

Б.Б. Серков, Р.М. Асеева, А.Б. Сивенков

(Академия Государственной противопожарной службы МЧС России;
e-mail: serkov@antip.ru)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГОРЕНИЯ И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ДРЕВЕСИНЫ (ЧАСТЬ 1)

Проведён анализ физико-химических процессов горения древесины. Определены пожароопасные свойства древесины (воспламеняемость, распространение пламени, тепловыделение, дым и токсичность продуктов).

Ключевые слова: древесина, горение, пожарная опасность, воспламенение, тепловыделение, токсичность, огнезащита.

B.B. Serkov, R.M. Aseeva, A.B. Sivenkov

PHYSICAL AND CHEMICAL NATURE OF COMBUSTION AND FIRE HAZARD OF WOODEN MATERIALS (PART 1)

Analyzed physical and chemical nature of combustion of wooden materials. Identified fire hazardous parameters of wooden materials (ignition, flame spread, heat release, smoke and toxicity).

Key words: wood, combustion, fire hazards, ignition, heat release, toxicity, fire protection.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 2 августа 2011 г.

Введение

Сырьевым источником древесины является лес. Первые древнейшие леса возникли в палеозойскую эру эволюции Земли более 300 миллионов лет назад. Они состояли из вечнозеленых хвойных деревьев. Лиственные древесные растения появились намного позднее: в юрский период мезозойской эры 165 миллионов лет назад. Полагают, что они произошли от древнейших хвойных растений и вначале были вечнозелеными, затем, лишь спустя ещё нескольких десятков миллионов лет, превратились в древесные растения с сезонным появлением и опаданием листьев.

Многомиллионная эволюция лесной растительности на нашей планете соответствовала общей последовательности:

***хвойные древесные растения → лиственные деревья →
древесные формы кустарников → многолетние травы →
однолетние травы → мхи и лишайники.***

В современных лесах есть все указанные группы горючих органических материалов в том или ином количественном соотношении в зависимости от таксационного типа леса и его породного состава.

При рассмотрении лесных пожаров учитывают комплексы горючих материалов, которые способствуют возникновению и распространению низовых или верховых (повальных и вершинных), а также подземных (торфяных) пожаров.

При низовых пожарах сгорает напочвенный покров леса. К нему помимо кустарников и трав, мхов и лишайников относят слои от опада хвои и листвы, а также отмерших частей растений, валежники и пни. При повальных верховых пожарах горят кроны деревьев (хвоя, листья, тонкие веточки) и напочвенный покров. При вершинном верховом пожаре подвергаются горению только кроны деревьев.

Интересно отметить, что при низовых пожарах не сгорает полностью древесина одиночных валежин и пней, очень редко сгорают при верховых пожарах стволы и ветви большого размера живых деревьев старшего возраста (обгорают и обугливаются только их кора и поверхностные слои древесины).

Важной причиной возникновения лесных пожаров являются грозные разряды. Однако в значительной степени лесные пожары происходят из-за антропогенных воздействий (в среднем более 60 % от общего числа пожаров). При этом неосторожное обращение с огнём служит главной причиной 80-90 % антропогенных лесных пожаров [1].

Большую роль в возникновении и распространении лесных пожаров играют такие факторы, как влагосодержание лесных горючих материалов, а также метеорологические параметры атмосферной среды (температура, влажность, скорость ветра).

Близость к лесу населенных пунктов и увеличение числа жителей в них способствуют росту числа лесных сезонных пожаров. Однако, заметна и обратная связь: влияние лесных пожаров на возникновение пожаров, охватывающих находящиеся поблизости деревянные строения населенных пунктов. Так, в 2010 г. в Московской области было зафиксировано полное уничтожение лесными пожарами близко расположенных к лесу некоторых деревень, здания и сооружения которых были построены из древесины.

Древесина составляет большую часть фитомассы лесной экосистемы. Есть много общего между закономерностями процессов возникновения и распространения процесса горения при пожарах в лесах и в зданиях и сооружениях IV-V степени огнестойкости с применением конструкций и строительных материалов из древесины. Эта общность обусловлена органической природой лесных горючих материалов и древесины, как важной структурной составляющей древесных растений.

В статье изложены физико-химические основы горения древесины как материала, широко используемого в строительной индустрии, а также результаты экспериментальной оценки показателей пожарной опасности древесины.

Задачей авторов было:

- установить влияние породы и разновидности древесины на характеристики её пожарной опасности;
- выявить влияние химического состава древесины разных видов и отдельных компонентов, входящих в состав этого композиционного материала, на низшую теплоту полного сгорания;
- оценить кинетические параметры термического разложения и скорость обугливания древесины разных видов;

– провести анализ влияния ряда факторов (интенсивности внешнего радиационного теплового потока, содержания влаги) на скорость и другие важные характеристики тепловыделения (например, эффективную теплоту и коэффициент полноты сгорания) древесины хвойных и лиственных пород из разных регионов произрастания деревьев;

– сравнить эффективность и механизм действия двух типов огнезащитных систем для древесины: пропиточного состава на основе *P*- и *N*-содержащих соединений и вспучивающегося покрытия на базе модифицированных полисахаридов.

Физико-химические основы горения древесины

Древесина является типичным полимерным композиционным материалом, в котором при тепловом воздействии возможны реакции карбонизации с образованием нелетучего коксового слоя. Это сказывается на поведении материала при горении и динамике развития опасных факторов пожара: выделении тепла, дыма и токсичных газов.

Как и при лесных пожарах, главной причиной возникновения пожаров в зданиях и сооружениях является неосторожное обращение с огнём. На втором месте стоит нарушение правил устройства и эксплуатации электрооборудования. Так, в 2005 г. почти каждый второй пожар происходил из-за неосторожного обращения с огнём и каждый пятый – из-за нарушения правил эксплуатации электрооборудования. Гибель людей на пожарах в 80 % случаев является следствием отравления организма токсичными продуктами горения или термического разложения.

Наиболее разрушительный характер пожаров с большим числом погибших и травмированных людей, значительным материальным ущербом проявляется в зданиях, построенных с применением конструкций из древесины (здания IV-V степени огнестойкости). Это наглядно демонстрируют статистические данные о пожарах в России за 2000 г. (табл. 1) и за 2003-2007 гг. в сельской местности (табл. 2). До сих пор многие регионы России характеризуются большой площадью застройки зданиями и сооружениями из древесины. Например, такие регионы, как Карелия, Республика Коми, Архангельская, Вологодская и другие области, где традиционным материалом в строительстве служит древесина.

