

Химическая модификация биоугля для получения сорбентов с заданными свойствами

*Н.В. Грачева, Н.О. Сиволобова, Ю.Н. Картушина, Н.А. Селезнева,
О.А. Мишустин, С.Б. Хантимирова*

Волгоградский государственный технический университет

Аннотация: В работе представлен анализ методов химической модификации биоугля. Рассмотрены особенности кислотной и основной модификации, модификации перекисью водорода, особенности сульфонирования, аминирования, импрегнирования оксидами металлов и магнитизации. Показано, что метод, технологические параметры процесса и природа модифицирующего агента оказывают влияние на химический состав, структуру модифицированного угля, его пористость, размер пор и общую удельную площадь поверхности. Сочетание этих факторов позволяет получить сорбенты для очистки сточных на основе биоугля с заданными свойствами для сорбции определенной группы загрязняющих веществ или нескольких групп загрязняющих веществ различной природы.

Ключевые слова: биоуголь, химическая модификация, сорбционные свойства, пористость, размер пор.

Загрязнение воды, вызванное антибиотиками, биогенными элементами, пестицидами, нефтепродуктами и потенциально токсичными элементами является одной из острых проблем современности, приводящей к нарушению нормального функционирования водных систем и снижению их потенциала самовосстановления. Сорбционная очистка относится к наиболее эффективным методам, используемым для решения проблемы загрязнения природных и сточных вод. Ассортимент сорбентов, используемых в настоящее время для очистки природных и сточных вод, достаточно многообразен [1, 2]. Биоуголь считается одним из наиболее перспективных материалов для устранения широкого спектра загрязнителей окружающей среды [2]. Биоуголь – это твердый углеродистый материал, получаемый термохимической конверсией углеродсодержащего сырья, в качестве которого используют твёрдые отходы, подстилку для животных, древесную биомассу и отходы агропромышленного комплекса.

К достоинствам биоугля относится высокая эффективность, возможность многократного использования, несложная регенерация и утилизация. Преимуществом этого материала является возможность модификации его химического состава и структуры для получения требуемых свойств в зависимости от природы загрязнителя [3, 4]. Модификация биоугля может быть осуществлена физическими и химическими методами. Физические методы модификации просты и дешевы, но менее эффективны, чем химические.

Цель работы – провести анализ методов химической модификации биоугля с фокусом на химические и структурные изменения и оценку области использования модифицированных материалов.

Химическая модификация биоугля предполагает введение в биоуголь различных химических агентов, приводящих к изменению существующих и образованию новых разнообразных поверхностных функциональных групп, образованию пор, изменению удельной поверхности материала. Химическая активация биоугля проводится путем замачивания или суспендирования биоугля в растворе химического агента при определенном соотношении, при температуре от 20°C до 120°C в течение определенного времени [5]. В конце модификации биоуголь промывают основанием/ кислотой и деионизированной водой до нейтрализации кислотного/ щелочного pH, что также позволяет удалить химические вещества, оставшиеся в карбонизированном образце, и освободить за счет вымывания новые поры.

Различают следующие виды химической модификации биоугля: кислотную, щелочную, сульфонирование (сульфирование), аминирование, пропитку минеральными соединениями (солями и оксидами металлов) и намагничивание (магнетизацию) [5].

Исследования кислотной обработки биоугля в основном сосредоточены на использовании фосфорной, серной, соляной кислот и перекиси водорода.

При обработке биоугля фосфорной кислотой в условиях повышенной температуры происходит химическая реакция между углеродом и кислотой с образованием фосфора, воды и угарного газа и высвобождением большого количества пор [5]. Высокое соотношение кислота: биоуголь или высокая температура модификации значительно увеличивают пористую структуру биоугля, уменьшая количество микропор и создавая больше мезо- и макропор [5]. Частично фосфорная кислота окисляет углерод ароматических колец, увеличивая количество существующих (гидроксильные, карбоксильные) и образуя новые фосфорсодержащие функциональные группы на поверхности и внутри пор. Новые фосфорсодержащие группы могут привести к незначительному уменьшению площади поверхности из-за блокировки некоторых микропор, что нивелируется термической обработкой. Модификация биоугля фосфорной кислотой повышает его сорбционные свойства за счет поверхностной адсорбции [6]. Кроме того, сильно отрицательная поверхность модифицированного биоугля благодаря наличию новых кислородных и фосфорсодержащих функциональных групп способствует адсорбции положительно заряженных ионов, таких как метиленовый синий или тяжелые металлы [7]. Модифицированный биоуголь также сорбирует с высокой эффективностью пестициды и гидрофобные загрязнители за счет первичных π - π дисперсионных взаимодействий, высоко полярных связей и сил Ван-дер-Ваальса [8].

