

Беспламенное горение древесины: параметры макрокинетики пиролиза и термоокислительного разложения

© Е. Ю. Круглов[✉], Р. М. Асеева

Академия Государственной противопожарной службы МЧС России
(Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4)

РЕЗЮМЕ

Введение. Беспламенному, тлеющему горению подвержены многие материалы: уголь, хлопок, торф, карбонизирующиеся полимеры и пр. Пожарная опасность тлеющего горения органических материалов состоит в том, что для инициирования процесса горения достаточно низкокалорийных источников зажигания, процесс носит скрытый характер, что затрудняет его обнаружение, и может самопроизвольно перейти в пламенный.

Цель и задачи. Цель настоящей работы состояла в определении параметров макрокинетики пиролиза и термоокислительного разложения древесины разных видов хвойных и лиственных пород методами термического анализа.

Методы. Образцы исследовали методами термического анализа в инертной и воздушной среде. Для этого использовали автоматизированную модульную систему Du Pont-9900, включающую термовесы ТГА-951, дифференциально-сканирующий калориметр ДСК-910.

Результаты. В работе установлено, что пиролиз основных компонентов древесины (гемицеллюлозы и целлюлозы) протекает по механизму нуклеации и росту ядер по закону случая R ($n = 1$) с энергиями активации, близкими по порядку величины для разных пород (98–136 кДж/моль — для гемицеллюлоз и 203–233 кДж/моль — для целлюлозы). На стадиях термоокислительного разложения компонентов древесины и гетерогенного окисления карбонизованного продукта механизмом, контролирующим процесс, становится диффузия типа D3 (D4) в сферической геометрии. Эффективная энергия активации разложения гемицеллюлоз снижается до 90,9–95,8 кДж/моль, а целлюлозы — до 138,3–160,9 кДж/моль. В беспламенное, тлеющее горение материала существенный вклад вносит реакция гетерогенного окисления карбонизованных продуктов. Она является диффузионно-контролируемой и характеризуется высокими значениями энергии активации (до 285 кДж/моль). **Вывод.** Результаты работы позволяют оценить макрокинетические параметры пиролиза и термоокислительного разложения древесины разных пород при беспламенном горении. Полученные данные могут использоваться как основные параметры при моделировании гетерогенного горения древесины разных пород в зданиях.

Ключевые слова: тлеющее горение; термическое поведение; макрокинетические параметры; пиролиз древесины; термогравиметрический анализ.

Благодарности: Авторы выражают благодарность Ю. К. Нагановскому за помощь в проведении экспериментов по термическому анализу.

Для цитирования: Круглов Е. Ю., Асеева Р. М. беспламенное горение древесины: параметры макрокинетики пиролиза и термоокислительного разложения // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. — 2020. — Т. 29, № 1. — С. 43–54. DOI: 10.18322/PVB.2020.29.01.43-54.

✉ Круглов Евгений Юрьевич, e-mail: 89268196698@mail.ru

Flameless burning of wood: parameters of macrokinetics of pyrolysis and thermo-oxidative decomposition

© Evgeniy Yu. Kruglov[✉], Roza M. Aseeva

State Fire Academy of Emercom of Russia
(Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation)

ABSTRACT

Introduction. Many materials are subject to flameless, smoldering combustion: coal, cotton, peat, carbonizing polymers, etc. The fire hazard of smoldering burning of organic materials is that low-calorie ignition sources are sufficient to initiate the combustion process, the process is hidden, making it difficult to detect, and can spontaneously turn into a fiery one.

Purpose and objectives. The purpose of this work was to determine the macrokinetics of pyrolysis and thermo-oxidative decomposition of wood of different types of conifers and deciduous species by thermal analysis.

Methods. Samples were investigated by thermal analysis in an inert and air environment. For this, we used the automated modular system Du Pont-9900, including the TGA-951 thermobalance, and the DSK-910 differential scanning calorimeter.

Results. It was found that the pyrolysis of the main components of wood (hemicellulose and cellulose) proceeds according to the nucleation and growth mechanism of nuclei according to the case law R ($n = 1$) with activation energies close in order of magnitude for different species (98–136 kJ/mol for hemicelluloses and 203–233 kJ/mol for cellulose). At the stages of thermooxidative decomposition of wood components and heterogeneous oxidation of the carbonized product, diffusion of the D3 (D4) type in spherical geometry becomes the mechanism controlling the process. The effective activation energy of the decomposition of hemicelluloses is reduced to 90.9–95.8 kJ/mol, and of cellulose to 138.3–160.9 kJ/mol. The reaction of heterogeneous oxidation of carbonized products makes a significant contribution to the flameless, smoldering combustion of the material. It is diffusion-controlled and is characterized by high values of activation energy (up to 285 kJ/mol).

Conclusion. The results of the work make it possible to evaluate the macrokinetic parameters of pyrolysis and thermooxidative decomposition of wood of different species during flameless combustion. The obtained data can be used as the main parameters for modeling the heterogeneous combustion of wood of different species in buildings.

Keywords: smoldering combustion; thermal behavior; macrokinetic parameters; wood pyrolysis; thermogravimetric analysis.

Acknowledgements: The authors are grateful to Yuriy K. Naganovskiy for help in conducting thermal analysis experiments.

For citation: E. Yu. Kruglov, R. M. Aseeva. Flameless burning of wood: parameters of macrokinetics of pyrolysis and thermo-oxidative decomposition. *Pozharovzryvbezopasnost/Fire and Explosion Safety*, 2020, vol. 29, no. 1, pp. 43–54 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2020.29.01.43-54.

✉ Evgeniy Yuryevich Kruglov, e-mail: 89268196698@mail.ru

Введение

Беспламенное горение является одним из типов физико-химического процесса горения материальной субстанции. В его основе лежат самоускоряющиеся, самораспространяющиеся гетерогенные экзотермические реакции, которые протекают на межфазной поверхности твердых веществ [1]. Этот тип горения часто встречается в природе и широко используется в технологии получения разной ценной продукции [2–5]. Он может очень значительно различаться по условиям реализации, исходным веществам и материалам, своим характеристикам: от медленного низкотемпературного горения пористых органических сред (тлеющее горение — smoldering) до экстремально быстрого высокотемпературного процесса “твердопламенного горения” неорганических веществ (самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [4, 5]). Пожарную опасность представляют самопроизвольные, неконтролируемые процессы горения.

Не только древесина, но и многие другие материалы подвержены беспламенному, тлеющему горению. Это уголь, хлопок, бумага, торф, растительная биомасса, опилки, карбонизирующиеся полимеры и пр. Пожарная опасность тлеющего горения органических материалов состоит в том, что для инициирования процесса горения достаточно наличие низкокалорийных источников зажигания, процесс носит скрытый характер, что затрудняет его обнаружение, и может самопроизвольно перейти в пламенный. При этом сама реакция тления служит источником как газообразного топлива, так и локального импульса его поджига, инициируя новые пожары. Тлеющее

горение сопровождается образованием значительного количества дыма и токсичных газов, которые загрязняют окружающую среду и создают угрозу для всего живого [6–8].

