

预处理与低温热解对向日葵秸秆炭 N₂ 的 吸附性能研究

乔印虎¹, 张春燕¹, 何春霞²

(1. 安徽科技学院机械工程学院, 凤阳 233100; 2. 南京农业大学工学院, 南京 210031)

摘 要: 分别用水蒸气、KOH、H₃PO₄和 ZnCl₂ (KOH 质量分数为 5%, H₃PO₄ 质量分数为 40%, ZnCl₂ 含量为 3 mol/L) 预处理向日葵秸秆, 并于 300 °C 下保温 80 min 热裂解得到 4 种向日葵秸秆炭, 分析在低温 (不超过 300 °C) 热解环境下, 水蒸气、KOH、H₃PO₄ 和 ZnCl₂ 这 4 种预处理后生成的向日葵秸秆炭吸附性能。结果表明: 经 KOH、H₃PO₄ 和 ZnCl₂ 化学试剂预处理后, 向日葵秸秆炭的比表面积较水蒸气预处理显著增加, 获得较好的吸附性能。其中经 H₃PO₄ 预处理的向日葵秸秆炭吸附性能最好, 其比表面积 877.56 m²/g, 平均孔径 0.52 nm, 在 77 K 下对 N₂ 的最大吸附量为 353 cm³/g, 室温 (25 °C) 对 Pb²⁺ 吸附量为 109 mg/g。

关键词: 吸附等温线; 碳化物; 低温热解; 预处理; 热性能

中图分类号: TQ424.1

文献标识码: A

0 引 言

城市化进程的加快和工业化发展使得秸秆等农业废弃物作为饲料、燃料的应用量不断减少, 而中国是农业大国, 每年秸秆等农业废弃物产量超过 10 亿 t, 如不及时处理将成为新的垃圾^[1]。吸附技术是进行土壤修复、污水处理、空气净化等环境污染治理的主要途径之一, 但因传统吸附材料售价较高, 限制了其应用范围, 故研发质优价廉的吸附剂成为国内外的研究热点。近几年出现了很多利用农业废弃物制备吸附剂的研究报道^[2,3]。活性炭吸附剂是依次经过炭化和活化 2 个步骤制备的, 且活化温度比炭化温度高 (>500 °C), 用时更长, 制备工艺较复杂, 难以实现连续化生产^[4-6]。基于上述问题, 探索制备农业废弃物基炭吸附剂的连续工艺成为研究焦点^[7]。如文献[8,9]用 ZnCl₂ 预处理番茄废弃物、*Euryale ferox* 坚果壳, 于 500~700 °C 高真空环境下热解成炭, 将热解和活化加热合并进行, 初步简化了“先炭化再活化”工艺中的活化加热环节, 但因热解温度超过 500 °C, 导致用时较长。

本文以向日葵秸秆为原料, 采用水蒸气、KOH、

H₃PO₄ 和 ZnCl₂ 为试剂对原料进行预处理, 于 300 °C 的高真空环境下进行热解^[10], 对比分析 4 种预处理方法制备试样的理化性能, 进而提出农业废弃物基活性炭制备的“先活化再炭化”的低温热解工艺路线, 为实现连续化生产提供依据。

1 试 验

1.1 试验原料

试验原料为产自西北地区的向日葵秸秆。为去除材料表面附着的灰尘、颗粒等杂物, 先用自来水冲洗干净, 再用超纯水反复洗涤, 于鼓风干燥箱 (DHC-9053A, 上海岛韩实业有限公司) 中 60 °C 下干燥 24 h, 高速粉碎机粉碎, 过 2 mm 筛, 干燥封存待后续实验使用。KOH、H₃PO₄ 和 ZnCl₂ 均为分析纯, 其中 KOH 和 ZnCl₂ 由上海久亿化学试剂有限公司生产, H₃PO₄ 由南京化学试剂有限公司生产。

1.2 试验步骤

1.2.1 向日葵秸秆预处理

取密封的向日葵秸秆 200 g, 平均分为 4 份, 取一份置于 100 °C 的水蒸气中, 其余 3 份分别浸入配

收稿日期: 2018-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(21607002); 安徽省自然科学基金(1708085QD85; 1908085ME166); 安徽省教育厅自然科学基金(KJ2017ZD44; KJ2018A0536)

