

УДК 66:621.762:666:678:677.4

До Дьк Хуэн, Переселенцева Л.Н., Вишняков Л. Р.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПИРОЛИЗА БАМБУКА С ДОБАВКАМИ
ХЛОРИДА НАТРИЯ**

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, г. Киев, 03142, Украина, E-mail: leonvish@ipms.kiev.ua

Дослідження закономірності термодеструкції бамбуку при температурах 100-800 °С методом інфрачервоної спектроскопії та рентгенівської дифрактометрії. Встановлено, що застосування каталітичної домішки NaCl, сприяє підвищенню кількості вуглецевого залишку аморфної структури за рахунок деструкції складових бамбуку-целюлози і лігніну.

Введение. Бамбук относится к злаковым растениями и широко распространен в странах Юго-Восточной Азии. Это - быстро растущая культура, поэтому интерес к ней оправдан как к сырью для полезной переработки.

В составе бамбука содержится до 50% масс. целлюлозы, до 25-30% масс. лигнина, до 25% масс. гемицеллюлозы, кроме того, в бамбуке содержатся экстрактивные вещества и зола [1-2]. Бамбук является природным композиционным материалом, в котором целлюлозные волокна (диаметром около 10 мкм) скреплены лигнином матрицей [1-3]. Структура бамбука (рис. 1) характеризуется наличием открытой системы каналов и пор, которая сохраняется в углеродном остатке после пиролиза (бамбуковый углерод).

В бамбуке содержится до 50 % углерода, поэтому он является, как и другие виды растительного сырья или отходы его переработки, привлекательным источником углеводов и углерода. В настоящее время интенсивно ведутся работы по получению из различных биомасс жидких и газообразных углеводов [4]. Не менее перспективны работы по получению твердого углерода, в том числе наноструктурного. Особенно актуальными исследованиями является поиск эффективных способов переработки биомасс методом термического разложения, когда изменяя температуру, скорость, среду в процессах пиролиза и используя те или иные каталитические добавки, можно влиять не только на массовый выход продуктов пиролиза, но и на свойства и структурное состояние продукта. Известны также работы по исследованию и получению бамбукового углерода и других материалов из него, например, карбида кремния [5-7]. Однако системные исследования по получению углерода и др. материалов из бамбука немногочисленны.

В связи с изложенным цель настоящего исследования состояла в изучении влияния добавок хлорида натрия на закономерности пиролиза бамбука и структуру синтезированного углеродного продукта.

Методы исследования. В качестве исходного материала использовали бамбуковую стружку, высушенную при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Размер частиц стружки составлял 5-10 мм при толщине до 1 мм. В качестве каталитической добавки использовали хлорид натрия. Согласно работам [8-10] применение этого катализатора при пиролизе древесины, включая бамбук, способствует значительному увеличению выхода карбонизованного продукта.

Катализатор вводили путем пропитки стружки кипящим 20% водным раствором хлорида натрия, после пропитки стружку снова высушивали при той же температуре. Пиролиз стружки осуществляли в графитовом реакторе в токе аргона в интервале температур 200 - 800 °С, время выдержки при максимальной температуре составляло 30 мин.

ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрометре Bruker EQUINOX-55 в области длин волн 500-3500 см⁻¹. Для измерений, порошок исследуемого вещества тщательно смешивался с порошком KBr в соотношения (1:300) мг. Полученную смесь спрессовывали в

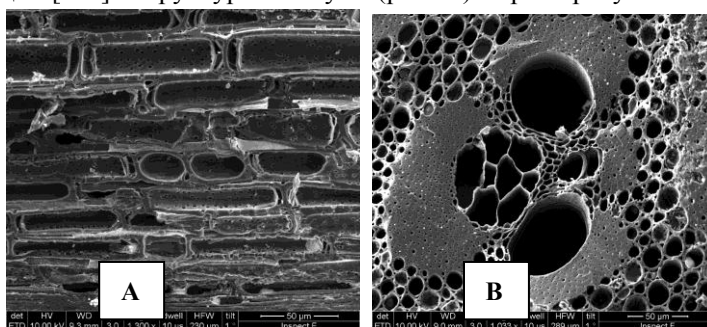


Рис. 1. Типичный SEM-изображения бокового сечения (А) и поперечного сечения бамбук (В).

прозрачные таблетки диаметром 10 мм и высотой 2 мм. Рентгенофазовые исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в излучении $\text{CuK}\alpha$. Исследования структуры проводили с помощью сканирующего микроскопа (INSPECT F50-FEI).

