

Исследование свойств углеродных материалов, полученных из растительной биомассы методом гидротермальной карбонизации, как исходных прекурсоров для получения графеноподобных структур

Н.Г. Приходько^{1*}, М.А. Елеуов², Ә.Ә. Әбдісаттар³, К. Аскарулы^{1,3},
А.Б. Толынбеков⁴, А.Т. Таурбеков⁴

¹Алматинский университет энергетики и связи им. Г. Даукеева, ул. Байтурсынова, 126/1, Алматы, Казахстан

²Bes Saiman Group, ул. Тулебаева, 38, Алматы, Казахстан

³Satbayev University, ул. Сатпаева, 22, Алматы, Казахстан

⁴Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты по гидротермальной карбонизации предварительно обработанной биомассы (пшеничные отруби, пшеничная солома, рисовая шелуха, ячменная солома) и параметры, обеспечивающие процесс карбонизации. Приведены результаты по исследованию физико-химическими методами морфологических, структурных и элементного состава полученных углеродных структур. Биомасса растительных отходов в основном состоит из углеводов, клетчатки и белков. Следовательно, биоотходы могут быть подвергнуты преобразованию в углеродсодержащие материалы для получения экономически выгодных продуктов для их новых применений. Выбранная биомасса имеется в изобилии в РК, широко распространена и легкодоступна, имеет многоуровневую слоистую структуру, состоящую из трех различных полимеров, которые связываются друг с другом: а именно, целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. В ходе гидротермального процесса высококонцентрированный горячий раствор щелочи постепенно омыляет воск и растворяет гемицеллюлозу и лигнин, а кристаллическая целлюлоза частично деградирует, но не растворяется. После удаления гемицеллюлозы и лигнина связи между микрофибриллами целлюлозы ослабевают. Оставшуюся целлюлозу далее подвергают процессу карбонизации. Полученные данные позволили сделать вывод о правильном выборе параметров и метода синтеза, методики обработки как исходной биомассы, так и продукта после синтеза.

Ключевые слова: отходы биомассы, пшеничная солома, ячменная солома, пшеничные отруби, рисовая шелуха, гидротермальная карбонизация, гидроуголь

1. Введение

Являясь возобновляемым ресурсом, растительная биомасса в настоящее время широко используется во всем мире для различных назначений: получение углеродных структур для адсорбентов и фильтров, в качестве добавок в композиты и т.п. В последнее время полученный углеродный материал из биомассы пытаются целенаправленно синтезировать в сторону выхода графена и графеноподобных структур (ГПС) с применением гидроксида калия при температуре активации в диапазоне 800-900 °С. Для этой цели используют

разнообразную биомассу: солому (пшеничную, ячменную и т.д.), рисовую шелуху, скорлупу различных орехов (грецких, сои, арахиса и т.п.) [1]. Получаемый графеноподобный материал в процессе пиролиза, обладая свойствами графена, не является высококачественным.

Установлено, что при карбонизации биомассы и последующей активации образуется преимущественно аморфный углерод, состоящий из твердых и мягких углеродов, обладающих разной степенью графитизации при высокотемпературном воздействии [2]. Легче всего поддается графитизации мягкий углерод.

Для увеличения выхода ГПС рассматривается способ гидротермальной карбонизации (ГТК) растительной биомассы перед термохимической активацией, который позволяет преодолеть высокое содержания влаги в биомассе, требующий высокой температуры при пиролизе [3]. Метод ГТК позволяет формировать гидроуголь за счет комбинации давления и температуры, а также создавать для воды субкритическую область, в которой вода начинает действовать как кислотоподобный катализатор за счет диссоциации ионов H^+ из-за ослабления водородных связей, что приводит к быстрому разложению биомассы [4, 5]. В результате наличия давления в герметичном автоклавном реакторе разложение биомассы происходит при сравнительно низкой температуре (100-200 °C) и при определённом временном интервале воздействия в основном формируются графитоподобные конденсированные ароматические структуры и в меньшей степени аморфный углерод.

Метод ГТК биомассы с последующей термохимической конверсией в наноуглеродный материал, а именно графен, является одним из наиболее многообещающих. Биомасса растительных отходов в основном состоит из углеводов, клетчатки и белков и, следовательно, может быть преобразована в углеродные структуры для различных применений, в частности для электрохимических накопителей энергии в качестве активного материала.

В последние несколько лет использование гидротермальной карбонизации для преобразования отходов биомассы в ценные углеродные материалы привлекло значительное внимание из-за ее способности производить углеродосодержащие вещества с привлекательными характеристиками, которые способствуют эффективному использованию для различных применений, таких как адсорбция [6], биовизуализация [7], катализ [8], синтез активированного угля [9] и т.д. Использование отходов биомассы для производства гидроугля привлекательно тем, что предлагает решения по утилизации твердых отходов, снижает стоимость сырья, меняет свойства конечного продукта и может быть адаптировано для различных применений. Гидротермальная карбонизация приводит к эффективному гидролизу и обезвреживанию биомассы и позволяет получить гидроуглерод с высоким содержанием оксигенированных функциональных групп (ОФГ), что делает его эффективным прекурсором для производства химически активированного угля [10].

Лигноцеллюлозная биомасса обычно содержит до 50% общих соединений в форме углерода; её можно рассматривать как возобновляемый ресурс, который широко доступен и экологически безопасен. Биомасса лигноцеллюлозы состоит из трех основных компонентов, составляющих ее клеточную стенку: целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Каждый компонент имеет свои особенности. Целлюлоза имеет высокую кристалличность, тогда как гемицеллюлоза и лигнин аморфны. Гемицеллюлоза легче разлагается при более низких температурах и при использовании разбавленных кислотных или щелочных растворов по сравнению с целлюлозой. Лигнин имеет широкий диапазон температур разложения в зависимости от происхождения источника лигнина. В лигнине содержится больше углеродных элементов по сравнению с другими основными соединениями в лигноцеллюлозной биомассе, т.е. 61%, а в целлюлозе и гемицеллюлозе – 42% и 40%, соответственно [11]. Количество других компонентов биомассы, кроме тех, которые составляют клеточную стенку (например, экстрактивных и неорганических или минеральных веществ), очень мало. Экстрактивные вещества содержат сахарные компоненты (в основном глюкозу и фруктозу), а также дубильные вещества, смолы и крахмалы, которые подвержены термическому разложению при относительно низких температурах. Между тем, минералы, как правило, более химически стабильны, чем компоненты сахара [12]. Материалы биомассы с высоким содержанием целлюлозы и низким содержанием лигнина имеют большой потенциал для производства активированного угля с микропористой структурой.

Температура гидротермальной карбонизации является основным фактором, определяющим ход реакции, процесс разложения биомассы и выход гидроугля. Так, гемицеллюлоза разлагается относительно при низких температурах по сравнению с целлюлозой и лигнином. При температурах выше 200 °C в водной среде целлюлоза разлагается в гидроуглерод с высоким содержанием ОФГ [13]. При повышении температуры до 250 °C функциональные группы гидроуглерода образуют стабильные химические соединения, что отрицательно влияет на выход пористого углерода при термохимической активации гидроугля. Лигнин разлагается при более высоких температурах, чем целлюлоза, но в большинстве случаев это зависит от состава исходной биомассы.

Использование катализатора снижает энергию активации гидролиза биомассы и в то же время

позволяет получать высокие ОФГ при относительно более низких температурах даже при более высоком содержании лигнина и при относительно меньшем времени выдержки [13].

Время выдержки при гидротермальной карбонизации играет важную роль в степени разложения биомассы, образования различных типов продуктов и их качества. Более длительное время выдержки может привести к высокому содержанию ОФГ даже при относительно более низких температурах из-за более длительного воздействия и, следовательно, большей полимеризации ароматических кластеров до гидроугля. Однако чрезмерное воздействие может привести к снижению содержания гидроугля в результате интеграции ОФГ в стабильные группы (такие как эфир, хинон и т.д.) из-за более высокой концентрации субстрата за счет более высокой степени гидролиза большего количества биомассы на грамм воды с сохранением более высокого содержания лигнина.

Таким образом, при гидротермальной карбонизации температура, время выдержки при определенной концентрации и вида исходной биомассы в щелочной среде должны быть подобраны так, чтобы основные компоненты разлагались полностью, образуя твердое вещество – гидроуголь с ОФГ.

