

УДК633.877.3;630\*2(292.486) DOI 10.31210/visnyk2018.03.06  
© 2018

*Ловинська В. М., кандидат біологічних наук,  
Рула І. В., старший викладач*

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

## АНАЛІЗ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ КОМПОНЕНТІВ СТОВБУРА СОСНИ ЗВИЧАЙНОЇ В УМОВАХ ПІВНІЧНОГО СТЕПУ УКРАЇНИ

*Рецензент – доктор сільськогосподарських наук М. М. Харитонов*

*Проведено дослідження процесу термодеструкції деревини і кори сосни звичайної в умовах північного байрачного Степу України. Методами термогравіметричного (TG), диференційно-термогравіметричного (DTG) та диференційно-термічний (DTA) аналізів в окислювальному середовищі зі швидкістю нагріву 10 °С/хв здійснено якісний і кількісний аналіз та встановлено стадії термічного розкладання досліджуваних структурних компонентів стовбура. Отримано класичні криві, що описують процес термічного розкладання основних компонентів біомаси. Визначено основні температурні інтервали (етапів) процесів термоокислювальної деструкції. Розраховано енергію активації як в усьому досліджуваному діапазоні температур, так і для кожного із визначених етапів.*

**Ключові слова:** *деревина, кора, Pinus sylvestris, термогравіметрія, температурні діапазони розкладання, енергія активації*

**Постановка проблеми.** Останнім часом, внаслідок інтенсифікації глобальних змін клімату, все більшого підвищення дефіциту ресурсно-енергетичного потенціалу, а також виснаження запасів невідновлюваних джерел енергії пошук енергоносіїв є нагальною потребою в усьому світі. Вирішення даного питання частково можливо за рахунок збільшення обсягів використання альтернативних поновлюваних джерел енергії, до яких належать лісові ресурси.

**Аналіз основних досліджень і публікацій, у яких започатковано розв'язання проблеми.** Термодеструкція рослинних полімерів деревного походження привертає все більшу увагу науковій спільноті як перспективний спосіб отримання цінних органічних продуктів і, відповідно, біоенергії. Метою подібних досліджень є економічна та екологічна оцінка застосування біомаси деревних видів лісових екосистем задля отримання додаткових енергоносіїв. Вивчення економічних аспектів, із розрахунком витрат на виробництво та прибутків (від біомаси), аналіз навколишнього середовища від «виробленої теплоти» є предметом вивчення багатьох дослідників [6, 9].

Процес термодеструкції пов'язаний, насамперед, із структурними компонентами, що входять до складу рослинного матеріалу.

У середньому абсолютно суха деревина, незалежно від породи, містить 49,5 % вуглецю, 44,2 % кисню (з азотом) і 6,3 % водню. Азоту в деревині міститься близько 0,12 %. Названі хімічні елементи утворюють складні органічні речовини. Найголовніші з них утворюють клітинну оболонку (целюлоза, лігнін, геміцелюлози – пентозани і гексозани) і становлять 90–95 % маси абсолютно сухої деревини. Лише невелика частка деревини (2–4 %) – екстрактивні низькомолекулярні речовини, які не є складовими клітинної стінки.

У деревині хвойних порід міститься 48–50 % целюлози, 28–30 % лігніну, 23–26 % геміцелюлоз (10–12 % пентозанів і близько 13 % гексозанів) [2]. У складі геміцелюлоз хвойних знаходяться галактоглоукоманан і арабіноглоукуроносілан. Лігнін забезпечує клітинну стінку жорсткістю і міцністю. Це складний фенольний полімер, який забезпечує механічну міцність клітинних стінок, захищає їх від розпаду і інвазій шкідниками і патогенами [8]. Лігніни хвойних порід містять головним чином транс-коніферилловий спирт (90 %), а залишок складається з транс-румарилового спирту.

Основну масу деревини сосни складають відмерлі клітини-трахеїди. Геометрично правильне їх розташування і особливості будови клітинної стінки формують щільність деревини сосни. Порівняно із деревиною, кора містить більше золи, екстрактивних речовин і лігніну, але значно менше целюлози (майже в 3 рази) і пентозанів, причому особливих відмінностей за змістом пентозанів в корі хвойних і листяних порід не спостерігається [4]. У корку міститься суберин, якого немає в деревині.

