

竹炭陶的制备及其气体吸附和调湿性能

韦冬芳¹, 韦仲华¹, 金城凤鹤¹, 王义安², 林华^{2*}, PEN Sytharith³

(1. 桂林新竹大自然生物材料有限公司, 广西 桂林 541004; 2. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004;
3. 柬埔寨理工学院水文和水资源工程学院, 金边 12000)

摘要: 基于开发和利用生物质竹炭材料, 以竹炭粉、凹凸棒、硅藻土等为原料, 制备竹炭陶瓷复合材料, 从而避免传统炭吸附材料易碎和粉尘污染的缺点。首先, 将原料通过陶瓷造粒工艺制备成直径为 2~5 mm 的小球; 然后, 在 N₂ 气氛中 1 250 °C 下烧结为竹炭陶小球, 并对其结构和吸附性能进行了研究。XRD 测试结果表明, 竹炭陶瓷复合材料在烧结前后并未改变竹炭陶晶体结构。原料的 SEM 测试结果表明, 竹炭粉在微观结构上存在 1 μm 左右的大孔, 其中硅藻土的微观形貌为多孔圆盘状结构, 圆盘的直径分布在 20~50 μm, 孔道直径在 0.1~1.2 μm; 竹炭陶的 SEM 测试结果表明, 断面结构疏松多孔, 经过复合和烧结后, 仍然保持了原有的孔道结构, 保障了竹炭陶的吸附性能。BET 法测试结果表明, 竹炭陶的比表面积达到 118.54 m²/g。吸附性能测试表明, 竹炭陶对水分吸附率达到 22.0%, 对甲醛、氨气及硫化氢等有害气体的吸附率分别达到 87.7%, 94.6% 和 96.3%。实验结果表明, 竹炭陶具有良好的吸湿和气体吸附性能, 是一种良好的空气净化材料, 在室内环境和水处理等方面具有广阔的应用前景。

关键词: 吸附材料; 竹炭陶; 竹炭; 调湿材料; 空气净化剂

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)01-0109-05



Preparation of bamboo charcoal pottery and its gas adsorption and humidity regulation performance

WEI Dongfang¹, WEI Zhonghua¹, KANESHIRO Hokaku¹, WANG Yian², LIN Hua^{2*}, PEN Sytharith³

(1. Guilin Xinzhu Natural Functional Material Co. Ltd., Guilin 541004, Guangxi, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology Guilin, Guilin 541004, Guangxi, China; 3. Faculty of Hydrology and Water Resources Engineering, Institute of Technology of Cambodia, Phnom Penh 12000, Cambodia)

Abstract: Based on the development and utilization of biomass materials of bamboo charcoal, the bamboo charcoal pottery was prepared using bamboo charcoal powder, palygorskite, and diatomite, to address the drawbacks of traditional carbon adsorption materials such as fragility and dust pollution. Firstly, the ceramic pellets with a diameter of 2-5 mm was prepared through the ceramic granulation process, and then sintered into bamboo charcoal pottery at 1 250 °C in N₂ atmosphere. Secondly, its microstructure and adsorption properties were examined. The XRD test results showed that the crystal structure of the bamboo charcoal pottery did not change before and after the sintering. It was indicated that the sintering did not change its structure and guaranteed the adsorption performance of the bamboo charcoal. The morphology of the raw materials was tested by SEM, and the results showed that the bamboo charcoal powder had macro pores of about 1 μm in the microstructure. The morphology of diatomite was disc-like structure with porous. The diameter of the disc was about 20-50 μm, and the diameter of the pore was about 0.1-1.2 μm. The morphology of the palygorskite was a needle-like structure with a diameter of 50-100 nm and a length of 500-1 000 nm. The SEM examination results showed that the cross-sectional structure of the bamboo charcoal pottery was loose and porous, and the original pore structure still maintained unchanged after the sintering, which ensured its adsorption performance. The BET test results showed that the specific surface area of the bamboo charcoal pottery reached 118.54 m²/g, and its adsorption curve was consistent with the Type IV isotherm adsorption. The adsorption performance test showed that the adsorption rates of harmful gases such as formaldehyde, ammonia and hydrogen sulfide reached 87.7%, 94.6% and 96.3%, respectively. The water absorption rates of the bamboo charcoal and bamboo charcoal pot-

