

УДК 630.812.14

DOI: 10.18698/2542-1468-2017-1-54-63

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАТОПЛЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ**Е.А. Петрунина, С.Р. Лоскутов, А.С. Шишкин**

Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок д. 50, стр. 28

epetrunal24@mail.ru

Проведено сравнение результатов термического анализа свежесрубленной и затопленной древесины лиственницы сибирской, сосны обыкновенной, пихты сибирской и березы повислой из зоны затопления Богучанской ГЭС. Представлены термические характеристики древесины, полученные с помощью методов термогравиметрии (ТГ/ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при нагревании в окислительной атмосфере со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ от 25 до $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ и от 25 до $590\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно. Установлены стадии термического разложения древесинного вещества опытных образцов в условиях программируемого нагрева, их температурные интервалы, убыль массы, скорость потери массы, температура максимумов на кривых ДТГ/ДСК; определены тепловые эффекты испарения связанной влаги и процесса термического разложения древесинного вещества. По результатам термогравиметрических измерений рассчитана энергия активации (E_a) термодеструкции компонентов древесинного вещества по кинетической модели Бройдо. Установлено, что изъятие водорастворимых веществ из древесины свежесрубленных и затопленных деревьев приводит к изменению температуры и амплитуды пиков ДТГ испарения влаги и термодеструкции углеводного комплекса древесины. При этом эндоэффект испарения гигроскопической влаги затопленной древесины (по сравнению со свежесрубленной) уменьшается на 12,8...23,2%. Удаление водорастворимых веществ из древесины приводит к уменьшению интегрального теплового эффекта окисления (сгорания) на 2,9...19,6%. Потеря массы в температурном диапазоне от 350...455 до 373...513 $^{\circ}\text{C}$ образцов затопленной и свежесрубленной древесины, проэкстрагированной горячей водой, положительно коррелирует с интегральным экзотермическим эффектом $Q_{\text{экз}}$ термического разложения — уравнений регрессии $y = 0,2827x + 1,2208$ ($R^2 = 0,905$) и $y = 0,303x + 1,0667$ ($R^2 = 0,986$) соответственно. Для древесины всех исследованных пород отмечается увеличение E_a термодеструкции целлюлозы после исчерпывающей экстракции водорастворимых веществ на 8,3...16,0% (повышение термостабильности). При этом энергия активации термического разложения лигнина, кДж/моль — в большинстве случаев остается практически на одном уровне: для древесины лиственниц — 20,4...18,7, сосны — 17,7...18,3, пихты — 19,2...22,9, березы — 16,0...18,0. В отношении гемицеллюлоз четкой закономерности не установлено — E_a изменяется хаотически в диапазоне 54,0...91,1 кДж/моль.

Ключевые слова: термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, затопленная древесина лиственницы сибирской, затопленная древесина сосны обыкновенной, затопленная древесина пихты сибирской, затопленная древесина березы повислой

Ссылка для цитирования: Петрунина Е.А., Лоскутов С.Р., Шишкин А.С. Термический анализ затопленной древесины // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2017. Т. 21. № 1. С. 54–63. DOI: 10.18698/2542-1468-2017-1-54-63

Актуальной проблемой рационального использования древесных ресурсов является создание инновационных технологий переработки древесины, находящейся в акваториях водохранилищ ГЭС, построенных на Енисее и Ангаре. Привлечение этих ресурсов для получения традиционных и новых лесопродуктов будет способствовать, с одной стороны, снятию остроты экологических проблем водохранилищ и прибрежных территорий, а с другой — получению экономической выгоды от реализации новой продукции [1–4].

Одним из перспективных направлений использования затопленной на корню и топяковой древесины, а также отходов лесоперерабатывающих предприятий является разработка технологий в области биоэнергетики. Устойчивая генерация тепла и электроэнергии находится в настоящее время в центре научных и промышленных интересов в связи с уменьшением использования ископаемого топлива генерирующими энергетическими системами, загрязняющими окружающую среду опасными поллютантами.

Биомасса дерева является ресурсом с коротким циклом углерода, что крайне важно для будущих энергетических потребностей. Поэтому древесина остается одним из наиболее перспективных биоматериалов, поскольку является высокопродуктивным и возобновляемым ресурсом [5].

Эти обстоятельства обусловили существенно возросший в последние годы интерес лесоведов к термическим характеристикам древесины, включая кинетические закономерности ее термодеструкции, получаемые с помощью современных методов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии [6–10]. Это связано с потребностью в информации о: термоустойчивости древесины индивидуальных пород как конструкционного материала, разработке новых технологий термического модифицирования древесины, создании новых огнеустойчивых композиционных материалов на основе древесины, а также новых технологий пиролиза и утилизации отходов лесопиления и производства целлюлозы как биоэнергетического ресурса. Однако подобных сведений о затоп-

ленной (и/или топляковой) древесине в литературе найти не удается.

Последнее обстоятельство побудило нас к исследованию, цель которого — провести сравнительный анализ термических характеристик затопленной и свежесрубленной древесины лиственницы сибирской, сосны обыкновенной, пихты сибирской и березы повислой из зоны затопления Богучанской ГЭС; установить влияние водорастворимых веществ древесины на эти характеристики.

Материалы и методы

Образцы свежесрубленной и затопленной (деревья находились в затопленном состоянии в течение одного года) древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.), сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), пихты сибирской (*Abies sibirica* Ledeb.) и березы повислой (*Betula pendula* Roth.) были заготовлены в прибрежной зоне Богучанского водохранилища в виде дисков. Подготовку образцов для проведения термического анализа (фракция опилок ~ 0,1...0,3 мм), включая экстракцию горячей водой, осуществляли в соответствии с методическими указаниями [11]. Все образцы древесины кондиционировали до постоянной влажности при температуре $20 \pm 1,5$ °C и относительной влажности воздуха 50...55 %.

Термогравиметрию и дифференциальную сканирующую калориметрию осуществляли с помощью приборов TG 209 F1 и DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия) соответственно. Образцы древесины проанализированы в атмосфере воздуха при следующих условиях.

Термогравиметрия (ТГ): скорость нагрева 10 °C · мин⁻¹ от 25 до 750 °C, скорость потока защитного и продувочного газов 20 мл · мин⁻¹; масса образца $3,03$... $9,13$ мг, тигель платиновый цилиндрической формы.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК): скорость нагрева 10 °C · мин⁻¹ от 25 до 590 °C, скорость потока защитного и продувочного газов 20 мл · мин⁻¹; масса образца $0,70$... $0,89$ мг, тигель алюминиевый с перфорированной крышкой; эталон — пустой алюминиевый тигель.

