

应用技术

竹炭比表面积影响因素的分析

程海涛, 傅金和, 王戈, 余雁, 田根林

(国际竹藤网络中心, 北京 100102)

摘要: 选用不同种类、年龄的竹材制备竹炭, 考察了炭化温度和炭化时间, 以及竹材种类、年龄对竹炭的得率、比表面积等指标的影响。结果表明: 竹炭得率受炭化温度和时间的影响显著, 竹种之间略有差异, 而与竹龄无紧密关系; 竹炭比表面积主要受炭化温度和炭化时间的影响, 在炭化温度 800 ℃、炭化时间 2~3 h 下, 制得竹炭的比表面积最大。

关键词: 竹炭; 炭化; 比表面积; 孔径分布; 炭得率

中图分类号: S795; TQ351. 01

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654(2009)05-0048-03

Factors Influencing the Specific Surface Area of Bamboo Charcoal

CHENG Hai-tao, FU Jin-he, WANG Ge, YU Yan, TIAN Gen-lin

(International Center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China)

Abstract: Bamboo charcoal, made through a high temperature pyrolysis process, provides a new way to utilize bamboo. The effects of species and age of the bamboo, carbonization temperature and time on the yield rate and specific surface area were evaluated in this study. The results showed that the specific surface area was considerably affected by both carbonization temperature and time. The bamboo charcoal had the maximum specific surface area when treated at 800 ℃ for a duration of 2~3 hours.

Key words: bamboo charcoal; carbonization; specific surface area; pore diameter distribution; yield rate of carbonization

竹炭是以竹材为原料, 经高温无氧(或缺氧)条件下炭化处理而获得的固体产物, 具有孔结构发达、比表面积大、吸附能力强、导电性能好等特点, 广泛用于燃料、空气净化、环保净水、果蔬保鲜、卫生保健、土壤改良、环境调湿等领域, 也用作抗辐射与电磁屏蔽、阻燃复合及工业用半导体等材料^[1-2]。

竹炭良好的吸附特性源于其发达的孔隙结构, 因此, 评价竹炭的吸附性能, 必须要了解竹炭的比表面积及孔径分布等情况。笔者研究和测定了不同种类、年龄的竹材, 在不同炭化温度和炭化时间条件下, 所制得竹炭的比表面积, 为竹炭成孔机理研究, 以及制备高比表面积的竹炭, 提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 材料

① 毛竹(*Phyllostachys heterocycla*), 竹龄为 2、4 和 6 年; ② 雷竹(*Phyllostachys praecox*), 竹龄为 1、2 和 3 年, 均采于浙江富阳; ③ 大木竹(*Bambusa wenchouensis*); ④ 绿竹(*Dendrocalamopsis oldhami*); 采于浙江温州, 竹龄为 1、2 和 3 年。

试材均放置至气干, 含水率为 8%~12%。

1.2 仪器

GSL 1600X 管式电炉, 气流式干燥箱, 电子天平, 数显千分表(DIGICO 10), 比表面积及孔隙分析仪(氮气吸附原理)。

1.3 方法

1.3.1 竹炭制备

参照 GB/T 15780-1995《竹材物理力学性质试验方法》, 将试材加工成弦向和纵向均为 10 mm 的竹块,

收稿日期: 2008-12-24; 修改日期: 2009-07-09

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2004CB720601); “十一五”国家科技支撑计划课题(2006BAD19B07)。

作者简介: 程海涛(1979—), 男, 国际竹藤网络中心助理研究员。

通讯作者: 王戈, 男, 国际竹藤网络中心研究员。

然后置于气流干燥箱中,在 $(103\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 条件下烘至绝干;再放入管式电炉中,在惰性气体保护下,以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温升温至 285°C ;保温 30 min 后,再以 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热到最终炭化温度,恒定一段时间后,降至室温。

1.3.2 试验设计

采用单因素试验法,考察炭化温度、炭化时间、竹种和竹龄的影响。各试验的样本数均为 10。

1) 炭化温度的影响:选取 $500\sim 1\,500^{\circ}\text{C}$ 范围内的 7 个水平,以 4 个竹种的 2 年生试材为研究对象,炭化时间固定为 2 h。

2) 炭化时间的影响:炭化时间定为 0.5、1.0、2.0、3.0 和 5.0 h 共 5 个水平;试材选用 6 年生毛竹,3 年生大木竹、绿竹和雷竹;炭化温度根据单因素影响试验结果而确定。

