

УДК 543.57:674.03

DOI 10.48612/ntp/93nr-7aa4-78ga

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ СГОРАНИЯ ПРИРОДНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

С. В. МАСЛЕННИКОВ¹, А. И. ИЛЬЧЕВА², Д. С. РЫБИН²

¹ Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет,
Российская Федерация, г. Нижний Новгород.

² Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной службы
«Испытательная пожарная лаборатория» по Нижегородской области,
Российская Федерация, г. Нижний Новгород

E-mail: smaslenn@mail.ru, a.ilicheva@ipl.52.mchs.gov.ru, d.rybin@ipl.52.mchs.gov.ru

Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучен процесс окислительной термодеструкции различных частей березы повислой и ели обыкновенной (древесина, корка, луб, хвоя). Для всех образцов получены зависимости величины и скорости потери массы, а также дифференциального и интегрального теплового эффекта от температуры. По пикам кривых скорости потери массы и дифференциального теплового эффекта выявлены основные стадии процесса окислительного термического разложения перечисленных тканей в присутствии кислорода воздуха, а именно термическое удаление воды и других летучих веществ, пиролиз целлюлозы и гемицеллюлозы, а также окончательное окисление остатков лигнина и угля. Установлены закономерности потери массы и теплового эффекта в зависимости от стадии процесса, природы и химического состава изученных тканей. С использованием уравнения Бройдо определены энергии активации стадий процесса. Вычислены температуры воспламенения, максимальные скорости горения и выгорания для основных этапов термодеструкции, а также индексы воспламенения и горения. Установлена зависимость тепловых эффектов стадий окислительной термической деструкции от того, является растение листовым или хвойным, а также от природы изучаемой ткани.

Ключевые слова: термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, окислительная термодеструкция, древесина, корка, луб, береза, ель, параметры горения

ANALYSIS OF COMBUSTION PROCESSES OF NATURAL PLANT PARTS BY THERMOGRAVIMETRY AND DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY METHODS

S. V. MASLENNIKOV¹, A. I. ILICHEVA², D. S. RYBIN²

¹ Nizhny Novgorod Architectural and Construction University,
Russian Federation, Nizhniy Novgorod.

² Forensic expert institution of the Federal fire service «Test fire laboratory» in the Nizhniy Novgorod region,
Russian Federation, Nizhniy Novgorod

E-mail: smaslenn@mail.ru, a.ilicheva@ipl.52.mchs.gov.ru, d.rybin@ipl.52.mchs.gov.ru

Thermogravimetry and differential scanning calorimetry were used to study the oxidative thermal destruction of various parts of silver birch and Norway spruce (wood, bark, bast, and needles). Dependences on the magnitude and rate of mass loss, as well as the differential and integral thermal effects, were obtained for all samples as functions of temperature. The peaks of the mass loss rate and differential thermal effect curves were used to identify the main stages of oxidative thermal decomposition of these tissues in the presence of atmospheric oxygen. These stages include the thermal removal of water and other volatiles, the pyrolysis of cellulose and hemicellulose, and the final oxidation of lignin and carbon residues. Patterns of mass loss and thermal effect were established depending on the stage of the process and the nature and chemical composition of the tissues studied. The activation energies of the process stages were determined using the Broido equation. Ignition temperatures, maximum combustion and burnout rates for the main stages of thermal degradation, and ignition and combustion indices were calculated. The dependence of the thermal effects of the stages of oxidative thermal destruction on whether the plant is deciduous or coniferous, as well as on the nature of the tissue being studied, has been established.

Key words: thermogravimetry, differential scanning calorimetry, oxidative thermal degradation, wood, bark, bast, birch, spruce, combustion parameters

