

不同热解温度骨炭孔隙结构的 Micro-CT 原位三维可视化表征

朱 瀛 王梦妍 黄圆萍 解茹越 刘 贤 韩鲁佳
(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 骨炭作为不同动物源骨粉资源化利用的一种重要产物,含有丰富的孔隙结构和活性位点,可被用作于催化剂载体或水体、土壤等环境中的吸附剂。为了三维、原位可视化表征不同动物源骨炭颗粒的孔隙结构特征,选择热解温度为 400、500、600、700、800℃ 的猪、牛骨炭颗粒为研究对象。骨炭颗粒 Micro-CT 扫描条件为:管电压 50 kV、管电流 200 mA、图像分辨率 10 μm; Micro-CT 图像二值化方法为 Adaptive mean-C。结果表明:UM 和 ACE 相结合的 Micro-CT 图像滤波处理方法最优;不同热解温度骨炭颗粒的断层结构图像和容积模型与电镜结果相近;骨炭颗粒比表面积、孔隙率和孔径分布的定量表征结果与实验室 BET 法的测定值相吻合。研究结果可为骨炭孔隙结构原位三维分析提供一种非破坏、可视化的表征新手段。

关键词: 骨炭孔隙结构; 原位三维可视化; Micro-CT; 图像处理

中图分类号: S24 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2023)09-0407-07 **OSID:** 

In Situ 3D Visualization of Pore Structure Changes of Bone Char at Different Pyrolysis Temperatures by Micro-CT

ZHU Ying WANG Mengyan HUANG Yuanping XIE Ruyue LIU Xian HAN Lujia
(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Bone char, as an important product for the resource utilization of bone meal of different animal sources, contains rich pore structure and active sites that can be used as catalyst carriers or adsorbents in water, soil and other environments. In order to characterize the pore structure of different animal-derived bone char particles in three-dimensional and in situ visualization, porcine and bovine bone char particles with pyrolysis temperatures of 400℃, 500℃, 600℃, 700℃ and 800℃ were used. The Micro-CT scanning conditions of bone char particles were tube voltage 50 kV, tube current 200 mA, image resolution 10 μm; Micro-CT image binarization method was Adaptive mean-C. The results showed that the Micro-CT image filtering method combining UM and ACE was optimal. The optimal parameters of the UM method were Radius value set to 5, Amount value set to 90%, Threshold value set to 0, and ACE using adaptive model. The tomographic structure images and volume model of bone char particles at different pyrolysis temperatures were similar to the electron microscopy results. The quantitative characterization results of specific surface area, porosity and pore size distribution of bone char particles were in good agreement with those determined by laboratory BET method. The results can provide a non-destructive and visualized means for in situ 3D analysis of bone char pore structure.

Key words: bone char pore structure; in situ 3D visualization; Micro-CT; image processing

0 引言

动物源骨粉是畜禽屠宰加工行业的主要副产物之一。随着畜禽养殖及其加工业的不断发展, 每年动物源骨粉产出量不断增加,但是动物源骨粉直接堆弃的低效处理往往会对土壤和水体等环境造成污染,从而危害人类和动物的健康安全^[1]。因此,其资源化、高值化利用尤为重要^[2]。骨炭是

收稿日期: 2023-02-27 修回日期: 2023-03-25
基金项目: 现代农业(奶牛)产业技术体系建设专项资金项目(CARS-36)和教育部“创新团队发展计划”项目(IRT1293)
作者简介: 朱瀛(1990—),男,博士生,主要从事动植物源饲料 Micro-CT 快速分析方法研究,E-mail: zhuy@cau.edu.cn
通信作者: 韩鲁佳(1964—),女,教授,博士生导师,主要从事农业生物质工程研究,E-mail: hanlj@cau.edu.cn

动物源骨粉高温热解的产物,用作活性催化剂载体或是水体和土壤的吸附剂,在吸附重金属^[3-4]、染料和抗生素^[5]等方面均呈现出较好的资源高值化利用潜力。

骨炭丰富的微观形貌结构特征,比表面积、孔隙率和孔径分布等,与其吸附性能息息相关。常用的微观形貌结构表征方法主要有基于组织结构特征的电子显微镜观察法和氮气脱吸附法(Brunauer, Emmett & Teller, BET)^[6]。经典电子显微镜法是应用最为普遍的低成本和低应用阈值的形貌特征可视化分析方法,但分析过程中需要对样品进行复杂破坏性前处理,且穿透性较差;BET分析方法虽可获取样品的比表面积、孔径分布值和孔隙率等微观孔隙结构参数,但无法实现可视化表征。因此,研究开发用于表征微观孔隙结构表征的非破坏性原位、三维、可视化新方法,一直是各国科学家高度关注的热点方向^[7]。