**Мета досліджень.** Оскільки структурні елементи деревних рослин, особливо стовбура, є типовою і найбільш поширеною сировиною для виробництва біопалива, в даній роботі було проведено термічний аналіз деревини та кори стовбурів сосни звичайної, що зростає в умовах Пів-

нічного Степу України.

**Матеріали і методи досліджень.** Відбір модельних дерев, з яких були взяті зразки деревини і кори сосни звичайної (*Pinus sylvestris* L.), проводився на 20 тимчасових пробних площах (ТПП) чистих і змішаних соснових деревостанів, що функціонують в умовах Дніпропетровського регіону.

Для оцінювання термохімічних змін, що відбуваються в корі і деревині, застосовували термогравіметричний (TG), диференційно-термогравіметричний (DTG) і диференційно-термічний (DTA) аналізи.

Для визначення області температур, за яких термічна деструкція деревини та кори відбувається найбільш інтенсивно, проводилось термогравіметричне дослідження в динамічному режимі із застосуванням дериватографа «Q-1500 D» системи «F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey», чутливість гальванометрів TG, DTG, DTA складала 500 мкВ, з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів. Зразки деревини і кори аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв в атмосфері повітря. Маса зразків становила 100 мг. Еталонний зразок – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Енергія активації термоокиснювальної деструкції зразків була визначена за методом Бройдо [7]. Для цього розраховувалось значення подвійного логарифма для кожної температури з використанням залежності:

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100-\Delta m}\right) = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T},$$

де  $m$  – маси зразка, %;  $E$  – енергія активації, кДж/моль;  $R$  – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль·К);  $T$  – температура, К.

Значення енергії активації ( $E_d$ ) визначали за формулою:

$$E_d = tg\varphi \cdot R.$$

Статистичну обробку дослідних даних, математичне моделювання проводили з використанням програм Statistica 10 та Microsoft Excel-2016.

**Результати досліджень.** Процес термічного розкладання біомаси деревини та кори сосни в атмосфері повітря в межах температур 20–620 °С характеризується поведінкою при термолізі трьох основних компонентів лігноцелюлозної біомаси: гемоцелюлоз, целюлоз та лігніну, а також відображує вміст екстрактивних та органічно-мінеральних речовин [1].

Розглядаючи хід кривих залежності втрати маси (рис. 1) та диференційно-термогравіметричних кривих (рис. 2), можна умовно виділити чотири температурні діапазони, що характеризують основні стадії терморозкладання зразків і супроводжується різною інтенсивністю втрати маси.

На першому етапі, в інтервалі температур 20–100 °С для деревини і 20–120 °С для кори, йде видалення зв'язаної вологи і зразки втрачають 4 % та 6 % ваги відповідно.

Цей етап супроводжується незначним ендотермічним ефектом (рис. 3), при якому деревина втрачає вологу з меншим ендотермічним ефектом та при менших температурах ( $t_{\text{дерев.}} = 90$  °С та  $t_{\text{кори}} = 110$  °С). В цей час інтенсивність процесу втрати маси для кори є вищою, ніж для деревини (рис. 2), що відповідає більшим значенням енергії активації (табл.).

