

УДК 630*22/.23:633.875(292.486)(477)
DOI <https://doi.org/10.32782/2226-0099.2024.137.64>

ТЕРМІЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ДЕРЕВИНИ РІЗНОГО ВІКУ СТОВБУРІВ *ROBINIA PSEUDOACACIA L.*

Рула І.В. – к.т.н.,

доцент кафедри хімії,

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

Голобородько К.К. – д.б.н.,

головний науковий співробітник науково-дослідної лабораторії наземної екології,
лісового ґрунтознавства та рекультивациі земель,

Науково-дослідний інститут біології

Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара

Ситник С.А. – д.с.-г.н.,

головний науковий співробітник науково-дослідної лабораторії
лісового господарства,

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

Ловинська В.М. – д.с.-г.н.,

керівник науково-дослідної лабораторії лісового господарства,

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

Іванко І.А. – к.б.н.,

директор

Науково-дослідний інститут біології

Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара

Екосистемні функції інтродукованих видів, які можуть виявляти інвазійні ефекти, можуть передбачати використання їх надземної біомаси у якості енергетичних ресурсів на регіональному рівні. Одним з таких видів є робінія несправжньоакація (*Robinia pseudoacacia L.*). У степовій зоні України з цього виду сформовані лісові насадження різного функціонального призначення, переважно протиерозійні. Використання деревини стовбурів робінії у якості дров'яної деревини передбачає знання термічних характеристик надземної біомаси та їх залежностей від віку деревини. У роботі досліджено термічні показники термодеструкції деревини та їх залежність від її віку. Відбір проб було здійснено на ділянках самозарощування *R. pseudoacacia* покинутих сільгоспугідь Дніпропетровської області. Процес термічного аналізу зразків деревини стовбура робінії досліджено методом термогравіметричного аналізу на дериватографі Q-1500D. Енергія активації термоокиснювальної деструкції зразків деревини була визначена за методом Бройдо. Встановлено, що термічна деструкція біомаси деревини стовбура робінії відбувається у три стадії та має подібний характер для деревини різного віку. На першій стадії відбувається випаровування води та легких сполук; на другій – розкладання основних компонентів деревини – геміцелюлози, целюлози та лігніну. На останньому третьому етапі завершується розкладання лігніну та відбувається окиснення вугілля, яке утворилося на попередній стадії. У температурному інтервалі 50–150 °С деревина стовбурів робінії різного віку втрачає в середньому 1,5–9,0 % маси, найбільше втрачає масу деревина віком 2–6 та 16–20 років. Цей процес супроводжується незначним ендотермічним ефектом. У діапазоні температур 340–600 °С, відбувається остаточне розкладання целюлози та лігніну. Основний етап термодеструкції деревини стовбурів робінії віком від 2 до 14 років закінчується при температурі 400–420 °С. Деревина стовбурів дерев робінії віком понад шести років переважно складена лігніном, що обумовлює їх значну теплотвірну здатність.

Ключові слова: термодеструкція деревини, термогравіметрія, робінієві насадження, степова зона України.

Rula I.V., Holoborodko K.K., Sytnyk S.A., Lovynska V.M., Ivanko I.A. Thermal degradation of wood of different trunk ages *Robinia pseudoacacia* L.

The ecosystem functions of the species that may manifest their invasive traits may involve the use of their above-ground biomass as energy resources at regional level. One of these species is *Robinia pseudoacacia* L. (black locust). The forest plantations with various functional purposes, mainly anti erosion, are formed from black locust in the steppe zone of Ukraine. The application use of black locust trunk wood as firewood requires knowledge of the thermal characteristics of its biomass and their dependence on age. The work investigates the thermal characteristics of wood thermal degradation and their dependence on the age of wood. Sampling was carried out in a black locust plantation in the Dnipropetrovs'k region. The process of thermal analysis of black locust trunk wood samples was studied by thermogravimetric analysis on the derivatograph Q-1500D. The activation energy of thermo-oxidative degradation of wood samples was determined by the Broydo method. It was found that the thermal destruction of black locust trunk wood biomass occurs in three stages and is similar for wood of different ages. The first stage involves the evaporation of water and volatile compounds; the second stage involves the decomposition of the main components of wood – hemicellulose, cellulose, and lignin. The last third stage completes the decomposition of lignin and oxidizes the charcoal formed in the previous stage. It was found that in the temperature range of 50–150 °C, wood of black locust trunks with different ages loses an average of 1.5–9.0 % of its mass, with the greatest mass loss in wood aged 2–6 and 16–20 years. This process is accompanied by a slight endothermic effect. In the temperature range of 340–600 °C, the final decomposition of cellulose and lignin occurs. The main stage of thermal decomposition of black locust trunks aged 2 to 14 years ends at a temperature of 400–420 °C. The trunks wood of the black locust trees older than six years is predominantly composed of lignin, which determines their high calorific value.