显微 X 射线计算机断层成像(Micro-computed tomography, Micro-CT)是一种先进的快速、无损、高分辨率(几微米)显微原位三维断层成像分析技术。Micro-CT 的分析原理是样品各位点对 X 射线的衰减不同产生对应的灰度图像,基于相应的图像处理算法获得样品的断层图像和三维结构图^[8-9]。Micro-CT 方法具有快速、无损和原位检测等特点,在医学^[10-11]、农业^[12-13]、食品^[14-15]和土壤环境^[16-17]等领域已有一定的研究基础,特别是其在骨骼^[18]和生物炭^[19-20]方面的研究对于本研究具有一定的参考价值。理论而言,骨炭中的骨基体与骨孔隙的密度存在差异,其 X 射线衰减程度不同,而 Micro-CT 具有辨识特定对象局部密度差异的性能优势,利用 Micro-CT 可以获取其孔隙结构特征。然而,骨炭特异的组织结构导致其成像信息复杂,需要经特定图像处理才能较准确地获得其微观孔隙结构特征。

鉴于此,本文以猪源和牛源骨粉为原料制备不同热解温度骨炭,在研究比较特定图像处理方法的 Micro-CT 图像处理效果的基础上,提出优化的骨炭 Micro-CT 图像处理算法,并据此进行不同骨炭微观孔隙结构的定性和定量表征,以期对相关研究提供一种新的原位、三维可视化表征手段。

1 材料与方法

1.1 不同动物源骨炭制备

本研究所使用的牛骨与猪骨粉原料均来自于中国农业大学生物质资源利用工程实验室饲料样品库。牛骨与猪骨粉原料均密封置于 4℃ 恒温冷藏柜保存。

骨炭样品通过热解方法制备。热解过程的主要参数为:热解温度分别设定为 400、500、600、700、800℃,升温速率 10℃/min,保持时间 1 h, N₂ 流速 100 mL/min^[21]。所有骨颗粒样品均过 0.5 mm 筛。研究中随机选取不同热解温度的猪骨炭(pc)和牛骨炭(bc)颗粒各 3 个,作为电镜观察样品集;再随机选取不同热解温度的猪骨炭和牛骨炭颗粒各 3 个,作为 Micro-CT 定性和定量表征的样品集。

1.2 基于 Micro-CT 的骨炭孔隙结构定性和定量表征方法

1.2.1 Micro-CT 扫描及图像重建

本研究使用 Skyscan 1275 型 Micro-CT 系统(Bruker Skyscan 公司,比利时)对样品进行扫描,主要扫描参数为:管电压 50 kV、管电流 200 mA、图像分辨率 10 μm、曝光时间 40 ms、360°扫描且旋转步长 0.2°、扫描时间 40 min。每个颗粒采集 80 个投影图像。

采用 Bruker NRecon 软件进行样品图像重建,获得 Micro-CT 三维容积图像。主要重建参数为:图像平滑系数为 1、环形伪影矫正系数为 3、射线硬化矫正系数为 40%、图像重建 X 射线吸收系数区间为 0~0.12。

1.2.2 Micro-CT 重建图像滤波处理

为提高 Micro-CT 重建图像的精度,采用不同滤波算法对重建后的 Micro-CT 原始图像进行优化处理,以期凸显骨炭孔隙结构的同时保证骨炭基体边缘结构的完整性,以利于后续图像分割处理,并提高孔隙结构数据的准确性。

非锐化滤波(Unsharp mask, UM)是一种锐化图像的算法^[22-23]。该算法主要通过强化图像的高频内容,增强图像中的边缘和细节信息,从而显著改善图像的视觉外观。经预研优化,Radius 值设置为 5, Amount 值设置为 90%, Threshold 值设置为 0。

自适应对比度增强滤波(Adaptive contrast enhancement, ACE)主要用于图像对比度增强^[24-25]。该算法通过分析图像局部区域内各像素点的灰度差异做出自适应处理,使图像中灰度较高的区域进一步升高,而灰度偏低的区域进一步降低。

为了进一步比较优化不同滤波处理的图像处理效果,本研究还使用了 UM 和 ACE 联合滤波处理,即 UM&ACE 滤波处理方法。

研究中,UM 算法基于 Bruker CTA_n 软件中 Unsharp Mask 函数进行计算,ACE 算法基于 Matlab 中的 histeq 函数进行计算,UM&ACE 则为先进行 UM 计算然后再进行 ACE 计算。

1.2.3 Micro-CT 图像二值化方法

不同热解温度的骨炭颗粒 Micro-CT 图像二值化分割方法主要基于 Bruker CTAn 软件中的全局自适应阈值分割 (Otsu) 函数和局部自适应平均阈值 (Adaptive mean-C) 函数, 其中采用 Otsu 阈值分割方法获取骨炭颗粒的边缘图像, 进而提取出骨炭颗粒 Micro-CT 图像的感兴趣区域 (Region of interest, ROI), 采用 Adaptive mean-C 阈值分割方法对 ROI 区域内的 Micro-CT 图像进行二值化处理, 获取骨炭颗粒内部的孔隙结构。上述两种阈值分割方法的具体描述如下: Otsu 方法是依据骨炭颗粒 Micro-CT 图像整体的灰度直方图做出聚类分析, 由于骨炭颗粒基体与图像背景的灰度差异较大, 因此在分类计算中能够准确地分割出骨炭颗粒的边缘以获取图像的 ROI 区域。Adaptive mean-C 方法则是通过不断统计分析图像中某一固定大小的区域内各像素点的灰度与区域内整体像素点的平均值之间的差异进行图像分割, 其分割效果主要取决于调整窗口宽度 (WS) 和修正值 (C), 本研究参考前期研究的结果, 将 WS 值设定为 5, C 值设定为 0 后进行阈值分割^[26]。