В работе приводятся результаты по исследованию процесса гидротермальной карбонизации растительной биомассы (пшеничная солома (ПС), ячменная солома (ЯС), пшеничные отруби (ПО), рисовая шелуха (РШ)) с целью получения из них графеноподобных структур с максимальным выходом при последующей термохимической активации. Выбранная биомасса имеет многоуровневую слоистую структуру, состоящую из трех различных полимеров, которые связываются друг с другом: а именно, целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин [14, 15]. Композиционный анализ пшеничной соломы показал наличие целлюлозы (34-40%), гемицеллюлозы (20-25%) и лигнина (20%) [16-18]. Анализ состава ячменной соломы показал наличие целлюлозы (31-34%), гемицеллюлозы (24-29%), лигнина (14-15%) и золы (5-7%) [17-18]. Основными составляющими рисовой шелухи являются целлюлоза (35-45%), лигнин (18-25 %), гемицеллюлоза (20-30%), кремнезем (SiO_2 15-20%) и зола [19]. Пшеничные отруби составляют 14-19% от общей массы зерна и в основном содержат целлюлозу (10-15%) и гемицеллюлозу (30%), а также лигнин (4-8%) [20]. Биомассы с высоким содержанием целлюлозы и низким со-

держанием лигнина позволяют получать активированный углеродный материал с микропористой структурой.

По результатам исследования метода гидротермальной карбонизации отходов растительной биомассы были выбраны его параметры и определена методика проведения термохимической активации для получения объемного выхода графеноподобных структур с необходимыми свойствами для дальнейшего применения в качестве активного материала для электродов электрохимических накопителей энергии. Полученные углеродные структуры из растительной биомассы в результате гидротермальной карбонизации были исследованы физико-химическими методами (СЭМ микроскопия, элементный анализ). На основе полученных результатов было установлено, что применение ГТО для предварительной обработки растительной биомассы с последующей термохимической активацией является целесообразным для получения графеноподобных структур.

2. Экспериментальная часть

Процесс гидротермальной карбонизации осуществляли в следующей последовательности. Выбранные образцы исходной биомассы (ПС, ЯС, ПО, РШ) промывали для удаления побочных загрязнений сначала в проточной теплой воде, а затем в дистиллированной воде при температуре 50-60 °С. Промытые образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 6-10 часов. Время сушки зависит от нескольких факторов, а именно от типа сушильной камеры и объема загрузки влажной биомассы. Пшеничную и ячменную солому перед промывкой предварительно разрезали на мелкие кусочки (длиной не более 3 см), а пшеничные отруби и рисовую шелуху промывали без измельчения. Просушенные образцы биомассы загружали в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым реактором, фотографии которых приведены на рис. 1. Объемы автоклавов заполняли на 70%. Для экспериментов использовали автоклавы с объемами 250, 100 и 50 мл. В автоклавы, объемами 250, 100 и 50 мл, помещали 4, 1,6 и 0,8 г исходной биомассы с добавлением 175, 70 и 35 мл 3 М раствора КОН, соответственно. Затем автоклавы помещали в сушильный шкаф и выдерживали в течение 10 ч при трех температурах нагрева 100, 140 и 170 °С, соответственно.

После температурной выдержки автоклав охлаждали естественным путем до комнатной тем-



Рис. 1. Автоклавы емкостью 250, 100 и 50 мл для гидротермальной карбонизации.



Рис. 2. Система вакуумной фильтрации.

пературы. После охлаждения полученные образцы извлекали путем вакуумной фильтрации через фильтровальную бумагу, промывали в 120 мл дистиллированной воды в ультразвуковой ванне в течение 30 мин и сушили в печи при 80 °С. Устройство вакуумной фильтрации представлено на рис. 2.

Анализ морфологических и структурных параметров биомассы проводили с помощью СЭМ микроскопии (Quanta 3D 200i FEI company, Hitachi TM4000 Plus) с приставкой для рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDAX), удельную поверхность исследовали на анализаторе «Sorbtoметр M», элементный анализ осуществляли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX).

3. Результаты и обсуждение

В исследовании была проведена гидротермальная карбонизация предварительно обработанной биомассы пшеничных отрубей, пшеничной соломы, рисовой шелухи и ячменной соломы. Про-

цесс гидротермальной карбонизации протекает в герметически замкнутом объеме автоклава в 3 М растворе КОН при температурах 100, 140 и 170 °С и давлении 10-20 бар. Совместное действие температуры и давления создает для воды субкритическую область, что ослабляет водородные связи и приводит к быстрому разложению биомассы за счет диссоциации ионов H^+ при сравнительно низкой температуре (100-200 °С) [4, 5, 13]. В ходе гидротермального процесса высококонцентрированный горячий раствор щелочи постепенно омыляет воск и растворяет гемицеллюлозу и лигнин, а кристаллическая целлюлоза частично деградирует, но не растворяется. После удаления гемицеллюлозы и лигнина связи между микрофибриллами целлюлозы ослабевают. Оставшуюся целлюлозу далее подвергали процессу карбонизации.

Также проводили исследование влияния температуры на элементный состав, структуру и морфологию исходных образцов биомассы (ПС, ЯС, РШ, ПО) при гидротермальной карбонизации. Для этой цели исходные образцы биомассы в 3 М растворе КОН помещали в автоклав и выдерживали в течение 10 ч при температурах 100, 140 и 170 °С, соответственно. Как показали исследования [13], увеличение времени выдержки больше 10 часов чревато тем, что активные ОФГ могут образовать стабильные химические соединения, а также тем, что твердые гидроугли могут разложиться в жидкие и газообразные вещества, что приводит к меньшему массовому выходу карбонизованного продукта.

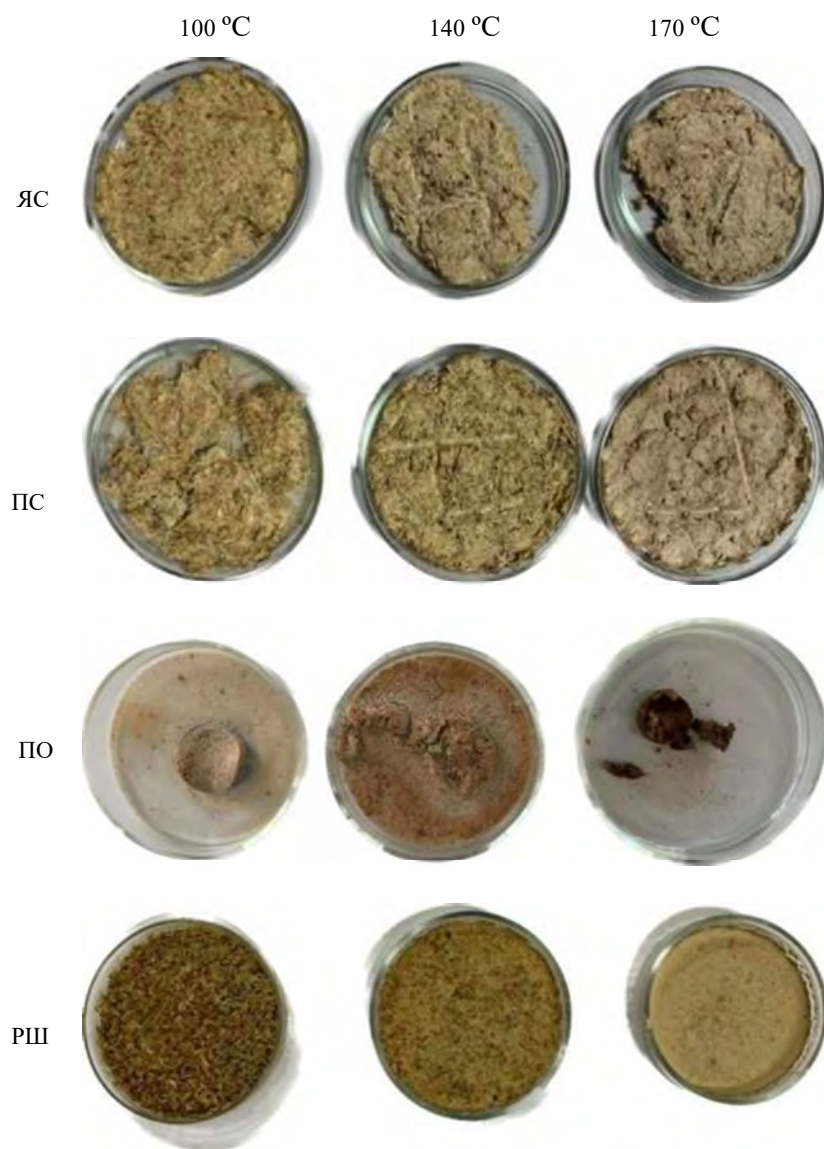
Массовый выход карбонизованного продукта после гидротермальной карбонизации приведен в таблице 1. Наибольший процент выхода карбонизованного продукта после гидротермальной карбонизации соответствует ячменной (43,7%) и пшеничной (30,4%) соломам. Наименьший процент выхода соответствует пшеничным отрубям (12,3%) и рисовой шелухе (14,4%).