Калибровка TG 209 F1 и DSC 204 F1 выполнена по инструкции с использованием реперных веществ, прилагаемым к приборам. Массу образцов для анализа определяли на лабораторных весах XFR-125E. Обработка результатов измерений осуществлялась с помощью пакета программ NETZSCH. Proteus Thermal Analysis. 4.8.4, поставляемого с приборами.

Анализ кинетики термодеструкции древесины проводили на основании термогравиметрических данных с использованием кинетической модели

Бройдо [12]. Расчеты осуществляли в программных средах Excel 2007 и TablCurve 2D v. 5.01.

Уравнение

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{y} \right) \right] = -\frac{E_a}{RT} + \ln \left(\frac{ART_m^2}{\beta E_a} \right),$$

впервые полученное Бройдо, применялось им для расчета энергии активации термического разложения целлюлозы [13]. Здесь y — массовая доля неразложившегося вещества исследуемого образца; E_a — энергия активации (рассчитываемая величина E_a термодеструкции древесины по ТГ-кривым является, строго говоря, кажущейся энергией активации (в зарубежной литературе — apparent activation energy [14]), так как соответствует одновременному протеканию нескольких реакций); R — универсальная газовая постоянная; T — температура; A — предэкспоненциальный множитель (частотный фактор); T_m — температура, соответствующая максимуму на кривой ДТГ; β — скорость нагрева.

В последние годы метод Бройдо широко используется для расчета кинетических характеристик термодеструкции, протекающей по механизму реакции порядка $n \leq 1$, не только целлюлозы и древесины, но и других материалов [15, 16]. Из уравнения Бройдо следует, что энергия активации E_a определяется по углу наклона прямой, построенной в координатах

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{y} \right) \right] - \frac{1}{T}.$$

Следует отметить, что в отечественной и зарубежной литературе при анализе кинетических закономерностей превращений (реакций) анализируемого образца в термогравиметрическом эксперименте часто используется степень конверсии

$$\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_f),$$

где m_0 — начальная масса образца в термогравиметрическом опыте;

m — текущее значение массы при температуре T ;

m_f — масса образца после завершения процесса термодеструкции [14] (y и α связаны равенством $y = 1 - \alpha$).

Для удобства обсуждения результатов исследования введем следующие обозначения. Для древесины лиственницы: Л — древесина свежесрубленного дерева; ЛЭВ — древесина свежесрубленной лиственницы; проэкстрагированная горячей водой; ЛЗ — древесина лиственницы, затопленной на корню; ЛЗЭВ — древесина затопленной лиственницы, проэкстрагированная горячей водой. Аналогично обозначим образцы

Т а б л и ц а 1

Стадии термического разложения древесины в окислительной среде: температурные интервалы (в числителе) и соответствующие им потери массы (в знаменателе)
 Thermal decomposition steps of wood in an oxidizing environment: temperature ranges and their corresponding mass loss

Порода	Температурный интервал, °С					Доля остаточной массы*, %
	Потеря массы, %					
Л	$\frac{27-115}{2,94}$	$\frac{154-305}{22,10}$	$\frac{305-368}{43,53}$	$\frac{368-409}{8,14}$	$\frac{409-494}{21,94}$	1,08
ЛЭВ	$\frac{27-105}{3,84}$	$\frac{186-367}{65,21}$		$\frac{367-512}{27,31}$		3,40
ЛЗ	$\frac{27-105}{3,53}$	$\frac{160-306}{24,02}$	$\frac{306-368}{43,24}$	$\frac{368-404}{6,91}$	$\frac{404-485}{21,30}$	0,59
ЛЗЭВ	$\frac{27-105}{3,83}$	$\frac{181-369}{68,22}$		$\frac{369-407}{6,16}$	$\frac{407-509}{19,24}$	2,10
С	$\frac{27-105}{2,77}$	$\frac{141-308}{23,99}$	$\frac{308-368}{43,62}$	$\frac{368-410}{6,84}$	$\frac{410-503}{19,95}$	2,65
СЭВ	$\frac{27-105}{3,56}$	$\frac{157-367}{67,56}$		$\frac{367-409}{6,27}$	$\frac{409-513}{19,38}$	2,93
СЗ	$\frac{27-105}{3,36}$	$\frac{149-306}{22,58}$	$\frac{306-366}{44,33}$	$\frac{366-409}{7,22}$	$\frac{409-484}{19,40}$	2,68
СЗЭВ	$\frac{27-105}{3,69}$	$\frac{143-360}{68,11}$		$\frac{408-455}{7,18}$	$\frac{455-501}{18,46}$	2,47
П	$\frac{27-105}{2,47}$	$\frac{165-308}{40,23}$	$\frac{308-350}{24,50}$	$\frac{350-368}{4,04}$	$\frac{368-485}{34,63}$	3,61
ПЭВ	$\frac{27-105}{3,22}$	$\frac{164-368}{71,73}$		$\frac{368-409}{7,05}$	$\frac{409-484}{16,47}$	1,10
ПЗ	$\frac{27-108}{3,57}$	$\frac{167-299}{25,91}$	$\frac{299-353}{36,32}$	$\frac{353-373}{4,28}$	$\frac{373-483}{25,17}$	3,10
ПЗЭВ	$\frac{27-105}{3,63}$	$\frac{173-358}{66,77}$		$\frac{358-397}{6,60}$	$\frac{397-484}{19,99}$	2,82
Б	$\frac{27-105}{2,54}$	$\frac{160-295}{23,02}$	$\frac{295-357}{48,39}$	$\frac{357-407}{8,20}$	$\frac{407-479}{15,66}$	1,87
БЭВ	$\frac{27-105}{3,24}$	$\frac{185-288}{15,55}$	$\frac{288-355}{57,00}$	$\frac{355-409}{7,8}$	$\frac{409-489}{12,87}$	3,19
БЗ	$\frac{27-105}{2,83}$	$\frac{167-295}{24,74}$	$\frac{295-358}{48,20}$	$\frac{358-403}{6,49}$	$\frac{403-478}{15,77}$	1,69
БЗЭВ	$\frac{27-105}{3,23}$	$\frac{188-294}{20,60}$	$\frac{294-355}{54,40}$	$\frac{355-405}{6,09}$	$\frac{405-495}{13,76}$	1,69

* Зольные вещества и недоокисленный уголь.

