

*М.М. Альменбаев², Е.А. Анохин¹, Ж.К. Макишев²,
Е.Ю. Полищук¹, А.Б. Сивенков¹*

(¹Академия ГПС МЧС России, ²Кокшетауский технический институт
КЧС МВД Республики Казахстан; e-mail: 89168092021@mail.ru)

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ ДЛИТЕЛЬНОГО ЕСТЕСТВЕННОГО СТАРЕНИЯ

Анализируются результаты исследований особенностей процесса пиролиза и термоокислительного разложения древесины со сроком эксплуатации до 200 лет. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о повышенной окислительной и теплотворной способности угольного остатка для образцов длительного естественного старения.

Ключевые слова: древесина, срок эксплуатации, термический анализ, уголь, окисление угля, теплотворная способность.

*M.M. Almenbayev, E.A. Anokhin, Zh.K. Makishev,
E.Yu. Polishchuk, A.B. Sivenkov*

THERMAL ANALYSIS OF WOOD LONG NATURAL AGING

Analyzed of results of a study of the peculiarities of the process of pyrolysis and thermal-oxidative deterioration of wood with a lifespan of 200 years. The experimental results indicate a significant shift of this process in the low temperature region, as well as increased oxygenation and calorific value of the coal residue for the samples of long natural aging.

Key words: wood, service life, thermal analysis, coal, oxidation of coal, calorific value.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 15 января 2016 г.

Введение

Термический распад древесной субстанции в условиях высокотемпературного воздействия или пожара является сложным физико-химическим процессом. Изучению термического (пиролиз) и термоокислительного разложения древесины и её компонентов было посвящено достаточно большое количество теоретических и экспериментальных работ [1, 2]. В мировой и отечественной практике неоднократно проводились исследования с целью установления зависимости кинетических параметров терморазложения древесины от времени её эксплуатации [1-6]. В работах [3-5] было показано, что процессы старения, происходящие в древесине, во многом определяют её термическую стабильность. Результаты исследований свидетельствуют о том, что наименьшая термоустойчивость древесины наблюдается до 100 лет и через 300 лет её эксплуатации. Установлено, что в периоды времени 150-200 лет значительно возрастают энергия и энтропия активации, то есть любые химические процессы, в том числе и термодеструкция, затрудняются [3].

В работе [6] методами термического анализа *термогравиметрии (ТГ)*, *дифференциальной термогравиметрии (ДТГ)*, *дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)* проведены исследования термоокислительной деградации древесины сосны различного срока эксплуатации (до 150 лет), а также окислительной и теплотворной способности образующегося угольного слоя. Установлено, что для древесины длительного естественного старения характерно более раннее обугливание, по сравнению с образцами современной древесины, а также значительные изменения свойств и структуры образующегося угольного остатка. Выявленной важной особенностью процесса окисления угольного слоя древесины естественного старения является способность при меньших энергетических затратах, по сравнению с современной древесиной, к возникновению и протеканию окислительного процесса, имеющего ярко выраженный экзотермический характер.

Целью проведённой авторами работы является установление особенностей термического и термоокислительного разложения древесины длительного естественного старения деревянных конструкций (до 200 лет) в зависимости от срока эксплуатации объектов, расположенных в одном климатическом регионе страны.

Объекты и методы исследований

Для проведения исследований отбор образцов древесины осуществлялся на объектах с деревянными конструкциями сроком эксплуатации от 80 до 200 лет. Объекты из древесины были расположены в Ярославской области, Борисоглебском районе (с. Кедское и с. Красный Октябрь). Характеристики исследуемых образцов, в том числе места отбора проб, плотность (ρ) и влажность (W) образцов, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики исследуемых образцов древесины

№ обр.	Наименование конструкции	Место отбора пробы	Срок эксплуатации конструкции	ρ , кг/м ³	W , %
0	Сосна нативная (Ярославская область)	-	-	420	12,0
1	Внутренняя стена	Ярославская область, Борисоглебский район, с. Красный Октябрь, ул. Школьная, дом 2. Здание школы, 2-й этаж, стена около печи	80 лет	382	9,5
2	Декоративное обрамление оконного проёма дома (сруб)	Ярославская область, Борисоглебский район, с. Кедское, жилой дом около церкви	200 лет	472	12,0
3	Фрагмент деревянной лаги в конструкции пола	Ярославская область, Борисоглебский район, с. Красный Октябрь, ул. Школьная, дом 2. Здание школы, пол 2-го этажа	80 лет	415	9,1
4	Внутренняя стена дома № 1 (с. Красный Октябрь)	Ярославская область, Борисоглебский район, с. Красный Октябрь, ул. Школьная, дом 2. Здание школы, 2 этаж, коридор	80 лет	444	12,2

