

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УВК 678.7:621.762

Л.Р. Вишняков, д.т.н., проф.
И.В. Зубкова
Л.Н. Переселенцева, к.т.н.

ПРЕВРАЩЕНИЕ СТРУЖКИ СОСНЫ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины,
Украина, Киев, e-mail: leonvish@ipms.kiev.ua

В процессе гидротермальной обработки (ГТО) стружка сосны превращается в углеродсодержащий наноструктурный продукт. Установлено, что использование катализаторов NH_4Cl и H_3PO_4 увеличивает содержание углерода в полученном биоморфном продукте. Полученные углеродные продукты охарактеризованы методами XRD, SEM, TEM. Рекомендованы режимы ГТО – использование катализаторов, температуры и времени процесса.

Введение

При промышленной обработке древесины образуется огромное количество отходов, таких как кора, шишки, иголки, листья и древесная стружка. Это создает экономические и экологические проблемы. Одним из удачных решений проблем переработки древесной стружки является ее использование в качестве сырья для создания новых материалов, и, в частности, для получения углеродных наноматериалов (УНМ) [1, 2].

Известно, что при получении углеродных наночастиц наибольшее развитие получили высокотемпературные вакуумные технологии, ионные и плазменные процессы, дуговой разряд, лазерное испарение, химическое осаждение из паровой фазы и ряд др. Однако сложность, дороговизна и экологические проблемы, связанные с применением этих технологий, существенно увеличивают стоимость наноструктурных продуктов, [3-8]. Как один из альтернативных методов получения УНМ можно рассматривать гидротермальную обработку сырья растительного происхождения [9-20].

Отметим, что до настоящего времени в качестве растительного сырья при ГТО были исследованы сельскохозяйственные отходы, древесина, сосновые шишки, сосновая хвоя, листья дуба и кожура апельсина. Эти материалы подвергали ГТО при температурах до 200 °С, в результате чего были получены углеродсодержащие материалы с размерами частиц 20-200 нм [10]. Работ по ГТО отходов растительного происхождения немного, в основном такие исследования проводятся в Китае, Японии и США, а их результаты свидетельствуют о перспективности этих технологий при получении новых материалов и, в том числе, УНМ [1-5].

Основными особенностями гидротермальных процессов является то, что они могут осуществляться при температурах ниже 300 °С, обычно не нуждаются в использовании инертных газов, более экологически чистые, поскольку процессы проходят в замкнутом объеме автоклава. В зависимости от массового соотношения вода – реагент, температуры, давления в автоклаве и времени обработки можно управлять процессом гидротермального получения УНМ.

Целью данной работы является исследование превращения стружки сосны при получении УНМ методом ГТО и характеристика структуры полученных материалов.

Исходные материалы, методы исследования.

В качестве исходного материала для ГТО была использована высушенная при температуре 100°С стружка сосны до и после помола. Размер частиц стружки составлял 5-7 мм, а после размола 5-20 мкм. Размол древесной стружки осуществлялся в аттригоре в течение 2-х часов. В качестве жидкой среды при ГТО использовали воду, в которую вводили катализаторы – хлористый аммоний (NH_4Cl) или ортофосфорную кислоту (H_3PO_4) в количестве 0,5-5,0 % масс.

Гидротермальная обработка стружки производилась в лабораторном автоклаве объемом 120 мл (рис. 1). Во внутренний контейнер из тефлона помещают стружку, заливают воду и добавляют катализатор. Автоклав герметизируют и помещают в электропечь сопротивления, разогретую до необходимой температуры. Температура обработки составляла 160-220°С, время выдержки от 1 до 32 часов. При этих температурах в закрытом объеме автоклава создается давление 5-7 атм. Продукты обработки промывали дистиллированной водой и сушили при

температуре 95-100°C. Эффективность процесса ГТО стружки оценивали по массе образовавшегося углеродного остатка. Для характеристики структуры и морфологии частиц использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, просвечивающий электронный микроскоп JEM-100СХ и сканирующий электронный микроскоп Camesa SX-50.