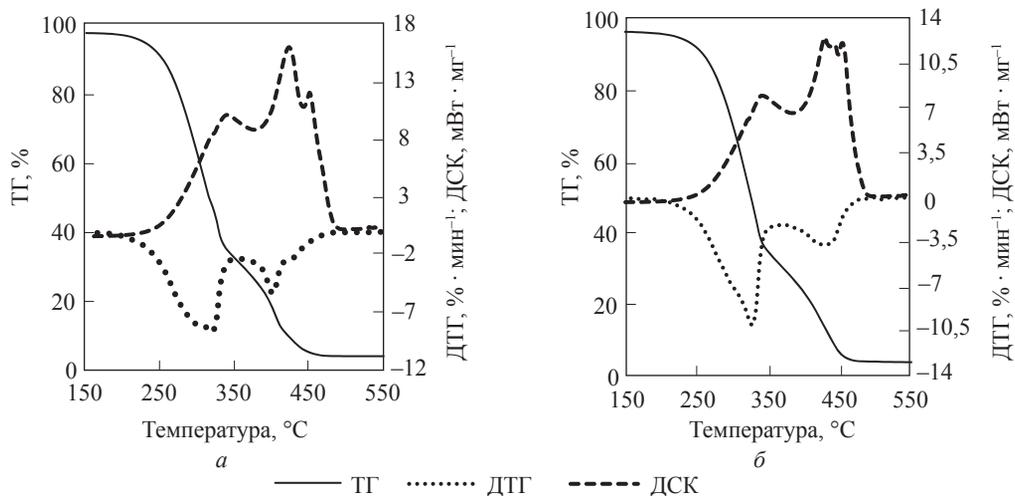


Рис. 1. Результаты термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии древесины пихты: а — П, б — ПЗ

Fig. 1. The results of thermogravimetry and differential scanning calorimetry of fir wood: a — П, б — ПЗ

Т а б л и ц а 2

Показатели скорости термодеструкции древесины: температуры максимумов и соответствующие им величины ДТГ при нагревании образца со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ в окислительной среде

The indicators of thermal destruction rate: maxima temperatures and corresponding temperature values of DTG while heating the sample at $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ in oxidizing environment

Порода	t_{\max}	ДТГ _{max}	t_{\max}	ДТГ _{max}	t_{\max}	ДТГ _{max}
Л	67,7	-0,61	328,2	-13,26	450,4	-14,19
ЛЭВ	58,6	-0,83	328,6	-16,54	459,4	-3,85
ЛЗ	66,6	-0,76	328,0	-13,76	447,3	-12,84
ЛЗЭВ	51,9	-0,86	330,4	-17,58	457,2	-3,21
С	58,2	-0,66	330,9	-15,16	465,1	-3,94
СЭВ	52,9	-0,80	329,4	-17,62	466,0	-3,47
СЗ	55,3	-0,76	330,7	-15,84	456,4	-9,56
СЗЭВ	52,4	-0,90	330,8	-18,65	463,5	-3,52
П	62,8	-0,59	321,2	-8,72	402,4	-5,37
ПЭВ	52,8	-0,74	333,7	-19,58	448,7	-3,39
ПЗ	56,5	-0,85	325,8	-10,4	421,1; 431,9	-3,70; -3,66
ПЗЭВ	54,5	-0,84	332,7	-18,51	451,3	-3,88
Б	64,8	-0,58	327,6	-15,59	448,6	-6,44
БЭВ	53,7	-0,74	326,9	-19,14	440,3	-2,94
БЗ	53,4	-0,69	327,1	-16,50	445,9	-9,78
БЗЭВ	51,3	-0,76	326,3	-20,49	461,5	-3,16

Примечание: t_{\max} — температура максимума на кривой ДТГ, $^{\circ}\text{C}$; ДТГ_{max} — скорость потери массы, $\% \cdot \text{мин}^{-1}$.

древесины сосны (С, СЭВ, СЗ, СЗЭВ), пихты (П, ПЭВ, ПЗ, ПЗЭВ) и березы (Б, БЭВ, БЗ, БЗЭВ).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 в качестве примера приведены записи кривых ТГ/ДТГ и ДСК свежесрубленной и затопленной древесины пихты.

В целом графики термического разложения представленных образцов (ТГ/ДТГ- и ДСК-кривые) похожи и различаются значениями основных термических параметров. В процессе деструкции пики ДТГ свежесрубленной и затопленной древесины имеют неодинаковую ширину и температуру максимумов, потерю массы и скорость убыли массы в соответствующих температурных интервалах. На ДСК-кривых амплитуды соответствующих экзотермических максимумов существенно отличаются друг от друга, что связано с различием тепловых эффектов термодеструкции в данном температурном интервале.

Согласно работе [5], по термогравиметрическим кривым древесины можно выделить четыре температурных диапазона с изменяющейся скоростью потери массы (с максимумом или точкой перегиба на кривой ДТГ) и один — с относительно малой постоянной или медленно изменяющейся скоростью убыли массы. Параметры термодеструкции индивидуальных образцов древесины, исследованных в настоящей работе, представлены в табл. 1–4.

На первом этапе нагревания древесины происходит ее сушка и удаление легколетучих компонентов при температуре от 27 до 115 $^{\circ}\text{C}$ (табл. 1). При этом изменение массы исследованных образцов составляет 2,47...3,83 % — большая потеря массы (испарение влаги) отмечена для образцов затопленной древесины. (Напомним, что все образцы древесины кондиционировали до постоянной влажности при температуре $20 \pm 1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха 50...55 %.)

При дальнейшем повышении температуры до $\sim 370\text{ }^{\circ}\text{C}$ (второй и третий температурные интервалы, см. табл. 1) наблюдается большая потеря массы, связанная с термодеструкцией гемицеллюлоз, целлюлозы и частично — лигнина. В температурном диапазоне от 350...455 до 373...513 $^{\circ}\text{C}$ завершается термическое разложение лигнина и происходит сгорание образовавшегося угля. Количественные показатели термогравиметрии всех исследованных образцов древесины представлены в табл. 1 и 2. Сходная картина окислительной термодеструкции лигниноцеллюлозного сырья с описанием выделяющихся продуктов приводится в работах [17–19].

В соответствии с методическими рекомендациями [11] все измерения ТГ/ДТГ и ДСК проведены с использованием усредненных образцов. Статистический анализ определяемых величин в пяти аналитических повторностях выполнен для образца древесины лиственницы. В частности,

стандартное отклонение потери массы на разных стадиях изменялось в пределах 0,21...1,07 %, температуры максимумов ДТГ — 0,36...0,84 °С; ДТГ_{max} — 0,08...0,68 °С · мин⁻¹ (P = 0,05) (см. табл. 1).

