

竹炭表面结构及其对糠醛的吸附特性

李允超^{1,2}, 王贤华^{1,2*}, 杨海平¹, 谭增强¹, 李攀¹, 陈汉平¹

(1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 广东省绿色能源技术重点实验室, 广州 510640)

摘要: 为了去除生物油中的糠醛, 该研究利用竹子为前躯体热解制得竹炭, 选取糠醛为生物油模型化合物, 在深入分析测试竹炭表面特性的基础上, 研究竹炭对糠醛的静态吸附特性, 并利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对试验数据进行拟合。结果表明以微孔为主的竹炭表面含有多种含氧官能团, 如羟基、羧基等, 同时还含有芳香族、脂肪族结构, 这些表面官能团主要呈碱性; 竹炭对糠醛具有较好的吸附脱除效果, 25℃下, 在糠醛浓度为 10 g/L, 竹炭添加量为 200 g/L 时, 脱除率可达 95%以上; 其对糠醛的吸附主要依靠色散力作用; Freundlich 等温吸附方程能更好地描述竹炭对糠醛的吸附特性。该研究有助于探索廉价的生物油除杂以适应糖发酵的新方法。

关键词: 吸附, 竹, 糠醛, 竹炭, 表面结构, 等温吸附方程

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.12.041

中图分类号: TQ519

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2012)-12-0257-07

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[J]. 农业工程学报, 2012, 28(12): 257-263.

Li Yunchao, Wang Xianhua, Yang Haiping, et al. Surface structure of bamboo charcoal and its adsorption property on furfural[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(12): 257-263. (in Chinese with English abstract)

0 引言

生物油是生物质热解气快速冷凝的产物, 其主要成分碳氢化合物碳链长短不一, 组成复杂, 当前已知的有机物就达 400 多种^[1-2]。这些有机物中不乏高价值产品, 且通过控制热解条件可使其在一定程度上富集。Huber 等通过引入 ZSM-5 型 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$, WR grace) 分子筛催化热解生物质衍生物获得了芳香族化合物^[3]; Lu 等利用固体超强酸催化热解纤维素实现了轻质呋喃类化合物的富集^[4]; Dobeles 等发现用磷酸和 Fe^{3+} 处理后的纤维素和生物质快速热解可以获得较高含量的左旋葡聚糖和左旋葡萄糖酮^[5]; 廖艳芬等利用纤维素在热辐射反应器上热解, 发现热解焦油中的主要产物为左旋葡聚糖, 占据焦油质量的 45%~85%, 且其产量随温度的变化存在一个最佳值^[6]; Jan 等发现生物质经脱灰处理后, 其热解油中的脱水糖, 尤其是左旋葡萄糖含量可大幅增加^[7]。由此可见通过控制热解条件实现生物油组分的富集是可行的。富集的左旋葡聚糖类物质一方面可通过提纯用作化工原料, 另一方面可作为发酵的原料^[8], 用于生产生物乙醇, 为生物油后期大规模集中炼制奠定基础。然而生物油中的糠醛、羟基苯甲酸等成分对左旋葡聚糖的发酵过程是不利的^[9], 它们的存在将抑制酵母菌的生长, 需要从生物

油中去除。从生物油中分离左旋葡聚糖与糠醛等物质的方法包括蒸馏、分级冷凝和吸附提取等, 其中吸附分离是行之有效的方法之一^[10]。然而, 常规吸附分离采用的吸附剂多为活性炭, 成本较高。焦炭是生物质热解液化的副产品之一, 是一种廉价的多孔吸附剂。该研究以竹子为前躯体热解制备得到竹炭, 选取对糖发酵有害组分之一的糠醛为生物油模型化合物, 探索生物质热解炭竹炭对糠醛的静态吸附行为, 为后期脱水糖中有毒物质的脱除寻找依据。

1 材料与方法

1.1 样品的制备

将竹材在 550℃ 下热解后破碎, 用去离子水冲洗竹炭表面以除去表面残留物, 并在 105℃ 下干燥 24 h, 取 250~830 μm 样品进行测试表征及吸附试验。所用生物油模型化合物糠醛为分析纯, 上海金山亭新化工试剂厂生产。取一定量糠醛, 用去离子水配制为不同浓度 (5、8、10、15、20 g/L) 水溶液备用。

1.2 样品的表征及测试

将竹炭颗粒制成标准样品, 采用 EL-2 型元素分析仪 (德国 Vario 公司) 对竹炭进行元素分析; 采用 Quanta 200 型环境扫描电镜 (荷兰 FEI 公司) 进行竹炭颗粒的微观形貌分析; 采用 ASAP-2020 型表面及孔径分析仪 (美国 Micromeritics 公司) 测定样品的比表面积和孔隙结构参数; 采用容量法于 77.4 K 下以高纯氮为吸附介质, 在相对压力为 0.01~0.0995 的条件下测定样品的吸附等温线; 采用 VERTEX 70 型傅里叶变换显微红外光谱仪 (德国 Bruker 公司) 对样品进行红外光谱 (fourier infrared spectrum, FTIR) 表征; X-射线光电子能谱 (x-ray

收稿日期: 2012-01-14 修订日期: 2012-04-27

基金项目: 国家自然科学基金 (项目编号: 50930006, 50906032 和 51021065)

