

ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ДЕРЕВИНИ РОСЛИН ЗРОСТАЮЧИХ НА ГІРНИЧИХ СУБСТРАТАХ

М. М. ХАРИТОНОВ,

*доктор сільськогосподарських наук, професор, професор кафедри
загального землеробства та ґрунтознавства,
<https://orcid.org/0000-0002-9886-678X>*

Дніпровський державний аграрно-економічний університет, м. Дніпро

Н. В. МАРТИНОВА,

*кандидат біологічних наук, завідувач лабораторії природної флори
ботанічного саду, <https://orcid.org/0000-0002-1523-1886>*

Дніпровський національний університет ім. О. Гончара, м. Дніпро

І. В. РУЛА,

*кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії
Дніпровський державний аграрно-економічний університет, м. Дніпро
<https://orcid.org/0000-0003-4229-6463>*

М. Г. БАБЕНКО,

*кандидат сільськогосподарських наук, провідний науковий співробітник,
<https://orcid.org/0000-0002-0920-3846>*

*Дніпровський державний аграрно-економічний університет, м. Дніпро
E-mail: kharytonov.m.m@dsau.dp.ua*

Анотація. Швидкорослі деревні культури відповідають агрономічним, екологічним і соціальним параметрам, пов'язаним з успішним використанням у якості джерела енергії. Хімічний склад деревини визначає її біоенергетичну якість. Однак умови зростання також значним чином можуть впливати на термічну поведінку сировини. У зв'язку з цим, було вивчено особливості процесів термічної деструкції деревини верби, тополі, маслинки, айланту та павловнії, вирощених на різних варіаціях фітомеліорованих гірничих порід, що залишилися після видобутку марганцевої руди. Термоліз досліджених видів відбувався у межах температур 30-60°C–490-590°C. У деревини маслинки усі чотири стадії деструкції чітко виражені, тоді як у інших видів діапазони розкладання геміцелюлози та целюлози частково перекриваються. Специфіка техноземів, на яких зростали досліджені рослини, впливає на теплові характеристики деревини. Змінення проявляються у швидкості проходження реакцій, вмісту легколетких компонентів та змінненні зольності деревини. Найбільш чутливими до умов довкілля є легколеткі компоненти, які, так само, впливають на швидкість проходження реакцій та на термостабільність деревини. Серед досліджених видів найбільш яскраві відмінності були відмічені для деревини маслинки та тополі.

Ключові слова: деревні енергетичні рослини, рекультивовані землі, гірничі субстрати, термоліз.

Актуальність.

Швидкорослі деревні культури є привабливим джерелом біомаси, оскільки вони здатні відповідати багатом агрономічним, екологічним і соціальним параметрам, пов'язаним з успішним використанням у якості джерела енергії. Верб, тополя, айлант, маслинка, павловнія та інші володіють багатьма характеристиками, необхідними для спеціальних енергетичних культур, що робить їх відмінним вибором в якості вихідної сировини. Платанції швидкорослих рослин забезпечують максимально ефективний вихід біопалива на 3-4 рік з початку їхньої закладки і надалі експлуатуються впродовж 20-25 років. Насадження швидкорослих деревних порід дають можливість отримувати деревину, яка використовується як поновлюване джерело енергії, що забезпечує «нейтральність» по відношенню до викидів CO_2 . Невибагливість до умов зростання дозволяє успішно створювати такі енергетичні плантації на малопродуктивних ґрунтах різного механічного складу, а також використовувати для відновлення порушених земель [3, 13, 12, 2]. Ефективним способом конверсії деревини в паливо вважається така технологія термохімічного перетворення, як піроліз. Процес піролізу є складним, проходить через низку реакцій та залежить від багатьох чинників. Генетична складова, хімічний склад, наявність інших речовин, у тому числі екстрактивних речовин, можуть впливати на температурні режими деградації основних компонентів біомаси.

Аналіз останніх досліджень та публікацій.

Деревна біомаса – це ресурс із коротким вуглецевим циклом [9]. Це надзвичайно важливо для майбутніх енергетичних потреб. Ця обставина призвела до підвищеної зацікавленості до теплових характеристик деревини в тому числі і до кінетичних закономірностей її термічної деградації [1]. Хімічний склад листяних порід широко варіює. Це пов'язано з цілою низкою чинників. Найбільш важливими є видові особливості, ґрунтові та кліматичні умови зростання деревних культур. Варіації у компонентному складі рослинної біомаси визначають особливості термічної поведінки, але, як правило, термічна деструкція здійснюється у три етапи. На першому відбувається вилучення вологи, адсорбція води та випаровуються легкі речовини. На другому етапі розкладаються основні компоненти та утворюється вугілля [16, 6]. На останньому завершується розпад лігніну та відбувається окиснення вугілля, що утворилося на попередній стадії [15]. Хімічний склад деревини визначає її біоенергетичну якість [4]. Однак умови зростання також значно можуть впливати на термічну поведінку сировини [14, 11]. На даний час багато досліджень зосереджено на підвищенні ефективності використання деревної біомаси та вдосконаленні технологій спалювання [8]. Є думка, що енергетичні властивості деревної біомаси залежать від ґрунту, клімату та типу деревини. Було проведено та опубліковано деякі дослідження, при-