Известно, что химический состав гемицеллюлоз у хвойных и у лиственных пород разный [20]. Содержание гемицеллюлоз в лиственных породах приблизительно в 1,5 раза больше, чем в хвойных. В гемицеллюлозах хвойных преобладают гексозаны — глюкоманнаны и галактоглюкоманнаны. В древесине лиственницы содержится до ~12...17 % водорастворимого арабиногалактана. Гемицеллюлозы древесины лиственных пород представлены пентозанами — в основном ксиланом; глюкоманнаны и арабогалактаны обнаружены в небольшом количестве [21]. Эти различия в составе гемицеллюлоз обуславливают неодинаковые показатели термодеструкции исследованной древесины в температурном интервале от 134...180 до 288...308 °С (см. табл. 1).

Гемицеллюлозы и экстрагируемые вещества менее термостабильны, чем целлюлоза и лигнин. Повышенное содержание гемицеллюлоз и экстрактивных веществ, включая водорастворимые, приводит к снижению температуры начала термического разложения полимерного углеводного комплекса древесинного вещества и появлению на нисходящей ветви ДТГ-кривой четкого максимума или точки перегиба (плеча): Л — плечо 305 °С; ЛЗ — плечо 307 °С; С — плечо 308 °С; СЗ — плечо 306 °С; П — плечо 308 °С; Б — плечо 296 °С; БЭВ — плечо 288 °С; БЗ — максимум 291 °С; БЗЭВ — плечо 294 °С.

По потере массы древесинного вещества, связанной с термическим разложением углеводного комплекса в целом, исследованные образцы образуют следующие ряды.

Образец древесины	Потеря массы, %
П <	64,73
Л <	65,63
С <	67,61
Б	71,74
ЛЭВ <	65,21
СЭВ <	67,56
ПЭВ <	71,73
БЭВ	72,55
ПЗ <	62,23
СЗ <	66,91
ЛЗ <	67,26
БЗ	72,94
ПЗЭВ <	66,77
СЗЭВ <	68,11
ЛЗЭВ <	68,22
БЗЭВ	75

По убыви массы при термическом разложении основного количества лигнина и сгорания угля, образовавшегося в процессе окислительной термодеструкции древесинного вещества, образцы древесины располагаются в следующих рядах.

Образец древесины	Потеря массы, %
Б <	23,86
С <	26,79
П <	28,67
Л	30,08
БЭВ <	20,67
ПЭВ <	23,52
СЭВ <	25,65
ЛЭВ	27,31
БЗ <	22,26
СЗ <	26,62
ЛЗ <	28,21
ПЗ	29,45
БЗЭВ <	19,85
ЛЗЭВ <	25,4
СЗЭВ <	25,64
ПЗЭВ	26,59

В табл. 2 представлены параметры трех основных пиков ДТГ (см. выше). Анализ изменений амплитуды пика ДТГ и температуры в связи с экстрагированием древесины горячей водой показал следующее.

Удаление водорастворимых веществ из древесины свежесрубленных и затопленных деревьев всех исследованных пород (см. ниже) приводит к снижению температуры пика ДТГ испарения влаги и увеличению его амплитуды.

Содержание растворимых в горячей воде веществ свежесрубленной и затопленной древесины

Образец древесины	Содержание водорастворимых веществ, %							
	Л	ЛЗ	С	СЗ	П	ПЗ	Б	БЗ
	7,28	10,98	3,49	2,59	5,64	4,34	3,07	2,31

Соотношение этих показателей для пика, отвечающего термодеструкции углеводного компонента древесинного вещества, иное: для лиственницы и пихты они изменяются симбатно, а для сосны и березы — антибатно. Третий пик характеризуется антибатным характером изменения температуры и амплитуды для хвойных пород и «смешанным» — для березы (см. табл. 2).

На рис. 2 в качестве примера показано применение метода Бройда для расчета энергии активации термического разложения древесины пихты и березы на разных стадиях, а в табл. 3 представлены все результаты расчета E_a.

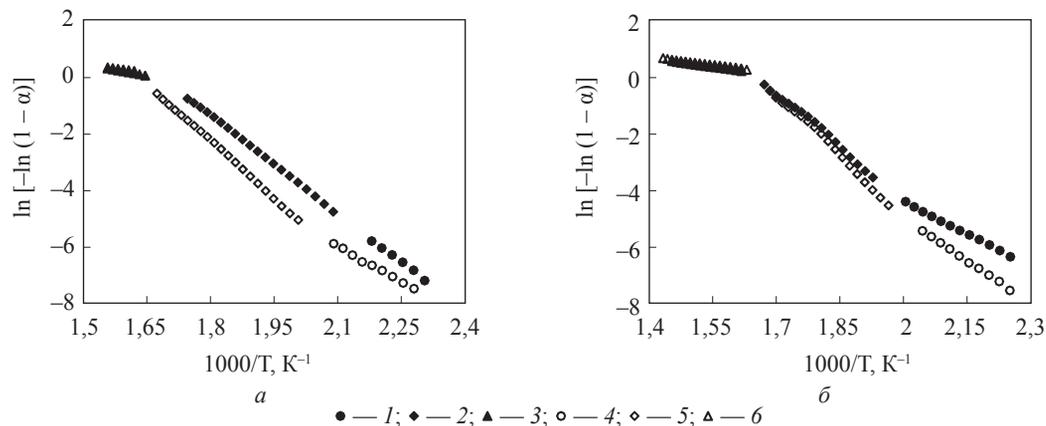


Рис. 2. Линейные анаморфозы ТГ-кривых в координатах уравнения Бройдо. *a:* 1–3 — древесина свежесрубленной пихты (П); 4–6 — древесина свежесрубленной пихты, проэкстрагированная горячей водой (ПЭВ); *b:* 1–3 — затопленная древесина березы (БЗ); 4–6 — затопленная древесина березы, проэкстрагированная горячей водой (БЗЭВ).