作者简介: 李允超 (1987-), 男, 浙江台州人, 主要研究方向为生物质能高质化利用。武汉 煤燃烧国家重点实验室, 430074。

Email: hustliyunchao@163.com

*通信作者: 王贤华 (1978-), 男, 湖北武汉人, 博士, 主要从事生物质能热化学转化的教学和研究。武汉 煤燃烧国家重点实验室, 430074。

Email: wxhwhhy@sina.com

photoelectron spectroscopy, XPS) 采用 Multilab2000 型 X 射线光电子能谱仪 (英国 VG 公司), 扫描模式为固定阻滞率 (FRR) 模式, 测试条件为 MgK α 靶; 采用 Boehm 滴定法对样品表面含氧官能团进行酸碱滴定^[11]。测试糠醛溶液浓度采用 Lambda 35 型紫外可见分光光度计 (美国 PerkinElmer 公司), 最大吸收波长 277 nm。

1.3 试验方法

1.3.1 不同竹炭添加量吸附试验

25℃下, 在 250 mL 锥形瓶中加入 100 mL 浓度为 10 g/L 的糠醛水溶液, 加入不同固液比 (2、5、10、15、20、30、40、50、75、100、150 和 200 g/L) 的竹炭样品, 将锥形瓶置于事先设定好温度的恒温水浴振荡器中振荡 24 h, 采用分光光度法, 在 277 nm 处测定各锥形瓶中糠醛的平衡浓度。

1.3.2 不同停留时间吸附试验

在 250 mL 锥形瓶中加入 100 mL 浓度为 10 g/L 的糠醛水溶液, 将温度控制在 25℃左右, 加入约 7.5 g 竹炭样品, 将锥形瓶置于事先设定好温度的恒温水浴振荡器中振荡。从竹炭加入开始, 分别于不同的时间 (5、10、30、60、120、180、240、360、480、600、720 和 1 440 min) 取 10 mL 液体样进行分析, 测定溶液中糠醛浓度, 并根据下式计算出糠醛即时吸附量

$$q_t = V(C_0 - C_t) / w \quad (1)$$

式中, q_t 为时间 t 时吸附剂吸附糠醛的吸附量, mg/g; C_0 和 C_t 分别为糠醛初始浓度和时间 t 时的残余糠醛浓度,

g/L; V 为被吸附的糠醛溶液的体积, mL; w 为竹炭添加量, g。

1.3.3 不同糠醛初始浓度吸附试验

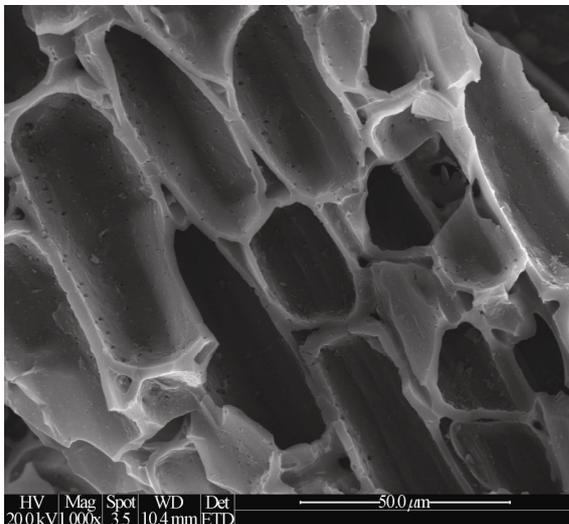
配制浓度为 5、8、10、15、20 g/L 的糠醛标准溶液, 各取 100 mL 不同浓度糠醛溶液装入 250 mL 具塞锥形瓶中, 分别加入固液比为 75 g/L 的竹炭样品, 再将具塞锥形瓶放入 25℃恒温水浴振荡器中振荡混合, 吸附 24 h 后过滤, 残余糠醛溶液浓度测试方法同上。

2 试验结果与分析

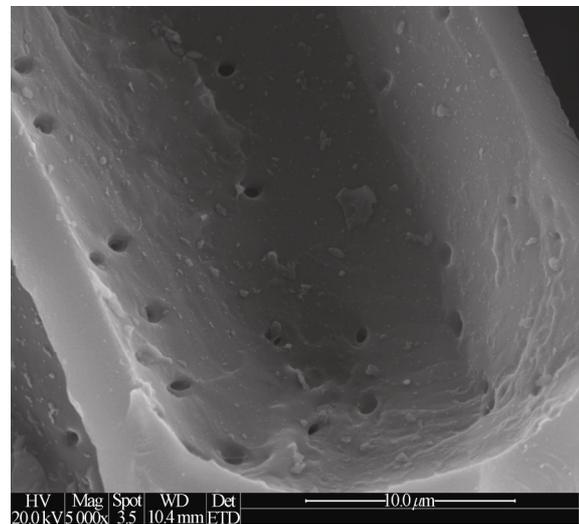
2.1 竹炭元素分析与形貌分析

对竹炭进行元素分析, 表明竹炭的主要元素为 C、O, 质量分数分别为 63.53%和 32.59%, 占据整个元素集合的 95%以上, 而其 H、N 的质量分数分别为 2.93%和 0.70%。同时发现竹炭中含有少量的 S, 约为 0.25%。

