

УДК 66:621.762:666:678:677.4

До Дык Хуэн, аспирант,  
С.Ф. Кораблев, ст. научн. сотрудник,  
Л.Р. Вишняков, зав. отделом

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУЖКИ БАМБУКА, ПРОПИТАННОЙ РАСТВОРАМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАНУ,  
г. Киев, E-mail: leonvish@ipms.kiev.ua

*В работе изучается влияние различных добавок ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) на процессы пиролиза бамбука методами термического анализа – термогравиметрии и дифференциального термического анализа с целью дальнейшего синтеза продуктов с необходимыми составом и структурными характеристиками.*

### Введение

Бамбук является одним из наиболее интересных возобновляемых источников углерода благодаря огромным запасам и строению, которое позволяет получать при переработке пористые структуры из углерода и других материалов. По своему химическому составу бамбук содержит до 50% масс. целлюлозы, 25-30% масс. лигнина, до 25% масс. гемицеллюлозы, 5% масс. спирта, 2% масс. золы [1, 2].

Бамбуки относятся к семейству злаковых, имеют деревянистый стебель, подобный солоmine, состоящий из нескольких десятков междоузлий, разделенных сплошными перегородками. У некоторых видов бамбука стебель достигает очень больших размеров — высоты 40 м при диаметре 30 см. Стенка бамбука состоит из трех слоев: наружного, среднего и внутреннего. Наружный покровный слой содержит ряд клеток, вытянутых по окружности стебля. Снаружи этот слой покрыт восковым налетом. Внутренний слой имеет один-два ряда вытянутых по окружности стебля клеток.

Самый толстый, средний, слой состоит из паренхимных клеток (клетки, по форме близкие к шару, кубу или короткому цилиндру, т. е. такие клетки, у которых длина ненамного превышает ширину), среди которых разбросаны сосудисто-волокнистые пучки, имеющие на поперечном разрезе вид ромбов темного цвета. Паренхимные клетки на поперечном разрезе многоугольные и овальные (диаметр 32 — 72 мкм), на радиальном — четырехугольные (длина 32 — 160 мкм) с простыми порами на стенках, толщина которых в среднем 12 мкм. Вполне развитый сосудисто-волокнистый пучок состоит из сосудов (двух сетчатых сосудов диаметром 108—162 мкм и одного-двух кольчатых сосудов диаметром 54—60 мкм) для проведения воды вверх по стеблю и элементов типа ситовидных трубок, являющихся проводниками питательных веществ [3].

Таким образом, бамбук представляет собою природный композиционный материал, состоящий из целлюлозных волокон, армирующих лигниновую матрицу. Главными достоинствами строения бамбука являются особенности структуры волокна, которая отличается от других структур целлюлозных волокон по морфологии, кристаллической структуре и молекулярному строению. Волокна бамбука по сечению имеют круглую форму, они не имеют узлов по продольной поверхности. Стенки бамбуковых волокон представляются как многопластинчатые клеточные, имеющие различные слои [4]. Бамбуковое волокно имеет небольшую молекулярную массу и степень полимеризации. По химическому составу, бамбуковые волокна так же, как все лубяные волокна, содержат преимущественно целлюлозу — около 73%, а остальное: лигнин — около 10% и гемицеллюлоза — около 12%. Благодаря этим особенностям материалы, которые синтезируют из бамбука, обладают открытой пористостью, повышенными прочностью, жесткостью и низкой плотностью [5-7].

Чаще всего при получении керамики из древесины и, в частности, из бамбука, используется способ, который состоит из операций пиролиза исходного растительного сырья и последующего синтеза керамики. Для получения, например, карбида кремния углеродный остаток подвергают либо пропитке жидким кремнием, либо высокотемпературной обработке в парах кремния или монооксида кремния в контролируемой среде — вакууме, аргоне, азоте. Проведенные исследования подтверждают перспективность данного направления исследований и возможность получения керамики для различных применений [8].

Для каталитической активации процесса пиролиза растительного сырья и повышения выхода твердого остатка применяют добавки. Влияние реагентов на процесс пиролиза проявляется в изменении температурных областей активного распада компонентов, ускорении или подавлении

процесса образования некоторых летучих продуктов, в изменении кинетических параметров процесса и некоторых других характеристик. В качестве добавок используют разнообразные неорганические (в основном) и органические вещества - кислоты и основания различной концентрации, соли нейтральные, кислые, соли металлов переменной валентности, окислители различных типов, инициаторы и ингибиторы радикальных реакций и т.д. При этом показано, что наблюдающийся существенный сдвиг температуры отвечает максимальной скорости потери массы гемицеллюлозы и целлюлозы. Он связан с появлением, а затем с усилением кислотных свойств, присущих реагенту или появляющихся вследствие его гидролиза в водной среде [9]. Применение химических добавок при пиролизе древесины позволяет не только значительно повысить выход основного продукта – древесного угля, но также и влиять на физико-химические свойства продукта или полупродукта для дальнейшей переработки, что и является одной из главных задач нашего исследования.

