

А.Б. Сивенков, Е.В. Сулейкин, И.А. Уваров
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
РАЗЛИЧНЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ

Изучению термического (пиролиз) и термоокислительного разложения древесины и ее составляющих посвящено большое число работ. Из-за анизотропности и структурного разнообразия разных пород древесины, различий в их химическом составе, а также экспериментальных условий исследования разложения древесины до сих пор существует большая неопределенность в макрокинетических характеристиках этого процесса.

Целью проведенного авторами исследования было определение термических характеристик и макрокинетических параметров разложения некоторых пород древесины в инертной и окислительной средах, а также сравнение способности кокса, образующегося в процессе разложения древесины, к окислению кислородом воздуха.

Объектом исследования служили образцы различных пород древесины, произрастающих в России, в частности 1 хвойная порода – сосна (г. Вологда), 2 лиственные породы – береза (г. Вологда) и дуб (г. Сочи).

Для исследования характеристик термической деструкции различных пород древесины использовалась автоматизированная модульная термоаналитическая система (ТАС) "Du Pont -9900". По термоаналитическим (ТГ, ДТГ и ДСК) кривым вычислялись следующие характеристики кривых: температурные интервалы деструкции, потеря массы в температурных интервалах (%), температура максимума ДТГ ($^{\circ}\text{C}$), скорость потери массы ($\%/мин$), скорость окисления кокса ($\%/мин$), тепловые эффекты деструкции ($\text{Дж}/\text{г}$).

Результаты термического анализа для различных пород древесины показывают, что в среде кислорода и воздуха разложение древесины ускоряется и происходит смещение процесса разложения в сторону низких температур. Кривые термического анализа показывают, что при увеличении скорости нагрева с 5 до 20 $^{\circ}\text{C}/мин$ происходит смещение кривых ТГ и ДТГ в сторону высокой температуры, при этом увеличивается максимальная скорость разложения исследуемых образцов древесины.

Представляет интерес сравнение процесса термического разложения разновидностей древесины в различных средах (окислительной и инертной). Результаты исследования показали, что хвойная порода древесины - сосна характеризуются более высокими значениями скорости потери массы и температуры начала разложения образцов, по сравнению с лиственными породами (береза и дуб).

Обращает на себя внимание наличие при пиролизе древесины скры-

того ДТГ пика, наиболее выраженного у образцов лиственных пород. Это может служить указанием на то, что в реакциях разложения вначале принимают участие наименее термостабильные химические компоненты древесины. Причиной появления данного пика может быть различный состав экстрагентов или различие в составе гемицеллюлоз для хвойных и лиственных разновидностей древесины. Известно [1], что у лиственных пород древесины в состав гемицеллюлоз входят преимущественно пентозаны (ксилоза), а в хвойных породах преобладают гексозы (манноза, глюкоза, галактоза). Экстрагируемые вещества и гемицеллюлоза менее термостабильны, по сравнению с целлюлозой и лигнином.

По-видимому, соотношение между содержанием экстрагируемых веществ и гемицеллюлозы в составе древесины определяет высоту скрытого ДТГ пика, т.е. скорость потери массы, а также положение максимума этого пика. Из-за повышенного содержания гемицеллюлозы снижается температура, соответствующая максимальной скорости разложения, а также высота скрытого ДТГ пика у древесины лиственных пород. Последний показатель связан с участием гемицеллюлозы в образовании нелетучего остатка. Целлюлоза и лигнин при пиролизе вносят наибольший вклад в образование карбонизованного остатка [2, 3]. Основной пик ДТГ отражает процессы, обусловленные главным образом разложением целлюлозы и лигнина.

Вне зависимости от атмосферы низкотемпературный участок потери массы (30-150 °С) при разложении древесины обусловлен выделением абсорбированной влаги. Потери массы на данном участке незначительные от 3 до 5 %. Этот участок соответствует первому пику на кривых ДСК образцов древесины березы, сосны и дуба. Анализ кривых ДСК в инертной среде показывает, что процесс разложения хвойных и лиственных пород древесины проявляет ярко выраженный эндотермический эффект.

В целом термограммы (ТГ и ДТГ кривые) разных пород древесины, полученные при комплексном анализе со сменой инертной атмосферы на окислительную при температуре 750 °С имеют одинаковый вид, но отличаются по значениям основных термических показателей.

В таблице 1 для скорости нагрева 10 °С /мин приведены эти характеристики для всех исследуемых пород древесины со сменой атмосферы (азот до 750 °С и далее воздух), а также в инертной среде. Из данных, представленных в таблице видно, что у хвойных пород древесины окисление кокса проходит значительно легче, чем у лиственных разновидностей древесины. Об этом свидетельствуют значения скорости и времени окисления кокса, которые для лиственных пород древесины выше, чем у хвой-

ной породы древесины – сосны. Кроме этого, теплота окисления кокса для сосны значительно меньше (4867 Дж/г), чем у березы (5850 Дж/г) и дуба (6381 Дж/г).

Таблица 1

Результаты термического анализа различных пород древесины в атмосфере воздуха и со сменой атмосферы (азот до 750 °С далее воздух) при скорости нагрева 10 °С /мин

Характеристика ТА кривой в среде: воздух/азот	Порода древесины		
	Сосна	Береза	Дуб
Температурный интервал деструкции, °С	145–376/ 160-520	145–385/ 155-520	185-383/ 167-525
Потеря массы на участке, %	62,8/73,3	70,7/78,6	55,1/70,3
Температура максимума, °С	330/368	327/368	327/353
Амплитуда максимума, %/мин	17,5/12,0	20,5/12,3	12,4/10,7
Скорость (%/мин)/время (мин) окисления кокса	- / 5,8/2,7	- / 5,13/2,7	- / 6,44/4,44
Теплота окисления по ДСК (ΔH , Дж/г) / теплота пиролиза по ДСК (ΔH , кДж/г)	4867/111,9	5850/112,5	6381/81,98

Расчет кинетических параметров, в частности энергии активации (E_a), термического разложения образцов древесины показал, что с увеличением степени превращения (α) различных пород древесины наблюдается увеличение значений энергии активации. Для хвойных пород древесины значения энергии активации ниже, по сравнению с лиственными породами. Данный факт является показательным при объяснении более быстрого выгорания хвойных пород древесины, по сравнению с лиственными. Значения энергии активации термодеструкции древесины выше в инертной среде, чем в окислительной. Наблюдаемое значительное увеличение $E_{эфф}$ при больших степенях разложения древесины лиственных пород отражает вклад энергетики окисления коксового остатка.

Литература

1. Химическая энциклопедия, часть 2. –М.: Советская энциклопедия, 1990. – 223 с.
2. Roberts A.F. A Review of Kinetics Data for the Pyrolysis of Wood and Related Substances, Combustion and Flame 1970, v.14, p.261-272.
3. Parker W.J., Le Van S.L., Kinetic Properties of the Components of Douglas-fir and the heat of Combustion of their Volatile Pyrolysis Products, Wood and Fire Sci, 1989, v.21, N3, p. 289-305.