Оптические снимки ячменной соломы (ЯС), пшеничной соломы (ПС), пшеничных отрубей (ПО) и рисовой шелухи (РШ) после гидротермальной карбонизации в 3 М растворе КОН при 100 °С, 140 °С и 170 °С, соответственно, приведены на рис. 3.

Анализ структуры и морфологии полученных образцов был проведен по СЭМ-фотографиям и элементному анализу. На рис. 4-6 приведены СЭМ-фотографии и элементный анализ ПС при температурах гидротермальной карбонизации 100, 140 и 170 °С, соответственно. Анализ СЭМ-фотографий ПС при температурах карбони-

Таблица 1. Массовый выход продукта из биомассы после гидротермальной карбонизации

№ пп.	Материал	Исходная масса, г	Содержание целлюлозы [14-20], %	Масса после гидротермальной карбонизации, г	Выход продукта, %
1	Рисовая шелуха	48	35-45	6,9	14,4
2	Пшеничные отруби	48	10-15	5,9	12,3
3	Пшеничная солома	48	34-40	14,6	30,4
4	Ячменная солома	48	31-34	21	43,7

**Рис. 3.** Оптические снимки образцов ячменной соломы, пшеничной соломы, пшеничных отрубей и рисовой шелухи после гидротермальной карбонизации при разных температурах.

зации 100 °C (рис. 4(а)) и 140 °C (рис. 5(а)) показал, что после гидротермальной карбонизации образцы состоят из гидроугля, образованного в основном из гемицеллюлозы и целлюлозы [21]. При этом в состав ПС-100, как показал элементный анализ (рис. 4(б)), входят (по массе) углерод (31,3%), кислород (38,4%), калий (29,3%), а также

другие элементы в количестве менее 1% (кремний, кальций).

В состав ПС-140, как показал элементный анализ (рис. 5(б)), входят (по массе) углерод (47,3%), кислород (40,0%), калий (11,9%), а также другие элементы в количестве менее 1% (кремний, кальций).

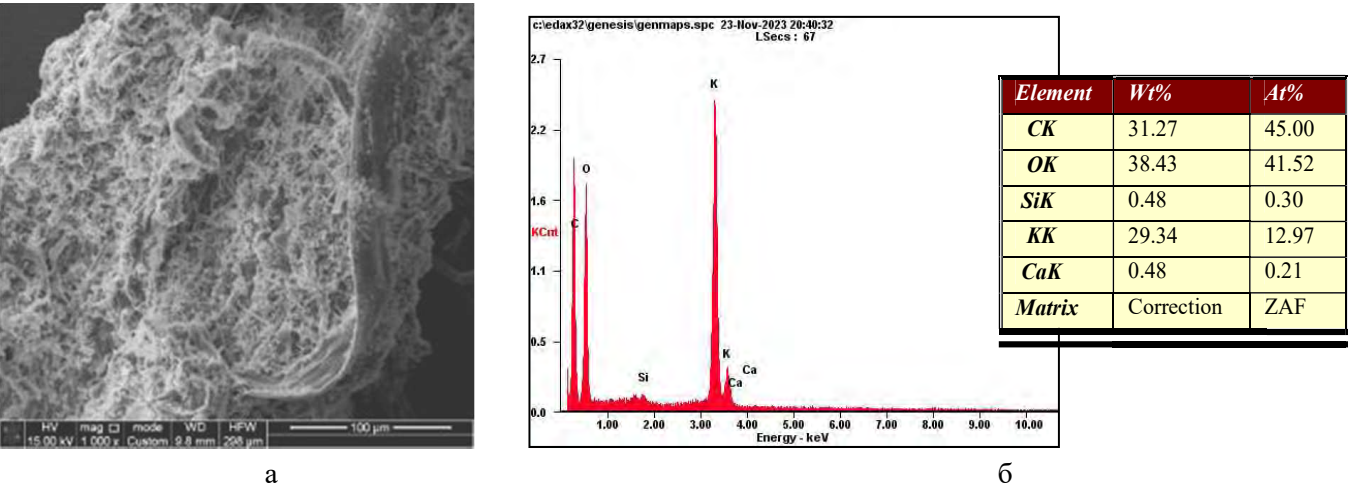


Рис. 4. СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы ПС при 100 °С и элементный состав: (а) – СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы ПС при 100 °С; (б) – элементный состав гидротермально обработанной биомассы ПС.

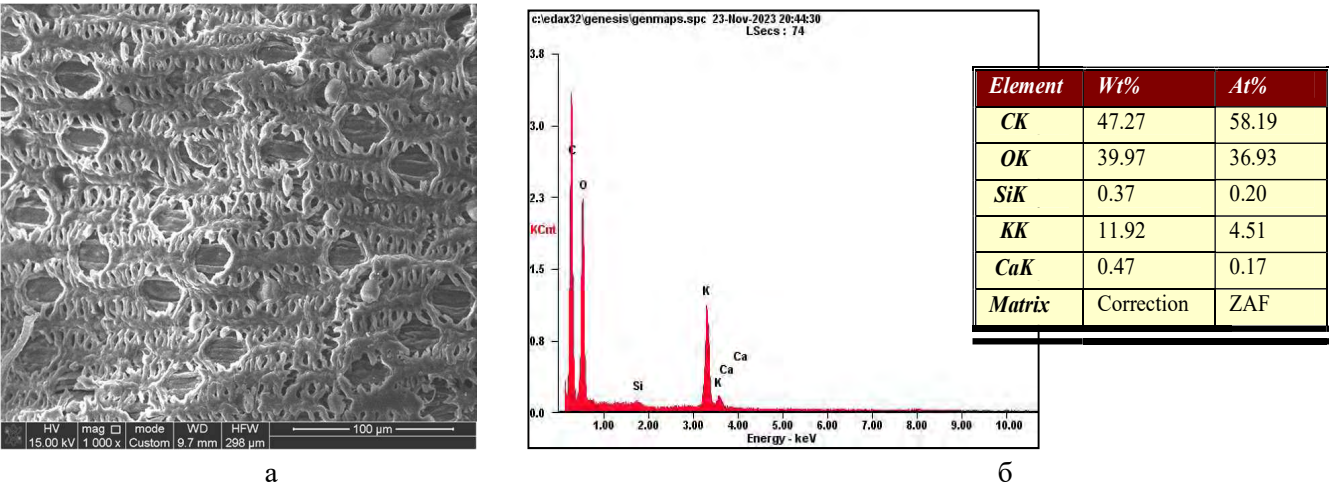


Рис. 5. СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы ПС при 140 °С и элементный состав: (а) – СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы ПС при 140 °С; (б) – элементный состав гидротермально обработанной биомассы ПС.

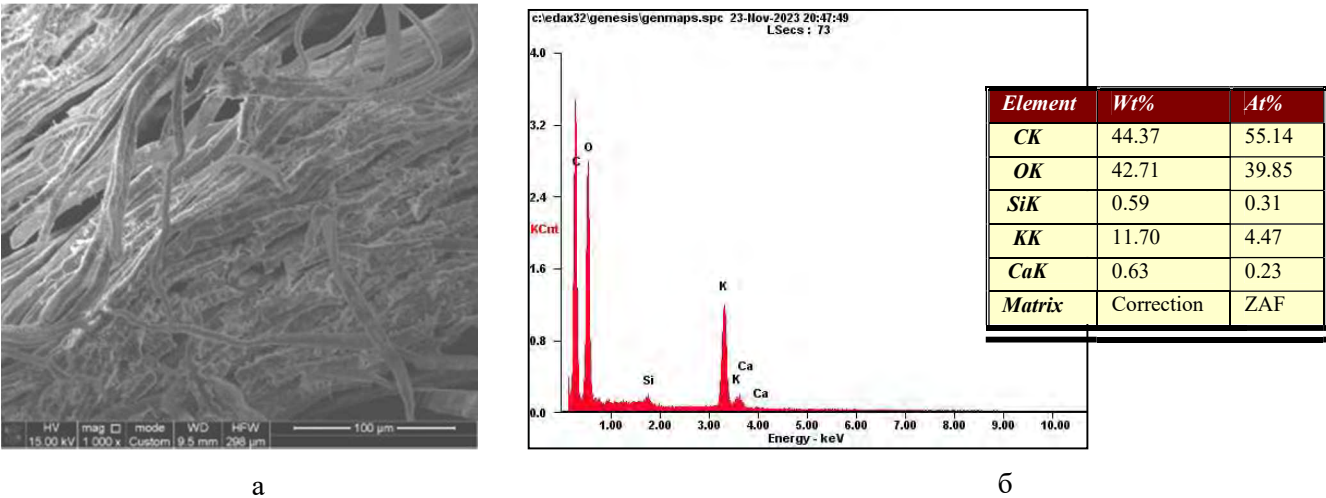


Рис. 6. СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы ПС при 170 °С и элементный состав: (а) – СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы ПС при 170 °С; (б) – элементный состав гидротермально обработанной биомассы ПС.