竹炭作为植物类炭材料的 1 种, 其热解过程是典型的固相炭化过程, 表现为竹材热解后形成的竹炭在构造上既有继承也有变化。从图 1 竹炭扫描电镜图可见竹炭在热解后保持了竹子的基本形态, 即继承了竹材的多孔状和空隙结构纵向平行分布特征, 但也出现了明显的塌陷和变形; 其孔隙结构主要由维管束、薄壁细胞和导管形成^[12]; 细胞壁上的微孔道是竹炭获得较大比表面积的主要原因; 竹炭的纵截面导管呈“品”字形, 内壁有类似层状石墨结构; 图中未出现导管或维管束的直通结构, 未出现平滑的细胞壁组织结构。



a. 放大 1 000 倍



b. 放大 5 000 倍

图 1 竹炭的微观形貌特征

Fig.1 Surface morphology of bamboo charcoal

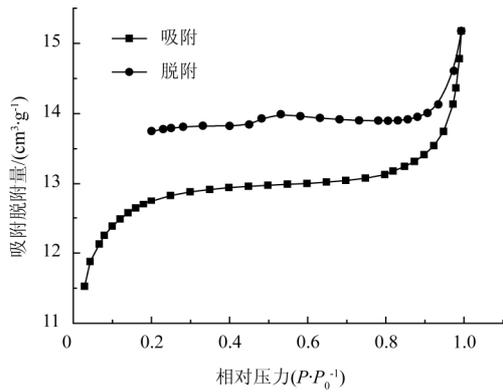
2.2 竹炭孔结构分析

2.2.1 吸附等温线

等温线的形状反应了固体表面性质、孔结构和气-固分子之间的作用力的特性。竹炭的氮气吸附脱附等温线见图 2。

由图 2 可知, 竹炭的等温线属于国际纯化学与应用化学学会 (international union of pure and applied chemistry, IUPAC) 分类中典型的 II 型吸附等温线。相对压力 $P/P_0 <$

0.1 时 (其中 P 与 P_0 分别代表吸附平衡时的压力与被吸附物质的饱和蒸气压), 竹炭的吸附量随相对压力的增大而迅速上升; $0.1 \leq P/P_0 \leq 0.2$ 为过渡区; $0.2 < P/P_0 < 0.8$ 时, 吸附量随相对压力的增加上升趋势变缓; 当相对分压超过 0.8 时又迅速上升, 说明其结构中分布集中的微孔为主, 同时含有一定量的中孔。一般认为, 在低相对压力时, 主要发生微孔填充, 随着 P/P_0 的增大, 出现了多层吸附, 随后, 又在较高分压下发生了毛细凝聚^[13]。



注：P、P₀分别为吸附平衡时的压力与被吸附物质的饱和蒸气压。

图 2 氮气吸附脱附等温线

Fig.2 Adsorption and desorption isotherms of bamboo charcoal

表 1 竹炭孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of bamboo charcoal

比表面积 $S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	总孔容 $V_t/(cm^3 \cdot g^{-1})$	平均孔径 \bar{D}/nm	中孔比表面积 $S_{mes}/(m^2 \cdot g^{-1})$	中孔孔容 $V_{mes}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	中孔孔径 \bar{D}_{mes}/nm	微孔比表面积 $S_{mic}/(m^2 \cdot g^{-1})$	微孔孔容 $V_{mic}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	外表面积 $S_{ext}/(m^2 \cdot g^{-1})$
42.98	0.0219	2.035	5.42	0.0052	4.641	35.22	0.0163	7.77

2. 2. 3 BJH 孔径分布分析

利用 BJH 法计算样品的孔径分布，参见图 3。由图 3 可知，竹炭颗粒中含有大量的微孔（孔径 $D < 2\text{ nm}$ ），同时还含有一定量的中孔，特别是 $5 \sim 22\text{ nm}$ 处中孔丰富。全孔分析结果与氮吸附脱附等温线和 BET 方程分析得到的结论一致。

根据 Polanyi-Dubinin 势能理论^[14]，当吸附剂的孔隙直径为几个分子的直径大小时，相对孔壁的势能场就会互相叠加，这就增强了吸附剂表面与吸附质分子间的相互作用能；当吸附剂孔径与吸附质分子当量直径十分接近且吸附剂孔径大于分子直径时，将发生分子筛效应，从而增加了吸附剂的吸附能力。对于竹炭吸附糠醛分子，由于糠醛分子的分子量相对较大，中孔较有利于糠醛分子的吸附与脱除^[15]，大孔则起到通道作用。

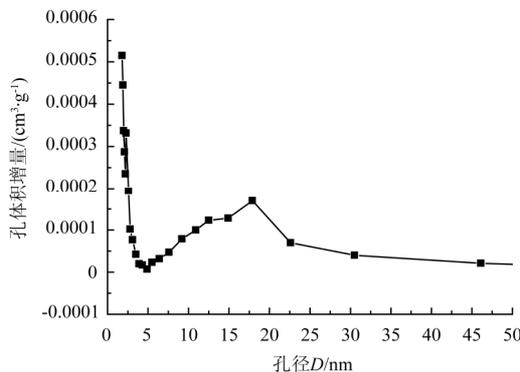


图 3 竹炭孔径分布

Fig.3 Pore size distribution of bamboo charcoal

2. 3 红外分析

图 4 为竹炭样品的傅里叶变换红外光谱图，可以发现竹炭主要在 $1\ 585\text{ cm}^{-1}$ 左右出现了羧基 C=O 双键结构的伸缩振动峰，在 $3\ 439\text{ cm}^{-1}$ 左右出现了 O-H 单键的伸缩振动峰，在 $2\ 363\text{ cm}^{-1}$ 左右出现的峰可能是 P-H 含磷化

2. 2. 2 BET (brunauer-emmertt-teller) 孔结构分析

采用 BET 模型计算竹炭样品比表面积 S_{BET} 、总孔容 V_t 及平均孔径 \bar{D} ；用 BJH (barrett-joyner-halenda)法计算中孔比表面积 S_{mes} 、孔容 V_{mes} 及平均孔径 \bar{D}_{mes} ；用 t 图法计算微孔孔容 V_{mic} 、比表面积 S_{mic} 及外表面积 S_{ext} 。结果见表 1。