Концентрированная азотная кислота тоже активно используется в качестве окисляющего модификатора. Обработка биоугля азотной кислотой увеличивает количество структур, содержащих нитрогруппы и нитратные комплексы [5]. Окисленные азотной кислотой биоугли характеризуются высокой сорбционной способностью по отношению к тяжелым металлам и метиленовому синему [5].

Модифицирующее действие соляной кислоты проявляется в

преобразовании карбонильных и карбоксильных групп биоугля в фенольные, эфирные и лактонные группы [9]. При активации биоугля соляной кислотой на его поверхности индуцируется положительный заряд, увеличивается количество мезопор, что способствует улучшению сорбционных свойств по отношению к таким органическим и неорганическим загрязнителям, как метиленовый синий, нитраты и гидрированные оксиды металлов [5].

Модификация биоугля перекисью водорода обеспечивает образование значительного количества кислородсодержащих функциональных групп: гидроксильных, карбоксильных и лактонных [10]. При этом количество гидроксильных групп линейно возрастает с увеличением концентрации перекиси [10]. Кроме того, путем каталитической конверсии на поверхности углерода происходит образование устойчивых свободных резонансно-стабилизированных радикалов: семихинонов, феноксилов и циклопентадиенилов [11]. Модифицированные перекисью биоугли эффективны в отношении тяжелых металлов за счет высокого содержания кислородсодержащих функциональных групп [5]. Наличие свободных радикалов на поверхности биоугля способствуют окислению органических загрязнителей при очистке воды [12].

Щелочная модификация проводится путем замачивания или суспендирования биоугля в растворе щелочей нужной концентрации при температуре от 25°C до 100°C. Гидроксид калия и гидроксид натрия являются наиболее распространенными химическими агентами, используемыми для щелочной активации биоугля [13]. Обработка гидроксидом калия биоугля с последующей термической обработкой связаны с восстановительной и окислительной модификацией, что приводит к развитию микро- и мезопористости [5]. Увеличение соотношения гидроксида калия: биоуголь обеспечивает увеличение удельной площади поверхности биоугля. В целом, активация гидроксидом калия смещает средний диаметр пор в меньший

диапазон и в основном приводит к образованию микропор [14]. Согласно Tseng (2006) использование гидроксида натрия для щелочной модификации предпочтительнее, так как требуется меньше активирующего агента, процесс более дешевый и экологичный [15]. По сравнению с модификацией гидроксидом калия, модификация гидроксидом натрия обеспечивает формирование мезопористой структуры биоугля [15]. На биоугле из скорлупы кокосового ореха, модифицированном гидроксидом натрия, показана высокая эффективность сорбции метиленового синего в широком диапазоне концентраций [16], что указывает на перспективность модификации биоугля гидроксидом натрия для получения сорбента для очистки вод для удаления красителей и органических загрязнителей.

Сульфонирование биоугля – метод модификации биоугля дымящей серной кислотой при относительно низкой температуре ($<150^{\circ}\text{C}$) [17]. Sajjadi и др. (2018) указали на возможность использования модифицированного серной кислотой древесного угля в качестве адсорбента нефти [5].

Поверхностное аминирование, добавление основных аминогрупп на поверхности, используется для повышения эффективности адсорбции биоуглем углекислого газа и ионов металлов [5].