1.2.4 骨炭颗粒显微结构原位三维可视化呈现

使用 Bruker CTVox 软件对经滤波和二值化处理后的不同热解温度的骨炭颗粒图像进行三维可视化呈现, 每个温度梯度均包含 3 个骨炭颗粒样品作为平行对照。经二值化处理后的 Micro-CT 图像转化为骨炭基体、骨炭孔隙和背景 3 部分, 其中骨基体高密度区域渲染为白色, 孔隙和背景以黑色呈现。从每个三维渲染容积图像中分别选取第 20、40、60 幅断层切片用于内部结构展示。

1.2.5 骨炭颗粒孔隙结构相关参数的定量计算

使用 Bruker CTAn 中 3D Analysis 模块计算样品表面积 S , 比表面积计算公式为

$$S_{sa} = \frac{S}{m} \tag{1}$$

式中 m ——预先称量的样品质量

以 ROI 为计算区域, 使用 Bruker CTAn 软件分别计算出骨炭基体和骨炭孔隙的体积。骨炭颗粒孔隙率计算公式为

$$P = \frac{V_p}{V_p + V_T} \times 100\% \tag{2}$$

式中 P ——孔隙率

V_p ——骨炭孔隙体积

V_T ——骨炭基体体积

使用 Bruker CTAn 中 3D Analysis 模块计算样品孔径分布, 该模块对某一完整孔隙的量化方法

如下: 首先, 基于骨炭颗粒 Micro-CT 图像二值化后的结果在三维空间内找到一个完整的孔隙结构。然后, 模拟产生一个形状规则的球体填入骨炭孔隙结构中。最后, 不断调整该球体的直径直到满足球体完整地嵌入在孔隙结构中且球体的直径达到最大值的条件, 此时将该球体的直径定义为此孔隙结构的孔径。

基于上述模块计算出的孔径分布结果, 可将骨炭的孔径分布由以下几个主要参数进行量化表征: S_{10} 、 S_{50} 、 S_{90} 和 S_{span} , 其中 S_{10} 、 S_{50} 、 S_{90} 分别表示样品累计孔径分布达到 10%、50%、90% 时所对应的孔径分布值, 而 S_{span} 是对孔径分布相对宽度的度量^[27], 其计算公式为

$$S_{span} = \frac{S_{90} - S_{10}}{S_{50}} \tag{3}$$

1.3 样品实验室常规分析

1.3.1 扫描电镜观察

使用 SU3500 型扫描电镜 (Hitachi 公司, 日本) 观察骨炭样品表面微观结构。工作参数为: 使用磁控管溅射金属镀膜装置 (MSP-mini, IXRF Systems, 日本) 喷金 30 s, 工作电压为 15 kV, 工作距离为 5 mm, 图像放大倍数为 500 倍。

1.3.2 比表面积测定

使用 ASAP 2460 型物理吸附仪 (Micromeritics 公司) 对不同热解温度下的骨炭样品的比表面积进行测定, 所有样品均在 200℃ 的条件下真空脱气 5 h, 并在相对压力为 $10^{-6} \sim 0.995$ 的范围内测定氮气吸附特性。基于氮气吸附等温曲线通过 Barret - Joyner - Hallendy (BJH) 法拟合计算得出样品的比表面积。

1.4 数据统计分析

文中表格数据均表示为 3 次重复平均值 $\pm$ 标准偏差。采用 IBM SPSS V20 软件中的 Duncan 法进行多重比较检验。

2 结果与讨论

2.1 骨炭 Micro-CT 图像不同滤波处理效果比较

猪骨炭和牛骨炭 Micro-CT 重建图像的不同滤波处理效果如图 1 所示, 所有 Micro-CT 图像均以中间断层示出, 白色为颗粒骨基体高密度区, 黑色为孔隙和背景; 从左至右各列依次为颗粒电镜图像、原始灰度图、UM 滤波、ACE 滤波和 UM&ACE 滤波处理的断层图像。由图 1 可以看出, Micro-CT 原始图像未能呈现明显的骨炭颗粒孔隙结构, 个别密度较低的区域呈现类似孔隙特征但其灰度又远高于背景的灰度, 从而无法直接判定为孔隙并由此带来误差。