3) 竹种的影响:选用目前开发利用较少的竹种,如大木竹、绿竹和雷竹,与毛竹作对比试验,竹龄均为 2 年。根据各自单因素试验结果,确定炭化温度和炭化时间。

4) 竹龄的影响:选用了 1~3 年竹材,根据单因素试验结果,确定炭化温度和炭化时间。

1.3.3 测试方法

1) 按竹炭质量占试材绝干质量的百分数计算竹炭得率,取其算术平均值。

2) 将块状竹炭磨成 200 目竹炭粉,参照 GB/T 19587-2004《气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积》及 ASTM D4641-94《Standard practice for calculation of pore size distribution of catalysts from nitrogen desorption isotherms》测量竹炭比表面积及孔径分布;根据 BET^[3-4](Brunauer Emmet Teller)和 BJH^[5-6](Barret Joyner Halenda)方法,绘制比表面积和孔径分布曲线。

2 试验结果与讨论

2.1 炭化温度的影响

不同炭化温度制得竹炭的比表面积和得率列于表 1。由表 1 可知,在 800°C 下制得的竹炭的比表面积最大;随着炭化温度的升高,炭得率降低,其中毛竹的降幅最快。竹炭的制备过程是竹材中半纤维素、纤维素和木质素逐渐热解的过程,不同竹种的成分含量不同,可能是导致炭得率差异的原因。

表 1 不同炭化温度下的比表面积和炭得率

Tab. 1 Specific surface area and charcoal yield rates at different temperatures		炭化温度/ $^{\circ}\text{C}$						
竹种	项目	500	600	700	800	1 000	1 200	1 500
毛竹	比表面积	131.70	39.23	244.78	530.88	333.61	270.70	279.85
	炭得率	33.79	33.42	32.20	26.17	25.56	22.51	14.28
大木竹	比表面积	150.65	12.22	155.40	554.79	582.38	156.63	126.08
	炭得率	32.23	32.96	32.70	27.93	25.50	23.34	22.83
绿竹	比表面积	193.48	27.37	248.16	513.42	315.78	88.76	73.52
	炭得率	33.75	33.21	32.44	29.29	27.08	27.62	25.40
雷竹	比表面积	341.82	301.42	361.14	403.36	105.76	217.86	102.98
	炭得率	33.21	32.90	32.51	29.97	29.43	27.51	21.72

注:比表面积、炭得率的单位分别为 m^2/g 、%。下表同。

图 1 为不同炭化温度下毛竹孔径分布曲线。 600°C 时,竹炭中大孔($>50\text{ nm}$)占较大比例,无微孔($<2\text{ nm}$); 800°C 时,微孔体积最大,随着炭化温度继续升高,微孔体积减小,中孔($>2\text{ nm}$ 且 $<50\text{ nm}$)和大孔体积上升。由于微孔对比表面积的贡献最大,因此, 800°C 下竹炭的比表面积最大。

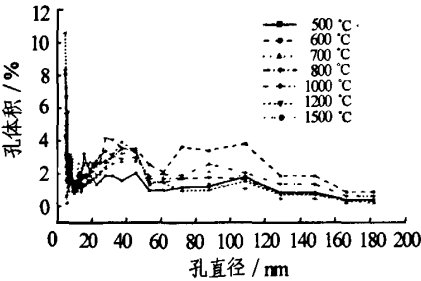


图 1 不同炭化温度下毛竹孔径体积分布

Fig. 1 Pore volume distribution of carbonized Moso bamboo at different temperatures

竹材炭化热解过程主要分为:失水干燥、预热解、快速热解和残余物缓慢分解等 4 个阶段,炭化温度在 400°C 以上时,主要是木质素的热解^[7]。结合图 1 可见,炭化温度在 600°C 时,木质素分解过程降低了中微孔的数量;但随着温度的升高,木质素热解渐充分,竹炭石墨化作用也引起了孔壁变薄^[8]。因此,在 800°C 时,竹炭的比表面积达到峰值。随着温度继续升高,木质素进一步热解,导致大量中孔和大孔的形成,故竹炭的比表面积又呈减少趋势。

2.2 炭化时间的影响

固定炭化温度为 800°C ,考察炭化时间对竹炭比表面积和得率的影响,结果列于表 2。表 2 表明,炭化时间 2.0~3.0 h 时,竹炭比表面积最大;4 种竹材的最大比表面积相当;炭得率随炭化时间的变化不大。

表 2 不同炭化时间下的比表面积和炭得率

Tab. 2 Specific surface area and charcoal yield rates under different carbonization times