По сообщению ТАСС РФ, только в июле — августе 2010 г. из-за аномально высокой температуры во многих регионах страны было зафиксировано 34,8 тысяч очагов тления торфяных и инициированных ими лесных пожаров общей площадью около 2 млн. га. От смога и пожаров пострадали 17 регионов страны, более 2,3 тысяч семей остались без крова, более 60 чел. погибли в огне и от отравления продуктами горения, ущерб был оценен в 85,5 млрд. руб. [9]. К сожалению, в РФ (в отличие, например, от США) отсутствует системная регистрация статистики пожаров, инициированных источниками тлеющего горения.

Баланс между скоростью тепловыделения за счет гетерогенной реакции древесины с кислородом воздуха и скоростью тепловых потерь из зоны реакции определяет режим тлеющего горения. Древесина представляет собой природный композиционный материал. По сравнению с другими пористыми материалами она обладает относительно высокой объемной плотностью, более низкой пористостью и проницаемостью для кислорода воздуха, анизотропностью свойств. Это обстоятельство сказывается на характеристиках тлеющего горения древесины. Анализ пожаров, связанных с воспламенением деревянных конструкций, через которые проходили трубы горячего водяного или парового отопления, выявил самую низкую пороговую температуру 77 °C [10]. Эта температура соответствует началу обугли-

вания древесины вследствие многолетнего контакта ее с горячими трубами и ограниченного доступа кислорода воздуха, а также инициированию тлеющего горения древесины [10]. Инициирование тлеющего горения других пористых материалов требует в несколько раз меньшего по величине внешнего теплового потока, чем инициирование пламенного горения. Так, при контактном нагреве критическая плотность теплового потока для инициирования тлеющего горения вспененного полиуретана составляет 2 кВт/м², а пламенного — 8 кВт/м² [11, 12].

Пиролиз и термоокислительное разложение древесины, приводящие к образованию кокса, его последующая реакция с кислородом воздуха являются важными составляющими процесса тлеющего горения древесины. Для моделирования процесса тления и предсказания скорости его распространения, условий затухания или перехода в пламенное горение необходимо знать количественные макрокинетические параметры указанных выше реакций.

Цель настоящей работы состояла в определении параметров макрокинетики пиролиза и термоокислительного разложения древесины разных видов хвойных и лиственных пород методами термического анализа. Большое внимание уделено выявлению различий в термическом поведении карбонизованных остатков, образующихся в разных условиях нагрева древесины, в том числе при стандартном режиме пожара.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования были образцы древесины двух видов хвойной (ель, сосна) и двух разновидностей лиственной (береза, дуб) пород из средней полосы России, часто применяемых в строительстве каркасных деревянных зданий и сооружений в качестве конструктивных и отделочных материалов. Для термического анализа [13] образцов в инертной и воздушной средах использовали автоматизированную модульную систему Du Pont-9900, включающую термовесы ТГА-951, дифференциально-сканирующий калориметр ДСК-910 и компьютер со специальным программным обеспечением. Масса образцов составляла 3,5–8,0 мг, расход воздуха или азота — 50 мл/мин, скорость нагрева — 5; 10 и 20 °С/мин. В динамическом режиме ТГ-испытания проводили сначала в инертной атмосфере до 750 °С, а далее в среде воздуха — до 850 °С. ДСК-кривые в азоте получены при скорости нагрева 10 °С/мин. Для термического анализа использовали также образцы кокса, образующегося на поверхности древесины сосны при одностороннем нагреве в поперечном к ориентации волокон направлении в условиях стандартного режима пожара. Огневые испытания были проведены в лабораторной установке “Огневая

печь” (на кафедре пожарной безопасности в строительстве Академии ГПС МЧС России).

Теоретические основы

При расчете эффективных кинетических параметров пиролиза и окислительного разложения образцов древесины выявленные стадии деструкции индивидуальных компонентов считали самостоятельными частями общих кривых со степенью превращения α от 0 до 1. Каждая стадия деструкции подчиняется температурной зависимости по закону Аррениуса:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (1)$$

где α — степень превращения;

T — температура, К;

A — предэкспоненциальный множитель;

β — скорость нагрева, °С/мин;

E — энергия активации;

R — универсальная газовая постоянная,

Дж/(моль·К);

$f(\alpha)$ — функция, определяющая механизм разложения вещества;

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_k}; \quad (2)$$

m_0 , m_t , m_k — масса вещества соответственно в начальный, текущий и конечный моменты времени на рассматриваемой стадии разложения.

Разделение переменных и интегрирование уравнения (1) дают возможность применить интегрированную функцию степени превращения $g(\alpha)$ для расчета кинетических параметров разложения древесины. В данном случае было использовано уравнение с аппроксимацией решения интеграла температурной зависимости по Горбачеву как наиболее точное [14]:

$$g(\alpha) = \left\{ A \frac{RT^2}{\beta} (E + 2RT) \right\} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (3)$$

Функцию $g(\alpha)$, характеризующую механизм разложения вещества, оценивали по методу Criado [15] по табулированным значениям приведенной скорости разложения V , т. е. отнесенной к скорости полураспада вещества $\alpha = 0,5$:

$$V = \left(\frac{T}{T_{0,5}} \right)^2 \frac{d\alpha/dt}{(d\alpha/dt)_{0,5}}, \quad (4)$$

а также по степени превращения, соответствующей максимальной скорости разложения $\alpha_{\max}$ [16].

Так как величина $(T/T_{0,5})^2$ близка к 1, приведенную скорость V легко определить по соотношению расстояний соответствующих точек на ДТГ-кривой от базовой линии. В работе [14] даны табулирован-

ные значения $\alpha_{\max}$ и приведенных скоростей разложения V при $\alpha = 0,75$ и $\alpha = 0,8$, которые присущи разным механизмам процесса разложения вещества.

Процедура определения параметров макрокинетики разложения образцов древесины в разных средах включала три этапа. На первом этапе ТГ- и ДТГ-кривые, полученные при одной из скоростей нагрева, использовали в целях установления механизма процесса разложения и определения функции $g(\alpha)$. Поэтому экспериментально найденные значения $\alpha_{\max}$ и V при $\alpha = 0,75$ для основных стадий разложения древесины сравнивали с табулированными. Построение анаморфоз в координатах $\lg[g(\alpha)/T^2] - 1/T$ по кривым, полученным при одной скорости нагрева, позволяет определить макрокинетические параметры исследуемого образца. Однако для получения надежной реалистичной картины процесса разложения объекта необходим анализ его термического поведения при разных скоростях нагрева. Подобный подход был использован нами при определении кинетических параметров термоокисления пенополимеров карбонизирующегося типа [16–19].

На втором этапе определяли эффективную энергию активации по так называемому методу мультиплетной скорости нагрева по Киссинджеру [20] в координатах $\ln(\beta/T_{\max}^2) - 1/T_{\max}$ (здесь $T_{\max}$ — температура, соответствующая максимальной скорости разложения конкретно рассматриваемой стадии).