通信作者: 何春霞(1960—), 女, 博士、教授, 主要从事高分子及其复合材料机械性能方面的研究。Chunxiahe@njau.edu.cn

置好的 KOH、H₃PO₄ 和 ZnCl₂ 溶液(其中 KOH 质量分数为 5%, H₃PO₄ 质量分数为 40%, ZnCl₂ 含量为 3 mol/L)于室温下静置 24 h,用勺子挤干液体,室温晾干,密封保存待用。

1.2.2 热裂解向日葵秸秆炭制备

向日葵秸秆经水蒸气、KOH、H₃PO₄ 和 ZnCl₂ 这 4 种活化剂预处理后,分别装入 4 个平底坩埚加盖密封,并将其放入真空热处理炉(VHS-234H-1600,沈阳佳誉真空科技有限公司),通入 N₂ 使真空度达到 99.99%,并以 10 °C/min 的速度升温至 300 °C,保温 80 min 后随炉冷却至室温即得向日葵秸秆炭,取出试样并称取其质量,然后将制得的向日葵秸秆炭装入干燥密封袋保存待测,并根据使用的 4 种预处理剂:水蒸气、KOH、H₃PO₄ 和 ZnCl₂ 将所得向日葵秸秆炭依次简称为 SSBS、SSBA、SSBP 和 SSBZ。

1.3 性能表征

1.3.1 向日葵秸秆炭热性能表征

采用德国耐驰 STA449F3 型热重分析仪(thermogravimetric analyzer, TGA)对向日葵秸秆炭进行热性能分析, N₂ 流速为 40 mL/min, 升温范围为 30~1300 °C, 升温速度为 10 °C/min, 试样质量为 5~10 mg。

1.3.2 向日葵秸秆炭微观结构表征

为进一步分析试验制备的向日葵秸秆炭的微观结构,须对样品的比表面积和孔容进行测定。

本文采用北京精微高博科学技术有限公司研发生产的 JW-BK132F 型高精度全自动比表面及孔径分析仪进行测定;比表面积由标准 BET(Brunauer-Emmet-Teller)法计算,孔容积由相对压力间于 10⁻⁸~10⁻¹ 范围的 N₂ 吸附总量确定,孔径分布根据 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)^[11] 进行表征,如图 1 所示。采用德国蔡司 ZEISS EVO18 型扫描电子

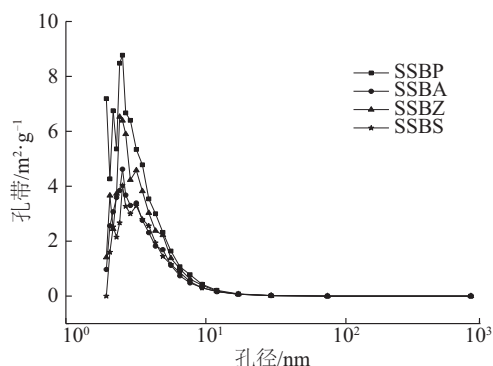


图1 向日葵秸秆炭孔径分布

Fig. 1 Pore size distribution of sunflower straw charcoal

显微镜分析样品的表观形貌和孔隙形态;采用荷兰帕纳科公司新型 X'Pert Pro MPD(Many Polycrystalline X ray diffractometer)多晶 X 射线衍射仪分析样品的微晶结构。

