

УДК 661.183.2

DOI: 10.17223/24135542/23/2

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

*Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН
(г. Красноярск, Россия)*

Изучение термохимического превращения коры пихты в условиях ее активации соединениями калия¹

Исследован эффект модифицирующих добавок химических соединений на пиролиз органической биомассы коры пихты, на эффективность процесса и его избирательность, на свойства получаемых углеродных материалов. Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучено влияние соединений KCl и K_3PO_4 на процесс термического разложения исходной и модифицированной коры пихты и определены основные тепловые эффекты, сопровождающие данный процесс. Установлено, что добавки KCl практически не влияют на разложение гемицеллюлоз, но сдвигают максимум разложения целлюлозного пика в направлении снижения температуры к $340,9^\circ C$ по сравнению с необработанной корой ($357,5^\circ C$). K_3PO_4 способствует одновременному разложению гемицеллюлоз и целлюлозы в температурном интервале с максимумом при $277,8^\circ C$. В обоих случаях добавки KCl и K_3PO_4 снижают максимальную скорость потери массы, что приводит к большему выходу углеродных остатков: выход угля из исходной коры составляет 26,6%, в присутствии K_3PO_4 и KCl – 52,6 и 65% соответственно.

Изучено сравнительное влияние соединений калия KCl и K_3PO_4 на формирование пористой структуры углеродных материалов в процессе карбонизации при $800^\circ C$. Полученные, исходя из анализа изотерм адсорбции (метод БЭТ), данные о пористой структуре углеродных материалов свидетельствуют, что под влиянием соединений калия происходит лучшее развитие пористости по сравнению с необработанной корой. Модифицированные K_3PO_4 и KCl углеродные образцы имеют большую удельную поверхность ($S_{БЭТ}$ 284,6 и 499,3 m^2/g соответственно), чем полученные из исходной коры (239 m^2/g). Обработка коры KCl способствует формированию в углеродном образце микропористости со средним размером пор около 2,05 нм. Под влиянием K_3PO_4 в образце формируется преимущественно микро- / мезопористая структура, где средняя ширина пор составляет 4,31 нм.

Полученные результаты показывают перспективность использования соединений KCl и K_3PO_4 для получения углеродных материалов и адсорбентов с различной пористой структурой из доступного и недорогого природного источника – коры пихты.

Ключевые слова: *кора пихты, неорганические добавки, пиролиз, термогравиметрия, пористость*

¹ Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХТ СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, проект 0287-2021-0017. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Введение

Современные тенденции, направленные на ограничение использования разных видов ископаемого топлива, на фоне возрастающих потребностей общества в создании новых адсорбционных материалов делают актуальными способы их получения на основе возобновляемого природного сырья, в частности древесной биомассы [1, 2]. Возрастает интерес к использованию коры хвойных видов деревьев как важнейшего компонента биомассы в качестве перспективного лигноцеллюлозного источника органического углерода, который имеет значительный потенциал для устойчивого производства пористых углеродных материалов и углеродных адсорбентов благодаря доступности, относительно невысокой стоимости, низкой зольности.

Пиролиз является одной из наиболее распространенных технологий конверсии биомассы в биоугольные и углеродные материалы. Исследование влияния модифицирующих добавок химических соединений на пиролиз органической биомассы может помочь в решении проблем эффективности процесса и его избирательности [3–5]. Термогравиметрический анализ (ТГ/ДТГ) является ключевым методом изучения процесса термохимического разложения биомассы и служит доступным способом прогнозирования его перспективности. С помощью термического анализа можно обеспечить быструю предварительную оценку каталитического воздействия добавок на пиролиз биомассы [4]. Изучение воздействия неорганических соединений на реакции пиролиза и на свойства получаемых активированных углеродных материалов представляет значительный интерес.

Многие соединения щелочных металлов, особенно калия (гидрокиды, карбонаты), являются хорошими активаторами процесса пиролиза углеродсодержащих предшественников для получения высокопористых углеродных материалов [5–8]. Несмотря на то, что в литературе имеется достаточно сведений о каталитическом влиянии добавок соединений калия, эта информация порой противоречива [9, 10]. В общем случае калиевые соли слабых кислот, как правило, усиливают каталитическое действие при газификации, а соли сильных кислот являются плохими катализаторами. Однако связанные с катионом анионы могут конкурировать с действием катиона при формировании активных центров газификации углерод – щелочной металл, усиливая или подавляя его эффективность [10]. Имеющаяся информация указывает, что процесс активации лигноцеллюлозного предшественника различными по природе соединениями калия является сложным.

