

УДК 630.867

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРЕВРАЩЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ И КОРЫ ОСИНЫ

© *Н.М. Микова**, *О.Ю. Фетисова*, *И.П. Иванов*, *Н.М. Павленко*, *Н.В. Чесноков*

*Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: nm@icct.ru*

С использованием методов термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), микрорентгеноспектрального анализа, ИК-Фурье спектроскопии и тепловой адсорбции азота (БЭТ) изучены процессы термической деструкции древесной биомассы осины (коры и древесины) в атмосфере аргона и воздуха в диапазоне температур от 25 до 800 °С. Охарактеризованы состав и свойства продуктов, получаемых в результате термического разложения исходных образцов коры и древесины осины.

Установлено, что диапазон основного термического разложения древесины в инертной среде включает интервал от 227 до 500 °С, а коры осины охватывает интервал температур от 180 до 600 °С. В атмосфере воздуха температурная зона термораспада сужается, убыль массы вещества наблюдается в двух температурных интервалах преимущественного разложения вещества со сдвигом в сторону понижения максимальной скорости разложения для коры (~на 40 °С), а для древесины – на 34,6 °С.

Выяснено, что суммарный тепловой эффект термического разложения в среде воздуха для древесины осины составил 7734 Дж/г, а для коры – 10393 Дж/г.

Согласно данным СЭМ и микрорентгеноспектральному анализу, на поверхности продуктов карбонизации коры зафиксировано значительное увеличение фаз локализации соединений кальция и калия.

Ключевые слова: древесина и кора осины, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, диапазон разложения, пиролиз, функциональный состав, морфология поверхности.

Введение

Интерес к изучению термических характеристик полимеров растительного происхождения, получаемых с помощью современных методов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, важен для разработки новых технологий пиролиза и утилизации отходов лесо- и деревопереработки. Получение информации о термоустойчивости отдельных частей биомассы дерева продиктовано потребностью установления взаимосвязи между их химическим составом (соотношением основных образующих компонентов) и характеристиками термического разложения.

Интенсификация новых путей переработки древесной биомассы требует выявления воздействия различных физико-химических факторов на процесс термической деградации древесных биополимеров. Термогравиметрия является подходящим методом для изучения пиролитического поведения лигноцеллюлозных материалов, позволяя определить такие характеристики, как диапазон и основные стадии термического

распада, интенсивность потери массы на соответствующих стадиях термодеструкции, температура максимумов убыли массы и другие параметры [1–3]. Комплексный термический анализ может служить важнейшим инструментом прогнозирования направления вовлеченных в процесс реакций и состава получаемых продуктов реакции.

Древесный материал представляет собой сложный полимерный комплекс веществ с различающимся составом и структурой образующих его

Микова Надежда Михайловна – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: nm@icct.ru

Фетисова Ольга Юрьевна – научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: fetisova@icct.ru

Иванов Иван Петрович – старший научный сотрудник, кандидат технических наук, e-mail: ivanov@icct.ru

Павленко Нина Ивановна – ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: pni@icct.ru

Чесноков Николай Васильевич – директор, доктор химических наук, e-mail: cnv@icct.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

компонентов [4]. Это затрудняет использование сырья без применения различных методов предобработки для получения на его основе продуктов для конкретных областей их применения, в том числе углеродных адсорбентов [5, 6]. Изучение процессов деструкции под действием тепла является фундаментальным этапом в термохимических процессах превращения материалов из древесной биомассы. Предварительное термическое модифицирование в инертной среде лигноцеллюлозного объекта позволяет подготовить предшественник для последующего направленного формирования пористой структуры углеродных адсорбентов [6–8]. Понимание и прогнозирование процесса термического разложения древесной биомассы имеет практическое значение для оценки термической стабильности и влияния на выход и свойства продуктов термолиза.

Одним из широкораспространенных видов лиственных пород деревьев Сибири является осина обыкновенная (*Populus tremula L.*), на долю коры в биомассе дерева приходится около 13–16% мас. Накопленные литературные данные свидетельствуют о значительных отличиях в химическом и элементном составе коры и древесины осины. Кора в отличие от древесины имеет более высокое содержание лигнина, пониженное (в несколько раз) содержание целлюлозы и обогащена экстрактивными соединениями, дубильными веществами и микроэлементами, содержание которых в коре, особенно кальция, значительно выше [9, 10]. Однако уровень знаний о влиянии особенностей химического состава на термическую устойчивость коры и древесины остается ограниченным.

В литературе имеются многочисленные сведения об основных параметрах термической деструкции древесины различных пород, в том числе и сибирских деревьев [11–15]. Однако эти сведения зачастую касаются рассмотрения термического разложения одного из видов биомассы дерева либо чаще всего ограничиваются изучением деструкции отдельных макромолекулярных веществ. Более сложный состав органических и органоминеральных компонентов коры может служить основной причиной различного поведения древесины и коры при термолизе.

Задачей настоящего исследования являлось сравнительное изучение термического поведения различных частей биомассы типичного дерева сибирского региона – коры и древесины осины – в атмосфере инертного газа и воздушной среде и изучение свойств продуктов термического превращения.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовали воздушно-сухие (влажность ~ 7,5%) опилки древесины осины (ДО) и измельченную кору осины (КО) фракции $\leq 2,5$ мм из средне стволовой части дерева. Соотношение в коре внешнего слоя к внутреннему без специального разделения на корку и луб составляло 1 : 1. Химический состав определяли в соответствии с известными методиками [16]. Состав древесины осины (% мас): целлюлоза – 49,9; гемицеллюлозы – 24; лигнин – 19,4; экстрактивные – 4,3; зольность – 0,37. Состав коры осины: целлюлоза – 13,9; лигнин – 22,0; легкогидролизуемые полисахариды – 13,95; трудногидролизуемые полисахариды – 17,11; экстрактивные – 7,5; зольность – 2,73. Усредненные значения элементного состава древесины и коры осины представлены в таблице 1. Содержание кислорода рассчитано по разнице.

Элементный анализ образцов проводили на анализаторе FLASH EATM – 1112 (Италия).

Регистрация ИК-спектров образцов массой 3 мг в таблетках КВг в области длин волн 4000–400 см⁻¹ выполнена на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН. Обработка спектральной информации проведена с помощью пакета программ OPUS, версия 5.

Термообработку образцов проводили в рабочей зоне реактора из нержавеющей стали объемом 0,9 л, который помещали в трубчатую электрическую печь. Нагрев осуществляли в условиях пиролиза со скоростью подъема температуры 10 °С/мин от комнатной до конечной температуры (300–800 °С) в токе инертного газа (аргон), подаваемого со скоростью 100 мл/мин. Выдержка при заданной температуре составляла 30 мин, затем образцы охлаждались в атмосфере аргона.