Таблица 1

Влияние степени огнестойкости и площади застройки зданий ($S, м^2$) на количество пожаров и гибель людей в 2000 г.

Степень огнестойкости зданий	Площадь застройки зданий, $S, м^2$							
	до 25		25-100		101-500		более 500	
	Пожары	Число жертв	Пожары	Число жертв	Пожары	Число жертв	Пожары	Число жертв
I-II	302	18	97	9	47	2	7	0
III	898	14	448	11	397	6	113	55
IV-V	2907	67	2848	60	2582	95	448	82

Статистические показатели по пожарам в сельской местности

Основные показатели	2003 г.	2004 г.	2005 г.	2006 г.	2007 г. (январь)
Количество пожаров	78392	76260	77292	75699	5335
Гибель людей	8408	7852	7945	7431	677
Травмированных людей	4112	3920	4011	3792	279
Прямой материальный ущерб, <i>млрд руб.</i>	1,58	1,9	2,2	2,6	0,175

Одним из важных факторов, определяющих пожарную опасность древесины, является её способность к возникновению и развитию процесса горения при нагревании на воздухе.

В обычных условиях древесные материалы устойчивы. Как показывает опыт, они могут сохранять свои основные технические свойства в течение многих десятилетий и даже сотен лет эксплуатации.

Горение древесины представляет собой самоускоряющуюся экзотермическую химическую реакцию с кислородом, которая способна поддерживать себя и за счет обратной связи распространяться в пространстве. Но для инициирования этой реакции необходим первоначальный импульс внешней тепловой энергии. Переход от медленного процесса разложения древесного материала к режиму горения соответствует условию, при котором скорость выделения тепла в результате химической реакции становится больше скорости тепловых потерь из зоны реакции.

Феноменологическую картину возникновения и развития процесса горения древесины можно представить следующим образом

Под влиянием внешнего теплового потока, подводимого к поверхности древесины теплопроводностью, конвекцией и/или излучением, материал нагревается. В сухом состоянии древесина характеризуется низкой газопроницаемостью и имеет структуру с преимущественно закрытыми порами. Поэтому объёмное взаимодействие с кислородом воздуха затруднено. При достижении достаточно высокой температуры на поверхности древесины начинается её пиролиз с образованием летучих паров и газов, а также нелетучих продуктов разложения в конденсированном состоянии. Выделяющиеся газы и пары горючих продуктов смешиваются с воздухом в пограничном с поверхностью слое.

Когда эта смесь превышает нижний концентрационный предел воспламенения горючих веществ, происходит их воспламенение. Этот процесс может быть спонтанным или инициирован дополнительным небольшим источником зажигания, локализованным в пограничном слое. Таким "пилотным" источником может быть небольшое пламя газовой горелки, электрическая искра или раскаленная проволока. После воспламенения тепловой поток к поверхности древесины является комбинацией внешнего и обратного теплового потока от возникшего пламени.

Способность поддерживать процесс горения за счёт потока тепла от собственного пламени (q_n) к близлежащему слою исходной древесины даже без

первоначального внешнего нагрева (q_e) является основой развития горения и распространения пламени по поверхности древесины.

Распространение пламени по поверхности материала рассматривается как непрерывно повторяющийся процесс воспламенения образовавшихся горючих летучих продуктов разложения древесины. Собственная пламя в этом случае является не только источником нагрева примыкающих слоёв древесины, но и локальным источником воспламенения летучих горючих газов и паров.

Химические и физические процессы, протекающие в газовой фазе (пламени), определяют многие характеристики пожарной опасности материалов, в том числе токсичность продуктов горения и образование дыма.

В целом горение древесины можно представить схемой (рис. 1).

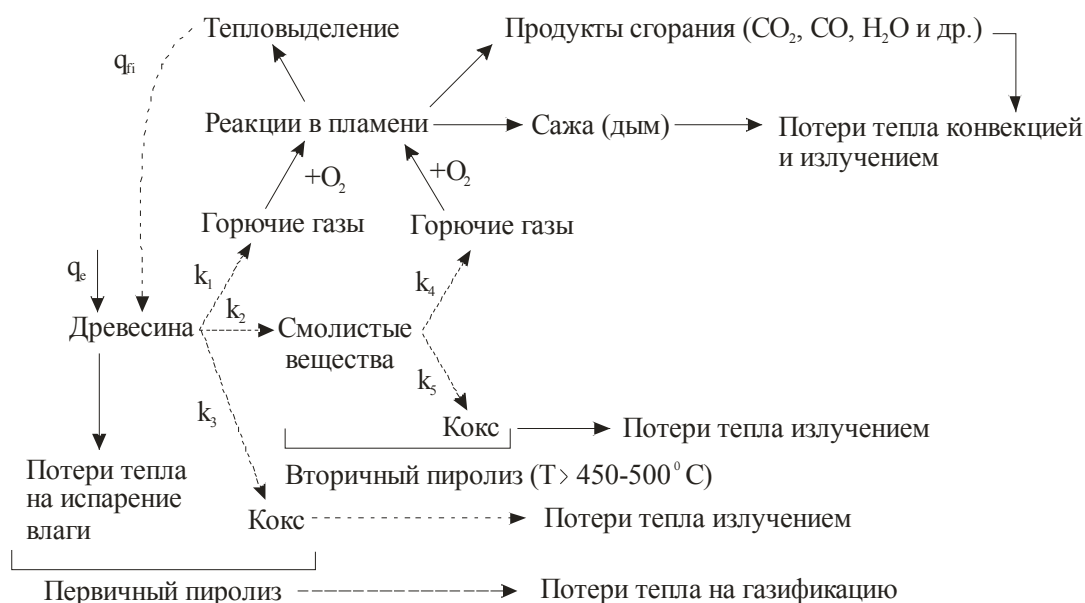


Рис. 1. Схема химических и физических процессов при пламенном горении древесины

В многостадийном процессе пламенного горения важными стадиями являются нагрев и разложение органического материала. Скорость его нагрева до температуры разложения зависит от теплофизических свойств, тесно взаимосвязанных со структурой древесины, а также от интенсивности внешнего теплового потока. Скорость разложения древесины при заданных условиях нагрева в значительной степени определяется химическим составом этого природного композита.

В строительстве в качестве несущих и ограждающих конструкций обычно используют древесину хвойных пород, древесина лиственных пород служит в качестве облицовочных и отделочных материалов.

По своей структуре древесина является анизотропным материалом и его свойства различаются в продольном и поперечном направлениях относительно оси волокон.