В последние годы значительное внимание уделяется изучению термических превращений природных материалов, в том числе древесины, с использованием методов термогравиметрии (ТГМ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Данная информация необходима для разработки технологий термического модифицирования древесины, технологий лесохимии, в т.ч. пиролиза, оценки пожароопасности природных веществ и материалов. Использование методов ТГМ и ДСК позволяет идентифицировать стадии термических превращений и их тепловой эффект, выделить температуры начала и окончания процесса, определить энергию активации. Большинство работ в данной области посвящены изучению термических превращений массива древесины. Так, в работе [1] рассматриваются термические превращения различных пород древесины, произрастающих в Сибирском регионе. В работе [2] методом термогравиметрического анализа исследованы процессы горения опилок лиственных (береза, липа, ольха, осина) и хвойных (ель, сосна) пород деревьев. По кривым термогравиметрии и дифференциального термического анализа определены температуры воспламенения и выгорания коксового остатка исследуемых образцов, а также индексы воспламенения и горения. В то же время распространение пламени в процессе природных пожаров определяется, в первую очередь, свойствами внешних тканей (корка, луб, хвоя) и мелких веток. Отличие химического состава внешних тканей дерева приводит к различному поведению в процессе термической деструкции. Также их термические свойства важны при переработке отходов лесозаготовок, а также при изготовлении биотоплива. Целью настоящей работы является сравнительный анализ процессов термодеструкции различных тканей хвойных и лиственных пород: собственно древесины, корки, луба и хвои, а также выявление зависимостей скоростей и тепловых эффектов процессов от природы растений и изучаемых тканей.

В настоящей работе исследовались следующие ткани лиственных и хвойных пород деревьев: древесина, корка и луб березы повислой (береза, *Bétula réndula*), корка, древесина и хвоя ели обыкновенной (ель, *Picea abies*). Под коркой подразумевается наружная часть коры деревьев. Под лубом понимается внутренняя часть коры, непосредственно прилегающая к древесине и ответственная за транспорт питательных веществ. Образцы были высушены в естественных условиях, влагосо-

исключением хвои) составляло до 10 %. Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия выполнены с помощью прибора STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSCH. Изученные образцы проанализированы в атмосфере воздуха при следующих условиях. Скорость нагрева $20\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ от $24\text{--}28\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $897\text{ }^{\circ}\text{C}$, масса образцов находилась в интервале $7.54\text{--}11.43\text{ мг}$, тигель Al_2O_3 . Калибровка осуществлялась по инструкции и с использованием реперных веществ, прилагаемых к прибору. Масса образцов для анализа определялась взвешиванием на встроенных весах прибора. Обработка результатов измерений осуществлялась с помощью программного обеспечения «NETZSCH Proteus – Термический анализ – Version 5.2.1». Дополнительная обработка данных была осуществлена в программе MS Excel.

Кривые скорости потери массы образцов (dM/dt) приведены на рис. 1 на примере древесины и луба березы.

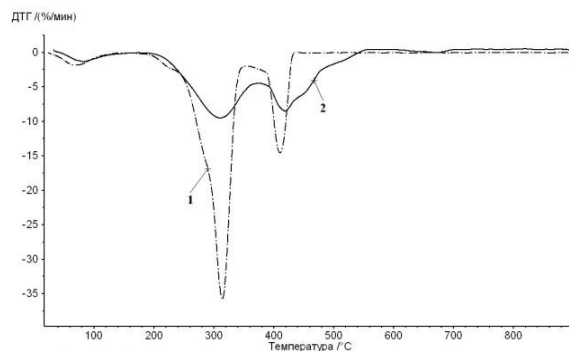


Рис. 1. Кривая ДТГ сердцевины березы (1) и луба березы (2) в условиях окислительной термодеструкции

Во всех случаях можно выделить три основных пика. Первый приходится на область до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и соответствует удалению из образцов остаточной влаги, а в случае хвои еще и компонентов эфирных масел [3]. Для всех образцов кроме хвои ели данный этап характеризуется небольшой (до 7 %) потерей массы и минимальным тепловым эндо-эффектом. В случае хвои ели потеря массы составляет 38 %, а на графике ДСК наблюдается более выраженный эндо-эффект – 775 Дж/г , что, вероятно, объясняется более высоким содержанием влаги, а также эфирных масел в образцах хвои [3]. Второй пик наблюдается, в зависимости от образца, в интервале $238\text{--}364\text{ }^{\circ}\text{C}$. Он характеризуется потерей массы образца $23,8\text{--}54,5\text{ }\%$, при

этом минимальные относительные потери наблюдаются у хвои ели, а максимальные – у древесины березы (табл. 1).

