

УДК 630*812.14

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ ОСНОВНЫХ ЛЕСООБРАЗУЮЩИХ ПОРОД СРЕДНЕЙ СИБИРИ

© 2015 г. С. Р. Лоскутов, О. А. Шапченкова, А. А. Анискина

Институт леса им. В. Н. Сукачева СО РАН

660036, Красноярск, Академгородок, 50/28

E-mail: lsr@ksc.krasn.ru, sholga@ksc.krasn.ru, aniskina_a@ksc.krasn.ru

Поступила в редакцию 15.09.2015 г.

С помощью методов термогравиметрии – термогравиметрической кривой (ТГ) и дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ), или кривой скорости изменения массы исследуемого образца, и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследована термодеструкция древесины основных лесообразующих пород Сибири: лиственницы сибирской *Larix sibirica* Ledeb., сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L., ели сибирской *Picea obovata* Ledeb., пихты сибирской *Abies sibirica* Ledeb., сосны кедровой *Pinus sibirica* Du Tour., березы повислой *Betula pendula* Roth. и осины обыкновенной *Populus tremula* L. Термический анализ образцов древесины осуществлялся в окислительной (воздух) и инертной (аргон) атмосфере. Для каждой породы установлены стадии термического разложения древесинного вещества в условиях программируемого нагрева до 700 °С со скоростями 10, 20 и 40 °С·мин⁻¹ (ТГ/ДТГ) и до 590 °С со скоростями 10 и 40 °С·мин⁻¹ (ДСК), 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. Результаты термогравиметрических измерений проанализированы в рамках кинетических моделей Бройдо и Озавы–Флинна–Уолла. На основе анализа величин энергии активации на отдельных стадиях термического разложения и зависимостей энергии активации от степени конверсии древесинного вещества разных пород, а также из сравнения убыли массы на соответствующих стадиях термодеструкции, тепловых эффектов, остаточной массы и других параметров ТГ/ДТГ, ДСК охарактеризована древесина лесообразующих пород Средней Сибири. Изложенный в работе материал представляет, по нашему мнению, интерес для широкого круга исследователей и технологов: лесных пирологов, древесиноведов, занимающихся термическим модифицированием древесины (в настоящее время интенсивно развивающееся направление в техническом древесиноведении), лесохимиков, разрабатывающих и/или совершенствующих технологии пиролиза древесины, производителей топливных брикетов и пеллет из древесных отходов лесопиления и т. п.

Ключевые слова: древесина, окислительная термодеструкция, пиролиз, термогравиметрия, кинетические характеристики, дифференциальная сканирующая калориметрия, тепловые эффекты.

DOI: 10.15372/SJFS20150602

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы существенно возрос интерес древесиноведов к термическим характеристикам древесины (включая кинетические закономерности ее термодеструкции), получаемым с помощью современных методов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (Tsujiyama, Miyamori, 2000; Brostow et al., 2009; Barneto

et al., 2011; Sebío-Puñal et al., 2012). Это обусловлено потребностью в информации о термостойкости разных пород древесины как конструкционного материала, разработки новых технологий термического модифицирования древесины, создания на основе древесины новых композиционных материалов, эксплуатируемых в различных условиях, а также разработки новых технологий пиролиза и утилизации отходов лесопиления и производства

целлюлозы как биоэнергетического ресурса. Знание характеристик термического разложения древесины (горения) важно и для решения задач лесной пирологии.

Физические и химические свойства древесины, такие как плотность, теплоемкость, теплопроводность, содержание влаги, химический состав (соотношение основных полимерных компонентов, физико-химические особенности гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина, содержание и качество экстрактивных веществ), определяют параметры термической деструкции.

Химический состав древесины лиственных и хвойных пород варьирует в широких пределах, что обусловлено рядом факторов, среди которых наиболее важными являются видовая принадлежность, ботанико-географическая зона произрастания деревьев и погодные условия вегетационного периода.

Древесина лиственницы сибирской *Larix sibirica* Ledeb., сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L., ели сибирской *Picea obovata* Ledeb., пихты сибирской *Abies sibirica* Ledeb., сосны кедровой сибирской *Pinus sibirica* Du Tour., березы повислой *Betula pendula* Roth. и осины обыкновенной *Populus tremula* L. существенно различается как по физико-механическим свойствам, так и по химическому составу (Боровиков, Уголев, 1989; Непенин и др., 1975; Шарков и др., 1976; Бабинцева и др., 1989). Из обширной сводки данных о химическом составе древесины лиственных и хвойных пород следует, что массовая доля гемицеллюлоз (полиоз), целлюлозы, лигнина и экстрактивных веществ в древесине лиственных пород колеблется в пределах 14.8–28.8, 31.1–64.4, 12.3–25.9, 1.6–20.6 %, в древесине хвойных пород – 5.1–14.2, 30.1–60.7, 22.8–33.8, 1.8–28.5 % соответственно (Fengel, Grosser, 1975).

Продуктами термического разложения древесины в инертной атмосфере являются неконденсируемые газы, тяжелые летучие вещества (в том числе древесная смола) и древесный уголь. В окислительной среде термическая деструкция древесины осуществляется в два этапа: на первом улетучиваются основные компоненты и образуется уголь при низкой температуре, на втором – завершается разложение лигнина и окисляется (сгорает) уголь, образовавшийся на ранней стадии (Shen et al., 2009). В целом термическая деструкция дре-

весины как в инертной, так и в окислительной среде может быть представлена суммой реакций термического разложения отдельных компонентов: гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина. При этом известно, что температурные интервалы термической деструкции этих компонентов частично перекрываются (Vichnevsky et al., 2003). Термическое разложение гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина происходит в интервалах 225–325, 305–375 и 250–500 °С соответственно (Shen et al., 2009).

Целлюлоза характеризуется большей термической стабильностью, чем гемицеллюлозы и лигнин, что обусловлено ее высокой кристалличностью (степенью упорядоченности структуры). Разложение целлюлозы происходит через дегидратацию, гидролиз, окисление, декарбоксилирование. Гемицеллюлозы менее термически стабильны по сравнению с целлюлозой и лигнином, что обусловлено присутствием ацетильных групп (Vichnevsky et al., 2003).

Экстрактивные вещества, несмотря на небольшую долю (~2–5 %) в составе древесины, значительно влияют как на механическую прочность и цвет, так и на термическую стабильность. Установлено, что экстрактивные вещества, извлекаемые этанолом, по-разному влияют на термическую стабильность древесины хвойных и лиственных пород. Экстрактивные вещества древесины хвойных пород разрушаются при более низкой температуре по сравнению с другими компонентами и не оказывают влияния на их термическую стабильность. В случае лиственных пород экстрактивные вещества способствуют их термической деструкции (Sebio-Puñal et al., 2012). Другие исследователи (Várhegyi et al., 2004) обнаружили, что удаление экстрактивных веществ вызывает снижение доли углерода в древесинном веществе и уменьшение образования угля, возрастание скорости потери массы, а также смещение температурных интервалов термодеструкции компонентов древесины в область более высоких значений.

