

ОЦІНКА ВПЛИВУ БІОВУГІЛЛЯ НА ПРОЦЕС ТЕРМОЛІЗУ БІОМАСИ РОСЛИН, ВИРОЩЕНИХ НА РЕКУЛЬТИВОВАНИХ ЗЕМЛЯХ

М. М. ХАРИТОНОВ,

*доктор сільськогосподарських наук,
професор, головний науковий співробітник
Дніпровський державний аграрно-економічний університет, м. Дніпро
<https://orcid.org/0000-0002-9886-678X>*

І. І. КЛІМКІНА,

*кандидат біологічних наук, доцент кафедри екології та технологій
захисту навколишнього середовища
Національний технологічний університет «Дніпровська політехніка»,
м. Дніпро*

Н. В. МАРТИНОВА,

*кандидат біологічних наук,
завідувач лабораторії природної флори ботанічного саду
Дніпровський національний університет ім. О. Гончара, м. Дніпро
<https://orcid.org/0000-0002-1523-1886>*

І. В. РУЛА,

*кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії
Дніпровський державний аграрно-економічний університет, м. Дніпро
E-mail: kharytonov.m.m@dsau.dp.ua
<https://orcid.org/0000-0003-4229-6463>*

Анотація. Зразки забрудненого важкими металами ґрунту для закладення вегетаційних дослідів з однорічними культурами (кукурудза, сорго цукрове та суданське) були відібрані біля шахт «Павлоградська» та «Благодатна» у вугледобувному регіоні Західного Донбасу. Основу рекультивованих ділянок становив відвал з шахтних порід (ШП) потужністю 8-10 м, перекритий різними шарами чорнозему або червоно-бурої глини шляхом створення двох типів штучних профілів рекультивованих відвалів рекультивації з внесенням 30 см чорнозему (30 см НШЧ +ШП) і 50 см червоно-бурої глини (50см ЧБГ+ ШП). Дослідні зразки ґрунту обробляли 3,0 % (мас./мас.) біовугілля. Метою дослідження було вивчення ефекту впливу додавання біовугілля на процес термічної деструкції біомаси суданської трави, кукурудзи та цукрового сорго, вирощених на різних субстратах – складових штучних рекультивованих профілів (верхніх шарах чорноземної маси та червоно-бурої глини). Процес термолізу складових біомаси

трьох сільськогосподарських культур вивчали методом термогравіметричного аналізу. Термічна деструкція біомаси трьох досліджуваних видів рослин відбувалася у дві стадії: випаровування води та летких сполук (стадія 1) і розкладання основних компонентів: геміцелюлози, целюлози та лігніну (стадія 2). Перший етап проходив в діапазоні температур 50-180°C. Процес проходив повільно, максимальна швидкість не перевищувала 5-8%/хв, екстремальна точка спостерігалася при температурі 100-110°C. Втрата маси тіла незначна, 4,5–7,5 %. Другу стадію поділено на дві фази: розкладання холоцелюлози з початком розкладання лігніну (фаза 1) і припинення розкладання лігніну та утворення негорючого залишку (фаза 2). Деструкція холоцелюлози відбувалася в інтервалі температур 190-390°C. Через велику кількість геміцелюлози в біомасі досліджуваних рослин її розпад був зміщений в область вищих температур. Тому діапазони руйнування геміцелюлози та целюлози перекривалися, і на кривих ДТГ спостерігалася лише одна крайня точка. Процес протікав на високих швидкостях з піком деструкції в інтервалі температур 280-310°C. Втрата ваги також була найбільш значною і становила від 50 до 55%. Розкладання лігніну відбувалося досить повільно, з одним незначним піком в діапазоні температур 420-440°C. Встановлено втрату ваги 26-30%. На першому етапі процес протікав переважно з теплопоглинанням; реакції другої стадії були екзотермічними з помітними тепловими ефектами в зонах розпаду целюлози та лігніну.