Fig. 2. Linear anamorphoses thermogravimetric curves in the coordinates Broido equation. *a:* 1–3 — freshly cut fir timber (П); 4–6 — freshly cut fir wood, extracted with hot water (ПЭВ); *b:* 1–3 — flooded birch wood (БЗ); 4–6 — flooded birch wood, extracted with hot water (БЗЭВ)

Фрагменты графиков 1, 4 соответствуют термическому разложению гемицеллюлоз, 2, 5 — преимущественной термодеструкции целлюлозы, 3, 6 — преимущественному разложению лигнина. Уравнения регрессии и рассчитанные по ним величины энергии активации:

a: 1 — $y = -10,957x + 18,085$; $R^2 = 0,996$; $E_a = 91,1$ кДж/моль; 2 — $y = -11,609x + 19,508$; $R^2 = 1$; $E_a = 96,5$ кДж/моль; 3 — $y = -2,753x + 4,584$; $R^2 = 0,999$; $E_a = 22,9$ кДж/моль; 4 — $y = -8,315x + 11,461$; $R^2 = 0,997$; $E_a = 69,1$ кДж/моль; 5 — $y = -13,418x + 21,836$; $R^2 = 0,999$; $E_a = 111,5$ кДж/моль; 6 — $y = -1,993x + 3,445$; $R^2 = 1$; $E_a = 16,6$ кДж/моль.

b: 1 — $y = -7,717x + 11,75$; $R^2 = 0,999$; $E_a = 64,1$ кДж/моль; 2 — $y = -12,849x + 21,326$; $R^2 = 0,993$; $E_a = 106,8$ кДж/моль; 3 — $y = -2,094x + 3,688$; $R^2 = 0,998$; $E_a = 17,4$ кДж/моль; 4 — $y = -10,155x + 15,354$; $R^2 = 0,999$; $E_a = 84,4$ кДж/моль; 5 — $y = -14,724x + 24,466$; $R^2 = 0,995$; $E_a = 122,4$ кДж/моль; 6 — $y = -1,925x + 3,505$; $R^2 = 0,996$; $E_a = 16,0$ кДж/моль.

Из анализа результатов расчета энергии активации термического разложения древесинного вещества (см. табл. 3) можно выделить диапазоны степени конверсии гемицеллюлоз (от 0,001...0,003 до 0,003...0,013), целлюлозы (от 0,007...0,030 до 0,369...0,574), основной массы лигнина (от 0,610...0,761 до 0,746...0,884) и соответствующие им интервалы изменения энергии активации: 54,0...91,1; 89,4...122,8 и 16,0...26,7 кДж/моль.

Общая тенденция изменения энергии активации на разных стадиях в связи с извлечением из древесины водорастворимых веществ иллюст-

рируется рис. 3. на примере древесины лиственницы. Для древесины всех исследованных пород отмечается увеличение E_a термодеструкции целлюлозы после исчерпывающей экстракции водорастворимых веществ. При этом энергия активации термического разложения лигнина в большинстве случаев остается практически на одном уровне. В отношении гемицеллюлоз четкой закономерности не установлено — E_a изменяется хаотически.

В табл. 4 представлены основные термические характеристики древесины, полученные в результате дифференциальной сканирующей калориметрии опытных образцов. Вымывание водорастворимых веществ из древесины в результате затопления и экстракции горячей водой привели к снижению температуры максимума эндотермы (испарение влаги) для всех образцов с 1,4 до 16,9 % (из этой категории «выпал» лишь один образец затопленной древесины лиственницы). При этом эндоэффект испарения гигроскопической влаги затопленной древесины (по сравнению со свежесрубленной) уменьшился на 12,8...23,2 %.

Максимальный экзотермический эффект окисления (сгорания) $Q_{\text{экзо}}$ древесины отмечен для образца древесины пихты (П), минимальный — для образца БЗЭВ (см. табл. 4). Из сравнения величин $Q_{\text{экзо}}$ всех изученных образцов следует, что удаление водорастворимых веществ из древесины приводит к уменьшению этого эффекта на 2,9...19,6 % по сравнению с древесиной свежесрубленных деревьев. Инструментальная погрешность определения теплового эффекта ($Q_{\text{эндо/экзо}}$) не превышала 5 %.

Т а б л и ц а 3

Энергия активации E_a термического разложения древесины, рассчитанная по методу Бройдо [14] (коэффициент корреляции изменяется от 0,994 до 0,999)

The E_a activation energy of thermal wood decomposition, calculated by Broido's method [14] (the correlation coefficient ranges from 0,994 to 0,999)

Образец древесины	Энергия активации, кДж/моль	Степень конверсии	Энергия активации, кДж/моль	Степень конверсии	Энергия активации, кДж/моль	Степень конверсии
Л	70,0	0,001–0,007	98,8	0,014–0,503	20,4	0,673–0,765
ЛЭВ	66,6	0,001–0,003	110,6	0,008–0,432	19,4	0,686–0,808
ЛЗ	70,6	0,001–0,006	103,1	0,012–0,396	23,3	0,610–0,810
ЛЗЭВ	58,5	0,001–0,005	112,1	0,013–0,574	18,7	0,706–0,814
С	74,8	0,001–0,008	90,0	0,015–0,369	17,7	0,664–0,789
СЭВ	78,6	0,001–0,005	98,2	0,011–0,448	17,8	0,707–0,825
СЗ	68,9	0,002–0,012	89,4	0,020–0,442	19,5	0,697–0,819
СЗЭВ	54,0	0,002–0,006	97,4	0,011–0,359	18,3	0,710–0,848
П	91,1	0,001–0,003	96,5	0,009–0,377	22,9	0,655–0,746
ПЭВ	69,1	0,001–0,003	111,5	0,007–0,482	19,2	0,715–0,844
ПЗ	66,9	0,001–0,009	90,9	0,020–0,474	26,7	0,617–0,849
ПЗЭВ	83,3	0,001–0,004	112,2	0,010–0,363	19,2	0,703–0,815
Б	69,2	0,001–0,004	105,5	0,013–0,550	18,0	0,727–0,817
БЭВ	85,7	0,003–0,005	122,8	0,011–0,398	17,6	0,746–0,826
БЗ	64,1	0,002–0,013	106,8	0,030–0,569	17,4	0,742–0,857
БЗЭВ	84,4	0,001–0,005	122,4	0,011–0,489	16,0	0,761–0,884