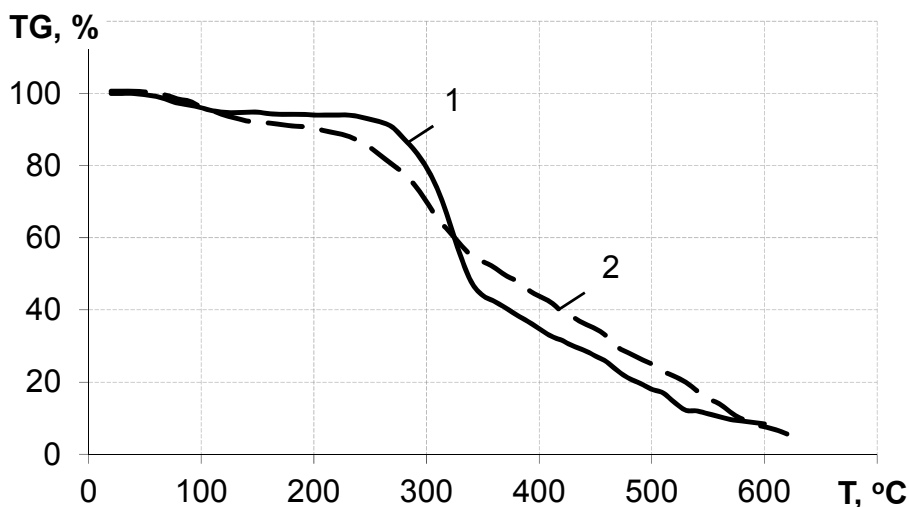


Рис. 1. Криві втрати маси (TG) деревини (1) та кори (2) сосни звичайної в окислювальному середовищі

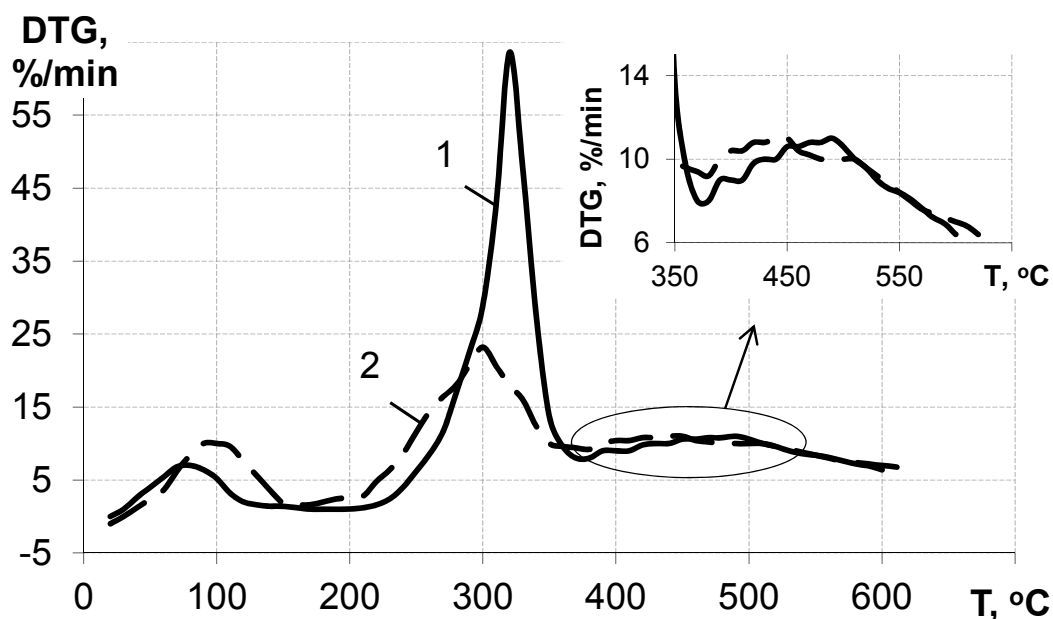


Рис. 2. Диференційно-термогравіметричні криві (DTG) деревини (1) та кори (2) сосни звичайної в окислювальному середовищі

Значення енергії активації для різних температурних інтервалів деревини та кори сосни звичайної

Деревина		Кора	
Температурний інтервал, °С	$E_{акт.}$ , кДж/моль	Температурний інтервал, °С	$E_{акт.}$ , кДж/моль
20-100	47,017	20-120	50,24483
100-240	3,023	120-220	8,788729
240-360	71,808	220-360	35,55066
360-600	21,317	360-620	26,43686
20-600	25,664	20-620	24,20621

