

研究报告

改性稻壳焦对糠醛的吸附特性

邓勇, 王贤华, 李允超, 邵敬爱, 杨海平, 陈汉平

华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074

邓勇, 王贤华, 李允超, 等. 改性稻壳焦对糠醛的吸附特性. 生物工程学报, 2015, 31(10): 1492-1500.

Deng Y, Wang XH, Li YC, et al. Adsorption mechanism of furfural onto modified rice husk charcoals. Chin J Biotech, 2015, 31(10): 1492-1500.

摘要: 为了探索生物质焦对糠醛的吸附脱除特性, 利用流化床快速热解制得稻壳焦, 研究 N_2 、 CO_2 气氛下高温改性方式对稻壳焦孔隙特征与表面性质的影响, 以及稻壳焦对糠醛的吸附脱除特性。采用元素分析、 N_2 等温吸附、傅里叶红外、Boehm 滴定等方法对稻壳焦的孔隙结构与表面化学特性进行表征。结果表明: 原始的稻壳焦残留大量有机基团, 孔隙结构较差; 经 N_2 和 CO_2 高温改性后, 稻壳焦表面的含氧酸性官能团大量分解, 碱性官能团增加, 比表面积和孔结构得到较好的扩充和优化, 稻壳焦与糠醛的 π - π 色散力作用力增强。综合考虑 π - π 色散力和表面吸附位点的作用, CO_2 改性的稻壳焦表现出了最好的吸附效果。

关键词: 稻壳焦, 改性, 糠醛, 吸附

Adsorption mechanism of furfural onto modified rice husk charcoals

Yong Deng, Xianhua Wang, Yunchao Li, Jing'ai Shao, Haiping Yang, and Hanping Chen

State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China

Abstract: To evaluate the absorptive characteristics of furfural onto biomass charcoals derived from rice husk pyrolysis, we studied the information of the structure and surface chemistry properties of the rice husk charcoals modified by thermal treatment under nitrogen and carbon dioxide flow and adsorption mechanism of furfural. The modified samples are labeled as RH- N_2 and RH- CO_2 . Fresh rice husk charcoal sample (RH-450) and modified samples were characterized by elemental

Received: November 5, 2014; **Accepted:** January 4, 2015

Supported by: National Natural Science Foundation of China (No. 51376075), National Basic Research Program of China (973 Program) (No. 2013CB228102), Special Fund for Agro-scientific Research in the Public Interest (No. 201303095).

Corresponding author: Xianhua Wang. Tel: +86-27-87542417-8211; Fax: +86-27-87545526; E-mail: wxhwhhy@sina.com

国家自然科学基金 (No. 51376075), 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (No. 2013CB228102), 公益性行业 (农业) 科研专项 (No. 201303095) 资助。

analysis, nitrogen adsorption-desorption isotherms, Fourier-transform infrared spectroscopy and Boehm titration. The results show that fresh rice husk charcoal obtained at 450 °C had a large number of organic groups on its surface and poor pore structure. After the modification under nitrogen and carbon dioxide flow, oxygenic organics in rice husk charcoals decompose further, leading to the reduction of acidic functional groups on charcoals surface, and the increase of the pyrone structures of the basic groups. Meanwhile, pore structure was improved significantly and the surface area was increased, especially for the micropores. This resulted in the increase of π - π dispersion between the surfaces of rice husk charcoals and furfural molecular. With making comprehensive consideration of π - π dispersion and pore structure, the best removal efficiency of furfural was obtained by rice husk charcoal modified under carbon dioxide flow.

Keywords: rice husk charcoals, modification, furfural, adsorption

随着化石能源的枯竭以及许多环境问题的凸显,寻找有效的、可持续发展的新能源形式成为世界各国关注的焦点。生物质作为唯一可再生的、环境友好的碳源,并能获得较高能量密度的产品而得到越来越多的关注。生物化学和热化学是目前生物质高效开发利用的主要形式。热化学方面生物质快速热解液化是大量制取高品位生物油的有效途径,生物油产量最高达 75wt%^[1]。然而生物油成分复杂,多达上百种,性质不稳定^[2],需要进一步对其改质提升。生物油提质方式多样:Churin 等^[3]利用 CoMo 和 NiMo 催化剂在高温高压下催化提质生物油,使碳氢化合物得到富集,产量最高达到 70wt%;Jacobson^[4]结合溶剂萃取和催化加氢技术对生物油提质,提质后碳氢化合物产量最高达 89wt%;Shafizadeh 等^[5]通过对棉花的水解纤维素热解得到的生物油富含 58wt%的左旋葡聚糖或 77wt%的 D-葡萄糖,若样品经过酸洗能达到更高富集程度。由此可见生物油可以通过不同的技术途径实现有效组分的富集。富集的糖类物质可以作为发酵原料生产燃料乙醇,而生物油中糠醛等物质对发酵过程有不利影响^[6]。糠醛会抑制发酵微生物的生长,在乙醇生产中其浓