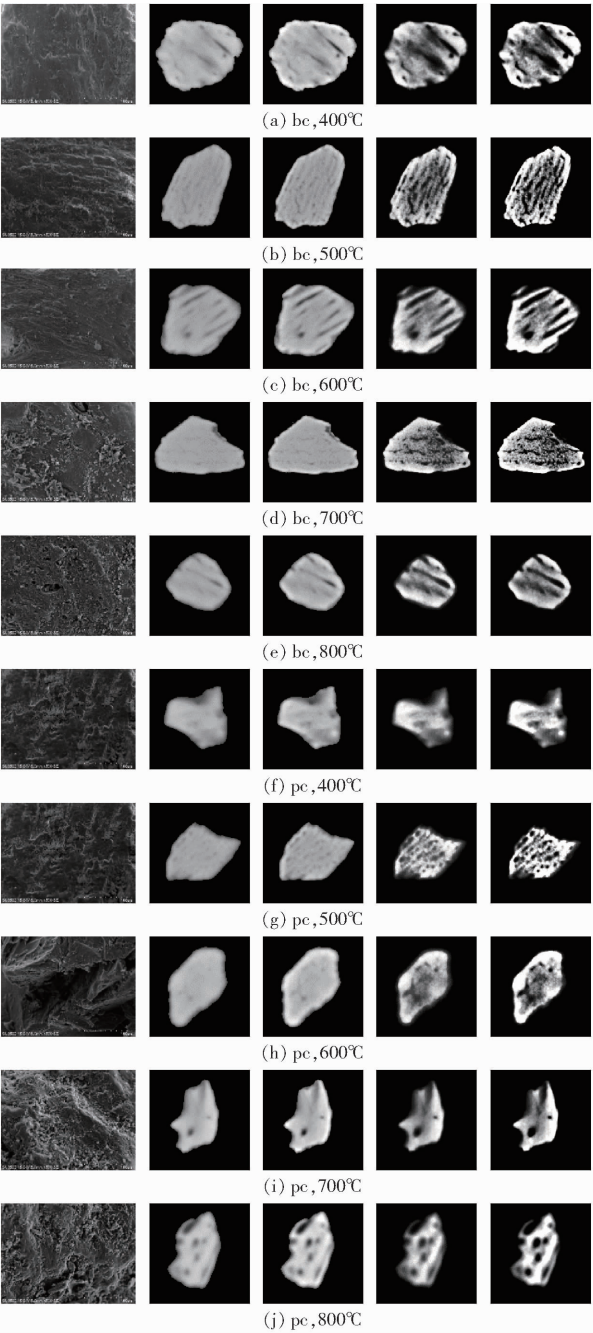


图1 不同骨炭颗粒样品 Micro-CT 重建图像的
滤波处理效果比较

Fig. 1 Comparison of filtering effects of Micro-CT
reconstructed images of different bone charcoal samples

采用 ACE 滤波方法处理后的 Micro-CT 图像孔隙结构明显,表明该方法增强了 Micro-CT 图像中各像素点间的灰度对比度,然而进一步观察 ACE 处理后骨炭 Micro-CT 图像可发现,骨炭颗粒边缘存在明显的缺失,这与骨炭电镜观察结果不一致。电镜图像显示,猪骨炭和牛骨炭颗粒表面并无明显的缺陷和大孔。采用 UM 图像滤波方法处理后的骨炭 Micro-CT 图像颗粒边缘的灰度显著提高,同时骨炭颗粒内部区域的灰度并无明显的变化。而经 UM&ACE 处理的骨炭颗粒 Micro-CT 图像,既有效提高了骨炭内部

孔隙结构与骨炭基体间的对比度,又保证了骨炭颗粒边缘信息的完整性。由图 1 还可以看出,采用 Adaptive mean-C 方法能够较好地对 UM&ACE 滤波处理后的骨炭颗粒 Micro-CT 图像进行二值化处理。因此,骨炭颗粒 Micro-CT 图像优化滤波处理方法以 UM&ACE 为最优。

2.2 骨炭微观孔隙结构的 Micro-CT 原位三维可视化表征

不同热解温度下的猪骨炭和牛骨炭 Micro-CT 原位三维可视化表征结果如图 2 所示,图中白色为骨炭基体高密度区、黑色为孔隙和背景。由猪、牛骨炭 Micro-CT 三维容积模型结果可以看出,猪、牛骨炭颗粒的表面并无明显的孔隙结构,其颗粒表面的形貌与图 1 中各热解温度下的猪、牛骨炭电镜图像相近。而由图 2 中猪、牛骨炭颗粒的 Micro-CT 断层图像可知,猪、牛骨炭内部具有丰富的孔隙结构,其形貌多呈椭圆形,这与猪、牛骨颗粒为热解的孔隙结构特征相近。上述结果表明,基于 Micro-CT 和图像分割技术的猪、牛骨炭三维断层结构表征具有一定的可行性,其不仅表征了骨炭的整体三维结构,更呈现出了骨炭颗粒内部的丰富孔隙结构,这为骨炭孔隙结构的表征提供了一种新的思路,并且有利于进一步分析量化不同热解温度骨炭颗粒的孔隙结构。