Это выступает побудительным мотивом к проведению исследования сравнительного влияния различных соединений калия на формирование пористой структуры углеродных материалов в процессе карбонизации. Выбор реагентов обусловлен тем, что калий является одним из наиболее распространенных катионов, которые естественным образом встречаются в природной древесине. Кроме того, термическое поведение древесной коры пихты, часто встречающейся в лесах многих стран, систематически не изучалось.

Статья посвящена изучению термохимического превращения коры пихты, модифицированной различными соединениями калия, и изучению пористой структуры полученных углеродных продуктов. Используемый в работе метод модифицирования коры пихты основывался на введении различных соединений калия в исходный материал с последующей карбонизацией и активацией композиции при температуре 800°C. Применение соединений калия в растворенном состоянии облегчает проникновение реагента внутрь материала и позволяет обеспечить относительно однородное распределение наносимого вещества не только по поверхности, но и по всему объему [11].

Цель настоящей работы – сопоставление влияния природы соединений с одноименным катионом калия на термохимическое превращение коры пихты в условиях неизотермического (прямого) пиролиза и на формирование пористой структуры полученных углеродных материалов.

Объекты и методы исследования

Кора пихты сибирской (*Abies sibirica* L.), отобранная с деревьев, произрастающих в окрестностях Красноярска, была взята как исходный материал, без какой-либо предварительной химической обработки. Использовали кору (фракция 0,25–0,50 мм) усредненного химического состава (% мас): целлюлоза – 18,5; лигнин – 28,8; гемицеллюлозы – 18,5, экстрактивные – 30,1; зола – 1,8.

В качестве К-содержащих агентов использовали аналитически чистые соединения KCl, K₃PO₄ (х.ч.); растворы требуемой концентрации готовили с применением дистиллированной воды. Модифицирование коры пихты различными соединениями калия осуществляли путем импрегнирования исходного материала (по влагоемкости) с водными растворами соединений калия при одинаковом массовом соотношении (1:0,5). Высушенные модифицированные образцы были названы в соответствии с используемым активатором: КП/KCl, КП/K₃PO₄. В качестве образца сравнения использовали кору пихты (КП) без всякого дополнительного нанесения металла.

Карбонизацию исходных и К-модифицированных образцов осуществляли в проточном реакторе в потоке аргона со скоростью нагрева 10 град./мин, время выдержки образцов при конечной температуре составляло 1 ч. Карбонизованные образцы от неорганических примесей последовательно отмывали горячей дистиллированной водой (70°C), 5 М раствором HCl, затем снова водой до нейтральной pH промывных вод. Контроль над отсутствием ионов Cl в фильтрате проводили с 0,5%-ным раствором AgNO₃. Полученная в холостом опыте кора обозначена АКП, а активированные углеродные образцы были названы АКП/KCl, АКП/K₃PO₄.

Удельную поверхность активированных образцов по методу BET определяли по адсорбции азота (77 К) в диапазоне относительных давлений P/P₀ от 0,005 до 0,995 на анализаторе ASAP 2020 (Micrometric, США). Данные о пористой структуре получены на основании анализа изотерм ад-

сорбции азота. Перед измерениями образцы предварительно тренировали при 300°C и остаточном давлении 0,001 мм рт. ст. в течение 12 ч.

Термогравиметрический анализ был выполнен с использованием прибора Netzsch STA 449F1, аналитические условия: скорость нагрева образца 10 град./мин в атмосфере аргона, температурный интервал от 30 до 800°C.

Сорбционную активность по бензолу оценивали по способности образцов поглощать пары в стационарных условиях равновесного заполнения пор при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Проведенные термогравиметрические исследования представлены, исходя из сравнения превращения исходной коры с образцами, импрегнированными солями KCl и K₃PO₄. На рис. 1, а приведены производные термогравиметрических кривых потери массы (ДТГ-кривые), позволяющие определить температуры, при которых отмечены максимальные скорости термического разложения образцов коры, импрегнированных соединениями KCl и K₃PO₄. Обращает внимание резкое отличие температур разложения образцов КП/KCl и КП/K₃PO₄ от необработанной исходной коры (КП) на начальном этапе. Так, если для исходной коры 3%-ная убыль массы, связанная с преимущественным удалением влаги и термически нестойких низкомолекулярных компонентов, наступает к 140°C, то для модифицированного KCl образца – лишь при температуре, близкой к 200°C.

