

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ ДЕРЕВИНИ
ЗА ЗМІННИХ ЗНАЧЕНЬ КИСНЮ****Ю. В. Цапко, О. Ю. Цапко, Г. Б. Іноземцев, І. В. Головач***НУ біоресурсів і природокористування України, м. Київ, Україна*

Наведено результати дослідження процесу термодеструкції деревини сосни, визначено термограми її розкладу за змінних значень концентрації кисню в навколишньому середовищі та встановлено, що кінетика процесу розкладу деревини зі зниженням окисника зміщується у напрямку високих температур, із значно більшими енергетичними затратами. Зниження атмосфери кисню в навколишньому середовищі сповільнює піроліз деревини під час її термічного розкладу та призводить до підвищення коксового залишку у 3÷4 рази, а енергії активації під час піролізу матеріалу, яку розраховували за методом Штольца, більш ніж у два рази.

Ключові слова: деревина, термодеструкція деревини, енергія активації, піроліз, концентрація кисню при розкладі деревини.

Вступ. Целюлозні матеріали (Konev, & Isakov, 1972) (деревина, бавовняні, лляні тканини, папір, очерет тощо), які набули поширення у промисловості, транспорті й ін., відносять до горючих матеріалів. До целюлозних матеріалів також відносять продукти механічного та хімічного оброблення деревини, бавовни, льону та інших рослин, що містять як головну складову частину целюлозу або її похідні. Причиною пожеж на об'єктах, де використовують зазначені матеріали, є займання газоподібних продуктів термічної та термоокислювальної деструкції (водню, метану, оксиду вуглецю та ін.), які утворюються у процесі високотемпературного нагрівання целюлозовмісних матеріалів.

Термічну деструкцію целюлози (деревина, папір та ін.) супроводжує хімічне окиснення, що призводить до значним підвищенням температури. Внаслідок цих процесів отримують складну суміш продуктів глибокого розкладу, причому характер цих продуктів залежить від умов перебігу процесу розкладання і від того, на якій стадії він припиняється. Загальна властивість целюлозних матеріалів виражається в їх здатності під час розкладання виділяти легкозаймисті гази та пари і залишати у звичайних умовах твердий залишок (вугілля) як кінцевий продукт піролізу.

Під час нагрівання деревини високомолекулярні речовини, які входять до її складу (целюлоза, лігнін, пентозани, гексозани) за високих температур виявляються малостійкими і розкладаються. Загальний напрямок цього розкладання такий, що зі складних речовин, які володіють високою молекулярною масою, утворюються більш прості і стійкі речовини. Ці продукти можуть, своєю чергою, проходити подальше розкладання. Так, наприклад, за температури 350-400 °C і вище відбувається розщеплення оцтової кислоти і метилового спирту з утворенням горючих газоподібних продуктів. Для виникнення горіння потрібна наявність системи, схильної до цього процесу (у розглянутому випадку – целюлозні матеріали і повітря) та імпульсу, що спричиняє хімічну реакцію горіння. Імпульсом можуть слугувати фізичні, хімічні та мікробіологічні процеси, що відбуваються у системі та сприяють утворенню тепла. Залежно від характеру цих процесів, імпульси відповідно підрозділяють на фізичний, хімічний і мікробіологічний (Otkidach, Sap-

ko, Sokolenko, 2005; Zhartovskyi, & Tsapko, 2006; Tsapko, 2011). У зв'язку з тим, що дія фізичного імпульсу на матеріал виражається безпосередньо у вигляді тепла, початкове утворення якого не є результатом хімічного процесу, що виникає в матеріалі, фізичний імпульс розглядають як тепловий. Полуменеве горіння целюлозних матеріалів зумовлюється тим, що вони виділяють горючі гази в такій кількості, що відповідають нижній концентраційній межі займання.

Мета дослідження – вивчення термоокислювальної деструкції деревини (сосни) залежно від складу кисню в газоповітряному середовищі та дослідження її енергії активації під час розкладу за певних значень кисню.