Достаточно новым и перспективным направлением модификации биоугля с целью повышения эффективности сорбции анионных загрязнителей является импрегнирование в структуру оксидов металлов [5, 18]. Обработка металлами обычно осуществляется путем перемешивания биоугля с раствором, содержащим соли металлов (например, хлориды магния, алюминия, железа), или с суспензией, содержащей оксиды металлов (например, оксиды марганца, кальция, магния, цинка и др.), при комнатной температуре в течение нескольких минут, с дальнейшим фильтрованием и сушкой при комнатной температуре [5, 18]. Модифицированный оксидом марганца биоуголь имеет высокую сорбционную активность по отношению к

тяжелым металлам и мышьяку [19, 20]. Показано, что модифицированные оксидом цинка биоугли проявляют высокую адсорбционную активность по отношению метиленовому синему и кислотному оранжевому [21].

Магнетизация биоугля используется с целью облегчения и удешевления отделения мелких частиц биоугля из суспензии [22, 23]. Магнитно-модифицированные биоугли образуют ферромагнитные частицы и могут быть легко отделены от суспензии с помощью внешнего магнита. Методы синтеза магнитных биоуглей включают: прямой пиролиз биомассы, насыщенной солями металлов, жидкофазное соосаждение солей железа (Fe^{2+})/ (Fe^{3+}) и восстановление соли железа боргидридом [5, 24]. Магнитно-модифицированные биоугли обладают высокой сорбционной способностью по отношению к металлам, металлоидам и ароматическим соединениям [5, 24].

Таким образом, химическая модификация биоугля является эффективным способом регулирования его сорбционных свойств. Кислотная модификация обеспечивает получение эффективных сорбентов тяжелых металлов и положительно заряженных органических молекул среднего размера. В зависимости от природы кислоты модификация может приводить к увеличению сорбционной активности в отношении пестицидов, гидрофобных органических загрязнителей и неорганических анионов. Модифицированные перекисью водорода биоугли эффективны в отношении тяжелых металлов и обеспечивают окисление органических загрязнителей при очистке воды. Модифицированные биоугли гидроксидом калия проявляют сорбционную активность в отношении тяжелых металлов, а гидроксидом натрия – в отношении красителей и органических загрязнителей. Сульфонированные биоугли могут быть использованы в качестве адсорбента нефти. Модифицированные оксидом марганца биоугли имеют высокую сорбционную активность по отношению к тяжелым

металлам и мышьяку, а оксидом цинка – к красителям. Магнетизация биоугля используется с целью облегчения и удешевления отделения мелких частиц биоугля из суспензии. Магнитно-модифицированные биоугли обладают высокой сорбционной способностью по отношению к металлам и металлоидам и ароматическим соединениям.

Литература

1. Сиволобова Н. О., Грачева Н. В., Жашуева К. А., Сикорская А. В. Адсорбционные материалы на основе лузги подсолнечника // Инженерный вестник Дона, 2017, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2017/4035.

2. Murtaza G., Ahmed Z., Dai D-Q., Iqbal R., Bawazeer S., Usman M., Rizwan M., Iqbal J., Akram M.I., Althubiani A.S., Tariq A. and Ali I. A review of mechanism and adsorption capacities of biocharbased engineered composites for removing aquatic pollutants from contaminated water // Front. Environ. Sci., 2022, Vol. 10. URL: [10.3389/fenvs.2022.1035865](https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.1035865).

3. Banerjee S., Mukherjee S., LaminKa-ot A., Joshi, S. R., Mandal, T., & Halder, G. Biosorptive uptake of Fe^{2+} , Cu^{2+} and As^{5+} by activated biochar derived from *Colocasia esculenta*: isotherm, kinetics, thermodynamics, and cost estimation // J Adv Res. 2016. №7. pp. 597–610.

4. Huang W.-H., Lee D.-J., Huang C. Modification on biochars for applications: A research update // Bioresour. Technol., 2022, 124100 URL: [10.1016/j.biortech.2020](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020).

5. Sajjadi B., Zubatiuk T., Leszczynska D., Leszczynski J., Chen W. Y. Chemical activation of biochar for energy and environmental applications: a comprehensive review // Rev. Chem. Eng., 2018, 0 (0) URL: [10.1515/revce-2018-0003](https://doi.org/10.1515/revce-2018-0003).

