

热处理对竹炭远红外发射率的影响

钟金环, 刘文芳, 赵磊, 张文标*, 李文珠

(浙江农林大学工程学院, 杭州 311300)

摘要:竹炭是一种优良的可再生生物质碳材料, 具有独特的孔隙结构和吸附性能, 常用于制备各种功能复合材料, 而竹炭因其优异的远红外反射性能被广泛应用于保暖织物和健康保健等领域。通过元素分析、FT-IR、BET和XRD等表征方法分析了热处理后竹炭的性能特征, 并研究了竹炭远红外发射率的影响因素。结果表明: 对竹炭进行热处理后, 随着温度的上升, 竹炭红外发射率呈现先维持相对稳定阶段而后上升的趋势, 然后保持在较高值的现象。对竹炭进行表征后发现: 当热处理温度低于 600 °C 时, 竹炭固定碳等组分相对稳定, 其红外发射率保持稳定且无显著变化; 在温度 600~800 °C 时, 其红外发射率与温度则呈线性正相关; 当温度超过 800 °C 时, 竹炭红外发射率保持在较高值; 比表面积试验表明 800 °C 热处理时比表面积达到最大值, 竹炭远红外发射率与其比表面积呈正相关, 而与其平均孔径则呈负相关; XRD 结果表明竹炭的结晶度会影响其远红外发射率, 但关联性较弱。由此可知, 竹炭热处理可以提高其远红外发射率, 热处理以 800 °C 为宜, 远红外发射率性达到 0.95, 且竹炭远红外发射率主要受其固定碳质量分数影响, 此外还受比表面积和孔径的影响。

关键词: 竹炭; 热处理; 远红外发射率; 理化性能; 结晶度; 比表面积; 孔径

中图分类号: TB332

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号: 2096-1359(2020)01-0104-05



Effect of heat treatment on bamboo charcoal far-infrared emissivity

ZHONG Jinhuan, LIU Wenfang, ZHAO Lei, ZHANG Wenbiao*, LI Wenzhu

(School of Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China)

Abstract: Bamboo charcoal is a renewable carbonaceous biomass with unique pore structure and adsorption properties. It is commonly used in the preparation of various functional composites, such as warm-keeping fabrics and health care products due to its excellent far infrared reflection properties. In this paper, the far-infrared emissivity performance of the heat-treated bamboo charcoal was studied. The far infrared (FIR) emissivity of bamboo charcoals (BCs) that were prepared through a heat treatment in advance was investigated systematically. The elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), specific surface area test, and X-ray diffraction (XRD) characterizations were respectively conducted to analyze the FIR emissivity properties of heat-treated bamboo charcoals, and the factors' effect on the FIR emissivity of bamboo charcoals were also discussed. The results showed that, with the increase of the heat treatment temperature, the FIR emissivity of bamboo charcoals increased gradually, and then maintained at a relatively high level after a rapid rise. Characterization results of bamboo charcoals also illustrated that the carbon content of bamboo charcoals remained stable with a heat treatment temperature below 600 °C. No notable changes were observed for the FIR emissivity of bamboo charcoals and a linear correlation between the FIR emissivity and carbon content was found at a temperature ranged from 600 °C to 800 °C, in which, the FIR emissivity reached a plateau when the heat treatment continued to above 800 °C. BET measurements showed that the specific surface area was maximized for bamboo charcoals when the heat treatment temperature was 800 °C. It was demonstrated a positive correlation between the FIR emissivity and specific surface area of bamboo charcoals, while a negative correlation between the FIR emissivity and the average pore size of bamboo charcoals. The XRD patterns suggested that there was a weak correlation between the FIR emissivity and crystallinity of bamboo charcoals. It can be concluded that, the FIR emissivity of bamboo charcoals can be greatly improved with a heat treatment, reaching up to 0.95 at a temperature of 800 °C, which was the most versatile for warm-keeping textiles and health-care applications. The FIR emissivity of bamboo charcoals was mainly determined by the carbon content of bamboo charcoals, for that matter, the specific surface area as well as the average pore size also severed

收稿日期: 2018-12-28

修回日期: 2019-10-29

基金项目: 浙江省重点研发计划(2018C2008); 国家林业行业标准制修订项目计划(2015-LY-108)。

作者简介: 钟金环, 男, 研究方向为竹材工业化利用。通信作者: 张文标, 男, 教授。E-mail: zwb@zafu.edu.cn

as indispensable factors affecting the FIR emissivity of bamboo charcoals.