由表 1 数据可知，竹炭比表面积相对较小，只有 $42.98\text{ m}^2/\text{g}$ ，且孔容不大，为 $0.0219\text{ cm}^3/\text{g}$ ，这可能与热解过程中产生的焦油堵塞其孔隙有关。从平均孔径来看，竹炭应以微孔为主。样品的中孔比表面积约为 BET 比表面积的 13%，中孔孔容约占总孔容的 24%；微孔孔容约占总孔容的 74%，微孔比表面积约为 BET 比表面积的 82%。由此可见竹炭样品微孔占主导，同时含一定量的中孔，这与氮气吸附等温线得到的结论是一致的。

合物或 $C \equiv N$ ^[16]。从图 4 可以看出竹炭表面有机官能团主要为含氧官能团，如羟基、羧基等，同时还含有芳香族、脂肪族结构。这些官能团的存在将会对糠醛分子的吸附产生一定的影响^[15]。

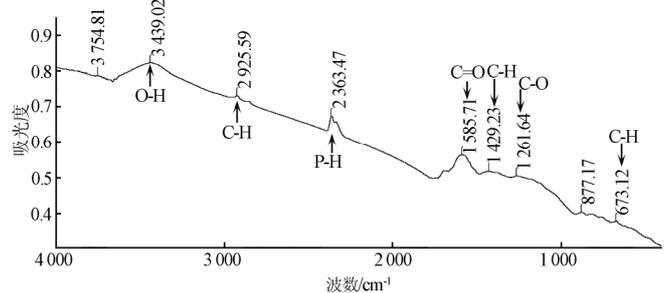


图 4 吸附剂的红外光谱图

Fig.4 Fourier infrared spectrum (FTIR) spectra of adsorbent

2. 4 竹炭 X-射线光电子能谱 (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 表征

图 5 为竹炭的 XPS 全谱图，竹炭表面主要有 C1s 和 O1s 2 个电子能谱峰，说明其主要是由碳、氧两种元素组成，这一点与竹炭的元素分析一致。C1s 的主峰位于结合能 285 eV 左右，说明其表面是以类石墨碳为主要成分。竹炭的 C1s 峰出现高结合能方向上的拖尾和不对称现象，且拖尾部分未出现明显的小峰，表明竹炭表面存在多种形式的含氧官能团^[17]。采用曲线拟合分峰技术对竹炭的 C1s 峰进行数学处理来分析元素的结合形式，如图 6 所示，分峰结果显示有 4 个峰，分别为：284.5 eV 处的石墨碳（峰 a），285.5 eV 处的 C-O 单键结构的酚羟基或醚基（峰 b），287.0 eV 处的 C=O 双键结构的羧基或苯醌（峰 c），以及 288.7 eV 处的 $-\square-O-$ 形式的羧基或内酯基（峰 d）。

各含氧官能团的相对含量（摩尔比）可由各小峰的面积除以总面积得到，见表 2。由表 2 可以看出，竹炭表面石墨碳结构相对含量最高，其次是 C-O 单键结构的酚羟基或醚基，同时含有一定量的羧基 C=O 双键结构，这与 FTIR 图谱分析结果一致。

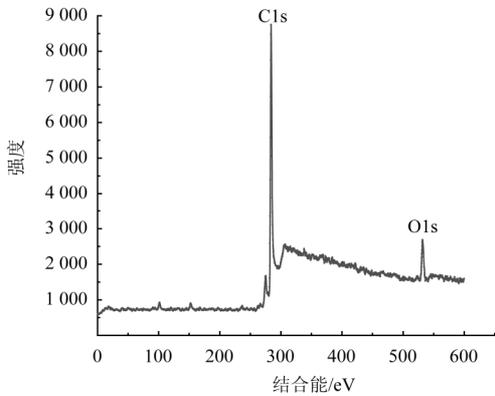
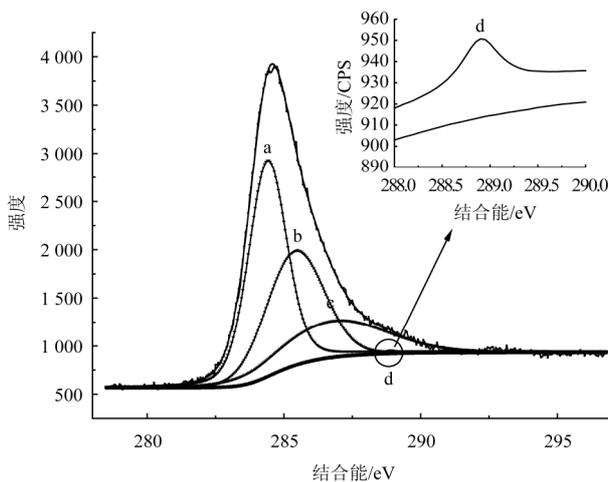


图 5 竹炭 X-射线光电子能谱全谱图

Fig.5 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of bamboo charcoal



注：最高峰为原始 C1s 峰，峰 a 为石墨碳，峰 b 为酚羟基或醚基，峰 c 为羧基或苯醌，峰 d 为羧基或内酯基。

图 6 竹炭的 C1s 分峰图

Fig.6 C1s spectra of bamboo charcoal

表 2 各官能团的相对含量

Table 2 Relative content of each functional group

官能团	电子结合能/eV	相对摩尔比/%
C—C	284.5	52.5
C—O	285.5	35.0
C=O(双键)	287.0	12.2
C(O)—O—C(COOH)	288.7	0.3