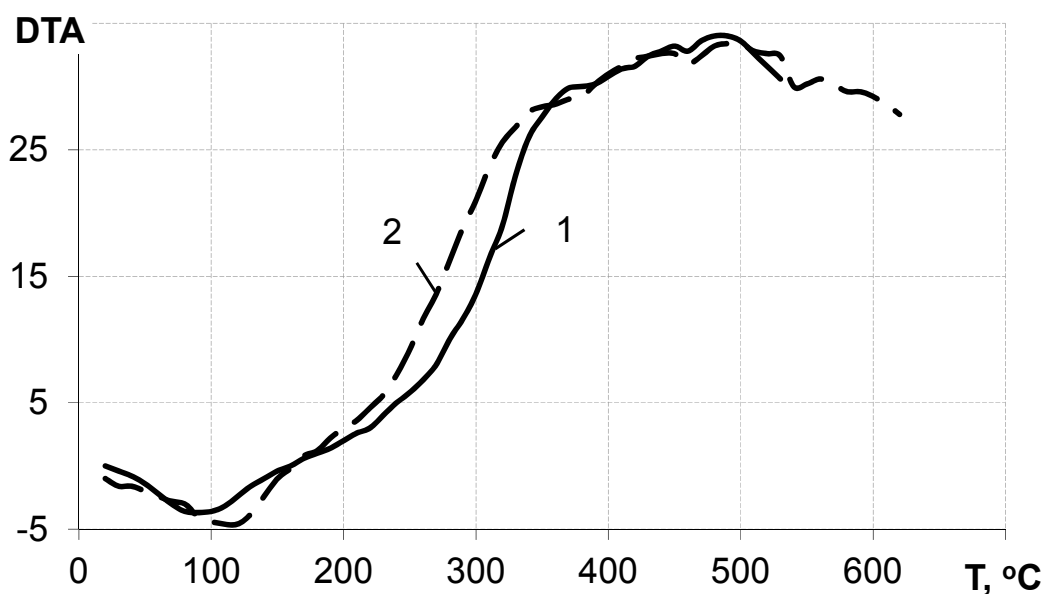
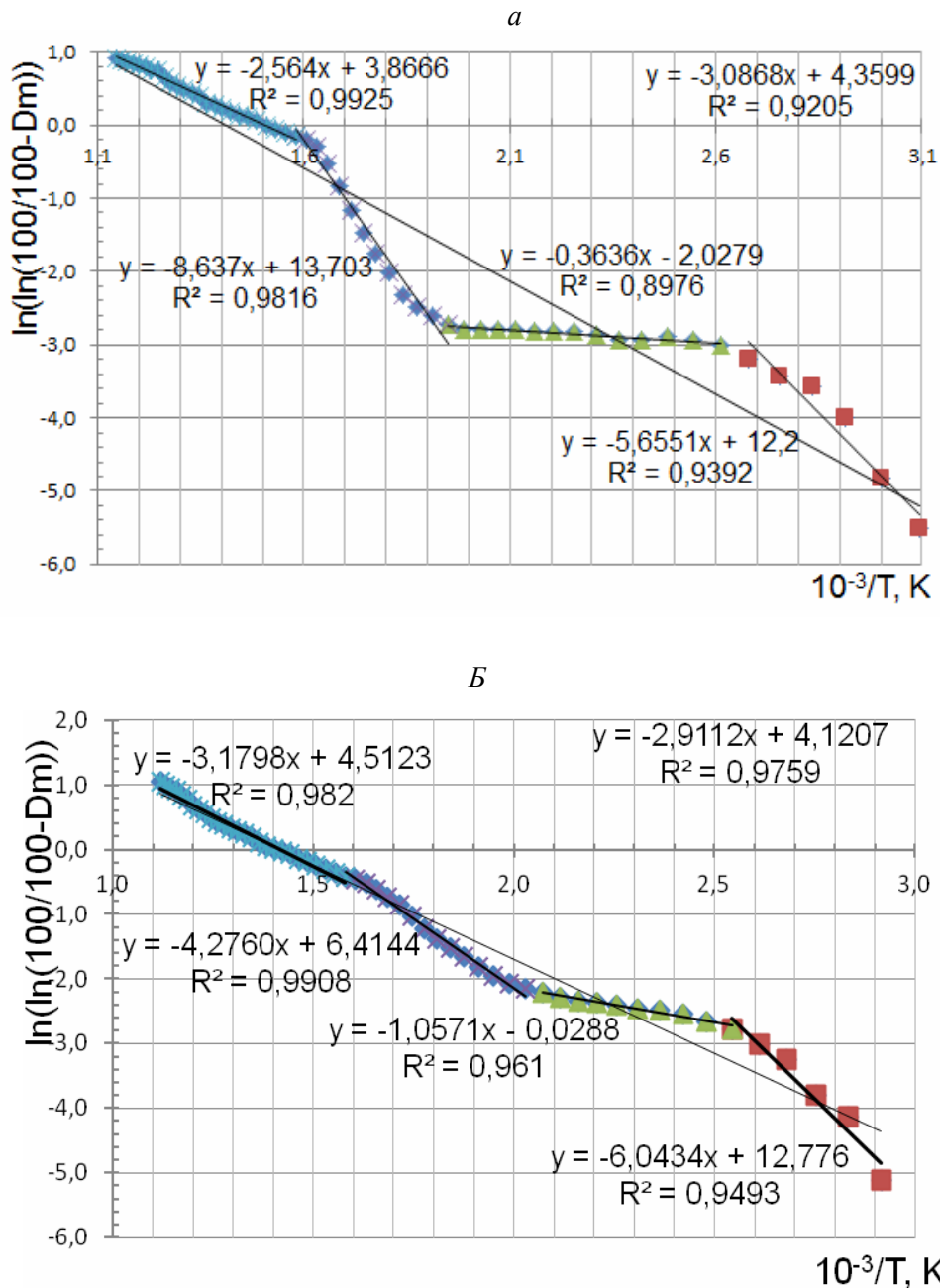