Анализ СЭМ-фотографии ПС при температуре карбонизации 170 °С (рис. 6(а)) показал наличие волокон с диаметром в диапазоне 0,2-0,5 мкм, что визуально подтверждает преимущественное наличие целлюлозы. Элементный анализ (рис. 6(б)) показал, что основными компонентами являются углерод, кислород и калий с процентным содержанием по массе 44,4, 42,7 и 11,7%, соответственно. Также присутствуют кремний и кальций по массе менее 1%.

Таким образом, в процессе гидротермальной карбонизации происходит преимущественное удаление гемицеллюлозы, лигнина и некоторых элементов (в частности, алюминия и магния). Наличие калия в образцах в пределах 11,7-29,3% объясняется отсутствием тщательной промывки полученного гидроуглерода после гидротермальной карбонизации в 3 М растворе КОН. Присутствие калия в таком количестве, что соответствует наличию остаточного раствора КОН, вполне было достаточным при последующем проведении термической активации и не требовалось, как показали эксперименты, дополнительного добавления 3 М раствора КОН.

Как установлено, после удаления гемицеллюлозы и лигнина связи между волокнами целлюлозы ослабевают и образовавшийся гидроуголь в смеси с остаточным количеством КОН создают хорошие предпосылки для образования графеноподобных структур при последующей термической активации.

Для выбора температуры и времени выдержки при гидротермальной карбонизации ПС необходимо оценить удельную площадь поверхности, образующуюся при последующей термической активации образцов. БЭТ анализ показал, что для ПС-100 удельная площадь поверхности равна 1031,8 м²/г, а для ПС-140 – 813,8 м²/г. При термохимической активации образцов ПС, полученных при гидротермальной карбонизации при 170 °С, удельная площадь поверхности равна ПС-170 896,6 м²/г. Уменьшение удельной площади поверхности активированного гидроугля ПС при повышении температуры карбонизации со 100 до 140 °С вероятно связано с тем, что образовавшиеся ОФГ гидроугля соединились в стабильные химические соединения и не участвовали в дальнейшем порообразовании. Дальнейшее увеличение удельной поверхности при увеличении температуры карбонизации до 170 °С можно предположительно связать с образованием гидроугля и ОФГ при разложении лигнина. А так как содержание лигнина в составе ПС было мало, то рост

удельной поверхности также был незначительным. Увеличение времени выдержки больше 10 ч чревато тем, что активные ОФГ могут образовывать стабильные химические соединения, а также тем, что твердый гидроуголь может разложиться в жидкие и газообразные вещества, что приводит к меньшему массовому выходу карбонизованного продукта.

Таким образом, подготовленную исходную ПС следует гидротермально карбонизовать при 100 °С в 3 М растворе КОН при концентрации исходного твердого вещества 22,8 г/л в течение 10 ч.

Основными составляющими исходной биомассы РШ являются целлюлоза (35%), лигнин (20%) и гемицеллюлоза (25%) [14]. На рис. 7-9 приведены СЭМ-фотографии и элементный анализ гидроуглей, образованных из частиц гемицеллюлозы, волокон целлюлозы и лигнина, при гидротермальной карбонизации исходной РШ при температурах 100, 140 и 170 °С, соответственно. После гидротермальной карбонизации исходной РШ при 100 °С (РШ-100) в состав, как показал элементный анализ (рис. 7(б)), входят (по массе) углерод (46,2%), кислород (37,4%), калий (13,2%), а также другие элементы в малых количествах: магний (0,11%), кремний (1,28%), кальций (0,91 %), никель (0,95%).

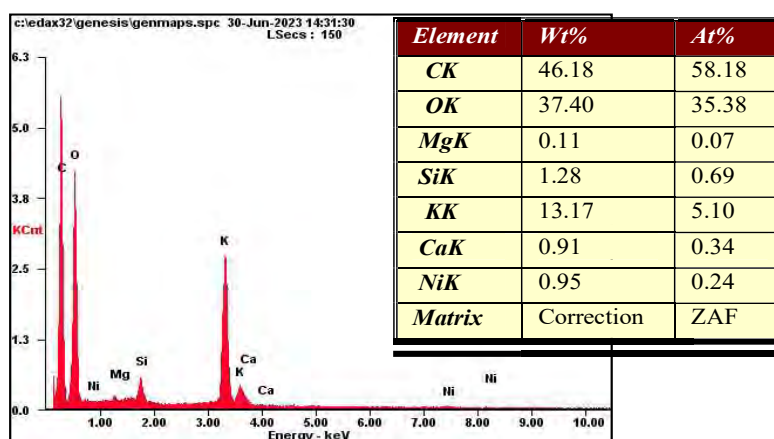
В состав РШ-140, как показал элементный анализ (рис. 8(б)), входят (по массе) углерод (43,1%), кислород (38,0%), калий (15,3%), а также другие элементы в малых количествах: магний (0,25%), кремний (1,27%), кальций (0,90%), никель (1,25%). Анализ СЭМ-фотографии РШ при температуре карбонизации 140 °С (рис. 8(а)) показал наличие волокон с диаметром в диапазоне 5-10 мкм, что характеризует присутствие волокон целлюлозы.

На СЭМ-фотографии РШ-170 при температуре карбонизации 170 °С (рис. 9(а)) явно присутствуют волокна целлюлозы с диаметром в диапазоне 5-10 мкм. Основными компонентами (по массе), как показал элементный анализ (рис. 9(б)), являются углерод (30,2%), кислород (35,0%) и калий (30,7%), также присутствуют в малых количествах магний (0,23%), кремний (1,50%), кальций (0,81%) и никель (1,68%). Как и в случае с образцами ПС, присутствие калия в образцах РШ в количестве 13,2-30,7% вполне достаточно для термической активации, что подтверждено последующими исследованиями.

Анализ удельной площади поверхности образцов РШ после термической активации позволил оценить параметры гидротермальной карбонизации, соответствующие эффективному синтезу

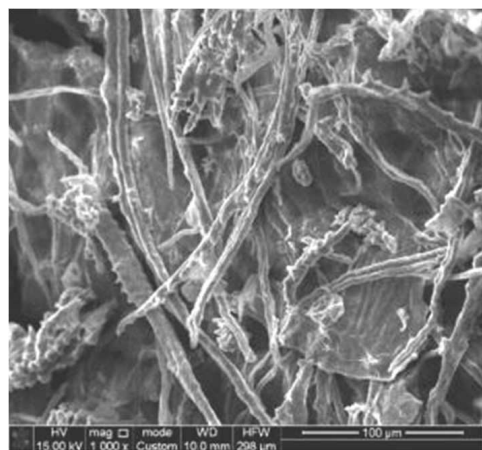


а

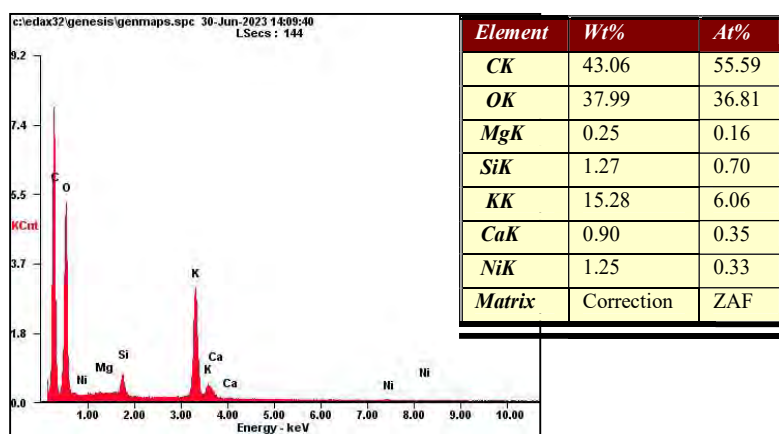


б

Рис. 7. СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы РШ при 100 °С и элементный состав: (а) – СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы РШ при 100 °С; (б) – элементный состав гидротермально обработанной биомассы РШ.