2.5 竹炭表面含氧官能团酸碱性分析

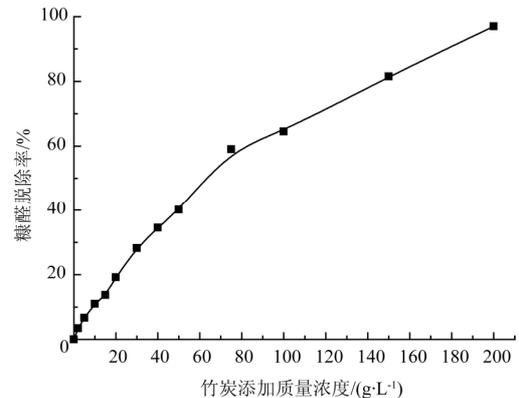
竹炭表面含氧官能团主要分为酸性和碱性 2 种官能团，其中表面碱性氧化物通常含有不饱和碳碳键，主要是吡喃酮结构；考虑离域 π 电子的影响，竹炭材料的碱性是离域 π 电子与吡喃酮官能团之间相互作用的结果^[13]。离域 π 电子位于碳原子平面上远离边缘的 π 电子丰富的区域时，可以构成炭表面的 Lewis 碱性位，具有足够的

碱性从酸性溶液中获取质子，从而赋予了炭表面吸附酸的特性。竹炭表面酸性氧化物通常为羧基等结构。经 Boehm 滴定测得竹炭表面含氧官能团以碱性为主，含量为 0.375 mmol/g，说明竹炭含有较多不饱和碳碳键；酸性官能团含量为 0.305 mmol/g，略低于碱性含氧官能团含量；同时 Boehm 滴定结果显示竹炭表面亦含有一定量的酚羟基与羧基，分别为 0.130 和 0.150 mmol/g。官能团在种类上与 FTIR、XPS 测试结果一致。

2.6 竹炭对糠醛的吸附特性

2.6.1 不同竹炭添加量对糠醛吸附的影响

图 7 显示了不同竹炭添加量对糠醛脱除率的影响。从图中可以看出，竹炭对糠醛具有较好的吸附脱除效果。在竹炭添加量小于 75 g/L 时，随着竹炭的增加，糠醛溶液呈现出较快的脱除速率；在此之后，脱除速率减缓。当竹炭添加量为 200 g/L 时，糠醛已基本被全部移除，脱除率达到 95%以上。一般情况下，随着竹炭添加量的增加，吸附剂的吸附表面随之增加，可供吸附的吸附位点增多，竹炭对糠醛的吸附量也不断增加。



注：温度 $T=25^{\circ}\text{C}$ ，吸附时间 $t=24\text{ h}$ ，糠醛初始质量浓度 $C_0=10\text{ g/L}$ 。

图 7 竹炭添加量对糠醛脱除率的影响

Fig.7 Effect of adsorbent dose on adsorption of furfural by bamboo charcoal

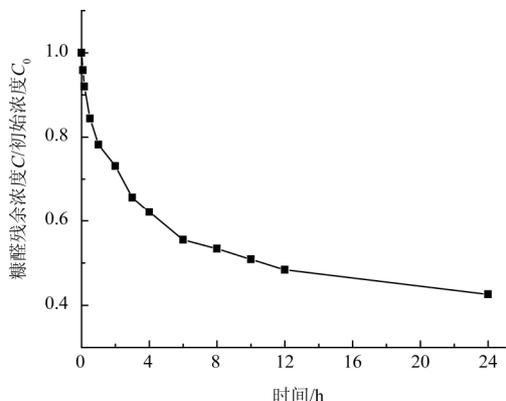
2.6.2 糠醛的吸附平衡

图 8 和 9 分别显示了糠醛在竹炭上的吸附平衡和不同吸附时间下竹炭对糠醛的吸附量的影响。从图 8 可以看出，随着吸附的进行，糠醛浓度逐渐降低，且在开始阶段（约前 6 h）下降趋势明显，速率远高于其后的吸附过程；12 h 时逐渐稳定；至 24 h 时糠醛浓度降为初始浓度的 40%。图 9 显示出与图 8 类似的规律，在最初的 6 h 时间内，随着时间的增加，竹炭对糠醛的吸附量迅速增大，6 h 时，吸附量为 59.36 mg/g；在 6 h 之后，吸附量的增加幅度变小，吸附进入慢吸附过程，直至 12 h；最后随着吸附时间的增加，吸附量基本保持不变，在一个很小的变化范围内浮动，吸附进入平衡阶段，24 h 时吸附量为 76.57 mg/g。因此可以归纳出，竹炭对糠醛的吸附过程主要经历了 3 个阶段：快速吸附阶段、慢速吸附阶段和平衡阶段。

2.6.3 不同糠醛初始浓度对竹炭吸附糠醛的影响

在一定竹炭添加量下，通过改变糠醛溶液初始浓度，探索一定竹炭添加量下不同浓度糠醛对吸附的影响。竹

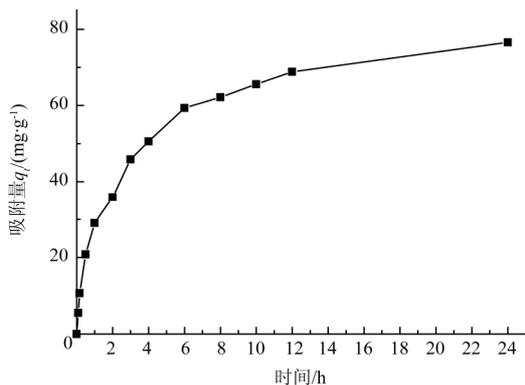
炭吸附平衡曲线如图 10 所示，可以看出随着溶液中糠醛浓度的增加，糠醛分子与竹炭表面接触碰撞的几率增加，从而导致单位时间内被竹炭表面吸附的糠醛分子增多；另一方面，糠醛分子占据竹炭表面吸附位点之后，在表面形成簇团，阻碍了其向内部孔径的进一步扩散，从而导致竹炭的饱和吸附量趋于平缓^[19]。