**Цель.** В настоящей работе исследовались процессы пиролиза стружки бамбука с различными функциональными и технологическими добавками с целью последующего синтеза карбида кремния.

**Экспериментальная часть.** Для исследования использовали стружку бамбука, представляющую собой частицы длиной 5-10 мм и с поперечным сечением до 1 мм.

В качестве каталитических добавок использовали хлориды натрия и аммония и пероксид водорода, а в качестве карбидообразующего реагента использовали раствор 3-М натриевого силиката.

Образцы для исследования подготавливали следующим образом. Стружку высушивали до постоянной массы при температуре  $100 \pm 5^\circ\text{C}$  (не менее 3 часов). Часть стружки подвергали пропитке в кипящих 20% растворах хлоридов и высушивали до постоянной массы. Количество поглощенных хлоридов в стружке составляло 3-5% по массе. Часть стружки обрабатывали 35%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , после чего промывали водой и высушивали при  $100^\circ\text{C}$ . Половину стружки, обработанной перекисью водорода, подвергали пропитке силикатом натрия, последующему осаждению геля кремниевой кислоты и сушке.

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализы проводили на приборе "Дериватограф-К" типа 3434 венгерской фирмы MOM. Нагрев исследуемых образцов, проводили в токе высокоочищенного аргона при скорости нагрева 3-20 град/мин. Результаты дифференциально-термического и термогравиметрического анализа представлены на рис 1-5, где показаны характерные кривые DTA, TG, DTG исходного бамбука (рис.1), бамбука, предварительного обработанного разными веществами: в хлоридах натрия (рис.2) и аммония (рис.3), перекисью водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  (рис.4), а также бамбука, импрегнированного диоксидом кремния (рис.5).

Анализ представленных на рис. 1-5 кривых DTA и TG, DTG образцов стружки бамбука, подвергнутых обработке указанными выше реагентами, позволил выяснить некоторые закономерности их пиролиза.

Кривые TG на рисунках (1-5) показывают, что процесс потери массы бамбуковой стружки можно разделить на четыре стадии, что согласуется с литературными данными [9-11].

Первая стадия ( $0-150^\circ\text{C}$ ) потери массы образцов соответствует процессу удаления физической влаги. В этой стадии неконденсирующиеся газы ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) тоже освобождаются. Интервалы температур этой стадии для каждого образца показаны в таблице 1. Как видно, интервалы температур для образцов с каталитическими добавками, значительно уже (на  $20-40^\circ$ ), чем стружки без добавок.

