

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 661.183.2

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ СТЕБЛЕЙ БАМБУКА

DOI: [10.31618/ESU.2413-9335.2020.3.72.628](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2020.3.72.628)**Чу Конг Нги***Аспирант кафедры химии,**Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет;***Спицын Андрей Александрович***Канд.техн.наук,**доцент кафедры технологии лесохимических продуктов,**Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет;***Пономарев Дмитрий Андреевич***Доктор химических наук, профессор кафедры химии,**Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет**194021, Санкт-Петербург, Институтский пер.5*

АННОТАЦИЯ

На основе литературных источников рассмотрено получение активированного угля из стеблей бамбука. Для полученного материала приведены характеристики сорбционной способности и рассмотрены особенности химического строения его поверхности. Показано, что использование стеблей бамбука позволяет получить активированный уголь с сорбционными свойствами, позволяющими его применять в различных отраслях промышленности.

ABSTRACT

Preparation of activated carbon from bamboo stems is discussed on the basis of literature sources. Some chemical characteristics such as sorption activity are given together with the peculiarities of carbon surface structure. The possibility of bamboo stems utilization for preparation of activated carbon with properties sufficiently good for industrial application is also demonstrated.

Ключевые слова: бамбук, активированный уголь, сорбционные свойства, химическое строение поверхности.

Key words: bamboo, activated carbon, sorption properties, surface chemical structure.

Бамбук относится к одним из наиболее быстрорастущих растений на Земле [1]. Стебли бамбука за 3-4 месяца роста могут достигать 3-30 м длины. Темпы прироста биомассы бамбука в три раза выше, чем у эвкалипта, и стебли бамбука можно заготавливать четыре раза в течение одного календарного года. Бамбук является исключительно неприхотливым растением, которое легко адаптируется к различным климатическим и почвенным условиям.

Бамбук обладает большой длиной волокна, что делает бамбуковую массу пригодной для изготовления бумаги. Широкие возможности использования бамбука как сырья для современной

целлюлозно-бумажной промышленности рассмотрены в работе [2].

Целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин являются тремя основными химическими составными частями растительной ткани бамбука, которые связаны между собой, образуя сложную структуру [3]. Вместе они составляют около 90-98% от общей массы стебля бамбука. Незначительными компонентами являются пигменты, дубильные вещества, белки, жиры, пектин и зола.

Содержание отдельных компонентов в древесном и недревесном растительном сырье, используемого для химической переработки, приведено в Таблице.

Таблица

Химический состав различного древесного и недревесного сырья [4]

Компонент (%)	Хвойная древесина (сосна/ель)	Лиственная древесина		Недревесное сырье	
		Осина	Береза	Бамбук	Пшеница
Углеводы	60.4	65.1	62.9	62.7	55.9
Лигнин	27.0	21.7	24.1	25.8	24.3
Лигнин Класона	26.5	18.8	21.0	24.5	21.2
Экстрактивные вещества	2.2	3.0	2.6	0.8	1.3

Близкие данные по содержанию лигнина Класона в бамбуке (24.26%) приведены в работе [5].

Обращает внимание то, что химический состав бамбука и древесины березы – наиболее часто

используемого для получения древесного угля сырья, близки.

Методом пиролиза бамбук можно сначала превратить в уголь, а затем в активированный уголь [6-11]. Выход карбонизированного остатка существенно зависит от конечной температуры пиролиза и достигает 24% при 700⁰C [12]. Показано, что уже в стадии карбонизации происходит образование пористой структуры угля, дальнейшая активация приводит к увеличению объема пор и их поверхности. Карбонизация протекает в диапазоне температур 800⁰C-1000⁰C. Полученный после активации остаток используют для последующей активации. Очень подробная схема, показывающая химические превращения, протекающие при пиролизе бамбука представлена в [13].

Чен и сотр. изучали пиролиз бамбука используя различные скорости нагрева исходного сырья [14]. Изучение пиролиза бамбука при различных скоростях нагрева позволило разработать модель процесса пиролиза бамбука [15].

Большинство исследователей не принимают во внимание участие минеральных веществ, находящихся в бамбуке, на процесс пиролиза. Однако, Парк и сотрудники [16] показали, что при нагревании неорганические вещества, содержащиеся в бамбуке, могут расплавиться и впоследствие затвердевать на поверхности материала, понижая при охлаждении тем самым его адсорбционную способность.

Полученный уголь-сырец далее подвергают активации, которая может производиться методами физической либо химической активации [13.]. Физическая активация заключается в обработке угля-сырца водяным паром при температурах 800-1000⁰C. Недавно было показано [14], что активацией водяным паром можно получить из бамбука активированный уголь с удельной поверхностью БЭТ 540 м²/г.