注：温度 $T=25^{\circ}\text{C}$ ，竹炭质量浓度 $m=75\text{ g/L}$ ，糠醛初始质量浓度 $C_0=10\text{ g/L}$ 。

图 8 糠醛在竹炭上的吸附平衡

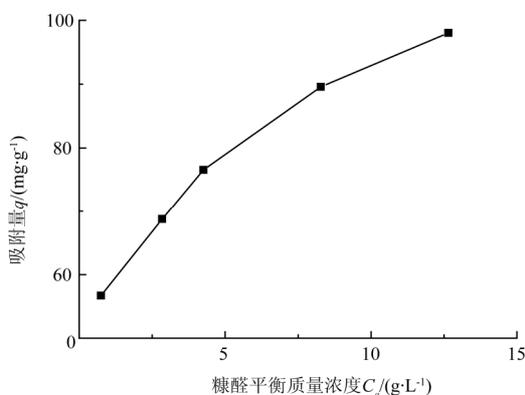
Fig.8 Adsorption equilibrium of furfural on bamboo charcoal



注：温度 $T=25^{\circ}\text{C}$ ，竹炭质量浓度 $m=75\text{ g/L}$ ，糠醛初始质量浓度 $C_0=10\text{ g/L}$ 。

图 9 吸附时间对糠醛吸附量的影响

Fig.9 Effect of contact time on adsorption of furfural by bamboo charcoal



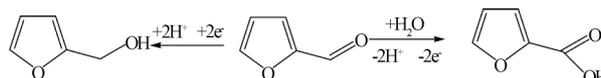
注：糠醛初始浓度 5、8、10、15、20 g/L 分别对应平衡浓度 0.75、2.84、4.26、8.28、12.65 g/L；条件：温度 $T=25^{\circ}\text{C}$ ，吸附时间 $t=24\text{ h}$ ，竹炭质量浓度 $m=75\text{ g/L}$ 。

图 10 不同糠醛初始浓度下的吸附平衡

Fig.10 Adsorption equilibrium of furfural under different initial concentrations

2.7 竹炭对糠醛吸附机理分析

竹炭表面含氧官能团对有机物吸附的影响主要有以下 4 种机理^[20]：1) $\pi-\pi$ 色散力作用机理；2) 氢键形成机理；3) 静电力作用机理；4) 给电子-受电子复合物形成机理。糠醛在强酸、碱条件下会转化为其它物质（见图 11），但在水溶液中不会发生电离，同时也不存在电子的转移，其在竹炭上的吸附，静电力作用、给电子-受电子复合物形成作用均可以忽略。由糠醛分子结构推测其与竹炭表面官能团形成氢键是有可能的，但不是主要的，故色散力在糠醛的竹炭吸附过程中发挥着重要作用^[21-22]。



注：引自参考文献[15]。

图 11 糠醛在酸碱溶液下的转化

Fig.11 Conversion of furfural in acidic and alkaline solution

2.8 等温吸附模型

为更好地评价竹炭的吸附行为，采用 Langmuir 和 Freundlich 2 种等温线模型^[23]对试验数据进行拟合分析。Langmuir 模型主要体现的是竹炭以表面有限的吸附位对目标物进行单分子层吸附，是一个理想的吸附公式，其代表了在均匀表面上吸附分子彼此没有相互作用^[24]。而 Freundlich 则是目标物在异质表面上的吸附，属于纯经验公式，具体模型方程见公式（2）、（3）。

Langmuir 方程

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad (2)$$

式中， C_e 、 q_e 分别为吸附平衡时糠醛的浓度，mg/L 和此时对应的竹炭平衡吸附量，mg/g； q_m 为竹炭饱和吸附量，mg/g； K_L 为 Langmuir 方程吸附常数，L/mg，反映糠醛与竹炭上吸附位的结合能力。

Freundlich 方程

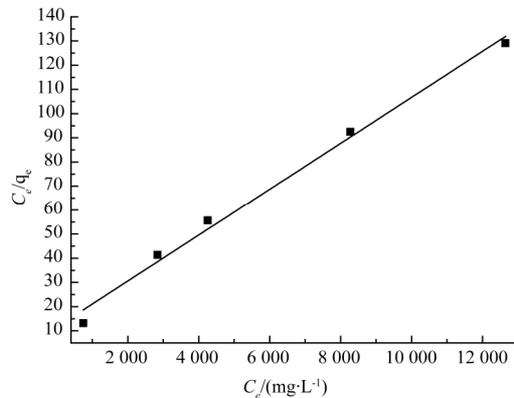
$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K_F \quad (3)$$

式中， C_e 、 q_e 同(2)式具有相同的物理含义； K_F 为 Freundlich 方程吸附常数，无量纲，反映竹炭对目标物的吸附能力；而 $1/n$ 则反映竹炭表面异质程度及目标物与其结合强度。一般认为 $1/n$ 介于 0.1~0.5，则容易吸附，而 $1/n > 2$ 的物质则难以吸附^[25]。