收稿日期: 2019-05-13

修回日期: 2019-10-10

基金项目: 广西科技计划(桂科 AC17195011/AD17195023); 桂林市科学研究与技术开发计划(20170113-14)。

作者简介: 韦冬芳, 女, 研究方面为吸附材料制备及应用。通信作者: 林华, 男, 副教授。E-mail: linhua5894@163.com

tery were 5.1% and 22.0%, respectively. It can be seen that the water absorption rate was 4.3 times higher than that of the raw bamboo charcoal. This indicated that it had good moisture absorption and gas adsorption properties and could be a good air purification material. By using this method, the powdered bamboo charcoal can meet the requirements of recycling, which will broaden the applications in indoor environment and water treatments.

Keywords: adsorption material; bamboo charcoal pottery; bamboo charcoal; humidity control material; air purifier

近年来,随着生活水平的逐渐提高,人造板材、人造皮革、特色家具等在家装市场上被广泛应用。然而,家装材料中残留的甲醛、挥发性有机化合物(VOC)等有害物质,对室内空气污染已经成为不容忽视的安全问题。据调查,人类大约有80%的时间是在室内度过的,因此室内空气污染的治理显得尤为重要^[1]。

目前国内外对于室内空气污染的净化技术主要有吸附法、催化氧化法、等离子净化法和臭氧氧化法等^[2-3]。其中,吸附法具有操作方便、成本低廉、吸附效率高等优点被广泛应用于室内有害气体的净化^[4]。活性竹炭因其具有较大的比表面积和有机亲和能力^[3,5],对有害气体^[6]和水蒸气^[7]的吸附能力极强,被越来越多地应用在有害气体吸附领域。然而,粉末状碳材料的结构疏松、易粉碎、易形成粉尘污染、并且难以重复使用。因此,增加粉末碳材料的强度,使其能够被重复使用,降低其使用成本和减少粉尘污染已成为了现阶段研究的关键。

笔者将竹炭粉、凹凸棒、硅藻土等粉体按照一定比例混合,在无氧和高温条件下烧结制成一种具有高强度、高吸附性能和高比表面积的竹炭陶复合材料。该材料不但避免了竹炭产品的易碎、脆弱、有粉尘污染的缺点,而且提高了产品的使用寿命;

同时,产品综合了凹凸棒和硅藻土等的吸水调湿性能,增加了产品的用途,使其在空气净化、污水处理和饮用水过滤等方面具有广阔的应用前景。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

竹炭粉和高岭土由桂林新竹大自然生物材料有限公司提供;凹凸棒,工业级,购自安徽省明美矿物化工有限公司;硅藻土,化学纯,购自西陇化工股份有限公司;去离子水,实验室自制。

JJ224BF型电子天平,常熟市双杰测试仪器厂;OTF-1200X型管式炉,合肥科技晶材料技术有限公司;实验室造粒机,郑州春长机械设备有限公司;202-0S型电鼓风烘箱,绍兴市苏珀仪器有限公司;小型真空练泥机,景德镇玉泥陶瓷有限公司。

1.2 竹炭陶的制备

将竹炭粉、凹凸棒、硅藻土及和高岭土按照按质量比40:15:35:10的比例混合。加入0.5倍质量的水搅拌3h,混合均匀后室温放置进行陈化24h。在造粒机中造粒,形成粒径为2~5mm的球状颗粒,自然风干24h。然后,在温度90℃的干燥箱中烘干4h后,在N₂气氛中1250℃下烧结30min,自然冷却即得到陶瓷球粒制品,其工艺流程如图1所示。