度不能超过 1 g/L^[7-8]。因此有必要从富糖生物油中脱除糠醛等物质。

目前有学者采用生物降解、溶剂萃取、渗透蒸发和活性炭吸附等方法对水溶液中的糠醛进行处理^[9-11],其中活性炭吸附是一种相对简单、高效的方式^[12],然而活性炭成本较高。生物质焦具有良好的孔隙结构特性,是一种廉价的吸附剂材料。前期研究了固定床制得的竹炭对糠醛与葡萄糖单组分以及双组分竞争吸附特性,结果表明生物质焦对糠醛是一种很好的吸附材料,且在竞争吸附中对糠醛显示出强烈的选择性吸附特征^[13-14],这表明了从富糖生物油中脱除糠醛的可能。然而热解方式对生物质焦的孔隙结构和表面化学性质有重要的影响^[15],同时流化床快速热解是生物质液化的高效方式^[16],其中生物质焦是主要的副产物,高效利用流化床制得的生物质焦可以提高系统的经济性。为了更好地利用生物质焦,有学者采用物理和化学的方法对碳基类物质进行修饰改性以改善炭的吸附效果^[17]。因此本文以稻壳为原料在流化床中制得稻壳焦并通过高温改性,将其作为吸附剂探索其对糠醛的吸附脱除特性,期望通过对其中的吸附机理分析为后续从生物油中脱除糠醛提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材 料

稻壳用去离子水洗净, 自然风干后粉碎, 筛分取 0.38–0.83 mm 粒径范围置于 105 °C 烘箱中 24 h, 烘干后置于干燥皿中作为热解原料备用。糠醛 (分析纯) 由上海金山亭新化工试剂厂生产, 用去离子水配制实验所需的浓度 ($C_0=10$ g/L)。实验所用的 CO_2 、 N_2 为高纯气体, 纯度 99.999%。

1.2 稻壳焦制备实验

原始稻壳焦由小型实验流化床 450 °C 热解制得, 氮气为流化气体, 停留时间 0.8–1.2 s (标注: RH-450)。 N_2 和 CO_2 改性的稻壳焦: 先各取 5 g 原始稻壳焦置于管式炉中, 再分别通入氮气和二氧化碳、氮气的混合气体 ($CO_2/N_2=1:5$ 体积比), 气体流速 300 mL/min, 待空气排尽后以 25 °C/min 温升速率由室温升至 800 °C, 保温 2 h, 然后在氮气氛围下冷却至室温制得 (标注: RH- N_2 、RH- CO_2)。制备好的稻壳焦经过筛分选取 0.25–0.38 mm 粒度范围的作为吸附剂。

1.3 样品表征与测试

元素分析采用 EL-2 型元素分析仪 (Vario 公司, 德国); 比表面积和孔隙结构参数采用 ASAP-2020 型表面及孔径分析仪 (Micrometer 公司, 美国) 测定。采用 VERTEX 70 型傅立叶变换显微红外光谱仪 (Bruker 公司, 德国) 对样品进行红外光谱 (FTIR) 表征。样品表面酸碱性官能团测量采用 Boehm 方法测定^[18]: 取 4 支 100 mL 具塞锥形瓶分别加入 50 mL 浓度为 0.05 mol/L 的 HCl、NaOH、 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 溶液, 分别加入 0.5 g 稻壳焦, 密封, 25 °C 恒温水浴振荡 24 h, 过滤, 取 10 mL 滤液用去离