Средние значения плотности абсолютно сухой древесины (ρ_0) и плотности при нормализованной влажности 12 % (ρ_{12}) у образцов наиболее распространенных пород и видов древесных растений, произрастающих в России, приведены в табл. 3 [2].

Средние значения плотности древесины разных пород

Порода	$\rho_0, \text{кг/м}^3$	$\rho_{12}, \text{кг/м}^3$	Район произрастания
Лиственница даурская	611 583	643 613	Дальний Восток Якутия
Лиственница сибирская	640 621 603	673 653 634	Север, Урал Западная Сибирь Восточная Сибирь
Сосна обыкновенная	476 495 448 439	505 525 475 465	Кольский полуостров Урал Западная Сибирь Восточная Сибирь
Ель обыкновенная	457 429	484 455	Север европейской части Центральная часть
Ель сибирская	411 364 429	436 386 455	Восточная Сибирь Западная Сибирь Дальний Восток
Кедр	402 429 420	426 455 445	Урал Алтай Восточная Сибирь
Пихта сибирская	383 336 329	406 356 346	Алтай Западная Сибирь Восточная Сибирь
Берёза железная	923	970	Приморский край
Берёза пушистая	584	614	Центр. европейская часть
Бук	607	643	Краснодарский край
Вяз гладкий	513	544	Европейская часть
Граб обыкновенный	753	792	Кавказ
Дуб черешчатый	679	720	Центр. европейская часть
Ива белая	393	416	Европейская часть
Клён	650	690	Европейская часть
Липа	461	485	Европейская часть
Ольха	427	452	Ленинградская область
Осина	455	485	Центр. европейская часть
Орех грецкий	560	594	Кавказ
Тополь белый	393	413	Европейская часть
Тополь черный	439	465	Европейская часть
Ясень обыкновенный	626	663	Центр. европейская часть
Ясень маньчжурский	616	653	Дальний Восток

По нормализованной плотности древесины подразделяют на породы с низкой плотностью ($< 540 \text{ кг/м}^3$), средней ($550\text{-}740 \text{ кг/м}^3$) и высокой плотностью. Самой низкой и самой высокой плотностью характеризуются иноземные породы бальза (120 кг/м^3) и бакаут (1300 кг/м^3). Среди российских пород, как видно из таблицы 3, древесину с очень малой плотностью имеет пихта сибирская из Восточной Сибири, а с наибольшей плотностью – берёза железная из Приморского края.

Коэффициент теплопроводности древесины зависит от её плотности, температуры, содержания влаги и экстрактивных веществ в химическом составе, ориентации теплового потока относительно направления волокон. На рис. 2 показана зависимость коэффициента теплопроводности в поперечном направлении к оси волокон от плотности древесины в абсолютно сухом состоянии [3].

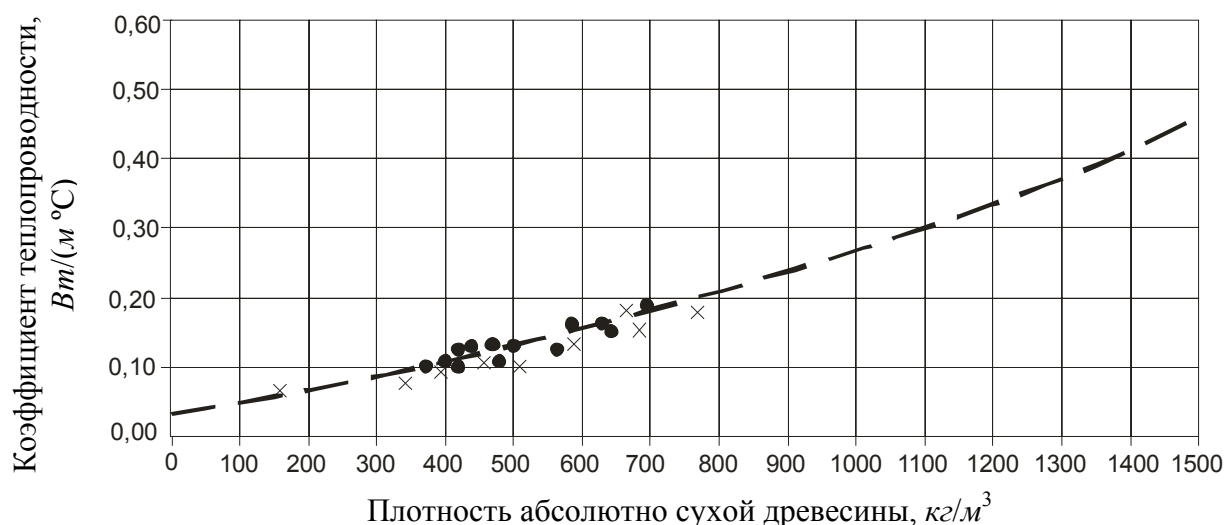


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности в поперечном направлении к оси волокон от плотности древесины в абсолютно сухом состоянии

При нагревании образцов древесины в продольном направлении к оси волокон коэффициент теплопроводности возрастает в 2-3 раза в зависимости от вида древесины.

Аналогичным образом изменяется и удельная теплоемкость. С повышением температуры до 250-290 °С увеличиваются как коэффициент теплопроводности, так и удельная теплоемкость древесины. Из-за адекватного, по видимому, изменения этих величин коэффициент температуропроводности практически не зависит от температуры в этом диапазоне, но является константой для каждого вида материала.

В отличие от коэффициента температуропроводности, показатель тепловой инерции (крс) зависит от температуры, а также плотности древесины (табл. 4). Обращают на себя внимание более высокие значения тепловой инерции древесины при её нагреве в продольном направлении к оси волокон.

Химический состав органических составляющих любого композиционного материала, в том числе древесины, сказывается практически на всех свойствах композитов и характеристиках пожарной опасности. Поэтому данному вопросу авторами уделено большое внимание. Среди органических химических составляющих древесины обычно выделяют 4 главных компонента: целлюлозу, гемицеллюлозы, лигнин и экстрактивные вещества. Неорганические компоненты имеются в количестве, не превышающем 1 %. Наличие минеральных веществ является результатом ассимиляции древесными растениями питательных и токсичных компонентов (в частности, соединений металлов) из окружающей среды – почвы, воздуха, дождевых осадков.

