

УДК: 541.11

**ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ
ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ**

Б.Н. Кузнецов^{1,2}, Н.В. Чесноков^{1,2}, С.И. Цыганова¹, Н.М. Микова¹, И.П. Иванов¹,
Н.М. Иванченко¹

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск,*

e-mail: bnk@icct.ru

²*Сибирский федеральный университет, Красноярск*

Аннотация

Установлено, что основными факторами, определяющими выход и удельную поверхность пористых углеродных материалов (ПУМ), получаемых химической активацией древесины березы, являются природа модифицирующего агента и температура пиролиза. Дополнительное раскрытие пористой структуры продукта химической активации древесины происходит на стадии его водной обработки в результате удаления водорастворимых соединений.

Осуществлен подбор условий карбонизации древесины березы, модифицированной фосфорной кислотой, обеспечивающих получение пористых углеродных материалов с удельной поверхностью до 700 м²/г. ПУМ с наиболее высокой удельной поверхностью (свыше 2560 м²/г) получен путем водной отмывки продукта карбонизации при 400 °С модифицированной Н₃РО₄ древесины березы.

Максимальная удельная поверхность ПУМ, полученных пиролизом древесины березы, модифицированной КОН, достигает 1500 м²/г после карбонизации при 800 °С и последующей отмывки водой.

Модифицирование древесины березы хлоридом цинка смещает начало протекания интенсивных термохимических превращений древесины в

низкотемпературную область и приводит к увеличению удельной поверхности получаемых ПУМ в 10–25 раз при незначительном повышении их выхода по сравнению с исходной древесиной березы.

Введение

Производство пористых углеродных материалов (ПУМ) является одним из рациональных направлений утилизации отходов лесозаготовки и переработки древесины. В настоящее время возрастает интерес к получению микропористых сорбентов, способных эффективно сорбировать низкомолекулярные газы и проявлять молекулярно-ситовые свойства при разделении газовых смесей [1–4].

Для получения микропористых углеродных материалов эффективно использование методов химической активации исходного сырья. Они основаны на введении в сырье химических добавок с последующей карбонизацией в инертной среде или в присутствии газообразного окислителя. В качестве химических промоторов используют такие соединения, как $ZnCl_2$, Al_2O_3 , H_3PO_4 , карбонаты или оксиды щелочных металлов и др. [5–8] При повышенных температурах они ускоряют превращения, которые способствуют удалению из сырья кислорода и других гетероатомов при одновременной карбонизации и развитию пористой структуры получаемого углеродного материала.

Химическая активация позволяет уменьшить энергозатраты при активации сырья, повысить удельную поверхность, а в ряде случаев – выход получаемых ПУМ по сравнению с традиционными методами активации предварительно карбонизированного продукта газообразными реагентами (водяным паром, CO_2 , кислородом) [9, 10].

На формирование пористой структуры углеродного материала в процессе химической активации влияют разнообразные факторы, такие как природа и

количество химического реагента, конечная температура и скорость подъема температуры, продолжительность процесса и др. В литературе имеются лишь ограниченные сведения о влиянии указанных факторов на выход и строение ПУМ, получаемых химической активацией древесного сырья [11–13].

Цель настоящей работы – изучение влияния природы химического реагента (KOH, H₃PO₄, ZnCl₂), условий термоактивации и водной обработки на выход и текстурные характеристики ПУМ, получаемых из древесины березы.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья для получения пористых углеродных материалов использовали воздушно-сухие опилки древесины березы (фракция 0,25–0,5 мм).

Модифицирование древесных опилок проводили путем их пропитки водными растворами KOH, фосфорной кислоты или ZnCl₂ в течение 24 часов с последующей сушкой при температуре 102–105 °С в течение 2–3 суток до постоянного веса. Содержание KOH и H₃PO₄ в древесине берёзы составляло 50 % мас., а ZnCl₂ – 5 и 10 % мас.

Пиролиз образцов проводили на установке с горизонтальным проточным реактором в токе аргона, подаваемого со скоростью 130 см³/мин. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин, конечные температуры нагрева 200 °С, 300 °С, 400 °С, 500 °С, 600 °С, 700 °С и 800 °С, выдержка при конечной температуре – 30 минут. Полученный углеродный материал промывали водой при температуре 60 °С до нейтральной pH и сушили при температуре 105 °С.

