

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 47 – 52

THERMO-OXIDATIVE MODIFICATION OF PLANT FIBER

**V. V. Pavlenko¹, S. A. Anurov², Z. A. Mansurov³,
 M. A. Biisenbayev³, S. Azat¹, S. K. Tanirbergenova³**

¹Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan;

²D. I. Mendeleev university of chemical technology of Russia, Moscow, Russia;

³Institute of combustion problems, Almaty, Kazakhstan.

E-mails: pavlenko-almaty@mail.ru, anurovs@mail.ru, ZMansurov@kaznu.kz,
 biisenbay@gmail.com, seithan@mail.ru, sandu2201@mail.ru

Key words: apricot shell, activated carbon, carbonization, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, differential thermal analysis, ray diffraction analysis, X-ray fluorescence analysis.

Abstract. This paper presents the results of study of a carbonization process of plant fiber represented by apricot shell. Using thermal analysis methods the pyrolysis process of lignocellulosic materials based on the shell of apricot were studied; the main endothermic and exothermic stages accompanying the process of high-temperature processing of the precursor in an inert atmosphere of nitrogen were identified and analyzed. The elemental composition of the original apricot shell and synthesized carbon-containing were studied, structural features were investigated by the method of X-ray analysis.

УДК 541.183

**ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ
 РАСТИТЕЛЬНОЙ КЛЕТЧАТКИ**

**В. В. Павленко¹, С. А. Ануров², З. А. Мансуров³,
 М. А. Биисенбаев³, С. Азат¹, С. К. Танирбергенова³**

¹РГП «Казахский национальный университет им. аль-Фараби», Алматы, Казахстан,

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия,

³РГП «Институт проблем горения», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: скорлупа абрикоса, активный уголь, карбонизация, дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, дифференциально-термический анализ, рентгеноструктурный анализ, рентгено-флуоресцентный анализ.

Аннотация. В работе отражены результаты исследования процесса карбонизации растительной клетчатки на основе скорлупы абрикоса, а также изучения структуры и состава полученных углеродсодержащих материалов. С помощью методов термического анализа был изучен процесс пиролиза данного лигноцеллюлозного материала; проведен анализ основных термохимических превращений, сопровождающих процесс высокотемпературной обработки исходного прекурсора в инертной атмосфере азота. Анализ и интерпретация термограмм скорлупы абрикоса, устанавливают характерные эндотермические и экзотермические тепловые эффекты, которые сопровождают соответствующие термохимические превращения. Проведено исследование элементного состава исходной скорлупы абрикоса, а также полученных на ее основе углеродсодержащих материалов, свойства структуры которых, установлены методом рентгеноструктурного анализа.

Введение. Во многих странах мира наблюдается дефицит доступного низкозольного углеродсодержащего сырья, необходимого для получения качественных марок активных углей, производство которых, в связи с обострением экологических проблем, а также успешным освоением

новых областей их применения все более возрастает. Альтернативой применению ископаемых углей, использование которых по ряду направлений ограничено, может служить производство активных углей из быстро возобновляемых источников низкозольных растительных материалов.

В настоящей работе при получении пористых углеродсодержащих композиций (углеродных матриц) применяется процесс карбонизации скорлупы абрикоса, заключающейся в повышении содержания углерода в исходном органическом прекурсоре.

Принципиальным отличием пористыхnanoструктурированных углеродных материалов, получаемых из растительной клетчатки от их аналогов на рынке промышленных адсорбентов и носителей катализаторов является возможность регулирования структуры и состава конечного продукта в весьма широком диапазоне [1-3]. В настоящей работе эта возможность была реализована, за счет подбора исходного растительного прекурсора, обладающего оптимальным химическим составом, структурой и технологией его обработки.

Результаты исследований [4-6], проведенных с целью получения качественных углеродных адсорбентов из экологически чистого сырья, определили выбор в качестве исходного прекурсора скорлупу абрикоса. Данный выбор был обозначен тем, что скорлупа абрикоса является низкозольной, а ее высокая истинная плотность определяет возможность получения на ее основе прочных адсорбентов. Также этот вид сырья характеризуются тем, что уже имеет в своей структуре естественную систему пор и каналов, которая может быть развита с помощью различных методов карбонизации и последующей активации.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента по получению на основе скорлупы абрикоса карбонизованных углеродсодержащих материалов, разрабатывалась с целью получения механически прочных углеродных матриц (карбонизатов), имеющих высокое содержание углерода, и низкое содержание минеральных компонентов и гетероатомов.