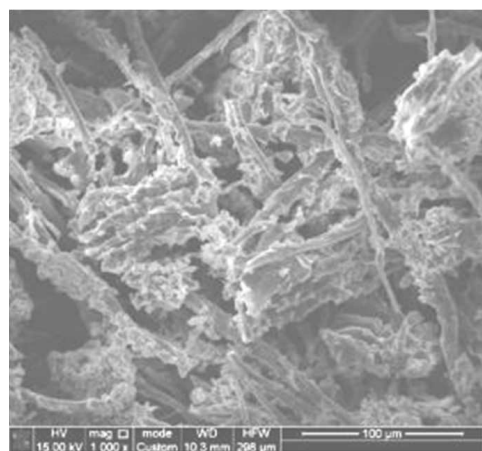


а

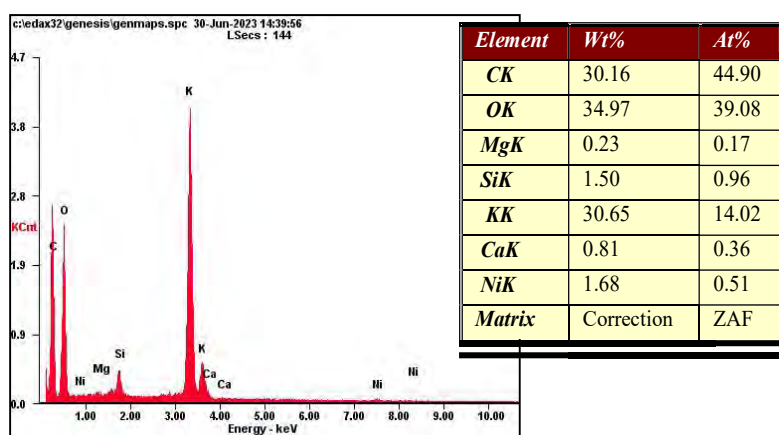


б

Рис. 8. СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы РШ при 140 °С и элементный состав: (а) – СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы РШ при 140 °С; (б) – элементный состав гидротермально обработанной биомассы РШ.

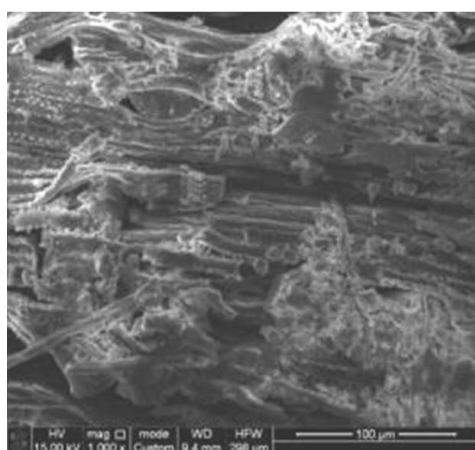


а

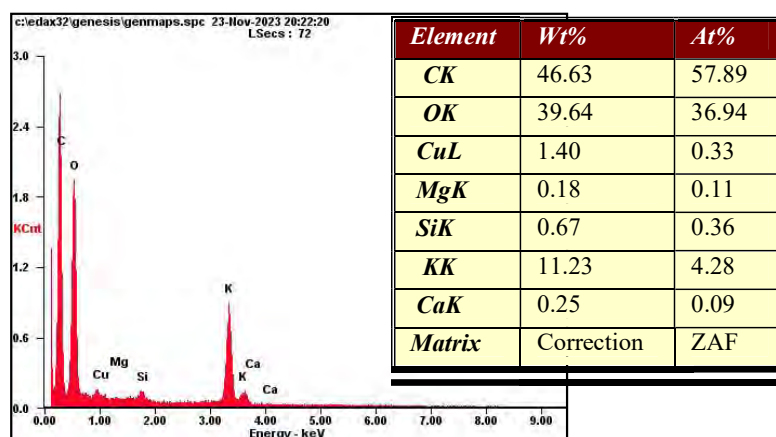


б

Рис. 9. СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы РШ при 170 °С и элементный состав: (а) – СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы РШ при 170 °С; (б) – элементный состав гидротермально обработанной биомассы РШ.

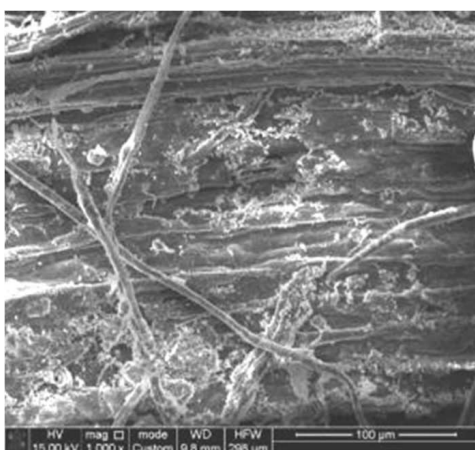


а

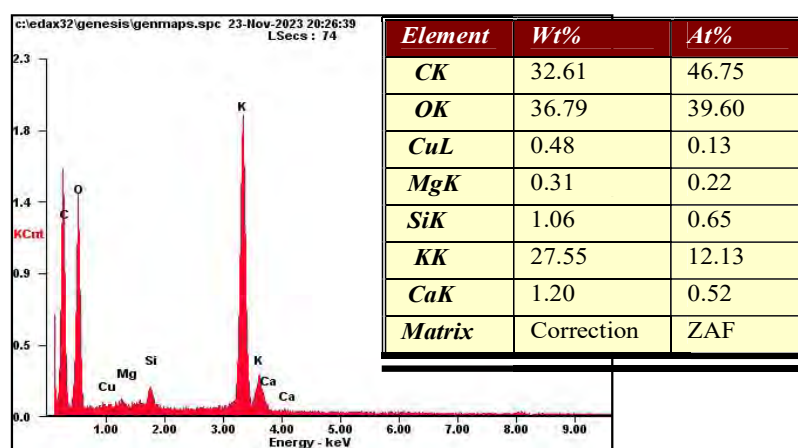


б

Рис. 10. СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы ЯС при 100 °С и элементный состав: (а) – СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы ЯС при 100 °С; (б) – элементный состав гидротермально обработанной биомассы ЯС.

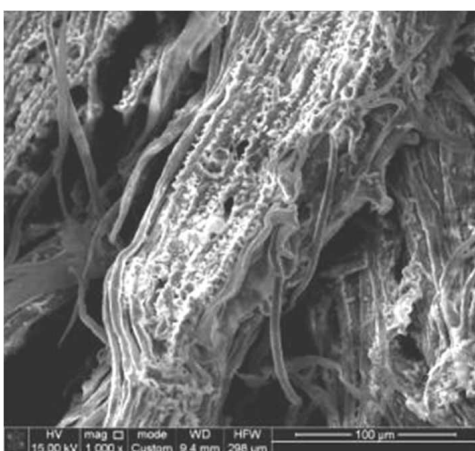


а

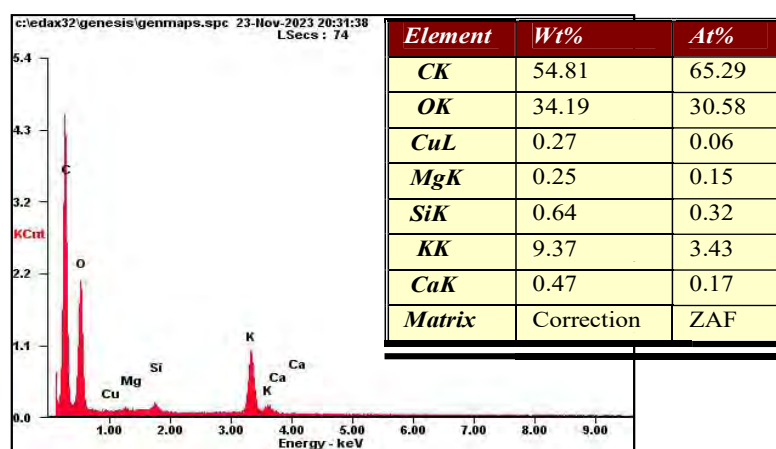


б

Рис. 11. СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы ЯС при 140 °С и элементный состав: (а) – СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы ЯС при 140 °С; (б) – элементный состав гидротермально обработанной биомассы ЯС.



а



б

Рис. 12. СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы ЯС при 170 °С и элементный состав: (а) – СЭМ-снимок гидротермально обработанной биомассы ЯС при 170 °С; (б) – элементный состав гидротермально обработанной биомассы ЯС.

графеноподобных структур из биомассы РШ. БЭТ анализ показал, что удельная площадь поверхности РШ-100 составляет 1483,1 м²/г, для двух других образцов: РШ-140 – 686,1 м²/г, РШ-170 – 844,7 м²/г. Как и в случае с ПС, наибольший выход гидроугля с ОФГ вследствие наибольшей удельной поверхности был после гидротермальной карбонизации при 100 °С. При повышении температуры карбонизации до 140 °С гидроуголь с ОФГ сформировался в стабильные химические соединения, а при 170 °С вклад в удельную поверхность внесли ОФГ, сформировавшиеся при разложении лигнина. Как и для образцов ПС, исходную РШ необходимо гидротермально карбонизировать при 100 °С в 3 М растворе КОН в течение 10 ч.