竹种	项目	炭化时间/h				
		0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
毛竹	比表面积	189.23	484.79	500.03	530.30	497.87
	炭得率	29.61	28.99	28.20	28.04	27.77
大木竹	比表面积	43.37	360.89	555.50	471.13	477.78
	炭得率	30.65	28.84	28.60	28.27	27.56
绿竹	比表面积	100.67	479.33	472.89	652.15	587.61
	炭得率	23.79	22.70	21.39	20.98	19.73
雷竹	比表面积	162.41	495.35	510.71	529.13	507.13
	炭得率	31.79	30.07	29.54	28.94	28.69

结合毛竹孔径分布曲线(图 2)可见,随着炭化时间的延长,竹炭中的微孔比例呈先增后减的趋势,因此,竹炭的比表面积亦先增后降。

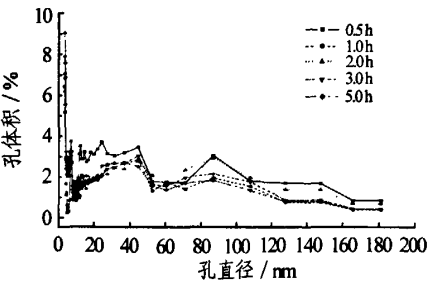


图 2 不同炭化时间下毛竹孔径体积分布

Fig. 2 Pore volume distribution of carbonized Moso bamboo under different carbonization times

同一竹种的炭得率随炭化时间的变化不大,是由于 800 ℃ 的炭化温度条件下,竹材的主要化学成分已热解完毕,随炭化时间的延长,仅是木质素逐步炭化完全的过程。绿竹炭得率值偏低,其余竹种炭得率相差不大,其差异亦可能在于竹种的主要化学成分含量不同。

对表 1~2 数据的方差分析结果表明,炭化温度和炭化时间对竹炭的得率均有显著性影响。以毛竹为例,取 $\alpha=0.01$ 水准时, $F_{\text{温度}}=250.10 > F_{0.01}(6, 63)=3.10$, $F_{\text{时间}}=40.32 > F_{0.01}(4, 45)=3.77$ 。其中炭化温度的影响更显著。

2.3 竹种、竹龄的影响

固定炭化温度 800 ℃、炭化时间 2 h,考察竹材种类和年龄的影响,结果见表 3。

由表 3 可见,对同一竹种,随着竹龄增长,绿竹炭的比表面积有下降趋势,其他竹种则无明显的规律;竹种间相差不大,特别是 2 年生毛竹、大木竹和绿竹

表 3 不同竹龄的比表面积和炭得率

Tab. 3 The specific surface area and charcoal yield rate from bamboo with different ages

竹种	项目	竹龄阶段		
		I	II	III
毛竹	比表面积	530.88	443.17	500.03
	炭得率	26.17	29.73	28.20
大木竹	比表面积	622.63	554.79	555.50
	炭得率	27.48	27.93	28.60
绿竹	比表面积	719.61	513.42	472.89
	炭得率	23.84	29.29	21.39
雷竹	比表面积	458.42	403.36	510.71
	炭得率	27.99	29.97	29.54

注:竹龄 I、II、III 分别为:毛竹 2、4、6 年,其他 1、2、3 年。

与 3 年生雷竹的比表面积相近。

总体而言,竹种对竹炭的比表面积影响不大,竹龄虽对其有一定的影响,但规律不明显。同一竹种的炭得率随竹龄变化不大,而竹种之间稍有差异。

3 结论

1) 炭化温度和炭化时间对竹炭得率均有显著性影响,同一竹种的炭得率随竹龄变化不大,而竹种之间稍有差异。

2) 竹炭的比表面积主要受炭化温度和炭化时间的影响,其次是竹龄,与竹种的关系不明显。在本试验条件下,为获得最大比表面积竹炭,最佳炭化温度为 800 ℃,炭化时间为 2~3 h。

参考文献:

[1] 张文标,王伟龙,邵千钧,等. 竹炭生产工艺的现状与建议[J]. 竹子研究汇刊, 2003, 22(1): 8-12.

[2] 严建敏,王翔,李文珠,等. 竹炭吸湿性的初步研究[J]. 竹子研究汇刊, 2005, 24(3): 41-47.

[3] 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.

[4] 刘培生,马晓明. 多孔材料检测方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 96-97.

[5] Elliott P Barrett, Leslie G Joyner, Paul P Halenda, et al. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms[J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, 73(1): 373-380.

[6] 王幸宜. 催化剂表征[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2008: 27.

[7] 邵千钧,彭锦星,徐群芳,等. 竹质材料热解失重行为及其动力学研究[J]. 太阳能学报, 2006, 27(7): 671-676.

[8] 左宋林,高尚愚,徐柏森,等. 炭化过程中竹材内部形态结构的变化[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(4): 56-60.

(责任编辑 向 琴)