2 结果与分析

2.1 热性能分析

图 2 为水蒸气、KOH、H₃PO₄ 和 ZnCl₂ 预处理后的向日葵秸秆的热重曲线。由图 2 可见,其热解过程分为 3 个阶段。第 1 阶段在接近 100 °C 开始,热重分析(thermogravimetric analysis, TG)曲线有 1 个较小的失重过程,主要是水分和挥发性物质被脱去,其中水分来源于大气含水量及材料本身的含水率 2 个方面^[12]。第 2 阶段从 200 °C 开始曲线迅速下降,这个过程在接近 300 °C 时终止,纤维素、半纤维素和木质素 3 种主要成分在此阶段发生裂解生成气体,还有部分挥发性物质散失,使得试样质量迅速减少,根据文献^[13],半纤维素的分解温度是在 220 °C,木质素的分解温度是 200~700 °C,而纤维素的分解温度是 300 °C,这是裂解的主要阶段,称为热裂解阶段。在此过程中,生物质低温热解会产生 CO₂、CO、H₂、CH₄,热解气体、活化剂促进了生物炭微孔和中孔的形成,且浸渍方式更好^[14,15],从而增强其吸附性能,如图 1 所示。其中活化剂 H₃PO₄ 抑制了裂解过程中焦油的生成,原料中的 C 被更多地保留下来,从而使产率增大^[16]。经过酸碱处理之后,生物炭的表面官能团和比表面积发生变化,增加了含氧官能团的种类和数量,从而利于与目标物的结合。在生物质热解之前进行活化处理,得到的生物炭对磷和重金属表现出较强的固定作用^[17]。第 3 阶段从 400 °C 开始,反应为缓慢失重,到 700 °C 时曲线保持水平,即最后所得的灰分及炭产率,这个阶段主要是部分木质素的分解^[18]。可按照式(1)计算其炭产率。

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

式中, Q ——某种材料的炭产率,%; m_1 ——原料炭化前的质量,g; m_2 ——原料炭化后的质量,g。

结果表明,水蒸气、KOH、H₃PO₄ 和 ZnCl₂ 这 4 种预处理剂对向日葵秸秆的吸湿吸水性、挥发物质及产炭率有显著影响。SSBP 和 SSBZ 这 2 个试样的 TG 线在第 1 个阶段降低显著,这表示 H₃PO₄ 和

ZnCl_2 预处理使向日葵秸秆的吸湿吸水性增加,易受天气影响。第 2 个阶段 SSBA 的分解起始温度接近 300°C ,较 SSBS、SSBP 和 SSBZ 这 3 个试样的分解起始温度高约 80°C ,说明 KOH 预处理会较大程度地影响到向日葵秸秆纤维素、半纤维素、木质素等主要成分。第 3 个阶段缓慢失重至 700°C 时 TG 曲线趋于稳定,表明 SSBS、SSBA、SSBP 和 SSBZ 这 4 个试样的产炭率不同,其高低顺序为:SSBS>SSBP>SSBZ>SSBA。

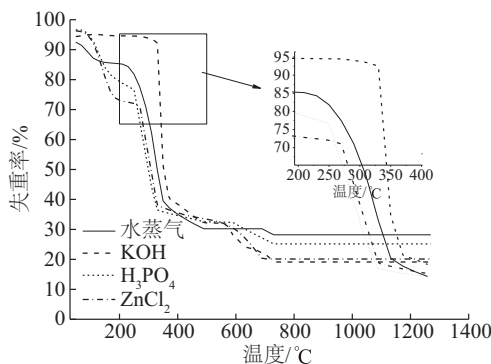


图2 向日葵秸秆炭的TG曲线图

Fig. 2 TG curves of biochar from sunflower straw

2.2 吸附性分析

2.2.1 N_2 吸附研究

SSBS、SSBA、SSBP 和 SSBZ 这 4 个试样的孔结构参数如表 1。向日葵秸秆炭经 KOH、 H_3PO_4 和 ZnCl_2 这 3 种化学试剂预处理后,其比表面积、总孔体积和平均孔径产生较大变化,相比经水蒸气预处理制备的比表面积和孔容等增加较为显著,其中 4 个样品比表面积的大小顺序是:SSBS>SSBZ>SSBA>SSBP。主要是因为酸、碱、盐等化学试剂在预处理环节通过去除向日葵秸秆表面的灰分等杂质和激