2.3 骨炭微观孔隙结构参数的 Micro-CT 量化表征结果

2.3.1 比表面积定量表征结果

不同热解温度骨炭颗粒比表面积的 Micro-CT 量化表征结果如表 1 所示。

由表 1 结果可知,基于无滤波处理的骨炭颗粒 Micro-CT 原始图像计算获得的比表面积显著低于基于 BET 法的测定值。由于颗粒内部的孔隙结构的丰富性与颗粒整体的比表面积正相关,可以认为这是无滤波处理组未能表征出骨炭颗粒内部的孔隙结构(图 2)所致。单独采用 UM 或 ACE 滤波方法处理后的骨炭颗粒 Micro-CT 图像比表面积计算值均较原始图像的计算值有显著提升,但与 BET 方法测定值仍有显著的差异,这与图 2 所示结果一致。ACE&UM 方法处理后的基于 Micro-CT 图像计算所得骨炭比表面积与 BET 测定值较为接近,其中 500 ~ 700℃ 热解温度下的骨炭颗粒 Micro-CT 图像计算值与 BET 测定值无显著性差异,表明结合 Micro-CT 和图像滤波处理技术进行骨炭孔隙结构的量化表征不仅具有较好的可行性,而且还可原位获得骨炭三维空间结构的数据,这对于特定微观形貌结构骨炭的定向制备具有指导作用。

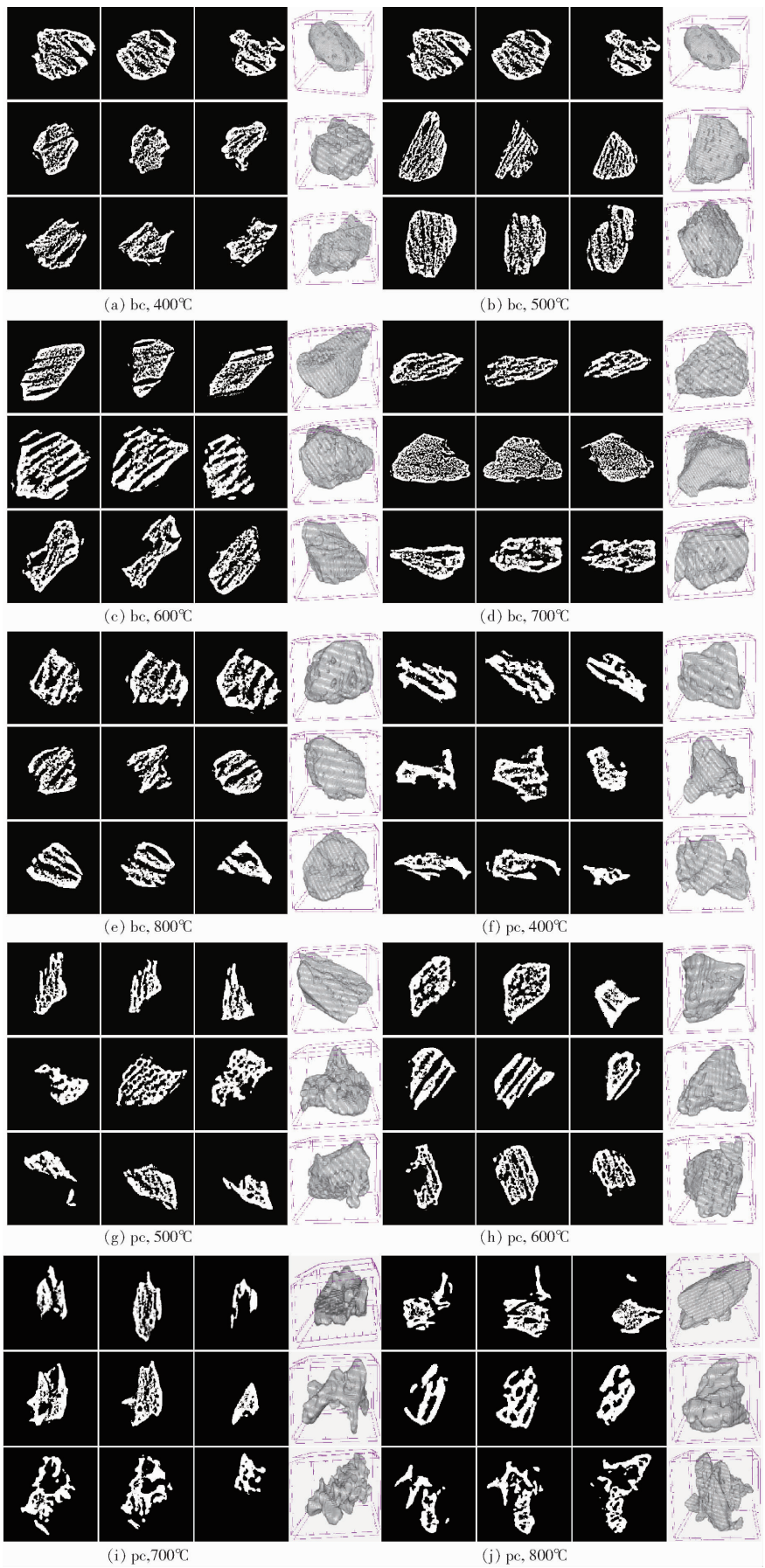


图 2 不同热解温度骨炭颗粒 Micro-CT 三维结构及其断层图像

Fig. 2 Micro-CT three-dimensional structure of bone char particles with different pyrolysis temperatures and their tomographic images

