

УДК 661.183.2, 620.181.4

Study of the Carbonization of Birch and Aspen Wood Modified by Explosive Autohydrolysis and ZnCl₂ Additives

**Svetlana I. Tsyganova,
Nikolai V. Chesnokov and Boris N. Kuznetsov***
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660049, Russia*

Received 19.01.2015, received in revised form 12.02.2015, accepted 01.03.2015

The influence of birch and aspen wood modification by explosive autohydrolysis and ZnCl₂ additive on the yield, composition and porous structure of carbon products obtained for carbonization of modified wood has been studied. It was shown that the aspen wood is subjected to a more profound transformation in the processes of explosive autohydrolysis and carbonation than the birch wood.

The yield of the carbon product increases up to 40 %, and the specific surface area rises by two orders for carbonation of autohydrolyzed wood modified by ZnCl₂ regardless on the nature of wood. It was shown that the processes of intensive thermal decomposition of the modified wood are carried out at lower temperatures, as compared to the initial wood.

Keywords: birch and aspen wood, modification, explosive autohydrolysis, ZnCl₂, carbonization, zinc chloride, carbon product

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: bnk@icct.ru

Изучение карбонизации древесины березы и осины модифицированной взрывным автогидролизом и добавками $ZnCl_2$

С.И. Цыганова, Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов
*Институт химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660049, Красноярск, Академгородок, 50/24*

Изучено влияние модификации древесины березы и осины взрывным автогидролизом и добавкой хлорида цинка на выход, состав и пористую структуру углеродных продуктов, образующихся в процессе карбонизации модифицированной древесины. Обнаружено, что древесина осины подвергается более глубоким превращениям в процессах автогидролиза и карбонизации, чем древесина березы.

При карбонизации автогидролизованной древесины с добавкой $ZnCl_2$ наблюдается повышение выхода углеродного продукта до 40 %, а его удельной поверхности – примерно на два порядка вне зависимости от природы древесины. Показано, что процессы интенсивного терморазложения модифицированной древесины протекают при более низких температурах, чем исходной древесины.

Ключевые слова: древесина березы и осины, модификация, взрывной автогидролиз, хлорид цинка, карбонизация, углеродный продукт.

Одной из актуальных задач настоящего времени является переработка отходов древесины, накапливающихся в огромных количествах при деревообработке и производстве целлюлозы. Древесные отходы могут быть превращены в углеродные адсорбенты, которые находят все более широкое применение в газо- и водоочистке, хранении газов, производстве современных полимеров, углерод-углеродных композиций и т.д. [1-3]. С этой точки зрения переработка древесных отходов в пористые углеродные материалы приводит не только к созданию безотходного производства, но и к получению эффективных средств защиты окружающей среды от загрязнения.

Современные традиционные технологии получения пористых углеродных материалов (ПУМ) из растительного сырья базируются на физической или химической активации [1, 2]. Физическая активация включает две основные стадии: карбонизацию без доступа воздуха при 500-700 °С с получением угля-сырца и его активацию CO_2 и водным паром при 700-1000 °С. Химическая активация проводится в одну стадию, которая совмещает карбонизацию сырья и активацию углеродного продукта в присутствии химического промотора. Это сокращает продолжительность процесса, снижает температуру и потери сырья. Недостатком химической активации является довольно большой расход химического реагента на массу исходного сырья (массовое отношение реагент/сырье составляет 0,5-2,0) [1-4]. Поэтому особый интерес представляет получение ПУМ путем предварительной обработки и введения небольших количеств химического промотора в исходный материал.

Все вещества, используемые в процессе химической активации, действуют как дегидратирующие реагенты, влияют на пиролитическое разложение исходного сырья и ингибируют образование смолы [1, 2]. Она осуществляется путем введения катализаторов типа $ZnCl_2$, $AlCl_3$, H_3PO_4 , KOH , $NaOH$ и др. с последующей карбонизацией исходного материала [1-10]. При этом катализатор позволяет снизить температуру процесса и совместить стадии карбонизации и активации. Считается, что катализатор активирует трансформации алифатических соединений, почти не затрагивая арил-арильные С-С-связи и приводит к селективному удалению кислорода, водорода и других гетероатомов. Несмотря на известные свойства используемых катализаторов, механизм их взаимодействия с растительным материалом в процессе карбонизации очень сложен и неоднозначен.