На фоне имеющихся многочисленных сведений об основных параметрах термической деструкции древесины различных пород, произрастающих в Северной и Южной Америке, Европе, Китае, тропической Африке, подобные данные для основных лесобразующих видов Средней Сибири весьма фрагментарны

или вовсе отсутствуют. В связи с этим цель нашего исследования – восполнить существующий пробел на основе результатов термогравиметрии (ТГ/ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы древесины лиственницы, сосны, ели, пихты, кедра, березы и осины заготовлены в одной ботанико-географической зоне Красноярского края (Красноярская лесостепь, насаждения II–III классов возраста) и подготовлены для анализа по методу, рекомендуемому в работе (Оболенская и др., 1991). Измельченную древесину (фракция ~ 0.1–0.3 мм) кондиционировали до постоянной влажности при температуре $(20 \pm 1.5)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $50 \div 55\%$.

Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия выполнены с помощью приборов TG 209 F1 и DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия) соответственно. Образцы древесины проанализированы в атмосфере воздуха и аргона при следующих условиях.

ТГ: скорость нагрева 10, 20 и $40^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ от 25 до 700°C , скорость потока защитного и продувочного газов $20 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, масса образца 3.38–8.93 мг, тигель Al_2O_3 цилиндрической формы.

ДСК: скорость нагрева 10 и $40^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ от 25 до 590°C , скорость потока защитного и продувочного газов $40 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, масса образца 1.05–1.38 мг, тигель алюминиевый с перфорированной крышкой, эталон – пустой алюминиевый тигель.

Калибровка TG 209 F1 и DSC 204 F1 осуществлялась по инструкции и с использованием реперных веществ, прилагаемых 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 разных пород проводили на основе термогравиметрических данных с использованием кинетической модели Бройдо (Уэндландт, 1978) и метода Озавы–Флинна–Уолла (ОФУ) (Poletto et al., 2010). Расчеты выполнены в

программных средах Excel 2007 и TablCurve 2D v. 5.01.

Уравнение (1), впервые полученное Бройдо, применялось им для расчета энергии активации термического разложения целлюлозы (Уэндландт, 1978).

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

где y – массовая доля неразложившегося древесинного вещества, E_a – энергия активации, T – температура, R – универсальная газовая постоянная, A – предэкспоненциальный множитель (частотный фактор), β – скорость нагрева, T_m – температура, соответствующая максимуму на кривой ДТГ.

В последние годы этот метод широко используется для расчета кинетических характеристик термодеструкции различных материалов, протекающей по механизму реакции порядка $n \leq 1$ (Gao et al., 2006; Muralidhara, Sreenivasan, 2010; Saiyed, 2012). Из уравнения (1) следует, что энергия активации E_a определяется по углу наклона прямой, построенной в

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

Изоконверсионный метод Озавы–Флинна–Уолла (ОФУ) – один из распространенных методов расчета кинетических характеристик процессов термодеструкции материалов по ТГ-кривым. В соответствии с теорией ОФУ, уравнение (2) для расчета энергии активации имеет вид (Mamleev et al., 2004):

$$\ln(\beta) \cong \ln \left(\frac{AE_a}{RF(\alpha)} \right) - 5.3305 - 1.052 \frac{E_a}{RT}. \quad (2)$$

Здесь степень превращения $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}$, где

m_0 – начальная масса образца в термогравиметрическом опыте, m – текущее значение массы при температуре T , m_f – масса образца после завершения процесса термодеструкции; функция $F(\alpha)$ – математическое представление кинетической модели.

В основе использования метода ОФУ лежит предположение о том, что скорость реакции при постоянном значении α зависит только от температуры. Энергия активации термического разложения исследуемого образца определяется величиной угла наклона

прямой, построенной в координатах $\ln\beta - \frac{1}{T}$ для ряда значений α , при этом не требуется знания механизма (порядка) реакции.

Различия параметров термодеструкции древесины разных пород, которые превышали экспериментально установленную погрешность измерений, считали достоверными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты первичной обработки ТГ/ДТГ и ДСК древесины березы в окислительной атмосфере в качестве примера представлены на рис. 1. По термогравиметрическим кривым (ТГ/ДТГ) можно выделить четыре температурных диапазона с изменяющейся скоростью потери массы (с максимумом, или точкой перегиба, на кривой ДТГ) и один – с относительно малой постоянной скоростью убыли массы. В этом заключается сходство «термических портретов» древесины всех исследованных пород.

Различия касаются ширины и положения температурных интервалов, значений изменения массы и скорости потери массы (ДТГ), энергии активации термического разложения древесинного вещества в соответствующих диапазонах температуры и т. п.

На первом этапе нагревания древесины происходят ее сушка и удаление легколетучих компонентов при температуре от 35 до 120÷190 °С. Быстрое увеличение скорости убыли массы при дальнейшем повышении температуры вплоть до ~ 300÷340 °С обусловлено в основном термическим разложением полиоз.

Дальнейшая потеря массы связана с развитием термодеструкции целлюлозы и лигнина в температурных диапазонах от 303÷370 до 370÷440 °С. На последнем этапе (при ~ 420÷480 °С) завершается термодеструкция лигнина и происходит сгорание образовавшегося в процессе термического разложения древесины угля. Сходная картина окислительной термодеструкции и пиролиза лигнино-целлюлозного сырья с описанием выделяющихся продуктов представлена в работах (Nakanishi et al., 2010; Poletto et al., 2010; Jin et al., 2013).

Более детальную характеристику отдельных стадий процесса термического разложения древесины разных пород можно получить из анализа вторых производных $\frac{d^2(TG)}{d\tau^2} = f(\tau)$, где τ – время, $TG \equiv$ ТГ. Это позволяет установить индивидуальные «черты термического портрета» того или иного образца древесины на выбранном температурном интервале (рис. 2).

Первый пик на кривой ДТГ образцов древесины связан в основном с удалением физически адсорбированной воды. Потеря массы изменялась в пределах 3.22–4.31 % (табл. 1).