свячені впливу типу деревини [5, 7, 10], тоді як вплив умов вирощування сировини на характеристики теплової деструкції деревини повністю не вивчені.

Мета дослідження. Вивчення процесу термічної деструкції деревини верби, тополі, маслинки, айланту та павловнії, вирощених на різних варіаціях фітомеліорованих гірничих порід, що залишилися після видобутку марганцевої руди.

Матеріали і методи дослідження.

Дослідження було проведено на Покровському стаціонарі рекультиватії земель Дніпровського аграрно-економічного університету. Були досліджені зразки 3-річної деревини маслинки (*Elaeagnus angustifolia*), верби (*Salix×hybrida*), тополі (*Populus×hybrida*) та айланту (*Ailanthus altissima*) та павловнії (*Paulownia Clone 112*), що зростали на насипному шарі чорнозему (НШЧ), фітомеліорованих сіро-зеленій глині (СЗГ), суміші лесоподібного суглинку та червоно-бурої глини (ЛС+ЧБГ). Теплова поведінка біомаси різних деревних енергетичних культур була

проведена за допомогою термогравіметричного аналізатора (дериватографа) Q–1500D системи F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey, що реєструє зміни маси і термічні зміни випробуваного матеріалу під впливом температури. У якості еталонної речовини був використаний прожарений до 1500°C оксид алюмінію.

Результати дослідження та їх обговорення.

Термічне розкладання трьохрічної деревини досліджуваних рослин відбувається відповідно двом процесам: процесу розкладання летких сполук і руйнуванню основних компонентів: геміцелюлози, целюлози і лігніну (табл.1).

Перший період випаровування води та розкладання легколетких компонентів протікає в температурному діапазоні 50-180°C і характеризується низькими швидкостями і відсотком втрати ваги. Процес супроводжується ендотермічними реакціями, на кривих ДТГ спостерігається один пик деструкції. Точка екстремуму спостерігається у межах від 90°C (тополя, верба, маслинка) до 110°C (павловнія).

1. Характеристики термічного розкладання деревини

Маслинка								
Стадія	ЛС+ЧБГ				СЗГ			
	Інтервал, °C	Точка екстремуму, °C	Максимальна швидкість %/хв	Втрата маси, %	Інтервал, °C	Точка екстремуму, °C	Максимальна швидкість %/хв	Втрата маси, %
I	50-170	90	11,2	8,0	30-180	90	17,8	15,0
II	170-280	270	32,8	24,6	180-280	270	27,6	21,6
III	280-360	290	32,8	28,8	280-360	300	37,4	32,8
IV	360-540	400	10,2	33,32	360-490	380	7,2	23,0

Тополя								
Стадія	НШЧ				СЗГ			
	Інтервал, °С	Точка екстремуму, °С	Максимальна швидкість %/хв	Втрата маси, %	Інтервал, °С	Точка екстремуму, °С	Максимальна швидкість %/хв	Втрата маси, %
I	50-160	90	10,6	7,8	60-160	90	9,4	5,8
II, III	160-400	300	33,0	60,6	160-390	300	42,0	61,2
IV	400-550	440	8,4	23,4	390-550	440	11,4	25,8
Верба					Айлант			
Стадія	ЛС+ЧБГ				ЛС+ЧБГ			
	Інтервал, °С	Точка екстремуму, °С	Максимальна швидкість %/хв	Втрата маси, %	Інтервал, °С	Точка екстремуму, °С	Максимальна швидкість %/хв	Втрата маси, %
I	60-190	90	10,8	8,4	50-180	100	7,6	5,05
II, III	190-390	300	39,4	59,4	180-420	320	38,4	64,64
IV	390-540	450	10,8	23,2	400-590	460	9,2	24,6
Павловія								
Стадія	НШЧ				ЛС+ЧБГ			
	Інтервал, °С	Точка екстремуму, °С	Максимальна швидкість %/хв	Втрата маси, %	Інтервал, °С	Точка екстремуму, °С	Максимальна швидкість %/хв	Втрата маси, %
I	60-160	110	5,6	4,82	60-190	110	7,4	5,4
II, III	160-360	270	41,8	59,7	190-400	270	46,2	67,6
IV	360-560	360	6,4	29,55	400-560	410	6,6	21,4

Другий період розпаду основних компонентів деревини (геміцелюлози, целюлози та лігніну) характеризується екзотермічними реакціями так само складається з трьох етапів.