При получении пористого углеродного материала большое значение имеет предварительная обработка исходного сырья. Одним из методов предварительной обработки древесины является взрывной автогидролиз, который позволяет разделить лигниноцеллюлозный материал на основные компоненты – целлюлозу, лигнин и гемицеллюлозу – и разрыхлить структуру древесины [12-16]. Данных по исследованию структурных характеристик автогидролизованной древесины и углеродных продуктов, полученных при её модификации и карбонизации, в литературе приведено немного. В частности, авторами [11] были изучены изменения супрамолекулярной структуры целлюлозы в процессе взрывного автогидролиза древесины осины. При взрывном автогидролизе древесины в первую очередь происходит деструкция гемицеллюлоз [16], что приводит к повышению содержания целлюлозы в автогидролизованной древесине.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния модификации древесины берёзы и осины перегретым паром в условиях взрывного автогидролиза и $ZnCl_2$ на выход, состав и удельную поверхность углеродных продуктов, полученных карбонизацией модифицированной древесины.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была выбрана древесина берёзы (ДБ) и осины (ДО), которую измельчали в стружку размером 5x15x1 мм.

Стружку древесины подвергали взрывному автогидролизу в специальном реакторе при $T=200$ °С, $P=25$ атм, $\tau_{активации}=5$ мин по методике, описанной в [16]. После автогидролиза образцы отмывали в 0,1н растворе $NaOH$ и водой.

Модифицирование автогидролизованной древесины берёзы (АДБ) и осины (АДО) проводили путем пропитки водным раствором хлорида цинка и дальнейшей сушкой до постоянного веса. Содержание $ZnCl_2$ в полученных образцах составляло 5 мас.% (АДБ-5, АДО-5) и 10 мас.% (АДБ-10, АДО-10).

Карбонизацию образцов проводили на установке с горизонтальным проточным реактором в токе аргона, подаваемого со скоростью 130 см³/мин. Нагрев проходил в программированном режиме со скоростью нагрева 4 °С/мин до температуры 800 °С и 30-минутной выдержкой при конечной температуре.

Удельную поверхность карбонизованных продуктов (К-АДБ, К-АДО, К-АДБ-5, К-АДО-5, К-АДБ-10, К-АДО-5) измеряли методом тепловой десорбции азота на анализаторе «Газометр-1». Элементный состав определяли на приборе Flash EA 1112. Термогравиметрические исследова-

ния проводили на дериватографе Q-1500D нагреванием образца в токе гелия, подаваемого со скоростью 40 см³/с, при скоростях нагрева 5 °С/мин до конечной температуры 1000 °С.

Результаты и обсуждение

Данные элементного анализа образцов исходной и после автогидролиза древесины березы и осины приведены в табл. 1. Образцы ДБ и ДО имеют близкий элементный состав. После автогидролиза наблюдается некоторое изменение состава, при этом доля углерода в АДО заметно повышается, а доля водорода и кислорода падает. Ввиду того что осина относится к мягкой древесине, имеющей низкую плотность, можно предположить, что в процессе автогидролиза не только происходит разрыхление её структуры, но и протекают более глубокие термохимические превращения, чем в случае с древесиной березы.