Таблица 1. Элементный состав коры и древесины осины

Вид сырья	C, % мас.	H, % мас.	N, % мас.	O _{diff} , % мас.
Древесина	46,30	5,92	0,08	47,60
Кора	50,35	6,39	0,29	42,97

Термогравиметрическое изучение (ТГ-ДТГ, ДСК) образцов биомассы осины выполнено на приборе «Netzsch STA 449^{F1}» (Германия) в воздушной среде и атмосфере аргона. Скорость нагрева образца (10 мг) от комнатной температуры до 800 °С составила 5 °С/мин. Обработка результатов измерений произведена с помощью прилагаемого пакета программ «Proteus Thermal Analysis. Version 5.1.0».

Морфологические исследования поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микрорентгеноспектральный анализ (РСА) качественного и полуколичественного химического состава образцов проведены на сканирующем электронном микроскопе ТМ-3000 Hitachi (Япония), оснащенном энергодисперсионным рентгеноспектральным анализатором Quantax 70 (Bruker). Обработку рентгеновских спектров излучения элементов проводили с использованием программного обеспечения спектрометра. Количественное содержание нормировано к 100%.

Удельную поверхность карбонизованных образцов изучали на сорбционном анализаторе ASAP 2029 (Micromeritics, США) методом БЭТ по изотермам низкотемпературной адсорбции азота при температуре 77К в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0,05 \div 0,998$. Предварительную тренировку карбонизованных образцов проводили при температуре 200 °С и остаточном давлении 7 μmHg в течение 4 ч.

Результаты и их обсуждение

Процесс термического разложения биомассы древесины и коры осины в инертной атмосфере (аргон) и атмосфере воздуха в температурной области 25–800 °С характеризует поведение при термоллизе трех основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы: гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина, а также отражает вклад экстрактивных и органико-минеральных веществ [2, 17].

Профиль кривых потери массы вещества (ТГ, ДТГ) в ходе процесса термической деструкции исследованных образцов коры и древесины в атмосфере аргона приведен на рисунке 1. На дифференциальных кривых ДТГ можно условно выделить по четыре температурные области, характеризующие основные стадии терморазложения, сопровождающиеся поэтапной убылью массы вещества с различающейся скоростью. В таблице 2 представлены характеристики основных этапов процесса деструкции древесины и коры осины, оцененные исходя из кривых потери массы (кривые ТГ/ДТГ) и основных этапов (стадий), характеризующихся своими тепловыми эффектами разложения (ДСК).

Начальный этап потери массы вещества, соответствующий, в основном, процессам дегидратации и удаления легколетучих компонентов, подобен для обоих видов изучаемых лигноцеллюлозных объектов растительного происхождения и происходит с невысокой скоростью ($\sim -0,1\% \text{ мин}^{-1}$). Для коры осины терморазложение в интервале температур 30–180 °С сопровождается потерей массы 3,4%, а термодеструкция древесины в диапазоне между 30–227 °С (стадия I) приводит к убыли массы около 3%.

Трудность описания процесса деструкции биомассы в виде набора отдельных стадий заключается в том, что в классическом виде различные ступени пиролиза не являются четко отличимыми ввиду сложности состава изучаемых объектов и одновременно протекающих реакций разложения компонентов в ходе нагревания [18, 19]. При этом известно, что температурные интервалы термической деструкции этих компонентов частично перекрываются [14, 18].

Согласно литературным данным, термическое разложение гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина происходит в преимущественных интервалах 225–325, 305–375 и 250–550 °С (± 25 °С) соответственно [8, 11, 19–23].

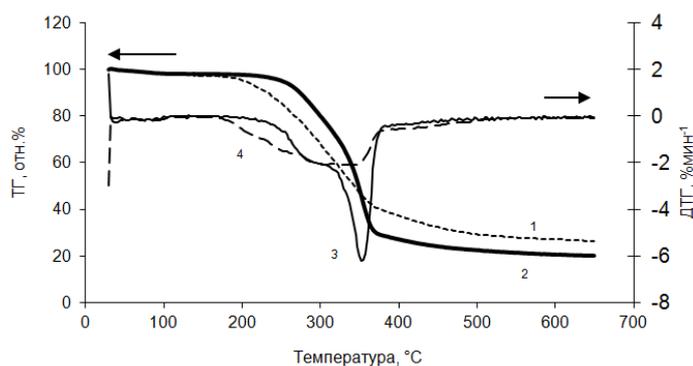


Рис. 1. Дериватограммы коры осины – кривые 1, 4 и древесины осины – кривые 2 и 3, соответственно, полученные при нагревании образцов в среде аргона

Особенности химического состава и строения различных частей дерева, отличие и сходство основных функциональных групп, в составе которых подтверждено данными ИК-спектров, обуславливают различное термическое поведение древесины и коры осины. Макромолекулярный органический состав коры и древесины как родственных природных источников обнаруживает в ИК-спектрах характерные для этого типа соединений группировки алкенов, эфиров (простых и сложных), ароматических структур, спиртовых, гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп, которые свойственны лигноцеллюлозным материалам [8, 24]. Отличительной особенностью ИК-спектра коры осины является выраженное присутствие гидроксиароматических структур, что обусловлено более высоким содержанием лигнина и дубильных веществ [24].

Двухэтапный процесс деструкции древесины на II стадии протекает намного интенсивнее и охватывает интервал между 227 и 375 °С. Значительная потеря массы при термолизе ДО на данной стадии (67,8% отн.) связана с более высоким содержанием в ее составе термически менее стабильных компонентов – гемицеллюлоз и целлюлозы, а также продуктов их превращения [21, 22]. Плечо на кривой ДТГ и соответствующие ему точки перегиба при 275 и 310 °С (с максимумом при 255,3 °С), обнаруженные для древесины осины, вызваны главным образом разложением гемицеллюлоз (рис. 1, кривая 3), которые легче подвергаются гидролизу и дегидратации, чем другие полисахариды древесины [11, 14, 23]. Этот этап на кривой ДСК рассматривается как совокупность эндотермического и экзотермического процессов [11, 13].