Регистрацию ИК-спектров (FTIR) образцов осуществляли на ИК Фурье спектрометре Vector 22 фирмы Bruker. Образцы для съемки готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 2 мг образца в матрице бромистого калия.

Термогравиметрический анализ выполняли с использованием прибора "Netzsch STA 449F1" в температурном интервале от 30 до 800°C со скоростью нагрева образца 5 °C/мин в атмосфере аргона.

Текстурные характеристики образцов определяли из изотерм адсорбции азота при 77 К с использованием установки ASAP 2420 Micrometrics в диапазоне относительных давлений P/P_0 0,005–0,995. Перед измерением образцы выдерживали под вакуумом при 300 °C в течение 12 часов.

Результаты и обсуждение

Получение ПУМ из модифицированной КОН древесины березы

Из литературы известно, что обработка щелочами углеродсодержащих материалов, например ископаемых углей и лигнина, способствует значительному развитию пористой структуры углеродных продуктов, получаемых пиролизом химически модифицированного сырья при повышенной температуре [14–16].

Было изучено влияние соотношения древесина/КОН, температуры термообработки смеси и стадии отмывки углеродных продуктов от водорастворимых веществ на выход и текстурные характеристики получаемых ПУМ.

В результате проведенных исследований установлено, что величина удельной поверхности и объем пор углеродных материалов, получаемых пиролизом смесей КОН-древесина березы, повышаются при увеличении содержания щелочи в смеси (табл. 1).

Табл. 1

При увеличении соотношения древесина/КОН от 1:1 до 1:4 удельная поверхность ПУМ, полученных пиролизом смесей древесина/КОН, увеличивается с 880 до 2050 м²/г, а суммарный объем пор от 0,42 до 1,05 см³/г. В отсутствие щелочи

удельная поверхность образца ПУМ, полученного пиролизом древесины березы при 800 °С составляет 378 м²/г.

Рис. 1

Изотермы адсорбции азота при 77 К на образцах ПУМ, полученных пиролизом смесей КОН с древесиной березы (рис. 1), по форме и виду соответствуют, изотермам I типа, что свидетельствует развитой и микропористой текстуре образующихся углеродных материалов [17].

С целью снижения расхода щелочи в процессе химической активации была использована пропитка древесины березы водным раствором КОН. Полученный образец содержал 50 % мас. КОН.

Рис. 2 и 3

Было изучено влияние температуры пиролиза этого образца на выход и удельную поверхность получаемого твердого продукта (рис. 2 и 3). Как следует из приведенных на рисунке 2 данных, введение в древесину 50 % мас. КОН повышает в 2–2,5 раза выход твердых продуктов при температурах пиролиза выше 300 °С.

Удельная поверхность твердых продуктов пиролиза исходной древесины и древесины, содержащей 50 % мас. КОН, слабо зависит от температуры обработки и варьируется от 1 до 30 м²/г.

С целью удаления водорастворимых веществ и раскрытия пористой структуры твердого продукта применяли водную обработку пиролизированных образцов. Данные о влиянии отмывки твердых продуктов пиролиза модифицированной КОН древесины березы на выход и удельную поверхность пористых материалов приведены на рисунке 3.

Как следует из полученных данных, наибольшее количество водорастворимых веществ присутствует в образцах, пиролизированных при температурах 200 и 300 °С (рис. 3). Повышение температуры пиролиза свыше 300 °С приводит к росту выхода ПУМ, очевидно вследствие уменьшения содержания в образцах водорастворимых продуктов.

Наиболее высокую удельную поверхность (750–1200 м²/г) имеют ПУМ, полученные пиролизом модифицированных КОН образцов древесины березы при температурах 600–800 °С (рис. 3).

Таким образом, водная обработка пиролизованных образцов модифицированной КОН древесины березы способствует дополнительному раскрытию их пористой структуры в результате удаления водорастворимых веществ.

В ИК-спектрах образцов модифицированной КОН древесины березы наблюдается уменьшение интенсивностей полос поглощения алифатических СН₂ и СН₃ групп (3000-2800 см⁻¹) с ростом температуры термообработки (рис. 4). Интенсивные полосы в области 1450-850 см⁻¹ и при 1584 см⁻¹, наблюдаемые в спектрах всех образцов (вне зависимости от температуры карбонизации), очевидно, соответствуют колебаниям карбонатов и калиевых солей карбоновых кислот [18].