Для исследования особенностей процесса термического (пиролиз) и термоокислительного разложения использовался термоанализатор "Du Pont 9900" с термовесами ТГА-951 и дифференциально-сканирующим калориметром ДСК-910.

Условия проведения термического анализа выбирались таким образом, чтобы максимально выявить изменения основных процессов термодеструкции в различных средах для образцов древесины различных сроков эксплуатации.

Результаты исследований

Разложение древесины при нагревании в инертной среде или в присутствии кислорода воздуха обеспечивает образование горючих летучих продуктов и является одной из главных стадий процесса горения материала.

Термический анализ образцов древесины в атмосфере азота проводился с последующей сменой среды на воздушную при температуре 500 °С со скоростью 20 °С/мин. Напуск воздуха приводит к практически полной потере массы образцов с высокой скоростью (рис. 1).

При рассмотрении ТГ и ДТГ кривых разложения образцов современной и старой древесины можно отметить наличие двух основных областей разложения: низкотемпературной (140-400 °С) и высокотемпературной (выше 400 °С).

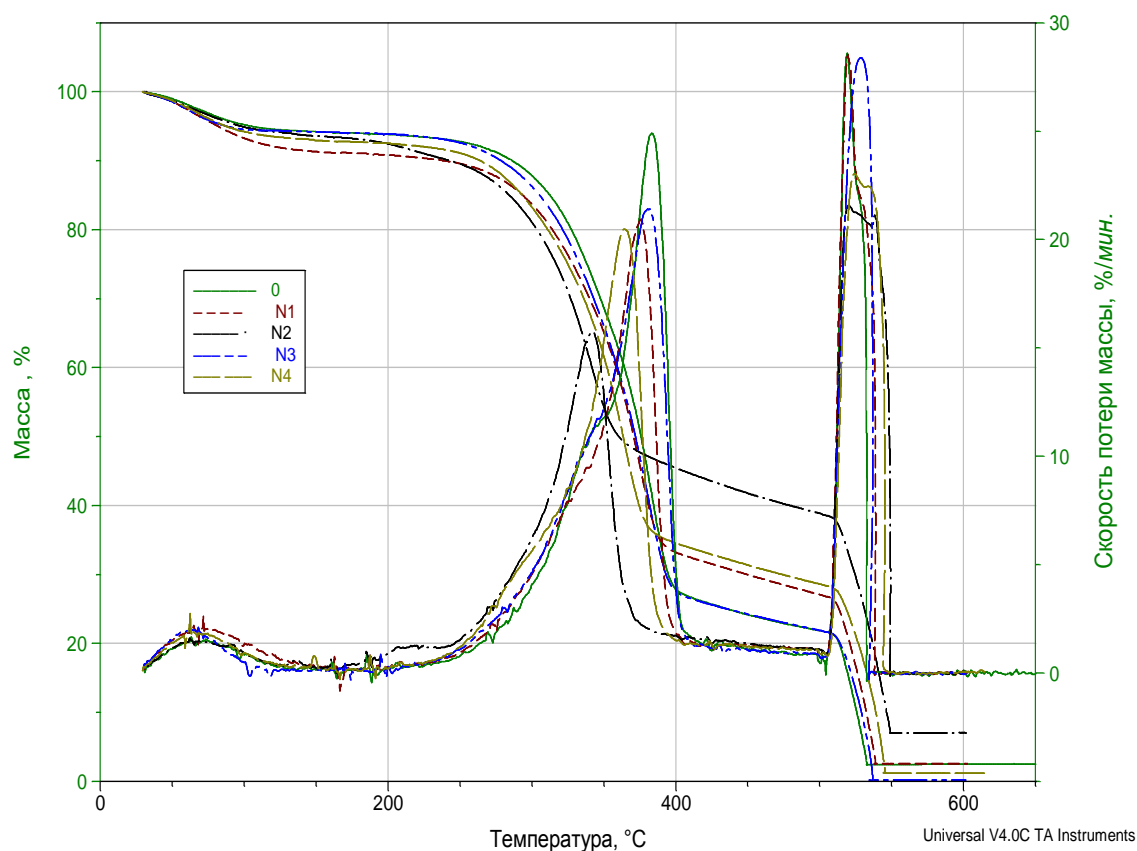


Рис. 1. ТГ и ДТГ кривые образцов древесины №№ 0, 1, 2, 3, 4 (20 °С/мин., атмосфера – азот до 500 °С, далее воздух)

Первая область отражает процессы термической деструкции древесной субстанции и образование летучих горючих продуктов. Небольшие потери массы при нагревании образцов до 150 °С могут быть отнесены к испарению влаги. 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 образцом современной древесины (табл. 2).

Таблица 2

**Результаты термического анализа образцов древесины
различного срока эксплуатации (среда – азот)**

Характеристика	Номер образцов (табл. 1)				