子水稀释到 50 mL, 最后用 0.05 mol/L 的 NaOH 和 HCl 滴定以测试生物质焦消耗的 4 种试剂量。实验过程中均采用酚酞作指示剂, 对于碱性溶液中的指示采用反滴定法。稻壳焦表面 HCl 消耗量表示碱性基团数量; NaOH 消耗量表示酸性基团数量; NaOH 和 Na_2CO_3 消耗量之差表示酚羟基数量; $NaHCO_3$ 的消耗量表示羧基数量; 内酯基数量为酸性基团量与另两种酸性基团之差。糠醛溶液浓度采用 Lambda 35 型紫外可见分光光度计 (PerkinElmer 公司, 美国) 测试, 最大吸收波长 277 nm。

1.4 吸附实验

在 250 mL 锥形瓶中加入 100 mL 一定浓度 ($C_0=10$ g/L) 的糠醛溶液, 加入 7.5 g 稻壳焦 (固/液比 m 为 75 g/L), 密封, 将锥形瓶置于 25 °C 的恒温水浴振荡器中振荡^[19]。分别在不同的吸附时间 ($t=30$ 、60、120、240、360、480、600、720 和 1 440 min) 取样检测糠醛浓度 C , 根据取样检测浓度 C 与初始浓度 C_0 , 计算 $1-C/C_0$ 数值来判断稻壳焦对糠醛的脱除率, 不同吸附时间下的实验均相互独立。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂特征

2.1.1 元素分析

稻壳焦的元素分析结果如表 1 所示。从图中可以看出实验中的稻壳焦中主要元素为 C、H、O, 而 N、S 含量相对很少, 并且改性活化前后的变化较小。稻壳焦中碳含量经过 N_2 和 CO_2 高温改性后, 最高达到 72.49%, 而氧含量减少, 表明在改性过程中焦中含氧部分进一步裂解脱除, 无定型结构形成并不断芳构化、石墨化^[20-21]。稻- N_2 经过改性后碳含量显著增加,

但 RH-CO₂ 的碳含量相对 RH-N₂ 略有下降, 这可能是由于 CO₂ 与碳发生反应, 消耗了部分碳。

H/C 摩尔比可以反映焦的碳化程度和原始有机残余状况, O/C 摩尔比则在一定程度上反映出催化热解焦表面的亲水性和表面极性官能团的含量^[22]。RH-450 中 H/C、O/C 摩尔比分别为 0.59 和 0.43, 表明快速热解焦的热解残余相对较多, 含有较多的含氧结构, 有较强的亲水性。高温活化使挥发份析出加强, 焦的石墨化加剧, 碳化程度升高, 表面亲水性减弱。从 H/C 比值来看, RH-N₂ 与 RH-CO₂ 的碳化程度相当, 而 O/C 比值显示 RH-N₂ 具有更弱的亲水性。

2.1.2 孔隙特征

稻壳焦的孔隙结构特征参数如表 2 所示。RH-450 的比表面积为 2.07 m²/g, 主要形成了少量的中孔, 微孔比表面积未检测到, 说明 RH-450 没有热解完全, 孔隙发展不完全。经过 N₂ 和 CO₂ 改性的稻壳焦比表面积增长 30 倍以上。RH-N₂ 和 RH-CO₂ 的孔隙结构在改性后都得到了良好

的发展。其中 RH-CO₂ 的比表面积最高达到了 129.94 m²/g, 比氮气改性的 RH-N₂ 还要高出 50% 以上。可能的原因是: 一方面 CO₂ 在改性中与碳缓慢反应生成 CO, 碳原子的脱落使得新的微孔生成或封闭的孔打开, 另一方面一些微孔间壁薄, 部分孔壁烧穿, 达到扩孔效应^[23]。这也表现在 RH-CO₂ 的平均孔径减少和微孔孔容增加。Malik^[24] 在 800 °C 水蒸气活化的稻壳焦比表面积为 272.5 m²/g, 明显高于文中值。这可能是高温条件下部分孔结构坍塌或与氧化剂反应烧失的结果^[23,25]。

2.1.3 傅里叶红外

稻壳焦的傅里叶红外光谱图 (FTIR) 如图 1 所示。表 3 是红外吸收峰与相应的官能团结构的匹配结果^[26-27]。生物质主要由含有不同含氧官能团的烯烃类、脂类、芳香族类、酮类、醇类等物质组成^[26], 未完全热解部分将残余于生物质焦中。结合表 3 从图 1 可以看出 RH-450 表面含有最多的有机官能团。RH-450 的吸收峰最

表 1 元素分析 (干燥无灰基)