Key words: thermal destruction of the trunk wood, thermogravimetry, black locust plantations, steppe zone of Ukraine.

Актуальність теми дослідження. *Robinia pseudoacacia* L. (робінія несправжньоакація, акація біла) – швидкорослий вид зі значним адаптаційним потенціалом. У багатьох європейських країнах, у тому числі і в Україні, цей вид розглядається як інвазійний. Проблематичною, ця рослина вважається через її, як позитивний, так і негативний вплив на навколишнє середовище. Проте, варто зазначити, що у степовій зоні України робініїв насадження створювалися задля вирішення проблеми водної та вітрової ерозії ґрунтів та рекультивації порушених земель У Північному степу загальна площа робініївх насаджень становить 17683,7 га, (26,9 % від усієї відкритої лісовими насадженнями площі). Основні показники продуктивності насаджень а саме загальний запас стовбурової деревини становить 2191,6 тис. м³, середній запас – 171 м³·га⁻¹., максимальний – 218 м³·га⁻¹ [1, с. 332].

Робінія несправжньоакація, як вид зі значним енергетичним потенціалом, активно досліджується закордонними вченими у регіонах її культивування [2, с. 116; 3, с. 2; 4, с. 31]. Вікліс із співавторами [5, с. 4]. досліджували реакційну здатність біомаси *R. pseudoacacia* при згорянні та порівнювали її з реакційною здатністю бурого вугілля за допомогою термічного аналізу. Marino з співавторами [6, с. 2] досліджували хімічні характеристики деревини *R. pseudoacacia* за умови термічної модифікації при різних температурах.

Постановка проблеми. Використання біомаси рослин, як джерела енергії являє потенційну можливість заміни викопних видів палива. Надземну біомасу дерев можна включати в систему виробництва відновлюваної енергії, що також дозволить вирішувати проблеми накопичення обсягів порубкових залишків при санітарних рубках та рубках догляду у лісостанах. Види рослин, які можуть проявляти ознаки інвазії у природних та штучних екосистемах, можуть розглядатись, як біоенергетичні потенційні ресурси. Контроль та управління видами, які можуть проявляти інвазійні властивості, вимагають значних інвестицій, тому розроблення

механізмів управління існуючими деревостанами, може забезпечити ефективне лісокористування у степовій зоні України [7, с. 2].

Метою даної роботи було дослідження термічної деструкції деревини стовбурів дерев робінії несправжньоакації, що є однією з головних видів дерев штучних лісонасаджень у степовій зоні України та має значні потенції до інвазії. Встановлення залежності термічних ефектів від віку деревини було сформульовано як головне завдання дослідження.

Методика досліджень. Для оцінки змін теплотворної здатності, які відбуваються у деревині стовбура робінії несправжньоакації, було взято серію зразків біомаси деревини з інтервалом у два роки: зразок № 1 – 0÷2 роки, № 2 – 2÷4 роки, № 3 – 4÷6 років, № 4 – 6÷8 років, № 5 – 8÷10 років, № 6 – 10÷12 років, № 7 – 12÷14 роки, № 8 – 14÷16 років, № 9 – 16÷18 років. Відбір проб було здійснено на ділянках самозарощування *Robinia pseudoacacia* L. покинутих сільгоспугідь біля села Майорка на правому березі р. Дніпро Дніпропетровської області. Вивчення процесу термічного аналізу зразків деревини стовбура робінії проводили методом термогравіметричного аналізу на дериватографі Q-1500D фірми «Ф. Паулік-Й. Паулік-Л. Ердей». Реєструвались ефекти нагрівання та диференціальні втрати маси. Результати вимірювань обробляли за допомогою програмного забезпечення, яке входить до комплексу поставки приладу. Маса зразків становила 100 мг. Зразки біомаси аналізували динамічно у атмосфері повітря за швидкості нагрівання 10 °С/хв. Речовиною порівняння служив оксид алюмінію.