	"0"	"1"	"2"	"3"	"4"
Потеря массы, % (в интервале 30...150 °С)	5,8	8,7	6,4	5,8	7,1
Потеря массы, % (в интервале 150...450 °С)	70,1	61,4	51,8	70,1	61,6
Максимум ДТГ ($T, °C/A, \% \cdot \text{мин.}^{-1}$) (в интервале 150...450 °С)	384/20,9	376/20,9	342/15,8	381/21,4	364/20,5
Скорость окисления угля, $\% \cdot \text{мин.}^{-1}$ (в интервале 450...600 °С)	28,6	28,5	21,2	28,4	23,0

В интервале температур 150-450 °С, очевидно, начинается процесс карбонизации, что отражается на снижении температуры максимума и скорости пиролиза на основном участке полученных термограмм (температурный диапазон до 450 °С).

В условиях термического разложения в инертной среде для образцов древесины длительного естественного старения установлено снижение значений потери массы в интервале температур 150...450 °С, по сравнению с современными образцами. Наименьшие потери массы зафиксированы для образца древесины со сроком эксплуатации 200 лет. Это связано, по всей видимости, с аномально низкой температурой начала процесса карбонизации исследуемого образца древесины (максимум ДТГ наблюдается при температуре 342 °С). Необходимо отметить, что снижение температурного порога начала процесса карбонизации характерно для всех исследуемых образцов длительного естественного старения.

Вторая область разложения древесины отражает процессы активной карбонизации и окисления обуглероженного продукта (рис. 2).

На рис. 2 видно, что наиболее интенсивно процесс окисления протекает в отношении угольного остатка современной древесины и древесины со сроком эксплуатации 80 лет. Можно отметить более высокую аномальную продолжительность данного процесса для древесины сосны со сроком эксплуатации 200 лет, по сравнению с другими образцами (интервал температур 500-550 °С).