Матеріали та методика дослідження. Безпосередні дані щодо процесів, що відбуваються у зразках матеріалів під час їх нагрівання в динамічному режимі, отримано внаслідок термогравіметричних досліджень. Досліджували зразки тирси соснової деревини в атмосфері повітря нормального складу (вміст кисню – 21 % об.) та в разі зниження його концентрації азотом. З метою визначення області температур, за яких термічна деструкція матеріалів відбувається найінтенсивніше, проводили термогравіметричне дослідження процесів термічної деструкції в динамічному режимі із застосуванням дериватографа Q-1500 D.

Маса зразка під час випробувань становила 190 мг, швидкість нагрівання – 5 градусів на хвилину, зразок порівняння – порошок α -корунду, матеріал тиглів – алунд, чутливість гальванометрів: DTA – 250 мкВ, DTG – 500 мкВ. Результати аналізу досліджуваних матеріалів наведено на рис. 1-4.

Результати дослідження. У досліджуваних зразках деревини за досягнення температури, що дорівнює 100 °C, відбуваються ендотермічні процеси, які супроводжуються втратою їх маси. Такі процеси зумовлені випаровуванням хімічно незв'язаної води без деструкції матеріалу зразків. Окрім цього, органічні речовини втрачають конституційну воду (ендоефект з максимумом за 190°C на рис. 1 з додатковою втратою маси). Температура, за якої починається інтенсивна деструкція, тобто швидка втрата маси зразків, становить 200-215 °C.

Citation APA: Tsapko, Y., Tsapko, A., Inozemcev, G., & Golovach, I. (2017). Investigation of Thermal Degradation of Wood at Varying Values of Oxygen. *Scientific Bulletin of UNFU*, 27(1), 182–185. Retrieved from <http://nv.nltu.edu.ua/index.php/journal/article/view/195>

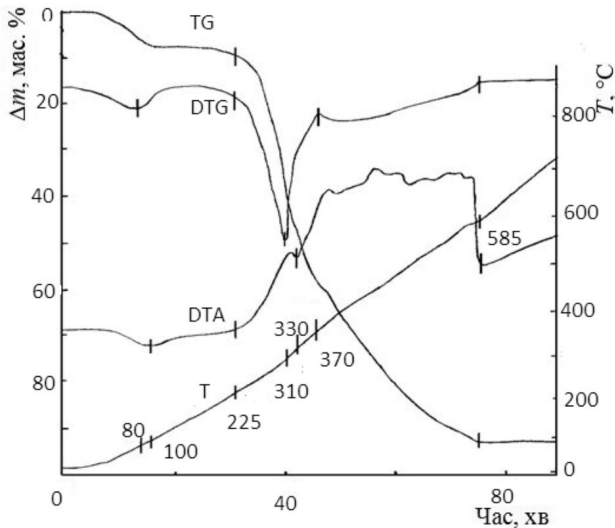


Рис. 1. Криві термогравіметричного аналізу зразка необробленої соснової деревини в нормальній повітряній атмосфері

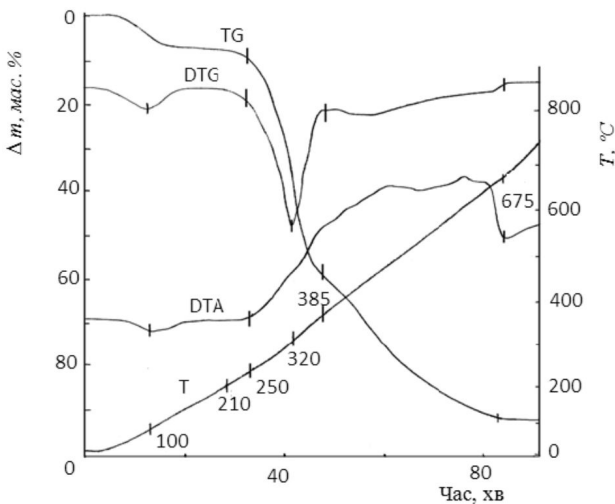


Рис. 2. Криві термогравіметричного аналізу зразка соснової деревини в атмосфері повітря (вміст кисню – 15 % об.)