Перед началом термического тренинга исходные материалы предварительно высушивались до постоянной массы, затем измельчались, и путем рассева отбиралась фракция с диаметром частиц 2 мм. Процесс карбонизации растительной клетчатки, проводился в кварцевом реакторе, который был соединен с вакуумным насосом, обеспечивающим более глубокое протекание процесса карбонизации за счет удаления газообразных продуктов пиролиза.

Изучение кинетических и термодинамических параметров проведения процесса карбонизации скорлупы абрикоса, заключалось в исследовании влияния продолжительности процесса и температурного профиля стадии термической обработки исходной растительной клетчатки, на общий выход конечных продуктов, их свойства структуры и компонентный состав. При анализе влияния данных зависимостей нами был выбран и экспериментально изучен интервал средних температур карбонизации от 200 до 900°C, а в опытах по изучению влияния продолжительности процесса карбонизации, время выдержки составляло от 40 до 120 минут.

Процессы термического разложения и фазовые превращения растительных прекурсоров исследовались методом дифференциального-термического анализа (далее ДТА), термогравиметрического анализа (далее ТГА) и дифференциальной-сканирующей калориметрии (далее ДСК), с применением приборов TGA / SDTA 851e и DSC 822e/500 компаний «Mettler-Toledo» (Швейцария).

Элементный состав исходных и полученных образцов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью анализатора INCA ENERGY + («Oxford Instruments», Великобритания). Энергия излучения составляла 0–20 кэВ. Чувствительность метода по компоненту составила 0,1 масс. %. Относительная погрешность не превышала 10%.

Рентгенограммы образцов снимались на дифрактометре ДРОН-3М в цифровом виде с применением медного излучения. В режиме съемки образца напряжение на рентгеновской трубке составляло 30 kV, ток трубки 30 mA, шаг движения гониометра 0,05° 2θ и время замера интенсивности в точке – 1,0 сек. Во время съемки образец вращался в собственной плоскости со скоростью 60 об/мин.

Результаты и обсуждения

С целью изучения воздействия на растительный прекурсор высоких температур, и протекающих при этом химических реакций (разложение, дегидратация и т.д.), а также физических превращений (полиморфных переходов, плавления и т.д.) проведен термический анализ скорлупы абрикоса. Термический анализ заключался в получении экспериментальных термограмм ДТА, ТГА и ДСК, с последующей интерпретацией полученных данных о скорости потери массы, термохимических превращениях и наблюдавшихся при этом тепловых эффектах, которые непрерывно сопровождают процесс термической деструкции исследуемых образцов скорлупы абрикоса.

В ходе исследования процесса пиролиза образцов абрикосовой косточки в полученных диаграммах ДСК, основанной на непрерывной регистрации разности теплового потока от образца и эталона как функции температуры, снятых на приборе METTLER Star SW 8.10. при температуре до 773 К в инертной атмосфере азота были обнаружены характерные стадии термической деструкции растительной клетчатки на основе скорлупы абрикоса, представленные на кривой ДСК в виде характерных отклонений кривой выше и ниже нулевой линии (рисунок 1).