Відмінності в теплових характеристиках біомаси сорго цукрового, вирощеної на різних субстратах та з додаванням біовугілля були визначені в процесі термолізу. Руйнування холоцелюлози відбувалося повільніше в біомасі, зібраній з посудини з червоно-бурою глиною, на відміну від лігніну, який розкладався швидше, ніж у досліді де субстратом був насипний шар чорнозему. Частка негорючих залишків була майже в 2 рази меншою. Спостерігалася незначне збільшення швидкості реакції розкладання целюлози (в 1,2 рази) та значне збільшення швидкості реакції руйнування лігніну (у 5 разів). У варіанті з біовугіллям спостерігалася більш повне згоряння біомаси. Швидкість розкладання целюлози у досліді з червоно-бурою глиною стала дещо вищою, хоча розкладання лігніну відбувалося повільніше. Частка негорючих залишків зросла у 1,8 рази. Термічне руйнування біомаси суданської трави на обох субстратах відбувалося подібним чином. Додавання біовугілля не виявило істотних відхилень у термічній поведінці біомаси, вирощеної на чорноземі на відміну від дослідів з червоно-бурою глиною, де внесення біовугілля сприяло значному скороченню тривалості термолізу. Перший етап термолізу біомаси кукурудзи був дещо коротшим у досліді з насипним шаром чорнозему порівняно з червоно-бурою глиною і супроводжувався меншою втратою маси. Така ж тенденція спостерігалася при розкладанні холоцелюлози. При цьому деструкція лігніну у варіанті з чорноземом тривала довше, точка екстремуму зміщена в область вищих температур, швидкість процесу була майже вдвічі меншою, ніж у варіанті з глиною, а частка негорючого залишку становила 1,7. разів вище. Більш повне згоряння біомаси кукурудзи спостерігалася також у варіанті з біовугіллям.

Ключові слова: біовугілля, ґрунт, гірська порода, біомаса, термоліз

Актуальність.

Потенціал маргінальних земель для вирощування культур другого покоління як біопалива привернув підвищену увагу в останні роки (Blanco-Canqui H., 2016). Виробництво якісної біосировини на рекультивованих землях вимагатиме внесення поживних речовин або змін у ґрунті для сприяння заходам меліорації та детоксикації (Bielski. S., 2015). Отже невідкладним питанням є використання того, що часто називають «відпрацьованими поживними речовинами» для забезпечення високих врожаїв біоенергетичних культур.

Аналіз останніх досліджень та публікацій.

Біовугілля, отримане при низьких температурах піролізу, складається в основному з аліфатичних і целюлозних структур (Brown R.A. et al., 2006). Вони є хорошим субстратом для розвитку бактерій і грибів, які мінералізують їх, утилізуючи таким чином решти органічних речовин в ґрунті. З підвищенням температури піролізу вміст золи в біовугіллі зазвичай збільшується через його термічну стабільність, тоді як співвідношення вуглецю, водню, кисню та азоту знижується (Chaiwong K. et al., 2013, Shih-Hao J. et al., 2013). Вважається, що високотемпературне біовугілля є кращим для зв'язування вуглецю (Day D., 2005). Тому воно характеризується високою площею поверхні та мікропористістю. Водночас проведення піролізу при низьких температурах призводить до отримання біовугілля з низькою адсорбційною здатністю. Сировина, з якої виробляється біовугілля, також визначає його властивості. Наприклад, при виробництві біову-

гілля з органічних відходів з високим вмістом калію продукт міститиме більше калію, ніж біовугілля, виготовлене повністю з деревини (Chan K. Y. et al., 2008, Sohi S.P. et al., 2010, Ren X. et al., 2016). Отже, сировина для виробництва біовугілля, технологія виготовлення, а також дози внесення визначають характер дії біовугілля на ґрунт і рослини, що ростуть на ньому.

Мета дослідження. Метою дослідження було вивчення ефект впливу додавання біовугілля на процес термічної деструкції біомаси суданської трави, кукурудзи та цукрового сорго, вирощених на різних субстратах – складових штучних рекультивованих профілів (верхніх шарах чорноземної маси та червоново-бурої глини).