На третьем этапе рассчитывали предэкспоненциальный множитель, зная функцию $g(\alpha)$ и ее значение при $\alpha_{\max}$. В частности, из уравнения (3) следует:

$$\lg A = \lg \frac{g(\alpha)}{T_{\max}^2} + \lg \beta \frac{E + 2RT_{\max}}{R} + \frac{E}{RT_{\max}} \lg e. \quad (5)$$

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены для сравнения ТГ- и ДТГ-кривые разложения образцов древесины при их нагреве в азоте со скоростью 20 °С/мин до 500 °С (участок, связанный с испарением воды, на графике не показан). У лиственных образцов древесины на кривых ДТГ очень четко выражена низкотемпературная область в виде плеча или не полностью проявленного пика. У образцов же древесины хвойных пород в этой области заметны лишь перегибы при немного более высокой температуре. Такой характер кривых ДТГ обусловлен тем, что температурные интервалы разложения компонентов древесины — гемицеллюлоз и целлюлозы в той или иной степени перекрывают друг друга. Основные ДТГ пики связаны с разложением целлюлозы. В температурной области выше 400 °С разложение идет почти с постоянной скоростью и, как считают некоторые исследователи [21], связано с участием лигнина в обугливание древесины. Для уточнения характера про-

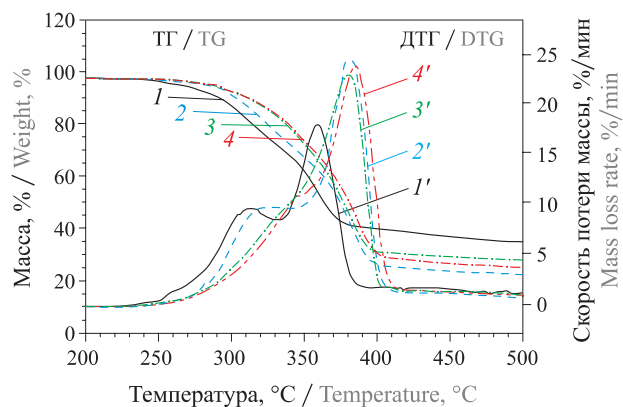


Рис. 1. Сравнение ТГ (1, 2, 3, 4) и ДТГ (1', 2', 3', 4') кривых пиролиза образцов древесины разных видов при скорости нагрева 20 °С/мин: 1, 1' — дуб; 2, 2' — береза; 3, 3' — ель; 4, 4' — сосна

Fig. 1. Comparison of the TG (1, 2, 3, 4) and DTG (1', 2', 3', 4') curves of the pyrolysis of wood samples of different types at a heating rate of 20 °C/min: 1, 1' — oak; 2, 2' — birch tree; 3, 3' — spruce; 4, 4' — pine

цесса разложения древесины целесообразно провести анализ вторых производных скорости потери массы, а также применить метод симметричных гауссиан для выделения температурных зон разложения компонентов древесины [22]. Используя реперные температурные точки, соответствующие зонам разложения компонентов древесины, можно оценить примерный химический состав испытуемого образца древесины.

Например, образец дуба, на ДТГ-кривых которого особенно хорошо проявляется плечо скорости разложения гемицеллюлоз (рис. 2), содержит около 7 % экстрактивных веществ, 60 % холоцеллюлозы, в том числе до 14 % гемицеллюлоз, и 25 % лигнина

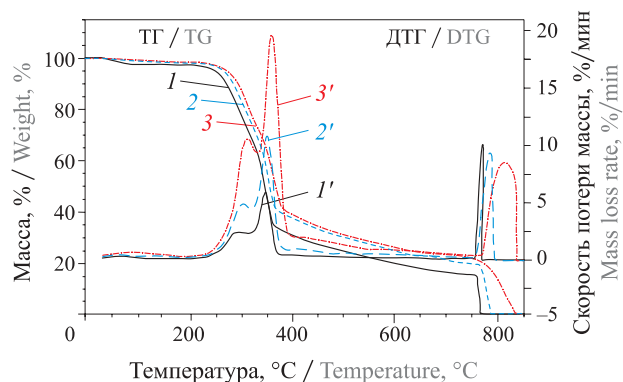


Рис. 2. ТГ (1, 2, 3) и ДТГ (1', 2', 3') кривые пиролиза древесины дуба при нагреве со скоростью 5 °С/мин (1, 1'), 10 °С/мин (2, 2'), 20 °С/мин (3, 3') в азоте до 750 °С и затем в среде воздуха до 850 °С

Fig. 2. TG (1, 2, 3) and DTG (1', 2', 3') curves of pyrolysis of oak wood when heated at speeds 5 °C/min (1, 1'), 10 °C/min (2, 2'), 20 °C/min (3, 3') in nitrogen up to 750 °C and then in air up to 850 °C

(по разности). Каждый компонент вносит разный вклад в образование карбонизованного остатка. Наибольший вклад принадлежит лигнину, содержащему в своей молекулярной структуре ароматические ядра и ненасыщенные группы [23].

Смена атмосферы при термическом анализе образцов древесины дает возможность определить макрокинетические параметры окисления образующихся при пиролизе карбонизованных продуктов.

В окислительной среде разложение образцов древесины начинается при более низкой температуре. При этом у образцов лиственных пород остается хорошо выраженным “плечо” гемицеллюлоз на кривых ДТГ (рис. 3). При нагревании выше 400 °C наблюдается пик, связанный с активным окислением кокса.

У образцов хвойных видов древесины перегибы на ДТГ-кривых становятся менее выраженными (рис. 4). Возрастает соотношение интенсивностей пиков окисления кокса и первичного разложения древесины. Это указывает на усиление окислитель-

ного направления реакций разложения древесины хвойных пород.

В табл. 1 и 2 приведены результаты определения макрокинетических параметров пиролиза и термоокислительной деструкции (ТОД) образцов древесины.

Химический состав разных пород древесины сказывается на их термическом поведении. Известно, что экстрактивные составляющие представляют собой сложную смесь в основном низкомолекулярных органических соединений различных классов. В зависимости от породы и разновидности древесины, региона произрастания растений количество этих веществ может сильно меняться [24]. Они могут не только улетучиваться в результате испарения, но и подвергаться деструкции, катализировать или ингибировать реакции других составляющих древесины. В испытуемых в настоящей работе образцах древесины содержание экстрактивных веществ относительно невелико, поэтому главное внимание