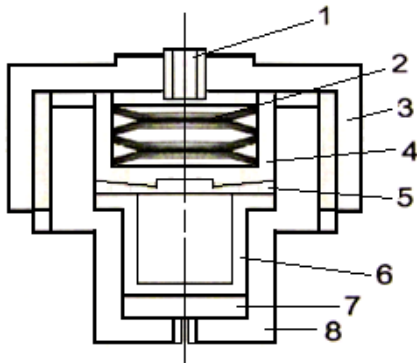


Рис. 1 Схема лабораторного автоклава для проведения гидротермального синтеза:
1 – фиксатор, 2 – набор пружин, 3 – внешняя крышка, 4 – корпус пружины, 5 – внутренняя крышка, 6 – тефлоновый контейнер, 7 – подложка, 8 – корпус

Результаты исследований

Гидротермальная обработка стружки сосны в воде. Полученные продукты ГТО стружки, как исходной, так и размолотой, которая проводилась в воде без добавления катализаторов, во всем исследованном интервале температур (160-220°C) и выдержек в течение 1-32 часов, характеризуются окрашиванием в светлорыжий цвет, что свидетельствует о неполном разложении компонентов древесины [5]. На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы исходной стружки и образцов стружки, подвергнутых ГТО при разных температурах.

Дифрактограмма древесины характеризуется наличием двух дифракционных пиков в области углов дифракции $2\Theta \approx 16^\circ$ и $2\Theta \approx 22^\circ$. Как известно [8], указанные пики относятся к кристаллической целлюлозе, являющейся основной компонентой древесины. Отметим тот факт, что профили дифрактограмм образцов древесины, подвергнутых ГТО при температурах 160 и 210 °C исходной стружки, практически идентичны. Это говорит о том, что в рассматриваемых условиях ГТО присутствует целлюлоза, которая не разлагается и не образует углеродный продукт.

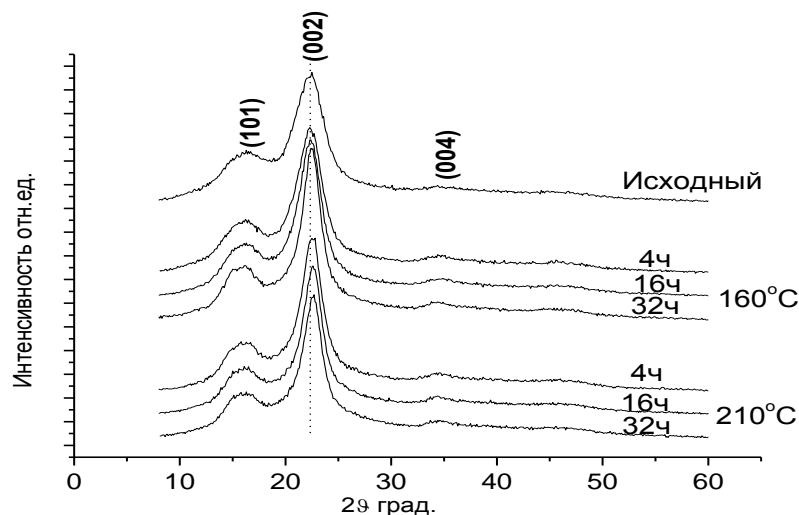
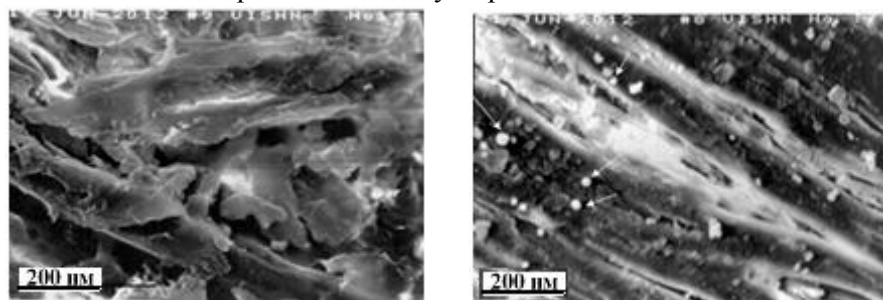


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов стружки сосны: исходной и подвергнутой ГТО при 160 и 210 °C в течение 4, 16 и 32 часов

На рис. 3 представлены фотографии микроструктур немолотой стружки сосны исходной (а) и после ГТО (б) при температуре 210°C в течение 32 часов. Видно, что сохраняется грубая структура частиц, и появляется небольшое количество новой структурной составляющей в виде сферических частиц. Этими частицами, количество которых увеличивается после отжига (рис. 3 б), является аморфный углерод.