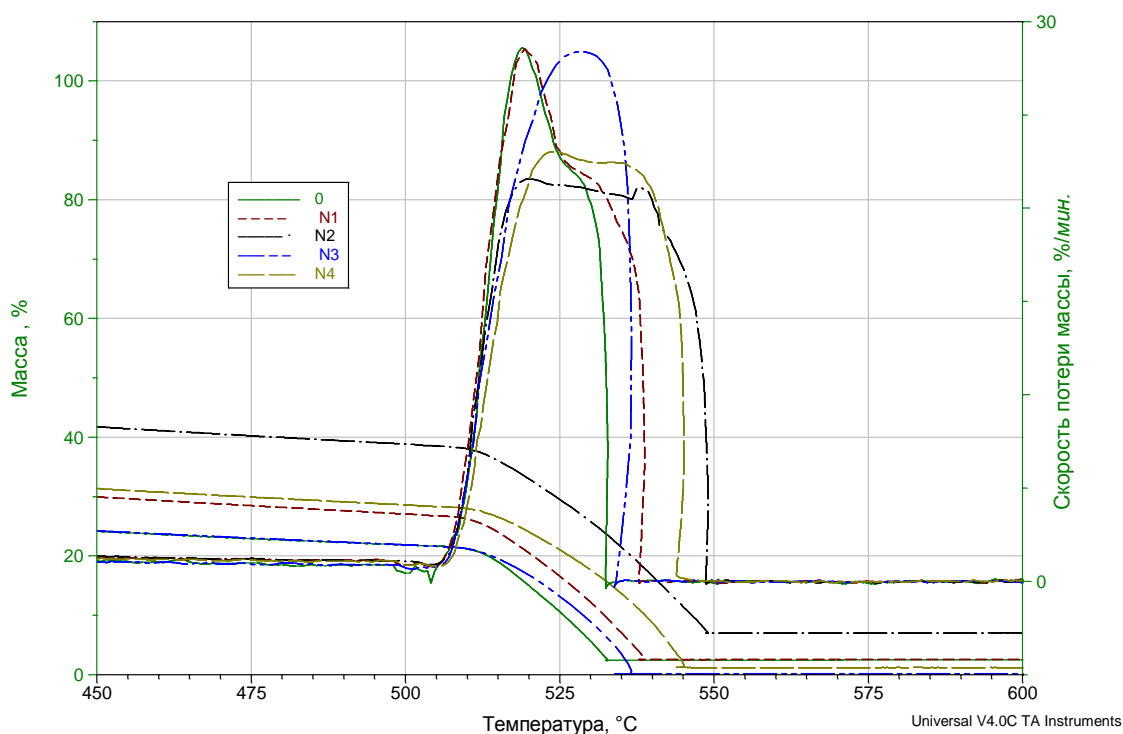


Рис. 2. ТГ и ДТГ кривые образцов №№ 0, 1, 2, 3, 4 в интервале 450...600 °С (20 °С/мин., окисление угля)

Для выяснения особенностей термического распада образцов древесины в условиях, приближенных к реальному пожару, необходимо было провести термический анализ образцов в среде кислорода воздуха. Известно, что термоокислительное разложение древесины является процессом, протекающим со значительным выделением тепла на всех его основных стадиях. Разложение древесины на воздухе сопровождается её обугливанием. Наибольшее выделение тепла при термоокислительном разложении связано с окислением карбонизованного продукта при высокой температуре [1].

Для исследуемых образцов было проведено исследование влияния длительности эксплуатации деревянных конструкций на процесс термоокислительного разложения древесной субстанции. По результатам исследования установлено значительное снижение термоокислительной стабильности образцов древесины сосны со сроком эксплуатации 200 лет. Это особенно заметно по ДСК и ДТГ кривым (рис. 3). При естественном старении древесины сосны в период эксплуатации до 200 лет снижаются все температурные показатели: температура начала разложения, температура максимальной скорости потери массы и др. (табл. 3).