Обширные исследования по химической активации угля-сырца в присутствии КОН было выполнено в работе [7]. Влияние соотношения КОН - бамбук и характеристики полученного угля-сырца, а также активированного угля исследовались методами термогравиметрического анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, элементного анализа, дифракции рентгеновского излучения, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и ИК-спектроскопии. Показано, что карбонизация и последующая активация позволяет получать продукт, для которого сорбция водорода и способность к его хранению значительно выше, чем для выпускаемых промышленностью образцов активированного угля.

В работе [16] было показано, что активацией КОН из бамбука можно получить гранулированный активированный уголь с большими порами, который затем использовался для очистки промышленных стоков. Также для получения

активированного угля из бамбука использовалась химическая активация КОН, интенсифицированная микроволновым излучением [10]. Полученный при температуре 500⁰C активированный уголь имел удельную поверхность 1578 м²/г.

Показано, что активированный КОН уголь из бамбука может успешно применяться в Li-S аккумуляторах [17]. Использование бамбука для получения угля-сырца с целью последующей активации оказалось перспективным для получения сорбентов с высокой удельной поверхностью, которые могут быть применены для хранения газообразного водорода [7].

Активированный КОН биоуглерод из бамбука успешно применялся как материал для электродов в суперконденсаторах, для чего биоуглерод подвергался специальной обработке, состоящей в допировании бором или азотом [21].

Высокомикропористые активированные угли были получены химической (КОН) и физической активацией бамбука [22]. Было показано, что увеличение температуры и времени активации увеличивают удельную площадь поверхности и микропористость полученного угля. Активация водяным паром при температуре 800⁰C и времени 2.25 ч позволила получить общую площадь (S_{BET}) до 1135 м²/г и достичь микропористости 0.521 см³/г. При активацией КОН (соотношение КОН/уголь 2:1), температуре 800⁰C и времени активации 2.25 ч был получен активированный уголь имеющий $S_{BET} = 1673$ м²/г и микропористость 0.847 см³/г.

Интересно отметить, что пиролиз бамбука при высокой температуре (1050⁰C) в замкнутом объеме т.е. в атмосфере самогенерирующихся парогазов позволяет получить минута стадию активации уголь обладающий высокой удельной поверхностью (2348 м²/г) [23].

Эффективность как сорбента полученного из бамбука угля, активированного в присутствии серной, азотной, хлористоводородной и фосфорной кислот, была оценена изучением сорбции заранее добавленной к воде примеси бензол-толуол-ксилолы либо сорбции этих ароматических углеводородов из газовой фазы [8]. Авторами показано, что для сорбции паров указанных веществ из газовой фазы наилучшим активирующим агентом угля была азотная кислота, в то время как для сорбции ароматических углеводородов из водного раствора лучшим был уголь, активированный в присутствии хлористоводородной либо азотной кислоты.

Кинетика адсорбции красителя метиленового голубого активированным углем из бамбука была изучена Хамидом и сотр. [24], которые показали, что адсорбция лучше всего аппроксимируется уравнением Лангмюра, максимальная адсорбционная способность полученного авторами угля была оценена в 454.2 мг/г.

Изучение десорбции ионов кадмия (II) из водных растворов активированным углем полученным из бамбука показало, что при температуре 25⁰C примерно 40% исходного Cd (II)

удаляется из раствора в течении первых 5 минут [25]. Затем адсорбция ионов кадмия слабо увеличивается достигая равновесного значения примерно за 6 часов. Авторами сделан вывод, что полученный углеродный материал может быть использован для удаления ионов Cd (II) при обработке воды.

Активированный в присутствии H_3PO_4 и K_2CO_3 уголь из бамбука показал хорошую способность к очистке производственных вод от антибактериального средства ципрофлоксацина [26], который в этом случае превосходил по сорбционным свойствам другие адсорбенты.

Представляют интерес выполненные методом ИК-спектроскопии исследования, в которых изучается изменения химического строения угля-сырца, происходящие при его активации. Строение активных функциональных групп в структуре угля выявленных методом ИК-спектроскопии хорошо представлено в [27]. В работе показано, что с углеродным каркасом могут быть связаны самые различные кислородсодержащие функциональные группы: карбоксильные, циклические лактоны и ангидриды, сложные эфиры с открытой и циклической цепью, хиноны, фенолы, спирты и кетены. Здесь уместно отметить, что содержание кислорода (вычисленное по разности) при активации изменяется совсем незначительно: от 16.7% в угле-сырце до 16.73-16.85% в полученном из него активированном угле [28].

Данные ИК-спектроскопии показывают наличие в исходном бамбуке таких групп как OH, C=O, C-O-C и т.д. По мере нагревания бамбука интенсивность полос в ИК-спектрах, ответственных за эти структурные фрагменты падает, что дало возможность авторам работы связывать конкретные химические превращения с температурой процесса. При 500°C тонкая структура спектров исчезает, и они становятся малоинформативными. Интересно отметить, что в работе удалось обнаружить структурный фрагмент хинонметида =C-O-C, которому соответствует полоса при 1244 cm^{-1} .