Результаты исследований. На рис. 2 и табл. 1 представлены ИК-спектры высушенной стружки бамбука

В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы, отражающие сложный состав и строение бамбука. По данным исследований химического состава и строения древесных пород и травянистых культур [11] типичный ряд характерных полос для лигнина такой: 3440-3450; 1710-1730; 1595-1610; 1500-1520; 1460-1470; 1425-1430; 1365; 1330-1340; 1035-1070; 815-850 cm^{-1} . Наиболее интенсивной для всех злаковых культур является полоса в области 1125-1135 cm^{-1} . Для целлюлозы характерны следующие полосы поглощения: ~3400; 2900; 1635; 1438; 1380 1163; 1060; 900 cm^{-1} . В низкочастотной области 400-700 cm^{-1} расположены структурно-чувствительные полосы с нечетко выраженными максимумами, которые исчезают в случае разрушения кристаллической структуры целлюлозы. ИК-спектр гемицеллюлоз близок к спектру целлюлозы.

В табл. 1 полосы поглощения бамбука отнесены к функциональным группам основных компонентов бамбука, из которых видно, что наши данные вполне согласуются с данными других исследователей.

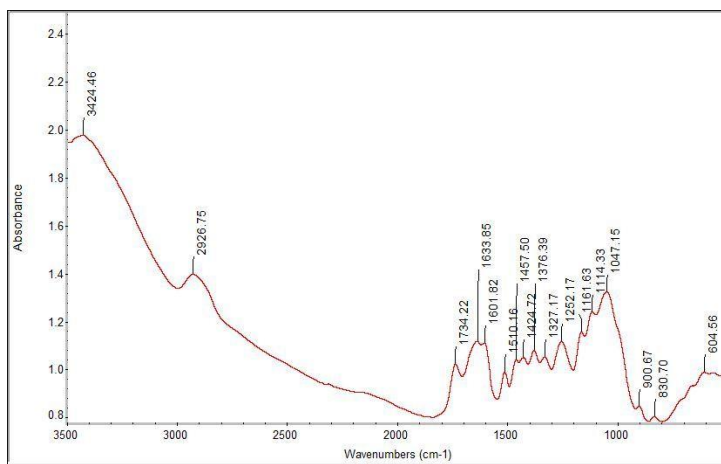


Рис 2. ИК-спектры исходного бамбука после сушки при 100°C
Влияние хлорида натрия на процессы термической деструкции бамбука

в табл. 2, можно утверждать следующее. Насыщение бамбука хлоридом натрия путем пропитки кипящим раствором с последующей сушкой при 100 °C приводит существенным изменениям ИК-спектра бамбука, которые состоят в некотором смещении частот полос поглощения, а также значительном увеличении интенсивности практически всех полос поглощения спектра бамбука (рис. 4). При повышении температуры отжига до 200 °C наблюдаются признаки деструкции бамбука, которые проявляются в исчезновении полос поглощения, таких как: 2919, 1733, 1635, 1463, 1381, 1330, 1162, 1114, 1049 и 897 cm^{-1} . Такие полосы характеризуют гидроксильные, сложноэфирные группы и относятся к гемицеллюлозе и частично - к целлюлозе и лигнину. Влияние добавок хлорида натрия проявляется в смещении частот поглощения и значительном уменьшении интенсивности полос поглощения 2919, 1735, 1636 cm^{-1} .

Таблица 1 ИК-спектры исходного бамбука, Частота ИК-поглощения, ν , cm^{-1}

Полосы (cm^{-1})	Функциональные группы		
	Лигнин	Целлюлоза	Гемицеллюлоза
3410-3460 (с.)	гидроксильные группы (ОН), вовлеченные в водородные связи	в.к. (ОН), участвующий в меж-и внутримолекулярных Н-связей	Гидроксильные группы (ОН)
2919(с.)	в.к. (С-Н) в метильных и метиленовых группах.		
1734 (ср.)	в.к. (С=О) в кетонах, карбонильных группах		в.к. (С=О) в сложноэфирных