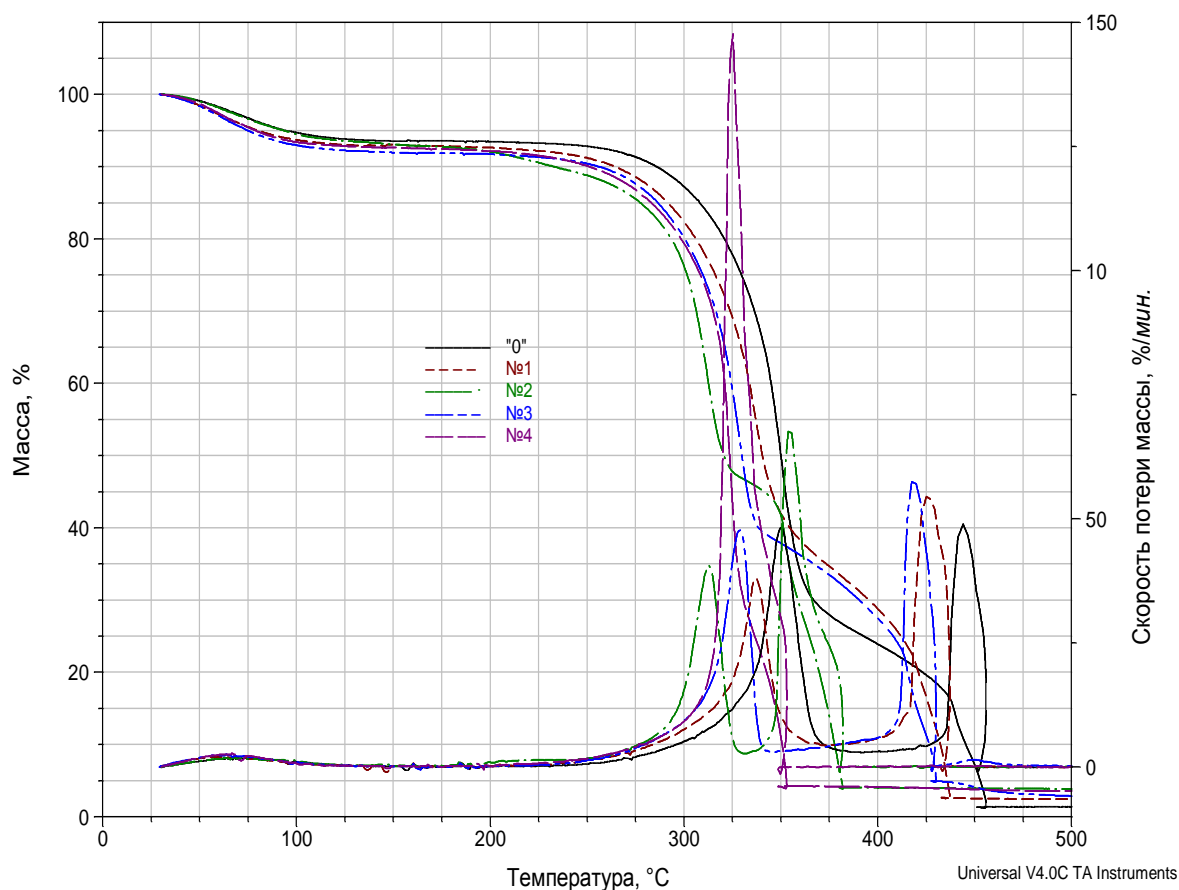


Рис. 3. ТГ и ДТГ кривые образцов №№ 0, 1, 2, 3, 4
(20 °C/мин., среда – воздух)

Таблица 3

**Результаты термического анализа образцов древесины
различного срока эксплуатации (среда – воздух)**

Характеристика	Номер образцов (табл. 1)				
	"0"	"1"	"2"	"3"	"4"
в интервале 30...150 °C					
Потеря массы, %	6,46	6,98	7,3	7,4	8,04
в интервале 150...375 °C					
Потеря массы, %	65,7	58,7	46,2	67,4 (150...340)	54,2 (150...330)
Максимум ДТГ (T, °C/A, %·мин. ⁻¹)	350/48,2	337/38,0	312/40,5	325/47,1	329/47,7
в интервале 375...500 °C					
Потеря массы, %	26,5	32,0	42,7	21,7	35,0
в интервале 400...500 °C					
Скорость окисления угля, %·мин. ⁻¹	48,8	54,3	67,5	30,5 (скрытый пик)	57,3

Для всех исследуемых образцов древесины характерно наличие низкотемпературной стадии, обусловленной присутствием влаги, и двух основных этапов потери массы образцов в диапазонах температур 250-400 °С и 400-475 °С. Однако, положение и максимальные значения характеристических точек кривых ТГ, ДТГ и ДСК для разных образцов заметно отличаются (табл. 3).

Полученные результаты показывают, что при увеличении срока эксплуатации элементов деревянных конструкций происходят значительные изменения в показателях термической устойчивости образцов. Эти изменения связаны с тем, что в области температур 150-375 °С происходит смещение стадии максимальной скорости разложения в низкотемпературную область (кривые ДТГ) для образцов длительного естественного старения, при этом потеря массы образца снижается. Так для древесины со сроком эксплуатации 200 лет (декоративное обрамление оконного проема) максимальная потеря массы наблюдается при температуре 312 °С, а значение потери массы является наименьшим из всех исследуемых образцов.

В интервале температур 375-500 °С потеря массы становится более значительной. Образующийся угольный остаток имеет более высокую окислительную способность (скорость окисления составляет $67,5 \text{ \%} \cdot \text{мин.}^{-1}$), то есть в 1,38 раза выше, по сравнению с образцом древесины современной. Подобные изменения термической устойчивости образцов древесины также были установлены в [7].