Keywords: bamboo charcoal; heat treatment; far-infrared emissivity; physical and chemical properties; crystallinity; specific surface area; pore size

红外线是一种位于微波和可见光之间的电磁波,根据其波长范围可分为近红外线(0.76~1.50 μm)、中红外线(1.5~3.9 μm)和远红外线(3.9~1 000.0 μm)^[1-2]。红外线因其具有较强的渗透力和辐射力,能产生显著的温控效应和共振效应,且易吸收并能转化为物体的内能,因此被广泛应用于工业加热和医学等领域^[3]。经研究发现:波长为5.60~15.00 μm 的远红外线,其频率与生物细胞中水分子的律动频率相同,极易被人体吸收,从而由内向外辐射热能,能够预防和治疗关节炎、失眠等多种疾病,故又名“生命光线”^[4]。

目前,竹炭的应用主要集中在室内空气净化^[5]、污水处理^[6]和土壤改良^[7]等领域,由于竹炭在波长8~14 μm 的范围内具有较高的红外发射率,所以竹炭非常适合作为红外保健品的原材料。张文标等^[8]和李文珠等^[9]对竹炭的远红外发射率进行了研究,发现竹炭具有较高的法向比发射率,在保暖、保健等领域具有极大的实践应用价值;郭兴忠等^[10]对竹炭和电气石复合材料进行红外辐射研究,结果表明随着热处理温度的上升,竹炭/电气石复合材料的远红外比发射率呈降低趋势。

笔者通过对竹炭进行热处理,通过元素分析、FT-IR、BET和XRD等表征方法分析了热处理后竹炭的性能特征,并分析了其远红外发射率的影响因素。结果表明,竹炭热处理可以提高其远红外发射率,且竹炭远红外发射率主要受其固定碳含量影响,此外还受比表面积和孔径的影响。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

毛竹炭:由安吉华森竹制品有限公司提供,砖土窑烧制,粉碎过100目(孔径149 μm)筛网,烘至绝干备用。

1.2 试验方法

1.2.1 热处理

取适量竹炭加入坩埚内,加盖后放入箱式电阻炉(SXF-2.5-12,杭州蓝天仪器有限公司),设定不同的热处理温度(100~1 000 $^{\circ}\text{C}$,每100 $^{\circ}\text{C}$ 为1个梯度),保温1 h后冷却,取出备用。

1.2.2 远红外发射率测试

取适量竹炭放入模具内,将表面压制平整,采

用IR-2双波段红外发射率测试仪(IR-2,中国科学院上海技术物理研究所)测试竹炭的红外发射率。测试温度为(25.0 \pm 0.5) $^{\circ}\text{C}$,测量精度为 \pm 0.001;分别在全波段1~22 μm 和8~14 μm 波段内进行红外发射率的测定。

1.2.3 竹炭的理化性能测试

参照GB/T 26913—2011《竹炭》测试经热处理后竹炭的灰分、挥发分和固定碳。

1.2.4 竹炭元素分析

将干燥样品(竹炭样品)0.2 mg置于锡箔纸内,包好样品,设定元素分析仪(Vario EL III,德国Elementary公司)程序,温度1 200 $^{\circ}\text{C}$,充分燃烧后测定C、H、N、S含量,O元素含量采用差减法计算。