В табл. 1 приведены определенные в соответствии с методикой [4] значения времени и температуры воспламенения t_i и T_i , времени и

температуры выгорания t_b и T_b , времени и температуры максимальной скорости горения t_{max} и T_{max} , средняя и максимальная скорости горения (R_{mean} и R_{max}), а также индекс воспламенения и индекс горения для двух основных стадий сгорания образцов.

Таблица 1. Характеристики окислительной термической деструкции различных частей березы и ели

	Корка березы	Луб березы	Береза древесина	Ель древесина	Корка ели	Игла хвои
1-я стадия термодеструкции						
t_i , мин	12,8	11,6	12,8	12,9	12,3	11,1
t_{max} , мин	15,0	14,2	14,3	14,3	14,2	15,2
t_b , мин	16,1	15,9	14,9	14,8	15,2	16,7
T_i , °C	279	250	280	282	268	238
T_{max} , °C	334	313	315	315	313	338
T_b , °C	353	349	329	327	331	364
$T_b - T_i$, °C	74	99	49	45	63	126
Величина потери массы в данном интервале температур, %	35,0	35,0	54,5	41,2	34,5	23,8
R_{mean}	10,3	8,0	25,4	21,1	12,6	4,3
R_{max}	14,3	10,3	45,6	32,7	18,3	5,5
Индекс воспламенения	0,059	0,045	0,215	0,026	0,026	0,059
Индекс горения, $\cdot 10^6$	5,35	4,00	44,90	0,98	0,98	5,35
2-я стадия термодеструкции						
t_i , мин	20,1	18,5	18,4	19,3	19,4	20,1
t_{max} , мин	20,5	19,2	19,0	20,0	19,9	22,2
t_b , мин	21,0	22,5	19,7	21,0	21,1	24,0
T_i , °C	431	400	396	414	417	431
T_{max} , °C	439	413	410	430	428	473
T_b , °C	450	477	425	449	452	507
$T_b - T_i$, °C	19	77	29	35	35	76
Величина потери массы в данном интервале температур, %	13,0	27,7	16,6	17,9	17,5	14,5
R_{mean}	9,2	6,8	12,1	10,1	10,2	3,8
R_{max}	18,1	11,0	16,0	14,9	15,2	5,0
Индекс воспламенения	0,042	0,026	0,043	0,026	0,026	0,059
Индекс горения, $\cdot 10^6$	1,99	0,98	2,90	0,98	0,98	5,35

Наблюдаемые закономерности, по всей вероятности, связаны с тем, что второй пик скорости в целом соответствует разложению гемицеллюлоз и целлюлоз [1]. При этом, согласно [5] содержание целлюлоз и гемицеллюлоз в хвойных породах ниже по сравнению с лиственными, чем, вероятно, и объясняется меньшая потеря массы древесины ели по сравнению с

березой. Согласно тому же источнику, содержание целлюлозы и гемицеллюлозы в корке и лубе существенно ниже по сравнению с древесиной. Это объясняет более низкую потерю массы коры по сравнению с древесиной, как в случае березы, так и в случае ели.

Третий пик наблюдается в интервале температур 396–506 °C, он связан с

завершением термодеструкции целлюлозы и лигнина и сгоранием образовавшегося в процессе термического разложения древесного угля [1]. Наибольшей потерей массы в данном температурном интервале характеризуется луб березы (табл. 1), для остальных образцов эта величина имеет сопоставимое значение.

Обращает на себя внимание тот факт, что кривые ДТГ для луба березы имеют намного более широкие пики более сложной формы по сравнению с древесиной (рис. 1). Это может быть объяснено отличиями в химическом составе, а именно, высоким содержанием суберина в лубе. Также свои особенности имеет кривая ДТГ хвои ели (рис. 2).

Она характеризуется большим пиком в области 93-98 °С, обусловленным удалением воды и других летучих веществ и широкой областью термодеструкции без выраженных пиков в интервале 200-450 °С. Особенности термической деструкции луба березы и хвои ели, а также их связь с химическим составом обсуждаются ниже.

Энергия активации была рассчитана при помощи уравнения Бройдо [1], путем определения угла наклона графика $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{y} \right) \right] - \frac{1}{T}$ где Y – массовая доля неразложившейся части образца, T – абсолютная температура, K .