表 1 猪、牛骨炭不同滤波处理 Micro-CT 图像比表面积计算值

Tab.1 Specific surface area values of Micro-CT images of porcine and bovine bone char

under different filtering treatments

mm²/g

类别	无滤波	UM	ACE	UM&ACE	BET
牛骨炭,400℃	(37.33 ± 0.84) ^{aE}	(50.34 ± 0.51) ^{bD}	(114.12 ± 1.59) ^{bC}	(120.39 ± 4.02) ^{bB}	(127.70 ± 1.55) ^{bA}
牛骨炭,500℃	(54.92 ± 2.25) ^{dD}	(67.74 ± 0.79) ^{eC}	(154.45 ± 1.10) ^{eB}	(172.38 ± 3.45) ^{eA}	(172.28 ± 2.08) ^{eA}
牛骨炭,600℃	(44.80 ± 1.33) ^{cD}	(57.95 ± 0.68) ^{dC}	(140.19 ± 2.07) ^{dB}	(150.18 ± 1.32) ^{cA}	(154.00 ± 2.15) ^{dA}
牛骨炭,700℃	(41.06 ± 0.90) ^{bD}	(52.85 ± 0.58) ^{cC}	(129.08 ± 1.78) ^{cB}	(142.25 ± 3.68) ^{dA}	(144.47 ± 0.91) ^{eA}
牛骨炭,800℃	(34.70 ± 1.49) ^{aE}	(45.79 ± 0.58) ^{aD}	(103.56 ± 1.75) ^{aC}	(123.51 ± 1.96) ^{aA}	(117.43 ± 2.42) ^{aB}
猪骨炭,400℃	(21.26 ± 1.01) ^{aE}	(27.05 ± 0.45) ^{aD}	(61.66 ± 1.20) ^{aC}	(75.42 ± 0.96) ^{aA}	(70.03 ± 1.31) ^{aB}
猪骨炭,500℃	(48.31 ± 1.58) ^{eD}	(65.94 ± 0.50) ^{eC}	(142.86 ± 2.13) ^{eB}	(160.17 ± 2.19) ^{eA}	(159.70 ± 1.55) ^{eA}
猪骨炭,600℃	(42.85 ± 0.31) ^{dD}	(61.00 ± 1.85) ^{dC}	(134.26 ± 2.12) ^{dB}	(149.05 ± 3.14) ^{dA}	(150.11 ± 1.37) ^{dA}
猪骨炭,700℃	(38.80 ± 0.33) ^{cD}	(51.67 ± 1.86) ^{cC}	(122.25 ± 1.66) ^{cB}	(133.12 ± 4.34) ^{cA}	(136.95 ± 2.18) ^{eA}
猪骨炭,800℃	(33.08 ± 1.27) ^{bE}	(43.75 ± 2.52) ^{bD}	(102.71 ± 2.04) ^{bC}	(110.20 ± 3.48) ^{bB}	(116.59 ± 1.51) ^{bA}

注:不同小写字母表示同一滤波方法下猪、牛骨炭随热解温度的变化比表面积具有显著差异($p < 0.05$),不同大写字母表示热解温度一定时不同滤波方法处理的猪、牛骨炭 Micro-CT 图像比表面积具有显著差异($p < 0.05$)。

由表 1 可以看出,热解温度为 400℃ 时,猪骨炭和牛骨炭的比表面积最低;热解温度为 500 ~ 700℃ 时,随着热解温度的升高,猪骨炭和牛骨炭的比表面积均有所下降,且以 500℃ 时的比表面积最高,这一研究结果与已有同类研究结果较为一致^[28]。对照扫描电镜图像(图 2)进一步分析,可能与高温导致的部分孔隙结构坍塌有关。

2.3.2 孔隙结构参数表征结果

不同热解温度骨炭颗粒孔隙率和孔径分布的

Micro-CT 量化表征结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,随热解温度的升高猪、牛骨炭颗粒的孔隙率整体均呈先上升后下降的趋势,这之前所述的比表面积变化趋势相一致。进一步观察发现,随着热解温度的升高,猪、牛骨炭颗粒的 S_{10} 、 S_{90} 、 S_{50} 均呈现先上升后下降的趋势而 S_{span} 呈现先下降后上升的趋势,这说明随着热解温度的上升,猪、牛骨炭颗粒内部孔隙的孔径整体呈先上升后下降的趋势,这一研究结果与前人关于生物炭的研究结果相近^[29]。