В интервале термической деструкции гемицеллюлоз и целлюлозы ((170÷209) – (328÷370) °С)) хвойные породы характеризовались меньшей потерей массы, чем лиственные. Это связано с более высоким содержанием термически менее стабильных компонентов в древесине березы и осины. Среди хвойных пород кедр, сосна и ель показали бóльшую потерю массы по сравнению с пихтой и лиственницей, что свидетельствует о более высоком содержании углеводной компоненты в древесине этих

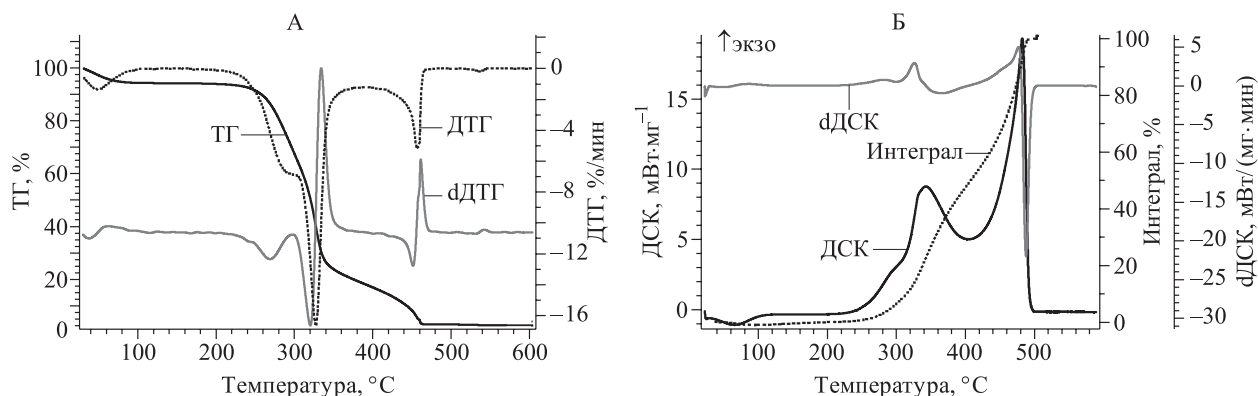


Рис. 1. Результаты термического анализа древесины березы в окислительной среде (А – ТГ/ДТГ и Б – ДСК).

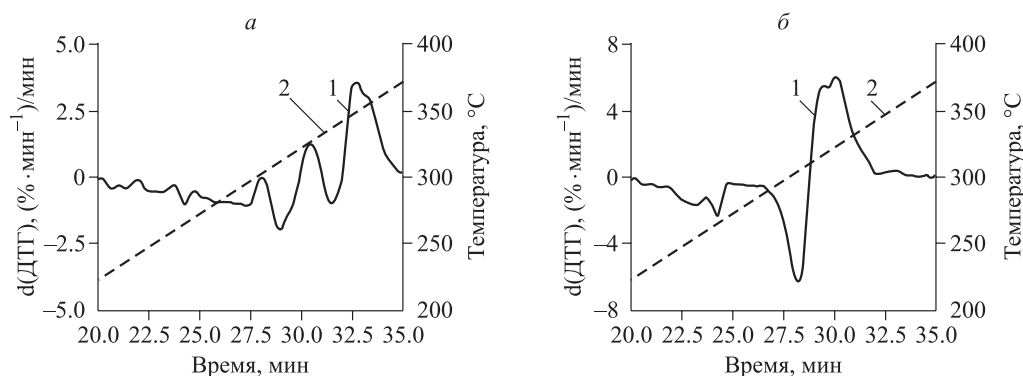


Рис. 2. Изменение второй производной $d^2(TG)/dt^2$ (1) и температуры (2) древесины лиственницы (а) и сосны (б) в процессе преимущественной термодеструкции полиоз и целлюлозы.

пород. Пихта отличалась наименьшей температурой (298.6 °С) максимальной скорости потери массы, а лиственница – наибольшей (342.0 °С) (табл. 2).

Разная термическая стабильность углеводной части древесинного вещества хвойных пород, по-видимому, обусловлена содержанием и химическим составом гемицеллюлоз, их взаимодействием с целлюлозой и лигнином, степенью кристалличности целлюлозы. Кроме того, легкая пористая древесина пихты (плотность 350 кг/м³) лучше подвергается термическому разложению (горению), чем, напри-

мер, более плотная древесина лиственницы (635 кг/м³) (Боровиков, Уголев, 1989).

Плечо на кривой ДТГ и соответствующая ему точка перегиба при температуре 268.6–322.1 °С, обнаруженные для сосны, березы и лиственницы, вызваны разложением гемицеллюлоз (D'Almeida et al., 2008; Genestar, Pons, 2008; Korošec et al., 2009). На кривых ДТГ древесины сосны, кедра, ели и пихты такого плеча не наблюдается, что, вероятно, обусловлено разным содержанием и химическим составом гемицеллюлоз хвойных и лиственных пород.

Таблица 1. Стадии термического разложения древесины в окислительной среде: температурные интервалы и соответствующие им потери массы при нагревании образца со скоростью 10 °С · мин⁻¹

Порода	Температурный интервал, °С					Доля остаточной массы, %
	потеря массы, %					
Лиственница	<u>35–191</u> 4.31	<u>191–303</u> 18.13	<u>303–370</u> 36.13	<u>370–427</u> 11.19	<u>427–445</u> 24.63	2.19
Сосна	<u>35–134</u> 3.47	<u>200–366</u> 59.19		<u>366–437</u> 18.47	<u>437–456</u> 17.85	0.26
Ель	<u>35–125</u> 3.53	<u>188–348</u> 60.19		<u>348–440</u> 19.80	<u>440–473</u> 15.60	0.43
Пихта	<u>35–140</u> 3.90	<u>182–328</u> 51.25		<u>328–398</u> 24.29	<u>398–437</u> 23.16	3.05
Кедр	<u>35–120</u> 3.74	<u>170–339</u> 58.68		<u>339–427</u> 24.67	<u>427–441</u> 12.56	0.50
Береза	<u>35–120</u> 3.46	<u>188–291</u> 21.98	<u>291–339</u> 41.64	<u>339–436</u> 19.33	<u>436–448</u> 10.08	2.12
Осина	<u>35–120</u> 3.22	<u>209–286</u> 21.58	<u>286–342</u> 43.77	<u>342–418</u> 21.47	<u>418–429</u> 8.43	0.41

П р и м е ч а н и е. В соответствии с методическими рекомендациями (Оболенская и др., 1991) 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 от 0.21 до 1.07 %, температуры максимумов ДТГ – от 0.36 до 0.84 °С; DTG_{max} – от 0.08 до 0.68 °С · мин⁻¹ (P = 0.05).

Таблица 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

Порода	t_{\max}	ДТГ _{max}	t_{\max}	ДТГ _{max}	t_{\max}	ДТГ _{max}	t_{\max}	ДТГ _{max}
Лиственница	92.1	-0.45	322.1	-7.20	342.0	-6.96	444.8	-16.32
Сосна	92.1	-0.58	–	–	323.2	-9.48	447.3	-11.05
Ель	71.0	-0.75	–	–	320.2	-15.09	456.4	-13.85
Пихта	86.6	-0.72	–	–	298.6	-8.51	407.6	-14.73
Кедр	65.3	-0.76	–	–	315.5	-15.07	431.5	-17.24
Береза	71.4	-0.66	283.2	-6.06	315.6	-19.01	442.0	-18.73
Осина	73.0	-0.55	268.6	-5.70	311.3	-14.17	420.8	-28.09

Примечание. Здесь и в табл. 4 t_{\max} – температура максимума на кривой ДТГ, $^{\circ}\text{C}$; ДТГ_{max} – скорость потери массы, $\% \cdot \text{мин}^{-1}$; прочерк – отсутствие максимума на кривой ДТГ.