В работе [7] показано, что при температурах карбонизации бамбука 600°C и выше какая-либо тонкая структура ИК-спектров пропадает и сами спектры становятся малоинформативными. Однако, если химическую активацию бамбука проводить в условиях нагрева до 500°C, то в этом случае ИК-спектры хорошо характеризуют функциональные группы поверхности полученного материала [10]. Изменения в ИК-спектрах, происходящие при превращении бамбука в уголь-сырец и затем в активированный уголь наглядно представлены в публикации [7]. Здесь так же прослеживается та же закономерность – резкое уменьшение информативности ИК-спектров, снятых для карбонизированного и активированного материала. Одно из наиболее исчерпывающих исследований влияния конечной температуры карбонизации на характер ИК-спектра полученного материала было выполнено сотрудниками Нанкинского лесного университета [22]. Записывая

ИК-спектры бамбука, карбонизованного в интервале температур 200-600°C авторы установили, что определить присутствие каких-либо функциональных групп на поверхности материала полученного при 600°C становится невозможным, так как характеристические пики на линии спектра отсутствуют.

Для выявления изменений, происходящих при активации угля из бамбука в работе [29] был использован специально разработанный метод обработки сигналов в ИК-спектрах, позволяющий выявить слабые систематические изменения, вызванные образованием функциональных групп на поверхности угля. Было показано, что наблюдаемое изменение интенсивностей спектральных областей можно связать с уменьшением числа связей C_{Ar}-H, простых эфирных связей Ar-O-C, а также числа гидроксильных групп O-H. Можно надеяться, что использованный метод может быть применен для изучения и других, помимо физической активации, способов модификации древесного угля.

Все вышесказанное позволяет считать бамбук ценным возобновляемым сырьем, переработка которого в активированный уголь методом физической активации водяным паром имеет значительное научное и практическое значение

Литература

- [1]. Sharma A.K., Dutt D., Upadhyaya J.S., Roy T.K. Anatomical, morphological and chemical characterization of Bumbusa tilde, Dendrocalamus hamiltonii, Bambusa balcooa, Malocana baccifera, Bambusa arundinacea and Eucalyptos tereticornis. //BioResources. 2011; 6(4):5062-5073.
- [2]. Chen Z., Zhang H., He Z., Zhang L., Yue X. Bamboo as an Emerging Resource for Worldwide Pulping and Papermaking. // Bioresources. 2019;14(1):3-5.
- [3]. Mohd T.M., Razak W., Sudin M., Izyan K., Nurul Ain' M.K. Anatomic Properties and Microstructures Features Of Four Cultivated Bamboo Gigantochloa Species // J.Asian Scientific Research. 2011;1(7):328-339.
- [4]. Pakkanen H., Alen R. Alkali consumption of aliphatic carboxylic acids during alkaline pulping of wood and nonwood feedstocks // Holzforschung. 2013; 67(6):643-650.
- [5]. Ren X.-Y., Zhang Z.-T., Wang W.-L., Si H., Wang X., Chang J.-M. Transformation and Products Distribution of Moso Bamboo and Derived Components During Pyrolysis // BioResources. 2013; 8(3):3685-3698.
- [6]. Zhang Y., Ma Z., Zhang Q., Wang J., Ma Q., Yang Y., Luo X., Zhang W. Comparison of the Phsicochemical Characteristics of Bio-Char Pyrolyzed from Moso Bamboo and Rice Husk with Different Pyrolysis Temperatures // BioResources. 2017;12(3):4652-4669.
- [7]. Zhao W., Luo L., Wang H., Fan M. Synthesis of Bamboo-Based Activated Carbons with Super-High Specific Surface Area for Hydrogen Storage // BioResources, 2017;12(1):1246-1252.