Рис. 4

После отмывки водой пиролизованных образцов в их ИК-спектрах (рис. 4) отсутствуют полосы поглощения, относящихся к колебаниям соединений калия, причем, с ростом температуры термообработки наблюдается уменьшение интенсивностей всех полос поглощения. Наличие полос поглощения при 1700 и 1300-1040 см⁻¹ свидетельствует о присутствии в составе образцов кето-эфирных соединений, содержание которых заметно уменьшается в образцах, пиролизованных при температурах выше 500 °С [18, 19].

Модификация древесины березы Н₃РО₄

Как и в случае ПУМ, полученных из модифицированной КОН древесины березы, в присутствии фосфорной кислоты наблюдается возрастание выхода углеродного продукта при температурах карбонизации выше 300 °С (рис. 5 А).

Рис. 5

Однако для модифицированных Н₃РО₄ образцов существенный рост удельной

поверхности (500–700 м²/г) наблюдается только при температурах пиролиза 700–800 °С (рис. 5Б).

Проведенный рентгенофлуоресцентный анализ образцов показал, что с ростом температуры карбонизации наблюдается заметное уменьшение содержания фосфора в полученных углеродных материалах. Так, после пиролиза при 800 °С содержание фосфора в ПУМ на порядок меньше, чем в исходном образце. Это свидетельствует о термической нестабильности фосфорсодержащих соединений и удалении их в виде летучих продуктов при термообработке. Это очевидно способствует формированию развитой пористой структуры углеродного материала при высокотемпературной обработке. Таким образом, модификация древесины фосфорной кислотой повышает выход и удельную поверхность получаемых углеродных материалов.

Водная обработка пиролизованных образцов была использована для удаления водорастворимых соединений и раскрытия пористой структуры твердых продуктов, полученных пиролизом модифицированной H₃PO₄ древесины березы. Обнаружено, что с повышением температуры пиролиза этих образцов от 200 до 800 °С наблюдается некоторое увеличение выхода отмытых водой ПУМ в то время, как в случае исходной древесины выход твердого продукта резко снижается с ростом температуры пиролиза (рис. 6). При температурах пиролиза 600–800 °С выход ПУМ из модифицированной древесины березы выше, чем из исходной.

Рис. 6

С ростом температуры пиролиза содержание водорастворимых веществ в образцах ПУМ из модифицированной H₃PO₄ древесины березы уменьшается и после обработки при 800 °С полученный твердый продукт практически нерастворим в воде.

Отмывка водой образцов ПУМ из модифицированной H₃PO₄ древесины березы приводит к существенному повышению их удельной поверхности.

Максимальная удельная поверхность ($2560 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) наблюдается для образца, полученного при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2 Б). Одной из причин высокой удельной поверхности этого образца может являться удаление водорастворимых фосфорсодержащих соединений в процессе отмывки водой, о чем свидетельствуют данные рентгенофлуоресцентного и ИК спектрального (рис. 7) анализов образца. Снижение удельной поверхности образцов ПУМ, полученных при температурах пиролиза выше 500°C , может быть вызвано образованием нерастворимых в воде продуктов, блокирующих его поры.

Рис. 7

ИК-спектры образцов, полученных термообработкой содержащей H_3PO_4 древесины березы в интервале температур $25\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$, имеют схожий характер (рис. 7). Интенсивное поглощение в области $3600\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии ОН-групп, включая Р-ОН группы, и небольшого количества алифатических метильных и метиленовых групп. Полоса поглощения указывает на присутствие С=О связей. Поглощение в области $1400\text{--}980 \text{ см}^{-1}$ вероятно обусловлено валентными колебаниями связей С-О, С-С, Р-О-С или алкилзамещенных и арилзамещенных фосфатных групп и деформационными колебаниями CH_2 и CH_3 групп [19, 20]. В спектрах образцов 6–8, полученных при температурах обработки $600, 700$ и $800 \text{ }^\circ\text{C}$, интенсивность полос поглощения заметно уменьшается. В целом, результаты ИК-спектроскопического исследования свидетельствуют о прогрессирующем удалении различных функциональных групп при повышении температуры пиролиза.