Объяснением этому может служить то, что в результате естественного старения материала при длительной эксплуатации происходят трансформации, которые благоприятствуют условиям протекания процесса карбонизации древесины и окисления обуглероженного продукта. Такая ситуация связана в значительной степени с тем, что реакции, протекающие при естественном старении древесины, затрагивают олигомерную углеводную и экстрактивную составляющие природного полимерного композита. Разрушения макромолекул целлюлозы в аморфной части структуры приводят к образованию водорастворимых веществ, их вымыванию из материала под влиянием дождевых осадков, изменениям плотности материала и его прочности. Вместе с этим, надо отметить, что в результате старения древесины содержание лигнина – высокоэнергетической ароматической составляющей может повышаться [1, 2], что оказывает значительное влияние на теплотворную способность карбонизата.

Наибольшее выделение тепла при термоокислительном разложении установлено на стадии окисления карбонизованного продукта при высокой температуре (рис. 4).

Представленные результаты в среде воздуха демонстрируют аномальное смещение стадии окисления угольного остатка в область низких температур для древесины со сроком эксплуатации 200 лет.

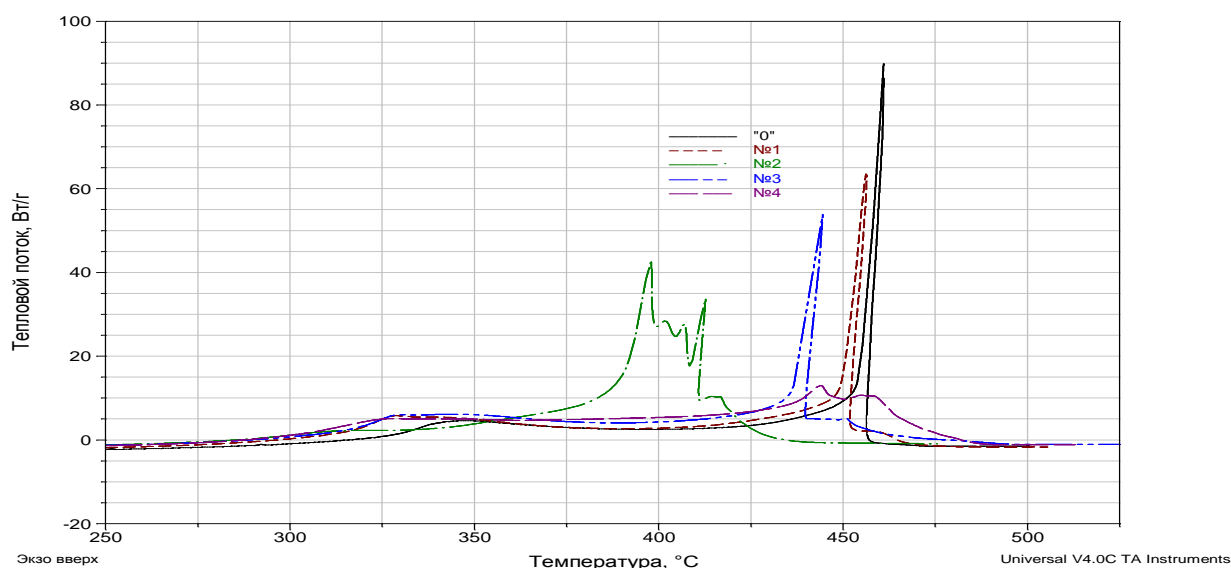


Рис. 4. ДСК кривые образцов №№ 0, 1, 2, 3, 4 (250...550 °С)

Для стадии окисления кокса древесины длительного естественного старения на кривых ДТГ и ДСК зафиксировано значительное повышение скорости потери массы, значений теплового эффекта и теплоты окисления угольного остатка (табл. 4).

Таблица 4

Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии исследуемых образцов

Характеристика	Номер образцов (табл. 1)				
	"0"	"1"	"2"	"3"	"4"
Теплота пиролиза, Дж/г (азот)	-71,0	-46,1	-12,7	-33,4	-6,4
Тепловой эффект, Дж/г (воздух)	+5897	+6695	+7741	+7065	+7928
Теплота окисления угля, Дж/г (воздух)	+3719	+4354	+5583	+4276	+4353

Значения теплоты пиролиза древесины в среде азота с увеличением срока эксплуатации показывают, что процесс её термического разложения облегчается, по сравнению с современным образцом древесины. При этом тепловой эффект (Дж/г) и теплота окисления угля по своим значениям для древесины длительного естественного старения существенно превосходят современные образцы. В случае термического анализа исследуемых образцов в инертной среде (рис. 5) можно сделать важный вывод о том, что в процессе пиролиза древесины длительного естественного старения эндотермический эффект фактически нивелируется.