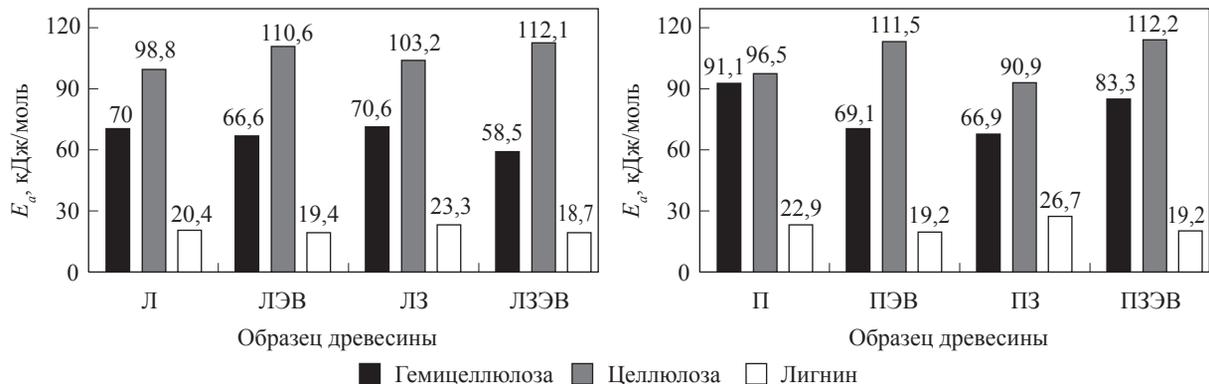


Рис. 3. Энергия активации термического разложения основных компонентов древесины свежесрубленной и затопленной лиственницы и пихты до и после экстракции горячей водой

Fig. 3. The activation energies of thermal decomposition of the main components of freshly cut wood of flooded larch and fir before and after extraction with hot water

Выводы

1. Сравнение результатов термического анализа свежесрубленной и затопленной древесины лиственницы сибирской, сосны обыкновенной, пихты сибирской и березы повислой указывает на неодинаковость термических характеристик опытных образцов, что обусловлено, с одной стороны, различием их химического состава, а с другой — удалением водорастворимых веществ. Вымывание водорастворимых веществ в результате пребывания древесины под водой приводит к повышению ее термостабильности по сравнению с древесиной свежесрубленных деревьев по температуре начала термического разложения

гемиллюлоз (до 8 °С) и увеличению энергии активации термодеструкции целлюлозы в среднем на 12,2 %.

2. Удаление водорастворимых веществ из древесины всех исследованных пород приводит к снижению температуры пика ДТГ испарения влаги и увеличению его амплитуды. При этом эндозффект испарения гигроскопической влаги затопленной древесины (по сравнению со свежесрубленной) уменьшается на 12,8...23,2 %. Соотношение этих показателей для пика, отвечающего термодеструкции углеводного комплекса, иное: для лиственницы и пихты они изменяются симбатно, а для сосны и березы — антибатно.

Основные параметры древесины, полученные в эксперименте ДСК

The main parameters of wood obtained in a DSC experiment

Образец древесины	Температурный интервал, °С	t_{\min} эндо-термы, °С	$Q_{\text{эндо}}^?$ Дж · г ⁻¹	Температурный интервал, °С	t_{\max} экзотермы, °С			$Q_{\text{экзо}}^?$ кДж · г ⁻¹
Л	33–118	72	67,2	209–518	335	351	464	10,2
ЛЭВ	34–117	69	75,6	211–517	337	351	477	10,0
ЛЗ	34–121	73	58,6	191–515	334	351	430*; 449*; 465	9,5
ЛЗЭВ	33–114	67	53,7	210–518	337	349	473	8,6
С	30–120	71	64,5	204–518	336	348	480	9,3
СЭВ	31–110	65	65,8	198–536	336	348	481	8,9
СЗ	33–108	70	51,2	210–513	336	347	456*; 475	9,0
СЗЭВ	35–104	64	48,9	197–528	339	347	480	9,0
П	32–126	71	63,0	165–501	320	340	423; 451	11,5
ПЭВ	32–108	66	83,9	202–510	339	347	457*; 471	9,5
ПЗ	32–108	70	54,0	179–508	320*; 340	429	443; 453	9,2
ПЗЭВ	26–103	67	53,5	185–527	343	347	471	9,2
Б	31–112	71	50,2	181–520	333	342	433*; 449; 466	9,2
БЭВ	31–110	67	73,8	180–531	334	344	453*; 462	8,7
БЗ	30–115	68	38,6	186–520	302*; 333	340	470	7,4
БЗЭВ	29–101	59	39,0	189–527	292*; 333	342	477	7,1

* Температура в точке перегиба ДСК-кривой.

Третий пик характеризуется антибатным характером изменения температуры и амплитуды для хвойных пород и «смешанным» — для березы.

3. Удаление водорастворимых веществ из древесины приводит к уменьшению интегрального теплового эффекта окисления (сгорания) на 2,9...19,6 %. Потеря массы в температурном диапазоне от 350...455 до 373...513 °С образцами древесины затопленной древесины и свежесрубленной, проэкстрагированной горячей водой, положительно коррелирует с интегральным экзоэффектом $Q_{\text{экзо}}$ термического разложения (уравнения регрессии $y = 0,2827x + 1,2208$ ($R^2 = 0,905$) и $y = 0,303x + 1,0667$ ($R^2 = 0,986$) соответственно).

4. Повышенное содержание гемицеллюлоз и водорастворимых веществ обуславливает снижение температуры начала термического разложения углеводного комплекса древесины (понижение термоустойчивости) и появление на нисходящей ветви ДТГ-кривой четкого максимума или точки перегиба (плеча): Л — плечо 305 °С; ЛЗ — плечо 307 °С; С — плечо 308 °С; СЗ — плечо 306 °С; П — плечо 308 °С; Б — плечо 296 °С; БЭВ — плечо 288 °С; БЗ — максимум 291 °С; БЗЭВ — плечо 294 °С.

5. По потере массы древесинного вещества, связанной с термическим разложением углеводного комплекса, исследованные образцы образуют ряды: П < Л < С < Б; ЛЭВ < СЭВ < ПЭВ < БЭВ; ПЗ < СЗ < ЛЗ < БЗ, а по убыли массы при термическом разложении основного количества

лигнина и сгорания угля — ряды: Б < С < П < Л; БЭВ < ПЭВ < СЭВ < ЛЭВ; БЗ < СЗ < ЛЗ < ПЗ.

6. Для древесины всех исследованных пород отмечается увеличение E_a термодеструкции целлюлозы после исчерпывающей экстракции водорастворимых веществ на 8,3...16,0 % (повышение термостабильности). При этом энергия активации термического разложения лигнина, кДж/моль, в большинстве случаев остается практически на одном уровне: для древесины лиственниц — 20,4...18,7; сосны — 17,7...18,3; пихты — 19,2...22,9; березы — 16,0...18,0. В отношении гемицеллюлоз четкой закономерности не установлено — E_a изменяется хаотически в интервале 54,0...91,1 кДж/моль.