Енергія активації термоокиснювальної деструкції зразків була визначена за методом Бройдо [8, с. 1762]. Розраховувалось значення подвійного логарифма для кожного значення 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 та математичне моделювання проводили з використанням програм “Microsoft Excel-2016” та SPSS “Statistica”.

Результати досліджень. Аналіз отриманих даних показав, що термічна деструкція усіх досліджуваних зразків деревини відбувалася у три стадії та має подібний характер для деревини різного віку (рис. 1) На першій стадії відбувається випаровування води та летких сполук; на другій – розкладання основних компонентів деревини: геміцелюлози, целюлози та лігніну. Спостерігається часткове перекриття інтервалів деструкції цих складових деревини. На останньому третьому етапі – завершується розкладання лігніну та відбувається окиснення вугілля, яке утворилося на попередній стадії.

Біомаса деревина являє гігроскопічний матеріал капілярнопористої структури, здатний утримувати вологу в макро- та мікропорах. Тому на першому етапі термічної деструкції цілком закономірним є незначна втрата маси через видалення, як вільної вологи з порожнин клітин, так і вологи, яка міститься між фібрилами клітинної стінки, тобто зв'язаної, або гігроскопічної. У процесі підвищення температури до 120 °С з ацетильованої геміцелюлози шляхом гідролізу утворюється

оцтова кислота, яка при подальшому підвищенні температури слугує каталізатором гідролізу геміцелюлози до розчинних цукрів, а саме арабінози, галактози, ксилози та манози [9, с. 30]. У температурному інтервалі 50–150 °С всі досліджувані зразки деревини стовбурів різного віку втрачають в середньому 1,5–9,0 % маси через втрату вільної та зв'язаної води. Цей процес супроводжується незначним ендотермічним ефектом (рис. 2).

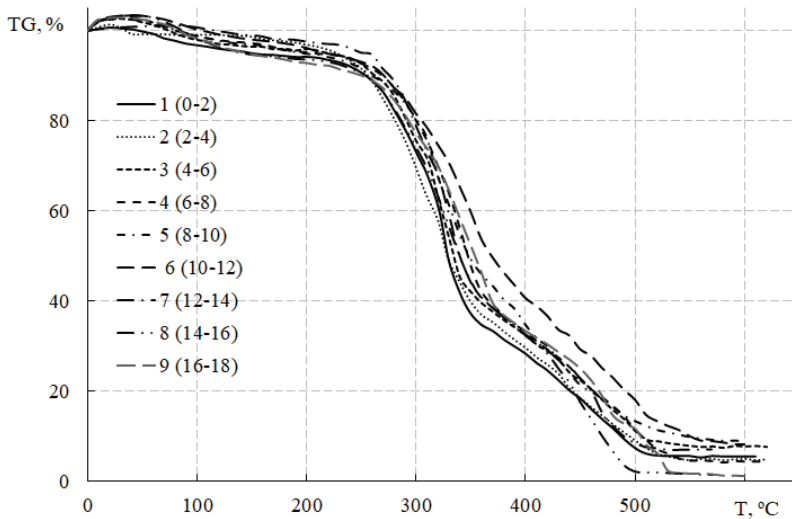


Рис. 1. Криві втрати маси (TG) зразків деревини робінії звичайної в окислювальному середовищі

