

Д.М. Нигматуллина, А.Б. Сивенков
(Академия ГПС МЧС России; e-mail: DinaraOND81@mail.ru)

ОГНЕСТОЙКОСТЬ ТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Проведён анализ работ по оценке огнестойкости термически модифицированной древесины. Проведена оценка влияния изотермических условий термической обработки древесины на её элементный состав, теплотворную способность, особенности термоокислительной деструкции.

Ключевые слова: древесина, термическая модификация, низшая теплота сгорания, элементный состав.

D.M. Nigmatullina, A.B. Sivenkov FIRE RESISTANCE OF THERMALLY MODIFIED WOOD SUBSTANCE

The analysis of researches of assessment of fire resistance thermally modified wood substance was carried out. Influence of isothermal conditions of thermal wood substance processing on its element compound, heat-producing capacity and thermo-oxidative destruction peculiarities has been evaluated.

Key words: wood substance, thermal modification, the lowest combustion heat, element compound.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 7 июня 2015 г.

Древесина является природным материалом, широко применяемым в строительстве. Этот уникальный воспроизводимый природой композит обладает такими положительными качествами, как лёгкость механической обработки, достаточно высокая прочность, экологичность и декоративность. Однако, несмотря на это древесный материал имеет и свои недостатки. К ним относятся такие как гигроскопичность, анизотропность, подверженность к биологическому поражению, что значительно снижает срок службы деревянных конструкций, а также низкая огнестойкость.

С целью повышения долговечности древесины существуют различные способы её модифицирования. До недавнего времени самым распространённым способом качественного изменения свойств древесины был метод её химической модификации. Модифицированной называют цельную древесину с направленно изменёнными физическими или химическими свойствами [1].

В соответствии с ГОСТ 23944-80 [1] и ГОСТ 24329-80 [2], различают пять основных способов модифицирования древесины: термомеханическое, химико-механическое, термохимическое, химическое и модифицирование радиационно-химическим способом. Результаты аналитической оценки показывают, что потребность в модифицированной древесине в России составляет 250 тыс. м², в том числе 120 тыс. м² мебельные заготовки, 30 тыс. м² – детали машиностроения, 100 тыс. м² – строительство [3]. Однако из-за экологической вредности производства с начала 2004 года законодательными европейскими актами ряд методов модифицирования древесины запрещены к применению.

В настоящее время в России и в зарубежных странах ведётся активная работа по созданию альтернативных способов химической обработки древесины, которые значительно улучшат свойства природного композита с широким спектром его применения.

Одним из наиболее известных и перспективных способов целенаправленного изменения свойств древесины является термическая обработка древесины. В результате применения данного метода модификации древесины был получен экологически чистый материал – термодревесина. **Термически модифицированная древесина (ТМД)** – это древесина, прошедшая термическую обработку при высоких температурах горячим воздухом с добавлением пара, без использования каких-нибудь химических реактивов и пропиток [4].

Несмотря на то, что термодревесина приобрела популярность в наши дни, о термической обработке древесины открытым огнём или вываривании в масле древесных изделий для увеличения долговечности людям было известно несколько веков назад. Начало научного исследования процесса термообработки древесины было заложено Штаммом и Хансенем в 30-е годы в Германии, затем Вайтом в 40-е годы в США. В начале 1990-х годов началось промышленное производство термодревесины в Финляндии [4, 5].

В европейских государствах до сих пор не прекращаются разнообразные исследования и работы по усовершенствованию технологии получения ТМД. Ёмкость рынка термодревесины с каждым годом растёт. В 2000 году в Европе было использовано около 70 тыс. м³ ТМД, а в 2004 году – уже около 125 тыс. м³; в настоящее время объём обрабатываемой и применяемой ТМД достигает более 300 тыс. м³, причём её рынок каждый год возрастает на 20-25 %.

В России работа по промышленному освоению материалов и конструкций на основе термически модифицированной древесины находится на начальном этапе своего развития. Поэтому ёмкость рынка ТМД фактически никем не оценивалась, но, согласно предварительному анализу, составляет не менее 100-125 тыс. м³ в год [6]. В связи с неосведомлённостью о перспективности применения ТМД, спрос в России не сформирован. Подавляющее большинство производственных компаний работают преимущественно в Московском регионе. Однако ежегодного на отечественный рынок выходят новые производители термодревесины, что говорит о больших перспективах внедрения этого материала. Необходимо отметить, что термомодифицированная древесина из быстрорастущих пород (берёза, сосна, ель) по своим потребительским качествам приближается или даже превосходит ценные породы – бук, дуб и некоторые виды тропической древесины.