Преимущественное разложение целлюлозы в составе ДО в аргоне ограничивается сравнительно узким интервалом температуры от 310 до 375 °С, обусловленным более высокой степенью упорядоченности структуры, и описывается пиковым значением потери массы при ≈ 353 °С. Средняя скорость убыли массы достигает в этом диапазоне $-3,6\%$ мин⁻¹, а потеря массы – 46,9%. Следует отметить, что температурные максимумы, обнаруживаемые на кривой ДТГ при 352,9 °С и на кривой ДСК при 353,7 °С практически совпадают. При этом теплота реакции разложения древесины в интервале 310–375 °С составляет $-85,2$ Дж/г, а скорость потери массы достигает $-3,6\%$ ·мин⁻¹.

Заключительный IV этап терморазложения древесины (при ≥ 600 °С) в атмосфере аргона сопровождается монотонным снижением убыли массы (1,5% отн.) и образованием углеродного продукта с остаточной массой 19%.

Относительное снижение температуры начала термической дегградации коры (~ 180 °С) по сравнению с ДО (227 °С) на II стадии процесса, вероятно, связано с содержанием термически менее стойких компонентов, в том числе экстрактивных соединений [11, 12, 22, 26]. Известно, что экстрактивные вещества и минеральные примеси, в частности, кальций, могут оказывать существенное влияние на основную зону термораспада, смещая ее в сторону понижения [22, 26, 27, 30].

Как следует из результатов, представленных в обобщенной таблице 2, дегградация коры осины в инертной атмосфере описывается в интервале от 180 до 355 °С одним широким пиком на кривой ДТГ (рис. 1, кривая 4) с неявно выраженным максимумом при 305 °С. Такое поведение может быть связано с отличающимся составом коры, различным соотношением и степенью взаимодействия основных компонентов и соотнесен, главным образом, с содержанием лигнина и дубильных веществ в биомассе [11]. Размытость и ширина интервала может быть вызвана медленной трансформацией лигнина с образованием мономерных и олигомерных продуктов [12, 17, 28, 29]. Разложение ароматических фракций происходит в ходе вторичных реакций на II и III стадиях пиролиза, и завершается образованием углеродного остатка массой 24,75% на заключительном IV этапе.

Природа газовой среды, окружающей образец в ходе его нагревания, оказывает существенное влияние на структурные превращения веществ и основные параметры термической деструкции [11, 12]. Результаты ТГА-изучения образцов биомассы осины (ТГ/ДТГ, ДСК) в атмосфере воздуха представлены в таблице 3. Основная зона термического распада и древесины, и коры осины заключена в диапазоне температур от комнатной до 465–520 °С и может быть представлена в виде трех температурных диапазонов.

ДТГ кривые деструкции ДО в инертной (рис. 1, кривая 3) и воздушной (рис. 2, кривая 3) средах обнаруживают сходство профилей скорости потери массы в интервале температур от комнатной до ~ 360 °С. Это объясняется тем, что термическая деструкция древесины как в среде аргона, так и воздуха может быть представлена суммой подобных реакций разложения отдельных компонентов, протекающих под действием тепла [1, 12, 13].

Однако на воздухе процесс разложения углеводов ДО происходит с большей интенсивностью и в более ограниченном температурном диапазоне (235–360 °С). Профиль кривой скорости потери массы описывается узким пиком преимущественного разложения целлюлозы в интервале 280–360 °С с максимумом при 318,3 °С и наличием малоинтенсивного плеча на кривой ДТГ при 280 °С в области разложения гемицеллюлоз.

Таблица 2. Результаты термогравиметрического изучения (ТГ/ДТГ, ДСК) в инертной атмосфере (аргон) древесины и коры осины

№ стадии	Древесина осины					
	Диапазон, Т °С	T _{max}	ТГ	ДТГ	ДСК _{max} , °С	Остаточная масса, %
I	30–227	72,4	~3,0	-0,08	73,4	97,04
II	227–310	255,3	20,9	-1,27	257,2	76,07
	310–375	352,9	46,8	-3,60	353,7	29,23
III	375–600	384,0	8,73	-0,46	446,8	20,50
IV	600–800	–	1,50	-0,04	–	19,0
Кора осины						
I	30–180	80,5	3,4	-0,11	81,5	96,60
II	180–355	~305	51,6	-1,49	252,4	45,0
III	355–600	~375	17,29	-0,55	480,0	27,02
IV	600–800	–	2,27	-0,10	–	24,75

Примечание: Здесь и далее в таблице 3: T_{max} – температура максимума на кривой ДТГ, °С; ТГ – потеря массы, отн.%; ДТГ – скорость потери массы в диапазоне, %·мин⁻¹; ДСК_{max} – температура в точке максимума на кривой ДСК, °С.

На температурной шкале кроме сдвига максимума разложения на 34,6 °С (318,3 °С против 352,9 °С) изменяется также ширина основного пика разложения, относящегося преимущественно к деструкции целлюлозы, – он сужается до интервала 300–340 °С, в котором средняя скорость убыли массы вещества достигает -4,83%·мин⁻¹. Высокая симметричность пика свидетельствует о деструкции целлюлозы как биополимере регулярного строения и может указывать на одинаковую энергию активации, необходимую для разложения близких по строению компонентов – углеводов.

Общим для древесины и коры осины является наличие на кривых ДТГ «дополнительного» температурного диапазона окислительной термодеструкции: для ДО между 400 и 465 °С (с максимумом при 440 °С) и при 440–520 °С (максимум при 465,7 °С) – для КО с соответствующими потерями массы 16,72% и 23,33%. Двум стадиям терморазложения древесины и коры осины на воздухе, представленным на кривых ДТГ, отвечают по два отдельных пика на кривых ДСК (рис. 3, 1 и 2). Профиль ДСК имеет волнообразный вид с чередованием перекрывающихся тепловых эффектов. Повышение интенсивности пиков на кривых ДСК в атмосфере воздуха по сравнению с аргоном может указывать на интенсификацию процессов теплообмена в порах образца [11]. Наблюдаемые два экстремума с выраженными экзотермическими эффектами на кривых ДСК коры и древесины осины свидетельствуют о наличии двух основных стадий деструкции: первый пик соотносится с разложением полимерных компонентов биомассы и продуктов их трансформации, а второй, преимущественно, – с выгоранием образующегося угля [17]. Исходя из полученной величины суммарного теплового эффекта, определена наибольшая теплота сгорания коры осины (10,4 кДж/г) против 7,7 кДж/г – для древесины.

Основной процесс окислительной термодеструкции коры начинается при более низкой температуре (~180 °С), чем в случае древесины – ~235 °С из-за меньшего содержания целлюлозы. Начальная стадия термического разложения коры осины показывает меньшую интенсивность первого экзоэффекта при температуре 326,9 °С в сравнении с древесиной (332 °С). Второй этап термодеструкции, напротив, характеризуется более интенсивным пиком на кривой ДСК для коры при 472 °С, чем для древесины (444 °С).