Известно, что для хвойных пород, за исключением лиственницы сибирской, характерно меньшее содержание гемицеллюлоз по сравнению с лиственными породами. Состав гемицеллюлоз также различен. Гемицеллюлозы лиственных пород состоят в основном из пентозанов (преимущественно ксилана), а хвойных пород – из гексозанов (чаще глюко- и галактоманнанов). По химическому составу древесина лиственницы отличается от других хвойных пород большим содержанием водорастворимых веществ, основную массу которых составляет арабиногалактан (Шарков, Куйбина, 1972). Установлено, что пентозаны легче подвергаются гидролизу и дегидратации, чем другие полисахариды древесины (Vichnevsky et al., 2003).

Относительно древесины сосны отмечено, что содержащиеся в большом количестве глюкоманнан (60–70 мас. %) и арабиногалактан (15–30 мас. %) в составе гемицеллюлоз затягивают процесс их термического разложения. В этом случае пик (плечо) разложения гемицеллюлоз перекрывается пиком преимущественного разложения целлюлозы, что приводит к исчезновению плеча на кривой ДТГ (Shen et al., 2009).

Потеря массы, обусловленная термодеструкцией гемицеллюлоз, для древесины березы и осины оказалась выше, а температура максимальной скорости их термического разложения – ниже, чем для лиственницы (см. табл. 1, 2). Это свидетельствует о том, что массовая доля гемицеллюлоз у лиственных пород выше, чем у лиственницы, но их термическое разложение происходит при более низких температурах.

Последний пик на кривой ДТГ обусловлен доразложением лигнина и сгоранием угля (Órfão et al., 1999; Safi et al., 2004). В целом потеря массы для хвойных пород оказалась значительно выше, чем для лиственных (см. табл. 1). Это согласуется с более высоким содержанием лигнина в хвойных породах (26.5–30 %) по сравнению с лиственными (17–25 %). Среди хвойных пород наибольшая потеря массы отмечена для пихты, наименьшая – для ели. Лиственные породы характеризуются близкой потерей массы. Для того чтобы разделить продолжительное монотонное уменьшение массы с постоянной скоростью и последующую резкую убыль массы, нами выделено две стадии термодеструкции при температурах (328÷370) – (398÷440) и (398÷440) – (429÷473) $^{\circ}\text{C}$ соответственно (см. табл. 1). Для кедр, ели, березы и осины характерна большая потеря массы на первой стадии и меньшая на второй, а для лиственницы – наоборот. Сосна и пихта показали примерно равную убыль массы на обеих стадиях. При этом для пихты по сравнению с другими породами температурный интервал смещен в область более низких температур. Это свидетельствует о том, что лигнин пихты в отличие от такового изученных пород наименее термически устойчив. Если сравнить лиственные породы между собой, то, если судить по температурному интервалу и температуре максимальной скорости разложения, лигнин березы более устойчив к термической деструкции. Максимальная скорость потери массы на второй стадии для древесины лиственных пород, особенно для осины, выше, чем для древесины хвойных (см. табл. 2). Это, вероятно, свя-

Таблица 3. Стадии термического разложения древесины в среде аргона: температурные интервалы и соответствующие им потери массы при нагревании образца со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$

Порода	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$ потеря массы, %				Доля остаточной массы, %
Лиственница	<u>28–122</u> 5.39	<u>122–399</u> 69.62	<u>399–650</u> 8.97	<u>650–699</u> 0.81	14.69
Сосна	<u>28–110</u> 4.89	<u>110–399</u> 69.66	<u>399–650</u> 8.33	<u>650–699</u> 0.62	16.34
Ель	<u>28–106</u> 3.92	<u>106–399</u> 73.36	<u>399–650</u> 7.65	<u>650–699</u> 0.85	14.03
Пихта	<u>28–127</u> 4.51	<u>127–362</u> 60.60	<u>362–650</u> 11.34	<u>650–699</u> 0.89	22.51
Кедр	<u>28–101</u> 4.91	<u>101–403</u> 73.59	<u>403–650</u> 7.49	<u>650–699</u> 0.73	13.22
Береза	<u>28–105</u> 4.92	<u>105–400</u> 76.82	<u>400–650</u> 5.58	<u>650–699</u> 0.53	12.12
Осина	<u>28–103</u> 3.47	<u>103–397</u> 76.26	<u>397–650</u> 6.22	<u>650–699</u> 0.76	13.16

Таблица 4. 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 атмосфере аргона

Порода	t_{max}	ДТГ _{max}	t_{max}	ДТГ _{max}
Лиственница	56	–1.04	360	–9.01
Сосна	52	–1.03	361	–8.67
Ель	51	–0.82	363	–10.01
Пихта	52	–0.92	317	–9.14
Кедр	45	–1.04	363	–8.74
Береза	50	–1.05	364	–9.60
Осина	47.4	–0.71	357	–10.92

зано с тем, что при высоких температурах потеря массы у осины обусловлена в основном быстрым сгоранием образовавшегося угля.

Разложение древесины в атмосфере аргона при температуре выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в отличие от окислительной характеризуется одним широким пиком при $317\text{--}364\text{ }^{\circ}\text{C}$ с плечом или без него на кривой ДТГ. Термический анализ в инертной атмосфере также показал, что гемицеллюлозы лиственных пород по сравнению с лиственницей ($323.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) разлагаются при более низких температурах (перегиб при 312.5 и $313.6\text{ }^{\circ}\text{C}$). До $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит термодеструкция всех структурных компонентов древесинного вещества, при этом потеря массы варьирует от 60.60 (пихта) до 76.82 % (береза) (табл. 3).

Затем термическое разложение древесины в инертной атмосфере происходит значительно медленнее. Более высокая потеря массы в интервале $362\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ и более низкая темпе-

ратура (на $40\text{--}47\text{ }^{\circ}\text{C}$) максимальной скорости разложения основных компонентов древесины отмечены для пихты, что отличает ее от других пород (табл. 4).

Доля остаточной массы при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ для изученных пород довольно близкая – 12.12–16.34 %, за исключением пихты (22.51 %). Это свидетельствует о том, что при пиролизе пихты образуется много угля, что, вероятно, обусловлено низкой плотностью древесины и ее химическим составом.

Результаты расчета энергии активации термического разложения древесины «сибирских» пород по методам Бройдо и ОФУ представлены в табл. 5, 6 и на рис. 3, 4 соответственно.

При термическом разложении древесины в окислительной среде по кривым степени конверсии α и ДТГ выделяются три основных температурных интервала: $200\text{--}(337\div 367)$, $(337\div 367)\text{--}(337\div 482)$, $(337\div 482)\text{--}(422\div 497)\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 3, 4).