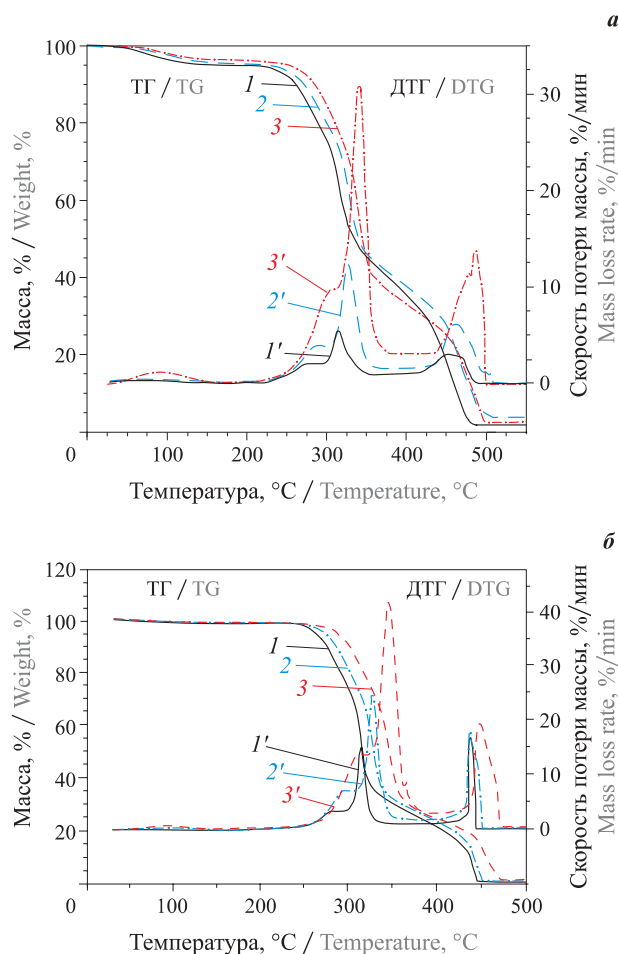


Рис. 3. ТГ (1, 2, 3) и ДТГ (1', 2', 3') кривые разложения древесины дуба (а) и березы (б) при нагреве на воздухе со скоростью 5 °C/мин (1, 1'); 10 °C/мин (2, 2') и 20 °C/мин (3, 3')

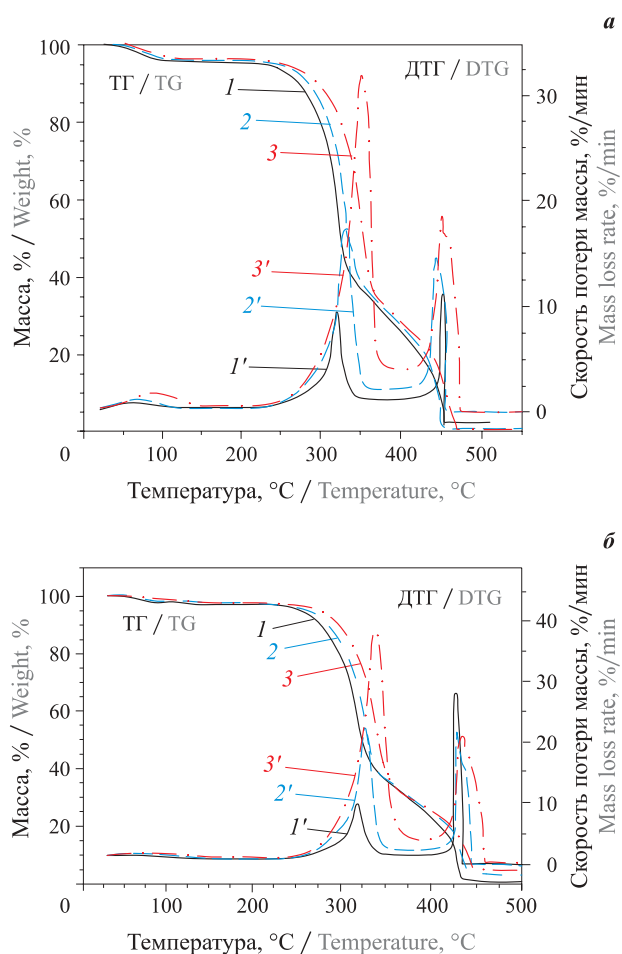


Рис. 4. ТГ (1, 2, 3) и ДТГ (1', 2', 3') кривые разложения древесины сосны (а) и ели (б) при нагреве на воздухе со скоростью 5 °C/мин (1, 1'); 10 °C/мин (2, 2') и 20 °C/мин (3, 3')

Таблица 1. Температурные показатели и макрокинетические параметры пиролиза древесины разных видов
Table 1. Temperature indicators and macrokinetic parameters of different types of wood pyrolysis

Показатель / Index	Сосна Pine	Ель Spruce	Береза Birch tree	Дуб Oak
Плотность, кг/м ³ / Density, kg/m ³	462	395	573	629
Температура начала пиролиза T_n , °C / Pyrolysis start temperature T_{pyr} , °C	170	165	165	160
Максимальная температура разложения гемицеллюлозы $T_{\max \text{ гц}}$, °C Maximum decomposition temperature of hemicellulose $T_{\max \text{ hem}}$, °C	350	347	323	313
Максимальная температура разложения целлюлозы $T_{\max \text{ цел}}$, °C Maximum cellulose decomposition temperature $T_{\max \text{ cel}}$, °C	389	385	376	363
Коксовый остаток*, % / Coke residue*, %	23,0	25,0	20,0	32,0
Энергия активации реакции разложения гемицеллюлозы $E_{\text{гц}}$, кДж/моль Activation energy of the decomposition of hemicellulose E_{hem} , kJ/mol	101,8	98,2	136,6	105,8
Предэкспоненциальный множитель реакции разложения гемицеллюлозы $\lg A_{\text{гц}}$, мин ⁻¹ Preexponential factor for the decomposition reaction of hemicellulose $\lg A_{\text{hem}}$, min ⁻¹	8,202	7,028	11,923	8,570
Механизм пиролиза гемицеллюлозы / Pyrolysis mechanism of hemicellulose	R(1)	D4	R(1)	R(1)
Энергия активации реакции разложения целлюлозы $E_{\text{цел}}$, кДж/моль Activation energy of the decomposition of cellulose E_{cel} , kJ/mol	220,8	203,0	214,3	233,0
Предэкспоненциальный множитель реакции разложения целлюлозы $\lg A_{\text{цел}}$, мин ⁻¹ The preexponential factor for the decomposition reaction of cellulose $\lg A_{\text{cel}}$, min ⁻¹	17,8185	17,51	16,596	19,325
Механизм пиролиза целлюлозы / Pyrolysis mechanism cellulose	R(1)	R(1)	R(1)	R(1)
Теплота реакции пиролиза $\Delta H_{\text{пир}}$, Дж/г* / Heat of the reaction of pyrolysis ΔH_{pyr} , J/g*	111,9	—	112,5	81,98

* При 500 °C при нагреве со скоростью 20 °C/мин. / At 500 °C at a heating rate of 20 °C/min.

уделено разложению основных компонентов. Однако обращает на себя внимание заметное снижение температуры $T_{\max \text{ гц}}$ у образца дуба, содержание экстрактивных веществ в составе которого самое высокое (7 %). Можно сказать, что в целом полученные значения энергии активации пиролиза гемицеллюлоз древесины разных видов, так же как и целлюлозы, согласуются с установленными ранее другими исследователями [21]. Процесс пиролиза олигомерных и высокомолекулярных полисахаридов (гемицеллюлоз и целлюлозы) хвойных и лиственных разновидностей древесины (за исключением ели) протекает по механизму нуклеации и росту образовавшихся ядер (центров деструкции макромолекул) по закону случая R ($n = 1$), или R(1). Этот механизм описывается уравнением интегрированной функции [14]:

$$g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{n=1}.$$

Пиролиз гемицеллюлоз ели, как показывает анализ данных табл. 1, протекает по механизму D4, контролируемому диффузией, и описывается уравнением

$$g(\alpha) = \left(1 - \frac{2\alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{2/3}.$$

Можно полагать, что полученный для ели результат связан с вкладом экстрактивных веществ в общую потерю массы на рассматриваемой стадии,

так как их температурная зона разложения частично перекрывается зоной гемицеллюлозы.