**Значения коэффициентов температуропроводности
и тепловой активности древесины разных пород**

Древесина	Направление теплового потока	$\rho, \text{кг/м}^3$	$a, \text{м}^2/\text{с}$	$\text{крс}, \text{кДж}^2/\text{К}^2 \cdot \text{м}^4 \cdot \text{с}$
Ель (Дугласия)	⊥	465	–	0,158
	⊥	502	$1,79 \cdot 10^{-7}$	0,25
		450	–	1,44
	⊥	400	–	0,148
Ель (Ваншам)	⊥	400	–	0,148
Сосна (Подмосковье)	⊥	450	$1,84 \cdot 10^{-7}$	0,070
Сосна	⊥	460	–	0,156
Сосна белая	⊥	380	$6,6 \cdot 10^{-7}$	–
Сосна южная	⊥	508	–	0,183
Сосна (Тхонгарибе)	⊥	430	–	0,173
Секвойя	⊥	430	–	0,141
	⊥	354	$1,89 \cdot 10^{-7}$	0,22
		328	–	2,07
	⊥	312	–	0,073
Туя	⊥	330	–	0,087
Красный дуб	⊥	660	–	0,360
	⊥	753	$1,74 \cdot 10^{-7}$	1,01
		678	–	1,85
Клён	⊥	530	$1,0 \cdot 10^{-7}$	–
	⊥	741	$1,75 \cdot 10^{-7}$	0,67
		742	–	1,09
Липа	⊥	420	–	0,141
Эвкалипт (Бачдан)	⊥	595	–	0,139
Эвкалипт	⊥	640	–	0,260
Эвкалипт	⊥	810	–	0,393
Акация (Кеолай)	⊥	560	–	0,140

Содержание и соотношение основных компонентов неодинаково в отдельных частях растений, зависит от разновидности и породы деревьев, региона их произрастания.

Вопреки принятому мнению, что содержание целлюлозы в древесине хвойных и лиственных пород в среднем составляет $42 \pm 2 \%$, анализ последних данных и собственных результатов авторов приводит к выводу: содержание целлюлозы в древесине хвойных пород может изменяться от 32,5 до 55 %, лиственных – от 33,7 до 49 %.

Микрофибриллы целлюлозы обеспечивают устойчивость и механическую прочность оболочек растительных клеток, образующих волокнистый структурный каркас древесины

Дополнительным упрочняющим стенки растительных клеток веществом является лигнин. Это полимер пространственно-сетчатого строения с фенилпропановыми звеньями с одной (у хвойных пород) или двумя (лигнин лиственных пород) метоксильными функциональными группами в ароматическом

ядре. В древесине большинства хвойных растений наблюдается довольно высокое содержание лигнина ($30 \pm 4 \%$), по сравнению с лиственными разновидностями (менее 20-24 %).

Гемицеллюлозы представляют собой олигосахариды со степенью полимеризации от 30 до 200. В эту группу входят пентозаны (преобладают в древесине лиственных пород) и гексозаны (преобладают в хвойных породах). Гемицеллюлозы главным образом являются сополимерами разных углеводов. В некоторых разновидностях лиственной древесины их содержание может достигать 30-35 %.

Наконец, наиболее сложной по составу является группа экстрактивных веществ. В неё входят смеси низкомолекулярных органических соединений разных классов: терпены, многоатомные фенолы, сложные эфиры, смоляные и жирные кислоты, ненасыщенные углеводороды и спирты, воски, смолы и пр. Состав и содержание этих веществ, экстрагируемых из древесины водой или органическими растворителями, зависит от породы и разновидности древесины, условий произрастания древесных растений. Суммарное содержание экстрактивов из древесины разных пород может достигать 16-20 %. Интересно отметить, что при произрастании хвойных деревьев в заболоченных местностях с высокой влажностью наблюдалось увеличение содержания в древесине смолистых веществ как защитной реакции растений на возможные процессы гниения.

Термодинамической характеристикой любого вещества является энтальпия (теплота) его полного сгорания. Основные компоненты древесины характеризуются разной теплотой полного сгорания. Естественно было ожидать различий в значениях теплоты полного сгорания древесины разных пород.

Впервые этот вопрос был поднят в работе White R.H. в 1987 г. [4]. Автор определял содержание лигнина, экстрактивов, а также значения высшей *теплоты полного сгорания* (Q_B) древесины с помощью адиабатической кислородной калориметрической бомбы (табл. 5).

Таблица 5

Средние значения высшей теплоты полного сгорания и химический состав образцов древесины хвойных и лиственных пород

Образец древесины	Лигнин, %	Экстрактивы, %	Q_B , МДж/кг (до экстракции)	Q_B , МДж/кг (после экстракции)
Ель	26,9	2,4	20,120	19,934
Сосна	26,8	5,4	20,678	20,027
Туя	30,8	7,8	20,678	20,469
Секвойя	33,8	8,2	21,213	20,794
Клён	21,7	5,3	19,655	19,654
Тополь	20,5	3,8	19,631	19,445
Красный дуб	22,5	6,4	19,980	19,562
Липа	18,1	6,7	19,980	19,282

Получено эмпирическое уравнение с высоким коэффициентом корреляции (0,97) при анализе сухих образцов, свободных от экстрактивных веществ:

$$Q_B = 17612,472 + 85,364 X_L, \text{ кДж/кг},$$

где X_L – содержание лигнина, %.

По мнению White R.H., на высшую теплоту полного сгорания древесины большое влияние должно оказывать содержание экстрактивов, в частности, терпенов и смол в составе древесины.

При моделировании процессов возникновения и развития пожара, решении многих практических задач обеспечения пожарной безопасности объектов используют значения низшей теплоты полного сгорания, которая меньше стандартной энтальпии сгорания веществ на теплоту конденсации образующейся при сгорании воды.

Так как лигнин и экстрактивные вещества являются самыми высокоэнергетическими составляющими древесины, авторами было учтено суммарное содержание этих компонентов при анализе их влияния на **низшую теплоту полного сгорания** древесины (Q_H). Значения последней определяли по стандартному методу кислородной калориметрической бомбы (ГОСТ 147-74), а также по элементному составу и уравнению Д.И. Менделеева:

$$Q_H = 339,4 C + 1257 H - 108,9 (O + N - S) - 25,1 (9 H + W), \text{ кДж/кг},$$

где C, H, O, N, S и W – содержание соответствующих элементов и влаги, %.