Деревина верби та тополі має схожий хімічний склад та схожий процес термічної деструкції. Діапазони розкладання геміцелюлози та целюлози частково перекриваються, тому на кривих ДТГ проявляється тільки один пік за температури 300°C. Втрата ваги на цьому етапі складає 59,4-61,2%.

Розкладання лігніну і утворення негорючого залишку відбувається в температурному діапазоні 390-550°C зі слабким піком на рівні 440-450°C.

Як у випадку з вербою та тополою, основне розкладання геміцелюлози айланту збігається з початком розпаду целюлози, тому в інтервалі деструкції холоцелюлози спостерігається тільки єдина точка екстремуму. Однак вона спостерігається за більш високою температурою – 320°C та втрата ваги на цьому етапі трохи більша та

складає 64,4%. Розпад лігніну триває у діапазоні 400-590°C без яскраво виражених піків.

Діапазони стадій деструкції геміцелюлози та целюлози у деревини павловнії також частково перекривалися. Єдиний пік деструкції спостерігався за температури 270°C, а максимальна швидкість розкладання була найвищою серед досліджуваних видів та складала 42-46%/хв. Етап розкладання лігніну проходив досить повільно. Найбільша швидкість складала 6,4-6,6%/хв.

На відміну від інших видів, термоліз деревини маслинки мав чітко виражені стадії розкладання основних компонентів. Розкладання геміцелюлози відбувалося у діапазоні температур 170-180°C з екстремальною точкою 270°C, руйнування целюлози в діапазоні 280-360°C з піком в інтервалі температур 290-300°C і розкладання лігніну без виражених піків.

Спостерігалися відмінності в теплових характеристиках рослин, що зростали на різних технозомах. Так, термоліз деревини маслинки, зростає на сіро-зеленій глині, починався та

закінчувався за більш низьких температурах, ніж деревині на технічній суміші (ЛС+ЧБГ). Процеси на початковому етапі тривали швидше на 59,0%, втрачання ваги збільшувалося на 87,5%. На стадії розкладання основних компонентів геміцелюлоза і лігнін розкладалися з меншою швидкістю, а целюлоза, навпаки, з більшою (рис. 1). Також повнота згоряння була меншою – частка залишкової маси складала 7,6% проти 5,3% на суміші ЛС+ЧБГ.

Деревина тополі мала помітні відмінності в швидкості розкладання холоцелюлози. У деревині, вирощеної на сіро-зеленій глині вона була на 27,3% більше, ніж у деревини рослин на чорноземі (рис.2). Також, згоряння сировини, зібраної на цьому субстраті було більш повним, відсоток залишкової маси склав 7,2%, тоді як на чорноземі 8,2%.

У випадку з павловнією етап випаровування води та розкладання легколетких компонентів був коротшим у варіанті з насипним шаром чорнозему. Однак швидкість цього процесу була вищою у деревині, ви-

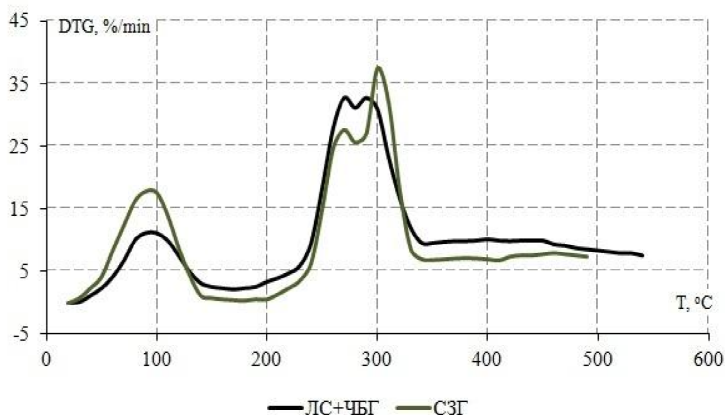


Рис. 1. ДТГ криві термічної деструкції деревини маслинки на різних типах гірничих субстратів