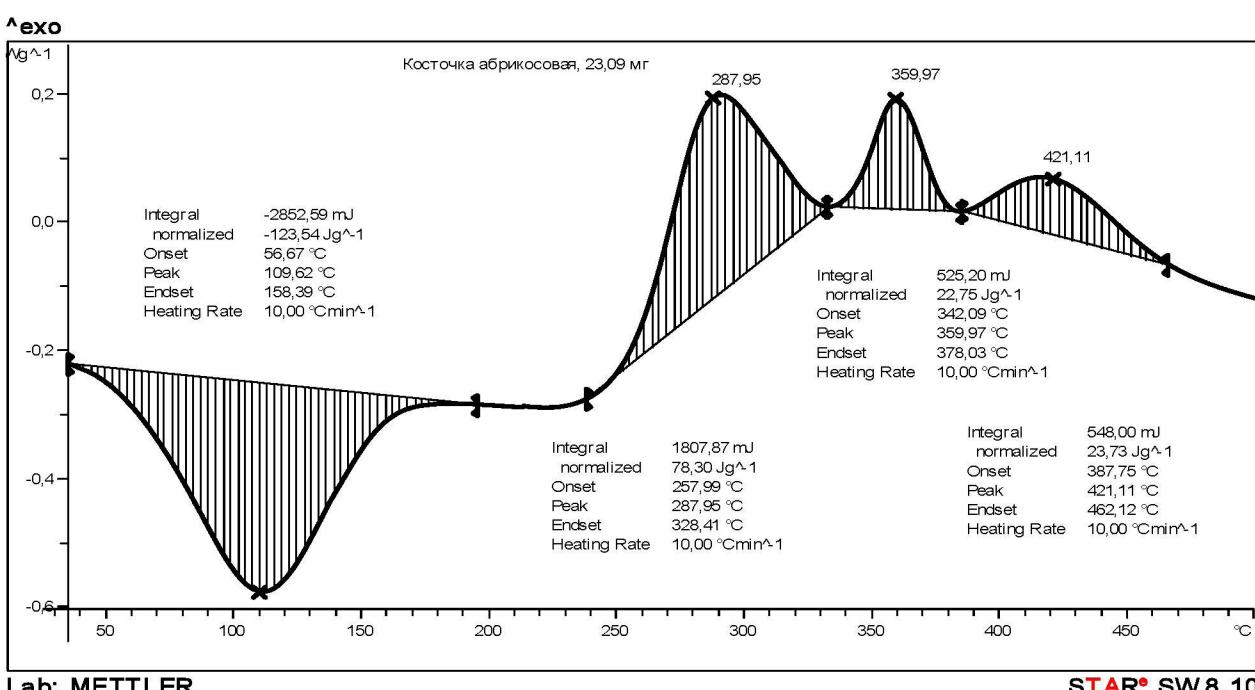


Рисунок 1 – Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии процесса пиролиза абрикосовой косточки

Термическая деструкция скорлупы абрикоса сопровождается единственной эндотермикой с минимумом при 110° С и тремя экзотермиками, суммарный тепловой эффект которых составляет 341,51 Дж/г (рисунок 1). Обнаруженными экзоэффектами являются реакции разложения основных компонентов скорлупы абрикосовой косточки, а именно: разложение целлюлозы происходящее в интервале температур от 240–330°С; и соответственно лигнина, экстремум разложения которого наблюдается при 350–430°С.

Эндотермика, имеющая тепловой эффект –125,03 Дж/г, связана с фазовым переходом, заключающимся в удалении физически адсорбированной воды, фактический минимум которого на кривой ДСК приходится на 110°C (рисунок 1). Термохимические превращения, наблюдавшиеся на кривой ТГА (рисунок 2) в виде размытого минимума ниже нулевой линии, включают в себя эндотермический эффект дегидратации, а также эндоэффект пластификации лигнина, протекающий в интервале температур от 120 до 180°C. Отметим, что при нагревании контрольного и исследуемого образцов до температуры равной 200°C со скоростью 10°C/мин, в результате вышеуказанных термических превращений, общая потеря массы навески скорлупы абрикоса составила не более 4–5 % (рисунок 2).