Table 1 Elemental composition of rice husk charcoals (wt%, ash-free basis)

Samples	C	H	N	O (by different)	S	H/C	O/C
RH-450	61.10	3.02	0.59	35.19	0.10	0.59	0.43
RH-N ₂	72.49	2.52	0.67	24.17	0.15	0.42	0.25
RH-CO ₂	68.19	2.39	0.53	28.77	0.12	0.42	0.32

表 2 稻壳焦孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters of rice husk charcoals

Samples	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	\bar{D} (nm)	S _{mic} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	S _{mic} /S _{BET}	V _{mic} /V _{BET}
RH-450	2.0689	0.0126	11.8228	--	--	--	--
RH-N ₂	73.2511	0.0203	6.9045	53.3898	0.0116	72.89%	56.84%
RH-CO ₂	129.9361	0.0586	2.6621	82.4977	0.0381	63.49%	65.10%

“--” undetected.

强烈, 主要有 $3\,438.53\text{ cm}^{-1}$ 处的 O-H 单键伸缩振动峰、 $1\,603.73\text{ cm}^{-1}$ 处的 C=C 伸缩振动峰、 $1\,101.28\text{ cm}^{-1}$ 处的 C-O 伸缩振动峰和 805.62 cm^{-1} 处的 C-H 弯曲振动峰。高含量的氢、氧官能团与表 1 中 RH-450 高 H/C、O/C 摩尔比结果一致。RH-N₂ 和 RH-CO₂ 除了 RH-N₂ 在 $2\,915.56\text{ cm}^{-1}$ 微弱的 C-H_n 伸缩振动峰外几乎没有吸收峰。这说明改性过程含氧官能团的烯烃类、脂类、芳香族类、酮类、醇类等物质都在不断分解, 加剧焦的石墨化。为了进一步解释稻壳焦官能团的变化, 采用了 Boehm 滴定检测了稻壳焦表面官能含量状况。

2.1.4 Boehm 滴定

生物质焦的表面性质很大程度上决定于石墨碳层表面的官能团结构, 尤其是含氧官能团^[28]。官能团的结构形式多样, 主要酸性官能团结构有: 羧基 (环酸酐类)、内酯基、酚羟基; 碱性官能团结构有: 类吡喃酮、色烯、醚类、醛酮类结构。另外, 焦表面石墨芳香环的 π 电子位也表现出碱性^[29-30]。Boehm 滴定能有效

检测出稻壳焦表面的酸碱官能团, 滴定结果如表 4 所示。RH-450 有最高的酸性官能团达到 0.825 mmol/g , 碱性官能团只有相对很少的量 0.245 mmol/g 。经过 N₂ 改性的 RH-N₂ 酸性官能团下降了近 50%, 只有 0.415 mmol/g , 碱性官能团显著增加到 0.575 mmol/g 。而 CO₂ 改性的 RH-CO₂ 酸性官能团比 N₂ 改性的要稍高, 碱性官能团略少, 可能是 CO₂ 与焦表面反应的结果。

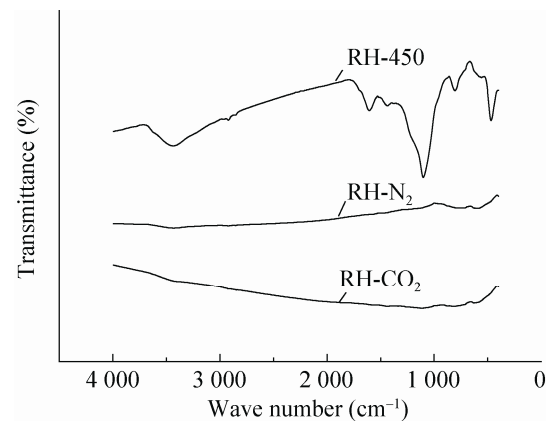


图 1 稻壳焦的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of rice husk charcoals.