Интенсивность полос поглощения различных функциональных групп в ИК-спектрах также резко уменьшается после водной отмывки термообработанных образцов (рис. 7), что свидетельствует об удалении водорастворимых соединений, содержащих группы Р-ОН, Р-О-С и др. Наличие в ИК-спектрах водных вытяжек полос поглощения фосфор-содержащих групп является косвенным подтверждением

предположения о том, что повышение удельной поверхности отмытых в воде ПУМ обусловлено дополнительным раскрытием их пористой структуры в результате удаления фосфорсодержащих веществ.

Модификация древесины березы $ZnCl_2$

Табл. 2

Изучено влияние содержания введенного в древесину березы $ZnCl_2$ и температуры пиролиза на выход и удельную поверхность получаемых ПУМ (табл. 2).

Основное уменьшение выхода ПУМ из исходной древесины березы происходит в интервале температур 200-400°C, а для образцов древесины, модифицированной хлоридом цинка - в более узком интервале 200-300°C. В интервале температур пиролиза 400–800 °C выход ПУМ из содержащей $ZnCl_2$ древесины березы примерно в 1,5 раза выше, чем из исходной древесины. При этом вариация содержания хлорида цинка в древесине от 5 до 10 мас% практически не влияет на выход ПУМ.

Величина удельной поверхности ПУМ существенно изменяется в процессе пиролиза модифицированной $ZnCl_2$ древесины (табл. 2). В то время как для ПУМ из исходной древесины она достигает лишь 27 м²/г при температуре пиролиза 800 °C, величина удельной поверхности ПУМ, полученного в аналогичных условиях из древесины, содержащей 5 % мас. $ZnCl_2$ составляет 300 м²/г. ПУМ с максимальной величиной удельной поверхности (670 м²/г) получен пиролизом при температуре 700°C образца древесины, содержащей 10 % мас. $ZnCl_2$. Таким образом, химическая активация древесины березы хлоридом цинка способствует увеличению выхода и удельной поверхности получаемых ПУМ. Причем, с повышением содержания хлорида цинка в древесине березы выход углеродного остатка практически не меняется, а величина удельной поверхности возрастает в 1,5-2 раза.

Согласно результатам теромограмметрического исследования, в присутствии $ZnCl_2$ заметно снижается начальная температура и интенсивность процессов

термохимических превращений древесины березы. Наиболее высокая скорость термодеструкции исходной древесины березы наблюдается при 330 °С, а в случае образцов модифицированной древесины – при 290°С для содержания $ZnCl_2$ 5 % мас. и при 235 °С – для 10 % мас. $ZnCl_2$.

Данные элементного анализа и ИК-спектроскопического исследования свидетельствует о том, что заметное изменение химического состава исходной древесины березы начинает происходить при температуре пиролиза 300 °С, а модифицированной $ZnCl_2$ древесины – при 200 °С. По-видимому, добавки $ZnCl_2$ способствуют интенсификации процессов декарбоксилирования, декарбонилирования и ароматизации при повышенных температурах. При этом заметно возрастают величины отношения С/О и С/Н и происходит развитие пористой структуры углеродного продукта.

Таким образом, модифицирование древесины березы хлоридом цинка приводит к смещению начала протекания интенсивных термохимических превращений древесины в низкотемпературную область, некоторому повышению выхода углеродного продукта и к увеличению его удельной поверхности (в 10-25 раз по сравнению с ПУМ из исходной древесины березы).

Заключение

Установлено влияние природы химического промотора, условий процесса пиролиза древесины березы, модифицированной H_3PO_4 , КОН и $ZnCl_2$, а также водной обработки продукта карбонизации химически модифицированной древесины на выход и текстурные характеристики получаемых ПУМ.

Величина удельной поверхности и объема пор ПУМ, получаемых пиролизом при 800 °С смесей КОН–древесина березы, повышается при увеличении содержания щелочи в смеси. Удельная поверхность ПУМ увеличивается с 880 м²/г до 2050 м²/г, а

суммарный объем пор от 0,42 до 1,05 см³/г. при увеличении массового соотношения древесина/КОН от 1:1 до 1:4. При температуре 800 °С гидроксид калия находится в расплавленном состоянии, что способствует протеканию частичной газификации углеродного продукта с преимущественным образованием пор размером около 2 нм.