Матеріали та методи досліджень

Три енергетичні однорічні культури (кукурудзу, суданську траву та цукрове сорго) вирощували в модельному експерименті у вегетаційних посудинах з двома типами ґрунтів: насипному шарі чорнозему (НШЧ) та червоно-бурої глини (ЧБГ). Зразки забрудненого важкими металами ґрунту для цього дослідження були відібрані у двох місцях біля шахт «Павлоградська» та «Благодатна» у вугледобувному регіоні Західного Донбасу. Основу рекультивованих ділянок становив відвал з шахтних порід (ШП) потужністю 8-10 м, перекритий різними шарами чорнозему або червоно-бурої глини шляхом створення двох типів штучних профілів рекультивованих відвалів рекультивації з внесенням 30 см чорнозему (30 см НШЧ +ШП) і 50 см червоно-бурої глини (50см ЧБГ+ ШП). Зразки ґрунту та гірських порід від-

бирали з верхнього шару ґрунту (0-20 см), ретельно перемішували та висушували на повітрі. Дослідні зразки ґрунту обробляли 3,0 % (мас./мас.) біовугілля. Біовугілля, застосоване в цьому дослідженні, було отримано шляхом піролізу горіхової шкаралупи. Зразки субстрату (0,5 кг) необробленого та обробленого біовугіллям горіхової шкаралупи чорнозему та червоно-бурої глини з поміщали в посудини. П'ять насінин кукурудзи, суданської трави та цукрового сорго були висаджені в кожну посудину, а потім проріджувалися до 3 рослин після проростання. Усі горщики щодня доводили до вмісту води 75% польової ємності за вагою.

Процес термолізу складових біомаси сільськогосподарських культур вивчали методом термогравіметричного аналізу. Аналіз проводили на дериватографі Q-1500D фірми «Ф. Паулік-Й. Паулік-Л. Ердей». Були зареєстровані диференціальні втрати маси та ефекти нагрівання. Результати вимірювань обробляли за допомогою програмного комплексу, що входить до комплекту поставки приладу. Зразки біомаси аналізували динамічно при швидкості нагрівання 10°C/хв в атмосфері повітря. Маса зразків становила 100 мг. Речовиною порівняння служив оксид алюмінію.

Результати дослідження та їх обговорення.

Термічна деструкція біомаси трьох досліджуваних видів рослин відбувалася у дві стадії: випаровування води та летких сполук (стадія 1) і розкладання основних компонентів: геміцелюлози, целюлози та лігніну (стадія 2). Перший етап проходив в діапазоні температур 50-180°C. Про-

цес проходив повільно, максимальна швидкість не перевищувала 5-8%/хв, екстремальна точка спостерігалася при температурі 100-110°C. Втрата маси тіла незначна, 4,5–7,5 %. Другу стадію поділено на дві фази: розкладання холоцелюлози з початком розкладання лігніну (фаза 1) і припинення розкладання лігніну та утворення негорючого залишку (фаза 2). Деструкція холоцелюлози відбувалася в інтервалі температур 190-390°C. Через велику кількість геміцелюлози в біомасі досліджуваних рослин її розпад був зміщений в область вищих температур. Тому діапазони руйнування геміцелюлози та целюлози перекривалися, і на кривих ДТГ спостерігалася лише одна крайня точка. Процес протікав на високих швидкостях з піком деструкції в інтервалі температур 280-310°C. Втрата ваги також була найбільш значною і становила від 50 до 55%. Розкладання лігніну відбувалося досить повільно, з одним незначним піком в діапазоні температур 420-440°C. Встановлено втрату ваги 26-30%.

На першому етапі процес протікав переважно з теплопоглинанням; реакції другої стадії були екзотермічними з помітними тепловими ефектами в зонах розпаду целюлози та лігніну (рис. 1).

Відмінності в теплових характеристиках біомаси сорго цукрового, вирощеної на різних субстратах та з додаванням біовугілля були визначені в процесі термолізу. Руйнування голоцелюлози відбувалося повільніше в біомасі, зібраної з посудини з червоно-бурою глиною, на відміну від лігніну, який розкладався швидше, ніж у досліді де субстратом був насипний шар чорнозему. Частка негорючих залишків була майже в 2 рази меншою