Термическая модификация (ТМ) древесины заключается в её нагреве и выдержке при температуре от 160 до 270 °С в различных защитных средах. Основные параметры и условия технологии термической обработки древесины представлены в табл. 1 [9].

Основные технологии термомодифицирования (ТМ) древесины

Технология ТМ	Параметр процесса ТМ				
	Защитная среда	Температура, °С	Продолжительность цикла ТМ, ч	Этап кондиционирования	Давление, МПа
Thermowood	Водяной пар	185-215	2-3 (весь процесс – 36)	+	0,1
Bois Perdue	Парогазовая смесь (выпаривание из древесины)	200-240	10	+	> 0,1
Retification (Bois Retifie)	Инертный газ азот	220-250	7-16	+	0,1
PLATO	Перегретая вода	160-190	4-5 (весь процесс – 120)	+	0,6-1,6
Oil Heat Treated	Растительные масла	180-220	4 (весь процесс – 18)	-	0,1
Westwood	Водяной пар	205-230	2-3 (весь процесс – 14)	+	0,1
Вакуум плюс	Не требуется	130-195	24	+	0,02

В целом весь процесс термического модифицирования древесины можно разделить на три стадии:

1. Нагрев древесины за счёт повышения температуры и её сушки в паровоздушной среде до нулевой влажности.

2. Выдержка древесины при температуре, вызывающей необратимые изменения в материале (при температуре от 150 °С и выше), с установленной продолжительностью. При этом происходит выделение части легколетучей фракции экстрактивных компонентов, а также термическое разрушение гемицеллюлозы.

3. Постепенное охлаждение древесины, её выдержка и увлажнение до 4-7 % в зависимости от конечного применения древесины.

Проведённые исследования свидетельствуют о том, что изменение механических и физико-химических свойств древесины зависят не только от её породы, температуры нагрева, но и от размеров образцов, дефектности материала, режимов термообработки и т.д. Кроме этого, имеется проблема противоречивости полученных результатов [8], связанных, прежде всего, со значительной вариативностью технологических режимов процесса термического модифицирования древесины, их влияния на различные свойства древесины. Это определяет актуальность исследований влияния процесса термообработки древесины на изменение её свойств. Важнейшей характеристикой различных материалов является их устойчивость к воздействию высоких температур и пожара. Изучению процесса термического модифицирования древесины на её огнестойкость посвящено очень ограниченное количество работ.

В ряде интернет-источниках [9, 10] представлены данные о том, что температура возгорания ТМД выше на 50-80 °С, в отличие от необработанной древесины. Кроме этого, утверждается, что процесс термической модификации позволяет значительно снизить выход токсичных летучих продуктов при горении древесины.

Однако, результаты испытаний на огнестойкость строительных пиломатериалов, проведенные членами финской ассоциации термообработки древесины "ThermoWood®", согласно новым Евроклассам [5], показали, что термообработка может снижать огнестойкость элементов деревянных конструкций.

По итогам испытаний, уровень скорости теплоотдачи подвергнутой термообработкой сосны был почти на 10 кВт выше, чем у необработанной сосны (приблизительно на 15 %). Кроме этого, было установлено увеличение дымообразования и снижение времени воспламенения термически модифицированной древесины на 30 %. Несмотря на полученные результаты, высказывается предположение о том, что количество проведенных испытаний недостаточно, чтобы окончательно сделать вывод об огнестойкости модифицированной древесины [5].

Реальные пожары также подтверждают возможность существенного снижения устойчивости древесины к воспламеняемости от нагретых приборов отопления и оборудования. Относительно недавно был проведен анализ зафиксированных еще в начале 20 столетия случаев пожаров в результате воспламенения деревянных конструкций, через которые проходили трубы горячего водяного или парового отопления с температурой немного выше 100 °С. Самая низкая зарегистрированная температура, при которой длительный (в течение нескольких лет) контакт древесины с нагретыми трубами отопительной системы приводил к пожару, равнялась 77 °С.

Можно предположить, что в процессе термообработки древесины происходит существенное изменение её элементного и химического состава, морфологической структуры, а также окислительной способности, характера формирования и свойств карбонизованного остатка, что приводит к негативному изменению пожарной опасности и огнестойкости деревянных конструкций.