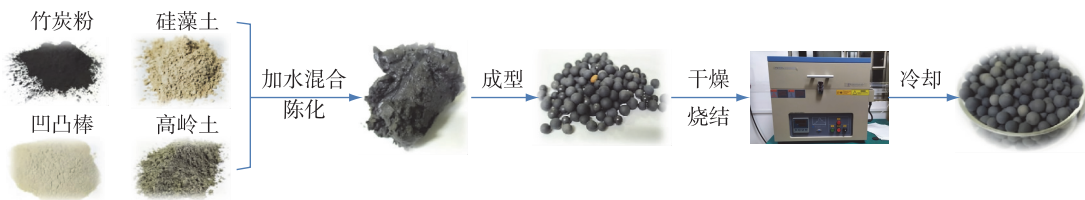


图1 竹炭陶的制备流程图

Fig. 1 Flow chart for the preparation of bamboo charcoal pottery

主要性能测试结果为:粒径范围为2~5mm;外观为灰黑色小球;密度为1.02 g/cm³;堆积密度为<0.8 g/cm³;堆积孔隙率为>45%。

1.3 试验方法

X射线衍射(XRD)测试:采用日本岛津XRD-6000型X射线衍射仪对样品进行XRD测试,扫描范围2θ为5°~90°。

吸水率的检测:称取m₁(g)的样品,将其放入

烧杯中,加入蒸馏水浸泡24h。然后取出擦拭除去多余的水,称量其质量m₂(g)。按公式(1)可以求得吸水率W,并以百分率表示。

$$W = \frac{m_1 + m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

检测3种主要气体吸附性能。

1) 甲醛:参照JC/T 1074—2008《室内空气净化功能涂覆材料净化性能》方法,采用AHMT分光

光度法测量。通过测定样品舱中甲醛的浓度与吸附 48 h 后对比舱甲醛浓度之比来计算样品的甲醛吸附率。

2) 氨气:参照 QB/T 2761—2006《室内空气净化产品净化效果检测方法》方法。用两个空气实验舱(空白舱和样品舱),按标准方法在样品舱中放置竹炭陶,并注入氨气,24 h 后测定两舱中氨气的浓度,从而测定样品氨气吸附率。

3) 硫化氢:参照 GB/T 11742—89《居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法》方法。用亚甲蓝分光光度法测定样品舱和对比舱中硫化氢的浓度,来检测样品对硫化氢吸附能力。

扫描电子显微镜(SEM)形貌表征:将粉末样品粘到贴有导电胶的铜柱上来进行 SEM 测试。SEM 采用日本电子公司的 JSM-6380LV 型扫描电镜进行测试。

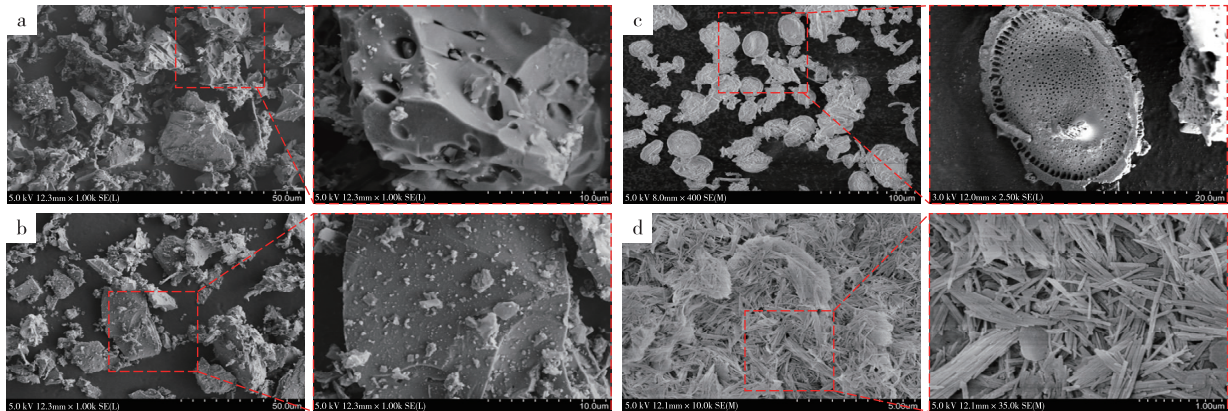
比表面积(S_{BET}):采用精微高博 JW-BK200C 测试仪来进行液态氮气吸附-脱附测试,计算出比