Заключительная III стадия процесса (табл. 3) практически является финальной, поскольку завершается разложение всего органического вещества биомассы, включая лигнин, с образованием угольно-минерализованных остатков массой – 3,8 для древесины и 4,7% – для коры.

Таблица 3. Характеристика основных параметров термогравиметрического изучения (ТГ/ДТГ, ДСК) древесины и коры осины в среде воздуха

№ стадии	Древесина осины					
	Диапазон Т, °С	T _{max} , °С	ТГ	ДТГ	ДСК _{max}	Остаточная масса, %
I	30–235	60,0	3,2	-0,09	71,5	96,8
II	235–360	318,3	65,22	-2,61	332,0	31,58
III	360–465	440,0	27,9	-1,33	444,0	3,65
Кора осины						
I	30–180	80,5	3,4	-0,11	79,0	96,7
II	180–355	~305	51,6	-1,49	326,9	45,0
III	355–520	465,7	39,29	-1,15	472,0	5,69

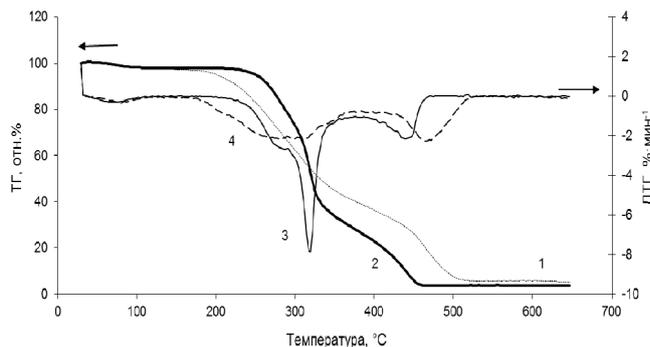


Рис. 2. Дериватограммы коры осины – кривые 1, 4 и древесины осины – кривые 2 и 3, соответственно, полученные при нагревании образцов в среде воздуха

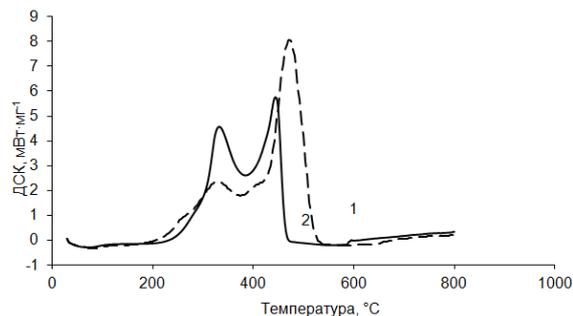


Рис. 3. Кривые ДСК для коры (1) и древесины осины (2), полученные в среде воздуха

Сравнение главных стадий (II и III) разложения биомассы осины показывает, что процессы деструкции основных структурных компонентов завершаются в воздушной среде в более короткой зоне термораспада, протекают с более высокой скоростью, сопровождаются убылью массы вещества в двух температурных интервалах. В воздушной среде для коры отмечается сдвиг температуры (~на 40 °С) в сторону понижения максимальной скорости разложения, а для древесины – на 34,6 °С. Наблюдаемые сдвиги максимумов разложения находятся в хорошем соответствии с ранее опубликованными результатами по терморазложению других видов биомассы [11–15].

Характер превращения органической массы в образцах, полученных после нагревания коры в интервале температур 300–500 °С, был изучен методом ИК-спектроскопии. На рисунке 4 представлены ИК-спектры образцов коры осины исходной (1) и подвергнутой нагреву в аргоне при температурах 300, 400 и 500 °С (2–4). Продукты карбонизации обозначены, соответственно, как КО-300, КО-400 и КО-500.

Сравнительный анализ представленных спектров показывает изменение вида спектральных картин при вариации температуры. Повышение температуры приводит к снижению интенсивности полос поглощения (п.п.) в области 3000–2800 см^{-1} – валентных колебаний алифатических С–Н групп и завершается практически их полным исчезновением в спектре образца КО-500. Этот факт свидетельствует о разрушении этих структур.

При нагреве до 300 °С наиболее заметные изменения происходят в области 1237–1000 см^{-1} , где вид и форма спектральной линии КО-300 в значительной мере напоминает ИК-спектр исходной ДО. Это может указывать, что после частичного разрушения термически нестойких компонентов коры (экстрактивных соединений и гемицеллюлоз) ИК-спектр КО-300 становится «обогащенным» фракциями, присутствующими в составе древесины, т.е., главным образом, целлюлозой. Наблюдаемый сдвиг поглощения С=О групп в сторону понижения волнового числа, от 1725 к 1705 см^{-1} , а также отчетливое появление полосы при 1165 см^{-1} , относимой к С–О валентным или О–Н-деформационным колебаниям С–ОН- группы, свидетельствует о разрушении альдегидных связей, присущих гемицеллюлозам, и о повышении вклада целлюлозы в спектр КО-300 [28, 32].

Исчезновение в спектре КО-300 полосы при 833 см^{-1} , обусловленной внеплоскостными С–Н колебаниями ароматических фракций, может указывать на начало разрыва С–Н связей между соседними ароматическими кольцами вследствие разупорядочения макромолекул лигнина. Предположительно, продуктами превращения и разложения лигнина являются различные производные метоксифенолов [18].

В указанном диапазоне спектра КО-300, в том числе, проявляются колебания С–О связей алкиларильных эфиров (1237 см^{-1}), первичных и вторичных спиртовых групп и С–ОН колебаний фенольных гидроксильных (1100–1020 см^{-1}) [8, 24, 32]. Эти полосы практически не видны в спектре КО-400 и не обнаруживаются в КО-500. П.п., характеризующие колебания ν С=C ароматических колец (1607 и 1515 см^{-1}), исчезают в спектрах образцов после обработки ≥ 400 °С, что указывает на разложение гваяцильных ароматических циклов [28].