1.2.5 竹炭FT-IR测试

分别取热处理样品于研钵中,以溴化钾为载体,充分研磨混合均匀后,压制成透明锭片,用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700,美国尼高力公司)测试红外吸收光谱。

1.2.6 竹炭比表面积测试

采用比表面积及孔隙度分析仪(ASAP2020,美国美克公司)测试竹炭的比表面积。通过分析天平准确称量经干燥处理的样品管及管筛的总质量,精确到0.1 mg;研磨竹炭样品,过200目(孔径74 μm)筛网,并置于(105 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥至恒定质量;冷却后用分析天平准确称取竹炭样品0.3 g于样品管中,并放置于脱气站脱气,设置目标温度为200 $^{\circ}\text{C}$,目标温度保持时间为180 min,结束后冷却至室温;称量经脱气处理的装有样品的样品管,除去样品管及管筛总质量,以计算脱气后样品的实际质量,将冷却后的装有竹炭样品的样品管,转移至分析站进行比表面积分析。

1.2.7 竹炭的XRD测试

采用X-射线衍射仪(XRD-6000,日本岛津公司)测试竹炭XRD谱,测试条件为:扫描角度为5 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$,速度为2 $^{\circ}$ /min,电压40 kV,电流50 mA。

2 结果与分析

2.1 竹炭含水率对红外发射率的影响

不同含水率的竹炭在8~14 μm 波段的红外发射率如图1所示。竹炭红外发射率测试结果表明,随竹炭含水率的增加,竹炭在8~14 μm 波段的远

红外发射率呈现上升的趋势,当含水率达到 25% 后,竹炭的远红外发射率达到平衡,其二项式拟合曲线的判定系数 $R^2 = 0.924 1$ 。由此可知,竹炭的含水率明显影响了其红外发射率,因此后续试验均采用绝干竹炭样品测试。

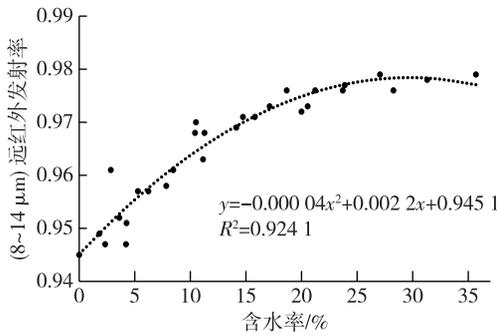


图 1 不同含水率竹炭的远红外发射率

Fig. 1 Far-infrared emissivity of bamboo charcoals with different moisture content

2.2 热处理后竹炭远红外发射率

热处理后竹炭的远红外发射率结果如图 2 所示,在 8~14 μm 范围内,随着热处理温度的上升,竹炭远红外发射率在 600 °C 之前相对稳定,在 600~800 °C 范围内呈迅速线性上升趋势,800~1 000 °C 略有缓慢下降趋势。全波段中的远红外发射率有类似结果,但趋势更加明显。由此可知,原始竹炭样品的炭化温度在 600 °C 左右,低于 600 °C 热处理对其组成和红外辐射反射影响不明显,随着热处理温度的上升,竹炭进一步炭化热解,在进行远红外反射测试时,其反射率逐渐变大,在 800 °C 时达到峰值,此后继续升温,其远红外发射率稍有下降。根据基尔霍夫定律可知,在某一温度下物体的比发射率等于吸收率,由图 2 可知,经 800 °C 热处理是较适宜的温度条件,在该温度下进行热处理的竹炭对远红外辐射有较优的吸收效率,储备的红外辐射能可使极性分子激发产生热效应。