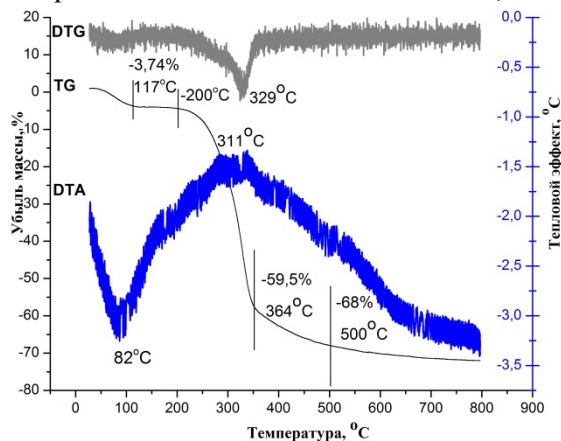


Рис. 1. Кривые DTA, TG, DTG исходного бамбука

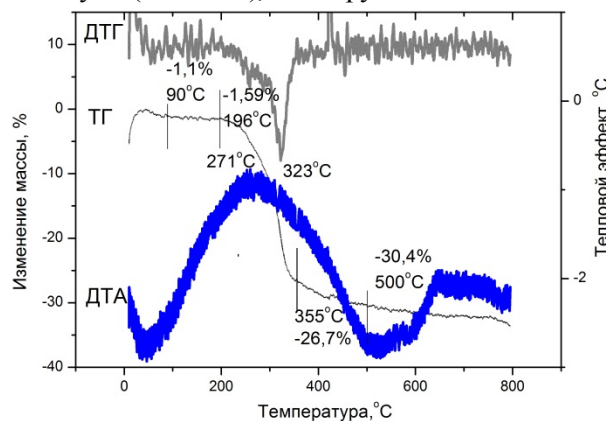


Рис. 2. Кривые DTA, TG бамбука, импрегнированного NaCl

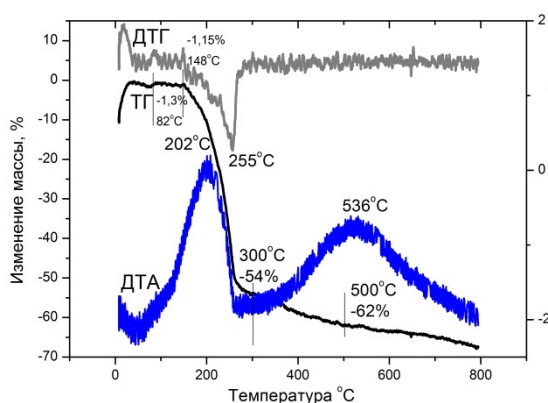


Рис. 3. Кривые DTA, TG бамбука, импрегнированного NH<sub>4</sub>Cl

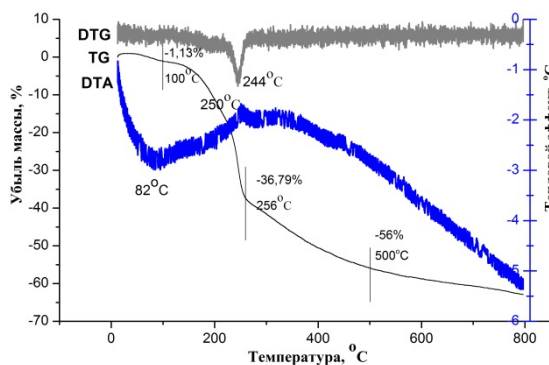


Рис. 4. Кривые DTA, TG бамбука, обработанного H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

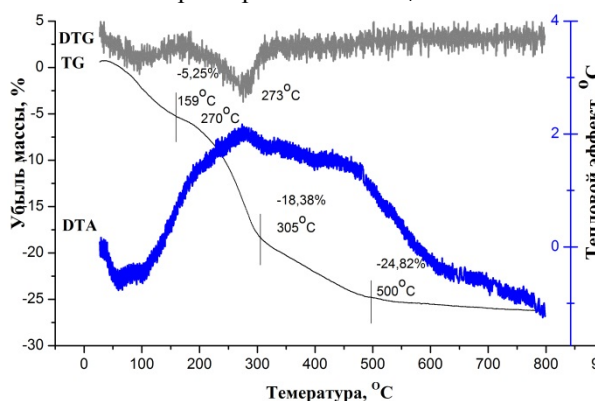


Рис. 5. Кривые DTA, TG бамбука, обработанного H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и импрегнированного SiO<sub>2</sub>

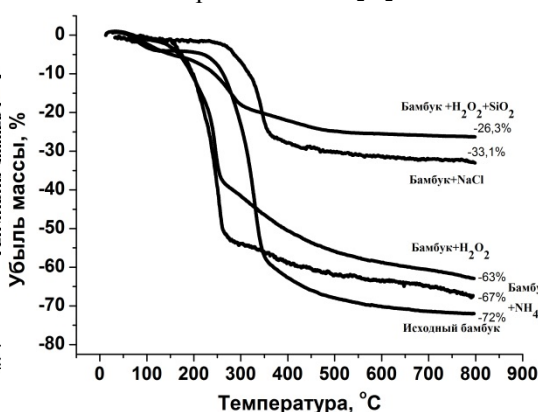


Рис. 6. Влияние предварительной обработки на процесс потери массы образцов при пиролизе

Наоборот, температурный интервал 1 стадии для стружки, импрегнированной SiO<sub>2</sub>, по сравнению с исходной стружкой бамбука шире примерно на 40° в сторону более высоких температур.

DTA и TG – кривые на рис. 1,4 показывают, что удаление сорбированной влаги, сопровождающийся эндо-эффектом при температуре 82°С, происходит в более значительной мере для исходного бамбука и бамбука, обработанного H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Это можно объяснить тем, что в остальных случаях структурные поры заполнены NH<sub>4</sub>Cl, NaCl и SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и поэтому влагопоглощение этими образцами минимально. В последнем случае образцы содержат связанную влагу, которая удаляется в широком диапазоне температур и накладывается на процесс пиролиза.