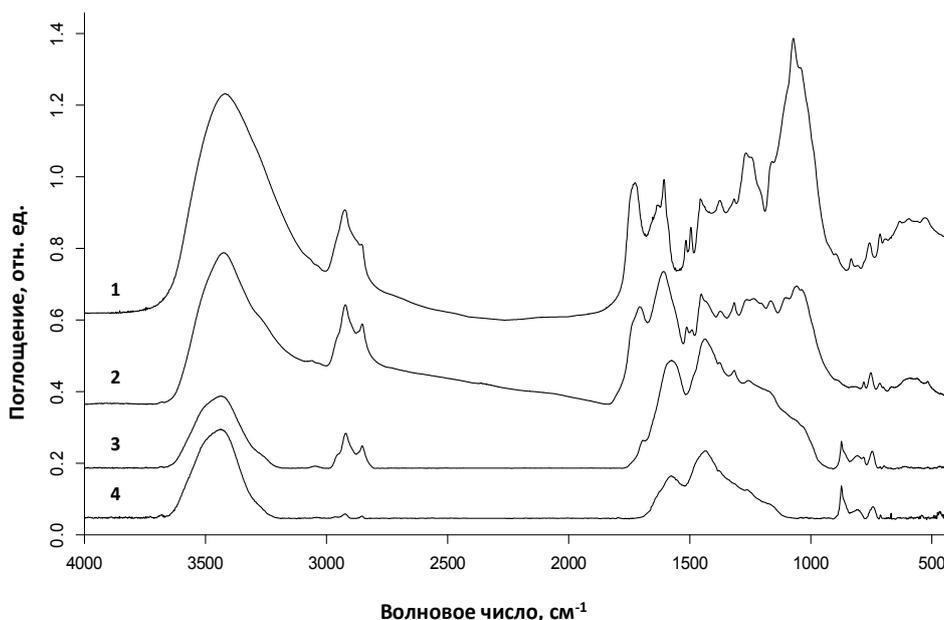


Рис. 4. ИК-спектр исходной (1) и термически обработанной коры осины при 300 °С (2), 400 °С (3) и 500 °С (4)

Полосы поглощения с максимумами при 1577 и 1438 см^{-1} в спектрах КО-400 и КО-500 (рис. 4, кривые 3, 4), на наш взгляд, обусловлены антисимметричными и симметричными колебаниями группы COO^- и могут свидетельствовать, в том числе, об образовании комплексных соединений с катионами металлов (главным образом, кальция и магния), присутствующих в составе полиароматических углеродных продуктов. Это предположение о возможном участии названных элементов в образовании связей с карбоксильными группами является следствием их высокого содержания в карбонизованных продуктах, что подтверждается и данными СЭМ.

Из анализа ИК- и ДТА изучения следует, что при 300–500 °С происходит формирование фрагментов деструкции в составе как несопряженной, так и сопряженной системы карбонизованного материала [33, 34]. Сравнение потери массы вещества при термодеструкции в ходе ДТА (аргон) со степенью конверсии исходной коры осины в результате карбонизации при определенных температурах представлено в таблице 4. Убыль массы в ТГ экспериментах хорошо соотносится с конечным выходом карбонизованного продукта в определенных температурных интервалах, подтверждая, что конверсия лигноцеллюлозного материала при пиролизе коррелирует с термической деградацией основных компонентов в составе коры [6, 18, 22, 31].

Температура обработки КО при температурах от 500 °С и выше отвечает той стадии карбонизации, когда вслед за удалением всех продуктов терморазложения формируется основная структура угля-карбонизата, соответствующая образованию полукокса [7, 8, 35].

Эффект степени карбонизации коры осины, связывающий температуру с выходом карбонизованного образца, коррелирует с развитием первичной пористости и характеризуется удельной поверхностью, измеренной методом БЭТ. Полученные данные по изучению пористой структуры показали, что образцы коры, умеренно карбонизованной при температурах 300–500 °С, имеют слаборазвитую удельную поверхность ($S_{\text{БЭТ}} = 1\text{--}3 \text{ м}^2/\text{г}$). Объяснением этому может служить сложность и конкуренция реакций, вовлеченных при этих температурах в процесс терморазложения основных полимерных компонентов, каждый из которых вносит вклад в общую пористость [6–8, 31].

Таблица 4. Влияние температуры на выход продуктов термопревращения коры в среде аргона

Температура, °С	Остаточная масса (% отн.), ТГА	Выход угля-карбонизата, %мас	Удельная поверхность, $S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
300	67,05	65,2	≈1
400	36,95	37,23	1,2
500	29,14	30,0	2,9
600	27,01	27,8	9,2
700	25,50	25,8	40,7
800	24,75	25,0	30,2

С повышением температуры до 600–700 °С, способствующей завершению стадии термической трансформации отдельных компонентов и структурной реорганизации карбонизованного остатка с образованием значительного числа пор, значение $S_{БЭТ}$ возрастает до 40,7 м²/г. Последующее снижение удельной поверхности при 800 °С до 30 м²/г происходит из-за усадки и сжатия пористой структуры вследствие дегградации и разрушения стенок пор [6, 11]. Таким образом, в выбранных экспериментальных условиях наиболее заметное развитие пористости в углеродном продукте из коры происходит при степенях конверсии 72–74%, что может иметь определяющее значение для дальнейшего развития пористой структуры в ходе последующей химической активации карбонизованного предшественника.

Морфология поверхности отдельных образцов коры осины была изучена методом СЭМ. Микроскопический анализ поверхности образцов коры осины до и после карбонизации иллюстрируется микрофотографиями, приведенными на рисунках 5 и 6. Изображение исходной коры (рис. 5–1, увеличение 1000 раз) показывает, что образец обладает волокнистой структурой с бугорчатыми выступами и желобовидными канавками и характеризуется менее регулярным строением, чем у древесины (не приведена). Отличительной особенностью является наличие участков коры с включенными в виде инкрустаций частицами микропримесей, в основном кристаллов кальция в виде преимущественно карбонатов и оксалатов (рис. 5–2) [9].

После термической обработки коры при 300–400 °С структура в значительной степени сохраняется той же самой, только наблюдается появление крупных пор. Термическое разложение значительной части целлюлозы и гемицеллюлоз приводит к деформации и разрушению клеточных стенок, которые содержат лигнин, и образованию больших пор с идентифицируемым на СЭМ фото размером 10–30 μm (рис. 6–1). Появление больших пор (не определяемых БЭТ) может указывать на их транспортную роль – через них удаляются образующиеся при пиролизе газы из внутренней части образца, обеспечивая формирование углеродной матрицы с меньшими порами [6, 11]. В то же время отдельные участки КО-400 демонстрируют значительное количество пор меньшего размера (1–3 μm).

Дальнейшее повышение температуры до 800 °С приводит к укорочению части продольных волокон в образце и образованию тонкостенных пластинок с остаточными признаками волокнистой структуры (рис. 6–2). Регистрируемое методом БЭТ некоторое снижение пористости происходит за счет усадки и сжатия угля вследствие изменения размера пор, их частичного разрушения и слияния [4, 8]. Процессу уплотнения также способствует повышение относительного количества минерализованного остатка, накапливаемого в результате расходования органической части вещества.