		группах	
1635 (ср.)		д.к. (Н-О-Н) кристаллизационной воды	
1604(ср.) 1512(сл.)	в.к. (С-С) в ароматических кольцах		
1463(ср.)	(С-Н) алифатических связей	д.а.к. (С-Н) в в метильных и метиленовых группах	
1425(ср.)	Скелетное в.к. (С-С) ароматического кольца	д.а.к. (С-Н) в метоксильных группах	д.к. СН ₂ связи
1381(ср.)		д.с.к. (СН ₃) в метиловых группах	д.к. концевых СН ₃ в ацильных группах
1330(ср.)		д.к. (О-Н) в метиленовой группах	д.к. (СН ₂) связи
1210- 1270(ср.)	д.к. (О-Н) связей в фенолах и в.к. (С-О) связей		
1162(с.)		в.а.к мостика (-С-О-С) пиранозного кольца	
1114(с.)		в.к. (С-О) глю копиранозного кольца	
1049(с.)		в.к. С-О связей в СН ₃ -ОН группах	
897 (сл.)		в.с.к. (С-О-С) мостика+и.к (С-Н) пиранозного кольца	
830 (сл.)		глю копиранозные кольца	
608 (сл.)		Скелетное в.к. С-С	

*Принятые сокращения тут и далее: с. – сильный, ср. – средний, сл. – слабый; в.к.: валентное колебание, д.а.к.: деформационное асимметричное колебание, д.с.к.: деформационное симметричное колебание, д.к.: деформационное колебание, в.а.к.: валентное асимметричное колебание

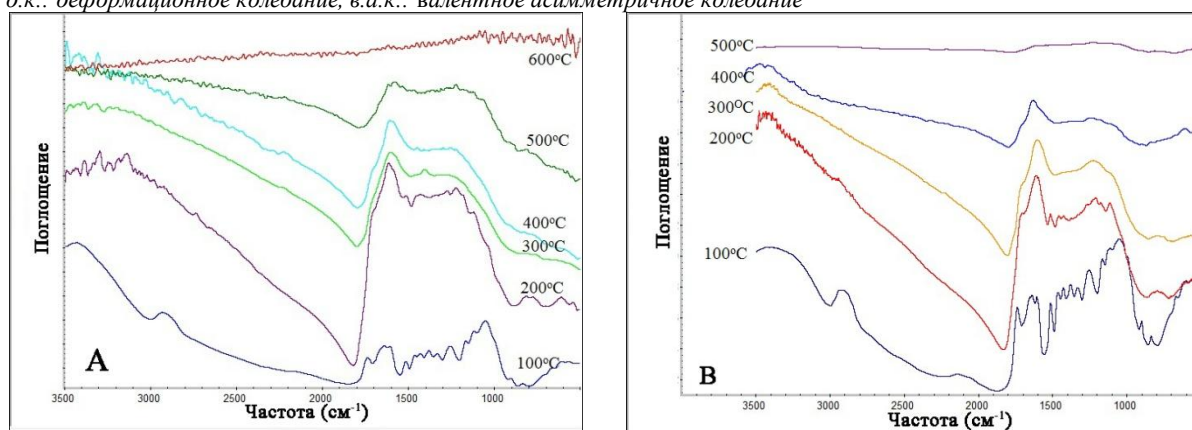


Рис. 3. ИК-спектры бамбука (А) и бамбука с добавками катализатора (В) в зависимости от температуры отжига.

В интервале 200-300°C наблюдается дальнейшее уменьшение количества полос поглощения – в спектре сохраняются полосы: 3400-3320 см^{-1} , ~1600, ~1400, ~1270 см^{-1} , которые относятся к функциональным группам для лигнина. Влияние добавок хлорида натрия сказывается в исчезновении полос, характерных для бамбука, подвергнутого деструкции при данной температуре: 1400 см^{-1} и в значительном (от сильного до слабого) ослаблении сохранившихся полос поглощения 1225 см^{-1} . При температурах 400–500°C в спектре бамбука сохраняются полосы поглощения ~1600, ~1252 см^{-1} , характерные для связей (-С-С-) и (С-О) в функциональных группах лигнина. Влияние добавки хлорида натрия сказывается в ослаблении полос ~1623, ~1235 см^{-1} , относящихся к функциональным группам ароматического кольца и фенола при температуре 400°C, а при температуре 500°C они и вовсе исчезают.

Таким образом можно утверждать, что процесс деструкции бамбука под влиянием добавок хлорида натрия смещается в сторону более низких температур. Этот процесс практически завершается при температуре 500°C, в то время как деструкция бамбука без добавки хлорида натрия не завершается при температуре 500°C – сохраняются слабые полосы 1568 см^{-1} и 1218 см^{-1} , которые исчезают лишь при 600°C (рис. 3).