6. Tsang D.C.W., Hu J., Liu M.Y., Zhang W., Lai K.C.K., Lo I.M.C. Activated carbon produced from waste wood pallets: adsorption of three classes of dyes // Water Air Soil Pollut. 2007. №184. pp. 141–155.

7. Peng H., Gao P., Chu G., Pan B., Peng J., Xing B. Enhanced adsorption of Cu (II) and Cd (II) by phosphoric acid-modified biochars // Environ Pollut. 2017. Vol. 229. pp. 846–853.
 8. Taha S.M., Amer M.E., Elmarsafy A.E., Elkady M.Y. Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water // J Environ Chem Eng. 2014. № 2. pp. 2013–2025.
 9. Chen J.P., Wu S. Acid/base-treated activated carbons: characterization of functional groups and metal adsorptive properties // Langmuir. 2004. № 20. pp. 2233–2242.
 10. Zuo X., Liu Z., Chen M. Effect of H₂O₂ concentrations on copper removal using the modified hydrothermal biochar // Bioresour Technol. 2016. Vol. 207. pp. 262–267.
 11. Lomnicki S., Truong H., Vejerano E., Dellinger B. Copper oxide-based model of persistent free radical formation on combustion derived particulate matter // Environ Sci Technol. 2008. №42. pp. 4982–4988.
 12. Fang G., Gao J., Liu C., Dionysiou D.D., Wang Y., Zhou D. Key role of persistent free radicals in hydrogen peroxide activation by biochar: implications to organic contaminant degradation // Environ Sci Technol. 2014. № 48. pp. 1902–1910.
 13. Cha J.S., Park S.H., Jung S.-C., Ryu C., Jeon J.-K., Shin M.-C., Park Y.-K. Production and utilization of biochar: A review // J Ind Eng Chem. № 40. pp. 1–15.
 14. Tseng R.L., Tseng S.K. Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob // J. Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 287(2). pp. 428–437.
 15. Tseng R.-L. Mesopore control of high surface area NaOH-activated carbon. J. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 303. pp. 494-502.
-

16. Cazetta A.L., Vargas A.M.M., Nogami E.M., Kunita M.H.; Guilherme M.R., Martins A.C.; Silva T.L.; Moraes Ju.C.G.; Almeida V.C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption // *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 174 (1). pp. 117–125.

17. Yu J.T., Dehkhoda A.M., Ellis N. Development of Biochar-based Catalyst for Transesterification of Canola Oil // *Energy & Fuels.* 2011. №25 (1). pp. 337–344.

18. Ahmed M.B., Zhou J.L., Ngo H.H., Guo W., Chen M. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater // *Bioresour. Technol.* 2016. Vol. 214. pp. 836–851.

19. Wan C., Jiao Y., Li J. Core-shell composite of wood-derived biochar supported MnO₂ nanosheets for supercapacitor applications // *RSC Adv.* 2016. № 6. pp. 64811–64817.

20. Wang S., Gao B., Li Y., Mosa A., Zimmerman A.R., Ma L.Q., Harris W.G., Migliaccio K.W. Manganese oxide-modified biochars: preparation, characterization, and sorption of arsenate and lead // *Bioresour. Technol.* 2015. Vol. 181. pp. 13–17.

21. Nourmoradi H., Ghiasvand A., Noorimotlagh Z. Removal of methylene blue and acid orange 7 from aqueous solutions by activated carbon coated with zinc oxide (ZnO) nanoparticles: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study // *Desalination Water Treat.* 2014. Vol. 55. pp. 1-11.

22. Wang S., Tang Y., Li K., Mo Y., Li H., Gu Zh. Combined performance of biochar sorption and magnetic separation processes for treatment of chromium-contained electroplating wastewater // *Bioresour. Technol.* Vol. 174. pp. 67–73.

23. Wang S., Tang Y., Chen C., Wu J., Huang Z., Mo Y., Zhang K., Chen J. Regeneration of magnetic biochar derived from eucalyptus leaf residue for lead (II) removal // *Bioresour. Technol.* 2015. Vol. 186. pp. 360-364.