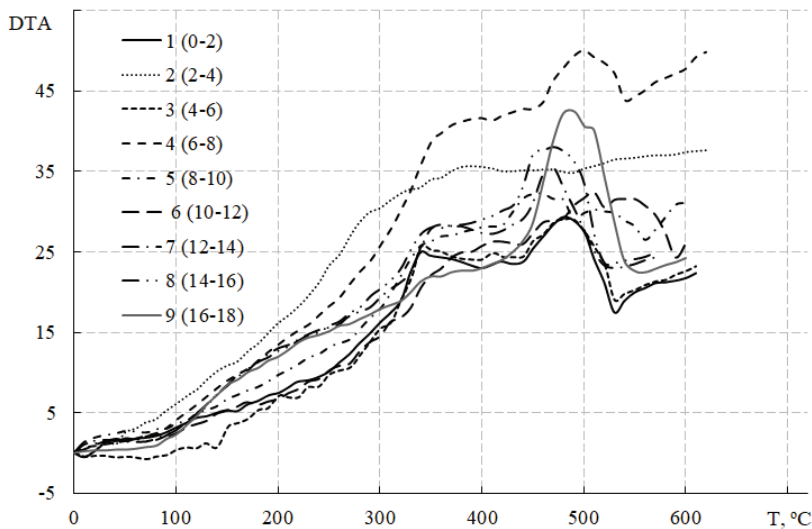


Рис. 2. Криві диференціального термічного аналізу (DTA) зразків деревини робінії в окислювальному середовищі

Розкладання геміцелюлози відбувається в інтервалі 220–320 °С, целюлози 305–380 °С, а лігніну 250–550 °С [9, с. 32]. Це узгоджується з нашими дослідженнями термодеструкції деревини робінії різного віку. Переважаючими компонентами складу досліджуваної деревини робінії є целюлоза (38 %), геміцелюлоза (34 %) та лігнін (14 %). У подальшому етапі, залежно від умов процесу, в інтервалі температур 200–260 °С йде деструкція складових геміцелюлози, переважно пентозанів, які є найменш термічно стійкими, а потім й повне розкладання геміцелюлози. Також при температурі діапазону 275–290 °С, відбувається розкладання деревини із виділенням тепла, тобто відбувається екзотермічна реакція, при якій утворюються горючі пари та газів. При цьому, до температури 240–250 °С целюлоза незначно руйнується, при підвищенні температури процесу до 240 °С ступінь полімеризації целюлози зменшується. Це пояснюється тим, що оцтова кислота, що утворилася в результаті гідролізу геміцелюлози, деполімеризує мікрофібрили целюлози на аморфних ділянках. В результаті зменшується довжина полімерних ланцюжків і підвищується кристалічність целюлози, підвищується її хімічна стійкість, а також знижується активність, видаляється оксид і діоксид карбону. На цьому етапі деревина втрачає в середньому 18,4–29,8 % маси. У дослідженні встановлено, що найбільше втрачає масу деревина віком 2–6 та 16–20 років (рис. 2), тобто у зазначені роки біомаса деревини робінії має більше накопичення геміцелюлози.

У подальшому процесі, до температури 340–600 °С, відбувається остаточне розкладання целюлози та лігніну. Втрата маси на останній стадії термолізу складала 65,2–75,5 %. Зазначений процес відбувається досить повільно, і спочатку супроводжується утворенням нових хімічних зв'язків, а потім, у температурному інтервалі 420–510 °С, їх руйнуванням із виділенням енергії, що підтверджується наявністю достатньо значними піками для ряду зразків на кривих DTG (рис. 3).

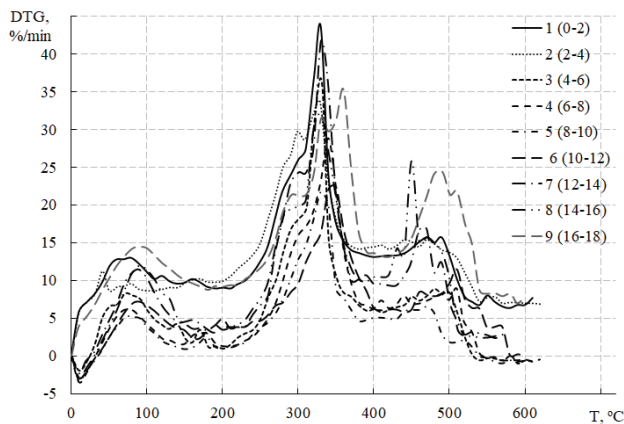


Рис. 3. Диференційно-термогравіметричні криві (DTG) зразків деревини робінії в окислювальному середовищі

Також на цьому етапі відбувається вигорання карбонізованого залишку [10, с. 2–3]. Процес термолізу біомаси деревини стовбура робінії закінчувався при температурі 550–600 °С. Частка залишкової маси знаходилась у межах 1,4–9,0 %. Хімічний склад деревини визначає її біоенергетичну якість, однак умови зростання також значним чином можуть впливають на термічну поведінку сировини [11].