Образование аморфного углерода может быть следствием разложения некристаллических составляющих древесины – гемицеллюлозы и/или лигнина. Как известно, лигнин является аморфной полимерной составляющей древесины, и при пиролизе лигнин разрушается при

температуре 115 °С [21], более низкой, чем целлюлоза (450 °С) [22]. Температура разложения третьей составляющей древесины – гемицеллюлозы еще ниже. Кроме того, она не дает углеродного остатка и разлагается с образованием газообразных продуктов [5, 8]. В условиях ГТО продукты термического разложения гемицеллюлозы могут образовывать либо водные растворы, либо также давать твердый остаток – углерод.



а)

б)

Рис. 3. Изображения (SEM) структуры стружки сосны:

а – исходной; б – после ГТО при температуре 210°С в течение 32 часов

Гидротермальная обработка стружки сосны в воде с добавлением катализатора хлорида аммония. Продукты ГТО стружки с использованием NH_4Cl в количестве 0,5-5% масс. при 210-220°С и выдержке 8 часов представляли собой углеродный остаток в виде полуразрушенных частиц коричневого цвета, а после выдержки в течение 16 и 32 часов цвет частиц менялся на черный. Черный цвет свидетельствует об образовании в последнем случае углеродного остатка.

Выход углеродного остатка при концентрациях хлорида аммония (0,5; 1 и 5 %) указан в табл.1.

Таблица 1

Влияние концентрации NH_4Cl на выход продуктов ГТО

Катализатор	Концентрация, %	Температура, °С	Время выдержки, ч	Выход продукта по массе, %	
NH_4Cl	0,5	210	16	41	
			32	43	
		220	16	42	
			32	43	
	1	210	16	45	
			32	45	
		220	16	44	
			32	44	
		5	210	16	44
				32	45
	220		16	43	
			32	44	

Анализ результатов, представленных табл.1 показывает, что максимальный выход углеродного остатка наблюдается при концентрации NH_4Cl 1% и достигает 45 %. Этот выход приближается к теоретически возможному, поскольку высушенная древесина сосны содержит до 49 % С [5, 8]. Повышение концентрации этого катализатора до 5% не приводит к заметному изменению выхода твердого остатка. Было также установлено, что температура ГТО и время выдержки в исследованном диапазоне также не влияют на выход твердого углеродного остатка.

На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы продуктов ГТО при температуре 220°С стружки в зависимости от концентрации NH_4Cl . Видно, что представленные дифрактограммы независимо от концентрации хлорида аммония имеют вид, характерный для биоуглерода, получаемого в результате пиролиза и карбонизации растительного сырья [18-22]. Дифрактограммы характеризуются наличием размытого дифракционного пика в области углов $2\theta \approx 22^\circ$. Это свидетельствует о существенном каталитическом влиянии хлорида аммония на процессы разложения древесины и, в частности, говорит о полном разложении целлюлозы.

Известно [5], что каталитическое влияние на разложение целлюлозных и лигноцеллюлозных материалов при пиролизе характеризуется сдвигом реакций разложения в сторону низких температур при повышении выхода твердого остатка. Очевидно, что подобное же влияние оказывает хлорид аммония и на процессы разложения древесины при гидротермальной обработке.

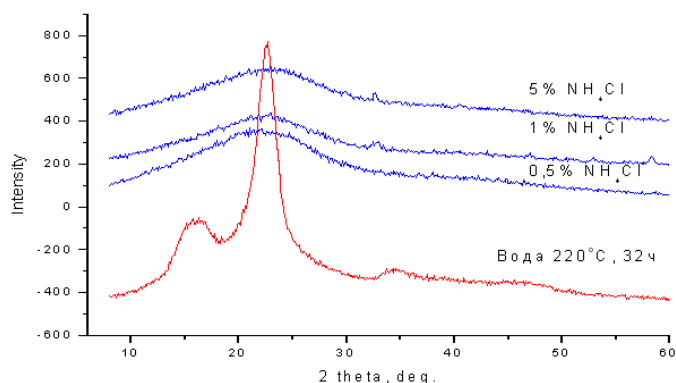


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы продуктов ГТО стружки сосны с использованием катализатора NH₄Cl разной концентрации

На рис. 5 представлены фотографии типичных микроструктур образцов биоуглерода, полученного при гидротермальной обработке стружки сосны с добавками катализатора NH₄Cl в количестве 1%. Видно, что полученный продукт представляет собой наноструктурный углерод в виде плоских частиц с округленными краями, либо частиц углерода сферической формы. Размер частиц находится в диапазоне 20-200 нм. Подобная микроструктура характерна также и для углеродных наночастиц округлой формы, синтезированных из сосновой хвои в условиях гидротермальной обработки при 200°C в течении 16 часов [10]. Таким образом подтверждается наноструктурная природа частиц гидротермального углерода, полученного в этих условиях.

