

Ж.К. Макишев¹, А.Б. Сивенков²
(Казахстан, Россия)

¹Кокшетауский технический институт КЧС МВД Республики Казахстан,
²Академия ГПС МЧС России; e-mail: makishev_jkkti@mail.ru)

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБУГЛИВАНИЯ ДЕРЕВЯННЫХ КОНСТРУКЦИЙ РАЗЛИЧНОГО СРОКА ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Представлены результаты исследования особенностей процесса пиролиза и термоокислительного разложения древесины длительного срока эксплуатации при её горении. Показано значительное влияние срока эксплуатации древесины на кинетические параметры и термические показатели стадии окисления кокса.

Ключевые слова: древесина, деревянные конструкции, термический анализ, энергия активации, обугливание.

Zh.K. Makishev, A.B. Sivenkov
(Kazakhstan, Russia)

THE STUDY OF THE PROCESS OF CARBONIZATION WOOD STRUCTURES OF DIFFERENT PERIOD OF OPERATION BY MEANS OF THERMAL ANALYSIS

It presents the results of studies of pyrolysis and thermal-oxidative decomposition of wood a long life span during their burning. Shown a significant impact of the life of the wood kinetic parameters and heat indicators on the state of oxidation of coke.

Key words: wood, wooden structures, thermal analysis, activation energy, carbonization.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 11 декабря 2015 г.

Введение

Исследования закономерностей термического и термоокислительного разложения веществ и материалов имеют важное значение для создания фундаментальных основ пожарной безопасности этих объектов. Разложение органической древесной субстанции представляет одну из главных стадий возникновения и развития процесса её горения.

Разложение древесины при тепловом воздействии является сложным процессом. Древесина относится к классу материалов, обугливающих при разложении. Количество и качество образующегося обугленного слоя оказывают значительное влияние на характер пламенного и тлеющего горения подобных материалов.

Изучению термического (пиролиз) и термоокислительного разложения древесины посвящено большое число работ, в том числе [1]. Из-за анизотропности и структурного разнообразия древесины разных пород, различий в их химическом составе, а также экспериментальных условий исследования разложения древесины, до сих пор существует большая неопределенность в макрокинетических характеристиках этого процесса.

Одним из наиболее важных факторов, оказывающих влияние на горючесть древесины, материалов и конструкций на её основе, является продолжительность эксплуатации [2].

Изменение термической стабильности древесины в результате её длительной эксплуатации является доказанным. В мировой и отечественной практике неоднократно проводились исследования с целью установления зависимости кинетических параметров терморазложения древесины от времени её эксплуатации.

В работе [3] было установлено, что процессы старения, происходящие в древесине, во многом определяют её термическую стабильность. Полученные данные свидетельствуют о том, что наименьшая термоустойчивость древесины наблюдается в первые 100 лет и через 300 лет её эксплуатации. Также высказано предположение, что в указанные временные периоды древесина является наиболее горючей. Установлено, что в период 150-200 лет значительно возрастают энергия и энтропия активации, то есть любые химические процессы, в том числе и термодеструкция, затрудняются. Очевидно, что многочисленные деструктивные воздействия, сопровождающие эксплуатацию древесины, определяют физико-химические превращения, происходящие в древесном материале, и определяют характер и механизм термоокислительного распада древесины.

В настоящее время остаётся малоизученным вопрос влияния длительности эксплуатации деревянных конструкций на особенности процесса обугливания и окисления коксового остатка при горении конструкций, что в итоге будет определять степень их термической устойчивости в условиях пожара.

Авторами настоящей статьи была проведена работа по определению термических характеристик и макрокинетических параметров разложения древесины длительного естественного старения, а также установлению способности кокса, образующегося в процессе разложения древесины длительного естественного старения, к окислению кислородом воздуха.

Материалы и методы исследования

Отбор образцов древесины для исследования осуществлялся на объектах с деревянными конструкциями сроком эксплуатации от 63 до 150 лет. Характеристики исследуемых образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики исследуемых образцов древесины

№ обр.	Место отбора образцов древесины	Срок эксплуатации, лет	* ρ , кг/м ³
0	Древесина сосны современной (Архангельская область)	-	452
1	Древесина сосны (элементы стропильной части дома нежилого дома, республика Казахстан, с. Жанажол)	63	477
2	Древесина сосны (элементы деревянного междуэтажного перекрытия между 1-м и подвальным этажами театра кукол "Гулливер", г. Курган)	125	588
3	Древесина сосны (деревянные несущие конструкции церкви Николая Чудотворца, Брянская область)	150	643

* влажность образцов древесины перед проведением огневых испытаний составляла 12 %.