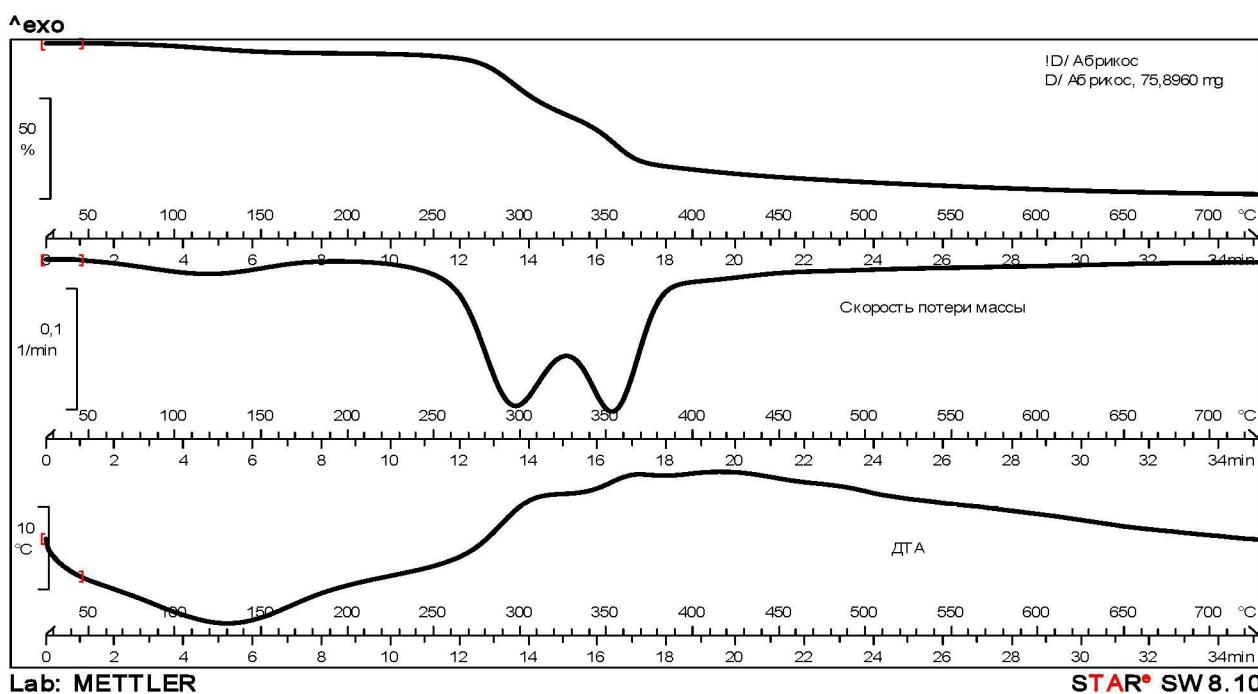


Рисунок 2 – Кривые термического анализа процесса пиролиза абрикосовой косточки

Следующий за ним горизонтальный участок в интервале температур от 180 до 240°С свидетельствует об устойчивости выбранного прекурсора в данном интервале температур и отсутствии каких-либо значимых химических превращений (физические превращения при этом не исключаются).

В интервале температур от 240 до 700°С наблюдается непрерывная потеря массы, составляющая более 70 % от общей массы взятой навески (рисунок 2), происходящая вследствие экзотермического разложения лигноцеллюлозных компонентов скорлупы абрикоса. В процессе термической обработки растительной клетчатки в интервале температур от 100 до 380°С наблюдается выделение наибольшего количества летучих веществ, в основном оксида и диоксида углерода [1], а также большого числа органических летучих веществ, которые образуются в результате разложения скорлупы грецкого ореха и абрикосовой косточки. Одновременно в твердых остатках с ростом температуры от 250 до 600°С быстро увеличивается содержание углерода, которое при температурах обработки выше 600°С составляет около 80 % от общей массы образца, при этом в данных условиях отмечено постепенное снижение содержания водорода, а также гетероатомов кислорода и азота (таблица).

Элементный состав и насыпная плотность (ρ) исходных и полученных образцов

Элемент, %	C	O	H	N	Mg	Si	K	Ca	Na	Al	Fe
Исходный образец ($\rho = 1,74$)	55,11	36,77	6,68	0,23	0,04	0,10	0,11	0,22	0,18	0,07	0,49
Полученный образец ($\rho = 0,56$)	81.78	12.86	2.21	0,06	0.14	0.33	0.35	0.53	0.46	0,17	1,11

Увеличение температуры карбонизации снижает общий выход карбонизатов (рисунок 3), а также их насыпную плотность. В случае увеличения продолжительности процесса пиролиза общий выход конечного продукта также снижается, при этом увеличивается степень обугаривания, под которой понимается отношение массы выгоревшего углерода к его общей массе в исходном образце (рисунок 4).

Результаты анализа элементного состава и насыпной плотности исходной скорлупы абрикоса, а также углеродного материала, полученного на ее основе методом карбонизации при температуре 850° С приведены в таблице.

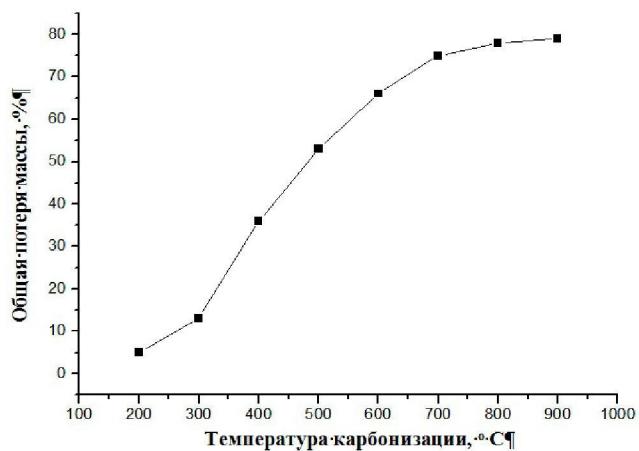


Рисунок 3 – Влияние температуры карбонизации на общую потерю массы образцов скорлупы абрикоса