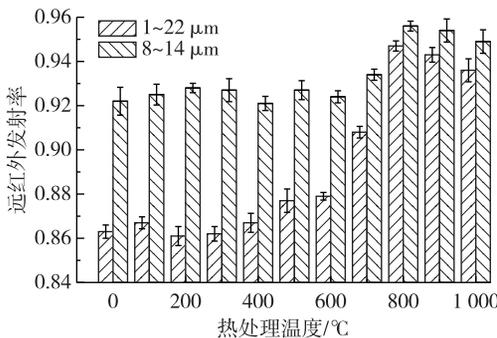


图 2 热处理竹炭远红外发射率

Fig. 2 Far infrared emissivity of heat treated bamboo charcoals

热处理的竹炭元素分析结果如图 3 所示,低于 600 °C 热处理时,C、H、O 元素相对含量无明显变化,随着热处理温度的继续上升,C 元素逐渐增多,O 元素含量逐渐下降,H 元素含量则稍有下降。

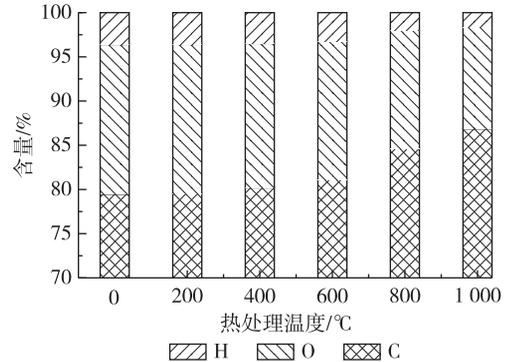


图 3 热处理竹炭的元素分析

Fig. 3 The elemental analysis of heat treated bamboo charcoal

元素分析结果表明,随着热处理温度上升,竹炭中未炭化物的羟基含量逐渐降低,残余部分进行六元碳环化,残留的羟基、甲氧基和羰基等进一步热解,六元环上取代位置增多,由六元环构成的碳网平面增大,碳结构开始更加趋于规整、有序,类石墨微晶的层间距由于含氧官能团的不断热解脱氧挥发而使竹炭氧含量降低、碳含量升高,结合远红外发射率测试结果,说明竹炭中碳元素含量越高,竹炭的远红外发射率越大^[11]。

2.3 竹炭的红外光谱分析

对热处理的竹炭进行红外光谱的测试,结果如图 4 所示,随着热处理温度的上升,其红外光谱各特征峰透过率逐渐降低,即红外吸收度和发射率上升,该红外光谱结果与前述结果相一致。

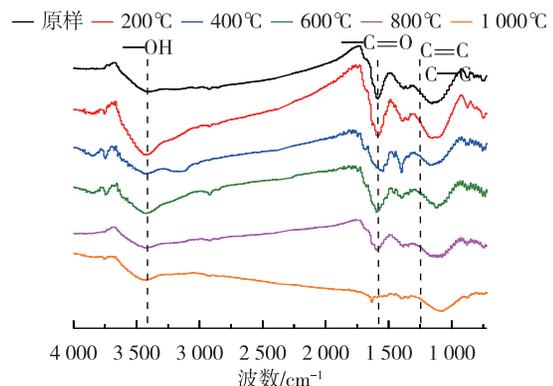


图 4 热处理竹炭的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectrum of heat treated bamboo charcoals

竹炭的红外吸收光谱图中特征吸收峰明显,随着热处理温度上升,3 200~3 650 cm^{-1} 处的羟基特征峰强略有下降,含量减少;1 650~1 900 cm^{-1} 的羰

基特征峰强度明显减弱,含量减少,均符合热处理结果。而 $720\sim 1\,250\text{ cm}^{-1}\text{C—C}$ 特征峰变宽,峰值降低。根据维恩位移定律计算可知人体的发射/吸收红外辐射波长峰值约为 $9.3\ \mu\text{m}$ (对应的波数约为 $1\,070\text{ cm}^{-1}$),处于远红外波段,由此可知竹炭在 $1\,000\sim 1\,250\text{ cm}^{-1}$ 处的宽而大的吸收峰具有良好的远红外效应,适于人体吸收^[8]。