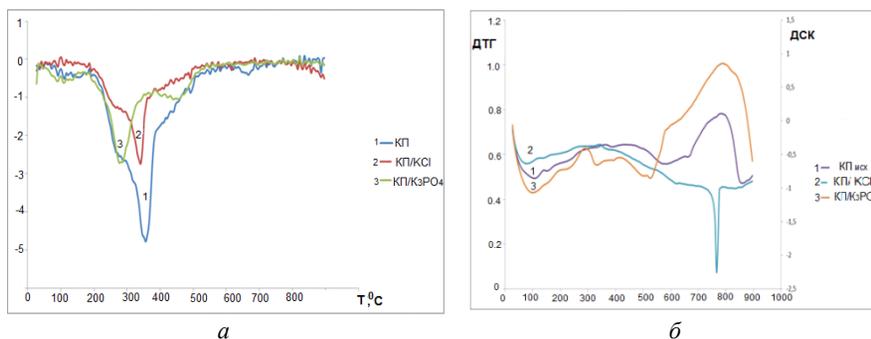


Рис. 1. ДТГ и ДСК-зависимости терморазложения образцов исходной коры пихты и образцов коры, импрегнированной солями KCl и K₃PO₄: а – ДТГ-кривые исходной коры пихты (1), коры, модифицированной KCl (2) и K₃PO₄ (3); б – ДСК-кривые исходной коры пихты (1), коры, модифицированной KCl (2) и K₃PO₄ (3)

В случае образца КП/K₃PO₄ температура начальной (3%-ной) потери массы, напротив, наступает раньше – при 115°C. Возможно, более ранняя убыль веса связана с удалением кристаллизационной воды, входящей в состав образующихся в процессе импрегнирования кристаллогидратов вида K₃PO₄ · nH₂O. Также вероятно, что интенсивное удаление из коры

адсорбированной и связанной воды происходит вследствие сильного дегидратирующего влияния ортофосфата калия.

На кривых ДСК (рис. 1, б) этой стадии потери веса рассматриваемыми образцами отвечают эндотермические пики с максимумами при $\sim 90\text{--}116^\circ\text{C}$.

Основной процесс термического разложения для рассматриваемых образцов становится более интенсивным после 200°C , усиливается к $\sim 360^\circ\text{C}$ и в основном завершается к 520°C . В табл. 1 представлены основные характеристики процесса терморазложения исследуемых образцов: условные интервалы, в которых наблюдается преимущественное разложение материала, максимальные скорости потери массы вещества ($V_{\text{макс}}$), температуры максимальной убыли массы ($T_{\text{макс}}$), относительная потеря веса в данном температурном интервале (Δm).

Т а б л и ц а 1

Характеристика основных параметров терморазложения (аргон, $10^\circ\text{C}/\text{мин}$)

| <i>Кора пихты исходная</i> | | | |
|--|------------|---------|---------|
| Интервал, $^\circ\text{C}$ | 140–280 | 280–400 | 400–520 |
| $V_{\text{макс}}$, $\%/ \text{мин}$ | –1,01 | –3,93 | –1,08 |
| $T_{\text{макс}}$, $^\circ\text{C}$ | ~ 260 | 357,5 | 460 |
| Δm , $\%$ | 14,30 | 38,60 | 12,6 |
| <i>Кора пихты / KCl</i> | | | |
| Интервал, $^\circ\text{C}$ | 200–280 | 280–380 | 380–500 |
| $V_{\text{макс}}$, $\%/ \text{мин}$ | –1,25 | –2,74 | –0,58 |
| $T_{\text{макс}}$, $^\circ\text{C}$ | 263 | 340,9 | – |
| Δm , $\%$ | 6,90 | 16,41 | 7,0 |
| <i>Кора пихты / K_3PO_4</i> | | | |
| Интервал, $^\circ\text{C}$ | 117–240 | 240–360 | 360–520 |
| $V_{\text{макс}}$, $\%/ \text{мин}$ | –0,60 | –2,72 | –1,12 |
| $T_{\text{макс}}$, $^\circ\text{C}$ | – | 277,8 | 440,4 |
| Δm , $\%$ | 7,20 | 23,05 | 13,25 |