表 3 稻壳焦中主要官能团

Table 3 The main functional groups of the biomass char

Wave number (cm ⁻¹)	RH-450	RH-N ₂	RH-CO ₂	Functional groups	Compounds
3 000–3 600	3 438.53 (s)	–	–	O-H stretching	Acid, methanol
2 800–2 930	2 921.09 (w)	2 915.56	–	C-H _n stretching	Alkyl, aliphatic
1 580–1 630	1 603.73 (s)	–	–	C=C stretching	Carbonyl
1 400–1 440	1 433.84 (m)	–	–	OH bending	Acid, phenol, alcohol
1 060–1 279	1 101.28 (s)	–	–	C-O stretching	Aryl-alkyl ether linkage, phenol
700–900	805.62 (s)	–	–	C-H bending	
400–700	556.44 (w)	–	–	C-C stretching	
	469.24 (s)	–	–		

s: strong; m: middle; w: weak.

表 4 稻壳焦表面官能团含量 (mmol/g)

Table 4 Boehm titration results of rice husk charcoals

Samples	Basicity	Acidity	Carboxylic	Phenolic	Lactonic
RH-450	0.245	0.825	0.350	0.370	0.105
RH-N ₂	0.575	0.415	0.165	0.220	0.030
RH-CO ₂	0.565	0.505	0.170	0.235	0.100

其中, 酸性官能团中羧基与酚羟基变化趋势与酸性官能团变化一致, 而内酯基的变化没有明显规律。表面酸性官能团的变化与上文所述是一致的, 随挥发份的分解而降低。碱性官能团的增加由于高温中形成的活性位在冷却到室温时对氧的化学吸附, 形成类吡喃酮结构^[31]。

2.2 吸附特性

图 2 展示了不同稻壳焦对糠醛的吸附情况。从图中可以看出不同处理方式的稻壳焦对糠醛的吸附特性是不同的。吸附过程的开始阶段, 稻壳焦表面不同强、弱的活性吸附位自由吸附扩散的糠醛分子。其中强吸附位处, 吸附能力大, 形成了较大的传质动力。但是, 随着吸附的进行, 吸附位与糠醛间传质动力消减, 最后

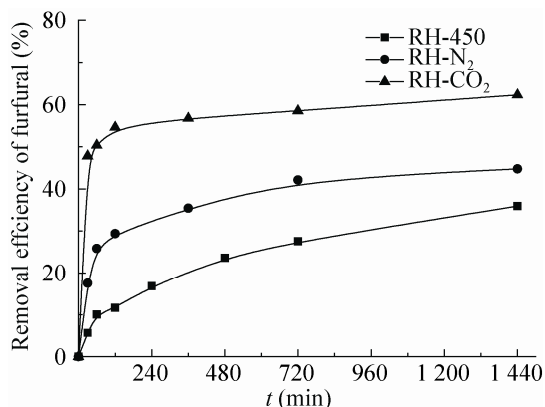


图 2 不同稻壳焦样品对糠醛的脱除率

Fig. 2 Removal efficiency of furfural onto rice husk charcoals.

各吸附位都达到吸附脱附之间的平衡。RH-450 总体的吸附量是最低的 (最大时约 35%), 并且吸附平衡的时间很长, 甚至在实验时间范围内还没有达到平衡。经过改性的 RH-N₂ 和 RH-CO₂ 由于吸附力增强, 总的吸附量分别提高了 25% 和 73%, 并且吸附平衡的时间缩短, RH-CO₂ 在 120 min 处基本达到平衡。RH-CO₂ 脱除率最高达到了 62%, 对糠醛的脱除效果最好。

2.3 吸附机理

糠醛具有五环的类似芳香环结构, 其在碳质物上的吸附机理与苯酚类物质相似^[32]。目前研究中碳表面理化性质对糠醛等类苯酚物质吸附作用的机理主要有 3 种: π - π 色散力作用机理、氢键作用和电子供体-受体复合体机理^[33-34]。其中 π - π 色散力作用机理是石墨层上的 π 电子与糠醛类芳香环上的 π 电子之间的相互作用, 作用力越强, 吸附能力越大; 氢键作用则是碳表面含氧官能团对水的氢键作用, 氢键作用越强, 越是阻碍有机物吸附; 电子供体-受体复合体机理是糠醛类芳香环与碳表面的碱性官能团形成电子供体-受体复合体, 相应碱性官能团越多吸附能力越强。从上述的吸附结果中可以看出: 碱性的官能团增加并不是和吸附量呈正相关, 且考虑到糠醛也是极性分子, 含氧官能团对糠醛也有氢键作用, 因此 π - π 色散力作用机理可能更适合解释糠醛在稻壳焦中的主要吸附机理。