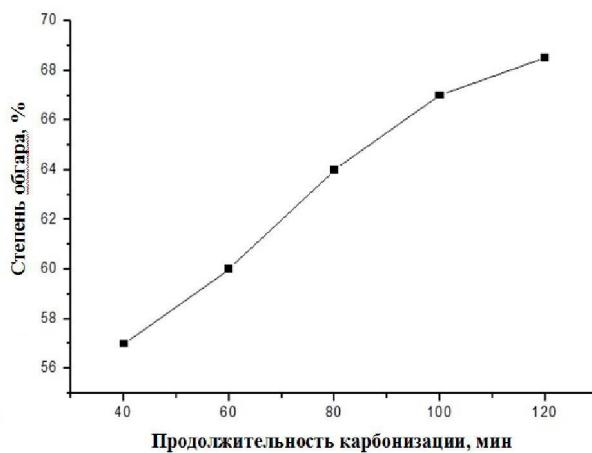


Рисунок 4 – Влияние продолжительности карбонизации на степень обугаривания образцов скорлупы абрикоса при 500°C

В ходе исследования структурных особенностей полученной при 850° С углеродной матрицы, методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что основной фазой полученного образца является рентгеноаморфная углеродная фаза, которая представлена на рентгенограмме двумя гало с максимумом в области углов 22,50° 2θ и 43,10° 2θ (рисунок 5). Также возможно присутствие еще одной рентгеноаморфной фазы с максимумом 17,40° 2θ в значительно меньшем количестве, чем первая фаза. Присутствие этой второй фазы можно объяснить отсутствием симметрии основного гало со стороны малых углов.

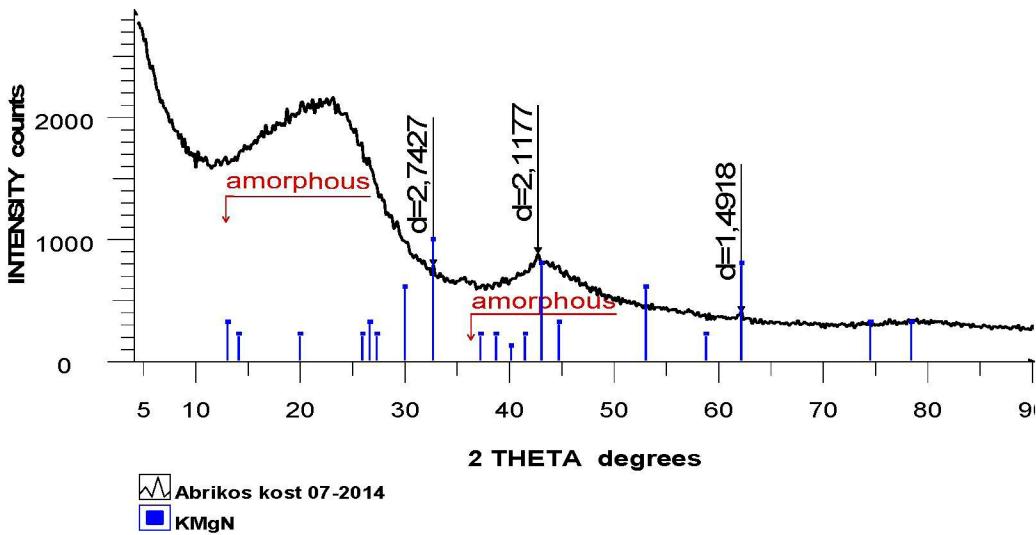


Рисунок 5 – Дифрактограмма образца на основе скорлупы абрикоса

Отметим, что в образце также присутствует в очень малом количестве окристаллизованная фаза, представленная на рентгенограмме тремя линиями. Фазовый анализ с использованием базы данных PDF-2 позволил отнести эту фазу к соединению KMgN.