24. Devi P., Saroha A.K. Synthesis of the magnetic biochar composites for use as an adsorbent for the removal of pentachlorophenol from the effluent // Bioresour. Technol. 2014. Vol. 169. pp. 525–531.

References

1. Sivolobova N.O., Gracheva N.V., Zhashuyeva K.A., Sikorskaya A.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2017, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2017/4035.

2. Murtaza G., Ahmed Z., Dai D-Q., Iqbal R., Bawazeer S., Usman M., Rizwan M., Iqbal J., Akram M.I., Althubiani A.S., Tariq A. and Ali I. Frontiers in Environmental Science, 2022, Vol. 10. URL: 10.3389/fenvs.2022.1035865.

3. Banerjee S., Mukherjee S., LaminKa-ot A., Joshi, S. R., Mandal, T., & Halder, G. Journal of Advanced Research. 2016. №7. pp. 597–610.

4. Huang W.-H., Lee D.-J., Huang C. Bioresource Technology, 2022, 124100. URL: 10.1016/j.biortech.2020.

5. Sajjadi B., Zubatiuk T., Leszczynska D., Leszczynski J., Chen W. Y. Reviews in Chemical Engineering, 2018, 0(0). URL: 10.1515/revce-2018-0003.

6. Tsang D.C.W., Hu J., Liu M.Y., Zhang W., Lai K.C.K., Lo I.M.C. Water, Air, and Soil Pollution. 2007. №184. pp. 141–155.

7. Peng H., Gao P., Chu G., Pan B., Peng J., Xing B. Environmental Pollution. 2017. Vol. 229. pp. 846–853.

8. Taha S.M., Amer M.E., Elmarsafy A.E., Elkady M.Y. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2014. № 2: pp. 2013–2025.

9. Chen J.P., Wu S. Langmuir. 2004. № 20. pp. 2233–2242.

10. Zuo X., Liu Z., Chen M. Bioresource Technology. 2016. Vol. 207. pp. 262–267.

11. Lomnicki S., Truong H., Vejerano E., Dellinger B. Environmental Science & Technology. 2008. №42. pp. 4982–4988.

12. Fang G., Gao J., Liu C., Dionysiou D.D., Wang Y., Zhou D. *Environmental Science & Technology*. 2014. № 48. pp. 1902–1910.
13. Cha J.S., Park S.H., Jung S.-C., Ryu C., Jeon J.-K., Shin M.-C., Park Y.-K. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. № 40. pp. 1–15.
14. Tseng R.L., Tseng S.K. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. Vol. 287(2). pp. 428–437.
15. Tseng R.-L. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. Vol. 303. pp. 494-502.
16. Cazetta A.L., Vargas A.M.M., Nogami E.M., Kunita M.H.; Guilherme M.R., Martins A.C.; Silva T.L.; Moraes Ju.C.G.; Almeida V.C. *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vol. 174(1). P. 117–125.
17. Yu J.T., Dekhoda A.M., Ellis N. *Energy & Fuels*. 2011. №25(1). pp. 337–344.
18. Ahmed M.B., Zhou J.L., Ngo H.H., Guo W., Chen M. . *Bioresource Technology*. 2016. Vol. 214. pp. 836–851.
19. Wan C., Jiao Y., Li J. *RSC Advances*. 2016. № 6. pp. 64811–64817.
20. Wang S., Gao B., Li Y., Mosa A., Zimmerman A.R., Ma L.Q., Harris W.G., Migliaccio K.W. *Bioresource Technology*. 2015. Vol. 181. pp. 13–17.
21. Nourmoradi H., Ghiasvand A., Noorimotlagh Z. *Desalination and Water Treatment*. 2014. Vol. 55. pp. 1-11.
22. Wang S., Tang Y., Li K., Mo Y., Li H., Gu Zh. *Bioresource Technology*. Vol. 174. pp. 67–73.
23. Wang S., Tang Y., Chen C., Wu J., Huang Z., Mo Y., Zhang K., Chen J. *Bioresource Technology*. 2015. Vol. 186. pp. 360-364.
24. Devi P., Saroha A.K. *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 169. pp. 525–531

Дата поступления: 28.10.2024

Дата публикации: 5.12.2024