Понижение температуры термической деструкции бамбука под влиянием каталитической добавки хлорида натрия приводит,

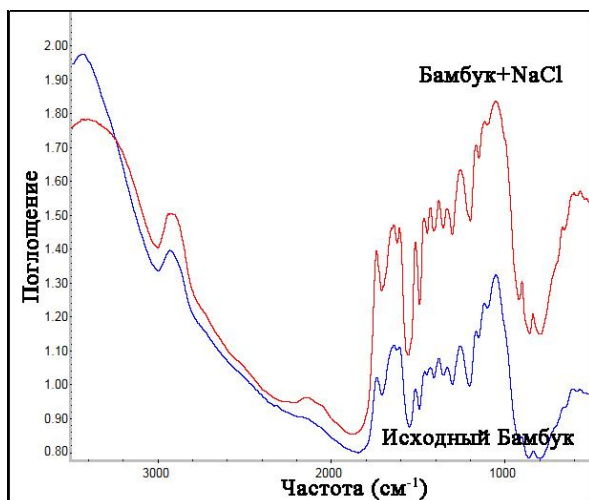


Рис. 4. Спектры бамбука и бамбука с добавкой хлорида аммония после отжига при 100°C.

как показано в нашей работе [10] и других исследователей [9], к существенному увеличению выхода карбонизованного остатка. Хорошо известен факт [12], что использование катализаторов при получении углеродных материалов из целлюлозы снижает температуры деструкции. Это приводит к уменьшению образования газообразных продуктов и увеличению выхода карбонизованного твердого остатка. Очевидно, что хлорид натрия обладает каталитической активностью не только при термической деструкции целлюлозы, но и лигнина. Поскольку

содержание углерода в лигнине составляет примерно 60 % (в целлюлозе – до 40%), каталитическая деструкция лигнина дает существенную прибавку к выходу углерода при пиролизе бамбука.

Таблица 2. ИК-спектры бамбука после пропитки хлоридом натрия и сушки при

Частота ИК-поглощение, ν , см ⁻¹	Температура									
	100°C		200°C		300°C		400°C		500°C	
	Чистый бамбук	Бамбук +NaCl	Чистый бамбук	Бамбук +NaCl	Чистый бамбук	Бамбук +NaCl	Чистый бамбук	Бамбук +NaCl	Чистый бамбук	Бамбук +NaCl
3410-3460(с.)	3410-3460(с.)	3430-3290(с.)	3430-3290(с.)	3385-3200(с.)	3443(с.)					
2919(с.)	2919(ср.)									
1733(ср.)	1735(сл.)									
1635(ср.)	1636(ср.)									
1604(ср.)	1603(ср.)	1609(с.)	1611(ср.)	1600(ср.)	1604(ср.)	1600(сл.)	1623(сл.)	1568(сл.)		
1512(сл.)	1510(ср.)	1509(сл.)	1511(сл.)							
1463(ср.)	1461(ср.)		1453(сл.)							
1425(ср.)	1424(ср.)	1420(ср.)	1427(сл.)	1400(сл.)						
1381(ср.)	1376(ср.)									
1330(ср.)	1329(ср.)									
1210-1270(ср.)	1250(с.)	1271(ср.) 1210(ср.)	1207(ср.)	1270(сл.)	1225(сл.)	1252(сл.)	1235(сл.)	1218(сл.)		
1162(с.)	1161(с.)									
1114(с.)										
1049(с.)	1048(с.)									
897(сл.)	897(сл.)									
833(сл.)	833(сл.)	805(сл.)	790(сл.)							
607(сл.)	664(сл.)	611(сл.)								

Рентгеновский дифракционный анализ.

На рис. 5 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов бамбука, подвергнутого термодеструкции. Дифрактограмма бамбука, пиролизованного при 800 °С, является типичной для биоуглерода, полученного из различных видов растительного сырья. Она характеризуется наличием характерных широких пиков при углах дифракции 22° и 44°, что свидетельствует о наличии в карбонизате, по крайней мере, двух составляющих – аморфного и нанокристаллического углерода. Дифрактограмма бамбука, карбонизованного с добавкой хлорида натрия, характеризуется пиками на углах: $2\theta=32^\circ, 46^\circ, 54^\circ, 56.5^\circ, 66.5^\circ, 75^\circ, 84^\circ$, которые относятся к хлориду натрия. Эта дифрактограмма свидетельствует о том, что полученный продукт находится в аморфном состоянии. Можно предположить, что наличие в карбонизате кристаллической компоненты связано с термодеструкцией кристаллической целлюлозы, а аморфный лигнин в основном является источником аморфного углерода. Поскольку лигнин претерпевает деструкцию при более высоких температурах, чем целлюлоза, то очевидно, что после карбонизации целлюлозы образуется карбонизованный лигнин. Повышение выхода углерода в целом за счет целлюлозы и лигнина при применении катализатора дает более высокое содержание именно аморфного углерода, что обуславливает соответствующий профиль дифрактограммы