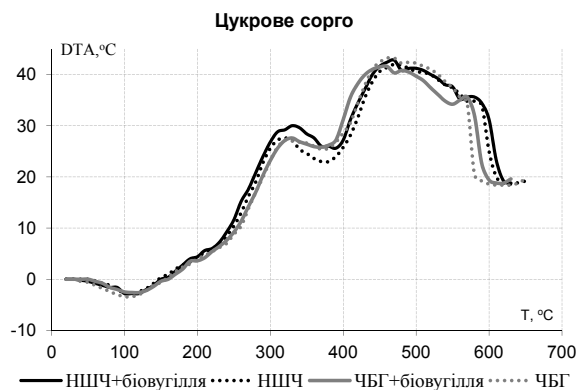


Рис.1. Крива DTA термолізу цукрового сорго

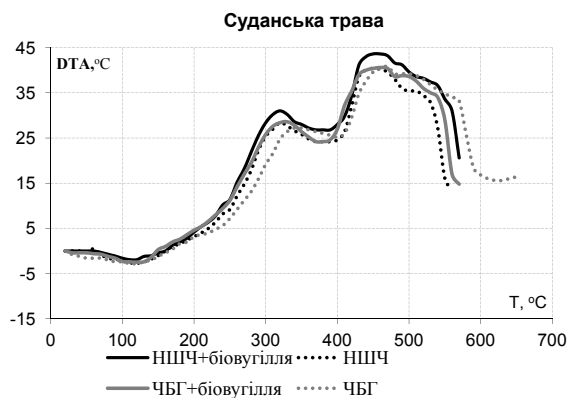


Рис.2. Криві DTA термолізу суданської трави

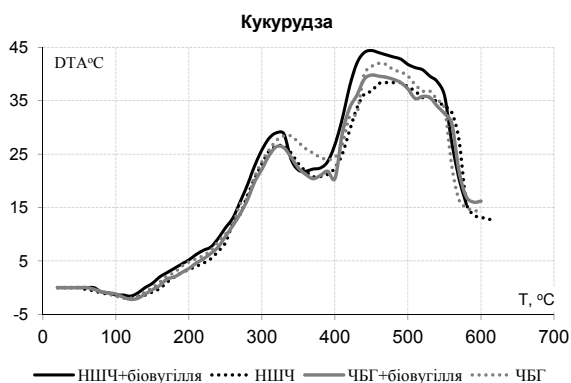


Рис.3. Криві DTA термолізу кукурудзи

1. Термічні характеристики розкладання біомаси цукрового сорго

Стадія	НШЧ				НШЧ + Біовугілля			
	Інтервал, оС	Точка екстремуму, оС	Максимальна швидкість %/хв	Втрата маси, %	Інтервал, оС	Точка екстремуму, оС	Максимальна швидкість %/хв	Втрата маси, %
I	50-160	100	7,4	5,8	40–150	100	8,0	5,71
II	160–400	290	24,4	52,92	150–400	290	27,6	54,27
III	400–630	420	1,2	25,78	400–600	440	6,4	28,96
I	60–170	100	6,4	7,42	60–160	100	6,4	5,66
II	170–400	290	21,4	53,97	160–400	290	24,4	52,92
III	400–580	430	2,0	30,07	400–580	420	1,2	25,78

(табл.1). Спостерігалось незначне збільшення швидкості реакції розкладання целюлози (в 1,2 рази) та значне збільшення швидкості реакції руйнування лігніну (у 5 разів). Крім того, точка екстремуму руйнування лігніну була зміщена в область більш високих температур. Крім того, у досліді з біовугіллям спостерігалось більш повне згоряння біомаси (рис. 4). Швидкість розкладання целюлози у досліді з червоно-бурою глиною стала дещо вищою, хоча розкладання лігніну відбу-

валося повільніше. Частка негорючих залишків зросла у 1,8 рази.

Термічне руйнування біомаси суданської трави на обох субстратах відбувалося подібним чином. Проте у варіанті з червоно-бурою глиною екстремальна точка розкладання целюлози була зміщена в область з більш високими температурами, руйнування лігніну відбувалося дещо швидше, а частка негорючого залишку була меншою в 1,3 рази (табл.2). Додавання біовугілля не