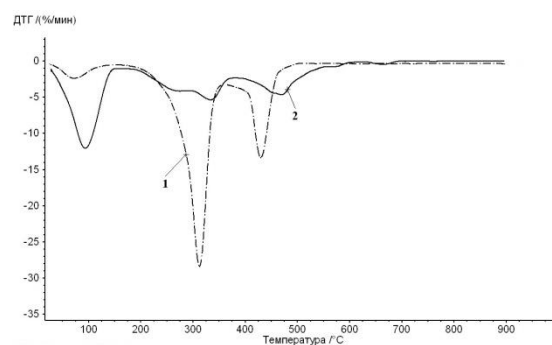


Рис. 2. Кривая ДТГ сердцевины ели (1) и хвои ели (2) в условиях окислительной термодеструкции

Энергия активации рассчитана как:

$$E_a = R \cdot \alpha, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, α – тангенс угла наклона прямой в координатах $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{y} \right) \right] - \frac{1}{T}$.

Энергии активации приведены в табл. 2.

В табл. 3 приведены максимумы температуры экзо-эффектов на кривых ДСК, а также интегральные экзо-эффекты сгорания образцов (табл. 3).

Таблица 2. Энергия активации термических превращений различных частей березы и ели

Образец	Температурный интервал, °С	Энергия активации, кДж/моль	Степень превращения, %
Древесина ели	260-305	38,1	87,5-58,5
	325-390	20,7	39,9-26,2
	420-485	267,5	19,7-0,5
Корка ели	273-313	36,4	80,6-55,0
	323-398	27,8	51,5-30,6
	418-493	121,3	25,8-3,5
Игла хвои	133-223	2,0	62,1-57,9
	288-388	21,0	48,3-29,5
	423-578	62,7	24,9-4,6
Древесина березы	265-315	58,7	87,4-46,8
	330-400	23,5	26,3-16,2
	405-420	402,4	12,5-2,8
Корка березы	234-424	33,4	95,0-34,0
	434-524	138,9	31,0-2,3
Луб березы	243-398	29,3	89,8-40,7
	403-518	71,2	39,3-8,2
	628-673	22,2	6,6-5,7

Таблица 3. Тепловой эффект термических превращений различных частей березы и ели

Образец	Температурный интервал, °C	Температура максимума экзотермы – 1, °C (величина пика)	Q_1 , мВт/мг	Температура максимума экзотермы – 2, °C, (величина пика)	Q_2 , мВт/мг	Экзоэффект, Дж · г ⁻¹
Береза (древесина)	185-450	329,9	26,42	426,5	34,75	6314
Береза (корка)	189-529	345,6	19,55	446,6; 474,2	42,09	11056
Береза (луб)	188-553	341,8	17,98	420,0; 436,4	28,34	11564
Ель (древесина)	180-505	332,7	16,35	435,0	24,55	5547
Ель (корка)	168-528	327,6	19,26	435,9	34,54	9564
Ель (хвоя)	148-633	-		478,0	16,20	8491

Выраженный эндо-эффект на кривых ДСК наблюдается у хвои ели (-775 Дж/г) при минимуме 98,1 °C со значением 2964 мВт/мг. Это связано с более высоким содержанием влаги, а также присутствием летучих компонентов эфирных масел в хвойных породах [3], которые удаляются с поглощением тепла. На кривой ДСК хвои наблюдается основной максимум при температуре 478 °C.

Особенностью кривой ДСК хвои (рис. 3) являются «сглаженные» пики.

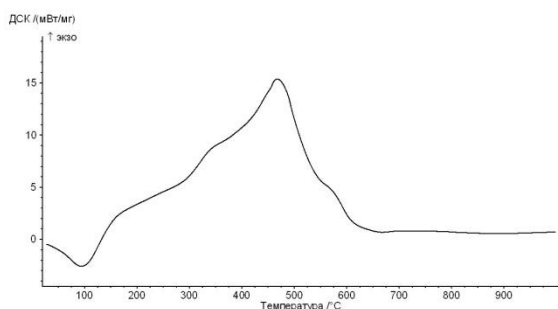


Рис. 3. Кривая ДСК хвои ели в условиях окислительной термодеструкции

Это, по всей вероятности, обусловлено отличием химического состава хвои от коры и древесины. Так, согласно [4] содержание экстрактивных веществ в ней более чем в 10 раз превышает аналогичный показатель для древесины. При этом в состав водного экстракта входят фенольные соединения, дубильные вещества, углеводы, карбоновые кислоты, азотсодержащие соединения, некоторые витамины. Среди веществ, экстрагируемых органическими растворителями, присутствуют эфирные масла, каротиноиды, фосфолипиды, зеленые пиг-

менты, витамины. Широкий спектр соединений с различными температурами термической деструкции приводит к «размыванию» пиков ДСК. Анализ вторых производных кривых ДСК показывает дополнительные пики при температурах 358 °C и 568 °C.