Выводы. Изучены закономерности термодеструкции бамбука при температурах 100-800°С методом ИКС. Показано, что разложение компонентов протекает в различных температурных интервалах – разложение лигнина происходит при более высоких температурах, чем целлюлозы. Установлено, что применение хлорида натрия приводит к понижению температуры деструкции бамбука примерно на 200°С, т.е. хлорид натрия действует как катализатор не только целлюлозы, но и лигнина, что способствует значительному выходу карбонизованного остатка. Методом дифракционного анализа установлено, что хлорид аммония способствует образованию аморфного углерода.

Полученные результаты позволяют уточнить режимы производственной технологии пиролиза бамбука.

Литература

1. X. Li "Physical, Chemical and mechanical properties of bamboo and its utilization potential for fiberboard manufacturing" Thesis of M.S Chinese Academy of Forestry. May.
2. S. H. Li, Q. Y. Zeng, Y. L. Xiao, S. Y. Fu, B. L. Zhou, "Biomimicry of bamboo bast fiber with engineering composite materials," Mater. Sci. and Eng. C3 pp.125-130 (1995).
3. W. Yueping et al. «Structures of Bamboo Fiber for Textiles» Textile R. J. March 2010 vol.80 no.4 334-343
4. S.N. Naik, Vaibhav V. Goud, Prasant K. Rout and Ajay K. Dalai, Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010, vol. 14, issue 2, pages 578-597
5. Cheung TLY, Ng DHL. Conversion of bamboo to biomorphic composites containing silica and silicon carbide nanowires. J Am Ceram Soc 2007;90(2):559 - 64.
6. Zhu JT, Jia JC, Kwong FL, Ng DHL, Tjong SC. Synthesis of multiwalled carbon nanotubes from bamboo charcoal and the roles of minerals on their growth. Biomass Bioenerg 2012;36:12 - 9.
7. Jiang ZH, Zhang DS, Fei BH, Yue YD, Chen XH. Effects of carbonization temperature on the microstructure and electrical conductivity of bamboo charcoal. New Carbon Mater 2004;19(4):249 - 53.
8. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. М.: Лесная промышленность, 1990. 312 с., 1990
9. W.K. Tang and H.W. Eickner, effect of Inorganic Salts on Pyrolysis of Wood Cellulose and Lignin determined by differential thermal analysis, USDA Forest Service Research Paper FPL 82, Jan, 1967
10. До Дык Хуэн, С.Ф. Кораблев, Л.Р. Вишняков, Термический анализ стружки бамбука, пропитанной растворами функциональных и технологических добавок, вісник інженерної академії України (Bulletin of engineering academy of Ukraine). – Киев, 2012. - № 2. - с. 149-153
11. Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков и др.; Под ред. Н.Г. Базарновой. Барнаул: Методы исследования древесины и ее производных: Учебное пособие / Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
12. Конкин А. А., Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. - М.: Химия, 1974. - 367 с.: ил.

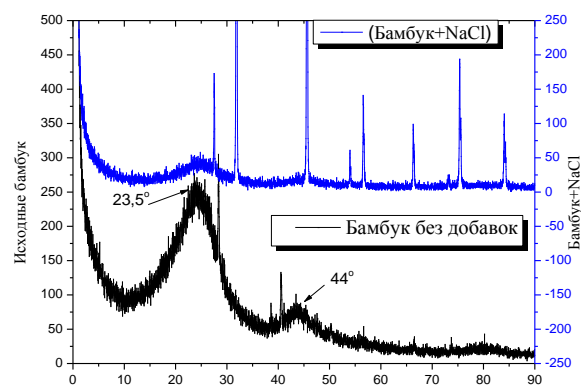


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов бамбука без добавок и бамбука с добавками хлорида натрия после карбонизации при 800 °С.