Сравнение рис. 2 и 3,а наглядно показывает, что кислород воздуха инициирует разложение древесины, а макромолекулы полисахаридов (целлюлозы и гемицеллюлозы) являются наиболее чувствительными компонентами. Максимальная скорость потери массы целлюлозы дуба при нагреве со скоростью 20 °C/мин на воздухе возрастает в 1,8 раза по сравнению с инертной средой, а целлюлозы березы — в 1,6 раза (см. рис. 1 и 3,б). Разница в скорости потери массы, наблюдаемая при термоокислении целлюлозы дуба и березы, скорее всего связана с разной кристалличностью целлюлозы [25]. В меньшей степени в этих условиях растет скорость потери массы гемицеллюлоз. Подтверждением вывода о чувствительности основных компонентов древесины к инициированию разложения кислородом воздуха является снижение значений их макрокинетических параметров и изменение механизма процесса разложения (см. табл. 2). Механизмом, контролирующим разложение основных компонентов образцов древесины на воздухе, становится диффузия кислорода к реагирующей поверхности (или летучих продуктов деструкции) по закону D3 (или D4) в сферической геометрии. Интегрированная функция степени пре-

Таблица 2. Температурные показатели и макрокинетические параметры термоокислительной деструкции древесины разных видов
Table 2. Temperature indicators and macrokinetic parameters of thermooxidative destruction of wood of different types

Показатель / Index	Сосна Pine	Ель Spruce	Береза Birch tree	Дуб Oak
Интервал исследования ΔT_1 , °C Interval of the initial half-peak ΔT_1 , °C	167–395	140–390	145–390	150–400
Максимальная температура плеча $T_{\max, \text{пл}}$, °C Maximum shoulder temperature (half peak) $T_{\max, \text{sh}}$, °C	–	–	319	333
Максимальная температура первого пика $T_{\max 1}$, °C Maximum temperature of first peak $T_{\max 1}$, °C	347	338	350	341
$E_{\text{гц}}$, кДж/моль / E_{hem} , kJ/mol	–	–	95,83	90,93
$\lg A_{\text{гц}}$, мин ^{–1} / $\lg A_{\text{hem}}$, min ^{–1}	–	–	8,314	6,645
Механизм — плечо / Mechanism — shoulder	–	–	R(1)	D4
Энергия активации первого пика E_1 , кДж/моль Activation energy of the first peak E_1 , kJ/mol	149,04	160,9	138,3	150,0
Предэкспоненциальный множитель первого пика $\lg A_1$, мин ^{–1} Preexponential factor of the first peak $\lg A_1$, min ^{–1}	12,5248	12,884	10,7665	11,8044
Механизм ТОД / TOD mechanism	D3	D3	D3	D3
Анализируемый интервал для второго пика ΔT_2 , °C Analyzed interval for the second peak ΔT_2 , °C	400–500	390–470	390–480	400–550
Максимальная температура второго пика $T_{\max 2}$, °C Maximum temperature of the second peak $T_{\max 2}$, °C	445	439	446	461
Энергия активации второго пика E_2 , кДж/моль Activation energy of the second peak E_2 , kJ/mol	191,6	282,6	281	276,5
Предэкспоненциальный множитель второго пика $\lg A_2$, мин ^{–1} Preexponential factor of the second peak $\lg A_2$, min ^{–1}	12,651	19,618	19,533	18,489
Механизм ТОД кокса / The mechanism of TOD of coke	D3	D3	D3	D3
Теплота термоокислительной деструкции $\Delta H_{\text{ТОД}}$, Дж/г Heat of thermal oxidative degradation ΔH_{TOD} , J/g	4867	–	5850	6381

вращения по механизму D3 подчиняется уравнению [14]:

$$g(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2.$$

Кислород способствует низкотемпературной карбонизации полисахаридов, препятствуя деполимеризации макромолекул за счет реакций межцепного взаимодействия и образования пространственно-сетчатой структуры, усиления реакций разложения в направлении интрамолекулярной дегидратации. Это известное явление широко используется в технологии производства углеродных волокнистых материалов из целлюлозного сырья [24].

Вторая стадия термоокислительного разложения образцов древесины (см. рис. 3 и 4) связана с гетерогенным окислением образовавшегося карбонизованного продукта. Она протекает с высокими значениями энергии активации по диффузионному механизму D3 независимо от разновидности древесины (см. табл. 2). Именно эта экзотермическая реакция вносит большой вклад в возникновение и особенности протекания процесса тления. Представлялось важным сравнить, как изменяются кинетические па-

раметры разложения карбонизованных продуктов, образующихся после стадий пиролиза и термоокислительной деструкции древесины, при нагреве с постоянной скоростью в условиях ТГА. Понятно, что степень обогащения углеродом исследуемых образцов коксов неодинакова, так как они образуются при разных температурах (свыше 750 °C и свыше 400 °C) в различных средах. Следовательно, можно ожидать значительной разницы в термическом поведении и величине кинетических параметров этих продуктов. В табл. 3 приведены результаты расчета параметров окисления коксов после пиролиза древесины.

У всех пород древесины сохраняется контролирующий механизм диффузионного разложения коксов D3 и высокие значения энергии активации. На характер изменения параметров окисления коксов (по сравнению с данными табл. 2) влияет разновидность древесины. В целом древесные коксы, полученные в инертной среде, более устойчивы к высокотемпературному окислению. Максимальная скорость потери массы снижается в 2–3 раза. Структура и свойства коксов, образующихся при пиролизе

Таблица 3. Макрокинетические параметры окисления угольных остатков древесины после пиролиза и действия стандартного режима пожара / **Table 3.** Macrokinetic parameters of oxidation of coal wood residues after pyrolysis and the action of a standard fire

Показатель / Index	Сосна Pine	Ель Spruce	Береза Birch tree	Дуб Oak
Интервал ΔT (ТГА), °C / Interval ΔT (TGA), °C	750–820	750–840	750–835	750–835
$T_{\max}$, °C	781	775	784	780
E , кДж/моль / E , kJ/mol	259,7	272,1	269,4	285,6
$\lg A$, мин ⁻¹ / $\lg A$, min ⁻¹	11,389	12,105	11,845	12,726
Механизм разложения коксов / Coke decomposition mechanism	D3	D3	D3	D3



Рис. 5. Вид обугленного слоя древесины сосны после воздействия стандартного режима пожара

Fig. 5. View of the charred layer of pine wood after exposure to standard fire

древесины, существенно зависят от ее породы и вида и, соответственно, от исходной плотности образцов. Древесина хвойных пород (сосна и ель) обугливается быстрее, чем лиственных, и образует при этом менее плотный, высокопористый, быстро прогорающий угольный слой. Этот вывод подтверждает сравнение коксов ели и дуба, полное выгорание которых при высокой температуре происходит соответственно за 2,5 и 3,1 мин.

Следует подчеркнуть, что в условиях ТГА в микрообразцах фактически отсутствует температурный градиент и режим процесса деструкции близок к реально отражающему кинетику реакций. Это дает возможность применить полученные этим методом макрокинетические параметры разложения древесины для последующего моделирования процессов горения массивных образцов с дополнительным учетом параметров тепло- и массопереноса.