Таблица 5. Энергия активации E_a термодеструкции древесины разных пород в окислительной среде (воздух), рассчитанная по модели Бройдо; коэффициент корреляции изменяется от 0.950 до 0.999

Порода	Температурный интервал, °С	Энергия активации E_a , кДж · моль ⁻¹	Степень превращения α
Лиственница	174–329	98.14	$0 < \alpha \leq 0.43$
	349–429	25.10	$0.61 \leq \alpha \leq 0.82$
	453–499	138.78	$0.91 \leq \alpha < 1$
Сосна	144–319	86.67	$0 < \alpha \leq 0.38$
	349–439	21.02	$0.66 \leq \alpha \leq 0.84$
	459–479	292.10	$0.91 \leq \alpha < 1$
Ель	149–204	70.72	$0 < \alpha \leq 0.01$
	209–319	80.19	$0.01 < \alpha \leq 0.33$
	459–484	164.79	$0.91 \leq \alpha < 1$
Пихта	138–273	98.39	$0 < \alpha \leq 0.24$
	309–399	30.83	$0.54 \leq \alpha \leq 0.85$
	437–484	93.70	$0.92 \leq \alpha < 1$
Кедр	139–324	62.74	$0 < \alpha \leq 0.44$
	344–439	19.28	$0.66 \leq \alpha \leq 0.84$
	459–494	139.61	$0.89 \leq \alpha < 1$
Береза	153–319	115.20	$0 < \alpha \leq 0.45$
	344–404	16.87	$0.76 \leq \alpha \leq 0.85$
	408–499	96.00	$0.86 \leq \alpha < 1$
Осина	164–329	103.71	$0 < \alpha \leq 0.58$
	344–419	20.44	$0.74 \leq \alpha \leq 0.88$
	439–459	177.17	$0.92 \leq \alpha < 1$

Примечание. Здесь и в табл. 6 термогравиметрический анализ древесины осуществлялся при нагреве со скоростью 10 °С · мин⁻¹.

Положение на температурной шкале и ширина этих интервалов неодинаковы при переходе от одной древесной породы к другой. Первый интервал характеризуется наличием максимума скорости потери массы образцом древесины при нагреве. Во втором интервале величина скорости потери массы мала и постоянна.

Заключительный этап термодеструкции древесины характеризуется узким пиком на кривой ДТГ. Характер изменения энергии активации в зависимости от степени конверсии (см. рис. 3) существенно неодинаков. Наличие четко выраженных экстремумов на зависимостях $E_a = f(\alpha)$ для древесины лиственницы, кедра, пихты, березы и осины свидетельствует о стадийности термодеструкции древесинного вещества, а неодинаковая величина E_a в соответствующих температурных интервалах

Таблица 6. Энергия активации E_a термодеструкции древесины разных пород в инертной среде (аргон), рассчитанная по модели Бройдо; коэффициент корреляции изменяется от 0.952 до 0.999

Порода	Температурный интервал, °С	Энергия активации E_a , кДж · моль ⁻¹	Степень превращения α
Лиственница	151–176	99.39	$0 < \alpha \leq 0.01$
	181–361	79.61	$0.01 < \alpha \leq 0.72$
	386–501	23.02	$0.90 \leq \alpha < 1$
Сосна	151–171	148.50	$0 < \alpha \leq 0.01$
	175–370	81.27	$0.01 < \alpha \leq 0.82$
	386–501	26.43	$0.90 \leq \alpha < 1$
Ель	151–186	104.29	$0 < \alpha \leq 0.01$
	196–356	75.45	$0.01 < \alpha \leq 0.64$
	391–461	30.33	$0.94 \leq \alpha < 1$
Пихта	152–327	91.55	$0 < \alpha \leq 0.70$
	347–497	21.61	$0.84 \leq \alpha < 1$
Кедр	151–176	129.8	$0 < \alpha \leq 0.01$
	181–366	64.98	$0.01 < \alpha \leq 0.77$
	391–496	23.77	$0.92 \leq \alpha < 1$
Береза	156–176	119.66	$0 < \alpha \leq 0.01$
	188–366	89.00	$0.01 < \alpha \leq 0.79$
	386–496	21.77	$0.94 \leq \alpha < 1$
Осина	191–316	98.39	$0 < \alpha \leq 0.32$
	321–361	95.90	$0.36 \leq \alpha \leq 0.78$
	381–471	27.59	$0.95 \leq \alpha < 1$

(степени конверсии) отражает различие древесины разных пород по ее термостабильности.

Методом Бройдо (уравнение (1)) для анализа термогравиметрических данных установлены три стадии термического разложения древесинного вещества всех исследованных пород. Рассчитанные величины энергии активации и соответствующие им температурные диапазоны и интервалы изменения степени конверсии представлены в табл. 5.

Аналогичная схема рассмотрения кинетических характеристик термодеструкции может быть осуществлена читателем и для древесины индивидуальных пород в инертной атмосфере (см. рис. 4, табл. 6). Отметим лишь наиболее важные отличия термического разложения древесины в зависимости от типа атмосферы, в которой осуществлялась термогравиметрия. Так, степень конверсии древесинного вещества в атмосфере аргона характеризуется одним широким пиком скорости потери массы с точкой перегиба на ниспадающей части кривой ДТГ (см. рис. 4, Б).

