

竹炭比表面积影响因素的研究

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: 竹炭是一种高含炭率的多孔状物质, 其比表面积的大小直接影响到竹炭在实际中的应用。本文选用了不同竹种、竹龄的竹材作为研究对象, 采用相同的制备工艺, 不同的炭化温度和炭化时间制得竹炭, 并对其进行了炭得率、比表面积和孔径分布的测定。试验结果表明: 炭化温度和炭化时间对竹炭比表面积有显著的影响, 而竹种对其影响不大, 竹龄则有一定的影响。并且竹材在炭化温度 800°C, 炭化时间 2-3h 条件下制得的竹炭比表面积最大。

关键词: 竹炭 比表面积 孔径分布 炭化温度 炭化时间

Effecting Factors on 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 China 100102)

Abstract: Bamboo-charcoal is an important porous media with high yield of the carbonization, and the specific surface area plays major role in its application. In this paper, the bamboo with different species and ages were carbonized by the same process and the different carbonization temperature or time. And the yield of carbonization, specific surface area and pore diameter distribution were studied. The results showed that: effecting factors have effect on specific surface area in carbonization temperature and carbonization time, but little effect on specific surface area in bamboo species and ages. And bamboo-charcoal catches max specific surface area at 800°C for 2h.

Keywords: Bamboo-charcoal, Specific surface area, pore diameter distribution, carbonization temperature, carbonization time

竹炭是以竹材为原料经高温无氧(或缺氧)条件下炭化获得的固体产物,其孔结构发达、比表面积大、吸附能力强、导电性能好等特点^[1-3], 广泛用于燃料、空气净化除臭、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材料、阻燃复合材料及工业用半导体材料等高新技术领域^[4-5]。因此, 竹炭的研究也成为炭材料研究领域中的热点^[6]。

本文较系统的研究了竹种、竹龄、炭化温度、炭化时间等主要因素对竹炭比表面积的影响, 并为制备高比表面积的竹炭炭化工艺提供了有效的实验和理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

毛竹、雷竹采于浙江富阳, 毛竹龄为 2 年、4 年和 6 年, 雷竹龄为 1 年、2 年和 3 年; 大木竹、绿竹采于浙江温州, 竹龄为 1 年、2 年和 3 年。试材均放置气干至含水率为 8-12%。

973 基金项目(2004CB720601), 国家“十一五”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, 硕士生导师。

1.2 试验方法

1.2.1 主要仪器

GSL 1600X 管式电炉，气流式干燥箱，万分之一电子天平，测厚仪，美国 Beckmancoulter 公司 SA3100plus 表面积及孔隙分析仪（氮气吸附原理）。

1.2.2 竹炭的制备

参照国家标准 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 10mm 的竹块，然后放置于气流干燥箱在 $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 条件下烘至绝干，再放入管式电炉中，在惰性气体保护下从室温以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 285°C ，然后停止加热保温 30 分钟，再以 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热到最终炭化温度，恒定一段炭化时间后降至室温。

1.2.3 竹炭得率的计算

竹炭得率按竹炭重量占试材绝干时重量的百分数计算，重复样品数为 10 个，取其算术平均值作为试验最终炭得率。

1.2.4 竹炭比表面积及孔径分布的测量

将块状竹炭磨成 200 目竹粉，用表面积及孔隙分析仪进行测量，根据 BET 和 BJH 方法分别得到比表面积和孔径分布曲线。

1.2.5 炭化温度对不同竹种比表面积的影响

选取 $500\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的 7 个水平温度，分别恒温 2h，并以 2 年生的毛竹、大木竹、绿竹和雷竹为研究对象，分别测得的比表面积和炭得率，分析炭化温度对比表面积的影响。同时，为了分析比表面积变化趋势的原因，分别对各竹炭样品进行了孔径分布的测定。

1.2.6 炭化时间对不同竹种比表面积的影响

根据 1.2.5 实验结果，选用炭化温度为 800°C ，炭化时间分别定为 0.5h，1.0h，2h，3h 和 5h 共 5 各水平时间。试材选用 6 年生毛竹，3 年生大木竹、绿竹和雷竹。

1.2.7 竹种、竹龄对比表面积的影响

根据 1.2.5 和 1.2.6 试验结果，选用炭化温度为 800°C ，炭化时间为 2h，测定不同竹龄的竹炭比表面积和炭得率。试材选用 2、4、6 年生毛竹，1、2、3 年生的大木竹、绿竹和雷竹。

2 结果与讨论

2.1 炭化温度对不同竹种比表面积的影响

测定 7 个水平炭化温度下的比表面积如表 1 所示。根据表 1 数据得到图 1 和图 2。从图 1 和图 2 可知，炭化温度在 800°C 时比表面积最大，炭得率都是随着炭化温度的升高而降低，毛竹的炭得率降低的最快。竹炭热解的过程实际是竹材中半纤维素、纤维素和木质素逐渐热解的过程，因此竹种炭得率的差异主要是由于试样中该三种成分的不同。