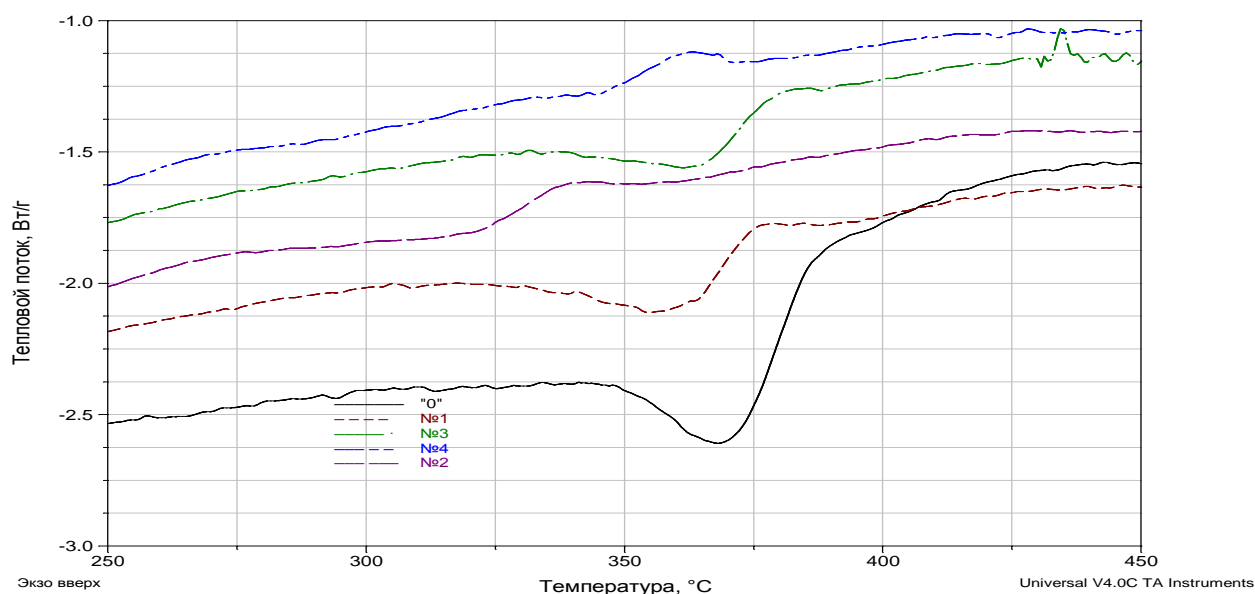


Рис. 5. ДСК кривые образцов №№ 0, 1, 2, 3, 4 (250...450 °С)
(атмосфера – азот)

Классический ярко выраженный эндотермический характер процесса термического разложения в условиях атмосферы азота имеет только кривая ДСК образца современной древесины с экстремумом при температуре 370 °С. Для наиболее представительного образца со сроком эксплуатации 200 лет наблюдается незначительный видимый тепловой экзотермический эффект при температуре 330 °С. Подтверждением наиболее высокой теплотворной способности стадии окисления угольного слоя древесины служат кривые ДСК в среде воздуха (рис. 6).