В основном диапазоне термического разложения исходной коры между 280 и 400°C самая значительная убыль массы ($23,6\%$) происходит в интервале $320\text{--}380^\circ\text{C}$ со скоростью $\sim 3,93\%/\text{мин}$ и с максимумом скорости разложения при $357,5^\circ\text{C}$. Кора, обработанная KCl, показывает качественно подобное поведение при термодеструкции, что говорит о сравнительно однотипном характере разложения компонентов лигноцеллюлозной биомассы. Отвечающий интервалу температур между 220 и 380°C относительно узкий и симметричный профиль на кривой ДТГ образца КП/KCl обнаруживает сдвиг «целлюлозного» пика в направлении снижения температуры к $340,9^\circ\text{C}$ [12]. При этом положение максимума на плече гемицеллюлоз (263°C) практически не изменилось. Основному этапу деструкции отвечала скорость распада $\sim 2,74\%/\text{мин}$. Снижение максимальной скорости потери массы под влиянием KCl сопровождается уменьшением потери массы по сравнению с необработанной корой ($16,41$ против $38,6\%$) и, соответственно, увеличением выхода угля.

На кривых ДСК (см. рис. 1, б), описывающих на данной стадии экзотермический характер выделения летучих продуктов распада, регистрируются пики при $360,8^{\circ}\text{C}$ для исходной КП и при 341°C – для КП/КСІ.

ДТГ-кривые разложения коры, обработанной K_3PO_4 , показывают наличие двух пиков: основного, с максимумом потери массы вещества при температуре $277,8^{\circ}\text{C}$ и плечом около 341°C , и менее интенсивного – при $440,4^{\circ}\text{C}$. Преимущественное разложение образца КП/ K_3PO_4 с потерей массы 23,05% происходит в основном температурном диапазоне $240\text{--}360^{\circ}\text{C}$ с максимальной скоростью $-2,72\ \%/мин$, близкой к скорости разложения КП/КСІ.

На кривой ДСК этому этапу разложения отвечает экзотермический максимум при 310°C , обусловленный преимущественным разложением гемицеллюлоз и целлюлозы.

Проведенное сравнение эффекта добавок КСІ и K_3PO_4 показало, что обе соли в основном температурном интервале понижают температуру, при которой происходит преимущественное разложение целлюлозы, снижают максимальную скорость потери массы и тем самым прототируют образование угля.

Однако их различное воздействие на пиролитическое разложение коры состоит в том, что КСІ практически не оказывает влияния на пиролиз гемицеллюлоз, которые проявлялись широким плечом на кривой ДТГ при $\sim 260^{\circ}\text{C}$, как и в случае исходной коры. Однако, по-видимому, КСІ оказывает действие на деструкцию лигнина, сдерживая скорость его распада. Об этом говорит снижение потери массы (7,0%) и замедление средней скорости ее убыли ($-0,53\ \%/мин$) при дальнейшем повышении температуры вплоть до 520°C . Процесс протекает без выраженных тепловых экстремумов.

Эффект присутствия активатора K_3PO_4 выражается в понижении температуры разложения полисахаридов в целом [13]. При этом пики целлюлозы и гемицеллюлоз на кривой ДТГ практически сливаются в один с максимумом при $277,8^{\circ}\text{C}$ и неявно различимым плечом около 340°C . Добавка K_3PO_4 оказывает влияние и на последующий процесс разложения вещества в интервале $360\text{--}520^{\circ}\text{C}$, ускоряя разложение лигнина. На кривой ДТГ имеется широкий пик скорости потери массы $-1,12\ \%/мин$ при $440,4^{\circ}\text{C}$, а на ДСК – пик экзоэффекта при 420°C , свойственный лигнину [12]. Подобное влияние добавок K_3PO_4 на примере термического разложения лигноцеллюлозных материалов отмечалось в работе [14], где было показано, что K_3PO_4 способствует разложению лигнина с образованием фенолов.

Для образца не модифицированной калием коры разложение продолжается со скоростью потери массы $-1,08\ \%/мин$ и сопровождается экзоэффектом на кривой ДСК при $434,3^{\circ}\text{C}$, что может характеризовать температурный максимум разложения лигнина [12, 14].

К 520°C большая часть вещества в сравниваемых образцах оказывается подвергнутой термическому разложению и превращению. Далее, до $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$, процесс убыли массы всеми образцами замедляется (до $-0,12\text{--}0,3\ \%/мин$) ввиду

формирования термически более стабильных продуктов термолитиза и в целом завершается к 700°C образованием углеродных остатков из КП/К₃РО₄ около 52,6%, в случае образца КП/КСl – 65%, а из исходной коры – 26,6%. Таким образом, соли КСl и К₃РО₄, снижая выход летучих веществ на основном этапе терморазложения, способствуют увеличению выхода твердого продукта.