Экспериментальные данные о химическом составе и теплоте полного сгорания были получены для 18 разновидностей древесины из средней полосы России и субэкваториального региона Вьетнама [5]. Помимо древесины хвойных пород были изучены 6 образцов лиственной древесины с рассеяннососудистой структурой: бук, клён, берёза, граб, осина, эвкалипт (Бачдан) и 6 образцов с кольцесосудистой структурой: дуб, ясень, 2 вида акации, каштан и ильм карагач. На рис. 3 показана зависимость низшей теплоты полного сгорания образцов древесины от суммарного содержания лигнина и экстрактивных веществ в химическом составе древесины.

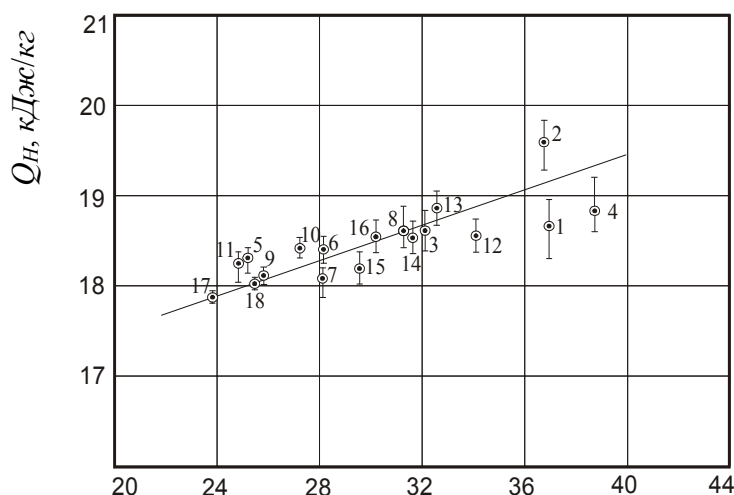


Рис. 3. Зависимость низшей теплоты полного сгорания образцов древесины от суммарного содержания лигнина и экстрагируемых веществ:

- 1 – ель; 2 – сосна; 3 – лиственница; 4 – кедр; 5 – бук; 6 – ясень; 7 – клён; 8 – дуб;
9 – берёза; 10 – граб; 11 – осина; 12 – сосна (Тхонгарибэ); 13 – ель (Ваншам);
14 – эвкалипт (Бачдан); 15 – акация (Кео тай тыонь); 16 – акация (Кео лай);
17 – каштан; 18 – ильм карагач

Наблюдается линейная зависимость, описываемая уравнением:

$$Q_H = 15,46 + 0,1 (X_L + X_E), \text{ кДж/г},$$

где X_L и X_E – содержание лигнина Класона и экстрагируемых веществ в абсолютно сухой древесине, %.

Как видно из рис. 3, образцы с рассеяннососудистой структурой на корреляционной линии занимают среднее положение между хвойными и лиственными породами с кольцесосудистой структурой. Полученная зависимость позволяет оценить вклад основных компонентов древесины в низшую теплоту полного сгорания древесины, а также рассчитать значения $Q_H^Э$ смеси экстрактивов и $Q_H^{ГЦ}$ гемицеллюлоз из конкретных разновидностей древесины (табл. 6).

Таблица 6

Низшая теплота полного сгорания экстрактивов и гемицеллюлоз из древесины хвойных и лиственных пород

Разновидность древесины	$Q_H^Э$, кДж/г	Разновидность древесины	$Q_H^Э$, кДж/г	$Q_H^{ГЦ}$, кДж/г
Осина	33,91	Ель	39,1	14,11
Тополь	33,75	Сосна	30,97	14,14
Кедр	31,85	Лиственница	28,39	14,69
Туя	31,53	Пихта	36,64	13,88
Южная сосна	33,07	Ель (Ваншам)	33,78	12,40
Канадская ель	42,68	Сосна (Тхонгарибэ)	30,69	12,19
Секвойя	31,80	Эвкалипт (Бачдан)	31,56	13,87
Клён	32,76	Акация (кео тай тыонь)	32,93	14,0
Клён	31,75	Акация (кео лай)	32,41	13,92
Красный дуб	30,86	Бук	32,06	–
Белый дуб	30,17	Осина	34,72	14,13
Берёза	30,67	Липа	29,59	–

Значения низшей теплоты полного сгорания смеси веществ, экстрагируемых из разных видов древесины, неодинаковы. Так, значения $Q_H^Э$ экстрактивов из древесины разных пород колеблются в пределах 28,39-42,68 кДж/г. Это является следствием не только наличия в составе экстрактивов разных соединений, но и разного их соотношения. На примере ели можно заметить влияние региона произрастания.

Мало отличаются друг от друга значения теплоты полного сгорания гемицеллюлоз, $Q_H^{ГЦ}$, из разных видов древесины. Можно предположить, что в молекулах гемицеллюлоз типа гексозанов присутствуют фрагменты с повышенным содержанием кислорода, например, остатков галактоуроновой кислоты.

При верховых пожарах сгорают кроны растений. По химическому составу хвоя и листья, древесная зелень растений отличаются от древесины тем, что содержат намного меньшие количества целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, но характеризуются высоким содержанием и разнообразием экстрактивных веществ.

Закономерности термического разложения древесины

Химический состав древесины сказывается на скорости её разложения в целом. Основные компоненты древесины отличаются по своей термостабильности и кинетическим параметрам разложения. Гемицеллюлозы активно разлагаются в температурном диапазоне 225-325 °С, целлюлоза – при нагревании в области 325-375 °С. Потери веса у лигнина происходят постепенно и особенно заметны в области 250-500 °С.

При анализе *термогравиметрических (ТГ)* и *дифференциальных термогравиметрических (ДТГ)* кривых потери веса образцов древесины с учётом содержания компонентов можно выделить зоны, связанные с динамикой их разложения (рис. 4) [6].