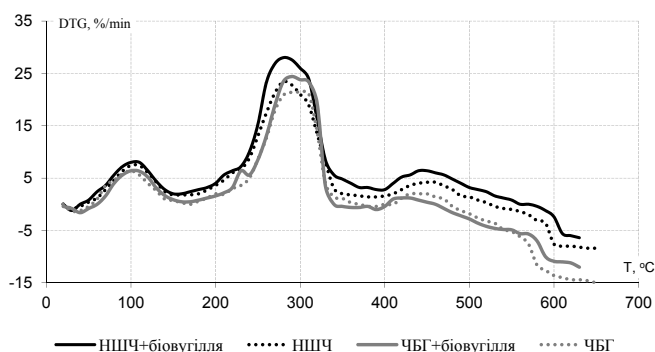


Рис.4. Криві DTG термолізу цукрового сорго у досліді з додаванням біовугілля

2. Термічні характеристики розкладання біомаси суданської трави

Стадія	НШЧ				НШЧ + Біовугілля			
	Інтервал, оС	Точка екстремуму, оС	Максимальна швидкість %/хв	Втрата маси, %	Інтервал, оС	Точка екстремуму, оС	Максимальна швидкість %/хв	Втрата маси, %
I	60–170	110	7,0	5,86	60–170	110	7,2	5,0
II	170–390	290	24,0	51,91	170–390	280	24,0	54,0
III	390–550	430	3,4	26,26	390–570	430	3,2	26,2
I	60–180	110	6,4	6,87	50–170	110	7,4	6,53
II	180–400	310	23,2	52,11	170–380	290	23,28	53,24
III	400–640	430	4,4	28,69	380–570	430	4,2	27,54

виявило істотних відхилень у термічній поведінці біомаси, вирощеної на чорноземі (рис. 5). У досліді з червоно-бурою глиною додавання біовугілля сприяло значному скороченню тривалості термолізу, а також зміщенню точки екстремуму розкладання целюлози в область з нижчими температурами.

Перший етап термолізу біомаси кукурудзи був дещо коротшим у до-

сліді з насипним шаром чорнозему порівняно з червоно-бурою глиною і супроводжувався меншою втратою маси (табл. 3).

Така ж тенденція спостерігалася при розкладанні холоцелюлози. Водночас деструкція лігніну у варіанті з чорноземом тривала довше, точка екстремуму зміщена в область вищих температур, швидкість процесу була майже вдвічі меншою, ніж у ва-

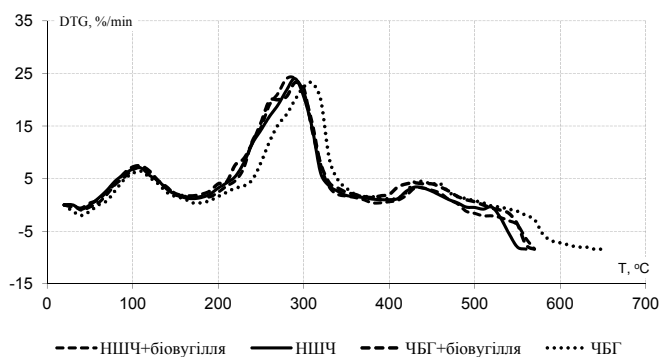


Рис.5. Криві DTG термолізу трави суданки у досліді з додаванням біовугілля

3. Термічні характеристики розкладання біомаси кукурудзи

Стадія	НШЧ				НШЧ + Біовугілля			
	Інтервал, оС	Точка екстремуму, оС	Максимальна швидкість %/хв	Втрата маси, %	Інтервал, оС	Точка екстремуму, оС	Максимальна швидкість %/хв	Втрата маси, %
I	70–180	130	5,6	4,4	50–180	110	7,0	5,2
II	180–390	290	22,0	50,0	180–380	280	26,6	51,6
III	390–600	440	2,8	26,0	380–560	420	6,0	28,6
I	60–180	110	7,6	6,8	70–170	110	6,2	6,2
II	180–400	300	22,4	55,0	170–380	290	22,8	50,0
III	400–590	420	5,0	27,0	380–590	430	3,0	29,6