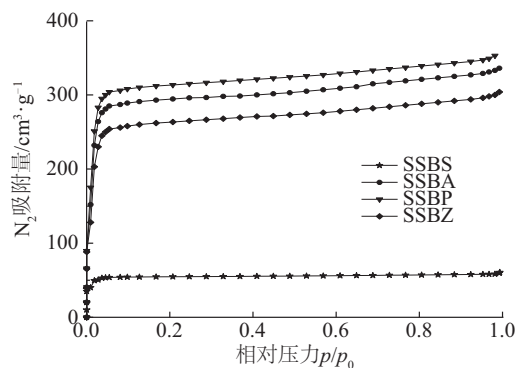
表 1 4 种向日葵秸秆炭的特性对比

Table 1 Comparison of characteristics of biochar from sunflower straw

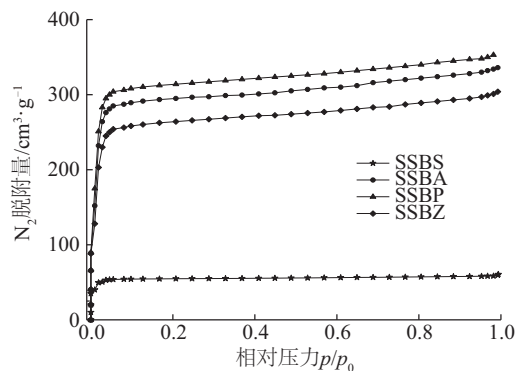
样品	BET 比 表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔 面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均 孔径/ nm
SSBS	49.62	33.42	0.1008	0.0965	0.49
SSBA	764.36	698.36	0.4840	0.4607	0.51
SSBP	877.56	792.77	0.5491	0.5013	0.52
SSBZ	642.37	587.88	0.3976	0.3620	0.49

烈的化学活化反应导致更多新的空隙生成,显著增加了孔的数量,而水蒸气预处理仅仅去除向日葵秸秆表面的灰分等杂质^[19,20]。

由图 3 可看出,4 个试样对 N_2 的等温吸附-脱附线在相对压力较低部分偏向 Y 轴,这表明样品中微孔存在的数量较多,同时,SSBS 试样对 N_2 的吸附量远低于经化学试剂 KOH、 H_3PO_4 和 ZnCl_2 预处理的 SSBA、SSBP 和 SSBZ 样品,把 4 种预处理方法制备的生物炭对 N_2 的吸附、脱附量进行从大到小排列为 SSBP>SSBA>SSBZ>SSBS,这与比表面积结果相吻合^[21,22]。表明在原料、热裂解条件相同时,预处理会对向日葵秸秆炭吸附性能产生很大影响^[23,24]。



a. 吸附曲线



b. 脱附曲线

图3 4种向日葵秸秆炭对 N_2 的吸附-脱附曲线

Fig. 3 Adsorption and desorption for N_2 curves of biochar from sunflower straw

2.2.2 X 射线衍射(XRD)分析

水蒸气、KOH、 H_3PO_4 和 ZnCl_2 预处理后制备的 4 种向日葵秸秆炭的 XRD 结果如图 4 所示。由图 4 可见,SSBS 试样在 2θ 为 22.5° 、 28.40° 、 50.29° 和 58.62° 分别有 4 个窄的衍射峰,依次对应 SSBS 的 (200)面、(220)面、(222)面和(400)面,这 4 个衍射

峰的峰型为明锐的尖峰,说明 SSBS 为晶体。 H_3PO_4 处理的 SSBP 试样在 2θ 为 23.19° 处有一个宽的衍射峰,对应于 SSBP 的 (401) 晶面,不存在尖峰,表明经 H_3PO_4 处理后,向日葵秸秆炭的结晶形态发生明显转变,主要为无定形结构。而 SSBA 试样在 2θ 为 34.81° 处有一个较明显的衍射峰,对应于 SSBA 的 (112) 面,峰型较窄,表明 SSBA 中形成碳质晶体结构。经 $ZnCl_2$ 处理的 SSBZ 试样在 2θ 为 $17.46^\circ \sim 56.13^\circ$ 处存在多个较明显的衍射峰,表明 SSBZ 中存在大量具有乱层石墨结构的微晶,但微晶形态很不规整。Liou 等^[25]表明一般情况下,宽峰是衡量良好吸附剂优异性能的标志,SSBP 具有最佳的吸附性能。