По итогам испытаний огнестойких характеристик в соответствии с требованиями "ISO 5660", выяснилось, что термообработка фактически вдвое снижает время воспламенения как образцов древесины сосны, так и ели, по сравнению с необработанной древесиной. Испытания в соответствии со стандартом "NF D 52501" указывают, что огнестойкость одинакова у необработанной и термообработанной древесины. Испытания по определению поверхностного распространения пламени по Британскому стандарту, "BS 476" показали, что по всем исследуемым образцам были получены значения, соответствующие 4 классу. Стандартные значения для прошедшей обычную обработку древесины относились к классу 3. Кроме этого, по результатам проведения испытаний на примере единичного горящего предмета ("EN 13823") сделан вывод, что в связи с небольшим количеством испытательных образцов необходимо проведение дальнейших исследований [5].

Авторами были проведены исследования влияния простых изотермических условий термообработки древесины разных пород на её элементный состав, теплотворную способность, устойчивость к воздействию повышенных температур и термоокислительную стабильность, а также сорбционные свойства древесных угольных остатков. Представлялось важным оценить влияние температурной обработки древесины на её реакцию

Для этого авторами был использован комплекс стандартных физико-химических и пожарно-технических методов исследования:

- метод по оценке воспламеняемости строительных материалов по ГОСТ 30402-96;

- методы термического анализа (ТГ, ДТГ, ДСК);

- метод определения элементного состава на автоматическом приборе фирмы "Карло Эрба" модель EA 1106 C, H, N, S анализаторе (Италия) для определения содержания углерода, водорода и азота;

- метод экспериментальной оценки значений низшей теплоты полного сгорания при помощи бомбового калориметра типа ИКА-калориметр С 5000 *duo control*.

Для исследований были выбраны породы древесины, произрастающие на территории Северо-западного Федерального округа Российской Федерации (Вологодская область): сосна (*Pinus*), береза (*Betula*), осина (*Populus tremula*), ель (*Picea*).

Исходные образцы в работе были подготовлены из прямослойной воздушно-сухой древесины сосны, осины, ели и берёзы с плотностью от 320 до 550 кг/м³ без видимых пороков по ГОСТ 2140.

На образцы было оказано изотермическое воздействие внешнего теплового потока плотностью 5 и 10 кВт/м². При получении образцов термодревесины на установке по ГОСТ 30402-96 установлено, что при воздействии внешнего теплового потока интенсивностью 5 кВт/м² наибольшая потеря массы образцов составила 6,5 %. При этом на поверхности древесины наблюдается образование плотного карбонизата без потери толщины образцов. Наибольшая устойчивость к потере массы при воздействии повышенных температур наблюдается у лиственной разновидности древесины березы. Наибольшая потеря массы при воздействии тепловым потоком 10 кВт/м² составила у древесины сосны – 73 %, потеря толщины при этом составила 35 %.

Результаты оценки элементного состава и низшей теплоты сгорания древесины, подвергнутой термообработке, представлены в табл. 2.

Элементный состав, расчётные (Q_n^p) и экспериментальные (Q_n^e) значения низшей теплоты полного сгорания

Порода древесины (плотность теплового потока, $кВт/м^2$)	Q_n^e , $кДж/г$	Элементный состав древесины			Q_n^p , $кДж/г$
		С	Н	О	
Берёза (5 $кВт/м^2$)	14,01	57,1	9,32	33,58	18,01
Берёза (10 $кВт/м^2$)	26,24	66,5	6,7	26,8	26,81
Сосна (5 $кВт/м^2$)	17,75	50,5	7,1	42,4	20,09
Сосна (10 $кВт/м^2$)	23,74	73,1	4,1	22,8	26,01

При сравнении результатов оценки элементного состава натуральной древесины и термически модифицированной древесины можно сделать вывод о том, что при повышении интенсивности теплового потока значительно увеличивается содержание углерода, а содержание водорода и кислорода снижается. Особенно это заметно в случае воздействия на древесину тепловых потоков плотностью 10 $кВт/м^2$, когда образуется на поверхности материала достаточно плотный карбонизованный слой. Увеличение содержания углеродной составляющей закономерно приводит к повышению значений важнейшей термодинамической характеристики – низшей теплоты полного сгорания, определяющей интенсивность тепловыделения при горении материала. Таким образом, в результате термической обработки древесины повышается её теплотворная способность.

Образование на поверхности древесины карбонизованного слоя в результате её термообработки оказывает значительное влияние на особенности термоокислительного разложения древесного материала.

Исследование образцов методами термического анализа было проведено с использованием динамического нагрева при различных скоростях нагрева (5, 10 и 20 $^{\circ}C/мин$), при подаче в камеру печи в качестве окислителя – воздуха с расходом 50 $мл/мин$ и использованием керамического тигля объёмом 150 $мл$.