Рис. 3. Криві диференціального термічного аналізу (DTA) деревини (1) та кори (2) сосни звичайної в окислювальному середовищі

На другому етапі, при нагріванні зразків до 100–240 °С для деревини та 120–220 °С для кори, починається руйнування органічних сполук, що супроводжується виділенням летких сполук, а саме відбувається часткове розкладання геміцелюлоз, переважно менш стійких до нагрівання пентозанів. Деревина при цьому втрачає 2,4 %, а кора 5 % ваги. Цей етап характеризується незначною зміною на кривих DTG (рис. 2) та найменшою, у порівнянні з іншими етапами, енергією активації (див. табл.).

Третьюму етапу, що відбувається в діапазоні температур 220 (240) – 360 °С, відповідає зона активного піролізу, під час якого закінчується розкладання складових геміцелюлози, майже повністю розкладається целюлоза та починається розкладання лігніну. Через менший вміст целюлози в корі [5], основний процес термоокислювальної деструкції її починається при нижчій температурі (~220 °С), ніж у випадку деревини (~240 °С).



**Рис. 4.** Логарифмічна залежність  $\Delta m$  від  $T$  при термічній деструкції деревини (а) та кори (б) сосни звичайної в окислювальному середовищі

Також для кори спостерігається менший екзотермічний ефект (рис. 3) при нижчих температурах. В той час як втрата ваги дослідними зразками кори складає 37,2 %, для деревини даний показник сягає 51,2 %. Висота піку на кривих DTG (рис. 2) для деревини в 2,7 рази більша, ніж кори, що відповідає вдвічі більшій енергії активації її термоокислювальної деструкції.

На останньому, четвертому етапі (360–600 °C) закінчується розкладання всіх органічних складових біомаси та відбувається дорозкладання лігніну з утворенням вугільно-мінералізованих залишків. Цей етап супроводжується 34 % втрати маси деревиною та 46,2 % корою сосни, що можна пояснити дещо більшим вмістом лігніну в корі. На диференційно-термогравіметричних кривих деревини та кори (рис. 2), відповідно до літературних даних, спостерігається два піки [3]. Перший з максимумом при 320 °C для деревини та 300 °C для кори відповідає розкладанню по-

лімерних компонентів біомаси та продуктів їх трансформації, а другий – при 440 °C для кори та 490 °C для деревини співвідноситься переважно з вигоранням утвореного вугілля.

При аналізі графічних залежностей швидкості деструкції деревини та кори сосни від оберненої температури, наведених на рис. 4, з високими значеннями коефіцієнтів кореляції отримано ті ж чотири температурні діапазони, які описані вище (див. табл.).