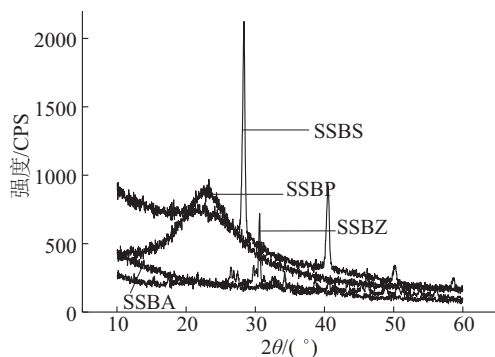


图4 4种向日葵秸秆炭的X射线衍射图谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of biochar from sunflower straw

实验条件为室温(25°C),原液浓度为 100 mg/L ,活性炭投加量为 0.100 g ,溶液初始浓度设定为 $2\sim 9$,振荡时间为 24 h ,达到动态平衡后,测定溶液最终 pH 值,过滤后分析铅离子浓度,溶液 pH 值对 Pb^{2+} 吸附性能的影响如图 5 所示。制作的向日葵秸秆生物炭对重金属离子 Pb^{2+} 吸附如图 6 所示。图 5 表明,4 种向日葵秸秆炭对铅吸附均存在最佳 pH 值。对于 SSBP、SSBZ 和 SSBA 这 3 种生物炭而言, Pb^{2+} 的最大吸附量在溶液 pH 值为 4.3 ± 0.1 时,低于此值,SSBP 和 SSBA 的吸附率显著下降,高于此值,吸附量也有小幅降低。对于 SSBS, Pb^{2+} 的最大吸附量在溶液最终 pH 值为 6.5 ± 0.1 时获得。由图 6 可看出,实验条件下,4 种活性炭对重金属铅的吸附能力有较大差异,吸附能力从大到小依次为 SSBP、SSBA、SSBZ 和 SSBS。如表 1 所示, H_3PO_4 、

KOH、 $ZnCl_2$ 和水蒸气预处理所得向日葵秸秆炭比表面积依次为 877.56 、 764.36 、 642.37 和 $49.62\text{ m}^2/\text{g}$,表明比表面积与微孔容积不是生物炭对重金属铅吸附量高低的决定因素,通过与文献[25]中的高温活化生物炭进行对比发现,吸附重金属的能力基本相当,而生物炭相比高温活性生物炭制备工艺简单,大规模生成成本低。

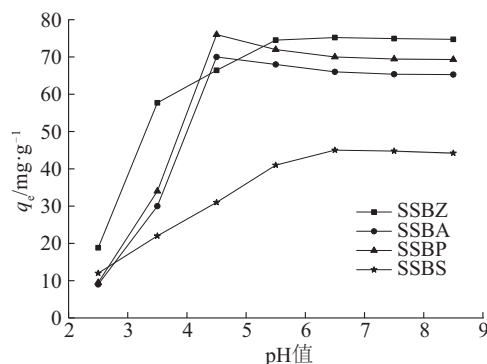


图5 溶液 pH 值对 Pb^{2+} 吸附性能的影响

Fig. 5 Solution pH on adsorption properties of Pb^{2+}

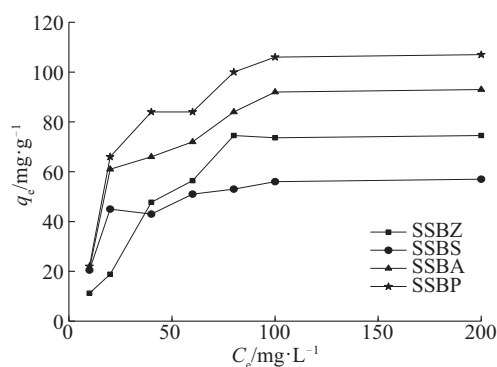


图6 4种向日葵秸秆生物炭对 Pb^{2+} 的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of Pb^{2+} by four kinds of sunflower straw biochar

2.2.3 扫描电镜(SEM)分析

由图 7 可看出,SSBS 试样表面光滑,呈现交错网状结构,SSBA 样品表面光滑、孔发达,但其呈不规则形状,SSBP 和 SSBZ 表面存在发达的微裂纹。微裂纹和孔使其具有更大的比表面积,而比表面积是衡量生物炭吸附性能的主要标志之一^[26]。结果表明,经 KOH、 H_3PO_4 和 $ZnCl_2$ 这 3 种试剂化学活化活化使原材料的孔数量增加较水蒸气法更为显著,从而使 SSBA、SSBP 和 SSBZ 的比表面积较大。

