliang, WANG Dianlong, et al. Study on pyrolysis parameter of wet cattle manure for hydrogen rich gas in fixed bed reactor[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2016, 37(10): 2675–2681.
- [22] 张颖, 孔少飞, 郑煌, 等. 牛粪燃烧实时排放挥发性有机物特征研究[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(5): 1932–1939.
ZHANG Ying, KONG Shaofei, ZHENG Huang, et al. Real-time emission of volatile organic compounds from cow dung combustion[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(5): 1932–1939.
- [23] SAHA P, MCGAUGHY K, HASAN M R, et al. Pyrolysis and carbon dioxide gasification kinetics of hydrochar produced from cow manure[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2019, 38(1): 154–162.
- [24] 辛娅. 牛粪热解特性与水蒸气气化制取富氢气体的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.
XIN Ya. Study on the pyrolysis characteristics of cow dung and the production of hydrogen-rich gas by steam gasification[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017.
- [25] 景旭亮, 王志青, 余钟亮, 等. 半焦的多循环气化活性及微观结构分析[J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(8): 917–921.
JING Xuliang, WANG Zhiqing, YU Zhongliang, et al. Multi-circulated gasification reactivity of coal char and its microstructure analysis[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(8): 917–921.
- [26] 孙畅. 煤气化细渣的燃烧特性实验研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2024.
SUN Chang. Experimental study on combustion characteristics of coal gasification fine slag[D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2024.
- [27] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积: GB/T 19587—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

- [28] VAN ERP T S, MARTENS J A. A standardization for BET fitting of adsorption isotherms[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 145(1-3): 188–193.
- [29] 闫晓英, 贺蒙. 气体吸附 BET 法测量固态物质比表面积不确定度评定[J]. *现代测量与实验室管理*, 2008, 16(3): 20–22.
YAN Xiaoying, HE Meng. Evaluation of uncertainty in the measurement of specific surface area of solid materials by gas adsorption BET method[J]. *Modern Measurement and Laboratory Management*, 2008, 16(3): 20–22.
- [30] 顾惕人. Stephen Brunauer: BET 理论和 BET 法测定固体比表面的创始人[J]. *大学化学*, 1994, 9(2): 55–56.
GU Tiren. Stephen Brunauer: BET theory and the founder of the BET method for the determination of solid surface area[J]. *University Chemistry*, 1994, 9(2): 55–56.
- [31] 赵国锋, 柳召永, 王艳飞, 等. BET 方程 C 值在微孔-中孔炭材料测试中偏差的矫正[C]//第十一届全国青年催化学术会议论文集(上). 北京: 中国化学会催化委员会, 2007: 703-704.
ZHAO Guofeng, LIU Zhaoyong, WANG Yanfei, et al. The correction of the deviation of BET equation C value in the test of microporous-mesoporous carbon materials[C]//Proceedings of the 11th National Youth Catalysis Conference (I). Beijing: The Catalysis Committee of the Chinese Chemical Society, 2007: 703-704.
- [32] 杨正红, 高原. 含有微孔的多孔固体材料的比表面测定[J]. *现代科学仪器*, 2010(1): 97–102.
YANG Zhenghong, GAO Yuan. Specific surface area determination of porous solid materials containing micropores[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2010(1): 97–102.
- [33] 高立新. 多孔材料物性表征之 BET 分析[J]. *广东化工*, 2021, 48(13): 94–95, 114.
GAO Lixin. BET analysis of physical properties of porous materials[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2021, 48(13): 94–95, 114.
- [34] 房俊卓, 李媛媛, 徐崇福. 物理吸附分析仪单点 BET 方法误差分析[J]. *中国测试技术*, 2006, 32(5): 42–44, 103.
FANG Junzhuo, LI Yuanyuan, XU Chongfu. Error analysis of single point BET method of physical adsorption analyzer[J]. *China Measurement Technology*, 2006, 32(5): 42–44, 103.
- [35] 孙培勤, 刘大壮. BET 法测定比表面的区间估算[J]. *石油化工*, 1989, 18(12): 847–851.
SUN Peiqin, LIU Dazhuang. Interval estimation of specific surface area by BET method[J]. *Petrochemical Technology*, 1989, 18(12): 847–851.
- [36] 马原辉, 陈学广, 刘哲. 扫描电镜粉末样品的制备方法[J]. *实验室科学*, 2011, 14(1): 148–150.
MA Yuanhui, CHEN Xueguang, LIU Zhe. The preparation of powder sample for SEM observation[J]. *Laboratory Science*, 2011, 14(1): 148–150.
- [37] 杨自强, 李凤海, 马名杰, 等. 鸡粪对小麦秸秆燃烧过程中结渣影响的机理[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(6): 2378–2387.
YANG Ziqiang, LI Fenghai, MA Mingjie, et al. Mechanism of the effect of chicken manure on slagging during the combustion of wheat straw[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(6): 2378–2387.
- [38] 于伟, 刘莉君, 高博, 等. 基于氮气吸附-核磁共振分析的煤气化细渣孔隙结构特征[J]. *燃料化学学报*, 2022, 50(8): 966–973.
YU Wei, LIU Lijun, GAO Bo, et al. Pore structure of coal gasification fine slag based on nitrogen adsorption and nuclear magnetic resonance analysis[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2022, 50(8): 966–973.
- [39] 陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 等. 川南龙马溪组页岩气储层纳米孔隙结构特征及其成藏意义[J]. *煤炭学报*, 2012, 37(3): 438–444.
CHEN Shangbin, ZHU Yanming, WANG Hongyan, et al. Structure characteristics and accumulation significance of nanopores in Longmaxi shale gas reservoir in the southern Sichuan Basin[J]. *Journal of China Coal Society*, 2012, 37(3): 438–444.
- [40] SHEN Y S, YU A B, AUSTIN P, et al. Modelling in-furnace phenomena of pulverized coal injection in ironmaking blast furnace: Effect of coke bed porosities[J]. *Minerals Engineering*, 2012, 33: 54–65.
- [41] 马中青, 丁紫霞, 李道然, 等. 纤维素生物质与废塑料共催化热解制取富烃液体燃料的研究进展[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2024, 52(3): 438–451.
MA Zhongqing, DING Zixia, LI Xiaoran, et al. Research progress in co-catalytic pyrolysis of cellulose biomass and waste plastics to produce hydrocarbon-rich liquid fuels[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2024, 52(3): 438–451.
- [42] 何建新, 王善元. 天然纤维素的核磁共振碳谱表征[J]. *纺织学报*, 2008, 29(5): 1–5.
HE Jianxin, WANG Shanyuan. Characterization of native cellulose using solid-state ^{13}C -CP/MAS NMR spectroscopy[J]. *Journal of Textile Research*, 2008, 29(5): 1–5.
- [43] 王长安, 刘嘉森, 李阳, 等. 基于 HRTEM 的炭黑芳香晶格条纹结构特性研究[J]. *西安交通大学学报*, 2022, 56(8): 178–188.
WANG Chang'an, LIU Jiamiao, LI Yang, et al. Characterization of aromatic lattice fringe structure of soot based on HRTEM[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2022, 56(8): 178–188.