Согласно данным СЭМ, в результате карбонизации в образцах коры отмечается значительное увеличение фаз локализации примесных соединений металлов. По выделенным (желтым кругом) на рисунках 5 и 6 областям выполнен микрорентгеноспектральный анализ состава поверхности. Результаты приведены в таблице 5. Анализ РСА данных показывает, что в карбонизованной при 800 °С коре по сравнению с исходной, в частности, возрастает содержание калия и кальция.

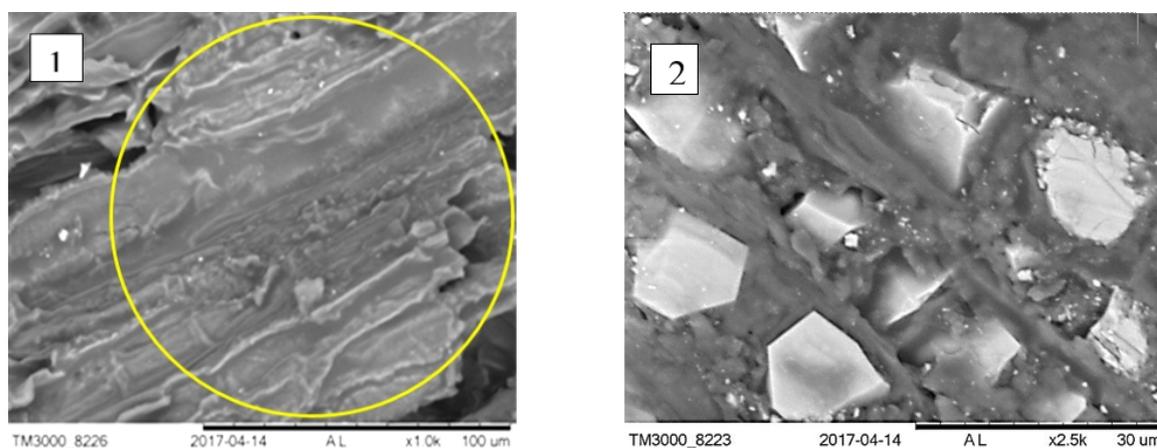


Рис. 5. СЭМ изображения исходной коры – 1 и участка коры с включенными примесями – 2

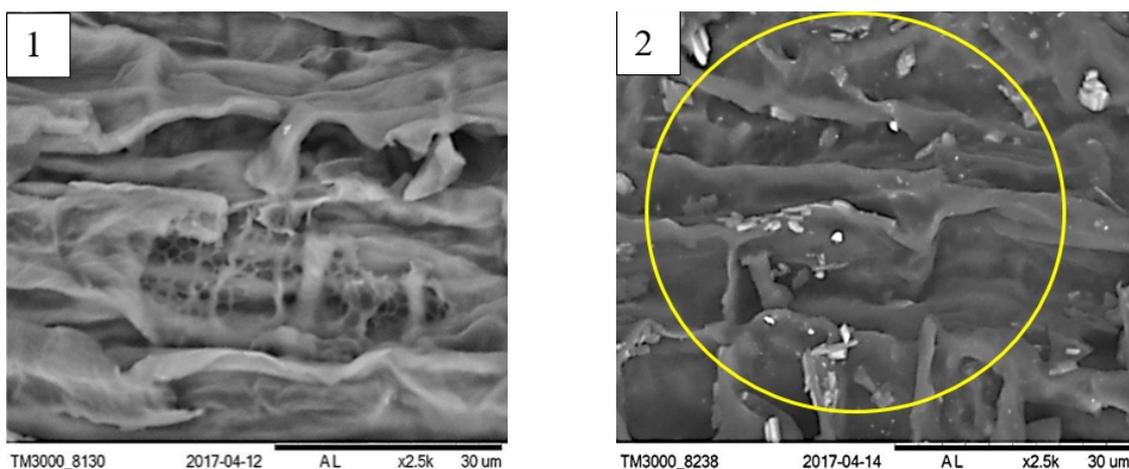


Рис. 6. СЭМ изображения (маркер увеличения $\times 2500$) образцов коры осины, карбонизованной при 400 (1) и 800 °С (2).

Таблица 5. Элементный анализ (С, О, К, Са; вес. %) образцов коры до и после карбонизации 800 °С, согласно РСА-данным

Элемент	Содержание, % вес.	
	исходная кора	карбонизованная кора
Углерод	60,76	76,28
Кислород	37,56	10,88
Кальций	2,09	9,19
Калий	0,59	3,65

Выводы

Найдена взаимосвязь между интенсивностью потери массы и степенью разложения основных компонентов биомассы осины (древесины и коры) в атмосфере аргона и воздушной среде. Выяснено, что ввиду большего содержания экстрактивных веществ и ароматических фракций термическое разложение коры в инертной атмосфере происходит в одном широком температурном диапазоне и характеризуется более высоким выходом угольного остатка по сравнению с разложением древесины (24,75 против 19,0%).

Показано, что термодеструкция образцов древесины и коры осины в атмосфере воздуха происходит в двух температурных областях, сопровождается сдвигом в область понижения температуры максимальной скорости преимущественного разложения для компонентов коры на 40 °С, а для древесины – на 34,6 °С.

Оценен количественно суммарный тепловой эффект термоокислительного разложения компонентов биомассы осины в среде воздуха – для древесины он составил 7734 Дж/г, а для коры – 10393 Дж/г.

Методом ИК-Фурье спектроскопии показано последовательное снижение содержания алифатических, спиртовых и эфирных группировок при карбонизации коры в атмосфере аргона, начиная от температуры 300 °С, а также возрастание фракций полиароматического углерода при температуре выше 500 °С.

Изучение морфологии поверхности карбонизованных образцов коры методом СЭМ указывает на уменьшение длины волокон и появление дефектных полостей в структуре по мере повышения температуры пиролиза до 800 °С. Методом микрорентгеноспектрального анализа определено возрастание содержания соединений кальция и калия в продуктах карбонизации.

Список литературы

1. Poletto M., Zattera A.J., Forte M.M.C., Santana R.M.C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size // *Bioresource Technology*. 2012. Vol. 109. Pp. 148–153.
2. Sebio-Punal T., Naya S., Lopez-Beceiro J., Tarrío-Saaverda J., Artiaga R. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. Vol. 109(3). Pp. 1163–1167.
3. Nakanishi M., Ogi N., Fukuda Y. Thermogravimetric analysis in steam and oxygen with gas chromatograph mass spectrometry for basic study of biomass gasification // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. Vol. 101(1). Pp. 391–396.

4. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (Химия, ультраструктура, реакции). М., 1988. 512 с.
5. Вугне С.Е., Nagle D.C. Carbonization of wood for advanced material application // *Carbon*. 1997. Vol. 35. Pp. 267–273.
6. Микова Н.М., Иванов И.П., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Свойства пористых углеродных материалов, полученных щелочной активацией термически модифицированной древесины осины // *Журнал СВУ*. 2015. Т. 8. №1. С. 78–85.
7. Krol M., Gryglewicz G., Machnikowski J. KOH activation of pitch-derived carbonaceous materials – Effect of carbonization degree // *Fuel Processing Technology*. 2011. Vol. 92. Pp. 158–165.
8. Salas-Enriquez B.G., Torres-Huerta A.M., Conde-Barajas E., Dominiguez-Crespo M.A., Diaz-Garcia L., Ma. de la Luz, Negrete-Rodriguez X. Activated carbon production from the *Cuadua amplexifolia* using a combination of physical and chemical activation // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. Vol. 124. Pp. 1383–1398.
9. Дайнеко И.П., Фаустова Н.М. Элементный и групповой химический состав коры и древесины осины // *Химия растительного сырья*. 2015. №1. С. 51–62.
10. Долгодворова С.Я., Бурлакова Р.Ф., Черняева Г.Н. Содержание фенольных соединений в древесине и коре осины (*Populus tremula L.*) // *Химия древесины*. 1990. №5. С. 79–82.
11. Maryandyshev P., Chernov A., Lyubov V., Trouve G., Brillard A., Brillhac J-F. Investigation of thermal degradation of different wood-based biofuels of the norwest region of the Russian Federation // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. Vol. 122. Pp. 963–973.
12. Лоскутов С.Р., Шапченкова О.А., Анискина А.А. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород средней Сибири // *Сибирский лесной журнал*. 2015. №6. С. 17–30.
13. Sebestyen Z., Lezsovits F., Jakab E., Varhegyi. G. Correlation between heating values and thermogravimetric data of sewage sludge, herbaceous crops and wood samples // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. Vol. 110(3). Pp. 1501–1509.
14. Vichnevsky S., Fuhr B., Melnichuk J. Characterization of wood and non-wood mechanical pulp by differential thermal analysis // *J. Pulp & Paper Sci.* 2003. Vol. 29(1). Pp. 17–20.
15. Muller-Hagedorn M., Bockhorn H. Pyrolytic behaviour of different biomasses (angiosperms) (maize plants, straws, and wood) in low temperature pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2007. Vol. 79. Pp. 136–146.
16. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
17. Korosec R.C., Lavric B., Rep G., Pohleven F., Bukovec P. Thermogravimetry as a possible tool for determining modification degree of thermally treated Norway spruce wood // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. Vol. 98(1). Pp. 189–195.
18. Wang S., Guo X., Wang K., Luo Z. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2011. Vol. 91. Pp. 183–189.
19. Shen D.K., Gu S., Luo K.H., Bridgwater A.V., Fang M.X. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment // *Fuel*. 2009. Vol. 88. Pp. 1024–1030.
20. Caprariis B., Santarelli M.L., Scarsella M., Herce C., Verdone N., Filippis P. Kinetic analysis of biomass pyrolysis using a double distributed activation energy model // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. Vol. 121. Pp. 1403–1410.
21. Mamleev V., Bourbigot S., Yvon J. Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2007. Vol. 80. Pp. 151–165.
22. Stefanidis S.D., Kalogiannis K.G., Iliopoulou E.F., Michailof C.M., Pilavachi P.A., Lappas A.A. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2014. Vol. 105. Pp. 143–150.
23. Raemy A., Schweizer T.F. Thermal behavior of carbohydrates studied by heat flow calorimetry // *J. Thermal Anal.* 1983. Vol. 28. Pp. 95–107.
24. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Каграков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А., Худенко С.В. Методы исследования древесины и ее производных: учебное пособие. Барнаул, 2002. 160 с.
25. Diaz-Teran J., Nevskaija D.M., Fierro J.L.G., Lopez-Peinado A.J., Jerez A. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003. Vol. 60. Pp. 173–181.
26. Shebani A.N., Van Reenen A.J., Meincken M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species // *Thermochim. Acta*. 2008. Vol. 471(1-2). Pp. 43–50.
27. Nada A.M.A., Abou Yousef H., El-Gohary S. Thermal degradation of hydrolyzed and oxidized lignins // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2002. Vol. 68. Pp. 265–273.
28. Nassar M.M., MacKay G.D.M. Mechanism of thermal decomposition of lignin // *Wood and Fiber Science*. 1984. Vol. 16(3). Pp. 441–453.
29. Alabadi A., Razzaque S., Yang Y., Chen S., Tan B. Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO₂ capturing capacity // *J. Chem. Engineering*. 2015. Vol. 281. Pp. 606–612.
30. Эюбова Н.А., Алиев С.М., Султанова К.Д. Пиролиз биомассы растительного сырья орехоплодных культур *Suglans regia L.* и *Corylus avellana L.* в присутствии и без Ca(OH)₂ // *Химия растительного сырья*. 2015. №1. С. 197–203.
31. Cagnon B., Py X., Guillot A., Stoeckli F., Chambat G. Contribution of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors // *Bioresource Technology*. 2009. Vol. 100. Pp. 292–298.
32. Faix O. Fourier Transform Infrared Spectroscopy // *Methods in Lignin Chemistry*. Ed. S.Y. Lin, C.W. Dence. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 1992. Pp. 233–241.

33. Diez M.A., Alvarez R., Fernandez M. Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals // *Fuel*. 2012. Vol. 96. Pp. 306–313.
34. Gao N., Li A., Quan C., Du L., Duan Y. TG-FTIR and Py-GC/MS analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2013. Vol. 100. Pp. 26–32.
35. Strezov V., Patterson M., Zyma V., Fisher K., Evans T.J., Nelson P.F. Fundamental aspects of biomass carbonization // *J. Appl. Pyrolysis*. 2007. Vol. 79. Pp. 91–100.

Поступило в редакцию 26 апреля 2017 г.

После переработки 30 мая 2017 г.