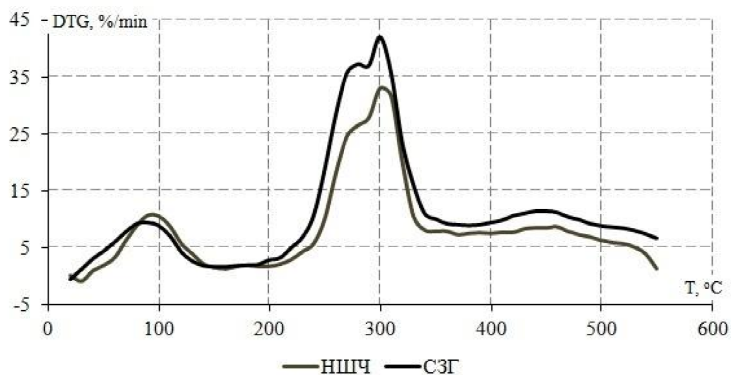


Рис. 2. ДТГ криві термічної деструкції деревини тополі на різних типах гірничих субстратів

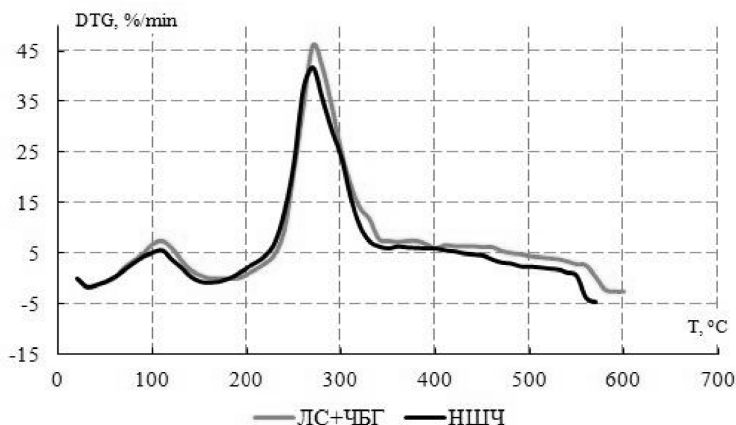


Рис. 1. ДТГ криві термічної деструкції деревини маслинки на різних типах гірничих субстратів

рощеної на технічній суміші (рис.3).

У варіанті на технічній суміші, тривалість процесу деструкції холоцелюлози була більше, швидкість вище. Відсоток втрати ваги також був більшим – 67,6% проти 59,7%. Процес розкладання лігніну у варіанті з технічною сумішшю був коротшим та пік деструкції був зсунутий у бік більш високих температур. Втрата ваги (21,4%) була меншою, ніж у варіанті з чорноземом (29,55%). Повнота згоряння деревини була майже

однаковою на обох субстратах, частка залишкової маси становила 5,6% (ЛС+ЧБГ) та 5,9% (НШЧ).

Висновки і перспективи.

Термічний розпад холоцелюлози маслинки відбувається з двома яскраво вираженими точками екстремуму. У тополі, верби, павловнії та айланту в цій області спостерігається тільки один пік, оскільки розкладання геміцелюлози відбувається за більш висо-

ких температур і її точка екстремуму перекивається піком деструкції целюлози.

Специфіка техноземів, на яких зростали досліджені рослини, впливає на теплові характеристики деревини. Змінення проявляються у швидкості проходження реакцій, вмісту легколетких компонентів та змінності зольності деревини. Найбільш яскраві відмінності були відмічені для деревини маслини та тополі.