Полученные в данной работе результаты, включая проведенный анализ структуры и состава, дают основание сделать вывод о возможности успешного применения полученных карбонизованных углеродных матриц, на основе скорлупы абрикоса в качестве полупродукта в процессе производства дефицитных марок активированного угля отечественного производства. Следует отметить значение и важность комплексного подхода к изучению процесса карбонизации растительной клетчатки, как одного из важнейших этапов подготовки углеродсодержащих материалов для получения пористых углеродных адсорбентов, катализаторов и их носителей.

Заключение. Результатом изучения метода карбонизации растительной клетчатки явилось создание углеродных материалов, с развитой первичной пористой структурой, регулируемым составом и турбостратной структурой углерода. В ходе исследований были установлены и проанализированы основные эндотермические и экзотермические эффекты, сопровождающие процесс высокотемпературной обработки исходной растительной клетчатки в инертной атмосфере.

Метод карбонизации скорлупы абрикоса весьма перспективен в связи с возможностью использования полученных углеродных матриц в последующем производстве на их основе наноструктурированных углеродных адсорбентов, носителей катализаторов и электродных материалов. Данные материалы, благодаря свойствам строения и состава могут с успехом применяться в медицине, горнодобывающей и перерабатывающей промышленности в процессах очистки, разделения и выделения широкого спектра различных элементов и соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: СО РАН, 2004. – 442 с.
- [2] Azat S., Rosa Busquets, Pavlenko V.V., Kerimkulova A.R., Raymond L.D. Whitby, Mansurov Z.A. Applications of activated carbon sorbents based on greek walnut // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – № 467. – С. 49-51.
- [3] Мансуров З.А. Углеродные наноструктурированные материалы на основе растительного сырья. – Алматы: Қазақ университеті, 2010. – 301 с.
- [4] Azat S., Pavlenko V.V., Kerimkulova A.R., Mansurov Z.A. Synthesis and structure determination of carbonized nano mesoporous materials based on vegetable raw materials // Advanced Materials Research. – 2012. – № 535-537. – С. 1041-1045.
- [5] Suhas P.J., Carrott M., Ribeiro, Carrott M.M.L. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review // Bioresource Technology. – 2007. – № 98. – С. 2301-2312.
- [6] Kazemipour M., Ansari M., Tajrobehkar S., Majdzadeh M., Kermani H.R. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – № 150. – С. 322-327.

REFERENCES

- [1] Fenelonov V.B. Novosibirsk: SO RAN, **2004**, 442 (in Russ.).
- [2] Azat S., Rosa Busquets, Pavlenko V.V., Kerimkulova A.R., Raymond L.D. Whitby, Mansurov Z.A. *Applied Mechanics and Materials*, **2014**, 467, 49-51.
- [3] Mansurov Z.A. Almaty: Kazakh University, **2010**, 301 (in Russ.).
- [4] Azat S., Pavlenko V.V., Kerimkulova A.R., Mansurov Z.A. *Advanced Materials Research*, **2012**, 535-537, 1041-1045.
- [5] Suhas P.J., Carrott M., Ribeiro, Carrott M.M.L. *Bioresource Technology*, **2007**, 98, 2301–2312.
- [6] Kazemipour M., Ansari M., Tajrobehkar S., Majdzadeh M., Kermani H. R. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 150, 322–327.

ӨСІМДІК ӨЗЕГІНІҢ ТЕРМОҚЫШҚЫЛДАНДЫРАТЫН МОДИФИКАЦИЯСЫ

**В. В. Павленко¹, С. А. Ануров², З. А. Мансуров³,
М. А. Бийсенбаев³, С. Азат¹, С. К. Танирбергенова³**

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;
Д. И. Менделеев атындағы Ресей химиялық технология университеті, Мәскеу, Ресей;
Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: өрік қабығы, белсендірліген көмір, карбонизация, дифференциалды-сканирлеуші калориметрия, термогравиметриялық анализ, дифференциалды-термиялық анализ.

Аннотация. Жұмыста өрік қабығы негізінде өсімдік өзегінің карбонизация процесін зерттеу нәтижелері көрсетілді. Термиялық талдау әдістерінің көметімен өрік қабығы негізінде лигноцеллюзалық материалдардың пиролиз процесі зерттелді; азоттың инертті атмосферасында прекурсорлы жоғары температуралы өңдеу процесімен қоса жүруші негізгі эндотермиялық және экзотермиялық сатылары анықталды және талданды. Соңғы өнімдердің шығымы, олардың жану деңгейі, дәл тығыздықтың мағынасы, порлылығы мен меншікті беттігі анықталды.

Поступила 15.09.2014г.