表 2 猪、牛骨炭颗粒不同热解温度的孔隙率和孔径分布统计

Tab.2 Porosity and pore size distribution statistics of porcine and bovine bone

char particles with different pyrolysis temperatures

类别	孔隙率/%	$S_{10}/\mu\text{m}$	$S_{90}/\mu\text{m}$	$S_{50}/\mu\text{m}$	S_{span}
牛骨炭,400℃	(20.85 ± 1.17) ^a	(20.88 ± 0.43) ^a	(66.54 ± 2.86) ^a	(44.27 ± 1.57) ^a	(1.03 ± 0.03) ^d
牛骨炭,500℃	(36.07 ± 1.30) ^d	(34.30 ± 0.68) ^b	(89.46 ± 0.80) ^e	(73.53 ± 0.90) ^e	(0.75 ± 0.01) ^a
牛骨炭,600℃	(32.68 ± 1.19) ^c	(32.62 ± 0.58) ^c	(85.38 ± 0.84) ^d	(63.63 ± 1.22) ^d	(0.83 ± 0.01) ^b
牛骨炭,700℃	(27.76 ± 0.34) ^b	(31.98 ± 0.76) ^c	(81.72 ± 1.42) ^c	(60.66 ± 1.37) ^c	(0.82 ± 0.02) ^b
牛骨炭,800℃	(22.80 ± 2.26) ^a	(26.84 ± 0.73) ^b	(73.77 ± 1.51) ^b	(53.16 ± 0.82) ^b	(0.88 ± 0.03) ^c
猪骨炭,400℃	(13.71 ± 1.51) ^a	(18.24 ± 0.54) ^a	(60.04 ± 0.73) ^a	(36.90 ± 0.38) ^a	(1.13 ± 0.03) ^d
猪骨炭,500℃	(35.50 ± 1.93) ^e	(31.04 ± 0.50) ^d	(87.33 ± 0.86) ^c	(68.42 ± 0.52) ^d	(0.82 ± 0.01) ^a
猪骨炭,600℃	(31.75 ± 1.79) ^d	(30.71 ± 0.32) ^d	(86.63 ± 0.46) ^c	(67.62 ± 0.42) ^d	(0.83 ± 0.01) ^a
猪骨炭,700℃	(26.78 ± 1.68) ^c	(28.70 ± 0.56) ^c	(86.34 ± 0.92) ^c	(66.24 ± 0.94) ^c	(0.87 ± 0.01) ^b
猪骨炭,800℃	(17.06 ± 2.00) ^b	(25.77 ± 0.11) ^b	(74.95 ± 0.10) ^b	(48.52 ± 0.52) ^b	(1.01 ± 0.01) ^c

注:不同小写字母表示随热解温度的变化猪、牛骨炭颗粒孔隙率和孔径分布参数具有显著差异($p < 0.05$)。

3 结束语

提出了一种基于 Micro-CT 和图像处理技术的不同动物源骨炭颗粒原位三维可视化定性和定量表征方法。骨炭颗粒 Micro-CT 图像滤波采用 UM 和 ACE 相结合的方法为最优,其中 UM 滤波主要参数为 Radius 值 5、Amount 值 90%、Threshold 值 0,ACE 滤波法采用自适应模型;图像二值化方法为

Adaptive mean-C。经对比验证,基于 Micro-CT 的不同热解温度猪、牛骨炭颗粒基体与孔隙结构的定性表征结果及比表面积、孔隙率和孔径分布等三维结构参数的定量表征结果均与传统实验室分析结果相吻合。研究结果为不同动物源骨炭颗粒微观形貌和孔隙结构的分析提供了一种非破坏性原位三维可视化表征新手段。