表 1 不同炭化温度下的比表面积和炭得率

Table 1 The specific surface area and yield of the carbonization at different carbonization temperature

		500°C	600°C	700°C	800°C	1000°C	1200°C	1500°C
毛竹	比表面积 m^2/g	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 m^2/g	150.65	12.22	155.40	554.79	582.38	156.63	126.08

绿竹	炭得率%	32.23	32.96	32.70	27.93	25.50	23.34	22.83
	比表面积 m^2/g	193.48	27.37	248.16	513.42	315.78	88.76	73.52
雷竹	炭得率%	33.75	33.21	32.44	29.29	27.08	27.62	25.40
	比表面积 m^2/g	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

根据不同炭化温度下孔径分布曲线（见图 3），实验结果显示：600°C 时中大孔占据较大比例，基本上没有微孔（<2nm），800°C 时竹炭中微孔体积最大，随着炭化温度继续升高微孔体积呈减小趋势，而中孔（>2nm 且 <50nm）和大孔（>50nm）体积呈上升趋势，由于微孔对比表面积的贡献最大，因此竹炭总比表面积是减少的。根据实验结果分析认为：炭化温度 400°C 以上时主要是木质素的热解，在炭化温度 600°C 和炭化时间 2h 条件下，木质素分解时堵塞了部分微孔从而使比表面积值下降，而随着炭化温度的升高，木质素热解逐渐充分，因此在炭化温度 800°C 和炭化时间 2h 条件下达到了比表积极大值，然而随着炭化温度进一步升高，木质素热解过于充分，使竹炭产生了大量的中孔和大孔，此时的竹炭比表面积所以成减少的趋势。

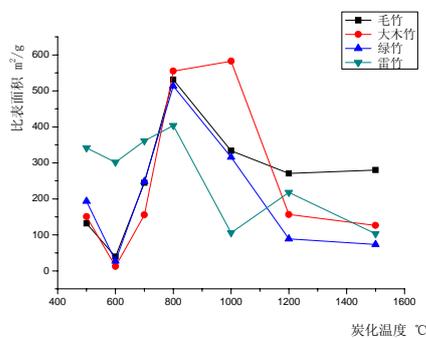


图 1 比表面积趋势图

Fig. 1 Specific surface area trends

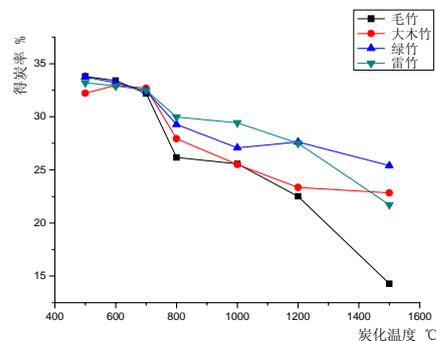


图 2 炭得率趋势图

Fig. 2 Yield of the carbonization trends

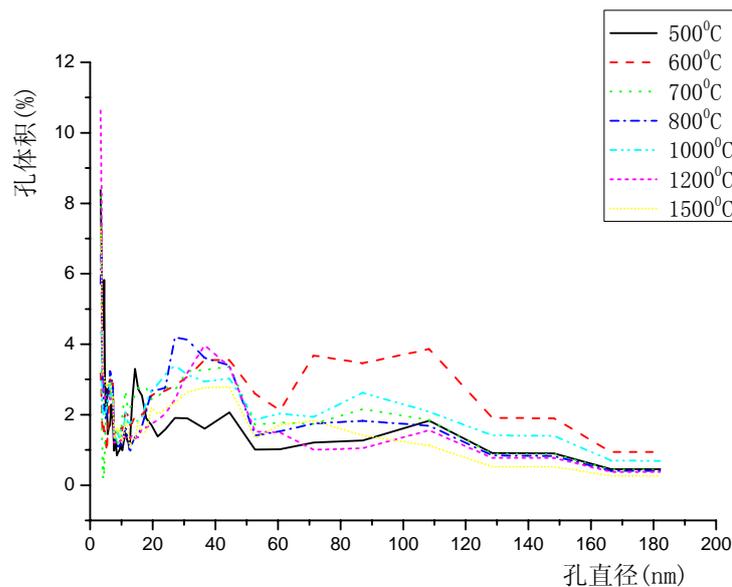


图 3 毛竹孔径体积分布

Fig. 3 Pore volume distribution of Moso bamboo

2.2 炭化时间对不同竹种比表面积的影响

实验数据见表 2。实验结果表明，炭化时间 2.0-3.0h 时，竹炭比表面积最大；三种竹种最大比表面积相当；随着炭化时间的增加，炭得率变化不大，而比表面积呈减少趋势。根据试验结果分析认为：同一竹种炭得率随炭化时间增加变化不大是由于达到炭化温度时，竹材炭化过程基本完毕，随炭化时间延长木质素炭化逐步完全，内部结构逐渐调整的一个过程，同时也说明炭得率受炭化温度的影响较大。而不同竹种之间炭得率的差异主要是由于竹种的三大主要成分（纤维素、半纤维素和木质素）不同引起的。