表面积(BET 法)。测试前,将样品在 300 °C 下进行脱附处理 5 h。

2 结果与分析

2.1 原料的形貌与 XRD 晶体结构表征

为了表征原料的微观结构与形貌,对其进行了 SEM 测试,结果如图 2(右侧为局部放大图)。从图 2a 可见,竹炭粉的形貌为不规则的颗粒状,颗粒的粒径分布在 5~25 μm 。从右侧的放大图可进一步看出,其颗粒内部有 1 μm 左右的孔道结构。图 2b 为高岭土的形貌,为形状不规则的颗粒,粒径分布在 3~20 μm ,为典型的机械粉碎型粉体。图 2c 为硅藻土的形貌,可看出其为规则的圆盘状结构,圆盘的直径分布在 20~50 μm ,孔道直径 0.1~1.2 μm 。其结构特征较为明显,圆盘内部有规则的孔道排列,与文献报道的相似^[8]。图 2d 为凹凸棒的形貌结构,可以看出其为规则的针状结构,直径分布在 50~100 nm,长度为 500~1 000 nm。



a. 竹炭粉; b. 高岭土; c. 硅藻土; d. 凹凸棒。

图 2 原材料的扫描电镜测试结果

Fig. 2 SEM images of raw materials

为了进一步表征原料的晶体结构,对其进行 XRD 测试,结果见图 3。从竹炭粉的 XRD 测试结

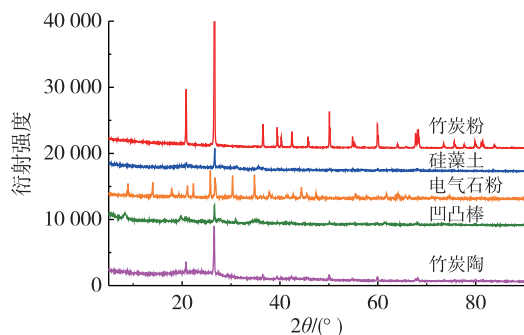


图 3 竹炭粉、硅藻土、高岭土、凹凸棒及竹炭陶的 XRD 衍射图谱

Fig. 3 XRD diffraction patterns of bamboo charcoal powder, diatomite, kaolinite, palygorskite and bamboo charcoal pottery

果可以看出,其在晶体结构与石墨的相似,表现出石墨材料的特征峰^[9-10]。将其制备为竹炭陶后,对比其 XRD 图像,可知其也具有石墨材料的特征峰。表明在制备加工,高温烧结过程并未改变其晶体结构,保障了其吸附性能。

2.2 竹炭陶吸水性能

为了研究竹炭陶的吸水调湿性能,对其进行了吸水性测试,平行测试 5 个样品,测试结果见表 1。测试结果表明,竹炭陶的吸水率为 22.0%,而原料竹炭的吸水率为 5.1%。由此可知,吸水率提高到原料竹炭的 4.3 倍,表明其具有较好的吸水率,对环境中的湿度有很好的调节功能。其吸水性能与其组成结构中的硅藻土、凹凸棒和竹炭的多孔结构有关^[10-12]。

表1 竹炭和竹炭陶的吸水率测试结果

Table 1 Water absorption results of bamboo charcoal and bamboo charcoal pottery

样品编号	竹炭陶吸水率/%	竹炭颗粒吸水率/%
1	21.7	5.2
2	22.6	5.6
3	22.5	4.9
4	22.9	5.1
5	20.2	4.7
平均值	22.0	5.1