На основе полученных результатов установлено, что в среде кислорода и воздуха наибольших изменений претерпела стадия окисления угольного остатка. Максимальный окислительный эффект для карбонизованного остатка древесины наблюдается при температуре 440 $^{\circ}C$, а для древесины, подвергнутой термообработке, он наблюдается при температурах менее 390 $^{\circ}C$ для разных пород древесины, то есть смещается в низкотемпературную область.

В меньшей степени изменения наблюдаются на основной стадии термоокислительного разложения древесного материала. Однако при этом для термообработанной древесины заметно смещение основного пика ДТГ на основной стадии, при котором наблюдается максимальная скорость разложения образца в область температур до 310-315 $^{\circ}C$. Максимальная скорость разложения на этой стадии для древесины натуральной наблюдается в зоне температур 330-340 $^{\circ}C$.

Подобные изменения термоокислительной стабильности образцов были получены для древесины осины, выдержанной в специальных температурно-влажностных условиях в течение 6 месяцев. Исследуемые образцы содержали 66,1 % углерода в элементном составе древесины. При этом низшая теплота полного сгорания составила 23,1 кДж/г. Так же была установлена тенденция возрастания значений низшей теплоты полного сгорания древесины независимо от условий и продолжительности эксплуатации деревянных конструкций.

Выводы

Краткий обзор российских и зарубежных работ в области модифицирования древесных материалов свидетельствует о перспективности применения способа термической модификации древесины для повышения её долговечности, эстетической декоративности, а также улучшения других её эксплуатационных свойств.

Результаты ранее проведённых огневых испытаний показывают, что процесс термообработки древесины может значительно снизить её огнестойкость, в частности - увеличить скорость тепловыделения, снизить устойчивость материала к воспламенению, повысить дымообразующую способность. Однако вследствие ограниченности подобных испытаний и большой вариативности применяемых технологических режимов обработки древесины остаётся большая неопределённость в вопросе влияния рассматриваемого способа модификации на огнестойкость древесного материала.

Результаты проведённых исследований доказывают, что в процессе изотермической термообработки древесины происходят изменения в элементном составе образцов, которые характеризуются значительным увеличением содержания углерода. Это приводит к повышению низшей теплоты полного сгорания образцов древесины, что скажется на количественных характеристиках тепловыделения при её горении.

Смещение основных температурных стадий разложения термически модифицированной древесины в низкотемпературную область, установленное по результатам термического анализа образцов, свидетельствует о том, что процесс термообработки облегчает условия протекания процесса на основной стадии терморазложения и стадии окисления карбонизованного остатка. Полученные результаты показывают возможное снижение огнестойкости древесины разных пород и видов в результате термической модификации.

Дальнейшие исследования в этом направлении необходимо связать с изучением влияния наиболее применяемых технологических режимов термического модифицирования древесины на огнестойкость деревянных конструкций, применения этих результатов на практике при производстве этих материалов и конструкций.

Литература

1. **ГОСТ 23944-80.** Древесина модифицированная. Термины и определения.
2. **ГОСТ 24329-80.** Древесина модифицированная. Способы модифицирования.
3. **Шамаев В.А., Никулина Н.С., Медведев И.Н.** Модифицирование древесины: монография. М.: ФЛИНТА, 2013. С. 5-6.
4. **Цветков В.В.** Термодревесина // Вологодские чтения. Вып. 78. Владивосток: изд-во Дальневосточного федерального университета, 2010. С. 96-98.
5. **Справочник ThermoWood®.** Финская Ассоциация Термообработки Древесины. Хельсинки Финляндия. 08.04.2003. С. 13-4–16-4; 7-5.
6. **Исследование** рынка термически обработанной древесины (термодревесины) / Департамент маркетинговых исследований Research. Techart. М.: ТЕКАРТ, 2007. С. 25.
7. **Костюкевич В.М.** Термомодифицированная древесина как строительный материал // Учёные записки Петрозаводского университета. Серия: естественные и технические науки. Вып. 4 (133). Петрозаводск: изд-во Петрозаводский Государственный университет, 2013. С. 79-83.
8. **Кайнов П.А., Хасанишин Р.Р., Ахмадиева С.В.** Исследование биостойкости термомодифицированной древесины в условиях воздействия дереворазрушающих грибов // Вестник Казанского технологического университета. Вып. 15. Казань: изд-во Казанского национального исследовательского технического университета, 2012. С. 233-234.
9. <http://www.mail.bartovstroy.ru/termodrevesina.html>.
10. <http://www.umnyestroiteli.ru/stolyarnye-raboty/477-chto-takoe-termodrevesina.html>.