**Висновок.** У цілому, значення енергії активації, розраховані за методом Бройдо, які відповідають процесу деструкції деревини і кори сосни звичайної у досліджуваному інтервалі температур, майже не відрізняється. Але внаслідок різного вмісту речовин в досліджуваних зразках біомаси кожен із перелічених вище етапів характеризується різними енергіями активації, що добре демонструють піки диференційно-термогравіметричних кривих.

## БІБЛІОГРАФІЯ

1. Изучение термического воздействия на превращения древесины и коры осины / Н. М. Микова, О. Ю. Фетисова, И. П. Иванов [и др.] // Химия растительного сырья. – 2017. – №4. – С. 53–64.
2. Рыбьев И. А. Строительное материаловедение. / Учеб. пособие для строит. спец. вузов.; 2-е изд., испр. – М. : Высшая школа, 2004. – 701 с.
3. Термогравиметрическое исследование процесса термического разложения и горения древесного топлива, углей и гидролизного лигнина / П. А. Марьяндышев, А. А. Чернов, Е. И. Попова [и др.] // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – №5. – С. 26–31.
4. Шарков В. И. О химическом составе древесной коры. – М. : Лесохимическая промышленность, 1939. – № 1. – 41 с.
5. Шарков В. И., Куйбина Н. И. Химия геми-

- целлюлоз. – М. : Лесная промышленность, 1972. – 440 с.
6. Ackerman P., Belbo H., Eliasson L., De Jong A., Lazdins A., Lyons J. The COST model for calculation of forest operations costs // International Journal of Forest Engineering. – 2014. – Vol. 25 (1). – 75–81.
7. Broido A. A. Simple // J. Polymer of Science. – 1969. – Vol. 7(3). – 1761–1763.
8. Novaes E., Kirst M., Chiang V., Winter-Sederoff H., Sederoff R. Lignin and biomass: a negative Correlation for wood formation and lignin content in trees. Plant Physiol. – 2010. – Vol. 154 (2). – 555–561.
9. Paolotti L., Martino G., Marchini A., Boggia A. Economic and environmental assessment of agro-energy wood biomass supply chains. Biomass and Bioenergy. – 2017. – Vol. 97. – 172–185.

## ANNOTATION

**Lovyns'ka V. M., Rula I. V.** Thermal decomposition analysis of the trunk components of Scots pine within Northern Steppe of Ukraine.

Thermal decomposition of wood and bark from such coniferous species as Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) within Northern Steppe of Ukraine has been studied using thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Thermal qualitative and quantitative analysis of wood and bark samples was carried out in an oxidizing (air) atmosphere under conditions of a programmable heating

up to 620 °C at heating rate 10 °C/min. The stages of thermal decomposition, the temperature intervals, the mass loss, the mass loss rate, the temperature peaks were determined for investigated species. The kinetic thermal degradation parameters of wood and bark were obtained by the Broido method. Scots pine wood and bark was characterized from the data of activation energy analysis at various stages of thermal decomposition.

It is shown that the thermal decomposition process of pine wood and bark biomass is

characterized by the behavior of the three main components of lignocellulosic biomass: hemicellulose, cellulose, and lignin. Four temperature ranges is identified, which characterize the basic stages of thermal decomposition of samples.

The main process of thermo-oxidative degradation of cellulose in the bark began at a temperature ~ 220 °C, while for the wood – at ~ 240 °C. Less exothermic effect is observed for the bark at lower temperatures. There are two peaks on differential thermogravimetric curves of Scots pine wood and bark. The first was at a maximum at 320 °C for wood and 300 °C for bark, the second is at 440 °C for bark and

490 °C for wood, which correlates with the burning of coal.

It was established that the activation energy values, that corresponding to the destruction process of the Scots pine trunk phytomass components in the studied temperature range were almost unchanged for wood and bark. But each of the destruction stages is characterized by different activation energy, which is well demonstrated by the peaks of differential thermogravimetric curves.

**Key words:** *wood, bark, Pinus sylvestris, thermogravimetry, temperature ranges of decomposition, activation energy.*