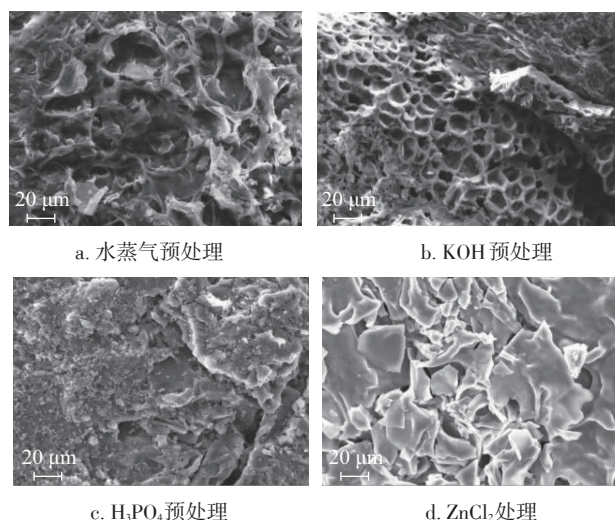


图7 4种向日葵秸秆炭的扫描电镜图

Fig. 7 Scanning electron microscopy (SEM) figure of biochar from sunflower straw

2.2.4 拉曼(Raman)光谱分析

图8中,由4种方法得到材料的G线(G-band)与D线(D-band)强度的比值大小判断,向日葵秸秆炭的石墨化程度和石墨结构完整度较差,生成的石墨微晶不完整,结构缺陷较多,边缘有不饱和碳原子。

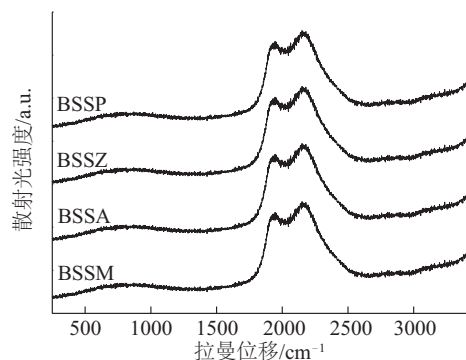


图8 4种向日葵秸秆炭的拉曼(Raman)光谱图

Fig. 8 Raman spectra of sunflower straw charcoal

3 结 论

本文采用农业废弃物——向日葵秸秆作为原料,通过4种不同的预处理方式,而后制备生物炭,分析对比其吸附特性,得出以下主要结论:

1)研究预处理低温热解法制备向日葵秸秆炭的工艺,证实将预处理程序提前在热解工序前的工艺路线的可行性。该向日葵秸秆炭制备工艺条件

相对简化,可实现工艺连续(反应温度不超过300℃,反应时间不超过80 min,整个过程只需一次加热),能耗和生产成本较低,具有较好的工业化前景。

2)分析水蒸气、KOH、H₃PO₄和ZnCl₂这4种预处理剂对向日葵秸秆炭吸附性能的影响,经KOH、H₃PO₄和ZnCl₂这3种化学试剂预处理后向日葵秸秆炭比表面积和吸附性远高于水蒸气预处理,其中经H₃PO₄预处理制备SSBP比表面积最大,为877.56 m²/g,其对N₂的吸附量最大值为353 cm³/g。KOH、H₃PO₄和ZnCl₂这3种化学试剂预处理过程中,通过去除向日葵秸秆表面杂质和激烈的化学反应增加了孔的数量,从而使其比表面积和孔容较水蒸气预处理具有显著提高,相应的N₂和Pb²⁺吸附能力明显增加,但石墨化程度不是很好。

[参考文献]