После карбонизации данных образцов элементный состав существенно меняется (табл. 2). Содержание углерода возрастает почти в два раза, причем доля углерода в К-АДО выше, чем в К-АДБ, и свидетельствует о влиянии исходного состава образцов на состав получаемого углеродного продукта. Карбонизация модифицированных образцов АДБ приводит к дополнительному росту содержания углерода и снижению содержания кислорода, что косвенно указывает на преимущественную деструкцию кислородсодержащих соединений в процессе химической активации. Карбонизация же модифицированных образцов АДО, наоборот, вызывает снижение доли углерода и более заметный рост содержания водорода, чем в случае образцов К-АДБ. Это может быть связано с кислотно-основными свойствами хлорида цинка как катализатора

Таблица 1. Элементный состав исходной и автогидролизованной древесины березы и осины. (Условия автогидролиза: T=200 °С, P=25 атм, $\tau_{\text{активации}}$ =5 мин)

Образец	Элементный состав, %			С/Н
	С	Н	О	
ДБ	47.81±0.08	6.03±0.01	41.17±0.19	0.66
ДО	47.59±0.01	5.98±0.04	41.10±0.21	0.66
АДБ	47.03±0.20	6.11±0.07	41.93±0.56	0.64
АДО	52.57±2.39	5.12±0.31	38.46±2.15	0.86

Таблица 2. Элементный состав карбонизованных образцов, полученных из автогидролизованной (К-АДБ, К-АДО) и затем модифицированной 5 мас.% ZnCl₂ (К-АДБ-5, К-АДО-5), 10 мас.% (К-АДБ-10, К-АДО-10) древесины березы и осины

Образец	Элементный состав, %			С/Н
	С	Н	О	
К-АДБ	89.26±0.39	0.46±0.06	3.93±0.14	16.17
К-АДБ-5	92.08±0.04	0.61±0.01	1.86±0.11	12.58
К-АДБ-10	91.62±0.18	0.50±0.01	1.91±0.13	15.27
К-АДО	94.21±0.58	0.13±0.01	2.08±0.05	60.39
К-АДО-5	88.60±0.02	0.49±0.05	2.30±0.16	15.07
К-АДО-10	90.90±0.50	0.47±0.03	1.67±0.08	16.12

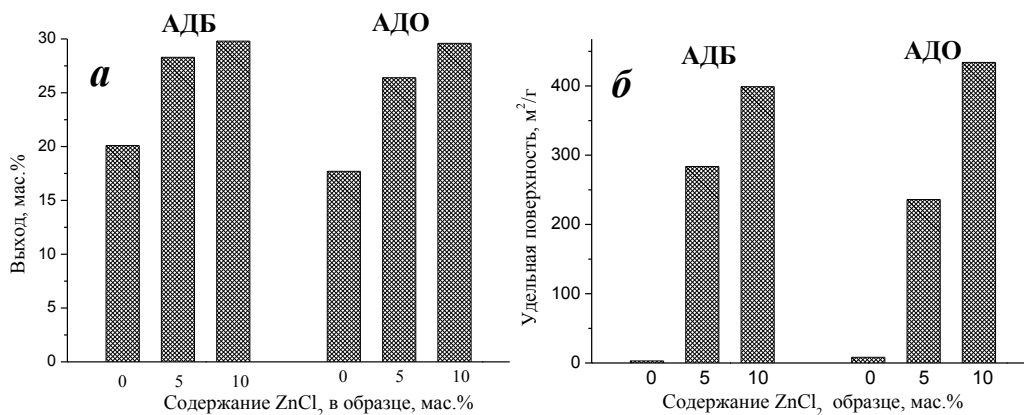


Рис. 1. Выход (а) и удельная поверхность (б) твердого продукта, полученного карбонизацией при 800 °С автогидролизованной древесины березы и осины (АДБ и АДО) с различным содержанием хлорида цинка

Льюиса, способствующего «выравниванию» состава продуктов в процессе карбонизации образцов автогидролизованной древесины осины и березы.

Из сопоставления данных по элементному составу образцов березы и осины можно заключить, что древесина осины подвергается более глубоким изменениям в процессе автогидролиза, чем древесина березы.

В то же время дополнительное модифицирование хлоридом цинка понижает содержание углерода в карбонизованном образце АДО и повышает его содержание в образце АДБ, что отражает влияние природы древесины на изменение её химического состава в процессе модифицирования.