- [8]. Ademiluyi F.T., Braide O. Effectiveness of Nigerian Bamboo Activated with Different Activating Agents on the adsorption of BTX // J.Appl.Sci.Environ.Manag. 2012; 16(3):267-273.
- [9]. Kantarelis E., Liu J., Yang. W., Blasiak, W. Sustainable Valorization of Bamboo via High-Temperature Steam Pyrolysis for Energy Production and Added Value Materials // Energy & Fuels. 2010; 24(11):6142-6150.
- [10]. Hamzah F., Sarif, M., Zulkifli, F.N.Z., Ismail, N.H., Manal, S.F.A., Idris, A., Ibrahim, W.A., Krishnan, J. Microwave-alkali Activation on the Morphology and Structure of Bamboo Activated Carbon // Appl.Mechanics and Materials. 2014; 575:154-159.
- [11]. Yahya M.A., Al-Qodah Z., Ngah C.Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015; 46:218-235.
- [12]. Chen D., Liu D., Zhang H., Chen Y., Li Q. Bamboo pyrolysis using TG-FTIR and lab-scale reactor: Analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon end energy yields. // Fuel. 2015; 148:79-86.
- [13]. Yang H., Huan B., Chen Y., Gao Y., Li J., Chen H.. Biomass-Based Pyrolytic Polygeneration System for Bamboo Industry Waste: Evolution of the Char Structure and the Pyrolysis Mechanism. // Energy Fuels. 2016; 30(8):6430-6439.
- [14]. Chen D., Zhou J., Zhang Q. Effects of Heating Rate on Slow Pyrolysis Behavior, Kinetic Parameters and Products Properties of Moso Bamboo// Bioresource Technology. 2014; 169:313–319.
- [15]. Mui E.L.K., Cheung W.H., Lee V.K.C., McKay G. Kinetic Study on Bamboo Pyrolysis, Ind.Eng.Chem.Res. 2008, 47, 14, 5710-5722.
- [16]. H.Park, N.J.Wistara, F.Febrianto, M.Lee. Evaluation of Sembliang Bamboo (*Dendrocalamus giganteus*) Charcoal for Potential Utilization. BioResources. 2020; 15(1):6-19.
- [17]. Юрьев Ю. Л. // Древесный уголь. Справочник. Екатеринбург: Издательство Сократ; 2007. [Yuriev Yu.L. Drevesnyi ugel. Spravochnik. Yekaterinburg: Sokrat Publishing House; 2007 (In Russ).]
- [18]. Чу К.Н., Спицын А.А., Романенко К.А., Пономарев Д.А. Парогазовая активация древесного угля из бамбука. // Лесн. журн. 2018. №4. С. 140–149. [Chu K.N., Spytsin A.A., Romanenko K.A., Ponomarev D.A. Steam activation of wood charcoal from bamboo. Lesnoi Zhurnal. 2018;(4):140-149. (In Russ).] <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2018.4.140>.
- [19]. Shubo D., Nie Y., Du Z., Huang Q., Meng P., Wang B., Huang J., Yu G. Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon. // Journal of Hazardous Materials. 2015; 282:150–157.
- [20]. Gu X., Wang Y., Lai C., Qiu J., Li S., Hou Y., Martens W., Mahmood N., Zhang S. Microporous bamboo biochar for lithium-sulfur batteries. // Nano Research. 2015; 8(1):129-139.
- [21]. Chen Y., Liu D., Shen Z., Bao B., Zhao S., Wu L. Functional Biomass Carbons with Hierarchical Porous Structure for Supercapacitor Electrode Materials. // Electrochimica Acta. 2015; 180:241-251.
- [22]. Huang Y.P., Hou C.H., His H.C., Wu J.W. Optimization of highly microporous activated carbon preparation from Moso bamboo using central composite design approach // J.Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2015; 50:266-275.
- [23]. Ma X., Smith L.M., Cai L., Shi S.Q., Li H., Fei B. Preparation of High-performance Activated Carbons Using Bamboo through One-step Pyrolysis. // BioResources. 2019; 14(1):688-699.
- [24]. Hameed B.H., Din A.T.M., Ahmad A.L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. // J.Hazardous Materials. 2007; 141:819-825.
- [25]. Wang F.Y., Wang H., Ma J.W. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent – Bamboo charcoal. // Journal of Hazardous Materials. 2010; 177:300-306.
- [26]. Wang Y.X., Ngo H.H., Guo W.S. Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal // Science of the Total Environment. 2015; 533:32-39.
- [27]. Zuo S., Gao S., Yuan X., Xu B. Carbonization mechanism of bamboo (*phyllostachys*) by means of Fourier Transform Infrared and elemental analysis // Journal of Forestry Research. 2003; 14(1):75-79.
- [28]. Zhang Y.-J., Xing Z.-J., Duan Z.-K., Li M., Wang Y. Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste // Applied Surface Science. 2014; 315:279-286.
- [29]. Чу К.Н., Спицын А.А., Пономарев Д.А., Деркачева О.Ю. Изменение химического строения древесного угля из бамбука в процессе термической активации. Материалы третьей международной научно-технической конференции "Леса России: политика, промышленность, наука, образование", С.Петербург 23-24 мая 2018. Том 2, с. 143-146. [Chu K.N., Spytsin A.A., Ponomarev D.A., Derkacheva O.Yu. Ismenenie khimicheskogo sostava drevesnogo uglya is bambuka v protsesse khimicheskoi aktivatsii. Materialy tretyei konferentsii "Lesa Rossii", St.Petersburg May 23-24. Nov 2 p. 143-146].