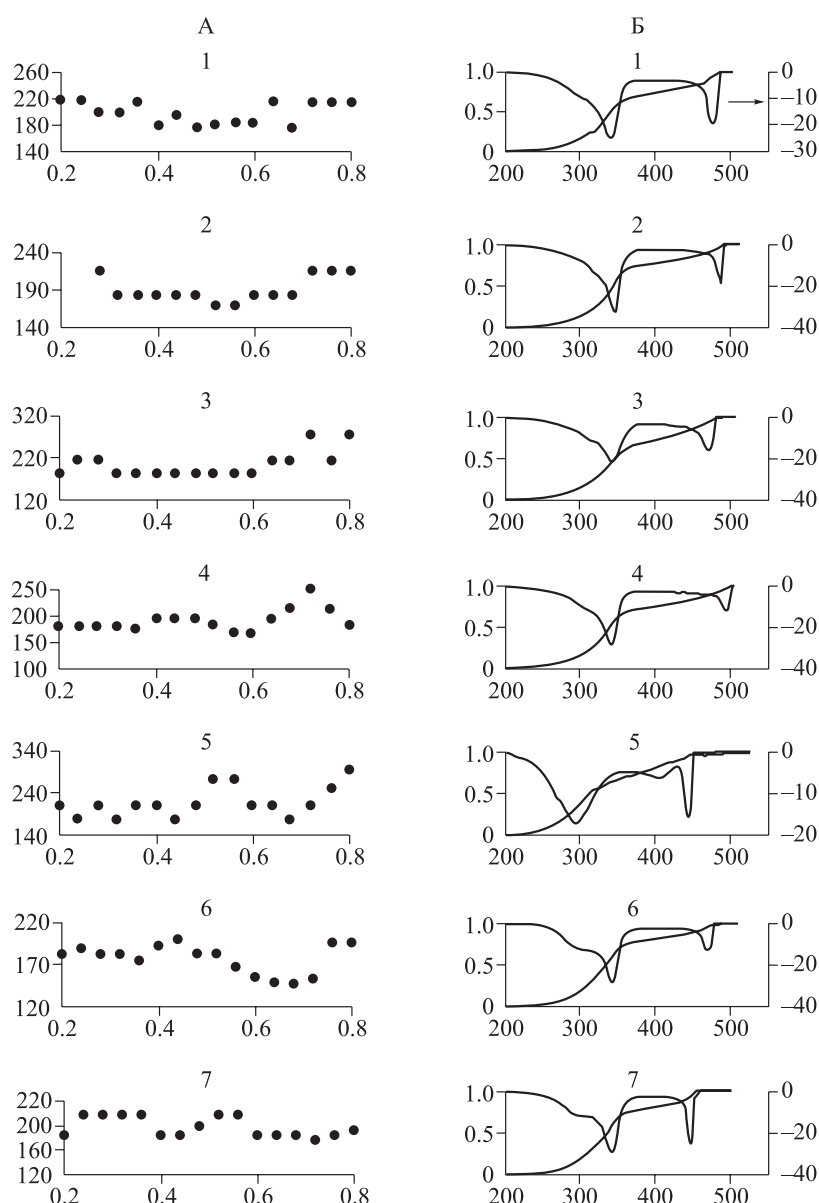


Рис. 3. Термодеструкция древесины в окислительной среде. Здесь и на рис. 4 А: по оси абсцисс – степень конверсии древесинного вещества, α ; по оси ординат – энергия активации, рассчитанная по методу ОФУ (E_a , кДж · моль⁻¹). Б: по оси абсцисс – температура, °С; по основной оси ординат – степень конверсии, α ; по вспомогательной – скорость потери массы, ДТГ, % · мин⁻¹.
1 – сосна, 2 – ель, 3 – лиственница, 4 – кедр, 5 – пихта, 6 – береза, 7 – осина.

Зависимость $E_a = F(\alpha)$ (см. рис. 4, А) для каждой породы имеет три максимума E_a , кДж · моль⁻¹: (216.2, 208.6, 219.0), (182.5, 216.1, 194.2), (275.4, 230.8, 275.0), (183.1, 192.1, 221.6), (215.9, 211.5, 226.9), (184.4, 198.6, 216.1), (216.1, 219.0, 233.8) при степени конверсии, равной (0.20, 0.40, 0.64), (0.08, 0.28, 0.76), (0.20, 0.36, 0.62), (0.12, 0.32, 0.60), (0.12, 0.36, 0.72), (0.12, 0.28, 0.48), (0.16, 0.40, 0.68) для сосны, ели, лиственницы, кедра, пихты, березы и осины соответственно.

При расчете энергии активации по методу Бройдо в данном случае получено сходное число стадий (за исключением пихты, см. табл. 6), как и в случае применения этого метода к кривым ТГ древесины, зарегистрированным при окислительной термодеструкции. Вместе с тем величины E_a в соответствующих интервалах степени конверсии древесинного вещества данной породы существенно неодинаковы (см. табл. 5, 6), что связано с различными механизмами термического раз-

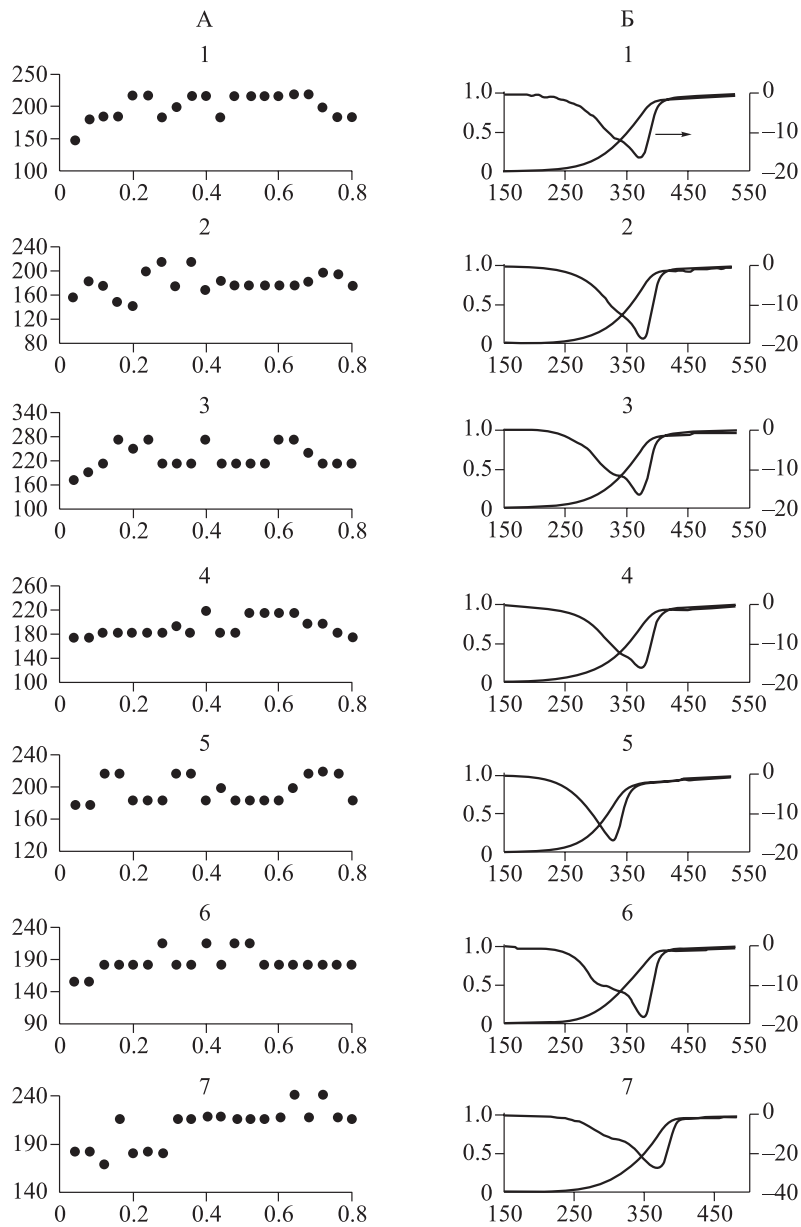


Рис. 4. Термодеструкция древесины в инертной среде.