Широкий эндотермический пик на ДСК-кривой образца исходной КП при 584°C может характеризовать процесс коксообразования в структуре угольной матрицы (см. рис. 1, б). При 775°C на ДСК образца КП/КСl в эндотермической области обнаруживается узкий интенсивный пик плавления и испарения КСl [15]. Пик высокой интенсивности на ДСК-кривой образца КП/К₃РО₄ с максимумом при 780°C, возможно, характеризует превращение и разложение смеси орто- и полифосфорных соединений.

Таким образом, под действием обработки коры пихты хлоридом калия происходит как уменьшение (сжатие) основного диапазона разложения сырья, так и сдвиг температурного максимума разложения в сторону меньших температур на 16,6°C по сравнению с исходной КП. При этом в рассматриваемом диапазоне температур К₃РО₄ оказывал большее влияние на температуру сдвига экзотермического пика, чем КСl (277,8 против 340,9°C). Снижение температуры потери веса при пиролизе благоприятно для образования полуккокса.

Проведено изучение действия соединений калия на развитие пористости в результате термической активации (800°C) импрегнированных КСl и К₃РО₄ образцов коры. На рис. 2 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота (метод БЭТ), снятые при 77 К на углеродных образцах из исходной и активированной соединениями калия коры пихты.

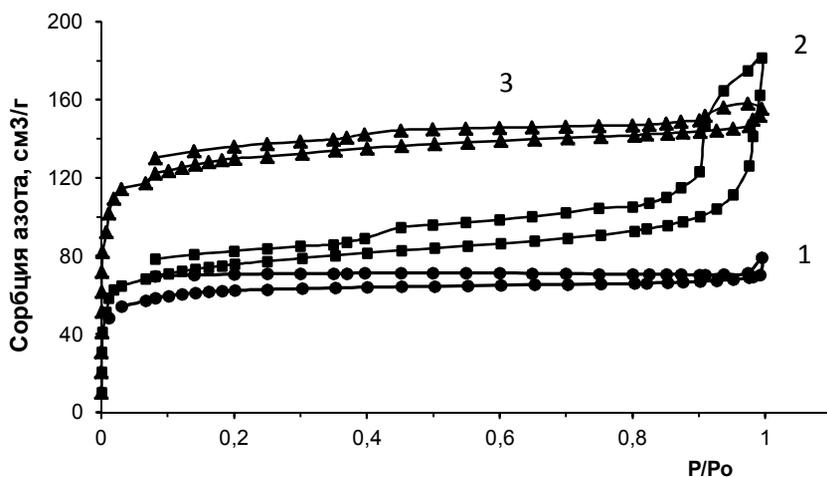


Рис. 2. Изотермы сорбции-десорбции азота на углеродных образцах из коры пихты:
 1 – исходная; 2 – активированная К₃РО₄;
 3 – активированная КСl

Образцы как исходной, немодифицированной коры (АКП), так и обработанной хлоридом калия (АКП/КСl) показывают изотерму I типа, характеризующую микропористую структуру [16]. Образец АКП/К₃РO₄ имеет изотерму, свойственную мезопористым веществам (IV тип). В табл. 2 представлены результаты изучения пористости карбонизованных образцов из коры пихты, полученные на основании анализа изотерм адсорбции азота при 77 К.

Т а б л и ц а 2

Характеристика параметров пористости образцов коры

| Образец | S _{БЭТ} , м ² /г | S _{микро} , м ² /г | V _{общ} , см ³ /г | V _{микро} /V _{мезо} , см ³ /г | D _{микро} /D _{мезо} , нм | Сорбция C ₆ H ₆ , мг/г |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--|---------------------------------------|--|--|--|
| АКП/ исх. | 239,0 | 228,3 | 0,12 | 0,09/0,03 | 2,05/13,2 | 0,11 |
| АКП/ К ₃ РO ₄ | 284,6 | 234,7 | 0,28 | 0,10/0,18 | 3,94/20,1 | 0,21 |
| АКП/ КSl | 499,3 | 428,2 | 0,24 | 0,18/0,04 | 1,96/8,05 | 0,27 |