Список литературы

- [1] Куликов В.А., Леонтьева М.М. Использование древесины лиственницы в производстве клеевых конструкций. Л.: ЛДНТП, 1981. 28 с.
- [2] Урьясьева И.Д. Опыт подъема топяка. Лесозэксплуатация и лесосплав. М.: ВНИПИЭИлесспром, 1984. Вып. 5. 28 с.
- [3] Расев А.И. Проблемы использования топяковой древесины в деревообрабатывающей промышленности // Строение, свойства и качество древесины 96: сб. науч. тр. М.: Изд-во МГУЛ, 1997. 378 с.
- [4] Иванов В.А. Обоснование технологии и оборудования для освоения и переработки древесины прибрежной зоны ложа водохранилищ. Дис. ... д-ра техн. наук. СПб, 2008. 39 с.
- [5] Poletto M., Zattera A.J., Santana R.M.C. Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanisms. *Bioresource Technology*, 2012, v. 126, pp. 7–12.

- [6] Лоскутов С.Р., Шапченко О.А., Анискина А.А. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород Средней Сибири // Сибирский лесной журнал, 2015. № 6. С. 17–30.
- [7] Tsujiyaama Sh.-I., Miyamori A. Assignment of DSC Thermograms of wood and its components. *Thermochemica Acta*, 2000, v. 351, pp. 177–181.
- [8] Brostow W., Menard K.P., Menard N. Combustion properties of several species of wood. *Chem. Chem. Technol*, 2009, v. 3, no. 3, pp. 173–176.
- [9] Barneto A.G., Hernandez R.B., Berenguer J.M. Thermogravimetric characterization of eucalyptus wood. *O PAPEL*, 2011, v. 72, no. 7, pp. 53–56.
- [10] Sebjo-Puñal T., Naya S., López-Beceiro J., Tarrío-Saaverda J. Artiaga R. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species. *J. Therm. Anal. Calorim*, 2012, v. 109, no. 3, pp. 1163–1167.
- [11] Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
- [12] Gao M., Sun C.Y., Wang C.X. Thermal degradation of wood treated with flame retardants. *J. Therm. Anal. Calorim*, 2006, v. 85, no. 3, pp. 765–769.
- [13] Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
- [14] Mamleev V., Dourbigot S., Le Bras M., Lefebvre J. Three model-free methods for calculation of activation energy in TG. *J. Therm. Anal. Calorim*, 2004, v. 78, no. 3, pp. 1009–1027.
- [15] Muralidhara K.S., Sreenivasan S. Thermal degradation kinetic data of polyester, cotton and polyester-cotton blended textile material. *World Appl. Sci. J*, 2010, v. 11, no. 2, pp. 184–189.
- [16] Saiyed B.A. The study of thermal stability and decomposition in cadmium oxalate single crystals. *IJERT*, 2012, v. 1, iss. 8, pp. 1–5.
- [17] Nakanishi M., Ogi N., Fukuda Y. Thermogravimetric analysis in steam and oxygen with gas chromatograph mass spectrometry for basic study of biomass gasification. *J. Therm. Anal. Calorim*, 2010, v. 101, no. 1, pp. 391–396.
- [18] Poletto M., Dettenborn J., Pistor V., Zeni M., Zattera A.J. Materials produced from plant biomass. Part I: Evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. *Materials Res*, 2010, v. 13, no. 3, pp. 375–379.
- [19] Jin W., Singh K., Zondlo J. Pyrolysis kinetics of physical components of wood and wood polymers using isoconversion method. *Agriculture*, 2013, no. 3, pp. 12–32.
- [20] Шарков В.И., Куйбина Н.И., Соловьева Ю.П., Павлова Т.А. Количественный химический анализ растительного сырья. М.: Лесная пром-сть, 1976. 72 с.
- [21] Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Лесная пром-сть, 1973. 399 с.

Сведения об авторах

Петрунина Елена Александровна — инженер Института леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, e-mail: epetrunal24@mail.ru

Лоскутов Сергей Реджинальдович — д-р хим. наук, академик ИАВС, зам. директора Института леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, e-mail: lsr@ksc.krasn.ru

Шишикин Александр Сергеевич — д-р биол. наук, зав. лабораторией техногенных лесных экосистем Института леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, e-mail: shishikin@ksc.krasn.ru

Статья поступила в редакцию 01.08.2016 г.

THERMAL ANALYSIS OF FLOODED WOOD

E.A. Petrunina, S.R. Loskutov, A.S. Shishikin

V.N. Sukachev Institute of Forest, Akademgorodok, 50, build 28, Krasnoyarsk, 660036, Russia

epetrunal24@mail.ru

This paper deals with thermal analysis of freshly cut vs. flooded wood samples of Siberian larch, Scots pine, Siberian fir, and drooping birch taken from the flood zone of Boguchany Hydropower Station. We have used the methods of thermogravimetry (TG/DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) to obtain thermal characteristics of wood samples during heating in an oxidizing medium at $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ in the ranges from 25 to $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ and from 25 to $590\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively. We have identified certain thermal wood decomposition stages including their temperature intervals, under programmed wood heating, and have determined the wood mass loss, the above loss rates, the temperatures at the peaks of DTG/DSC curves and the thermal effects of both the bound moisture evaporation and the thermal wood decomposition process. We used the thermogravimetric measurements and Broido kinetic model to calculate the activation energy (E_a) of wood components' thermal destruction. It was found that the extraction of water-soluble substances from both freshly cut and sunken wood samples resulted in changing both temperatures and amplitudes of DTG peaks of moisture evaporation and in the wood carbohydrate complex thermodestruction. The endoeffect of hygroscopic moisture evaporation decreased by 12,8–23,2 % in sunken wood as compared to freshly cut samples. The extraction of water-soluble substances resulted in that the integral thermal effect of oxidation (combustion) decreased by 2,9–19,6 %. In a temperature range of (350..455)–(373..513) $^{\circ}\text{C}$, weight losses of freshly cut and sunken wood samples, after they were subject to hot water extraction, showed a positive correlation with the integral exoeffect (Q_{exo}) of thermal decomposition, with the respective regressions being $y = 0,2827x + 1,2208$ ($R^2 = 0,905$) and $y = 0,303x + 1,0667$ ($R^2 = 0,986$). After complete extraction of water-soluble substances, E_a of cellulose thermal destruction increased by 8,3–16,0 % (a thermostability increase) for all tree species of interest, whereas E_a of thermal decomposition of lignin remained the same for most of the species:

20,4–18,7 kJ/mole for larch, 17,7–18,3 kJ/mole for Scots pine, 19,2–22,9 kJ/mole fir, and 16,0–18,0 kJ/mole for birch. No clear regularity was observed for hemicelluloses. Its thermal destruction E_a changed “chaotically” from 54,0 kJ/mole to 91,1 kJ/mole.