При содержании КОН в древесине 50 % мас. не удается развить пористую структуру получаемых ПУМ даже при высоких температурах пиролиза (600–800 °С). Однако удаление из них водорастворимых соединений, вероятно присутствующих в виде карбонатов и калиевых солей карбоновых кислот, приводит к возрастанию удельной поверхности ПУМ до 750–1200 м²/г.

В случае ПУМ, полученных из древесины березы, модифицированной 50 % мас. Н₃РО₄, существенный рост удельной поверхности (500–700 м²/г) наблюдается при температурах пиролиза 700–800 °С. Удаление растворимых фосфорсодержащих соединений после обработки этих ПУМ водой приводит к значительному увеличению их удельной поверхности (до 2560 м²/г для образца, пиролизованного при 400 °С).

Химическая активация древесины березы 5 и 10 % мас. ZnCl₂ способствует увеличению выхода получаемых ПУМ при температурах пиролиза 400–800 °С. В присутствии ZnCl₂ заметно (примерно на 90 °С) снижается начальная температура и интенсивность процессов термохимических превращений древесины березы.

Удельная поверхность ПУМ из древесины, содержащей 5 % мас. ZnCl₂ достигает 300 м²/г при температуре пиролиза 800 °С, а при содержании ZnCl₂ 10 % мас. – 670 м²/г при температуре пиролиза 700 °С.

Таким образом, модифицирование древесины березы ZnCl₂ приводит к интенсификации процессов термохимических превращений древесины, увеличению выхода ПУМ в 1,5 раза и их удельной поверхности в 10–25 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект RFMEFI60714X0031).

Литература

1. *Lozano-Castello D., Alcaniz-Monge J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Zhu W., Kapteijn F., Moulijn J.A.* // Carbon. 2005. V. 43. P. 1643.
2. *Bello G, Garcia R, Arriagada R, Sepulveda-Escribano A, Rodriguez-Reinoso F.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2002. V.56. P.139.
3. *Babel K., Janasiak D., Jurewicz K.* // Carbon. 2012. V. 50. P. 5017.
4. *Fatehi A.I., Loughlin K.F., Hassan M.M.* // Gas Separation Purif. 1995. V.9. P. 199.
5. *Lillo-Rodenas M.A, Marco-Lozar J.P, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A.* // J Anal. Appl. Pyrolysis 2007. V.80. P.166.
6. *Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н.* // Журнал сибирского федерального университета. Химия. 2014. Т. 1. С. 42.
7. *Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Микова Н.М., Наймушина Л.В., Павленко Н.И., Селютин Г.Е.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. С. 421.
8. *Girgis B.S., El-Hendawy A.N.A.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2002. V. 52. P. 105.
9. *Kushwaha S., Sreelatha G., Padmaja P.* // J. Porous Mater. 2013. V. 20. P. 21.
10. *Molina-Sabio M., Gonzalez M.T., Rodrigues-Reinoso F., Sepulveda-Escribano A.* // Carbon. 1996. V.34. P. 505.
11. *Tay T., Ucar S., Karagoz S.* // J. Hazard Mater. 2009. V. 165. P. 481.
12. *Nakagawa Y., Molina-Sabio M., Rodríguez-Reinoso F.* Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H₃PO₄ and ZnCl₂ // Microporous and Mesoporous Materials. 2007. V. 103. P. 29.
13. *Babel K, Jurewicz K.* // Carbon. 2008. V. 46. P.1948.

14. *Paris O., Zollfrank C., Zickler G.A.* // Carbon. 2005. V. 43. N. 1. P. 53.
15. *Шендрик Т.Г., Тамаркина Ю.В., Хабарова Т.В., Кучеренко В.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н.* // Химия твердого топлива. 2009. № 5. С. 51.
16. *Siminova V.V., Shendrik T.G., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N.* // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2008. N3. P. 215.
17. *Грэг С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М: Мир, 1984. 306 с.
18. *Zhou J-H., Sui Z-J., Zhu J., Li P., Chen D., Dai Y-Ch., Yuan W-K.* // Carbon. 2007. V. 45. P. 785.
19. *Никаниси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 319 с.
20. *Мионов В.А., Янковский С.А.* Спектроскопия в органической химии. М.: Химия, 1985. 232 с.