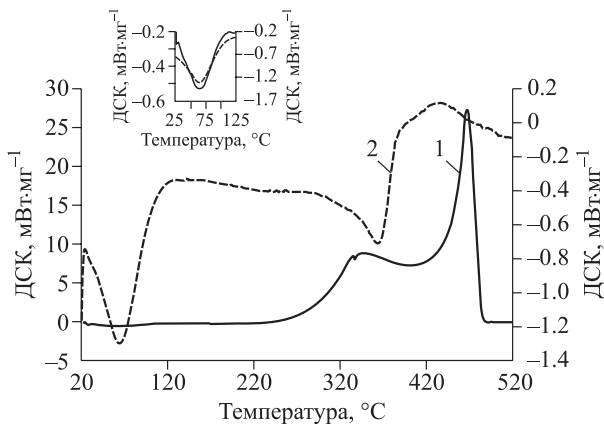


Рис. 5. ДСК древесины кедра: 1 – в окислительной среде, 2 – в инертной атмосфере.

ложения в окислительной и инертной средах (Mészáros et al., 2007).

Главными причинами, определяющими различие показателей термодеструкции древесинного вещества разных пород в окислительной и инертной средах, являются его химический состав и характер взаимодействия компонентов древесинного вещества (Sebio-Puñal et al., 2012).

На рис. 5 в качестве примера представлены результаты ДСК древесины кедра, а в табл. 7, 8 приведены наиболее важные количественные показатели ДСК древесины для всех пород.

Таблица 7. Основные параметры древесины, получаемые в эксперименте ДСК при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ в окислительной среде

Порода	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	Температура минимума эндотермы, $^{\circ}\text{C}$	Эндоэффект, $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	Температура максимума экзотермы, $^{\circ}\text{C}$		Экзоэффект, $\text{кДж} \times \text{г}^{-1}$
Лиственница	30–120	69	133.2	214–517	358	477	11.0
Сосна	42–121	69	51.8	210–529	349	490	9.8
Ель	29–122	70	103.6	203–518	349	498	10.1
Пихта	29–113	62	107.9	192–504	327	412; 425	10.0
Кедр	30–117	64	139.0	211–515	345	501	9.5
Береза	28–124	66	141.1	212–506	343	483	9.6
Осина	29–119	68	130.8	208–499	345	470	9.5

Примечание. Инструментальная погрешность определения теплового эффекта ДСК не превышала 5 %.

Таблица 8. Основные параметры древесины, получаемые в эксперименте ДСК при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ в инертной среде

Порода	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	Температура минимума эндотермы, $^{\circ}\text{C}$	Эндоэффект, $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	Температура минимума эндотермы, $^{\circ}\text{C}$	Эндоэффект, $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$
Сосна	28–125	67	185.8	166–295	263	13.8
Ель	30–98	66	116.6	164–296	258	8.9
Пихта	30–121	63	161.3	173–277	250	17.5
Кедр	25–121	64	164.9	170–281	245	6.5
Береза	30–118	65	155.8	154–307	270	21.3
Осина	28–117	63	135.5	155–296	266	12.6

Порода	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	Температура минимума эндотермы, $^{\circ}\text{C}$	Эндоэффект, $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	Температура минимума эндотермы, $^{\circ}\text{C}$	Эндоэффект, $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$
Сосна	295–386	362	109.0	386–545	432	90.0
Ель	296–392	366	159.6	392–526	421	67.8
Пихта	288–358	337*	–	358–498	397	215.4**
Кедр	292–389	363	153.2	389–536	434	72.0
Береза	307–390	365	113.8	390–494	423	26.3
Осина	296–395	362	134.9	395–560	–	–

Примечание. Инструментальная погрешность определения теплового эффекта ДСК не превышала 5 %; * – температура максимума экзотермы, так как на кривой ДСК наблюдался экзоэффект; ** – суммарный экзотермический эффект в температурном интервале 288–498 $^{\circ}\text{C}$; прочерк – отсутствие тепловых эффектов.

Общим для древесины всех пород при окислительной термодеструкции является наличие двух диапазонов температуры: в первом – (28÷42) – (113÷124) $^{\circ}\text{C}$ – наблюдается эндотермический эффект, связанный с испарением влаги, во втором – (192÷214) – (499÷529) – происходит собственно термическое разложение древесинного вещества, сопровождающееся выделением теплоты (экзотерма) с двумя максимумами на кривых ДСК (см. рис. 5).

По увеличению степени удерживания сорбированной влаги древесиной (по величине теплового эффекта испарения) в температурном интервале (28÷31) – (110÷124) $^{\circ}\text{C}$ породы располагаются в ряду: сосна < ель < пихта < осина < лиственница < кедр < береза. Наибольшей теплотой сгорания характеризуется древесина лиственницы (11.0 $\text{кДж} \cdot \text{г}^{-1}$), наименьшей – кедра и осины (9.5 $\text{кДж} \cdot \text{г}^{-1}$). Промежуточное положение по этому показателю занимают береза < сосна < пихта < ель.

На кривых ДСК пиролиза древесины большинства пород выявляются три эндотермы в температурных интервалах: (25÷30) – (117÷134), (150÷173) – (277÷307), (288÷307) – (358÷395) и одна экзотерма в диапазоне (288÷395) – (494÷560) °С. Исключением является древесина пихты и осины. При термодеструкции древесины пихты в атмосфере аргона в диапазоне 288–498 °С зарегистрированы два перекрывающихся экзоэффекта с суммарным выделением тепла, равным 215.4 Дж · г⁻¹.

На заключительной стадии программируемого нагрева образца древесины осины (395–560 °С) зарегистрирован растянутый по температуре и слабо выраженный экзоэффект. Следует отметить также, что в условиях пиролиза древесины наблюдается существенное увеличение теплоты низкотемпературного (в интервале 25–134 °С) эндоэффекта по сравнению с таковым при осуществлении ДСК древесины в окислительной среде (см. табл. 7, 8).

В целом количество зарегистрированных тепловых эффектов после испарения влаги хорошо согласуется с изменением энергии активации в ходе термического разложения древесины в инертной атмосфере, рассчитанным по методам Бройдо и ОФУ на основе термогравиметрических данных (см. рис. 4 и табл. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем исследовании получен новый фактический материал по термическому разложению древесины основных лесобразующих пород Средней Сибири в присутствии кислорода (воздух) и в условиях пиролиза (аргон).