Вторая стадия пиролиза соответствует процессу дегидратации и разложения (150-300°С). На этой стадии приходит интенсивная потеря массы бамбука. Согласно литературными данными [10-13] в этих интервалах происходит полное разложение гемицеллюлозы (до температуры 280°С) и частичное разложение целлюлозы для чистого бамбука. Продуктами разложения гемицеллюлозы и целлюлозы являются летучие соединения – CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, а также метанол, уксусная кислота, смолы и твердый углеродный остаток. На этой стадии пиролиза целлюлоза является основным источником углерода [13].

Кроме того, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – единственная из использованных добавок, которая активно взаимодействует с стружкой бамбука еще на стадии обработки кипящим раствором, а затем она полностью удаляется при сушке, обеспечивая разрыхленные волокна и проникновение SiO<sub>2</sub> в глубь волокна.

Таблица 1

Интервалы температур и потери массы бамбуковой стружки на первой стадии пиролиза – процесс удаления физической влаги

Образцы	Интервалы температуры, °С	Потеря массы, %
Необработанный бамбук	23 – 117	3,74
Бамбук + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20 – 100	1,3
Бамбук + NaCl	23 – 90	1,1
Бамбук + NH <sub>4</sub> Cl	20 – 82	1,3
Бамбук + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub>	20 – 159	5,25

Таблица 2  
Интервалы температур и потеря массы бамбуковой стружки на второй стадии пиролиза (150-300°C)

Образцы	Интервалы температуры, °C	Суммарная потеря массы на I-II стадиях, %
Необработанный бамбук	117 – 364	59,5
Бамбук + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100 – 256	36,8
Бамбук + NaCl	90– 355	26,7
Бамбук +NH <sub>4</sub> Cl	82 – 300	54
Бамбук + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub>	159 – 305	18,4

Влияние хлорида натрия на процесс пиролиза можно пояснить тем, что NaCl, внедрившись в структуру бамбука, при температурах до 800°C, с одной стороны, блокирует процесс пиролиза по сравнению с другими добавками. Однако, с другой стороны, при введении хлорида натрия повышается выход углерода. По данным таблицы 2, масса выхода углерода из необработанного бамбука составляет ~ 40,5%, а из бамбука, обработанного NaCl, составляет ~ 70% (учитывая то, что количество NaCl составляло 3-5 масс. % от массы высушенной исходной стружки). Это показывает, что выход углерода повышается на 75%, что согласуется с данными литературы [14]. Таким образом, действие NaCl можно объяснить тем, что при низкой температуре, предшествующей экзотермическому деструктивному распаду гемицеллюлозы и целлюлозы, он катализирует реакции дегидратации, в результате которых образуются промежуточные структуры, содержащие двойные связи и карбонильные группы. При последующем повышении температуры за счет этого развиваются конденсационные процессы, вследствие чего образуется меньше летучих и больше твердого остатка [9].

На третьей стадии происходит процесс дальнейшего термического разложения (300 - 500°C). На этой стадии завершается разложение целлюлозы (до температуры 500°C), и начинается разложение лигнина. Продукты в этой стадии: горючие летучие газы (CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>) и конденсирующиеся смолы [13].

Данные таблицы 3 показывают, что влияние добавок на процесс пиролиза на этой стадии менее заметно по сравнению во второй стадий. Это можно объяснить тем, что на этой стадии преимущественно происходит процесс пиролиза лигнина, а катализаторы не очень влияют на этот процесс [12,13]. Однако, выход углерода, полученного из бамбука, обработанного NaCl, повышается до 100% по сравнению для случая исходного бамбука.

Таблица 3.

Интервалы температур и потери массы бамбуковой стружки на третьей стадии пиролиза

Образцы	Интервалы температуры, °C	Суммарная потеря массы на I-III стадиях, %
Необработанный бамбук	364 – 500	68
Бамбук + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	256 – 500	56
Бамбук + NaCl	355 – 500	30,4
Бамбук +NH <sub>4</sub> Cl	300 – 500	62
Бамбук + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub>	305 – 500	25

Процесс пиролиза сопровождается типичным размытым на графиках ДТА экзоэффектом в интервале температур 250-332°C (рис. 1, 2, 4, 5). Имеются характерные отличия только для случая бамбука, обработанного NH<sub>4</sub>Cl (рис.3), когда отчетливо видны два экзотермических пика при 202 и 536 °C. Оба эффекта не имеют отношения к процессу разложения NH<sub>4</sub>Cl, который происходит при температуре ~338°C и приводит к дополнительному активированию разложения бамбука.