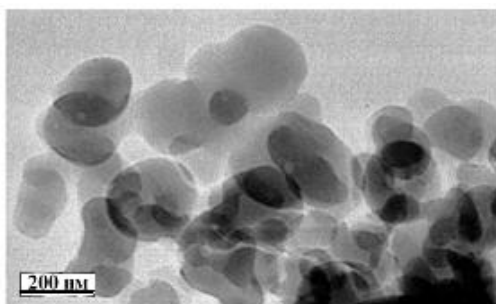


Рис. 5. Фотографии частиц углерода, синтезированных методом ГТО стружки сосны с добавлением 1% масс. NH₄Cl

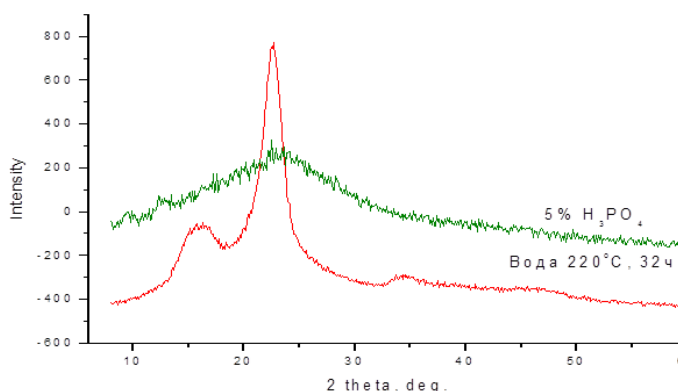


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы продуктов ГТО стружки сосны исходной и с 5% масс. катализатора H₃PO₄

дифракционный пик в области углов $2\theta \approx 22^\circ$. Наличие этого пика свидетельствует о каталитическом влиянии H₃PO₄ на процессы разложения и карбонизации стружки сосны в условиях

Гидротермальная обработка стружки в воде с добавками ортофосфорной кислоты.

Ортофосфорная кислота также является эффективным катализатором при переработке древесины [12, 13]. Ее использование при ГТО стружки сосны позволило получить следующие результаты. Продукты ГТО стружки в воде с добавками H₃PO₄ в количестве 0,5 и 2,5% масс. состоят из порошков коричневого цвета, что свидетельствует о неполном разложении компонентов древесины. Увеличение концентрации H₃PO₄ до 5% приводит к образованию порошка черного цвета, при этом выход углерода составляет около 44%.

На рис. 6 показана типичная дифрактограмма образцов углеродного остатка после ГТО с применением ортофосфорной кислоты. Эта дифрактограмма также характерна для биоуглерода, как и в случае применения катализатора NH₄Cl, о чем свидетельствует размытый

гидротермальной обработки.

На рис. 7 представлена фотография частиц углерода, полученного при ГТО стружки сосны с применением катализатора 5 % H_3PO_4 при 220 °С в течение 16 часов. Частицы имеют хлопьеобразную форму с размерами от 20 до 200 нм и также свидетельствуют о наноструктурном характере углеродного остатка.

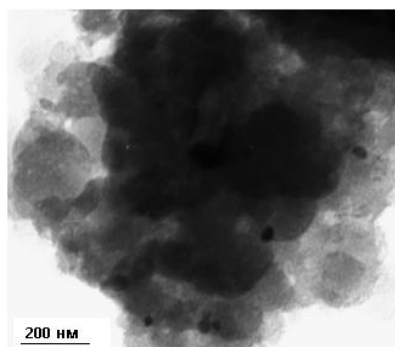


Рис. 7. Электронная фотография частиц углерода, полученных ГТО стружки сосны с 5% масс. катализатора H_3PO_4

Таким образом, наши эксперименты показали, что применение при ГТО стружки сосны в качестве катализаторов хлористого аммония и ортофосфорной кислоты позволяет достичь главного результата – получить наноструктурный биоморфный углерод с достаточно высоким выходом (до 45 %).