- [1] Stigka E K, Paravantis J A, Mihalakakou G K. Social acceptance of renewable energy sources: A review of contingent valuation applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 32(4): 100—106.
- [2] 艾 宁,武 晓,曾淦宁,等.熔盐热裂解水稻秸秆制备活性炭及其吸附性能[J].太阳能学报, 2014, 35(10): 1829—1835.
- [2] Ai Ning, Wu Xiao, Zeng Canning, et al. Preparation and adsorption property of activated carbon from rice straw by pyrolysis in molten salt[J]. Acta Energaie Solaris Sinica, 2014, 35(10): 1829—1835.
- [3] Njoku V O, Islam Azharul Md, Asif M, et al. Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide bentazon adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 251(6): 183—191.
- [4] Dinesh Mohan, Ankur Sarswat, Yong Sik Ok, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—A critical review[J]. Bioresource Technology, 2014, 160(5): 191—202.
- [5] 林祥东,张彦威,王智化,等.非氧化性酸处理活性炭催化分解碘化氢的实验研究[J].太阳能学报, 2015, 36(3): 690—695.
- [5] Lin Xiangdong, Zhang Yanwei, Wang Zhihua, et al. Influence of non-oxidative acid treatment on activated carbon for hydrogen iodide catalytic decomposition in

- the sulfur-iodine cycle for hydrogen production[J]. *Acta Energae Solaris Sinica*, 2015, 36(3): 690—695.
- [6] Liou Tzong-Horng. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158(4): 129—142.
- [7] Hakima Cherifi, Bentahar Fatihab, Hanini Salah. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 282: 52—59.
- [8] Güzel Fuat, Sayğ Hasan, Sayğ Gülbahar Akkaya, et al. Elimination of anionic dye by using nanoporous carbon prepared from an industrial biowaste[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 194(6): 130—140.
- [9] Arvind Kumar, Hara Mohan Jena. High surface area microporous activated carbons prepared from Foxnut (*Euryale ferox*) shell by zinc chloride activation[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356(11): 753—761.
- [10] 李 洋, 宋 洋, 王 芳, 等. 小麦秸秆生物炭对高氯代苯的吸附过程与机制研究[J]. *土壤学报*, 2015, 52(5): 1096—1105.
- [10] Li Yang, Song Yang, Wang Fang, et al. Effect of wheat straw biochar on high chlorinated benzene sorption process and mechanism[J]. *Acta Pedologica*, 2015, 52(5): 1096—1105.
- [11] 廖景明, 肖 军, 沈来宏, 等. 生物质活性炭吸附二氧化碳的性能研究[J]. *太阳能学报*, 2013, 34(3): 382—387.
- [11] Liao Jingming, Xiao Jun, Shen Laihong, et al. Carbon dioxide adsorption property of activated carbon from biomass[J]. *Acta Energae Solaris Sinica*, 2013, 34(3): 382—387.
- [12] Peter M C, Richard A B, Alan K B, et al. Modelling vegetation and the carbon cycle as interactive elements of the climate system[J]. *International Geophysics*, 2002, 83: 259—279.
- [13] Pazó J A, Granada E, Saavedra Á, et al. Uncertainty determination methodology, sampling maps generation and trend studies with biomass thermogravimetric analysis[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2010, 11(10): 3660—3674.
- [14] 刘雪梅, 檀俊利, 林明涛, 等. 椰壳热解活化制备活性炭及其机理研[J]. *安徽农业科学*, 2017, 45(26): 140—143.
- [14] Liu Xuemei, Tan Junli, Lin Mingtao, et al. Study on preparation and mechanism of activated carbon from coconut shell by method of pyrolysis and activation[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2017, 45(26): 140—143.
- [15] 张 辉, 刘艳华, 周 兵, 等. NaOH为活化剂制备稻壳基高比表面积多孔炭[J]. *吉林大学学报: 理学版*, 2005, 43(6): 835—838.
- [15] Zhang Hui, Liu Yanhua, Zhou Bing, et al. Preparation of porous carbon with high specific surface area from rice husk via sodium hydroxide activation[J]. *Journal of Jilin University*, 2005, 43(6): 835—838.
- [17] 朱志强, 李坤权. 磷酸低温活化蔗渣基中孔生物炭及其影响因素[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(6): 2667—2673.
- [17] Zhu Zhiqiang, Li Kunquan. Preparation and its influence factors of mesoporous activated carbon from bagasse with phosphoric acid activation at low temperature[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(6): 2667—2673.
- [18] 祝 凌, 王月瑛, 吕貽忠. 碳酸钾添加比例对玉米秸秆生物炭表面特性的影响[J]. *土壤学报*, 2017, 54(6): 198—207.
- [18] Zhu Ling, Wang Yueying, Lyu Yizhong. Effect of potassium carbonate addition rate on surface characteristics of corn stalk derived biochar[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(6): 198—207.
- [19] Sma M, Wan A I, Rafidah J, et al. Production of activated carbon from industrial bamboo wastes[J]. *Journal of Tropical Forest Science*, 2011, 23(3): 417—424.
- [20] 曾汉民. 功能纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 109—187.
- [20] Zeng Hanmin. Functional fibers[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 109—187.
- [21] Oh Gyu Hwan, Park Chong Rae. Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity[J]. *Fuel*, 2002, 81: 327—336.
- [22] 李瑞月, 陈 德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中Pb²⁺、Cd²⁺的吸附[J]. *学业环境科学学报*, 2015, 34(5): 1001—1008.
- [22] Li Ruiyue, Chen De, Li Lianqi, et al. Adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ in aqueous solution by biochars derived from different crop residues[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(5): 1001—1008.
- [23] Wang Shanli, Tzou Yumin, Lu Yih sien, et al. Removal