Четвертая стадия процесса пиролиза соответствует процессу ароматизации (500-800°C [13]). На этой стадии, перечисленные выше процессы, резко замедляются и завершаются.

Сравнительный анализ влияния предварительной обработки на процесс пиролиза (рис. 6) позволяет определить температуру начала процесса разложения бамбука. Очевидно, что H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NH<sub>4</sub>Cl оказывают сходное воздействие и активируют процесс пиролиза. Температура начала процесса в обоих случаях составляет ~155°C, тогда как необработанный бамбук начинает разлагаться только при 210°C, а обработанный хлоридом натрия – при температуре 200°C. Температура, при которой наблюдается максимальная скорость прохождения процесса пиролиза, показана в таблице 4. Данные таб. 4 подтверждают ранее сделанный вывод, что наиболее эффективной добавкой, ускоряющей процесс пиролиза бамбука, является H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. По всей видимости, положительный эффект будет также наблюдаться и в случае предварительной обработки стружки бамбука горячей водой (100°C) [15].

Таблица 4

Температура, при которой наблюдается максимальная скорость прохождения процесса пиролиза

Добавка	-	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	NaCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub>
Температура, °С	329	244	255	323	273

Данные рисунка 6 показывают, что выхода углерода из необработанного бамбука в конце процесса пиролиза составляет 28% от исходной массы образца. А выход углерода из бамбука, обработанного хлоридом натрия, составляет 62% от исходной массы образца. Это говорит о том, что выход углерода увеличивается почти в два раза при использовании добавки NaCl.

**Выводы.** Методами дифференциального термического и термогравиметрического анализа проведено исследование процессов пиролиза стружки бамбука, предварительно обработанной растворами функциональных и технологических добавок – перекисью водорода, хлоридом аммония, хлоридом натрия, силикатом натрия.

1. Установлено, что введение добавок активизирует процесс пиролиза бамбука: сдвигает в сторону низких температур и увеличивает выход твердого углерода. При этом пероксид водорода, имеющий сильные окислительные свойства, более существенно сдвигает процессы разложения бамбука в сторону низких температур по сравнению с хлоридом аммония. Хлорид натрия оказывает значительное влияние на выход твердого углерода – увеличивает почти в два раза по сравнению с пероксидом водорода и хлоридом аммония. Импрегнирование диоксидом кремния бамбука, предварительно обработанного пероксидом водорода, также приводит к сдвигу температурного интервала процесса пиролиза в сторону более низких температур на 40-50°С на стадиях максимальной скорости потери массы; при этом на процесс пиролиза бамбука накладывается процесс дегидратации геля кремниевой кислоты.

#### Список литературных источников

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, 2004 (material downloaded from <http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-04022004-144548>)
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. <http://www.drevesinas.ru/woodstructura/micro/8.html>
4. W. Yueping et al. «Structures of Bamboo Fiber for Textiles» Textile R. J. March 2010 vol. 80 no. 4 334-343
5. E. Breval: Composite Eng., vol. 5 (1995), p.1127.
6. I.A. Ibrahim, F.A. Mohamed and W.J. Laverns: Particulate Reinforced Metal Matrix Composites. J. Mater. Sci., vol. 26 (1991), p.1137.
7. N.A. Travitzky: Mater. Lett., vol. 36 (1998), p.114.
8. P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl, "Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood," J. Eur. Ceram. Soc. 18 pp.1961-1973 (1998).
9. Учеб. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. Кислицын А. Н/научное здание, 1990
10. A. Demirbas (2009): Pyrolysis Mechanisms of Biomass Materials, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 31:13, 1186-1193
11. Roberts A.F. 1971. Problems Associated with the Theoretical Analysis of the Burning of Wood. 16<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pitts : 893-903.
12. Sinha, S., Jhalani, A., Ravi, M.R. and Ray, A. (2000), Modelling of pyrolysis in wood: A review, SESI Journal, Vol. 10(1): 41-62.
13. Dr. Samy Sadaka, P.E., P.Eng., Center for Sustainable Environmental Technologies, Department of Agricultural and Biosystems Engineering, Iowa State University; Pyrolysis. (material downloaded from <http://bioweb.sungrant.org/>)
14. Raveendran K, Ganesh A, Khilart KC. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. Fuel 1995; 74(12): 1812-1
15. Л. В. Вишняков, С. Ф. Кораблев, Углерод и композиты на его основе, получаемые гидротермальным синтезом (Обзор), Композиты и наноструктуры (Composites and Nanostructures). - М., 2011. - № 1. - С. 39-49 (Шифр У3856)