2.3 竹炭陶对甲醛的吸附性能

将竹炭陶放置在样品仓中,加入一定量的甲醛溶液,在温度 21 ℃,相对湿度 55%下,经过 48 h 的吸附后进行测试。测试结果表明,样品对甲醛的吸附率为 87.7%,高于标准甲醛吸附材料的吸附标准(75%),也远超同类产品(59%)的甲醛去除率^[11,13]。说明竹炭陶具有较好的甲醛吸附力,其原因可能是因为竹炭陶具有较高的孔隙率和比表面积,吸附能力相对更强^[13]。

2.4 竹炭陶对氨气和硫化氢的吸附性能

将竹炭陶放置在 60 mL 的实验舱内,测试其对氨气、硫化氢的吸附性能。

对氨气吸附性能:测试仓中初始的氨浓度值为 2.03 mg/m³,在经过竹炭陶 24 h 的吸附后,其浓度下降到了 0.11 mg/m³,氨气的去除率为 94.6%。

对硫化氢吸附性能:测试仓中初始硫化氢浓度为 2.11 mg/m³,经过 24 h 的吸附后,浓度下降到了 0.08 mg/m³,硫化氢的去除率为 96.3%。

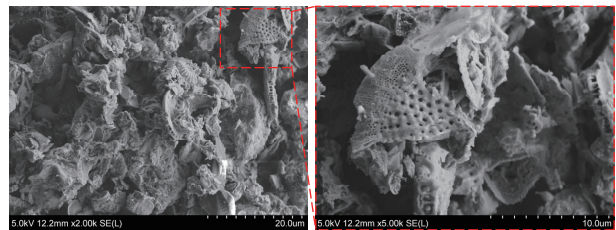
上述结果表明,竹炭陶可将空气中的氨气、硫化氢减小到标准值以下,有效的吸附降低了空气中的两种毒害气体^[14]。

2.5 吸附性能与结构的关系

2.5.1 竹炭陶的结构

竹炭陶的 SEM 测试结果如图 4 所示。从图 4a 中可以看出,将竹炭粉、凹凸棒、硅藻土及高岭土等

复合,通过陶瓷烧结工艺制备得到的竹炭陶,断面结构凹凸不平,疏松多孔,保持了原料的孔道结构。图 4b 为图 4a 中局部的放大图,由图 4b 可以明显看出,图中规则结构的为硅藻土,其具有规则的孔道结构。在经过复合和烧结后,并且没有堵孔的现象发生。这在微观结构上保证了竹炭陶的优异的吸水调湿和对甲醛、氨气、硫化氢的吸附性能^[14]。