Исходная биомасса ЯС состоит из целлюлозы (31-34%), гемицеллюлозы (24-29%), лигнина (14-15%) и золы (5-7%) [14]. На рис. 10-12 приведены СЭМ-фотографии и элементный анализ гидроуглерода, образованного из частиц гемицеллюлозы, волокон целлюлозы и лигнина, при гидротермальной карбонизации исходной ЯС при температурах 100, 140 и 170 °С, соответственно.

После гидротермальной карбонизации исходной ЯС при 100 °С (ЯС-100) в состав, как показал элементный анализ (рис. 10(б)), входят (по массе) углерод (46,6%), кислород (39,6%), калий (11,2%), а также другие элементы в малых количествах: магний (0,18%), кремний (0,67%), кальций (0,25%), медь (1,40%). На СЭМ-фотографии присутствуют волокна целлюлозы.

В состав ЯС-140, как показал элементный анализ (рис. 11(б)), входят (по массе) углерод (32,6%), кислород (36,8%), калий (27,6%), а также другие элементы в малых количествах: магний (0,31%), кремний (1,06%), кальций (1,2%), медь (0,48%). На СЭМ-фотографии выделяются волокна целлюлозы диаметром в диапазоне 5-10 мкм.

На СЭМ-фотографии ЯС-170 при температуре карбонизации 170 °С (рис. 12(а)) явно присутствуют волокна целлюлозы с диаметром в диапазоне 5-10 мкм. Основными компонентами (по массе), как показал элементный анализ (рис. 12(б)), являются углерод (54,82%), кислород (34,2%) и калий (9,4%), также присутствуют в малых количествах магний (0,25%), кремний (0,64%), кальций (0,47%) и медь (0,27%).

Как и в случае с образцами ПС и РШ, присутствие калия в образцах ЯС в количестве 9,4-27,6% вполне достаточно для термической активации, что подтверждено последующими исследованиями.

Анализ удельной площади поверхности образцов ЯС после последующей термической

активации позволил оценить параметры гидротермальной карбонизации, соответствующие эффективному синтезу графеноподобных структур из биомассы ЯС. Анализ результатов БЭТ исследований показал, что удельная площадь поверхности ЯС-100 составляет 783,6 м²/г, для ЯС-140 – 1049,7 м²/г, ЯС-170 – 853,7 м²/г. Наибольший выход гидроугля с ОФГ вследствие наибольшей удельной поверхности был после гидротермальной карбонизации при 140 °С. При повышении температуры карбонизации до 170 °С гидроуголь с ОФГ сформировался в стабильные химические соединения и не участвовал в порообразовании при активации, а вклад лигнина оказался незначительным. Как и для образцов ПС и РШ, исходную ЯС вполне достаточно гидротермально карбонизировать при 100 °С в 3 М растворе КОН в течение 10 ч.

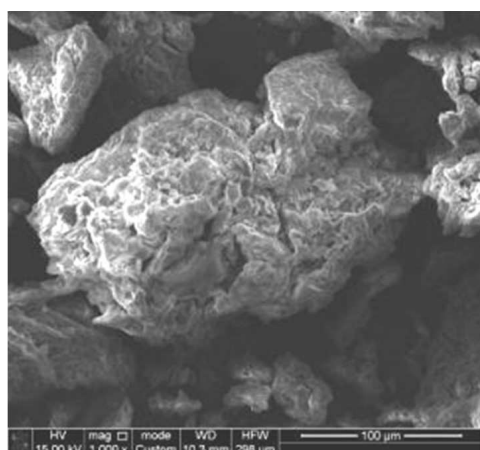
Исходная биомасса ПО в основном содержит целлюлозу (10-15%), гемицеллюлозу (30%), а также лигнин (4-8%) [15]. На рис. 13-15 приведены СЭМ-фотографии и элементный анализ гидроугля, образованного из частиц гемицеллюлозы, волокон целлюлозы и лигнина, при гидротермальной карбонизации исходной ПО при температурах 100, 140 и 170 °С, соответственно.

В состав ПО после гидротермальной карбонизации при 100 °С (ПО-100), как показал элементный анализ (рис. 13(б)), входят (по массе) углерод (45,6%), кислород (41,0%), калий (8,0%), а также другие элементы в малых количествах: магний (4,18%), кремний (0,59%), кальций (0,60%), алюминий (0,09%).

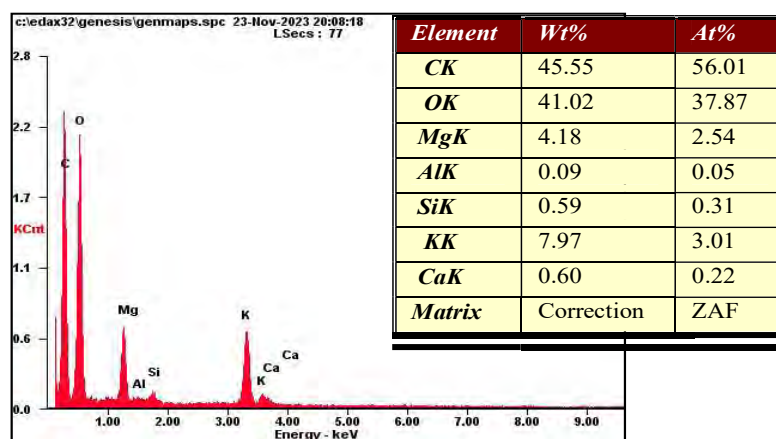
В состав ПО-140 после гидротермальной обработки при 140 °С, как показал элементный анализ (рис. 14(б)), входят (по массе) углерод (32,7 %), кислород (39,9%), калий (24,7%), а также другие элементы в малых количествах: магний (1,80%), кремний (0,38%), кальций (0,42%), алюминий (0,14%).

Основными компонентами ПО-170 (по массе), как показал элементный анализ (рисунок 15 (б)), являются углерод (45,8%), кислород (41,0%) и калий (6,4%), также присутствуют в малых количествах магний (5,59%), кремний (0,07%), кальций (1,10%) и алюминий (0,09%).

Морфология образцов ПО-100, ПО-140 и ПО-170 после гидротермальной карбонизации (рис. 13(а), 14(а), 15(а)) представляет собой шероховатую поверхность с трещинами, состоящими из частиц грубой формы с широким распределением по размерам и явным отсутствием волокон.

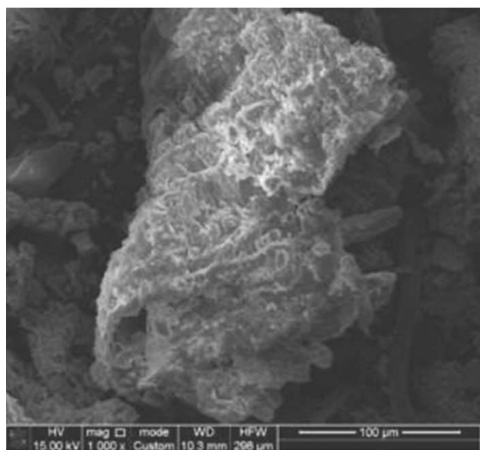


а

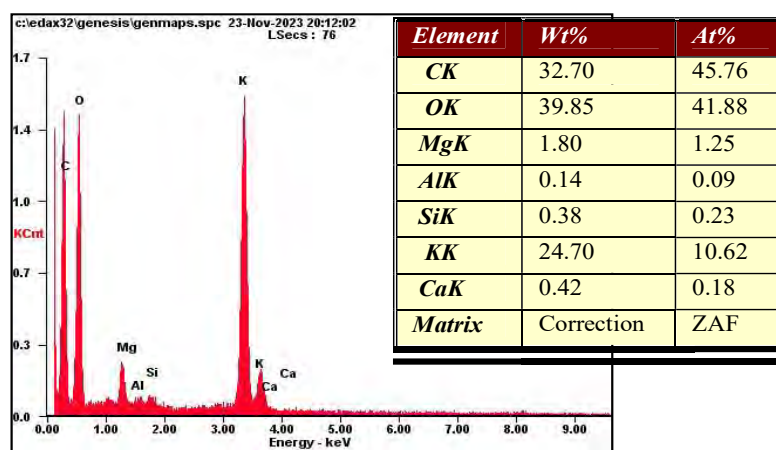


б

Рис. 13. СЭМ снимок гидротермально обработанной биомассы ПО при 100 °C и элементный состав (а) – СЭМ снимок гидротермально обработанной биомассы ПО при 100 °C; (б) – элементный состав гидротермально обработанной биомассы ПО.