Выводы. Из представленных результатов исследования очевидно, что применение катализаторов в процессах ГТО сосновой стружки при относительно низких температурах – 210-220°С дает возможность получить наноструктурный углеродный продукт при достаточно большом выходе углерода.

Результаты экспериментов могут являться основой для разработки опытно-промышленных технологий получения углеродных наноструктурных материалов из стружки сосны.

Список литературы:

1. H. Rafii-Tabar. Computational Physics of Carbon Nanotubes. – Cambridge University Press. 2009. – 487p.
2. Yoshimura M. and Livage J., Soft processing for advanced inorganic materials, MRS Bulletin, 2000, 9, №25, 12-25.
3. Yoo, M. Hayashi, and N. Ishizawa, Ceram. Trans., 1990, 15, 427.
4. Synthesis of spherical oxide particles in microwave hydrolysis of Zr(IV), Ce (IV), and Ni (II) salt solution/A.S. Vanetsev, V.K. Ivanov, Yu. Y. Kolen'ko [et. al.] // Doklady Chemistry. – 2002. – №1-3. – pp 175-177.
5. А. В. Шевченко. Гидротермальные технологии в материаловедении. // Неорганическая химия т.2. – К., 2008. – С. 312-320.
6. Л. Р. Вишняков, С. Ф. Кораблев. Углерод и композиты на его основе, получаемые гидротермальным синтезом (Обзор) // Композиты и наноструктуры. – М., 2011. – № 1. – С. 39-49.
7. M. Yoshimura, W. Urushihara, M. Yashima, and M. Kakihana, Intermetallics, 1995, 3, 125.
8. Rezan Demir-Cakan, Philippe Makowski, Markus Antonietti, Frederic Goettmann, Maria-Magdalena Titirici. Catalysis Today, Vol. 15, Å 1-2, 115-118.
9. Л. Р. Вишняков, С. Ф. Кораблев, И. В. Зубкова. Гидротермальный синтез – перспективный метод получения наноструктурных углеродсодержащих материалов (Обзор) // Вісник інженерної академії України. – К.: 2012. – № 2. – С. 138-142.
10. Bo Hu, Shu-Hong Yu, Kan Wang, Lei Liu and Xue-Wei Xu. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process., Dalton Trans., 2008, pp.5414-5423.
11. Yin Fang, Dong Gu, Ying Zou. A Low-Concentration Hydrothermal Synthesis of Biocompatible Ordered Mesoporous Carbon Nanospheres with Tunable and Uniform Size. Angewandte Chemie International Edition, 2010, Volume 49, Issue 43, pp 7987-7991.
12. Y. Sato, T. Ogawa, K. Motomiya. Purification of MWNTs Combining Wet Grinding, Hydrothermal Treatment, and Oxidation., J. Phys. Chem. B, 2001, 105, pp3387-3392.
13. G. Lian, X. Zhang, L. Zhu, J Cryst Growth, 2009, 311(6), 1600-1605.
14. Xian-Wen Wei, Guo-Xing Zhu, Chuan-Jun Xia and Yin Ye, Nanotechnology, 2006, 17, 4307-4311.
15. Zonghui Yi, Yongguang Liang, Xuefeng Lei, Chiwei Wang, Jutang Sun, Materials Letters, 2007, 61, 4199-4203.
16. S. Korablov, K. Yokosawa, N. Yamasaki, Possibility of diamond growth in hydrothermal conditions at low temperature and high pressure, Proc. of Conference of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, Chiba, Japan, 28-30 March, 2002, 136-137.
17. Y. Meiyang, S. Dong, K. Li, J Cryst Growth, 2004, 270(1-2), 85-91.
18. Yunhua Yang. One step synthesis amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization chitosan. - The Royal Society of Chemistry. 2011. – P. 80-86.
19. Wenzhong Wang. Low-temperature hydrothermal synthesis of multiwall carbon nanotubes. - Carbon 43. 2005. – P. 1328-1331.
20. Shouxin Liu, Jian Sun, Zhanhua Huang. Carbon spheres/activated carbon composite materials with high Cr(VI) adsorption capacity prepared by a hydrothermal method // Journal of Hazardous Materials, 2010, 173, pp 377-383.
21. Майорова Л.П. О некоторых особенностях растворения сульфированного лигнина березовой древесины. – М.: Химия растительного сырья, 2008. – 168с.
22. Кислицын А. Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. – М.: Лесная промышленность, 1990. – 312с.