表 2 不同炭化时间下的比表面积和炭得率
Table 2 The specific surface area and yield of the carbonization at different carbonization time

		0.5h	1.0h	2.0h	3.0h	5h
毛竹	比表面积 m^2/g	189.23	484.79	500.03	530.30	497.87
	炭得率%	29.61	28.99	28.20	28.04	28.04
大木竹	比表面积 m^2/g	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 m^2/g	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 m^2/g	162.41	495.35	510.71	529.13	507.13
	炭得率%	31.79	30.07	29.54	28.94	28.69

测得孔径分布曲线见图 4，由此推出：随着炭化时间的增加，炭化程度逐步完全，因此竹炭的微孔比例呈先增加后减少趋势，从而使比表面积达到极值后随炭化时间进一步增加呈下降趋势。

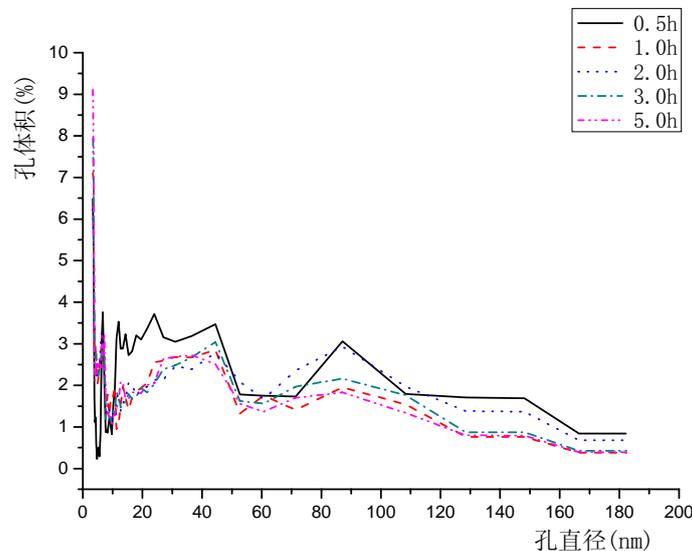


图 4 毛竹孔径体积分布

Fig. 4 Pore volume distribution of Moso bamboo

2.3 竹种、竹龄对比表面积的影响

测定不同竹种、竹龄在相同制备工艺条件下的比表面积，试验结果见表 3。实验结果表明，在同一工艺条件下，随着竹龄增长有下降趋势；而竹种间相差不大，特别是 2 年生该三种竹材比表面积相近。因此总体来看，竹种对竹炭的比表面积影响不大，竹龄对其有一定的影响。这重要是由于不同竹种、竹龄竹材的纤维素、半纤维素和木质素的成分有所不同。

表 3 不同竹龄的比表面积和炭得率

Table 3 The specific surface area and yield of the carbonization at different ages

		I	II	III
毛竹*	比表面积m ² /g	530.88	443.17	500.03
	炭得率%	26.17	29.73	28.20
大木竹**	比表面积m ² /g	622.63	554.79	555.50
	炭得率%	27.48	27.93	28.60
绿竹**	比表面积m ² /g	719.61	513.42	472.89
	炭得率%	23.84	29.29	21.39
雷竹**	比表面积m ² /g	458.42	403.36	510.71
	炭得率%	27.99	29.97	29.54

* I: 2年; II: 4年; III: 6年

** I: 1年; II: 2年; III: 3年

3 结论

3.1 竹炭的比表面积与竹种关系不大, 而竹龄对其有一定的影响, 炭化温度和炭化时间则严重影响着竹炭比表面积, 最佳炭化温度为 800°C, 炭化时间为 2-3h。

3.2 炭化温度和炭化时间不同导致了竹炭中的微孔、中孔和大孔比例不同, 从而外在表现为比表面积的差异。

3.3 对不同竹种、竹龄、炭化温度、炭化时间等因素对竹炭比表面积影响的研究, 不仅可以对竹炭生产工艺起指导作用, 而且也可以为竹炭成孔机理起到一定借鉴作用。

参考文献

- [1] 胡福昌,陈顺伟. 日本竹材热解研究的现状[J]. 林业科技开发,2001,15(3):8
- [2] 姜树海,张齐生,蒋身学. 竹炭材料的有效利用理论与应用研究进展[J]. 东北林业大学学报,2002,30(4):53
- [3] 傅金和. 竹炭的种类和用途[J]. 世界竹藤通讯, 2003,1(3):19~20.
- [4] 张文标,王伟龙,邵千钧,傅秋华,翁益明,戚伟尧. 竹炭生产工艺的现状与建议[J]. 竹子研究汇刊, 2003,22(1):8~12.
- [5] 严建敏,王翔,李文珠,张文标. 竹炭吸湿性的初步研究[J]. 竹子研究汇刊, 2005,24(3):41~47.
- [6] Zhang X P. Some hot points of bamboo and rattan in the world [J]. 世界竹藤通讯, 2004,2(1):4~10.