Хорошо известно, что на характер и динамику обугливания древесины при пожаре влияют условия горения. На рис. 5 показан вид обугленного слоя древесины сосны при воздействии стандартного режима пожара в течение 24 мин.

Средняя объемная плотность кокса, толщина которого достигла за этот период теста 21 мм, была равна 192 кг/м³. Пористость кокса увеличилась по сравнению с исходной древесиной в 1,3 раза (с 69,6 до 90 %). На рис. 5 невооруженным глазом видно сохранение морфологической фибриллярной струк-

туры исходной древесины, наличие обуглероженных волокон целлюлозы в матрице аморфного углерода.

На рис. 6 представлены результаты термического анализа (ТГ-, ДТГ- и ДСК-кривые) двух образцов, взятых с поверхности обугленного слоя, непосредственно подвергнувшегося действию огня, и слоя на глубине 20 мм.

Сравнительный анализ кривых, имеющих сложный характер, подтверждает неоднородную структуру по толщине образующегося обуглероженного слоя. На обогреваемой поверхности этот слой больше обогащен углеродом, и так как он более термостоек, его ДСК показывает большее тепловыделение. Кокс на глубине 20 мм при очень малой потере массы до 300 °C уже при нагреве выше 200 °C обнаруживает заметное тепловыделение. Можно предположить, что этот экзоэффект обусловлен тем, что в порах кокса вблизи фронта пиролиза древесины удерживается какое-то количество продуктов деструкции с высокой температурой кипения (часто обозначаемых как tar — смола). Представляется целесообразным дальнейшее детальное изучение скорости обугливания образцов древесины по толщине в разных условиях огневого воздействия, а также оценка свойств неоднородной структуры обугленных слоев.

Заключение

Проведено тщательное исследование термического поведения образцов древесины хвойной (сосна, ель) и лиственной (береза, дуб) пород в разных средах (азот, воздух) и при различных условиях теплового воздействия. Для определения макрокинетических параметров, а также механизма пиролиза и термоокислительного разложения древесины использовались методы термического анализа (ТГ, ДТГ и ДСК).

Древесина представляет собой природный композиционный материал, химический состав которого влияет на температурные характеристики и кинетику разложения древесины. Установлено, что пиролиз основных компонентов древесины (гемицеллюлозы и целлюлозы) протекает по механизму

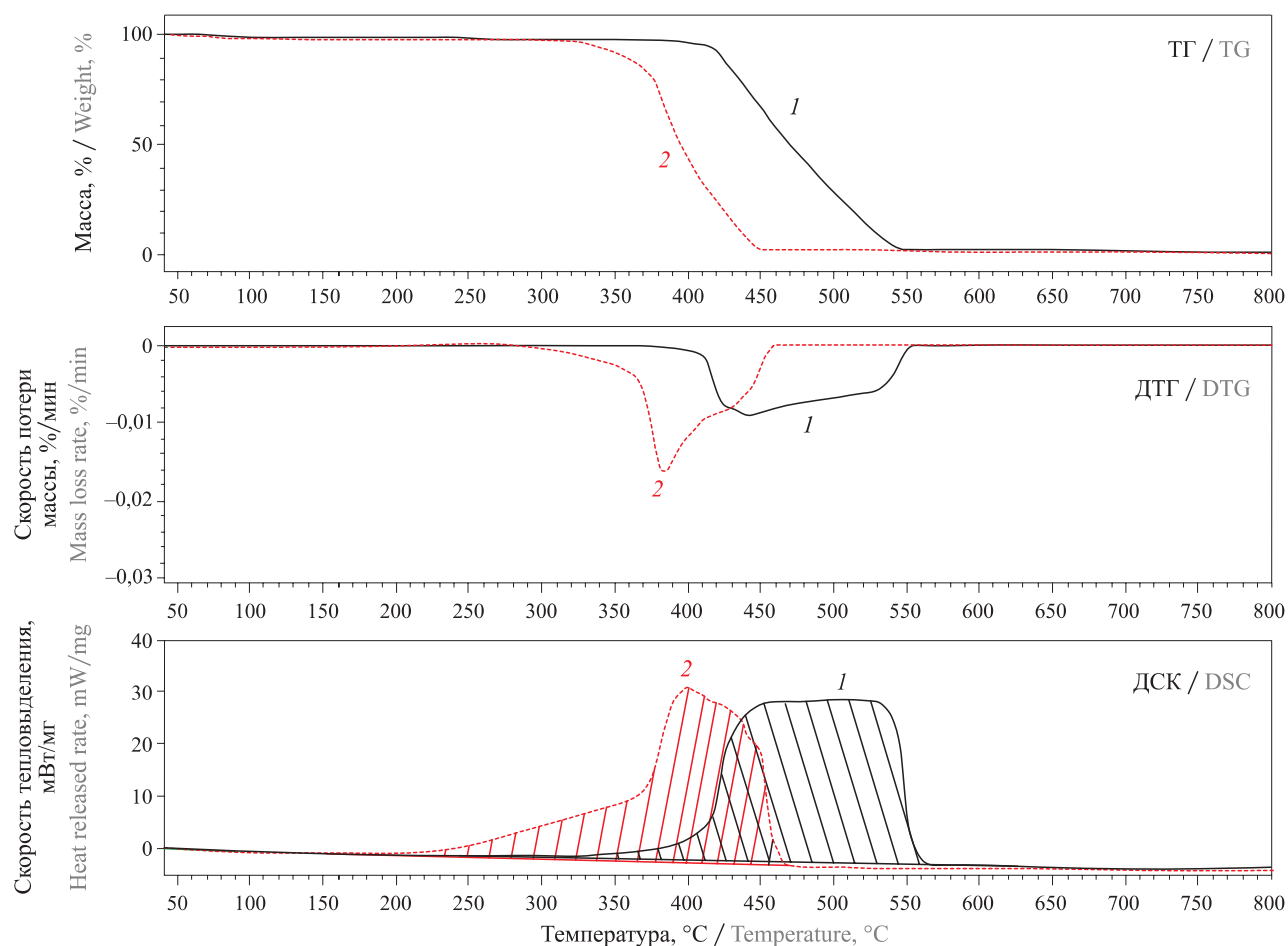


Рис. 6. ТГ-, ДТГ- и ДСК-кривые образцов кокса после огневого воздействия при скорости нагрева на воздухе 20 °С/мин: 1 — на обогреваемой поверхности; 2 — на глубине 20 мм

Fig. 6. TG, DTG and DSC curves of coke samples after fire exposure: 1 — on a heated surface; 2 — at a depth of 20 mm. The heating rate in air is 20 °C/min

нуклеации и росту ядер по закону случая R ($n = 1$) с энергиями активации, близкими по порядку величины для разных пород (98–136 кДж/моль — для гемицеллюлоз и 203–233 кДж/моль — для целлюлозы). Кислород воздуха инициирует и ускоряет разложение, способствуя карбонизации древесины и изменяя механизм процесса. На стадиях термоокислительного разложения компонентов древесины и гетерогенного окисления карбонизованного продукта механизмом, контролирующим процесс, становится диффузия типа D3 (D4) в сферической геометрии. Эффективная энергия активации разложения гемицеллюлоз снижается до 90,9–95,8 кДж/моль, а целлюлозы — до 138,3–160,9 кДж/моль. Экзо-

термическая реакция гетерогенного окисления карбонизованных продуктов разложения древесины вносит существенный вклад в беспламенное, тлеющее горение материала. Она является диффузионно контролируемой, характеризуется высокими значениями энергии активации (до 285 кДж/моль), которые зависят от разновидности исходной древесины и степени обуглероживания коксов. При действии стандартного режима пожара на образец сосны в поперечном к ориентации волокон направлении выявлено сохранение фибриллярной морфологии исходной древесины и неоднородность структуры высокопористого кокса, подтвержденная термическим анализом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — 2-е изд. — М.: Наука, 1967. — 484 с.
2. Rein G. Smoldering combustion // SFPE Handbook of Fire Protection Engineering / Hurley M. J. (editor-in-chief). — 5th ed. — New York, NY: Springer, 2016. — P. 581–603. DOI: 10.1007/978-1-4939-2565-0_19.