На рис. 1 представлены данные о выходе и удельной поверхности углеродных продуктов, полученных из автогидролизованной древесины березы и осины с различным содержанием хлорида цинка.

При карбонизации автогидролизованной древесины березы при 800 °С выход углеродного остатка примерно на 5 % выше, чем при карбонизации автогидролизованной древесины осины (рис. 1а), что еще раз подтверждает большую чувствительность древесины осины к процессам деструкции, чем древесины березы. Добавка модификатора практически выравнивает выходы из АДБ и АДО. Причем добавка 5 мас.% ZnCl₂ в автогидролизованную древесину повышает выход углеродного продукта примерно на 30 %, а добавка 10 мас.% ZnCl₂ – около 40 %, т.е. для оптимального повышения выхода углеродного продукта достаточно вводить в образец 5 мас.% ZnCl₂.

Модифицирование древесины осины ZnCl₂ приводит к росту удельной поверхности получаемого углеродного продукта до 240 м²/г для 5 мас.% ZnCl₂ и до 430 м²/г для 10 мас.% ZnCl₂. Таким образом, модифицирование умеренным количеством хлорида цинка позволяет не только повысить выход углеродного продукта, но и заметно увеличить его удельную поверхность независимо от природы древесины.

Данные термогравиметрического анализа исходной и модифицированной древесины березы свидетельствуют о существенном влиянии используемых методов активации дре-

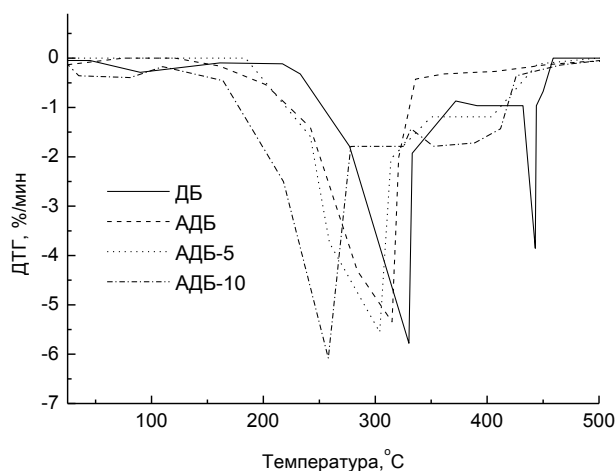


Рис. 2. Дифференциально-термогравиметрические кривые исходной древесины березы (ДБ), автогидролизованной (АДБ), с добавками 5 мас.% (АДБ-5) и 10 мас.% (АДБ-10) $ZnCl_2$

весины (взрывной автогидролиз и промотирование $ZnCl_2$) на её термохимические свойства (рис. 2).

Основные процессы термодеструкции проходят в относительно узком температурном интервале с максимумами для исходной древесины березы при 320 и 420 °С, автогидролизованной – при 315 °С, модифицированной 5 мас.% $ZnCl_2$ – при 300 °С, а с добавкой 10 масс. % $ZnCl_2$ – при 255 °С. То есть процесс автогидролиза и добавка $ZnCl_2$ смещают протекание основных термохимических превращений в низкотемпературную область, что хорошо согласуется с механизмом действия льюисовского кислотного катализатора [1, 2].

Таким образом, предварительная обработка древесины взрывным автогидролизом приводит к существенному изменению состава древесины осины и незначительно влияет на состав древесины березы. Карбонизация автогидролизованной древесины осины вызывает более существенный рост содержания углерода в конечном продукте, чем в случае автогидролизованной древесины березы. Введение хлорида цинка в автогидролизованную древесину осины понижает содержание углерода в продукте её карбонизации при 800 °С и повышает его в карбонизованном продукте из автогидролизованной древесины березы.

Карбонизация автогидролизованной древесины березы и осины, модифицированной $ZnCl_2$, приводит к росту выхода углеродного продукта до 40 % и удельной поверхности на два порядка. Установлено, что введение в древесину $ZnCl_2$ способствует смещению начала процессов интенсивной термодеструкции древесной биомассы в область пониженных температур.