随着热处理温度的继续上升,未炭化物中六元碳环结构占主要地位,当热处理温度达到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,在 875 cm^{-1} 处的吸收已强于其他热处理温度的吸收,芳环结构中连接芳环与取代基团的键发生了断裂,并产生了较多的自由基,同时降低了芳环上的取代数量,竹炭中的碳原子有较明显的环化^[12],说明高取代位的六元环结构会随热处理温度上升而占优势,即碳网逐步增大稠环化,即碳元素含量逐渐上升,影响了竹炭的远红外发射率。

2.4 竹炭理化性能分析

经热处理竹炭的灰分、挥发分和固定碳的质量分数结果如图 5 所示,竹炭的固定碳随着热处理温度的上升呈现出逐渐上升的趋势,低于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的挥发分的含量相对稳定(质量分数约为 17%),高于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后逐渐下降并保持稳定(6%);灰分基本保持在 3%~4% (质量分数) 的范围内,可知原始竹炭炭化温度在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。由于温度上升到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,挥发分的质量分数随之呈明显下降趋势,这可能由于竹炭继续热解更多的态挥发性物质析出所致^[13],从而导致竹炭固定碳上升,因此可知竹炭远红外发射率会随着竹炭固定碳的上升而变大。

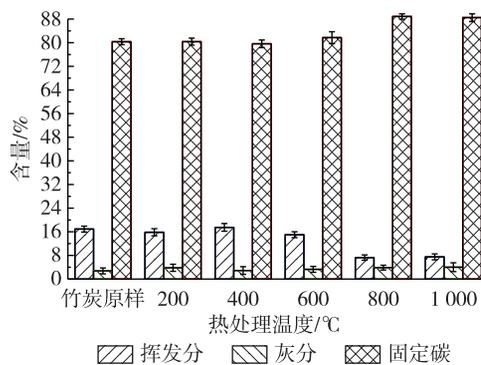


图 5 热处理竹炭理化性能

Fig. 5 Physical and chemical properties of heat treated bamboo charcoals

2.5 竹炭的比表面积分析

经热处理后竹炭的比表面积、孔径和远红外发射结果如表 1 所示,热处理温度低于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,竹炭比表面积增加缓慢,在 $600\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时则迅速增

大达到峰值,而高于 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后则稍有下降,该趋势与竹炭远红外发射率几乎一致,表明竹炭比表面积也是竹炭远红外发射率重要影响因素之一。竹炭的平均孔径随着热处理温度上升而降低,孔径与远红外发射率呈现负相关,小孔径竹炭更易吸收红外辐射能,更适合用于纺织保温材料或医疗保健。

表 1 热处理竹炭的性质

Table 1 The properties of heat treated bamboo charcoals

热处理温度/ $^{\circ}\text{C}$	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	平均孔径/ nm	8~14 μm 远红外发射率/%
200	146.57	4.48	0.93
400	156.68	4.30	0.92
600	157.23	3.11	0.92
800	366.57	2.73	0.96
1000	329.55	2.68	0.95

2.6 竹炭的 XRD 测试

热处理后竹炭的 XRD 谱图如图 6 所示。从图 6 可见,在 24° 和 43° 附近分别出现了衍射峰,分属于类石墨微晶的特征衍射峰,分别为 (002)、(001) 晶面,说明竹炭均有较好的微晶结构,两个宽峰的出现表明晶体结构的规则性增加,层间排列趋向有序^[14]。

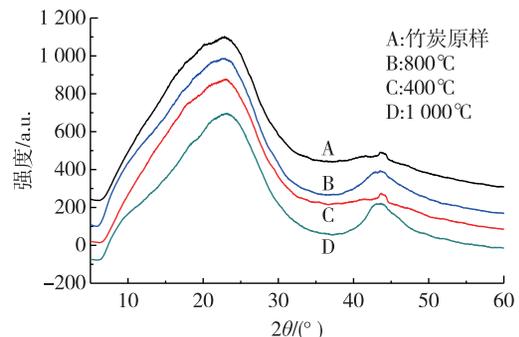


图 6 热处理竹炭 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of heat treated bamboo charcoals