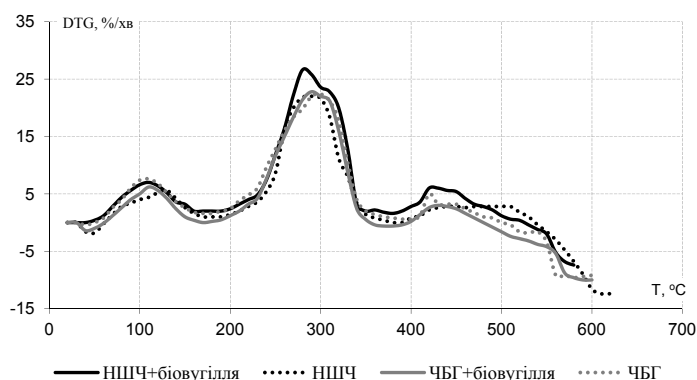


Рис.6. Криві DTG термолізу кукурудзи у досліді з додаванням біовугілля

ріанті з глиною, а частка негорючого залишку становила 1,7. разів вище. Виявлено, що внесення біовугілля як домішки до чорнозему сприяє збільшенню швидкості розкладання холоцелюлози та лігніну та зміщенню точок екстремуму в область з нижчими температурами. Більш повне згоряння біомаси спостерігалось також у варіанті з біовугіллям (рис.6).

У варіанті з червоно-бурою глиною внесення біовугілля мало менш помітний ефект порівняно з чорнозе-

мом. Характер стадій термолізу змінився несуттєво. Спостерігалось підвищення термостабільності біомаси на початкових етапах розкладання в 2,1 раза (чорнозем) та 1,6 раза (червоно-бура глина) на обох субстратах з біовугіллям.

Висновки і перспективи.

Специфічні характеристики субстратів можуть впливати на теплові характеристики біомаси однорічних

сільськогосподарських культур. Додавання біовугілля в ґрунт призвело до більш повного згоряння біомаси сорго цукрового, вирощеного на чорноземі, і, навпаки, збільшила зольність біомаси, вирощеної на червоно-бурій глині. Під час спалюванні біомаси суданської трави в досліді з червоно-бурою глиною додавання біовугілля сприяло значному скороченню тривалості термолізу та зміщенню точки екстремуму розкладання целюлози в область нижчих температур. У випадку біомаси кукурудзи спостерігався подібний ефект, але тільки в досліді з чорноземом.

References

1. Blanco-Canqui H. (2016). Growing Dedicated Energy Crops on Marginal Lands and Ecosystem Services Soil Sci. Soc. Am. J. 80:845–858
2. Bielski S. (2015). The agricultural production of biomass for energy purposes in Poland. Agriculture & Forestry, Vol. 61 Issue 1: 153-160
3. Brown R.A., Kercher A.K., Nguyen T.H., Nagle D., Ball W.P. 2006. Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbent. Organic Geochemistry, 37, 321–333. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.10.008>
4. Chaiwong K., Kiatsiriroat T., Vorayos N., Thararax C. 2013. Study of bio-oil and bio-char production from algae by slow pyrolysis. Biomass Bioenergy, 56, 600–606. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.05.035>
5. Shih-Hao J., Chien-Sheng W. 2013. Effects of biochar on soil properties and erosion potential in a highly weathered soil. Catena, 110, 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2013.06.021>
6. Day D., Evans R. J., Lee J.W., Reicosky D. 2005. Economical CO₂, SO_x, and NO_x capture from fossil-fuel utilization with combined renewable hydrogen production and large-scale carbon sequestration. Energy, 30(14), 2558–2579. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.07.016>
7. Chan K. Y., Van Zwieten L., Meszaros I., Downie A., Joseph S. 2008. Using poultry litter biochars as soil amendments. Australian Journal of Soil Research, 46, 437–444. <https://doi.org/10.1071/SR08036>
8. Sohi S.P., Krull E., Lopez-Capel E., Bol R. 2010. Chapter 2 - A review of biochar and its use and function in soil, advances in agronomy. Academic Press, 105, 47–82. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(10\)05002-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(10)05002-9)
9. Ren X., Zhang P., Zhao L., Sun H. 2016. Sorption and degradation of carbaryl in soils amended with biochars: influence of biochar type and content. Environmental Science and Pollution Research, 23, 2724–2734. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5518-z>

Kharytonov M., Klimkina I., Martynova N., Rula I. (2023).

ASSESSMENT OF THE EFFECT OF BIOCHAR ON THE PROCESS OF THERMOLYSIS OF BIOMASS OF PLANTS GROWN ON RECLAIMED LANDS

BIOLOGICAL SYSTEMS: THEORY AND INNOVATION, 14(1-2): 83-92.