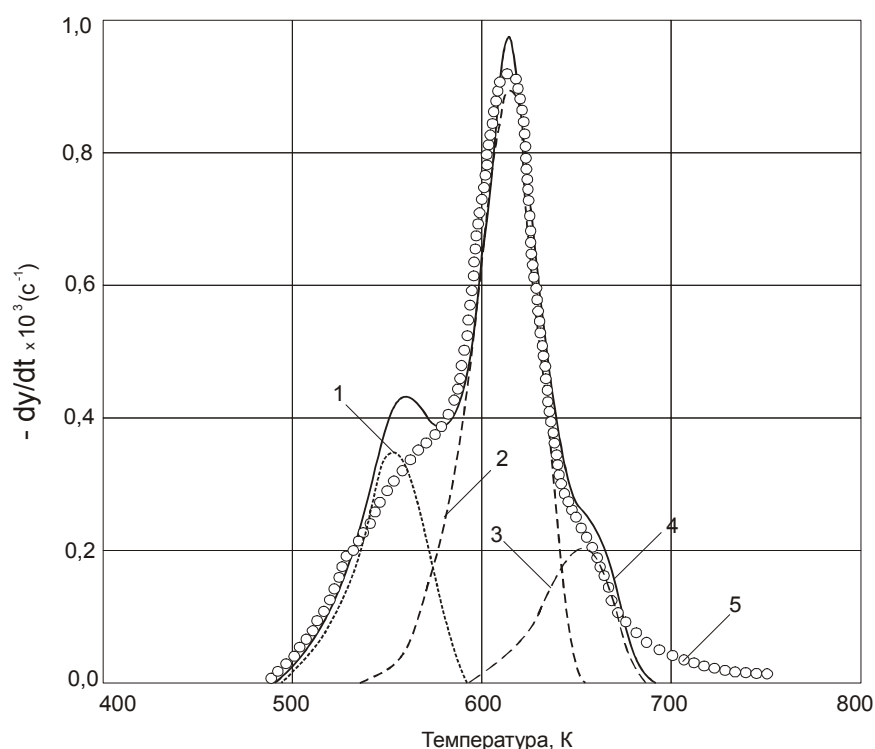


Рис. 4. ДТГ-кривые пиролиза древесины бука и выделенные температурные зоны отдельных её компонентов при постоянной скорости нагрева 5 град/мин:

- 1 – гемицеллюлоза (расчётная кривая); 2 – целлюлоза (расчётная кривая);
- 3 – лигнин (расчётная кривая); 4 – древесина (расчётная кривая);
- 5 – древесина (экспериментальная кривая)

В некоторой степени эти температурные зоны перекрываются, отражая долю участия в общей потере веса других составляющих древесины.

Из-за разнообразия соединений, входящих в состав экстрагируемых компонентов, их низкой термостабильности и способности к испарению при температуре выше 200 °С, труднее всего выделить зону, относящуюся именно к экстрактивам. Соотношение между содержанием экстрактивов и гемицеллюлозы влияет на начальную температуру разложения древесины, положение и высоту максимума первого пика (чаще всего в виде плеча на ДТГ-кривой). Чем выше содержание экстрактивов, тем сильнее снижаются начало и положение максимума первого пика в сторону меньшей температуры, лучше проявля-

ется сам пик, возрастает высота пика. Эти факты подтверждают концепцию, что вещества, экстрагируемые из древесины, являются наименее термостабильными, по сравнению с другими основными компонентами. Следует отметить, что экстрактивы участвуют в образовании кокса, влияют на образование дыма. Предварительное удаление экстрактивов путём соответствующей обработки древесины снижало общий выход коксового остатка.

В окислительной среде экзотермическая реакция древесины с кислородом воздуха начинается при более низкой температуре с выделением большого количества тепла (5352 Дж/г в случае ели Ваншам). К 450-470 °С происходит полная деструкция древесины. На первых этапах разложения на воздухе также наблюдается образование кокса. Кинетические параметры термоокислительного разложения древесины при степени разложения 20 % были довольно близкими для разных пород древесины. Эффективная энергия активации составляла 159,6-166,8 кДж/моль, а логарифмические значения предэкспоненциальных множителей ($\lg A$), изменялись в пределах 13,6-14,73 мин⁻¹. С увеличением степени разложения до 60 % значения *эффективной энергии активации* ($E_{эф}$) возрастали, особенно заметно в случае лиственных пород древесины (рис. 5).

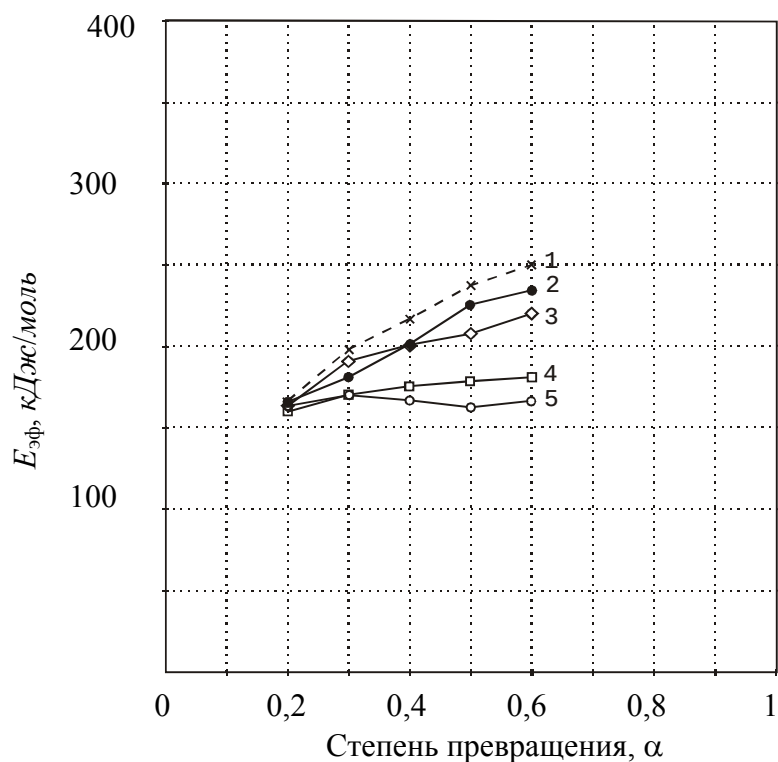


Рис. 5. Зависимость эффективной энергии активации термоокислительного разложения древесины от степени разложения:
1 – эвкалипт (Бачдан); 2 – акация (Кео тай тыонь); 3 – акация (Кео лай);
4 – ель (Ваншам); 5 – сосна (Тхонгкарибэ)

По-видимому, значения $E_{эф}$ при больших степенях разложения древесины отражают влияние на этот процесс компонентов древесины и вклад энергетики окисления коксового остатка. Можно сделать вывод, что остатки, образующиеся при разложении древесины хвойных пород, больше подвержены окислению, чем у древесины лиственных пород.

Следует отметить, что влияние термоокислительного разложения древесины с увеличением скорости нагрева образцов на воздухе до скорости, характерной условиям горения, снижается. Преобладающим становится чисто пиролическое направление реакций разложения.

На рис. 6 показаны типичные кривые скорости потери массы древесины при действии внешнего радиационного теплового потока постоянной плотности, полученные в условиях испытания на стандартной установке по ГОСТ 30402-96. В качестве примера приведены результаты испытания образцов древесины хвойной и лиственной пород из субэкваториального региона Вьетнама.