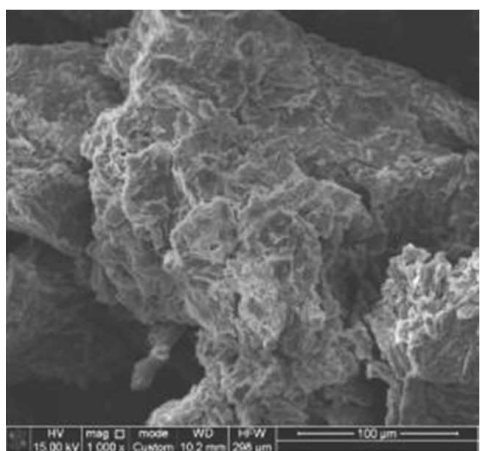


а

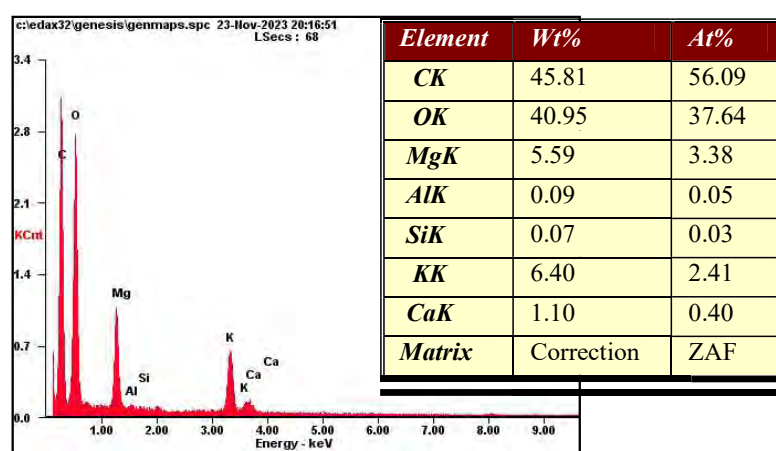


б

Рис. 14. СЭМ снимок гидротермально обработанной биомассы ПО при 140 °C и элементный состав: (а) – СЭМ снимок гидротермально обработанной биомассы ПО при 140 °C; (б) – элементный состав гидротермально обработанной биомассы ПО.



а



б

Рис. 15. СЭМ снимок гидротермально обработанной биомассы ПО при 170 °C и элементный состав (а) – СЭМ снимок гидротермально обработанной биомассы ПО при 170 °C; (б) – элементный состав гидротермально обработанной биомассы ПО.

Как и в случае с образцами ПС, РШ и ЯС, присутствие калия в образцах ПО в количестве 6,4-24,7% вполне достаточно для термической активации, что подтверждено последующими исследованиями.

Проведенный анализ удельной площади поверхности образцов ПО после термической активации показал, что удельная площадь поверхности ПО-100 равна 332,4 м²/г, ПО-140 – 350,0 м²/г и ПО-170 – 316,0 м²/г. Такие низкие показатели удельной площади поверхности образцов ПО по сравнению с другими биомассами связана с низким содержанием целлюлозы (10-15%) и лигнина (4-8%), что приводит к малому выходу гидроугля с ОФГ. Так как в исходной биомассе ПО содержится в наибольшем количестве гемицеллюлоза (30%), которая разлагается при низких температурах и является основным источником углерода и гидроугля, то гидротермальную карбонизацию ПО необходимо и достаточно проводить при 100 °С в 3 М растворе КОН в течение 10 ч.

В результате проведенного исследования было установлено, что необходимым и достаточным временем для гидротермальной карбонизации образцов исходных биомасс (ПС, ЯС, РШ, ПО) является продолжительность в 10 часов при температуре 100 °С. Дальнейшее увеличение времени карбонизации повышает энергозатратность и не подходит под описание рентабельного производства. К тому же увеличение времени карбонизации приводит к низкому массовому выходу твердого вещества (гидроугля) и к большему выходу газообразных и жидких веществ.

4. Заключение

В результате проведенной работы был отработан метод гидротермальной карбонизации биопрекурсоров из растительной биомассы (ПС, ЯС, ПО, РШ) для последующей термохимической активации. Установлено, что гидротермальную карбонизацию достаточно проводить в 3 М растворе КОН в течение 10 ч при разных температурах. Выявлено, что остаточное содержание КОН в количестве 6-30% по массе после гидротермальной карбонизации вполне достаточно для термохимической активации карбонизированной биомассы. Проведенное исследование показало возможность и перспективность применения гидротермальной карбонизации отходов растительной биомассы с последующей термохимической активацией для получения графеноподобных структур.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан по проекту грантового финансирования AP14869581.

Список литературы

- [1]. Xiao K., Yifeng Zh., Hanwu L., Chenxi W., Yunfeng Zh., Erguang H., Xiaona L., Qingfa Zh., Moriko Q., Wendy M., Rongge Z., Zhen F., Roger R. Synthesis of graphene-like carbon from biomass pyrolysis and its applications // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 399(1). – P.125808.
- [2]. Harnesk D. Biomass-based energy on the move– The geographical expansion of the European Union’s liquid biofuel regulation // *Geoforum*. – 2019. – Vol. 98. – P.25-35.
- [3]. Rodriguez-Gomez D. et al. Examining the potential of plasma-assisted pretreated wheat straw for enzyme production by *Trichoderma reesei* // *Applied biochemistry and biotechnology*. – 2012. – Vol. 166(8). – P.2051-2063.
- [4]. Prasad S., Singh A., Joshi H.C. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2007. – Vol. 50(1). – P.1-39;
- [5]. Norhusna M.N., Lau L.C., Lee K.T., Abdul R.M. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control: A review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2013. – Vol. 1(4). – P.658-666.
- [6]. Zhengang L., Fu-Shen Z. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 167(1-3). – P.933-939.
- [7]. Ruthrotha S.B., Dinesh J., Suma B.S., Nagashankar G., Arif M., Balasubramanyam K., Eswaramoorthy M., Kundu T.K. Intrinsically Fluorescent Carbon Nanospheres as a Nuclear Targeting Vector: Delivery of Membrane-Impermeable Molecule to Modulate Gene Expression *in vivo* // *Nano Letters*. – 2008. – Vol. 8(10). – P. 3182-3188.
- [8]. Titirici M., Antonietti M., Thomas A.A. Generalized Synthesis of Metal Oxide Hollow Spheres Using a Hydrothermal Approach // *Chemistry of Materials*. – 2006. – Vol.18(16). – P.3808-3812.
- [9]. Sevilla M. and Fuertes A.B. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture // *Energy Environmental Science*. – 2011. – Vol. 4. – P.1765-1771.
- [10]. Sevilla M., Fuertes A.B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose // *Carbon*. – 2009. – Vol. 47. – P.2281-2289.