**Текстурные характеристики ПУМ, полученных термообработкой смеси
древесины березы с КОН при 800°С**

Образец	Массовое отношение древесина/КОН	Удельная поверхность, S _{уд.} , м ² /г	Суммарный объём пор, V _{пор} /	Объём микропор, V _{микро} , см ³ /г	Средняя ширина пор D, нм
1	1:1	880	0,42	0,31	2,19
2	1:2	963	0,48	0,33	2,14
3	1:3	1338	0,69	0,40	2,08
4	1:4	2050	1,05	0,24	2,16

Таблица 2

Выход и удельная поверхность углеродного продукта из древесины березы

Температура пиролиза, °С	Выход, % мас.			Удельная поверхность, м ² /г		
	Исходная древесина	Модифи- цированная 5 % ZnCl ₂	Модифици- рованная 10 % ZnCl ₂	Исходная древесина	Модифи- цированная 5 % ZnCl ₂	Модифици- рованная 10 % ZnCl ₂
отсутствуют	100,0	100,0	100,0	0	0	0
200	93,4	76,5	69,6	0,6	1,5	0,7
300	58,5	42,9	41,3	2,0	1,9	1,1
400	27,7	41,5	36,6	6,0	3,2	1,8
500	22,3	34,2	33,5	10,9	25,8	281,0
600	21,9	30,0	30,5	30,7	208,8	419,0
700	20,6	30,0	29,0	16,2	268,5	666,0
800	19,8	26,0	27,4	27,2	296,1	474,0

Подписи к рисункам

Рис. 1. Изотермы адсорбции азота (77К) на образцах ПУМ, полученных пиролизом смесей древесина березы-КОН с различным соотношением компонентов (1 – 1:1; 2 – 1:2; 3 – 1:3; 4 – 1:4)

Рис. 2. Влияние температуры пиролиза на выход твердого продукта из исходной древесины березы (1) и древесины, модифицированной 50 % мас. КОН (2)

Рис. 3. Влияние температуры пиролиза исходной древесины березы (1) и древесины, содержащей 50 % мас. КОН (2) на выход (А) и удельную поверхность (Б) отмытого водой пористых материалов

Рис. 4. ИК спектры твердых продуктов, полученных пиролизом содержащей 50 % КОН древесины березы до (1, 2, 3) и после (4, 5, 6) водной обработки. Температура пиролиза 25°C (1, 4), 400 °C (2, 5), 800 °C (3, 6)

Рис. 5. Влияние температуры пиролиза исходной древесины березы (1) и древесины, модифицированной H_3PO_4 (2) на выход (А) и удельную поверхность (Б) твердого продукта

Рис. 6. Влияние температуры пиролиза исходной древесины березы (1) и древесины, модифицированной H_3PO_4 (2) на выход (А) и удельную поверхность (Б) отмытого водой углеродного материала

Рис. 7. ИК спектры твердых продуктов, полученных пиролизом содержащей H_3PO_4 древесины березы до (1, 2, 3) и после (4, 5, 6) водной обработки. Температура пиролиза 25°C (1, 4), 400 °C (2, 5), 800 °C (3, 6)

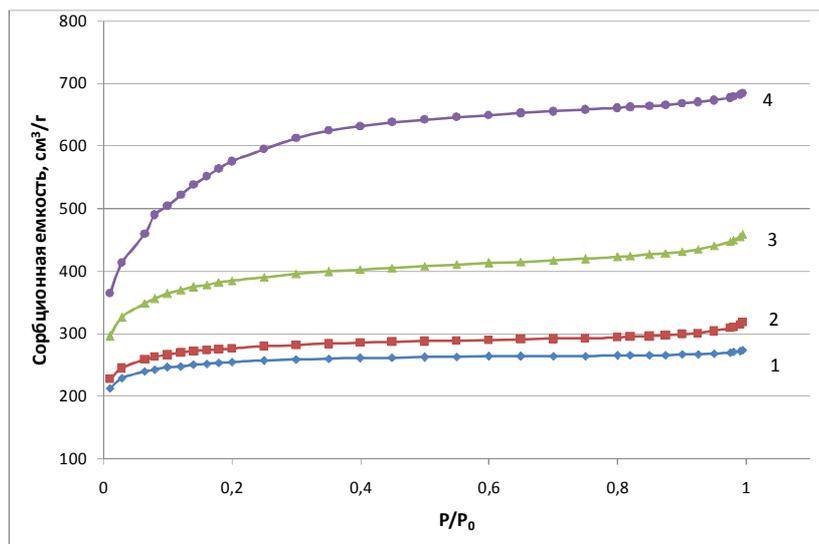


Рис. 1
Кузнецов и др.