<http://journals.nubip.edu.ua/index.php/Biologiya/article/view/42710>

[https://doi.org/10.31548/biologiya14\(1-2\).2023.007](https://doi.org/10.31548/biologiya14(1-2).2023.007)

Abstract. Samples of soil contaminated with heavy metals for pot experiments with annual crops (maize, sweet and sudan sorghum) were taken near the mines "Pavlogradska" and "Blagodatna" in the coal-mining region of Western Donbass. The basis of the reclaimed areas was an 8-10 m thick

mine rock (MR) dump, covered with different layers of black soil or red-brown clay by creating two types of soil artificial profiles with the addition of 30 cm of black soil (30 cm of BS +MR) and 50 cm red-brown clay (50 cm RBC + MR). Experimental soil samples were treated with 3.0% (w/w) biochar. The purpose of the study was to study the effect of the addition of biochar on the process of thermal destruction of the biomass of maize, sweet and sudan sorghum, grown on different substrates - components of artificial reclaimed profiles (upper layers of chernozem mass and red-brown clay). The process of thermolysis of biomass components of three agricultural crops was studied by the method of thermogravimetric analysis. Thermal destruction of the biomass of the three studied plant species occurred in two stages: evaporation of water and volatile compounds (stage 1) and decomposition of the main components: hemicellulose, cellulose and lignin (stage 2). The first stage took place in the temperature range of 50-180°C. The process was slow, the maximum speed did not exceed 5-8%/min, the extreme point was observed at a temperature of 100-110°C. Loss of body weight is insignificant, 4.5–7.5%. The second stage is divided into two phases: the decomposition of holocellulose with the beginning of lignin decomposition (phase 1) and the cessation of lignin decomposition, and the formation of non-combustible residue (phase 2). Destruction of holocellulose occurred in the temperature range of 190-390°C. Due to the large amount of hemicellulose in the biomass of the studied plants, its decomposition was shifted to the region of higher temperatures. Therefore, the degradation ranges of hemicellulose and cellulose overlapped, and only one extreme point was observed in the DTG curves. The process proceeded at high speeds with the peak of destruction in the temperature range of 280-310°C. Weight loss was also the most significant and was between 50 and 55%. Decomposition of lignin occurred rather slowly, with one insignificant peak in the temperature range of 420-440°C. A weight loss of 26-30% has been established. At the first stage, the process proceeded mainly with heat absorption; the reactions of the second stage were exothermic with noticeable thermal effects in the zones of cellulose and lignin decomposition.

Differences in thermal characteristics of sugar sorghum biomass grown on different substrates and with the addition of biochar were determined in the process of thermolysis. Degradation of holocellulose occurred more slowly in biomass collected from a vessel with red-brown clay, in contrast to lignin, which decomposed faster than in the experiment where the substrate was a loose layer of chernozem. The share of non-combustible residues was almost 2 times smaller. A slight increase in the rate of the cellulose decomposition reaction (1,2 times) and a significant increase in the rate of the lignin destruction reaction (5 times) was observed. In the treatment with biochar, a more complete combustion of biomass was observed. The rate of cellulose decomposition in the experiment with red-brown clay became somewhat higher, although the decomposition of lignin occurred more slowly. The share of non-combustible residues increased by 1,8 times.

Thermal destruction of Sudan grass biomass on both substrates occurred in a similar manner. The addition of biochar did not reveal significant deviations in the thermal behavior of biomass grown on chernozem, in contrast to the experiment with red-brown clay, where the addition of biochar contributed to a significant reduction in the duration of thermolysis. The first stage of thermolysis of corn biomass was somewhat shorter in the experiment with a bulk layer of chernozem compared to red-brown clay and was accompanied by a lower mass loss. The same trend was observed in the decomposition of holocellulose. At the same time, the destruction of lignin in the version with chernozem lasted longer, the extremum point was shifted to the region of higher temperatures, the speed of the process was almost twice as low as in the version with clay, and the proportion of non-combustible residue was 1,7. times higher. More complete combustion of corn biomass was also observed in the version with biochar.

Key words: biochar, soil, rock, biomass, thermolysis.