Keywords: thermogravimetry, differential scanning calorimetry, sunken wood of Siberian larch, Scots pine, Siberian fir, and drooping birch, Siberian larch, Scots pine, Siberian fir, and drooping birch

Suggested citation: Petrunina E.A., Loskutov S.R., Shishikin A.S. *Termicheskiy analiz zatoplennoy drevesiny* [Thermal analysis of flooded wood], *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2017, v. 21, no. 1, pp. 54–63. DOI: 10.18698/2542-1468-2017-1-54-63

References

- [1] Kulikov V.A., Leontyeva M.M. *Ispolzovanie drevesiny listvennitsy v proizvodstve kleevykh konstruktsiy* [Using larch wood in the production of adhesive structures], Leningrad: LDNTP Publ., 1981. 28 p. (in Russian)
- [2] Ur'yas'eva I.D. *Opyt podyma toplyaka. Lesoekspluatatsiya i lesosplav* [Sinkers salvage. Forest exploitation and timber rafting]. Moscow: VNIPIElesprom Publ., 1984, vol. 5, 28 p. (in Russian)
- [3] Rasev A.I. *Problemy ispolzovaniya toplyakovoy drevesiny v derevoobrabatyvayushchey promyshlennosti* [Using submerged wood in the woodworking industry] *Siroenie, svoystva i kachestvo drevesiny 96* [Wood structure, properties, and quality 96: Collected scientific papers], Moscow: MGUL Publ., 1997, 378 p. (in Russian)
- [4] Ivanov V.A. *Obosnovaniye tekhnologii i oborudovaniya dlya osvoeniya i pererabotki drevesiny pribrezhnoy zony lozha vodokhranilishch* Diss. dokt. tekh. nauk [Technology and equipment for extracting and processing wood from the coastal zones of artificial seas: dissertation for the degree of doctor of technical sciences. Dr. tech. sci. diss.]. St. Petersburg, 2008. 39 p. (in Russian)
- [5] Poletto M., Zattera A.J., Santana R.M.C. Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanisms. *Bioresource Technology*. 2012, vol. 126, pp. 7-12. (in Russian)
- [6] Loskutov S.R., Shapchenkova O.A., Aniskina A.A. *Termicheskiy analiz drevesiny osnovnykh lesoobrazuyushchikh porod Sredney Sibiri* [Thermal analysis of the main kinds of timber in Central Siberia], *Sibirskiy lesnoy zhurnal*, 2015, no. 6, pp. 17-30. (in Russian)
- [7] Tsujiyaama Sh-I., Miyamori A. Assignment of DSC Thermograms of wood and its components. *Thermochimica Acta*, 2000, v. 351, pp. 177-181.
- [8] Brostow W., Menard K.P., Menard N. Combustion properties of several species of wood. *Chem. Chem. Technol*, 2009, v. 3, no. 3, pp. 173-176.
- [9] Barneto A.G., Hernandez R.B., Berenguer J.M. Thermogravimetric characterization of eucalyptus wood. *O PAPEL*, 2011, v. 72, no. 7, pp. 53-56.
- [10] Sebjo-Puñal T., Naya S., López-Beceiro J., Tarrío-Saaverda J. Artiaga R. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species. *J. Therm. Anal. Calorim*, 2012, v. 109, no. 3, pp. 1163-1167.
- [11] Obolenskaya A.V. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow: Ekologiya Publ., 1991, 320 p. (in Russian)
- [12] Gao M., Sun C.Y., Wang C.X. Thermal degradation of wood treated with flame retardants. *J. Therm. Anal. Calorim*, 2006, v. 85, no. 3, pp. 765-769.
- [13] Uendlandt U. *Termicheskie metody analiza* [Thermal methods of analysis], Moscow: Mir Publ., 1978, 526 p. (in Russian)
- [14] Mamleev V., Dourbigot S., Le Bras M., Lefebvre J. Three model-free methods for calculation of activation energy in TG. *J. Therm. Anal. Calorim*. 2004, v. 78, no. 3, pp. 1009-1027.
- [15] Muralidhara K.S., Sreenivasan S. Thermal degradation kinetic data of polyester, cotton and polyester-cotton blended textile material. *World Appl. Sci. J.* 2010, vol. 11, no. 2, pp. 184-189.
- [16] Saiyed B.A. The study of thermal stability and decomposition in cadmium oxalate single crystals. *IJERT*. 2012, vol. 1, iss. 8, pp. 1-5.
- [17] Nakanishi M., Ogi N., Fukuda Y. Thermogravimetric analysis in steam and oxygen with gas chromatograph mass spectrometry for basic study of biomass gasification. *J. Therm. Anal. Calorim*. 2010, v. 101, no. 1, pp. 391-396.
- [18] Poletto M., Dettenborn J., Pistor V., Zeni M., Zattera A.J. Materials produced from plant biomass. Part I: Evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. *Materials Res.* 2010, v. 13, no. 3, pp. 375-379.
- [19] Jin W., Singh K., Zondlo J. Pyrolysis kinetics of physical components of wood and wood polymers using isoconversion method. *Agriculture*, 2013, no. 3, pp. 12-32.
- [20] Sharkov V.I., Kujbina N.I., Solovyeva Yu.P., Pavlova T.A. *Kolichestvennyy khimicheskiy analiz rastitelnogo syrya* [Quantitative chemical analysis of vegetable raw materials]. Moscow: Lesnaya promyshlennost' Publ., 1976. 72 p. (in Russian)
- [21] Bogomolov B.D. *Khimiya drevesiny i osnovy khimii vysokomolekulyarnykh soyedineniy* [Wood chemistry and the basics of high-molecular compound chemistry]. Moscow: Lesnaya promyshlennost' Publ., 1973, 399 p. (in Russian)

Author's information

Petrunina Elena Alexandrovna — Engineer of V.N. Sukachev Institute of Forest SB RAS, e-mail: epetruninaI24@mail.ru

Loskutov Sergei Reginaldovich — Dr. Sci. (Chemistry), Fellow of the IAWS, V.N. Sukachev Institute of Forest SB RAS, e-mail: lsr@ksc.krasn.ru

Shishikin Alexander Sergeevich — Dr. Sci. (Biology), V.N. Sukachev Institute of Forest SB RAS, e-mail: shishikin@ksc.krasn.ru

Received 01.08.2016