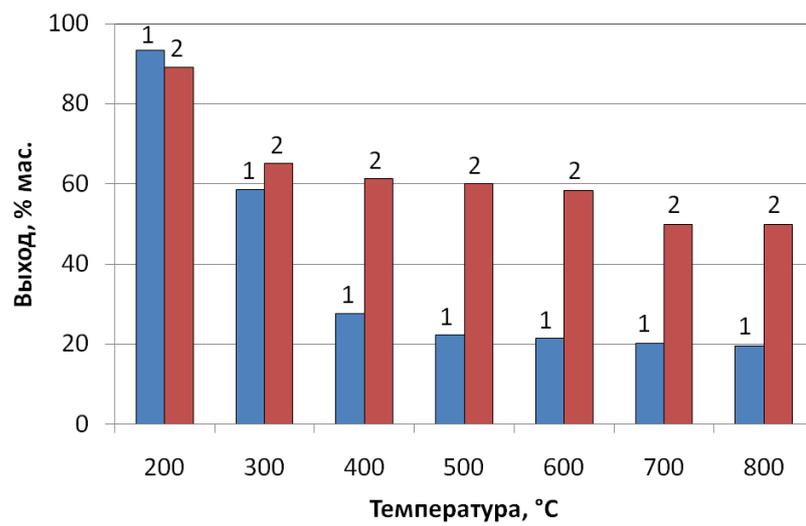


Рис. 2

Кузнецов Б.Н. и др

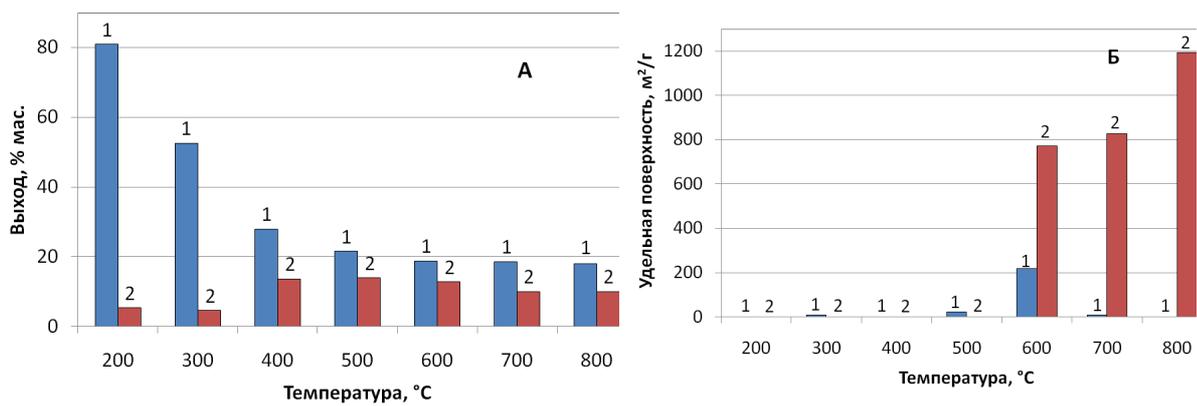


Рис. 3

Кузнецов Б.Н.др.

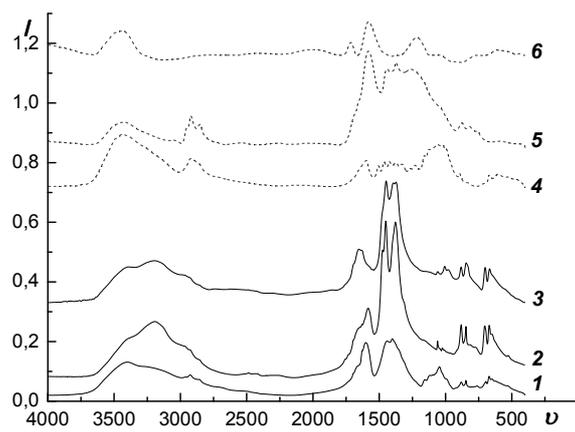


Рис. 4

Кузнецов Б.Н. и др.