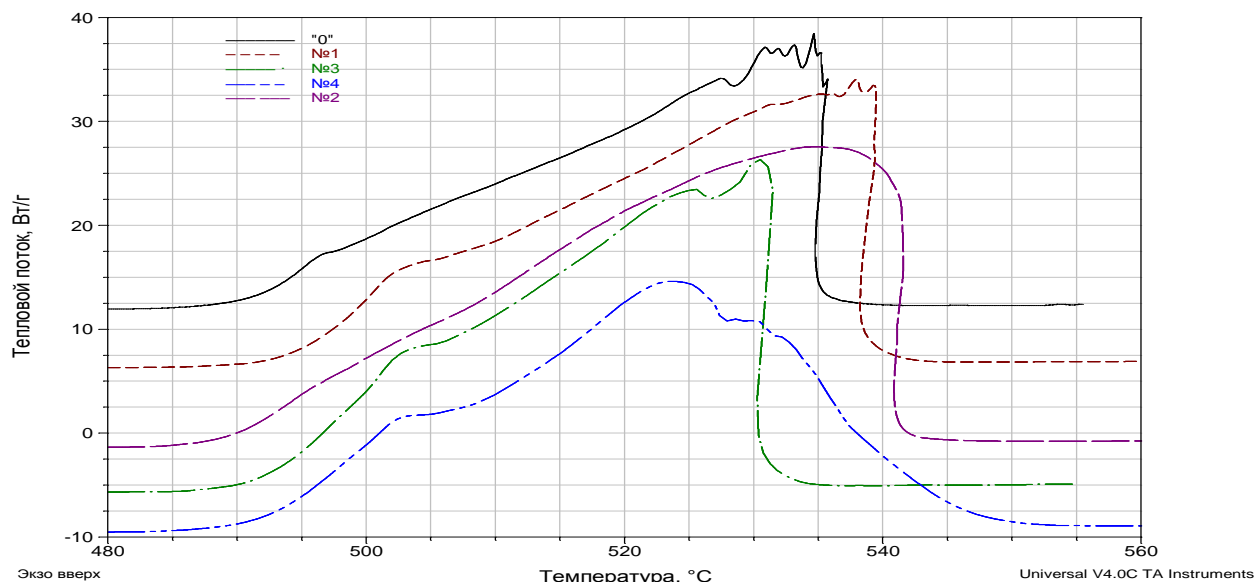


Рис. 6. ДСК кривые образцов №№ 0, 1, 2, 3, 4 (450...550 °С)
(атмосфера – воздух)

На эту стадию фактически приходится порядка 54-70 % выделения всего количества тепла при горении исследуемых образцов древесины. Для образца со сроком эксплуатации 200 лет установлено максимальное значение выделяемого количества тепла при горении материала по сравнению с другими образцами, при этом до 70 % в режиме окисления угольного остатка (в 1,3 раза выше, по сравнению с образцом древесины современной). Эта важная особенность обусловлена тем, что в процессе длительной эксплуатации деревянных конструкций происходят необратимые изменения в химическом составе и морфологической структуре древесины. Естественное старение древесины сопровождается деструктивными процессами гидролиза в отношении углеводной части древесного композита, при этом значительно возрастает роль его ароматической составляющей.

При рассмотрении способов снижения горючести деревянных конструкций длительного срока эксплуатации необходимо учитывать выявленные особенности их состояния в условиях пожара, в том числе активное тепловыделение, значительную степень термического повреждения (обугливания), высокую окислительную способность угольного остатка. Разработка и применение огнезащитных составов и покрытий для эффективного снижения горючести подобных деревянных конструкций должны быть тесно взаимосвязаны с особенностями химического состава и морфологической структурой, а также свойствами древесного материала.

Выявленные особенности температурной деструкции древесины должны учитываться при разработке и применении огнезащитных составов и покрытий, способных эффективно снижать горючесть деревянных конструкций, подверженных длительному воздействию окружающей среды.

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. Germany: Springer Series in Wood Science, 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. *Нагановский Ю.К., Покровская Е.Н., Пищик И.И., Смирнов Н.В.* Прогнозирование долговечности древесины методом термического анализа // Пожаровзрывобезопасность. 2001. № 6. С. 31-32.
5. *Нагановский Ю.К., Покровская Е.Н., Пищик И.И., Смирнов Н.В.* Термическая устойчивость древесины различной длительности эксплуатации // Строительные материалы. 2000. № 9. С. 34-35.
6. *Асеева Р.М., Барботько С.Л., Дегтярев Р.В. и др.* Влияние времени эксплуатации древесины на её пожароопасные свойства // Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 3. С. 27-34.
7. *Макишев Ж.К., Сивенков А.Б.* Изучение процесса обугливания деревянных конструкций различного срока эксплуатации методами термического анализа // Технологии техносферной безопасности. Вып. 1 (65). 2016. <http://ipb.mos.ru/ttb/2016-1>.