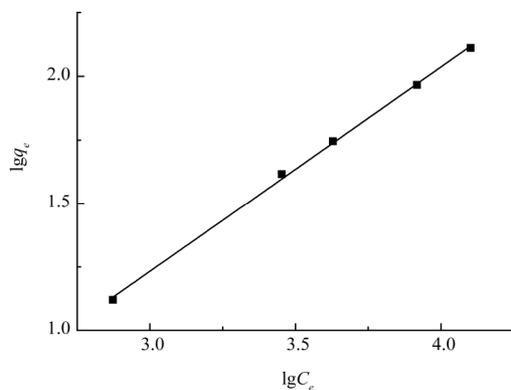
用上述 2 种吸附等温线模型对试验数据进行处理，如图 12 所示，表 3 列出了相关拟合参数。由图可知 2 种等温吸附模型均能较好地模拟竹炭对糠醛的吸附过程，数据拟合均呈较好的线性，表 3 显示两者的线性相关系数均在 0.99 以上，而拟合度 R^2 也均超过 0.98；对比发现，Freundlich 方程无论在线性相关系数还是在拟合度上均要优于 Langmuir 方程，说明 Freundlich 方程能更好地描述竹炭对糠醛溶液的等温吸附过程。这是由于 Langmuir 模型属理想性模型，对于描述具体体系仍存在一定偏差，需要修正；而 Freundlich 模型则考虑了吸附过程中多方面的影响，具有更广泛的适应性。这说明竹炭对糠醛的吸

附是多个作用过程综合作用的结果。

同时从表 3 可以看出,在试验操作温度下(25℃),竹炭对糠醛的最大吸附量为 105.15 mg/g;而 Freundlich 方程拟合显示, $1/n=0.804$,表明竹炭对糠醛的吸附能力介于较易与较难之间。



a. Langmuir 拟合曲线



b. Freundlich 拟合曲线

注: C_e 为平衡时糠醛浓度, q_e 为竹炭平衡时吸附量。

图 12 竹炭吸附糠醛的 Langmuir 与 Freundlich 拟合曲线

Fig.12 Linear Langmuir and Freundlich plot for sorption of furfural

表 3 糠醛等温吸附平衡常数

Table 3 Equilibrium isotherm constants of furfural adsorption on bamboo charcoal

Langmuir 模型常数		Freundlich 模型常数	
$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	105.15	K_F	0.066
$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	8.227×10^{-4}	$1/n$	0.804
R^2	0.9898	R^2	0.9986
r	0.9962	r	0.9995

注: q_m 为竹炭饱和吸附量; K_L 为 Langmuir 方程吸附常数; K_F 为 Freundlich 方程吸附常数; 而 $1/n$ 则反映竹炭表面异质程度及目标物与其结合强度。

3 结果与讨论

1) 竹炭是一种廉价多孔吸附剂,其热解过程继承了原始竹材结构特性,以微孔为主,孔隙结构不发达。竹炭表面石墨碳结构相对含量较高,同时含有多种含氧官能团,如羟基、羧基等,同时还含有芳香族、脂肪族结构,这些表面含氧官能团经 Boehm 滴定结果显示主要呈碱性。

2) 25℃时,在一定的糠醛浓度下(10 g/L),增加

竹炭的添加量有利于糠醛的吸附与脱除,当竹炭添加量为 200 g/L 时,糠醛脱除率可达 95%以上;竹炭对糠醛的吸附过程主要经历 3 个阶段:快速吸附阶段、慢速吸附阶段和平衡阶段,吸附平衡时间约为 24 h;在一定的竹炭添加量下,随着糠醛浓度的升高,吸附量也有所升高;并推测出竹炭对糠醛的吸附作用力以色散力为主。

3) 竹炭对糠醛的等温吸附过程符合 Langmuir 方程与 Freundlich 方程,其中 Freundlich 方程能够更好地描述吸附特性,说明竹炭对糠醛的吸附是多个作用过程综合作用的结果,竹炭对糠醛的吸附能力介于较易与较难之间,在温度为 25℃下,竹炭对糠醛的最大吸附量为 105.15 mg/g。

本研究的局限性在于只探索了竹炭对生物油单组份的吸附特性,探索糖类与糠醛混合物的竞争吸附及竹炭在复杂生物油体系下的吸附行为将是接下来的研究重点。

[参 考 文 献]

- [1] Wang Shurong, Luo Zhongyang, Dong Liangjie, et al. Flash pyrolysis of biomass for bio-oil fluidized bed reactor[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2002, 23(1): 4-10.
- [2] 刘荣厚, 梁敬德. 榆木木屑快速热裂解主要工艺参数优化及生物油成分的研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(5): 187-190. Liu Ronghou, Luan Jingde. Optimization of the key parameters for fast pyrolysis of elm sawdust and the composition of the bio-oil[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2008, 24(5): 187-190. (in Chinese with English abstract)
- [3] Carlson T R, Vispute T R, Huber G W. Green gasoline by catalytic fast pyrolysis of solid biomass derived compounds[J]. Chemsuschem, 2008, 1(5): 397-400.
- [4] Lu Qiang, Xiong Wanming, Li Wenzhi, et al. Catalytic pyrolysis of cellulose with sulfated metal oxides: A promising method for obtaining high yield of light furan compounds[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(20): 4871-4876.
- [5] Dobeles G, Rossinskaja G, Diazbite T, et al. Application of catalysts for obtaining 1,6-anhydrosaccharides from cellulose and wood by fast pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied, 2005, 74(1/2): 401-405.
- [6] 廖艳芬, 骆仲洪, 王树荣, 等. 纤维素快速热裂解机理试验研究: I 试验研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(2): 133-138. Liao Yanfen, Luo Zhongyang, Wang Shurong, et al. Mechanism of rapid pyrolysis of cellulose: I experimental research[J]. Journal of fuel chemistry and technology, 2003, 31(2): 133-138. (in Chinese with English abstract)
- [7] Piskorz J, Radlein D S, Scott D S, et al. Pretreatment of wood and cellulose for production of sugars by fast pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1989, 16(2): 127-142.
- [8] Prosen E M, Radlein D, Piskorz J, et al. Microbial utilization of levoglucosan in wood pyrolysate as a carbon and energy-source[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1993, 42(4): 538-541.
- [9] 曾凡洲, 蒋剑春, 卫民, 等. 生物质水解发酵生产燃料乙醇的研究进展[J]. 生物质化学工程, 2009, 43(2): 43-48.