Основний етап термодеструкції деревини стовбурів робінії віком від 2 до 14 років закінчується при температурі 400–420 °С з догоранням незначної кількості утворених газів. Вірогідно, деревина робінії віком 16–18 років містить більшу кількість лігніну, при розкладанні якого утворюється значно більша кількість карбонізований залишків, термодеструкція яких супроводжується достатньо високими піками на кривих інтенсивності втрати маси (DTG) в температурному інтервалі 420–540 °С, та дещо більшими значеннями енергії активації в останньому температурному інтервалі.

Висновки та перспективи подальших досліджень. Таким чином при дослідження експериментальних зразків деревини стовбурів робінії несправжньооакації за результатами термічного аналізу встановлено, що деревина у віці 2–4 років містить переважну кількість геміцелюлози, у віці 6 років деревина має однакову представленість целюлози та лігніну. Деревина стовбурів дерев віком старше шести років переважно складена лігніном, що обумовлює їх різну теплотвірну здатність.

У температурному інтервалі 50–150 °С деревина стовбурів робінії різного віку втрачає в середньому 1,5–9,0 % маси, найбільше втрачає масу деревина віком 2–6 та 16–20 років. У діапазоні температур 340–600 °С, відбувається остаточне розкладання целюлози та лігніну. Основний етап термодеструкції деревини стовбурів робінії віком від 2 до 14 років закінчується при температурі 400–420 °С. Подальші дослідження будуть спрямовані на встановлення залежностей показників термодеструкції надземної біомаси робінії та її хімічного складу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Lovinska V., Sytnyk S. The structure of Scots pine and Black locust forests in the Northern Steppe of Ukraine. 2016. Journal of Forest Science. Vol. 62. № 7. P. 329–336.
2. Sebío-Puñal T., Naya S., López-Beceiro J., Tarrío-Saavedra J., Artiaga R. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2012. Vol. 109. № 3. P. 1163–1167.
3. Yue X., Chen X., Li H., Ge S., Yang Y., Peng W. Nano Ag/Co₃O₄ Catalyzed Rapid Decomposition of *Robinia pseudoacacia* Bark for Production Biofuels and Biochemicals. Polymers. 2023. № 15. P. 114.
4. Martín-Sampedro R., Santos J., Eugenio M., Wicklein B., Jiménez-López L., Ibarra D. Chemical and thermal analysis of lignin streams from *Robinia pseudoacacia* L. generated during organosolv and acid hydrolysis pre-treatments and subsequent enzymatic hydrolysis. International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 140. P. 311–322.
5. Bilkić B., Haykiri-Acma H., Yaman S. Combustion reactivity estimation parameters of biomass compared with lignite based on thermogravimetric analysis. Energy Sources. Part A. Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2020. P. 1–14.
6. Marino S., Gaff M., Sethy A. K. Enhancing the fire resistance properties of thermally modified *Robinia pseudoacacia* wood with natural and synthetic flame retardants: chemical characterisation and fire behavior. European Journal of Wood and Wood Product. 2024.
7. Nunes L. J., Rodrigues A. M., Loureiro L. M., Sá L. C., Matias J. C. Energy Recovery from Invasive Species: Creation of Value Chains to Promote Control and Eradication. Recycling. 2021. Vol. 6. № 21. P. 2–18.
8. Broido A. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. Journal Polymer of Science. 1969. Vol. 7. № 3. P. 1761–1763.
9. Prins M. J., Ptasinski K. J., Janssen. F. J. Torrefaction of wood: Part 1. Weight loss kinetics. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2006. Vol. 77. № 1. P. 28–34.

10. Sikora A., Hájková K., Jurczyková T. Degradation of Chemical Components of Thermally Modified *Robinia pseudoacacia* L. Wood and Its Effect on the Change in Mechanical Properties. International Journal Molecular Science. 2022. № 23. 15652.

11. Харитонов М. М., Бабенко М. Г., Мартинова Н. В., Рула І. В., Гончар Н. В., Гаврюшенко О. О., Клімкіна І. І., Золотовська О. В., Фролова Л. А. Комплексна екологічна оцінка створення енергетичних плантацій на рекультивованих землях. Дніпро: ЛПРА, 2020. 192 с.