У остальных образцов наблюдаются два пика экзо-эффекта: один в области 330-346 °C, второй – 420-478 °C. По времени и температуре они близки к наблюдаемым максимумам убыли массы. Термические превращения корки характеризуются более высоким тепловым эффектом по сравнению с массивом древесины как в случае березы, так и в случае ели. Максимальный тепловой экзо-эффект (более 11 кДж/г) наблюдается у корки и луба березы. Также они характеризуются максимальными величинами пиков. Кривые ДСК корки и луба березы содержат дополнительные пики в области 420-460 °C (479 °C для корки; 418 °C и 455 °C для луба). Основной особенностью химического состава корки березы является высокое содержание суберина [6], содержание которого в бересте может достигать 33 %. Суберин является биополимером – сложным эфиром, содержащим глицериновый остаток, а также ароматические и алифатические группы [7]. Суберин придает клеточной стенке гидрофобные свойства, препятствует проникновению через неё воды и газов, снижает теплопроводность. Согласно [7] термическое разложение суберина происходит в температурном интервале 200-400 °C и протекает в 4 этапа, что может объяснять дополнительные пики на кривой ДСК корки березы, а также описанные ранее «размытые» пики на кривой ДТГ (рис. 1).

Выводы

Тепловой эффект окислительной термической деструкции лиственных пород (березы) превышает таковой для хвойных пород (ель). Тепловой эффект сгорания внешних тканей (корки и луба) существенно выше по сравнению с древесиной той же породы. При этом процессы с участием внешних тканей имеет более

низкую энергию активации по сравнению с массивом древесины. Отличие химического состава коры и хвои (в случае коры березы – наличие суберина, в случае хвои – большое количество разнообразных экстрактивных веществ) приводит к размыванию пиков на кривых ДТГ и ДСК.

Список литературы

1. Лоскутов С. Р., Шапченкова О. А., Анискина А. А. Термический анализ древесины основных лесобразующих пород средней Сибири // Сибирский лесной журнал. 2015. № 6. С. 17–30.

2. Термогравиметрический анализ опилок лиственных и хвойных пород деревьев / Н. Ш. Лебедева, Е. П. Гришина, Д. Г. Снегирев [и др.] // Современные проблемы гражданской защиты. 2023. № 3(48). С. 83–88.

3. Сравнительный анализ летучих веществ хвои пятихвойных сосен северной и восточной Евразии / Д. В. Домрачев, Е. В. Карпова, С. Н. Горошкевич [и др.] // Химия растительного сырья. 2011. № 4. С. 89–98.

4. Термогравиметрический анализ горения каменных углей Республики Хакасия, сосновых опилок и их смесей / А. В. Жуйков, А. И. Матюшенко, П. Н. Кузнецов [и др.] // Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия: Техника и Технологии. 2021. № 14(6). С. 611–622.

5. Тарасов С. М., Кононов Г. Н. Комплексная химическая переработка древесины. Технология лесохимических и гидролизных производств. Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки 18.03.01, 18.04.01. М.: ФГБОУ ВО МГУЛ, 2016. 122 с.

6. Ведерников Д. Н., Шабанова Н. Ю., Роцин В. И. Изменение химического состава корки и луба березы повислой *Betula Pendula* Roth. (Betulaceae) по высоте дерева // Химия растительного сырья. 2010. № 2. С. 43–48.

7. Выделение и применение суберина из бересты коры березы / И. Г. Судакова, Н. В. Гарынцева, И. П. Иванов [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2012. Т. 5. № 2. С. 168–177.

of Central Siberia]. *Sibirskiy lesnoy zhurnal*, 2015, issue 6, pp. 17–30.