- Zeng Fanzhou, Jiang Jianchun, Wei Min, et al. Research progress of fuel ethanol production by hydrolysis and fermentation of biomass[J]. Biomass chemical engineering, 2009, 43(2): 43—48. (in Chinese with English abstract)
- [10] 李允超, 王贤华, 杨海平, 等. 生物油分离精制技术的研究进展[J]. 生物质化学工程, 2010, 44(6): 46—51.
Li Yunchao, Wang Xianhua, Yang Haiping, et al. Progress on the Separation and Refinery of Bio-oil[J]. Biomass Chemical Engineering, 2010, 44(6): 46—51. (in Chinese with English abstract)
- [11] 邹学权. 水处理用活性炭的微波改性与再生[D]. 浙江: 浙江大学博士学位论文, 2008.
Zou Xuequan. Microwave Modification and Regeneration of Activated Carbon in Wastewater Treatment[D]. Zhejiang: Zhejiang University doctoral dissertation, 2008. (in Chinese with English abstract)
- [12] 江泽慧, 任海青, 费本华, 等. 竹炭及 SiC 陶瓷材料的结构与性能[J]. 新型炭材料, 2006, 1(21): 1—8.
Jiang Zehui, Ren Haiqing, Fei Benhua, et al. The micro-structure and properties of charcoal and SiC ceramics derived from bamboo[J]. New carbon materials, 2006, 1(21): 1—8. (in Chinese with English abstract)
- [13] 钟毅. 低温催化吸附剂及其脱除 SO₂ 研究[D]. 武汉: 华中科技大学硕士学位论文, 2003.
Zhong Yi. The Study of Catalytic Sorbent for Low Temperature And Removal of SO₂[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology master dissertation, 2003. (in Chinese with English abstract)
- [14] Monsalvo M A, Shapiro A. Prediction of adsorption from liquid mixtures in microporous media by the potential theory[J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 261(1/2): 292—299.
- [15] Ashwani K S, Vimal C S, Indra D M, et al. Adsorption of furfural from aqueous solution onto activated carbon: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study[J]. Separation Science and Technology, 2008, 43(5): 1239—1259.
- [16] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- [17] 谭增强, 邱建荣, 向军, 等. 氧化改性竹炭脱除单质汞的特性与机理分析[J]. 中国环境科学, 2011, 31(10): 1625—1631.
Tan Zengqiang, Qiu Jianrong, Xiang Jun, et al. Removal of elemental mercury using bamboo charcoal modified by oxidants[J]. China Environmental Science, 2011, 31(10): 1625—1631. (in Chinese with English abstract)
- [18] Puziya A M, Poddubnaya O I, Sochab R P, et al. XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons[J]. Carbon, 2008, 46(15): 2113—2123.
- [19] Chen Weidong, Dong Xiaoyan, Sun Yan. Analysis of diffusion models for protein adsorption[J]. J Chromatography A, 2002, 962(1/2): 29—40.
- [20] Carlos M C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials[J]. Carbon, 2004, 42(1): 83—94.
- [21] Villacanas F, Pereira M, Orfao J, et al. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 293(1): 128—136.
- [22] Radovic L R, Silva I F, Ume J I, 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[J]. Carbon, 1997, 35(9): 1339—1348.
- [23] 张继义, 蒲丽君, 李根. 秸秆生物炭质吸附剂的制备及其吸附性能[J]. 农业工程学报, 2011, 27(2): 104—109.
Zhang Jiyi, Pu Lijun, Li Gen. Preparation of bio-char adsorbent from straw and its adsorption capability[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2011, 27(2): 104—109. (in Chinese with English abstract)
- [24] 彭峰, 何丕文. 不同温度热解残余生物质半焦对磷的吸附[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(1): 405—407.
Peng Feng, He Piwen. Phosphate adsorption of residual biomass char by pyrolysis[J]. Journal of Anhui Agri, 2011, 39(1): 405—407. (in Chinese with English abstract)
- [25] 刘芙蓉, 金鑫丽, 王黎, 等. 分离过程及系统模拟[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 206—208.

Surface structure of bamboo charcoal and its adsorption property on furfural

Li Yunchao^{1,2}, Wang Xianhua^{1,2*}, Yang Haiping¹, Tan Zengqiang¹, Li Pan¹, Chen Hanping¹

(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. Guangdong Key Laboratory of Clean Energy Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: To remove furfural in bio-oil, bamboo charcoal obtained by pyrolysis was introduced as adsorbent. The structure property of bamboo charcoal was measured, and the adsorption property was investigated by Langmuir and Freundlich isothermal adsorption equation. The results showed that the bamboo charcoal dominant with micropore contained various alkali oxygen-functional groups (such as -OH, -COOH), aromatic compounds and aliphatic compounds. Bamboo charcoal exhibited high adsorption capacity and removing efficiency, and the removing rate was over 95% with 10 g/L furfural and 200 g/L adsorbent dose at normal temperature. The adsorption was mainly attributed to the dispersion force. The adsorption process could be described with Freundlich isothermal adsorption equation. This research provides a new economic way for the high quality utilization of bio-oil.

Key words: adsorption, bamboo, furfural, bamboo charcoal, surface structure, isothermal adsorption equation