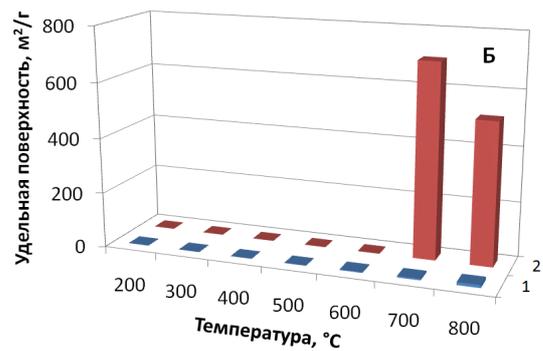
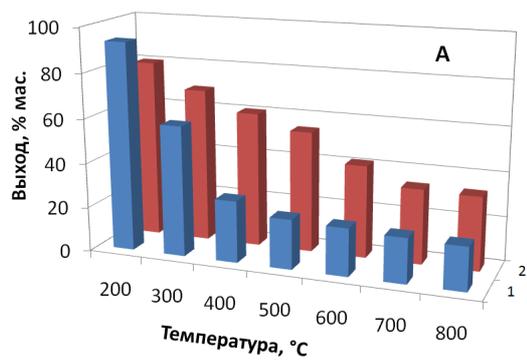


Рис. 5.
Кузнецов Б.Н. и др.

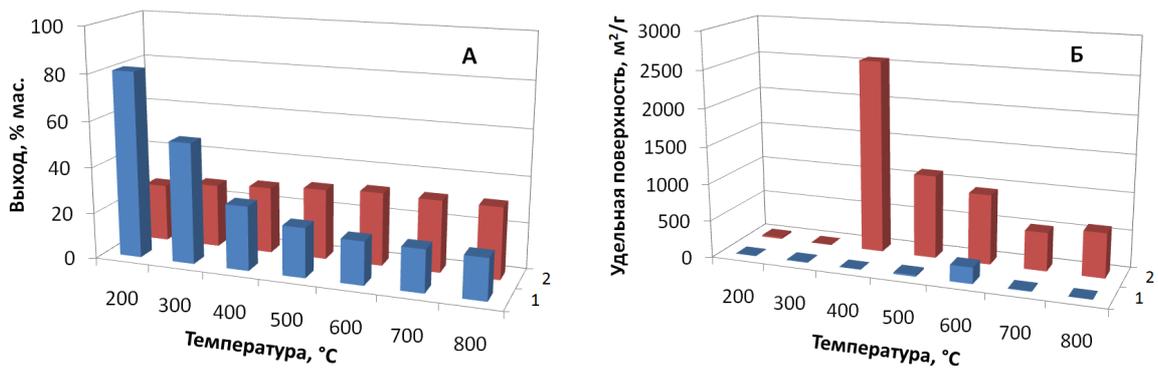


Рис. 6.

Кузнецов Б.Н. и др.

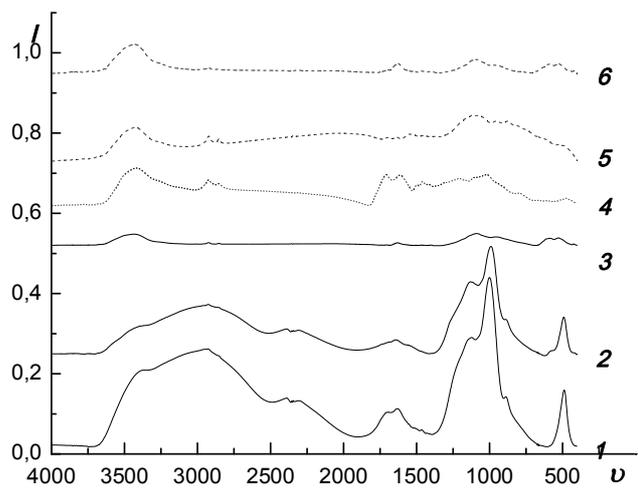


Рис. 7

Кузнецов Б.Н. и др.