2. Termogravimetricheskij analiz opilok listvennykh i khvoynykh porod derev'yev [Thermogravimetric analysis of sawdust of deciduous and coniferous trees] / N. Sh. Lebedeva, E. P. Grishina, D. G. Snegirev [et al.]. *Sovremennyye problemy grazhdanskoj zashchity*, 2023, vol. 48, issue 3, pp. 83–88.

3. Sravnitel'nyy analiz letuchikh veshchestv khvoi pyatikhvoynykh sosen severnoy i vostochnoy Yevrazii [Comparative analysis of substances in the needles of five-needle pines of northern and eastern Eurasia] / D. V. Domrachev, E. V. Karpova, S. N. Goroshkevich [et al.]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2011, issue 4, pp. 89–98.

4. Termogravimetricheskij analiz goreniya kamennykh ugley Respubliki Khakasiya, sosnovykh opilok i ikh smesey [Thermogravimetric analysis of the combustion of Khakassia coal, pine sawdust and their blends] / A. V. Zhuikova, A. I. Matyushenko, P. N. Kuznetsov [et al.]. *Zhurnal Sibirskogo Federal'nogo Universiteta. Seriya: Tekhnika i Tekhnologii*, 2021, vol. 14, issue 6, pp. 611–622.

5. Tarasov S. M., Kononov G. N. Kompleksnaya khimicheskaya pererabotka drevesiny. Tekhnologiya lesokhimicheskikh i gidroliznykh proizvodstv. Uchebno-metodicheskoye posobiye dlya studentov napravleniya podgotovki 18.03.01, 18.04.01 [Complex chemical processing of wood. Technology of forest chemical and hydrolysis production. Study guide for students of the training program 18.03.01, 18.04.01]. Moscow: FGBOU VO MGUL, 2016, 122 p.

6. Vedernikov D. N., Shabanova N. Yu., Roshchin V. I. Izmeneniye khimicheskogo sostava korki i luba berezy povisloy *Betula Pendula* Roth. (Betulaceae) po vysote dereva [Changes in the chemical composition of the bark and bast of silver birch *Betula Pendula* Roth. (Betulaceae) with tree height]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2010, issue 2, pp. 43–48.

7. Vydeleniye i primeneniye suberina iz beresty kory berezy [Isolation and application of suberin from outer birch-bark] / I. G. Sudakova, N. V. Garyntseva, I. P. Ivanov [et al.]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Khimiya*, 2012, issue 5, pp. 168–177.

References

1. Loskutov S. R., Shapchenkova O. A., Aniskina A. A. Termicheskiy analiz drevesiny osnovnykh lesoobrazuyushchikh porod sredney Sibiri [Thermal analysis of wood of the main tree species

Масленников Станислав Владимирович

Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет,
Российская Федерация, г. Нижний Новгород

доктор химических наук, профессор кафедры техносферной безопасности

E-mail: smaslenn@mail.ru

Maslennikov Stanislav Vladimirovich

Nizhny Novgorod State Architectural and Construction University,

Russian Federation, Nizhniy Novgorod

doctor of chemical sciences, professor of the technosphere safety department

E-mail: smaslenn@mail.ru

Ильичева Алена Игоревна

Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по Нижегородской области,

Российская Федерация, г. Нижний Новгород

кандидат химических наук, начальник сектора аттестации экспертов

E-mail: a.ilicheva@ipl.52.mchs.gov.ru

Ilicheva Alena Igorevna

Forensic expert institution of the Federal fire service «Test fire laboratory» in the Nizhniy Novgorod region,
Russian Federation, Nizhniy Novgorod

candidate of chemical sciences, the chief of the expert attestation sector

E-mail: a.ilicheva@ipl.52.mchs.gov.ru

Рыбин Дмитрий Сергеевич

Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по Нижегородской области,

Российская Федерация, г. Нижний Новгород

старший инженер сектора исследовательских и испытательных работ
в области пожарной безопасности

E-mail: d.rybin@ipl.52.mchs.gov.ru

Rybin Dmitriy Sergeevich

Forensic expert institution of the Federal fire service «Test fire laboratory» in the Nizhniy Novgorod region,
Russian Federation, Nizhniy Novgorod

the engineer of the fire safety research and testing sector

E-mail: d.rybin@ipl.52.mchs.gov.ru