a. 竹炭陶SEM图

b. 局部放大图

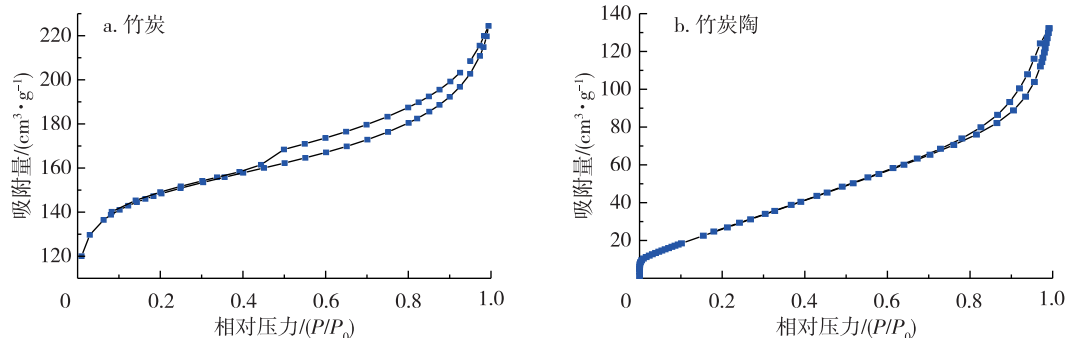
图4 竹炭陶 SEM 图

Fig. 4 SEM image of bamboo charcoal pottery

2.5.2 N₂ 吸附性能分析

为了进一步分析竹炭陶吸附性能较好的原因,对原料竹炭和竹炭陶进行了氮气吸附-脱附测试,结果如图 5 所示。从图 5a 中可以看出,竹炭的吸附曲线为 IV 类等温吸附,其在高压段曲线有明显的 H4 型滞后环。表明其孔结构为狭缝孔,由层状结构的间隙产生的孔。这与其碳材料的层状结构保持一致。由 BET 计算可得,原料竹炭的 S_{BET} 为 556.54 m²/g。从图 5b 中可以看出,竹炭陶的吸附曲线符合 IV 类等温吸附^[15],反映的是毛细凝结的单层吸附情况。其在低的相对压区域,吸附量迅速增加,曲线上凸;随后达到饱和和压力时出现吸附质凝聚,多层吸附逐步形成,曲线出现水平或近水平平台。随相对压力的继续增加,达到饱和蒸汽压吸附力达到最大。但观察曲线可知,其具有一段 H4 型的滞后环,这与其成分中的竹炭吸附行为一致^[16]。

根据 BET 计算竹炭陶材料可得 S_{BET} 为 118.54 m²/g。表明竹炭陶,在经过凹凸棒、硅藻土等材料

图5 竹炭和竹炭陶的等温 N₂ 吸附-脱附曲线Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherm curve of bamboo charcoal and bamboo charcoal pottery

的复合和烧结后,仍具有较高的比表面积,保障了其对甲醛、氨气、硫化氢的吸附性能。

3 结 论

笔者通过将竹炭粉与多孔吸附矿物材料有机结合起来,采用陶瓷造粒工艺,制备出具有高强度和吸附性能的竹炭陶复合材料。并通过 SEM、BET 测试等对材料的微观形貌、气体吸附性能和比表面积等进行了研究。得出以下结论:

1) 添加硅藻土和凹凸棒等材料后,竹炭陶复合材料的吸水率达到 22.0%,较原料竹炭的提高了 4.3 倍。同时,其对甲醛、氨气和硫化氢的吸附率分别达到 87.7%, 94.6% 和 96.3%。表明其具有较好的吸水调湿和吸附有害气体的性能。

2) 对原料和竹炭陶复合材料断面进行 SEM 测试,结果表明:竹炭陶的断面结构疏松多孔,经过复合和烧结后,仍然保持了原有的孔道结构,并未出现明显的堵孔现象发生,这在微观结构上保障了其吸附性能。

3) BET 法测试结果表明,竹炭陶 S_{BET} 为 $118.54 \text{ m}^2/\text{g}$,其吸附曲线为 IV 类等温吸附,在高压段曲线有明显的 H4 型滞后环,与原料竹炭的相似。对比可知,其比表面积比原料竹炭 ($556.54 \text{ m}^2/\text{g}$) 的低,因为其无机粉体复合后,质量增加导致的平均比表面积下降。表明无机陶瓷粉体提供了机械性能和吸水性能,同时也牺牲了部分吸附性能。

参考文献 (References):