Ниже представлен ряд частных выводов, которые можно рассматривать как «стартовые» для более подробного анализа данных, приведенных в табл. 1–8:

- по термостабильности древесины породы образуют ряд – кедр (170 °С) < пихта (182 °С) < береза ≈ ель (188 °С) < лиственница (191 °С) < сосна (200 °С) < осина (209 °С);

- по суммарному тепловому эффекту термодеструкции древесины породы располагаются в ряду: кедр ≈ осина < береза < сосна < пихта < ель < лиственница;

- отношение доли углеводной компоненты древесинного вещества к ароматической по-

ложительно коррелирует с остаточной массой ($r = 0.849$, $P = 0.05$);

- лиственные породы характеризуются большей долей термолабильных компонентов в составе древесины, чем хвойные;

- древесина исследованных пород существенно отличается по удерживанию влаги при сушке, о чем свидетельствуют величины максимальной скорости, тепловой эффект потери влаги и температура максимумов на кривых ДТГ и ДСК;

- различия химического состава древесины разных пород по основным полимерным компонентам обуславливают неодинаковую кинетику термодеструкции древесинного вещества, о чем свидетельствует зависимость энергии активации этого процесса от степени конверсии, установленная с помощью методов Бройдо и Озавы–Флинна–Уолла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бабинцева Р. М., Исаева Л. Н., Некрасова А. А.* Свойства древесины хвойных пород Средней Сибири // Лесн. хоз-во. 1989. № 1. С. 30–33.
- Боровиков А. М., Уголев Б. Н.* Справочник по древесине. М.: Лесн. пром-сть, 1989. 294 с.
- Непенин Ю. Н., Бувеская А. Д., Бейгельман А. В., Горбачева Г. М., Крылов В. К.* Исследование древесины лесосырьевой базы Енисейского комбината // Бум. пром-сть. 1975. № 10. С. 9–11.
- Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А.* Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
- Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
- Шарков В. И., Куйбина Н. И.* Химия гемицеллюлоз. М.: Лесн. пром-сть, 1972. 440 с.
- Шарков В. И., Куйбина Н. И., Соловьева Ю. П., Павлова Т. А.* Количественный химический анализ растительного сырья. М.: Лесн. пром-сть, 1976. 72 с.
- Barneto A. G., Hernandez R. B., Berenguer J. M.* Thermogravimetric characterization of eucalyptus wood // O PAPEL. 2011. V. 72. N. 7. P. 53–56.
- Brostow W., Menard K. P., Menard N.* Combustion properties of several species of wood // Chem. Chem. Technol. 2009. V. 3. N. 3. P. 173–176.

- D'Almeida A. L. F. S., Barreto D. W., Calado V., D'Almeida J. R. M.* Thermal analysis of less common lignocelluloses fibers // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. V. 91. N. 2. P. 405–408.
- Fengel D., Grosser D.* Chemische Zusammensetzung von Nadel – und Laubhölzern // *HOLZ als Roh – und Werkstoff.* 1975. V. 33. N. 1. P. 32–34.
- Gao M., Sun C. Y., Wang C. X.* Thermal degradation of wood treated with flame retardants // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006. V. 85. N. 3. P. 765–769.
- Genestar C., Pons C.* Analytical characterization of biodegraded wood from a 15th century Spanish cloister // *Microchimica Acta.* 2008. V. 162. P. 333–339.
- Jin W., Singh K., Zondlo J.* Pyrolysis kinetics of physical components of wood and wood polymers using isoconversion method // *Agriculture.* 2013. N. 3. P. 12–32.
- Korošec R. C., Lavrič B., Rep G., Pohleven F., Bukovec P.* Thermogravimetry as a possible tool for determining modification degree of thermally treated Norway spruce wood // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. V. 98. N. 1. P. 189–195.
- 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. N. 3. P. 1009–1027.
- Mészáros E., Jakab E., Várhegyi G., Tóvári P.* Thermogravimetry mass spectrometry analysis of energy crops // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007. V. 88. N. 2. P. 477–482.
- 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. N. 2. P. 184–189.
- 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. N. 1. P. 391–396.
- Órfão J. J. M., Antunes F. J. A., Figueiredo J. L.* Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model // *Fuel.* 1999. V. 78. P. 349–358.
- 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. N. 3. P. 375–379.
- Safi M. J., Mishra I. M., Prasad B.* Global degradation kinetics of pine needles in air // *Thermochimica Acta.* 2004. V. 412. Iss. 1–2. P. 158–162.
- Saiyed B. A.* The study of thermal stability and decomposition in cadmium oxalate single crystals // *IJERT.* 2012. V. 1. Iss. 8. P. 1–5.
- Sebio-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. N. 3. P. 1163–1167.
- Shen D. K., Gu S., Luo K. H., Bridgwater A. V., Fang M. X.* Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment // *Fuel.* 2009. V. 88. P. 1024–1030.
- Tsujiyama Sh-I., Miyamori A.* Assignment of DSC thermograms of wood and its components // *Thermochimica Acta.* 2000. V. 351. P. 177–181.
- Várhegyi G., Grønli M. G., Di Blasi C.* Effect of sample origin, extraction, and hot water washing on the devolatilization kinetics of chestnut wood // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. P. 2356–2367.
- Vichnevsky S., Fuhr B., Melnichuk J.* Characterization of wood and non-wood mechanical pulps by differential thermal analysis // *J. Pulp & Paper Sci.* 2003. V. 29. N. 1. P. 17–20.

Thermal Analysis of Wood of the Main Tree Species of Central Siberia

S. R. Loskutov, O. A. Shapchenkova, A. A. Aniskina

V. N. Sukachev Institute of Forest, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch

Akademgorodok, 50/28, Krasnoyarsk, 660036 Russian Federation

E-mail: lsr@ksc.krasn.ru, sholga@ksc.krasn.ru, aniskina_a@ksc.krasn.ru

Thermal decomposition of wood from coniferous and deciduous species of Siberia has been studied using thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). The tree species were larch *Larix sibirica* Ledeb., Scots pine *Pinus sylvestris* L., spruce *Picea obovata* Ledeb., fir *Abies sibirica* Ledeb., Siberian pine *Pinus sibirica* Du Tour., birch *Betula pendula* Roth., and aspen *Populus tremula* L. Thermal analysis of wood samples was carried out under oxidative (air) and inert (argon) atmospheres from 25 to 700 °C at heating rates 10, 20, 40 °C · min⁻¹ (TG/DTG) and from 25 to 590 °C at heating rates 10, 40 °C · min⁻¹ (DSC). The stages of thermal decomposition, the temperature intervals, the mass loss, the mass loss rate, the temperature of DTG/DSC peaks, and heating effects were determined for each tree species. The kinetic thermal degradation parameters of wood were obtained by the Broido and Ozawa–Flynn–Wall models. The wood of coniferous and deciduous species of Siberia was characterized on the base of analysis of activation energy values at various stages of thermal decomposition and the relations of activation energy on conversion level of wood substance of different tree species, and also the comparison of mass loss at the same stages of thermal destruction, heating effects, residual mass and other parameters of TG/DTG, DSC. In our opinion, the results of this work present interest for researchers and specialists in the field of forest pyrology, wood science, dendrochemistry.

Keywords: *wood, thermal oxidative destruction, pyrolysis, thermogravimetry, kinetic characteristics, differential scanning calorimetry, thermal effects.*

How to cite: *Loskutov S. R., Shapchenkova O. A., Aniskina A. A. Thermal analysis of wood of the main tree species of Central Siberia // Sibirskij Lesnoj Zhurnal (Siberian Journal of Forest Science). 2015. N. 6: 17–30 (in Russian with English abstract).*