Список литературы

1. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. Elsevier Ltd., 2006. 536 p.
2. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 518 с. [Fenelonov V.B. Introduction to physical chemistry of formation of supramolecular structure of adsorbents and catalysts, Novosibirsk: Publishing House of SB RAS. 2002. 518 p. (in Russ.)]

3. Munoz-Gonzalez Y., Arriagada-Acuna R., Soto-Garrido G., Garcia-Lovera R. Activated carbons from peach stones and pine sawdust by phosphoric acid activation used in clarification and decolorization processes // *J. Chem Technol Biotechnol.* 2009. V. 84. P. 39–47.
4. Nakagawa Y., Molina-Sabio M., Rodríguez-Reinoso F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H_3PO_4 and $ZnCl_2$ // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2007. V. 103. P. 29–34.
5. Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Lopez-Ramon M.V., Alvarez-Merino M.A. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons // *Carbon.* 2001. V. 39. N 9. P. 1415–1420.
6. Yue Z., Economy J. and Mangun C. L. Preparation of fibrous porous materials by Chemical activation 2. H_3PO_4 Activation of Polymer Coated Fibers. // *Carbon.* 2003. V. 41. Is. 9. P. 1809–1817.
7. Khalili N. R., Campbell M., Sandi G., Gola J. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation // *Carbon.* 2001. V. 39, Is. 9. P.1103–1116.
8. Tsyganova S. I., Korol'kova I. V., Chesnokov N. V., Kuznetsov B. N. Formation of the Porous Structure of Carbon Materials during Carbonization of Microcrystalline Cellulose Modified by Phosphoric Acid // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry.* 2011 V. 37. Is. 7. P. 809–813.
9. Tsyganova S. I., Bondarenko G. N., Korol'kova I. V., Fetisova O. Yu., Kargin V. F., Velikanov D. A. Synthesis of a highly porous carbon material with magnetic properties // *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2011. V. 84. Is. 12. P. 2131–2136.
10. Tsyganova S. I., Zhizhaev A. M., Mikhlin Yu. L., Patrushev V. V., Bondarenko G. N., Korol'kova I. V. Effect of the synthesis temperature of porous carbon–metal oxide composites on the gold particle morphology // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2014. V. 88. Is. 10. P. 1762–1766.
11. Josefsson T, Lennholm H, Gellerstedt G. Changes in cellulose supramolecular structure and molecular weight distribution during steam explosion of aspen wood // *Cellulose.* 2002. P. 1–8.
12. Ibrahim M., Glasser W.G. Steam-assisted biomass fractionation. Part III: a quantitative evaluation of the 'clean fraction' concept // *Biorasource Technology.* 1999. V.70. Is.2. P. 181–192.
13. Ballesteros I., Oliva J. M., Navarro A. A., Gonzalez A., Carrasco J., Ballesteros M. Effect of chip size on steam explosion pretreatment of softwood. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2000. V. 84–86. P. 97–110.
14. Cui L., Liu Z., Si C., Hui L., Kang N., Zhao T. Influence of steam explosion pretreatment on the composition and structure of wheat straw // *BioResources.* 2012. V. 7. Is. 3. P. 4202–4215.
15. Kuznetsov B.N., Efremov A.A., Levdanskiy V.A., Kuznetsova S.A., Polezhaeva N.I., Shilkina T.A., Krotova I.V. The using of non-isobaric pre-hydrolysis for the isolation of organic compounds from wood and bark // *Bioresource Technology.* 1996. V. 58. P. 181–188.
16. Кузнецова С.А., Александрова Н.Б., Кузнецов Б.Н. Состав и превращения основных компонентов автогидролизованной древесины сосны, ели и осины // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2001. Т. 9, №5. С. 655–665. [Kuznetsova S.A., Alexandrova N.B., Kuznetsov B.N. Composition and transformation of the main components of autohydrolyzed pine, spruce and aspen // *Chemistry for sustainable development.* 2001. Т. 9, №5. S. 655-665.(in Russ.)]