从 XRD 谱图可看出竹炭的衍射峰基本保持不变,但仍可以特征峰强度变化,即其表现为竹炭结晶度的变化如图 7 所示。

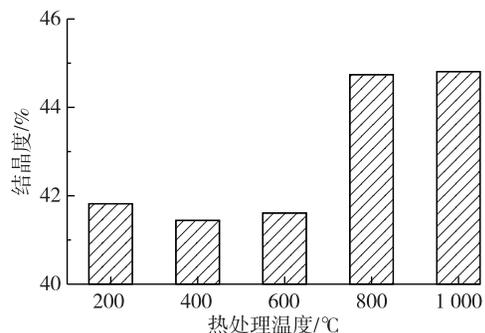


图 7 不同热处理温度的竹炭结晶度

Fig. 7 The crystallinity of heat treated bamboo charcoals

由图7可看出,竹炭的结晶度随着热处理温度上升呈现先降后升的趋势,其中在800℃达到最大结晶度(44.74%),这可能是在热处理时竹炭中有有机物继续炭化^[15],从而使竹炭结晶度上升。结合前述表征试验结果,竹炭结晶度对远红外发射率的影响结果与竹炭热处理温度影响具有类似趋势。

3 结论

1) 热处理可提高竹炭的远红外发射率,当热处理温度为800℃时,可得到较高远红外发射率的竹炭,远红外发射率性达到0.95,热处理后的竹炭材料可适用于红外保健、保暖织物等领域。

2) 对竹炭在8~14 μm波段的红外发射率测试研究表明,当含水率达到25%后远红外发射率达到平衡,竹炭的含水率明显影响了其红外发射率,宜采用低含水率或干燥竹炭用于远红外发射率的测试及应用。

3) 热处理竹炭的元素分析等结果表明竹炭远红外发射率与竹炭的碳元素含量有关,即其远发射率随碳元素含量、固定碳含量的上升而上升,但灰分对其远红外发射率影响不显著;FT-IR红外光谱表征表明,随热处理温度的上升,竹炭红外光谱各特征峰透过率逐渐降低,红外吸收度上升,红外发射率上升,在720~1 250 cm⁻¹处的特征峰变宽,与人的发射/吸收红外辐射波长相适应,证明了竹炭是一种具有良好的远红外发射材料而具有广泛的应用前景;BET测试结果表明竹炭远红外发射率与其比表面积呈正相关,而其孔径与远红外发射率呈现负相关,小孔径则更易吸收红外辐射能,具有良好的红外发射性能;此外XRD谱图显示了竹炭结晶度随热处理温度的上升呈现先降后升的趋势,但竹炭结晶度对其远红外发射率影响较小。

参考文献(References):