Данные о пористой структуре активированных соединениями калия образцов свидетельствуют, что наиболее развитую удельную поверхность (S_{БЭТ}) имеет образец коры, активированный КSl (499,3 м²/г). В этом образце относительная доля объема микропор составляет 75,0%, а средний размер микропор – 1,96 нм. Менее заметное влияние на формирование пористой структуры оказал К₃РO₄, возможно, ввиду его удержания в углеродной матрице и ее уплотнения. АКП/К₃РO₄ – это пористый объект со значительной долей мезопор, которых почти вдвое больше, чем микропор (64,3%). Рост величины удельной поверхности S_{БЭТ} в присутствии К₃РO₄ сопровождается увеличением размера средней ширины пор от 2,05 до 3,94 нм. Следует отметить, что S_{БЭТ} карбонизованной при 800°С коры пихты при отсутствии ее обработки соединениями калия составляет около 239 м²/г.

Развитие пористости в углеродных образцах находится в хорошем соответствии со степенью активирования и характеризуется более чем двукратным повышением сорбционной способности к поглощению паров бензола у образцов К-модифицированной коры пихты (0,21–0,27 мг/г).

Таким образом, полученные в работе результаты показывают, что соли КSl и К₃РO₄ могут значительно влиять на процесс термического разложения коры пихты, ускоряя или подавляя отдельные стадии пиролиза. Введение добавок соединений калия является гибким методом регулирования процесса пиролиза с целью терморазложения коры в желаемом направлении и формирования пористости в получаемых активированных углеродных продуктах.

Заключение

Методом ТГ/ДТА изучена взаимосвязь между интенсивностью потери массы вещества и степенью терморазложения исходной и модифициро-

ванной соединениями KCl и K₃PO₄ коры пихты. ДСК-анализом определены основные тепловые эффекты, сопровождающие процесс пиролиза.

Выяснено, что под действием обработки коры KCl наблюдается сдвиг температурного максимума разложения на 16,6°C в сторону меньших температур (340,9°C) по сравнению с необработанной корой (357,5°C). Высказано предположение, что KCl практически не оказывает влияния на пиролиз гемицеллюлоз, однако сдерживает разложение лигнина.

Присутствие K₃PO₄ способствует более раннему разложению полисахаридов; пики целлюлозы и гемицеллюлоз на кривой ДТГ практически сливаются в один с максимумом при 277,8°C. Разложение лигнина под влиянием K₃PO₄ происходит более интенсивно.

Показано, что добавки KCl и K₃PO₄ понижают температуру преимущественного разложения целлюлозы, снижают максимальную скорость потери массы и тем самым способствуют большему выходу углеродных остатков: в случае образцов из КП/K₃PO₄ около 52,6%, КП/KCl – 65%, а из исходной коры – 26,6%.

Из анализа изотерм адсорбции азота при 77 К получены данные о пористой структуре активированных соединениями калия образцов коры, карбонизованных при 800°C. Образец АКП/KCl является микропористым, со средним размером пор около 1,96 нм; образец АКП/K₃PO₄ – преимущественно микро-/мезопористым, со средней шириной пор 3,94 нм. Модифицированные K₃PO₄ и KCl образцы коры имеют большую удельную поверхность (S_{БЭТ} 284,6 и 499,3 м²/г соответственно) по сравнению с немодифицированной корой (239 м²/г).

Литература

1. Gasparatos A., Doll C.N.H., Esteban M., Ahmed A., Olang T.A. Renewable energy and biodiversity: implications for transitioning to a Green Economy // *Renew Sustain Energy Rev.* 2017. Vol. 70. P. 161–84.
2. Jakobsen S., Clausen T.H. Innovating for a greener future: the direct and indirect effects of firms' environmental objectives on the innovation process // *J. Clean Prod.* 2015. Vol. 128. P. 131–141.
3. Kan T., Strezov V., Evans T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters // *Renew Sustain Energy Rev.* 2016. Vol. 57. P. 1126–1140.
4. Фетисова О.Ю., Микова Н.М., Чесноков Н.В. Кинетическое исследование термического разложения этаноллигнинов пихты и осины // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60, № 3. С. 1–8.
5. Eom I.Y., Kim J.Y., Kim T.S., Lee S.M., Choi D., Choi I.G., Choi J.W. Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass // *Bioresour. Technol.* 2012. Vol. 104. P. 687–694.
6. Xiao Sh., Huang J., Lin C., Xie A., Lin B., He L., Sun D. Porous carbon derived from rice husks as sustainable bioresources: Insights into the role of micro/mesoporous hierarchy in Co₃O₄/C composite for asymmetric supercapacitors // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2020. Vol. 291. P. 109709.
7. Hwang H., Oh S., Cho I.G., Choi J.W. Fast pyrolysis of potassium impregnated poplar wood and characterization of its influence on the formation as well as properties of pyrolysis products // *Bioresour Technol.* 2013. Vol. 150. P. 359–366.