稻壳焦在吸附总量上, RH-450 最少, 最多

的是 RH-CO₂。原始稻壳焦比表面积很小,只有少量中孔结构,导致 RH-450 吸附主要是表面吸附,吸附速度缓慢。虽然 RH-450 表面有一定的碳化结构,但是表面覆盖大量含氧官能团(主要是酸性官能团),这使碳表层的 π 电子被部分转移,吸附糠醛的 π - π 色散力作用力减弱,所以总的吸附量最小。改性后的 RH-CO₂ 和 RH-N₂ 比表面积显著增加,良好的孔隙结构为吸附提供了平台;大量的有机官能团分解,碱性官能团增加,亲水性大幅降低, π - π 色散力作用力加强,吸附量也显著提高。由于微孔更有利于糠醛、苯酚等小分子物质吸附,增强吸附的动力,使得拥有较大微孔面积的 RH-CO₂ 相对 RH-N₂ 有更大吸附的动力,平衡时间短。虽然 RH-N₂ 表面酸性官能团更少, π - π 色散力作用力更强,但是 RH-CO₂ 表面亲水性更弱,且更大的比表面积和微孔数量促使其吸附量增加,总吸附量最高。

由上可见,高温 N₂ 和 CO₂ 改性是一种有效改善稻壳焦结构与表面化学特性的方法,从而促进稻壳焦对糠醛的吸附效果;其中 CO₂ 改性方式在保持焦表面特征良好的基础上,还生成更多微孔,表现出更优的吸附性能。另外可能还存在一些影响因素,比如:不同碱金属含量等^[31,35],这还有待进一步研究。

3 结论

本文研究了 N₂、CO₂ 改性对流化床制得稻壳焦的孔隙结构和表面化学特征的影响;并探究了改性稻壳焦对糠醛的吸附特性。主要结论有:1) 快速热解制得的稻壳焦残留大量有机基团,孔隙结构性较差。N₂ 和 CO₂ 高温改性使得表面含氧酸性官能团大量分解,碱性官能团增

加,比表面积和微孔显著增加,孔隙结构得到良好的构建和优化。2) 稻壳焦吸附中,原始稻壳焦的吸附特性最差。N₂ 和 CO₂ 高温改性是一种有效的改性方式,增强了吸附的 π - π 色散力作用力和表面吸附位点,能很好改善稻壳焦对糠醛的吸附特性。3) CO₂ 改性的稻壳焦相对 N₂ 改性的有更多的微孔结构生成,比表面积最高。综合 π - π 色散力作用力和表面吸附位点的综合作用,RH-CO₂ 表现出对糠醛最好的吸附效果。

REFERENCES

- [1] Czernik S, Bridgwater AV. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuels*, 2004, 18(2): 590-598.
- [2] Diebold JP. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils. Colorado, CO: National Renewable Energy Laboratory Golden, 2000: 5-11.
- [3] Churin E, Maggi R, Grange P, et al. Characterization and Upgrading of a Bio-oil Produced by Pyrolysis of Biomass//Bridgwater AV, Kuester JL, Eds. *Research in Thermochemical biomass conversion*. Berlin: Springer Netherlands, 1988: 896-909.
- [4] Jacobson KL. Valorization of bio-oil from maple sawdust for transportation fuels[D]. Saskatoon, SK: University of Saskatchewan, 2011.
- [5] Shafizadeh F, Furneaux RH, Cochran TG, et al. Production of levoglucosan and glucose from pyrolysis of cellulosic materials. *J Appl Polym Sci*, 1979, 23(12): 3525-3539.
- [6] Weil JR, Dien B, Bothast R, et al. Removal of fermentation inhibitors formed during pretreatment of biomass by polymeric adsorbents. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41(24): 6132-6138.
- [7] Li YY, Wu H, Huang C, et al. Using rice straw hydrolysate for microbial oil production by *Trichosporon fermentans* HWZ004. *Chin J Biotech*,