*Mikova N.M.**, Fetisova O.Yu., Ivanov I.P., Pavlenko N.I., Chesnokov N.V. THE STUDY OF THERMAL IMPACT ON THE TRANSFORMATION OF ASPEN WOOD AND BARK

Institute of Chemistry and Chemical Technology of Federal Research Centre Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarskij Science Center of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, ICCT FRC KSC SB RAS, Akademgorodok 50/24, Krasnoyarsk, 660036 (Russia), e-mail: nm@icct.ru

Thermal gravimetry analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), FT-IR spectroscopy, and thermal adsorption of nitrogen (BET) methods were used to study the thermal destruction of woody biomass of aspen (bark and wood) in argon and air in the temperature range from 25 to 800 °C. The composition and properties of the products obtained as a result of thermal decomposition of the initial wood biopolymers are characterized.

It is established that the main range of thermal decomposition of wood in an inert medium included an interval from 227 to 500 °C, and aspen bark covered a temperature range from 180 to 600 °C. In the air atmosphere, the temperature zone of thermal decomposition narrows, the loss of mass of matter is observed in two temperature intervals of preferential decomposition of the substance with a shift toward a decrease in the maximum rate of decomposition for the bark (~40 °C), and for wood – 34,6 °C.

Keywords: aspen wood and bark, differential-thermal analysis, decomposition range, pyrolysis, functional composition, surface morphology.

* Corresponding author.

References

1. Poletto M., Zattera A.J., Forte M.M.C., Santana R.M.C. *Bioresource Technology*, 2012, vol. 109, pp. 148–153.
2. Sebio-Punal T., Naya S., Lopez-Beceiro J., Tarrio-Saaverda J., Artiaga R. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012, vol. 109(3), pp. 1163–1167.
3. Nakanishi M., Ogi N., Fukuda Y. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, vol. 101(1), pp. 391–396.
4. Fengel D., Vegener G. *Drevesina (Khimiia, ul'trastruktura, reaktsii)*. [Wood (Chemistry, ultrastructure, reactions)]. Moscow, 1988, 512 p. (in Russ.).
5. Byrne C.E., Nagle D.C. *Carbon.*, 1997, vol. 35, pp. 267–273.
6. Mikova N.M., Ivanov I.P., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *Zhurnal SFU*, 2015, vol. 8, no. 1, pp. 78–85. (in Russ.).
7. Krol M., Gryglewicz G., Machnikowski J. *Fuel Processing Technology*, 2011, vol. 92, pp. 158–165.
8. Salas-Enriquez B.G., Torres-Huerta A.M., Conde-Barajas E., Dominiguez-Crespo M.A., Diaz-Garcia L., Ma. de la Luz, Negrete-Rodriguez X. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, vol. 124, pp. 1383–1398.
9. Daineko I.P., Faustova N.M. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2015, no. 1, pp. 51–62. (in Russ.).
10. Dolgodvorova S.Ia., Burlakova R.F., Cherniaeva G.N. *Khimiia drevesiny*, 1990, no. 5, pp. 79–82. (in Russ.).
11. Maryandyshev P., Chernov A., Lyubov V., Trouve G., Brillard A., Brilhac J-F. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015, vol. 122, pp. 963–973.
12. Loskutov S.R., Shapchenkova O.A., Aniskina A.A. *Sibirskii Lesnoi zhurnal*, 2015, no. 6, pp. 17–30. (in Russ.).
13. Sebestyen Z., Lezsovits F., Jakab E., Varhegyi. G. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012, vol. 110(3), pp. 1501–1509.
14. Vichnevsky S., Fuhr B., Melnichuk J. *J. Pulp & Paper Sci.*, 2003, vol. 29(1), pp. 17–20.
15. Muller-Hagedorn M., Bockhorn H. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 2007, vol. 79, pp. 136–146.
16. Obolenskaia A.V., El'nitskaia Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tsellulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
17. Korosec R.C., Lavric B., Rep G., Pohleven F., Bukovec P. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2009, vol. 98(1), pp. 189–195.
18. Wang S., Guo X., Wang K., Luo Z. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 2011, vol. 91, pp. 183–189.
19. Shen D.K., Gu S., Luo K.H., Bridgwater A.V., Fang M.X. *Fuel*, 2009, vol. 88, pp. 1024–1030.
20. Caprariis B., Santarelli M.L., Scarsella M., Herce C., Verdone N., Filippis P. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015, vol. 121, pp. 1403–1410.
21. Mamleev V., Bourbigot S., Yvon J. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 2007, vol. 80, pp. 151–165.
22. Stefanidis S.D., Kalogiannis K.G., Iliopoulou E.F., Michailof C.M., Pilavachi P.A., Lappas A.A. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2014, vol. 105, pp. 143–150.
23. Raemy A., Schweizer T.F. *J. Thermal Anal.*, 1983, vol. 28, pp. 95–107.
24. Bazarova N.G., Karpova E.V., Katrakov I.B., Markin V.I., Mikushina I.V., Ol'khov Iu.A., Khudenko S.V. *Metody issledovaniia drevesiny i ee proizvodnykh. Uchebnoe posobie*. [Methods of studying wood and its derivatives. Tutorial]. Barnaul, 2002, 160 p. (in Russ.).
25. Diaz-Teran J., Nevskaiia D.M., Fierro J.L.G., Lopez-Peinado A.J., Jerez A. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, vol. 60, pp. 173–181.
26. Shebani A.N., Van Reenen A.J., Meincken M. *Thermochim. Acta.*, 2008, vol. 471(1-2), pp. 43–50.
27. Nada A.M.A., Abou Yousef H., El-Gohary S. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2002, vol. 68, pp. 265–273.
28. Nassar M.M., MacKay G.D.M. *Wood and Fiber Science*, 1984, vol. 16(3), pp. 441–453.
29. Alabadi A., Razzaque S., Yang Y., Chen S., Tan B. *J. Chem. Engineering*, 2015, vol. 281, pp. 606–612.
30. Eiubova N.A., Aliev S.M., Sultanova K.D. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2015, no. 1, pp. 197–203. (in Russ.).
31. Cagnon B., Py X., Guillot A., Stoeckli F., Chambat G. *Bioresource Technology*, 2009, vol. 100, pp. 292–298.
32. Faix O. *Methods in Lignin Chemistry*, ed. S.Y. Lin, C.W. Dence. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 1992, pp. 233–241.
33. Diez M.A., Alvarez R., Fernandez M. *Fuel*, 2012, vol. 96, pp. 306–313.
34. Gao N., Li A., Quan C., Du L., Duan Y. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2013, vol. 100, pp. 26–32.
35. Strezov V., Patterson M., Zymla V., Fisher K., Evans T.J., Nelson P.F. *J. Appl. Pyrolysis*, 2007, vol. 79, pp. 91–100.

Received April 26, 2017

Revised May 30, 2017