8. Lillo-Rodenas M.A., Marco-Lozar J.P., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide // *J. Anal Appl Pyrolysis*. 2007. Vol. 80. P. 166–174.
9. Zhou W., Bai B., Chen G., Ma L., Jing D., Yan B. Study on catalytic properties of potassium carbonate during the process of sawdust pyrolysis // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. P. 13829–13841.
10. Chen M.Q., Wang J., Zhang M.X., Chen M.G. Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating // *J. Anal Appl Pyrolysis*. 2008. Vol. 82. P. 145–150.
11. Liu Z., Ling L., Qiao W., Lu Ch., Wu D., Liu L. Effect of various metals and their loading methods on the mesopore formation in pitch-based spherical activated carbon // *Carbon*. 1999. Vol. 37. P. 1333–1335.
12. Patwardhan P.R., Satrio J.A., Brown R.C., Shanks B.H. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose // *Bioresour Technol*. 2010. Vol. 101. P. 4646–4655.
13. Chia-Wen Peng, Han Chien Lin. Japanese cedar (*Cryptomeria japonica*) ash as a natural activating agent for preparing activated carbon // *J. Wood Sci*. 2015. Vol. 61. P. 316–325. DOI: 10.1007/s10086-015-1463-1.
14. Lu Q., Zhang Z.B., Yang X.C., Dong C.Q., Zhu X.F. Catalytic fast pyrolysis of biomass impregnated with K_3PO_4 to produce phenolic compounds: analytical Py-GC/MS study // *J. Anal Appl Pyrolysis*. 2013. Vol. 104. P. 139–145.
15. Chen Ch., Luo Z., Yu Ch., Wang T., Zhang H. Transformation behavior of potassium during pyrolysis of biomass // *RSC Adv*. 2017. Vol. 7. P. 31319–31326.
16. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М. : Мир, 1984. 306 с.

Информация об авторах:

Микова Надежда Михайловна, кандидат химических наук, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: nm@icct.ru

Фетисова Ольга Юрьевна, кандидат технических наук, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: fetisova@icct.ru

Иванов Иван Петрович, кандидат технических наук, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: ivanov@icct.ru

Чесноков Николай Васильевич, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: cnv@ksc.krasn.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 23, 18–29. DOI: 10.17223/24135542/23/2

N.M. Mikova, O.Yu. Fetisova, I.P. Ivanov, N.V. Chesnokov

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Federal Research Center KSC SB RAS, (Krasnoyarsk, Russia)*

**Study of thermochemical transformation of fir bark under conditions
of its activation by potassium compounds**

The effect of modifying additives of chemical compounds on the pyrolysis of organic biomass of the fir bark, on the efficiency of the process and its selectivity, on the

properties of the obtained carbon materials has been investigated. Thermogravimetry (TG / DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) have been used to study the effect of KCl and K_3PO_4 compounds on the thermal decomposition of the original and modified fir bark and determine the main thermal effects accompanying this process. As a result of the studies carried out, it was found that KCl additives practically do not affect the decomposition of hemicelluloses, but they shift the maximum decomposition of the cellulose peak in the direction of decreasing temperature to 340.9 °C compared to untreated bark (357.5 °C). K_3PO_4 promotes the simultaneous decomposition of hemicelluloses and cellulose in the temperature range with a maximum at 277.8 °C. In both cases, the additions of KCl and K_3PO_4 reduce the maximum rate of weight loss, that leads to a higher yield of carbon residues: the yield of coal from the original fir bark is 26.6%, in the presence of K_3PO_4 and KCl it is 52.6 and 65%, respectively.

The comparative effect of potassium compounds KCl and K_3PO_4 on the formation of the porous structure of carbon materials during carbonization at 800 °C was studied. Obtained on the basis of the analysis of adsorption isotherms (BET method), data on the porous structure of carbon materials indicate that under the influence of potassium compounds, a better development of porosity occurs in comparison with untreated bark. Carbon samples modified with K_3PO_4 and KCl have, respectively, a larger specific surface area (S_{BET} 284.6 and 499.3 m² / g) than those obtained from the original bark (239 m² / g). The treatment of the bark with KCl promotes the formation of microporosity in the carbon sample with an average pore size of about 2.05 nm. Under the influence of K_3PO_4 , a predominantly micro- / mesoporous structure is formed in the sample, where the average pore width is 4.31 nm.