参 考 文 献

- [1] 孙红文. 生物炭与环境[M]. 北京: 北京工业出版社, 2013.
- [2] 张露娟. 畜禽骨的综合利用研究现状与发展趋势[J]. 现代食品, 2021, 28(3): 86–90.
ZHANG Lujuan. Research status and development trend of comprehensive utilization of livestock and poultry bones[J]. Modern Food, 2021, 28(3): 86–90. (in Chinese)
- [3] SELLAOUI L, MENDOZA-CASTILLO D I, REYNEL-ÁVILA H E, et al. A new statistical physics model for the ternary adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions on bone char: experimental investigation and simulations[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 544–553.
- [4] WANG M, LIU Y, YAO Y, et al. Comparative evaluation of bone chars derived from bovine parts: physicochemical properties and copper sorption behavior[J]. Science of the Total Environment, 2020, 700: 134470.
- [5] DÍAZ DE LEÓN CHIQUITO J, TOVAR GÓMEZ R, MORENO VIRGEN M D R, et al. Removal of COD and color from textile industrial effluents using different carbonaceous materials modified with acids, salts, and hydrogen peroxide[J]. Desalination and Water Treatment, 2020, 184: 1–14.
- [6] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers[J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60(2): 309–319.
- [7] ZHANG X, CHU Y, ZHANG H, et al. A mechanistic study on removal efficiency of four antibiotics by animal and plant origin precursors-derived biochars[J]. Science of the Total Environment, 2021, 772: 145468.
- [8] LANDIS E, KEANE D. X-ray microtomography[J]. Materials Characterization, 2010, 12(61): 1305–1316.
- [9] MIZUTANI R, SUZUKI Y. X-ray microtomography in biology[J]. Micron, 2012, 43(2–3): 104–115.
- [10] KENNETH M C, YEUNG K W, LAM K O, et al. A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants[J]. Biomaterials, 2010, 31(8): 2084–2096.
- [11] MA S, LI J, GUO Y, et al. Three-dimensional radiographic and histological tracking of rat mandibular defect repair after inferior alveolar nerve axotomy[J]. Archives of Oral Biology, 2021, 131: 105252.
- [12] FANG L, YIN X, WU L, et al. Classification of microcrystalline celluloses via structures of individual particles measured by synchrotron radiation X-ray micro-computed tomography[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2017, 531(2): 658–667.
- [13] TORRES-RUIZ J M, JANSEN S, CHOAT B, et al. Direct X-ray microtomography observation confirms the induction of embolism upon xylem cutting under tension[J]. Plant Physiology, 2014, 167(1): 40–43.
- [14] DEFRAEYE T, WU W, PRAWIRANTO K, et al. Artificial fruit for monitoring the thermal history of horticultural produce in the cold chain[J]. Journal of Food Engineering, 2017, 215: 51–60.
- [15] VICENT V, VERBOVEN P, NDOYE F, et al. A new method developed to characterize the 3D microstructure of frozen apple using X-ray micro-CT[J]. Journal of Food Engineering, 2017, 212: 154–164.
- [16] LI Z Y, ZHANG X X, LIU Y. Pore-scale simulation of gas diffusion in unsaturated soil aggregates: accuracy of the dusty-gas model and the impact of saturation[J]. Geoderma, 2017, 303: 196–203.
- [17] MOONEY S J, PRIDMORE T P, HELLIWELL J, et al. Developing X-ray computed tomography to non-invasively image 3-D root systems architecture in soil[J]. Plant and Soil, 2012, 352(1–2): 1–22.
- [18] FENG T, GE Y, XIE Y, et al. Detection of collagen by multi-wavelength photoacoustic analysis as a biomarker for bone health assessment[J]. Photoacoustics, 2021, 24: 100296.
- [19] JONES K, RAMAKRISHNAN G, UCHIMIYA M, et al. New applications of X-ray tomography in pyrolysis of biomass: biochar imaging[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(3): 1628–1634.
- [20] YU X, WU C, FU Y, et al. Three-dimensional pore structure and carbon distribution of macroaggregates in biochar-amended soil[J]. European Journal of Soil Science, 2016, 67(1): 109–120.
- [21] 王梦妍. 骨炭对离子型有机物的吸附特性及作用机制研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2022.
WANG Mengyan. Sorption characteristics and mechanism of ionic organics in aqueous solution by bone char[D]. Beijing: China Agricultural University, 2022. (in Chinese)
- [22] BOYKOV Y, VEKSLER O, ZABIH R. Fast approximate energy minimization via graph cuts[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2001, 23(11): 1222–1239.
- [23] SHEPPARD A, SOK R, AVERDUNK H. Techniques for image enhancement and segmentation of tomographic images of porous materials[J]. Physica A, 2004, 339(1–2): 145–151.
- [24] POLESEL A, RAMPONI G, MATHEWS J. Image enhancement via adaptive unsharp masking[J]. IEEE Transactions on Image Processing, 2000, 9(3): 505–510.
- [25] STARK A. Adaptive image contrast enhancement using generalizations of histogram equalization[J]. IEEE Transactions on Image Processing, 2000, 9(5): 889–896.
- [26] 朱瀛, 解茹越, 张合虎, 等. 不同种属骨颗粒腔隙结构 Micro-CT 三维可视化表征方法[J]. 农业机械学报, 2022, 53(9): 374–381.
ZHU Ying, XIE Ruyue, ZHANG Hehu, et al. Micro-CT 3D visualization method of different species' osseous lacuna morphological structure[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2022, 53(9): 374–381. (in Chinese)
- [27] XIE R, ZHU Y, LI J, et al. A new microcomputed-tomography-based approach for visualizing microstructure changes of corn stalk pretreated with dilute sulfuric acid[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(10): 9895–9903.
- [28] 王梦妍, 刘烨, 姚玉梅. 动物骨热解过程中产物特性变化规律研究[J]. 农业机械学报, 2022, 53(5): 357–365.
WANG Mengyan, LIU Ye, YAO Yumei. Product characteristics changes during animal bone pyrolysis[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2022, 53(5): 357–365. (in Chinese)
- [29] XIE R Y, ZHU Y, ZHANG H H, et al. Effects and mechanism of pyrolysis temperature on physicochemical properties of corn stalk pellet biochar based on combined characterization approach of microcomputed tomography and chemical analysis[J]. Bioresource Technology, 2021, 329: 124907.