3. *Rabelo E. R. C., Veras C. A. G., Carvalho J. A., Alvarado E. C., Sandberg D. V., Santos J. C.* Log smoldering after an Amazonian deforestation fire // *Atmospheric Environment*. — 2004. — Vol. 38, Issue 2. — P. 203–211. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.09.065.
4. *Мержанов А. Г., Сычев А. Е.* О самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС). URL: http://www.ism.ac.ru/handbook/_shsr.htm (дата обращения: 20.12.2019).
5. *Мержанов А. Г., Мукасян А. С.* Твердопламенное горение. — 2-е изд. — М.: Торус Пресс, 2007. — 336 с.
6. *Davies G. M., Gray A., Rein G., Legg C. J.* Peat consumption and carbon loss due to smouldering wild-fire in a temperate peatland // *Forest Ecology and Management*. — 2013. — Vol. 308. — P. 169–177. DOI: 10.1016/j.foreco.2013.07.051.
7. *Hadden R. M., Rein G., Belcher C. M.* Study of the competing chemical reactions in the initiation and spread of smouldering combustion in peat // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2013. — Vol. 34, Issue 2. — P. 2547–2553. DOI: 10.1016/j.proci.2012.05.060.
8. *Rein G.* Smouldering fires and natural fuels // *Fire phenomena in the earth system — an interdisciplinary guide to fire science* / Belcher C. M. (ed.). — Chichester: John Wiley & Sons, 2013. — P. 15–33. DOI: 10.1002/9781118529539.ch2.
9. Торфяные пожары в России в 2009–2014 годах / ТАСС. URL: <https://tass.ru/info/1352655> (дата обращения: 20.12.2019).
10. *Babrauskas V.* Pyrophoric carbon and long-term, low temperature ignition of wood // *Fire and Arson Investigator*. — 2001. — Vol. 52, No. 2. — P. 12–14.
11. *Walther D. C., Fernandez-Pello A. C., Urban D. L.* Space shuttle based microgravity smoldering combustion experiments // *Combustion and Flame*. — 1999. — Vol. 116, Issue 3. — P. 398–414. DOI: 10.1016/s0010-2180(98)00095-9.
12. *Hadden R., Alkatib A., Rein G., Torero J. L.* Radiant ignition of polyurethane foam: the effect of sample size // *Fire Technology*. — 2014. — Vol. 50, Issue 3. — P. 673–691. DOI: 10.1007/s10694-012-0257-x.
13. *Шестак Я.* Теория термического анализа: физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Пер. с англ. — М.: Мир, 1987. — 456 с.
14. *Rogers F. E., Ohlemiller T. J.* Pyrolysis kinetics of a polyurethane foam by thermogravimetry. A general kinetic method // *Journal of Macromolecular Science: Part A — Chemistry*. — 1981. — Vol. 15, No. 1. — P. 169–185. DOI: 10.1080/00222338108066438.
15. *Criado J. M.* Kinetic analysis of DTG from master curves // *Thermochimica Acta*. — 1978. — Vol. 24, Issue 1. — P. 186–189. DOI: 10.1016/0040-6031(78)85151-x.
16. *Кобелев А. А., Круглов Е. Ю., Асеева Р. М., Серков Б. Б., Шутов Ф. А.* Термическое поведение полимерной теплоизоляции пониженной горючести // *Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety*. — 2018. — Т. 27, № 4. — С. 13–23. DOI: 10.18322/PVB.2018.27.04.13-23.
17. *Круглов Е. Ю., Кобелев А. А., Шутов Ф. А., Асеева Р. М.* Термогравиметрический анализ разложения полимерного пенокомпозиата PENOCOM // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. — 2016. — № 6. — С. 30–34.
18. *Кобелев А. А., Круглов Е. Ю., Серков Б. Б., Асеева Р. М.* Закономерности термоокислительной деградации полистирольной теплоизоляции пониженной горючести // *Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация*. — 2018. — № 2. — С. 74–80. DOI: 10.25257/FE.2018.2.74-80.
19. *Кобелев А. А., Круглов Е. Ю., Нагановский Ю. К., Асеева Р. М., Серков Б. Б.* Термоокислительная деградация пенополиизоциануратной теплоизоляции // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. — 2018. — № 12. — С. 31–40. DOI: 10.31044/1994-6260-2018-0-12-31-39.
20. *Kissinger H. E.* Reaction kinetics in differential thermal analysis // *Analytical Chemistry*. — 1957. — Vol. 29, No. 11. — P. 1702–1706. DOI: 10.1021/ac60131a045.
21. *Grønli M. G., Várhegyi G., Di Blasi C.* Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2002. — Vol. 41, Issue 17. — P. 4201–4208. DOI: 10.1021/ie0201157.
22. *Branca C., Albano A., Di Blasi C.* Critical evaluation of global mechanisms of wood devolatilization // *Thermochimica Acta*. — 2005. — Vol. 429, Issue 2. — P. 133–141. DOI: 10.1016/j.tca.2005.02.030.
23. *Miller R. S., Bellan J.* A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics // *Combustion Science and Technology*. — 1997. — Vol. 126, Issue 1-6. — P. 97–137. DOI: 10.1080/00102209708935670.
24. *Асеева Р. М., Серков Б. Б., Сивенков А. Б.* Горение древесины и ее пожароопасные свойства. — М.: Академия ГПС МЧС России, 2010. — 262 с.

25. Poletto M., Zattera A. J., Forte M. M. C., Santana R. M. C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size // *Bioresource Technology*. — 2012. — Vol. 109. — P. 148–153. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.11.122.