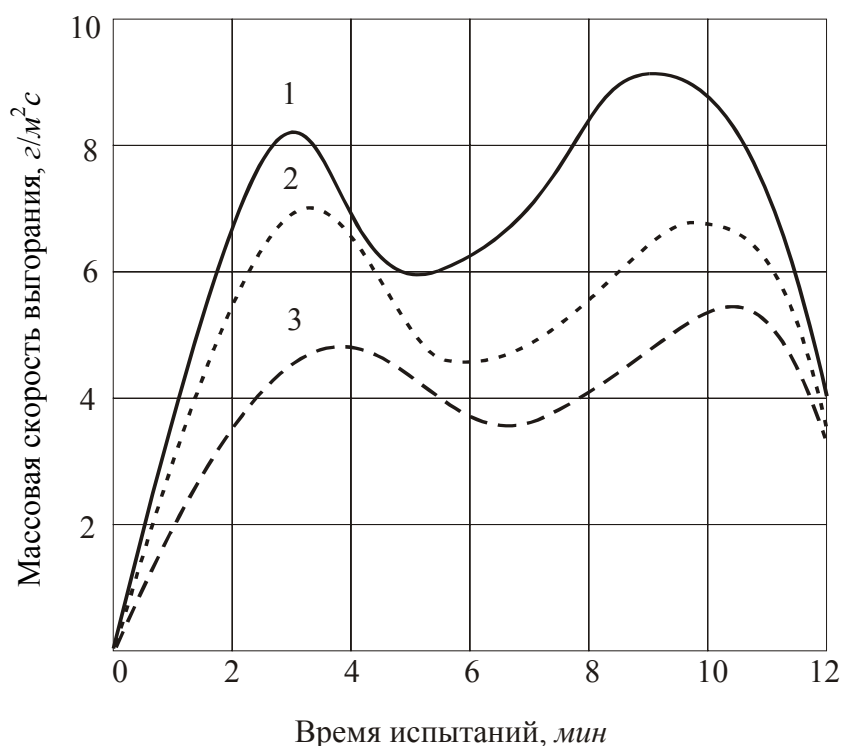


Рис. 6. Изменение массовой скорости выгорания древесины различных видов во время испытания при плотности внешнего теплового потока 40 кВт/м^2 :
1 – сосна (Тхонгкарбэ); 2 – ель (Ваншам); 3 – акация (Кеотайтыонь)

У всех образцов древесины с толщиной 10 мм наблюдается двухстадийный характер изменения скорости потери массы. Первая стадия связана непосредственно с пиролизом компонентов древесины и образованием углистого продукта на её поверхности (ниспадающая ветвь первого пика), вторая стадия – с окислением и выгоранием кокса. Первая и вторая стадии у древесины хвойных пород начинаются раньше, по сравнению с лиственной древесиной. Соответственно максимальные значения массовой скорости выгорания древесины и кокса выше у образцов хвойной породы.

Различия в химическом составе и структуре древесины лиственных и хвойных пород оказывают заметное влияние на темп образования и толщину поверхностного коксового слоя (рис. 7). При пиролизе древесины лиственных пород образуется кокс с меньшей толщиной, но более плотной структурой.

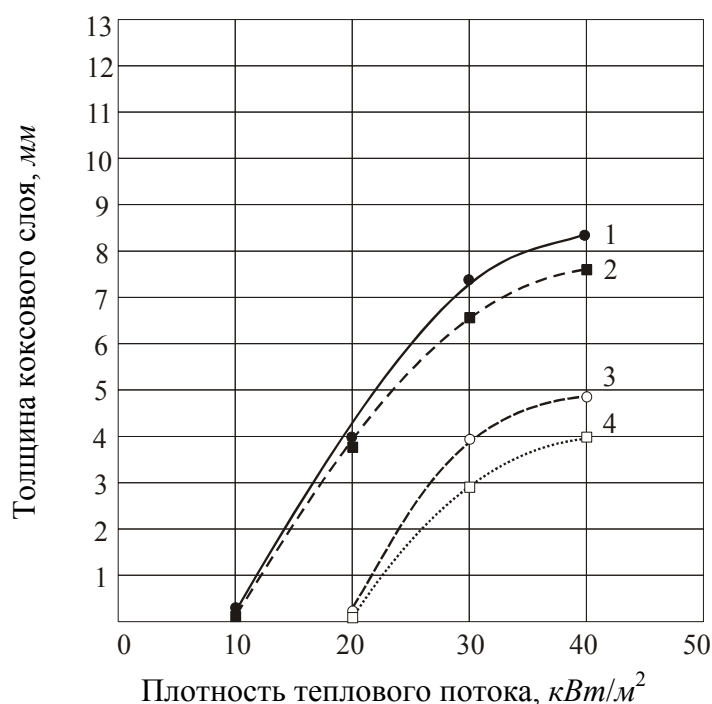


Рис. 7. Влияние плотности радиационного теплового потока на толщину коксового слоя при пламенном горении в течение 5 мин образцов древесины:
1 – ель; 2 – сосна; 3 – берёза; 4 – дуб

Средняя скорость обугливания древесины зависит от интенсивности внешнего теплового потока. Как следует из рис. 7, скорость обугливания еловой и сосновой древесины при тепловом потоке 40 кВт/м^2 составляет $1,7-1,5 \text{ мм/мин}$, а берёзы и дуба в тех же условиях – $1-0,8 \text{ мм/мин}$. По другим данным, скорость обугливания древесины лиственных пород при тепловом потоке $50-75 \text{ кВт/м}^2$ может достигать величины $0,7-0,9 \text{ мм/мин}$, а обугливание древесины хвойных пород протекать со скоростью $1,1-1,8 \text{ мм/мин}$. Скорость обугливания влажных образцов древесины всегда меньше скорости обугливания абсолютно сухих.

Для анализа процессов пиролиза и обугливания древесины может быть использовано несколько десятков моделей разной степени сложности и детализации принимаемых во внимание физических факторов и химической кинетики. Математические модели пиролиза можно подразделить на две большие группы: аналитические и численные модели. В свою очередь из числа последних выделяют две категории: 1 – модели, в которых делается попытка по возможности полнее описать нестационарный процесс пиролиза с помощью частных дифференциальных уравнений; 2 – интегральные модели.