- [1] 季冠芳, 杨子彬. 远红外线的生物学效应及其应用[J]. 天津医药, 2007, 35(1): 78-80. DOI:CNKI;SUN:TJYZ.0.2007-01-044.
- JI G F, YANG Z B. Biological effects of far-infrared ray and its application[J]. Tianjin Medical Journal, 2007, 35(1): 78-80.
- [2] SHEPPARD A R, SWICORD M L, BALZANO Q. Quantitative evaluations of mechanisms of radiofrequency interactions with biological molecules and processes[J]. Health Physics, 2008, 95(4): 365-396. DOI:10.1097/01.hp.0000319903.20660.37.
- [3] 邓昕玥. 远红外功能材料的特征与功能[J]. 科技风, 2016, 12(23): 3. DOI:10.19392/j.cnki.1671-7341.201623003.
- DENG X Y. Features and functions of far-infrared functional materials[J]. Technology Wind, 2016, 12(23): 3.
- [4] 陈衡. 红外物理学[M]. 北京:国防工业出版社, 1985.
- CHEN H. Infrared physics [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1985.
- [5] 张文标. Fe³⁺/TiO₂改性竹炭催化降解甲醛[J]. 林业科学, 2012, 48(4): 113-118. DOI:CNKI;SUN;LYKE.0.2012-04-020.
- ZHANG W B. Catalytic degradation of formaldehyde with Fe³⁺/TiO₂ modified bamboo charcoal [J]. Scientia Silvae Sinicae, 2012, 48(4): 113-118.
- [6] LIAO P, ZHAN Z Y, DAI J, et al. Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: a batch and fixed-bed column study [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228:496-505. DOI:10.1016/j.cej.2013.04.118.
- [7] 王伟龙, 张文标, 钟泰林, 等. 竹炭对草本花卉生长的影响[J]. 世界竹藤通讯, 2005, 3(1): 24-26. DOI:10.13640/j.cnki.wbr.2005.01.013.
- WANG W L, ZHANG W B, ZHONG T L, et al. The influence of bamboo charcoal on herbaceous flowers growth [J]. World Bamboo and Rattan, 2005, 3(1): 24-26.
- [8] 张文标, 李文珠, 闫国祺. 载铜竹炭的制备及电磁屏蔽效能[J]. 林业工程学报, 2016, 1(2): 59-65. DOI:10.13360/j.issn.2096-1359.2016.02.011.
- ZHANG W B, LI W Z, YANG G Q. Preparation and electromagnetic shielding effectiveness of copper-loaded bamboo charcoal [J]. Journal of Forestry Engineering, 2016, 1(2): 59-65.
- [9] 李文珠, 章敏, 闫国祺, 等. 竹炭远红外性能研究及发展趋势[J]. 世界竹藤通讯, 2010, 8(6): 1-3. DOI:10.13640/j.cnki.wbr.2010.06.001.
- LI W Z, ZHANG M, YANG G Q, et al. Research and development of far-Infrared bamboo charcoal [J]. World Bamboo and Rattan, 2010, 8(6): 1-3.
- [10] 郭兴忠, 张玲洁, 杨辉, 等. 竹炭/电气石复合材料的远红外性能分析[J]. 中国陶瓷工业, 2010, 17(1): 1-4. DOI:10.13958/j.cnki.ztcg.2010.01.003.
- GUO X Z, ZHANG L J, YANG H, et al. Far-infrared performance analysis of bamboo charcoal/tourmaline composites [J]. China Ceramic Industry, 2010, 17(1): 1-4.
- [11] 江茂生, 黄彪, 陈学榕, 等. 木材炭化机理的FT-IR光谱分析研究[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(2): 16-20. DOI:10.3321/j.issn:0253-2417.2005.02.004.
- JIANG M S, HUANG B, CHEN X R, et al. FT-IR spectroscopic analysis on wood carbonization mechanism [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2005, 25(2): 16-20.
- [12] 左宋林, 江小华. 磷酸催化竹材炭化的FT-IR分析[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(4): 21-25. DOI:10.3321/j.issn:0253-2417.2005.04.005.
- ZUO S L, JIANG X H. FT-IR analysis of carbonized bamboo catalyzed by phosphoric acid [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2005, 25(4): 21-25.
- [13] 孙毅, 张文标, 林启晨, 等. 焙烧温度对3种竹材焙烧炭性能的影响[J]. 林业工程学报, 2016, 1(1): 11-13. DOI:10.13360/j.issn.2096-1359.2016.01.012.
- SUN Y, ZHANG W B, LIN Q C, et al. Effect of torrefaction temperature on the properties of three type of bamboo charcoal [J]. Journal of Forestry Engineering, 2016, 1(1): 11-13.
- [14] PRAHAS D, KARTIKA Y, INDRASWATI N, et al. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 140(1): 32-42. DOI:10.1016/j.cej.2007.08.032.
- [15] BHUIYAN M T R, HIRAI N, SOBUE N. Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions [J]. Journal of Wood Science, 2000, 46(6): 431-436. DOI:10.1007/BF00765800.