The results obtained in this work show that the use of KCl and K_3PO_4 compounds is promising for the production of carbon materials and adsorbents with different porous structures from an available and inexpensive natural source - fir bark.

Keywords: fir bark, inorganic additives, pyrolysis, thermogravimetry, porosity.

References

1. Gasparatos A.; Doll C.N.H.; Esteban M.; Ahmed A.; Olang T.A. Renewable energy and biodiversity: implications for transitioning to a Green Economy. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017. V.70. P. 161–84.
2. Jakobsen S.; Clausen T.H. Innovating for a greener future: the direct and indirect effects of firms' environmental objectives on the innovation process. *J. Clean Prod*, 2015. V.128. P.131–141.
3. Kan T.; Strezov V.; Evans T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016. V.57. P. 1126–40.
4. Fetisova O.Yu.; Mikova N.M.; Chesnokov N.V. A Kinetic Study of the Thermal Degradation of Fir and Aspen Ethanol Lignins. *Kinetics and Catalysis*, 2019, Vol. 60(3), pp. 273–280. DOI: 10.1134/S0023158419030054. *In Russian*
5. Eom I.Y.; Kim J.Y.; Kim T.S.; Lee S.M.; Choi D.; Choi I.G.; Choi J.W. Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.*, 2012. V. 104. P. 687–694.
6. Xiao Sh., Huang J., Lin C., Xie A., Lin B., He L., Sun D. Porous carbon derived from rice husks as sustainable bioresources: Insights into the role of micro/ mesoporous hierarchy in Co3O4/C composite for asymmetric supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020. V. 291. P. 109709.
7. Hwang H.; Oh S.; Cho I.G.; Choi J.W. Fast pyrolysis of potassium impregnated poplar wood and characterization of its influence on the formation as well as properties of pyrolysis products. *Bioresour Technol.*, 2013. V.150. P. 359–66.

8. Lillo–Rodenas M.A.; Marco-Lozar J.P.; Cazorla–Amoros D.; Linares–Solano A. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide. *J. Anal Appl Pyrolysis*, 2007. V. 80. P. 166–174.
9. Zhou W., Bai B., Chen G., Ma L., Jing D., Yan B. Study on catalytic properties of potassium carbonate during the process of sawdust pyrolysis. *International journal of hydrogen energy*, 2018. V. 43. P. 13829–13841.
10. Chen M.Q.; Wang J.; Zhang M.X.; Chen M.G. Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating. *J. Anal Appl Pyrolysis*, 2008. V. 82. P. 145–150.
11. Liu Z., Ling L., Qiao W., Lu Ch., Wu D., Liu L. Effect of various metals and their loading methods on the mesopore formation in pitch-based spherical activated carbon. *Carbon*, 1999. V. 37. P. 1333–1335.
12. Patwardhan P.R., Satrio J.A., Brown R.C., Shanks B.H. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. *Bioresour. Technol.*, 2010. V.101. P. 4646–4655.
13. Chia-Wen Peng; Han Chien Lin. Japanese cedar (*Cryptomeria japonica*) ash as a natural activating agent for preparing activated carbon. *J. Wood Sci*, 2015. V. 61. P. 316–325.
14. Lu Q.; Zhang Z.B.; Yang X.C.; Dong C.Q.; Zhu X.F. Catalytic fast pyrolysis of biomass impregnated with K₃PO₄ to produce phenolic compounds: analytical Py-GC/MS study. *J. Anal Appl Pyrolysis*, 2013. V. 104. P. 139–145.
15. Chen Ch., Luo Z., Yu Ch., Wang T., Zhang H. Transformation behavior of potassium during pyrolysis of biomass. *RSC Adv.*, 2017. V. 7. P. 31319–31326.
16. Gregg S.J.; Sing K.S.W. Adsorption, Surface area and Porosity. Academic Press, M: «Mir». 1984. – 306 p.

Information about the authors:

Mikova Nadezhda Mikhailovna, Ph.D., Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: nm@icct.ru

Fetisova Ol'ga Yur'evna, Ph.D., Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: fetisova@icct.ru

Ivanov Ivan Petrovich, Ph.D., Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: ivanov@icct.ru

Chesnokov Nikolay Vasil'evich, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: cnv.@ksc.krasn.ru