- 2011, 27(9): 1309–1316 (in Chinese).
李园园, 吴虹, 黄超, 等. 发酵性丝孢酵母 HWZ004 利用水稻秸秆水解液发酵产油脂. 生物工程学报, 2011, 27(9): 1309–1316.
- [8] Zaldivar J, Martinez A, Ingram LO. Effect of selected aldehydes on the growth and fermentation of ethanologenic *Escherichia coli*. Biotechnol Bioeng, 1999, 65(1): 24–33.
- [9] Pitter P. Determination of biological degradability of organic substances. Water Res, 1976, 10(3): 231–235.
- [10] Wang P, Brenchley JE, Humphrey AE. Screening microorganisms for utilization of furfural and possible intermediates in its degradative pathway. Biotechnol Lett, 1994, 16(9): 977–982.
- [11] Ghosh UK, Pradhan NC, Adhikari B. Separation of furfural from aqueous solution by pervaporation using HTPB-based hydrophobic polyurethane membranes. Desalination, 2007, 208(1/3): 146–158.
- [12] Sahu AK, Srivastava VC, Mall ID, et al. Adsorption of furfural from aqueous solution onto activated carbon: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. Sep Sci Technol, 2008, 43(5): 1239–1259.
- [13] Li YC, Wang XH, Sui HQ, et al. Adsorption properties of model component of bio-oil from aqueous solution by bamboo charcoal. Trans Chin Soc Agric Mach, 2013, 44(11): 154–159, 149 (in Chinese).
李允超, 王贤华, 隋海清, 等. 竹炭对生物油模型组分的吸附特性试验. 农业机械学报, 2013, 44(11): 154–159, 149.
- [14] Li YC, Shao JA, Wang XH, et al. Upgrading of bio-oil: removal of the fermentation inhibitor (furfural) from the model compounds of bio-oil using pyrolytic char. Energy Fuels, 2013, 27(10): 5975–5981.
- [15] Brewer CE, Schmidt-Rohr K, Satrio JA, et al. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. Environ Prog Sust Energy, 2009, 28(3): 386–396.
- [16] Luo ZY, Wang SR, Liao YF, et al. Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel. Biomass Bioenerg, 2004, 26(5): 455–462.
- [17] Yin CY, Aroua MK, Daud WMAW. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. Sep Purif Technol, 2007, 52(3): 403–415.
- [18] Boehm HP, Diehl E, Heck W, et al. Surface oxides of carbon. Angew Chem Int Edit, 1964, 3(10): 669–677.
- [19] Li YC, Wang XH, Yang HP, et al. Surface structure of bamboo charcoal and its adsorption property on furfural. Trans Chin Soc Agric Eng, 2012, 28(12): 257–263 (in Chinese).
李允超, 王贤华, 杨海平, 等. 竹炭表面结构及其对糠醛的吸附特性. 农业工程学报, 2012, 28(12): 257–263.
- [20] Keiluweit M, Nico PS, Johnson MG, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). Environ Sci Technol, 2010, 44(4): 1247–1253.
- [21] Attia AA, Rashwan WE, Khedr SA. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. Dyes Pigments, 2006, 69(3): 128–136.
- [22] Chen BL, Zhou DD, Zhu LZ. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. Environ Sci Technol, 2008, 42(14): 5137–5143.
- [23] Ioannidou O, Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. Renew Sust Energ Rev, 2007, 11(9): 1966–2005.
- [24] Malik PK. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36. Dyes Pigments, 2003, 56(3): 239–249.
- [25] Pastor-Villegas J, Rodriguez JMM, Pastor-Valle J, et al. Changes in commercial wood charcoals by thermal treatments. J Anal Appl Pyrolysis, 2007, 80(2): 507–514.
- [26] Yang HP, Yan R, Chen HP, et al. Characteristics of

- hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 2007, 86(12/13): 1781–1788.
- [27] Bilba K, Ouensanga A. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1996, 38(1/2): 61–73.
- [28] Boehm HP. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 1994, 32(5): 759–769.
- [29] Lopez-Ramon MV, Stoeckli F, Moreno-Castilla C, et al. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 1999, 37(8): 1215–1221.
- [30] Boehm HP. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 2002, 40(2): 145–149.
- [31] Villacañas F, Pereira MFR, Órfão JJM, et al. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 293(1): 128–136.
- [32] Sulaymon AH, Ahmed KW. Competitive adsorption of furfural and phenolic compounds onto activated carbon in fixed bed column. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(2): 392–397.
- [33] Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 2004, 42(1): 83–94.
- [34] Liu QS, Zheng T, Wang P, et al. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chem Eng J*, 2010, 157(2/3): 348–356.
- [35] Radovic LR, Silva IF, Ume JI, et al. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon*, 1997, 35(9): 1339–1348.

(本文责编 郝丽芳)