- of 3-chlorophenol from water using rice-straw-based carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147: 313—318.
- [24] Rumi Chand, Takanori Watari, Katsutoshi Inoue, et al. Selective adsorption of precious metals from hydrochloric acid solutions using porous carbon prepared from barley straw and rice husk[J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22: 1277—1282.
- [25] Liou Tzong-Hong, Wu Shao-Jung. Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base and acid-treated conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171 (1-3): 693—703.
- [26] 李坤权, 郑 正, 张继彪, 等. 磷酸活化植物基活性炭对水溶液中铅的吸附[J]. *环境工程学报*, 2010, 4 (6): 1238—1242.
- [26] Li Kunquan, Zheng Zheng, Zhang Jibiao, et al. Adsorption of lead ions onto activated carbon prepared from bio-plant stems activation with H_3PO_4 [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4 (6): 1238—1242.
- [26] 李坤权, 李 烨, 郑 正, 等. 高比表面生物质炭的制备、表征及吸附性能[J]. *环境科学*, 2013, 34(1): 328—335.
- [26] Li Kunquan, Li Ye, Zheng Zheng, et al. Preparation, characterization and adsorption performance of high surface area biomass-based activated carbons[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(1): 328—335.

EFFECT OF DIFFERENT PRE-TREATMENTS AND LOW-TEMPERATURE PYROLYSIS ON SUNFLOWER STRAW BIOCHAR FOR N_2 ADSORPTION

Qiao Yinhu¹, Zhang Chunyan¹, He Chunxia²

(1. *College of Mechanical Engineering, Anhui Science and Technology University, Fengyang 233100, China;*

2. *Engineering College of Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China*)

Abstract: Sunflower straw was pretreated with steam, KOH, H_3PO_4 and $ZnCl_2$, respectively (the weight fraction of KOH and H_3PO_4 is 5% and 40% respectively, and the content of $ZnCl_2$ is 3 mol/L). And Four kinds of sunflower straw charcoal were obtained by pyrolysis at 300 °C for 80 min. Then the adsorption properties of sunflower straw charcoal obtained by the pretreatment of steam, KOH, H_3PO_4 and $ZnCl_2$ under low temperature (no more than 300 °C) pyrolysis environment were analyzed. The results showed that the specific surface area of sunflower biochar after the pretreatment by chemical reagent of KOH, H_3PO_4 and $ZnCl_2$ is significantly increased than that of the pretreatment with steam, and the adsorption performance is better also. In which, the adsorption performance of sunflower stalk pre-treated by H_3PO_4 is the best, the specific surface area is 877.56 m²/g, the average pore diameter is 0.52 nm, the maximum adsorption capacity of N_2 under 77 K is 353 cm³/g, and the adsorption capacity of Pb^{2+} at room temperature (25 °C) is 109 mg/g.

Keywords: adsorption isotherms; carbide; low temperature pyrolysis; pretreatment; thermal properties