- [1] 谢光辉, 陈文俊, 谢凯名. 室内空气污染及对策分析[J]. 环境与发展, 2018, 30(4): 44-45. DOI:10.16647/j.cnki.cn15-1369/X.2018.04.024.
- XIE G H, CHEN W J, XIE K M. Indoor air pollution and countermeasures[J]. Environment and Development, 2018, 30(4): 44-45.
- [2] 王佑君, 吴鸿辉, 侯立安. 密闭空间有害气体的吸附材料研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2009, 24(3): 73-75. DOI:10.3969/j.issn.1673-064X.2009.03.020.
- WANG Y J, WU H H, HOU L A. Study on adsorptive materials for harmful gases in closed space[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2009, 24(3): 73-75.
- [3] 武志富, 范方方. 活性炭负载高锰酸钾用于吸附室内有害气体-甲醛[J]. 广西民族大学学报(自然科学版), 2017, 23(23): 87-92. DOI:10.16177/j.cnki.gxmzzk.2017.02.015.
- WU Z F, FAN F F. Adsorption of harmful formaldehyde gas in room by activated carbon loaded with KMnO_4 [J]. Journal of Guangxi University for Nationalities (Natural Science Edition), 2017, 23(23): 87-92.
- [4] 陈诚, 任庆功, 徐庆瑞, 等. 板栗壳活性炭对重金属离子吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2014 (1): 29-38. DOI:10.16026/j.cnki.iea.2014.01.007.
- CHEN C, REN Q G, XU Q R, et al. Adsorption of heavy metal ions by chestnut shell activated carbon[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2014 (1): 29-38.
- [5] PONGTHORNPRUEK S, SASITHARANUWAT A. The utilization of bamboo residues and grease waste for charcoal briquette production[J]. Applied Mechanics and Materials, 2019, 886. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMM.886.154.
- [6] 陈培珍, 刘俊劼, 江慧华. 吸附法降低室内甲醛的研究[J]. 武夷学院学报, 2012, 31(2): 33-36. DOI:10.14155/j.cnki.35-1293/g4.2012.02.011.
- CHEN P Z, LIU J S, JIANG H H. Study on decrease in door formaldehyde by adsorption method[J]. Journal of Wuyi University, 2012, 31(2): 33-36.
- [7] SAKUMA M, AMANO Y, MACHIDA M. Water vapor adsorption-desorption properties of bamboo charcoals prepared by air oxidation following low temperature carbonization[J]. Carbon, 2012, 50(10): 3965-3966. DOI:10.7209/tanso.2012.47.
- [8] DANTAS T N, NETO A A, DANTAS, et al. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion[J]. Water Research, 2001, 35(9): 2219-2224. DOI:10.1016/S0043-1354(00)00507-8.
- [9] 邹艳红, 刘洪波, 傅玲, 等. 热解温度对氧化石墨的结构与导电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(3): 318-323. DOI:10.14062/j.issn.0454-5648.2006.03.012.
- ZOU Y H, LIU H B, FU L, et al. Influence of pyrolytic temperature on structures and properties of graphite oxide[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(3): 318-323.
- [10] LU S, BLANCO C, APPELYARD S, et al. Texture studies of carbon and graphite tapes by XRD texture goniometry[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(24): 5283-5290. DOI:10.1023/A:1021016822528.
- [11] 张文标. $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 改性竹炭催化降解甲醛[J]. 林业科学, 2012, 48(4): 113-118. DOI:10.11707/j.1001-7488.20120419.
- ZHANG W B. Catalytic degradation of formaldehyde with $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ modified bamboo charcoal [J]. Scientia Silvae Sinicae, 2012, 48(4): 113-118.
- [12] LI S, LI D, SU F, et al. Uniform surface modification of diatomaceous earth with amorphous manganese oxide and its adsorption characteristics for lead ions[J]. Applied Surface Science, 2014, 317(3): 724-729. DOI:10.1016/j.apsusc.2014.08.184
- [13] LONG W, LAN H F, HUANG Y F. Evaluation of formaldehyde adsorption by bamboo charcoal using a photoacoustic method[J]. Journal of Wood Science, 2010, 56(4): 345-349. DOI:10.1007/s10086-009-1113-6.
- [14] ZHU S, HAN D, MING Z, et al. Ammonia enhanced electrokinetics coupled with bamboo charcoal adsorption for remediation of fluorine-contaminated kaolin clay[J]. Electrochimica Acta, 2016 (198): 241-248. DOI:10.1016/j.electacta.2016.03.033.
- [15] 白翔. 竹基活性炭的制备及其电化学性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- BAI X. Preparation and electrochemical performances of activated carbon electrodes from bamboo [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008.
- [16] LIAO P, YUAN S, XIE W, et al. Adsorption of nitrogen-heterocyclic compounds on bamboo charcoal: kinetics, thermodynamics, and microwave regeneration[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2013, 390(1): 189-195. DOI:10.1016/j.jcis.2012.09.037.