Для исследования особенностей процесса термического (пиролиз) и термоокислительного разложения, а также окислительной способности кокса использовалась аппаратура термического анализа компании TA Instruments (США) Q-600SDT, в которой совмещены ТГ, ДТГ и ДСК (по тепловому потоку) методы. Способность к одновременному измерению теплового потока (ДСК) и изменения массы (ТГА) в широком температурном диапазоне упрощает интерпретацию результатов и увеличивает производительность анализа. Термоанализатор позволяет одновременно регистрировать изменения массы образца (термогравиметрический анализ) и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла (дифференциальная сканирующая калориметрия/дифференциальный термический анализ).

Результаты исследования и обсуждение

Образцы материалов в виде фрагментов правильной формы помещались в тигель термоанализатора Q600 SDT. Навеска образцов изменялась в пределах 1,0-8,5 мг. Нагрев материалов проводился со скоростью 20 °С/мин. в токе азота до 500 °С. Далее проводилась смена газа носителя с азота на воздух. Процесс термодеструкции и термоокисления записывался как по ТГА-сигналу, так и по ДСК. Совмещенные ТГ-, ДТГ- и ДСК-кривые представлены на рис. 1.

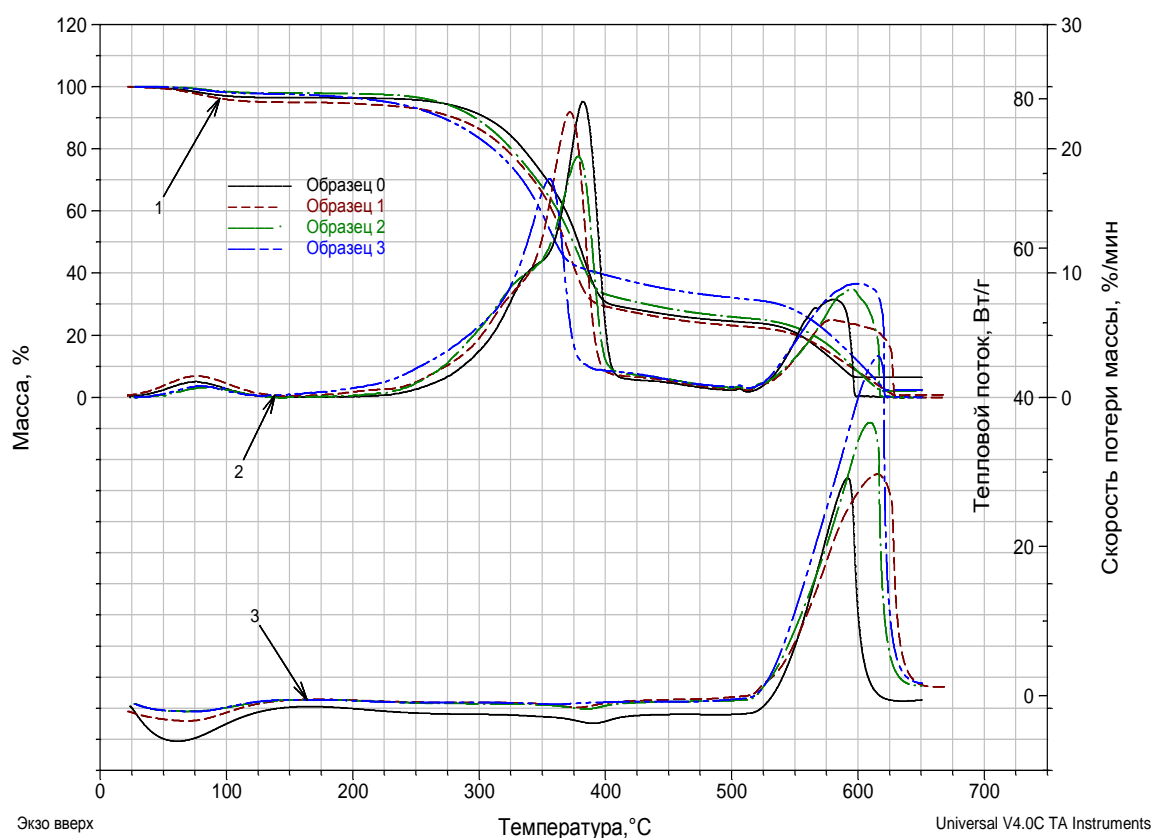


Рис. 1. Результаты термического анализа (ТГ, ДТГ, ДСК) исследуемых образцов древесины различного срока эксплуатации (нумерация образцов представлена в табл. 1)

ТГ- и ДТГ-кривые показывают, что на начальной стадии (температурный диапазон 100-250 °С) происходит более интенсивная потеря массы образцов древесины длительного срока эксплуатации? по сравнению с образцами современной древесины.

В интервале температур 100-250 °С, очевидно, начинается образование карбонизованных структур, что отражается на снижении температуры максимума и скорости пиролиза древесины на основном участке полученных термограмм (температурный диапазон 300-400 °С) (табл. 2).