REFERENCES

1. D. A. Frank-Kamenetskiy. *Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoy kinetike* [Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. 2nd ed. Moscow, Nauka Publ., 1967. 484 p. (in Russian).
2. G. Rein. Smoldering combustion. In: M. J. Hurley (editor-in-chief). *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. 5th ed. New York, NY, Springer, 2016, pp. 581–603. DOI: 10.1007/978-1-4939-2565-0_19.
3. E. R. C. Rabelo, C. A. G. Veras, J. A. Carvalho, E. C. Alvarado, D. V. Sandberg, J. C. Santos. Log smoldering after an Amazonian deforestation fire. *Atmospheric Environment*, 2004, vol. 38, issue 2, pp. 203–211. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.09.065.
4. A. G. Merzhanov, A. E. Sychev. Self-propagating high-temperature synthesis (in Russian). Available at: http://www.ism.ac.ru/handbook/_shsr.htm (Accessed 20 December 2019).
5. A. G. Merzhanov, A. S. Mukasyan. *Tverdoplamennoye gorenije* [Solid-flame combustion]. 2nd ed. Moscow, Torus Press, 2007. 336 p. (in Russian).
6. G. M. Davies, A. Gray, G. Rein, C. J. Legg. Peat consumption and carbon loss due to smoldering wild-fire in a temperate peatland. *Forest Ecology and Management*, 2013, vol. 308, pp. 169–177. DOI: 10.1016/j.foreco.2013.07.051.
7. R. M. Hadden, G. Rein, C. M. Belcher. Study of the competing chemical reactions in the initiation and spread of smoldering combustion in peat. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, vol. 34, issue 2, pp. 2547–2553. DOI: 10.1016/j.proci.2012.05.060.
8. G. Rein. Smoldering fires and natural fuels. In: Belcher C. M. (ed.). *Fire phenomena in the earth system — an interdisciplinary guide to fire science*. Chichester, John Wiley & Sons, 2013, pp. 15–33. DOI: 10.1002/9781118529539.ch2.
9. Russian News Agency. *Peat fires in Russia in 2009–2014* (in Russian). Available at: <https://tass.ru/info/1352655> (Accessed 20 December 2019).
10. V. Babrauskas. Pyrophoric carbon and long-term, low temperature ignition of wood. *Fire and Arson Investigator*, 2001, vol. 52, no. 2, pp. 12–14.
11. D. C. Walther, A. C. Fernandez-Pello, D. L. Urban. Space shuttle based microgravity smoldering combustion experiments. *Combustion and Flame*, 1999, vol. 116, issue 3, pp. 398–414. DOI: 10.1016/s0010-2180(98)00095-9.
12. R. Hadden, A. Alkatib, G. Rein, J. L. Torero. Radiant ignition of polyurethane foam: the effect of sample size. *Fire Technology*, 2014, vol. 50, issue 3, pp. 673–691. DOI: 10.1007/s10694-012-0257-x.
13. J. Šesták. *Thermophysical properties of solids: their measurements and theoretical thermal analysis*. Prague, Academia Publ., 1984 (Russ. ed.: Shestak Ya. Teoriya termicheskogo analiza: fiziko-khimicheskiye svoystva tverdykh neorganicheskikh veshchestv. Moscow, Mir Publ., 1987. 456 p.).
14. F. E. Rogers, T. J. Ohlemiller. Pyrolysis kinetics of a polyurethane foam by thermogravimetry. A general kinetic method. *Journal of Macromolecular Science: Part A — Chemistry*, 1981, vol. 15, no. 1, pp. 169–185. DOI: 10.1080/00222338108066438.
15. J. M. Criado. Kinetic analysis of DTG from master curves. *Thermochimica Acta*, 1978, vol. 24, issue 1, pp. 186–189. DOI: 10.1016/0040-6031(78)85151-x.
16. A. A. Kobelev, E. Yu. Kruglov, R. M. Aseeva, B. B. Serkov, F. A. Shutov. Thermal behavior of polymer thermal insulation with the reduced combustibility. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*, 2018, vol. 27, no. 4, pp. 13–23 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2018.27.04.13-23.
17. E. Yu. Kruglov, A. A. Kobelev, F. A. Shutov, R. M. Aseyeva. Thermogravimetric analysis of “Peno-com” polymer foam composite decomposition. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik / All Materials. Encyclopaedic Reference Manual*, 2016, no. 6, pp. 30–34 (in Russian).
18. A. A. Kobelev, E. Yu. Kruglov, B. B. Serkov, R. M. Aseeva. Regularities of thermo-oxidative degradation of low combustibility polystyrene thermoinsulation. *Pozhary i chrezvychaynyye situatsii: predotvrashcheniye, likvidatsiya / Fire and Emergencies: Prevention, Elimination*, 2018, no. 2, pp. 74–80 (in Russian). DOI: 10.25257/FE.2018.2.74-80.
19. A. A. Kobelev, E. Yu. Kruglov, Yu. K. Naganovskiy, R. M. Aseyeva, B. B. Serkov. Thermal-oxidative destruction of polyisocyanurate heat insulation. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik / All Materials. Encyclopaedic Reference Manual*, 2018, no. 12, pp. 31–40 (in Russian). DOI: 10.31044/1994-6260-2018-0-12-31-39.

20. H. E. Kissinger. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 1957, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706. DOI: 10.1021/ac60131a045.
21. M. G. Grønli, G. Várhegyi, C. Di Blasi. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, vol. 41, issue 17, pp. 4201–4208. DOI: 10.1021/ie0201157.
22. C. Branca, A. Albano, C. Di Blasi. Critical evaluation of global mechanisms of wood devolatilization. *Thermochimica Acta*, 2005, vol. 429, issue 2, pp. 133–141. DOI: 10.1016/j.tca.2005.02.030.
23. R. S. Miller, J. Bellan. A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics. *Combustion Science and Technology*, 1997, vol. 126, issue 1-6, pp. 97–137. DOI: 10.1080/00102209708935670.
24. R. M. Aseeva, B. B. Serkov, A. B. Sivenkov. *Goreniye drevesiny i yeye pozharoopasnyye svoystva* [Burning wood and its fire behavior]. Moscow, State Fire Academy of Emercom of Russia Publ., 2010. 262 p. (in Russian).
25. M. Poletto, A. J. Zattera, M. M. C. Forte, R. M. C. Santana. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresource Technology*, 2012, vol. 109, pp. 148–153. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.11.122.

Поступила 23.12.2019, после доработки 10.01.2020;
принята к публикации 28.01.2020

Received 23 December 2019; Received in revised form 10 January 2020;
Accepted 29 January 2020

Информация об авторах

КРУГЛОВ Евгений Юрьевич, канд. техн. наук, научный сотрудник Учебно-научного центра проблем пожарной безопасности в строительстве, Академия Государственной противопожарной службы МЧС России, г. Москва, Российская Федерация; ORCID: 0000-0003-3684-5083; e-mail: 89268196698@mail.ru

АСЕЕВА Роза Михайловна, д-р хим. наук, профессор кафедры пожарной безопасности в строительстве, Учебно-научный центр проблем пожарной безопасности в строительстве, Академия Государственной противопожарной службы МЧС России, г. Москва, Российская Федерация; ORCID: 0000-0002-2940-9155; e-mail: rm-aseeva@yandex.ru

Information about the authors

Evgeniy Yu. KRUGLOV, Cand. Sci (Eng.), Researcher, Educational Scientific Centre of Problems of Fire Safety in Construction, State Fire Academy of Emercom of Russia, Moscow, Russian Federation; ORCID: 0000-0003-3684-5083; e-mail: 89268196698@mail.ru

Roza M. ASEeva, Dr. Sci. (Chem.), Professor of Fire Safety in Construction Department, Educational Scientific Centre of Problems of Fire Safety in Construction, State Fire Academy of Emercom of Russia, Moscow, Russian Federation; ORCID: 0000-0002-2940-9155; e-mail: rm-aseeva@yandex.ru