- [11]. Limin C., Xingliang T., Xinyuan Zh., Jingtao Zh., Xuelei T., Jingyu W., Mingyong X., Wei X. Two-stage transcriptional reprogramming in *Saccharomyces cerevisiae* for optimizing ethanol production from xylose // *Metabolic Engineering*. – 2014. – Vol. 24. – P.150-159.
- [12]. Toufiq Reza M., Andert J., Wirth B., Busch D., Pielert J., Lynam J.G., Mumme J. Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production // *Applied Bioenergy*. – 2014. – Vol. 1(1). – P.11-29.
- [13]. Jain A., Balasubramanian R., Srinivasan M.P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – Vol. 283(1). – P.789-805.
- [14]. Sun R., Lawther J.M., Banks W.B., Influence of alkaline pre- treatments on the cell wall components wheat straw // *Ind. Crops Prod.* – 1995. – Vol. 4. – P.127-145.
- [15]. Reddy N., Yang Y., Preparation, and characterization of long natural cellulose fibers from wheat straw // *J. Agric. Food Chem.* – 2007. – Vol. 55. – P. 8570-8575.
- [16]. Rodriguez-Gomez D. et al. Examining the potential of plasma-assisted pretreated wheat straw for enzyme production by *Trichoderma reesei* // *Applied biochemistry and biotechnology*. – 2012. – Vol. 166(8). – P. 2051-2063;
- [17]. Prasad S., Singh A., Joshi H.C. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2007. – Vol. 59(1). – P. 1-39;
- [18]. McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass // *Bioresource technology*. – 2002. – Vol. 83(1). – P.37-46.
- [19]. Ma'Ruf A., Pramudono B., Aryanti N., Lignin isolation process from rice husk by alkaline hydrogen peroxide: lignin and silica extracted // *AIP Conf. Proc. American Institute of Physics Inc.*, 2017. – P.30044.
- [20]. Beaugrand J. et al. Xylanase-mediated hydrolysis of wheat bran: evidence for subcellular heterogeneity of cell walls // *International Journal of Plant Sciences*. – 2004. – Vol. 165(4). – P.553-563.
- [21]. Giudicianni P., Cardone G., Ragucci R., Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. – Vol. 100. – P.213-222.
- [3]. Rodriguez-Gomez D (2012) *Applied biochemistry and biotechnology* 166(8):2051-2063. <https://doi.org/10.1007/s12010-012-9631-x>
- [4]. Prasad S, Singh A, Joshi HC (2007) *Resources, Conservation and Recycling* 50(1):1-39. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.05.007>
- [5]. Norhusna MN, Lau LC, Lee KT, Abdul RM. (2013) *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1(4):658–666. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.017>
- [6]. Zhengang L, Fu-Shen Z (2009) *Journal of Hazardous Materials* 167(1-3):933–939. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.085>
- [7]. Ruthrotha SB, Dinesh J, Suma BS, Nagashankar G, Arif M, Balasubramanyam K, Eswaramoorthy M, Kundu TK (2008) *Nano Letters* 8(10):3182–3188. <https://doi.org/10.1021/nl801503m>
- [8]. Titirici M, Antonietti M, Thomas AA (2006) *Chemistry of Materials* 18(16):3808-3812. <https://doi.org/10.1021/cm052768u>
- [9]. Sevilla M and Fuertes AB (2011) *Energy Environmental Science* 4:1765-1771. <https://doi.org/10.1039/c0ee00784f>
- [10]. Sevilla M, Fuertes AB (2009) *Carbon* 47:2281-2289. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>
- [11]. Limin C, Xingliang T, Xinyuan Zh, Jingtao Zh, Xuelei T, Jingyu W, Mingyong X, Wei X (2014) *Metabolic Engineering* 24:150-159. <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2014.05.001>
- [12]. Toufiq Reza M, Andert J, Wirth B, Busch D, Pielert J, Lynam JG, Mumme J (2014) *Applied Bioenergy* 1(1):11-29. <https://doi.org/10.2478/apbi-2014-0001>
- [13]. Jain A, Balasubramanian R, Srinivasan MP (2016) *Chemical Engineering Journal* 283(1):789-805. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.014>
- [14]. Sun R, Lawther JM, Banks WB (1995) *Ind. Crops Prod* 4:127-145. [https://doi.org/10.1016/0926-6690\(95\)00025-8](https://doi.org/10.1016/0926-6690(95)00025-8)
- [15]. Reddy N, Yang Y, (2007) *J. Agric. Food Chem* 55:8570-8575. <https://doi.org/10.1021/jf071470g>
- [16]. Rodriguez-Gomez D (2012) *Applied biochemistry and biotechnology* 166(8):2051-2063. <https://doi.org/10.1007/s12010-012-9631-x>
- [17]. Prasad S, Singh A, Joshi HC (2007) *Resources, Conservation and Recycling* 59(1):1-39. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.05.007>
- [18]. McKendry P (2002) *Bioresource Technology* 83(1):37-46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- [19]. Ma'Ruf A, Pramudono B, Aryanti N (2017) *AIP Conf. Proc. American Institute of Physics Inc:* 30044. <https://doi.org/10.1063/1.4978086>
- [20]. Beaugrand J (2004) *International Journal of Plant Sciences* 165(4):553-563. <https://doi.org/10.1086/386554>
- [21]. Giudicianni P, Cardone G, Ragucci R (2013) *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 100:213-222. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.026>

Reference

- [1]. Xiao K, Yifeng Zh, Hanwu L, Chenxi W, Yunfeng Zh, Erguang H, Xiaona L, Qingfa Zh, Moriko Q, Wendy M, Rongge Z, Zhen F, Roger R (2020) *Chemical Engineering Journal* 399(1):125808. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125808>
- [2]. Harnesk D (2019) *Geoforum* 98:25-35. <https://doi.org/10.1016/j.geoforum.2018.09.019>

Графен тәрізді құрылымдарды өндіру үшін бастапқы прекурсорлар ретінде гидротермиялық карбонизация арқылы өсімдік биомассасынан алынған көміртекті материалдардың қасиеттерін зерттеу

Н.Г. Приходько^{1*}, М.А. Елеуов², Ә.Ә. Әбдісаттар³, К. Аскарулы^{1,3}, А.Б. Толынбеков⁴, А.Т. Таурбеков⁴

¹Г. Дәукеев атындағы Алматы энергетика және байланыс университеті, Байтұрсынов көшесі, 126/1, Алматы, Қазақстан

²Bes Saiman Group, ул. Тулебаева, 38, Алматы, Қазақстан

³Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті, Сәтбаев к-сі, 22, Алматы, Қазақстан

⁴Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даңғ., 71, Алматы, Қазақстан

АНДАТПА

Алдын ала өңделген биомассаны (бидай кебегі, бидай сабаны, арпа сабаны, күріш қауызы) гидротермиялық карбонизациялау нәтижелері келтірілген және карбонизация процесін қамтамасыз ететін параметрлер алынған. Алынған көміртекті құрылымдардың морфологиялық, құрылымдық және элементтік құрамын физика-химиялық әдістермен зерттеу нәтижелері берілген. Өсімдік қалдықтарының биомассасы негізінен көмірсулардан, талшықтардан және ақуыздардан тұрады. Сондықтан, жаңа қолданбалар үшін үнемді өнімдер шығару үшін биоқалдықтар көміртегі негізіндегі материалдарға айналдырылуы мүмкін. Таңдалған биомасса Қазақстан Республикасында көп, кең таралғанақ қол жетімді және бір-бірімен байланысатын үш түрлі полимерлерден тұратын көп қабатты құрылымға ие: целлюлоза, гемицеллюлоза және лигнин. Гидротермиялық процесс кезінде жоғары концентрлі ыстық сілтінің ерітіндісі балауызды біртіндеп сабындап, гемицеллюлоза мен лигнинді ерітеді, ал кристалдық целлюлоза ішінара ыдырайды, бірақ ерімейді. Гемицеллюлоза мен лигнин жойылғаннан кейін целлюлоза микрофибрилдері арасындағы байланыстар әлсірейді. Қалған целлюлоза одан әрі карбонизация процесіне ұшырайды. Алынған мәліметтер бастапқы биомасса үшін де, синтезден кейінгі өнім үшін де параметрлер мен синтез әдісін, өңдеу техникасын дұрыс таңдау туралы қорытынды жасауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: биомасса қалдықтары, бидай сабаны, арпа сабаны, бидай кебегі, күріш қауызы, гидротермиялық карбонизация, гидрокөмір

Study of the properties of carbon materials obtained from plant biomass by hydrothermal carbonization as initial precursors for the production of graphene-like structures

N.G. Prikhodko¹, M.A. Yeleuov², A.A. Abdisattar³, K. Askaruly^{1,3}, A.B. Tolynbekov⁴, A.T. Taurbekov⁴

¹Almaty University of Energy and Communications named after G. Daukeev, 126/1, Baitursynov str., Almaty, Kazakhstan

²Bes Saiman Group, 38, Tulebayeva str., Almaty, Kazakhstan

³Satpayev University, 22, Satpayev str., Almaty, Kazakhstan

⁴al-Farabi Kazakh National University, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

The results of hydrothermal carbonization of pre-treated biomass (wheat bran, wheat straw, rice husk, barley straw) are presented and the parameters that ensure the carbonization process are obtained. The results of studying the morphological, structural and elemental composition of the obtained carbon structures using physical and chemical methods are presented. Plant waste biomass mainly consists of carbohydrates, fiber and proteins. Therefore, biowaste can be converted into carbon-based materials to produce cost-effective products for new applications. The selected biomass is abundant in the Republic of Kazakhstan, widespread and easily accessible, and has a multi-layered layer structure consisting of three different polymers that bind to each other: namely, cellulose, hemicellulose and lignin. During the hydrothermal process, a highly concentrated hot alkali solution gradually saponifies the wax and dissolves hemicellulose and lignin, while crystalline cellulose is partially degraded but not dissolved. After hemicellulose and lignin are removed, the bonds between cellulose microfibrils are weakened. The remaining cellulose is further subjected to a carbonization process. The data obtained allowed us to draw a conclusion about the correct choice of parameters and synthesis method, processing technique for both the initial biomass and the product after synthesis.

Key words: biomass waste, wheat straw, barley straw, wheat bran, rice husk, hydrothermal carbonation, hydrochar