Таблица 2

Температура максимума и скорость пиролиза древесины различных сроков эксплуатации по ДТГ-кривой на основной стадии разложения (300-400 °С)

№ обр.	Температура максимума, °С	Скорость пиролиза по ДТГ (%/мин.)	Теплота пиролиза (Дж/г) (приведённая к общей массе образца)
0	382	23,8	174,4
1	372	23,0	132,4
2	379	19,4	125,2
3	356	17,6	38,2

Спад интенсивности выгорания образцов древесины продолжительного срока эксплуатации на основной стадии также демонстрируется снижением теплоты пиролиза. При увеличении срока эксплуатации древесины до 150 лет теплота пиролиза составляет 38,2 Дж/г, что в 4,5 раза ниже, чем для образцов современной древесины.

Для стадии окисления кокса древесины длительного естественного старения на кривых ДТГ и ДСК зафиксировано значительное повышение скорости потери массы, теплового эффекта и скорости тепловыделения для окислительного процесса коксового остатка (табл. 3).

Таблица 3

Характеристики процесса окисления коксового остатка для древесины различных сроков эксплуатации

№ обр.	Расчётный параметр по ДСК кривым				
	Скорость тепловыделения*, Вт/г	Тепловой эффект**, Дж/г	Энергия активации, кДж/моль	Логарифм предэкспоненты, log (1/мин.)	Приведённый порядок реакции
0	30,2	15318	331,0	20,15	1
1	28,9	25218	247,9	14,60	1
2	37,3	21580	249,8	14,82	1
3	46,6	22176	240,7	14,23	1

* скорость тепловыделения отнесена к первоначальной массе образца;

** тепловой эффект отнесён к массе кокса

Для более детального изучения процесса окисления коксового остатка в зависимости от продолжительности эксплуатации деревянных конструкций был проведён расчёт кинетических параметров термического разложения исследуемых образцов древесины в температурном диапазоне от 500 °С и выше. Расчёт кинетических параметров осуществлялся по методу Борхардта-Дэниельса по ДСК кривым, который используется в работе для экспресс-оценки кинетических характеристик по одному эксперименту [4].

Значения энергии активации процесса окисления кокса указывают на снижение энергетических затрат, необходимых для начала данного процесса, а уменьшение значений логарифма предэкспоненты может свидетельствовать об образовании более упорядоченного по своей структуре угольного остатка. Полученные методами термического анализа результаты свидетельствуют о смещении процесса углеобразования в низкотемпературную область для деревянных конструкций длительного срока эксплуатации, а также об образовании специфического по своим свойствам кокса [5].

Установление высокой окислительной и теплотворной способности образующихся угольных остатков, а также кинетических параметров процесса окисления кокса может быть использовано для прогнозной оценки огнестойкости деревянных конструкций различного срока эксплуатации. Так, например, для деревянных конструкций со сроком эксплуатации 100-150 лет можно прогнозировать значительные термические повреждения в условиях пожара.

Выводы

Методами термического анализа (ТГ, ДТГ, ДСК) проведены исследования термоокислительной деструкции древесины сосны различного срока эксплуатации, а также окислительной и теплотворной способности образующегося кокса.

На основной стадии (300-400 °С) термического разложения образцов длительного срока эксплуатации наблюдается заметное снижение скорости потери массы. Это обусловлено более ранним протеканием процесса обугливания древесины длительного естественного старения, по сравнению с образцами современной древесины, а также свойствами и структурой образующегося коксового остатка.

Установлено, что в результате температурно-окислительного воздействия существенно изменяется термоокислительная стабильность древесины, а также энергетика и окислительная способность образующегося коксового слоя.

Полученные результаты могут использоваться при прогнозной оценке особенностей состояния деревянных конструкций различного срока эксплуатации в условиях пожара и их огнестойкости.

Литература

1. *Асеева Р.М., Серков Б.Б., Сивенков А.Б.* Горение древесины и её пожароопасные свойства: монография. М.: Академия ГПС МЧС России, 2010. 262 с.
2. *Aseeva R.M., Serkov B.B., Sivenkov A.B.* Fire Behavior and Fire Protection in Timber Buildings // Springer Series in Wood Science. Germany: Springer. 2014. 280 p.
3. *Покровская Е.Н.* Химико-физические основы увеличения долговечности древесины. Сохранение памятников деревянного зодчества с помощью элементоорганических соединений: монография. М.: изд-во АСВ, 2003. 104 с.
4. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциально-сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л.: Химия. 1990. 256 с.
5. *Макишев Ж.К.* Особенности процесса обугливания деревянных конструкций продолжительного срока эксплуатации // Технологии техносферной безопасности. Вып. 5 (63). 2015. <http://ipb.mos.ru/ttb>. 8 с.