References

1. Brostow W. Combustion properties of several species of wood / W.Brostow, K.P.Menard, N Menard // Chem. Chem. Technol. – 2009– Vol.3(3). – P.173–176.
2. Feng Q. Marginal land suitability for switchgrass, Miscanthus and hybrid poplar in the Upper Mississippi River Basin (UMRB) / Q.Feng, I.Chaubey, B.Engel, R.Cibin, K.P. Sudheer, J.Volenec // Environmental Modelling & Software. – 2017. – Vol.93. – P.356–365. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.03.027>.
3. Gelfand I. Sustainable bioenergy production from marginal lands in the US Midwest / I. Gelfand, R. Sahajpal, X. Zhang, C. Izaurralde, K.L. Gross, G.P.Robertson // Nature. – 2013. – Vol. 493. – P. 514–517. <https://doi.org/10.1038/nature11811>
4. González Martínez M. Impact of biomass diversity on torrefaction: Study of solid conversion and volatile species formation through an innovative TGA-GC/MS apparatus / M. González Martínez, C. Dupont, S.Thiéry, X.-M. Meyer, C. Gourdon // Biomass and Bioenergy. – 2018. – Vol. 119. – P.43–53.
5. Khalil R.A. Thermal analysis of energy crops / R.A.Khalil, E.Mészáros, M.G.Grønli, G. Várhegyi, I. Mohai, B.Marosvölgyi, J.E.Hustad // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2008. – Vol.81. – P.52–59.
6. Larabi C. Monitoring pine wood thermolysis under hydrogen atmosphere by in situ and ex situ techniques / C. Larabi, W. Al Maksoud, K.C.Szeto, O.Boyron, A. Roubaud, P. Castelli, J.J.Walter // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2013. – Vol.100. – P.81–87. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.022>
7. Liu S. A sustainable woody biomass biorefinery / S.Liu, H. Lu,R. Hu, A. Shupe, L. Lin, B. Liang // Biotechnology Advances. – 2012. – Vol.30. – 785–810.
8. Lyytimäki J. Burning wet wood: varieties of non-recognition in energy transitions / J. Lyytimäki // Clean Technologies and Environmental Policy. – 2019. – Vol.21. – P.1143–1153.
9. Poletto M. Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanisms / M. Poletto, A.J. Zattera, R.M.C. Santana // Bioresource Technology. – 2012. –Vol.126. – P.7–12.
10. Prins M.J. Torrefaction of wood: Part 1. Weight loss kinetics / M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2006. – Vol.77(1). – P.28–34. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.01.002>
11. Rodrigues A. Relationship between soil chemical composition and potential fuel quality of biomass from poplar short rotation coppices in Portugal and Belgium / A. Rodrigues, S.P.P. Vanbeverem, M.Costa, R. Ceulemans // Biomass and Bioenergy. –2017. – Vol.105. – P.66–72.
12. Saha M., Eckelman M.J. Geospatial assessment of potential bioenergy crop production on urban marginal land / M. Saha, M.J.Eckelman // Applied Energy. – 2015. – Vol.159. – P.540–547. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.09.021>
13. Schweier J., Becker G. Economics of poplar short rotation coppice plantations on marginal land in Germany / J.Schweier, G.Becker // Biomass and Bioenergy. – 2013. – Vol.59. – P.494–502. <https://doi.org/10.1016/j.biom.2013.05.002>

- org/10.1016/j.biombioe.2013.10.020.
14. Sebio-Puñal T. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species / T. Sebio-Puñal, S. Naya, J. López-Beceiro, J.Tarrio-Saavedra, R. Artiaga // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2012. – Vol.109. – 1163–1167.
15. Shen D. K. Kinetic study on thermaldecomposition of woods in oxidative environment / D. K. Shen, S.Gu, K. H. Luo, A.V. Bridgwater, M. X. Fang // Fuel. – 2009. – Vol.88. – P. 1024–1030. doi:10.1016/j.fuel.2008.10.034
16. Walkowiak M., Bartkowiak M. The kinetics of the thermal decomposition of the willow wood (*Salix viminalis* L.) exposed to the torrefaction process / M.Walkowiak, M. Bartkowiak // *Drewno: prace naukowe, doniesienia, komunikaty*. – 2012. – Vol. 55. – C.37–49.

M.M. Kharytonov, N.V. Martynova, I.V. Rula, M.G. Babenko (2022).

THERMAL ANALYSIS OF SWITCHGRASS (*PANICUM VIRGATUM* L.) GROWN ON RECLAIMED LANDS.

BIOLOGICAL SYSTEMS: THEORY AND INNOVATION, 13(1-2): 27-34.

<http://journals.nubip.edu.ua/index.php/Biologiya/article/view/16263>

[https://doi.org/10.31548/biologiya13\(1-2\).2022.002](https://doi.org/10.31548/biologiya13(1-2).2022.002)

Abstract. Fast growing tree crops respond the agronomic, ecological and social parameters associated with successful use as an energy source. The chemical composition of wood determines its bioenergetic quality. However, growth conditions can also significantly affect the thermal behavior of raw materials. In this regard, the features of thermal destruction of willow, poplar, oleaster, ailanthus and paulownia grown on different variations of phytomeliorated substrates left after the extraction of manganese ore were studied. Thermolysis of the studied species occurred within the temperature range of 30-60°C–490-590°C. In oleaster wood, all four stages of degradation are clearly expressed, while in other species, the ranges of decomposition of hemicellulose and cellulose partially overlap. The specificity of technozems, on which the studied plants grew, affects the thermal characteristics of wood. Changes are manifested in the rate of reactions, the content of volatile components and the change in the ash content of wood. Volatile components are most sensitive to environmental conditions. They, in turn, affect the rate of reactions and the heat resistance of wood. Among the studied species, the most pronounced differences were noted for the wood of oleaster wood and poplar.

Key words. woody energy plants, reclaimed land, post-mining substrates, thermolysis