Среди моделей 1 категории заслуживает внимания модель, в которой учтены кинетические параметры первичных и вторичных химических реакций пиролиза древесины по схеме, показанной на рис.1. Помимо затрат тепла на нагрев веществ в конденсированном и газофазном состояниях, учтены энергетические вклады соответствующих реакций, тепловые потери, а также конвек-

тивный транспорт образующихся газов – продуктов реакции через пористую матрицу по закону Дарси [7].

Для инженерной практики и научных исследований в области пожарной безопасности в строительстве особый интерес представляют интегральные модели. По существу это тепловые модели, в которых игнорируется механизм и кинетика химических реакций. Полагают, что пиролиз древесины начинается сразу после достижения определённой температуры на её поверхности. В интегральных моделях, представленной, например, в работе [8], частные дифференциальные уравнения, используемые для описания пиролиза древесины (прежде всего, нестационарные уравнения теплопроводности), сведены к обычным дифференциальным уравнениям. Эта процедура основана на том, что заранее принимается определённый закон распределения температуры в твёрдом теле в сочетании с граничными условиями для рассматриваемой системы. Затем интегрируют уравнение теплопроводности по всей пространственной переменной (толщине материала) с учётом принятого температурного профиля.

В результате получают обычное дифференциальное уравнение искомого параметра по времени в качестве независимой переменной.

Влияние породы и вида древесины на характеристики воспламенения

Исследования радиационного пилотного воспламенения древесины разных пород показали, что большое влияние на время задержки воспламенения оказывают плотность и теплофизические свойства материала. Однако условия (ориентация образцов, их размер, толщина, влажность, тип источника внешнего нагрева, скорость потока воздуха и др.) могут сказываться на характеристиках воспламенения древесины.

Простые тепловые модели в сочетании с базовым критерием – достижением критической температуры на поверхности материала – выявили функциональные зависимости времени задержки воспламенения от плотности внешнего теплового потока, теплофизических свойств и толщины материала. Для 3-х категорий по толщине получены следующие уравнения [9]. Для термически толстых, у которых физическая толщина больше размера прогреваемого слоя (обычно это образцы с толщиной более 15-20 мм) время задержки воспламенения t_{ign} :

$$t_{ign} = \pi k \rho c (T_{ign} - T_0)^2 / 4 q^2,$$

где k – теплопроводность; ρ – плотность; c – удельная теплоёмкость материала; T_{ign} и T_0 – температура поверхности материала при воспламенении и начальная; q – плотность теплового потока.

Для термически тонких материалов, у которых физическая толщина меньше возможного прогреваемого слоя (образцы древесины с толщиной 1-2 мм):

$$t_{ign} = \rho c L_0 (T_{ign} - T_0) / q,$$

где L_0 – толщина образца.

Для образцов с промежуточной толщиной

$$t_{ign} = \rho c (k L_0)^{1/2} \{(T_{ign} - T_0) / q\}^{3/2}.$$

Представляя опытные данные как линейную функцию t_{ign} от q , определяют значение плотности критического теплового потока воспламенения q_{cr}^B по пересечению полученной прямой с абсциссой.

В табл. 7 приведены значения плотности критического теплового потока воспламенения (q_{cr}^B) и температуры поверхности материала при воспламенении (T_{ign}) для разных видов древесины.

Таблица 7

Критические параметры воспламенения древесины хвойной и лиственной пород

Показатель	Сосна	Сосна (Тхонгкарибэ)	Ель (Ваншам)	Эвкалипт (Бачдан)	Акация (Кеолай)	Акация (Кеотайтыонь)
q_{cr}^B , кВт/м^2	12,5	10,8	9,7	14,3	6,5	7,0
T_{ign} , °C	340	387,7	370,1	335,7	319,8	308,9

Как видно из табл. 7, критические показатели воспламеняемости зависят от разновидности древесины. Следует отметить, что анизотропная структура древесины сказывается на показателях её воспламенения. При параллельной ориентации волокон по отношению к направлению теплового потока сокращается время задержки воспламенения, снижается температура поверхности при воспламенении и критический тепловой поток.

Заключение

Проведён анализ феноменологической картины физических и химических процессов при горении древесины.

Исследованы теплофизические и термохимические свойства, а также химический состав разных видов древесины хвойных и лиственных пород.

Установлено влияние содержания основных химических компонентов в древесине разных пород (целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина и экстрагируемых веществ) на их низшую теплоту сгорания.

Проведена оценка значений низшей теплоты полного сгорания гемицеллюлозы и экстрактивов, входящих в состав образцов древесины разных видов.

Показано влияние плотности внешнего радиационного теплового потока на скорость обугливания и толщину коксового слоя, образующегося при горении образцов лиственной и хвойной древесины.

Методами термического анализа определены макрокинетические параметры разложения образцов древесины.

Сделан вывод, что коксовые остатки, образующиеся при больших степенях разложения древесины хвойных пород, больше склонны к окислению по сравнению с остатками из лиственной древесины.

Установлены критические параметры воспламенения образцов древесины в зависимости от их породы и вида.

Литература

1. **Кузнецов Г.В., Барановский Н.В.** Прогноз возникновения лесных пожаров и их экологических последствий. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 301 с.
2. **Полубояринов О.И.** Плотность древесины. М.: Лесная промышленность, 1976, 160 с.
3. **Уголев Б.Н.** Древесиноведение с основами лесного товароведения. М.: Изд-во МГУЛ, 2001. 340 с.
4. **White R.H.** Effect of Lignin Content and Extractives on the Higher Heating Value of Wood // Wood and Fiber Science, 1987, Vol. 19, № 4. P. 446-452.
5. **Тепловыделение** при горении древесины / Серков Б.Б., Сивенков А.Б., Буй Динь Тхань, Асеева Р.М. // Вестник Московского Государственного Университета Леса, Лесной Вестник, 2003, № 5. С. 74-79.
6. **Branca C., Albano A., Di Blasi C.** Critical Evaluation of Wood Devolatilization Mechanisms // Thermochim Acta, 2005, vol. 429, 2005. P. 133-141.
7. **Di Blasi C.** Modeling and Simulation of Combustion Processes of Charring and Non-Charring Solid Fuels // Progress in Energy and Combustion Science, 1992, vol. 19. P. 71-104.
8. **An Integral Model** for the Transient Pyrolysis of Solid Materials / Moghtadery B., Novozhilov V., Fletcher D., Kent J.H. // Fire and Materials, 1997, Vol. 21. P. 7-16.
9. **Mikkola E., Wichman I.S.** On the Thermal Ignition of Combustible Materials // Fire and Materials 1989, vol 14. P. 87-96.