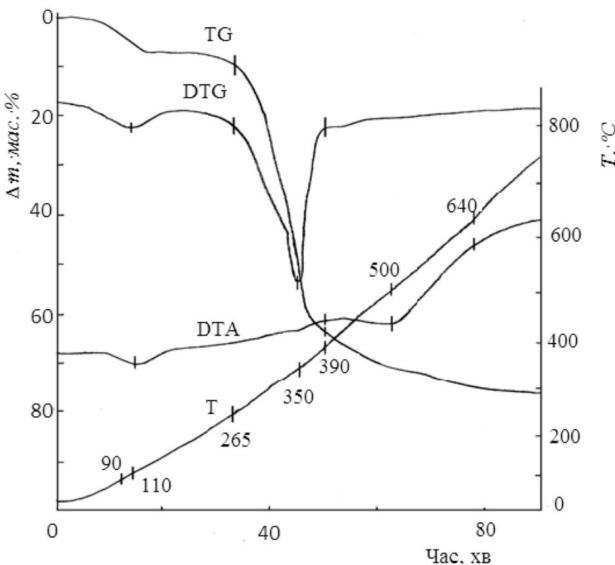


Рис. 3. Криві термогравіметричного аналізу зразка соснової деревини в атмосфері повітря (вміст кисню – 5 % об.)

Поряд з ендотермічними процесами піролізу (відщеплення летких продуктів) навіть за порівняно невисоких температур відбуваються екзотермічні окислю-

вальні процеси, про що свідчить хід кривої DTA в області першого піка кривої DTG (див. рис. 1), а саме наявність помітного екзо ефекту починаючи з температури 225°C, на який накладається менший за величиною ендоефект з максимумом в області 330°C. Для зразків соснової деревини в атмосфері повітря зі зниженим вмістом кисню (див. рис. 2-4) екзотермічні окислювальні процеси зміщуються в область вищих температур.

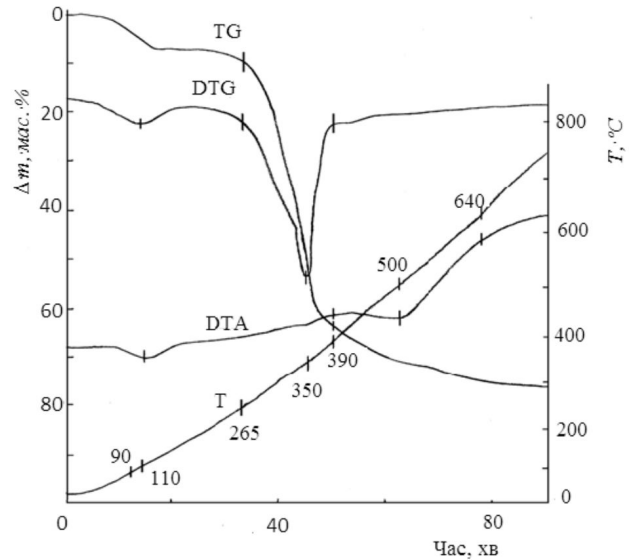


Рис. 4. Криві термогравіметричного аналізу зразка соснової деревини в атмосфері чистого азоту

Табл. 1. Кінетика процесу термічного розкладу деревини залежно від зміни концентрації кисню в навколишньому середовищі

| Показник | Результати термічного розкладу залежно від зміни концентрації кисню: | | | |
|------------------------------------|--|---------|---------|---------|
| | 21 % | 15 % | 5 % | 0 % |
| Ендотермічні ефекти: | 70-125 | 60-160 | 60-176 | 90-200 |
| - T_{\max} , °C | 84 | 100 | 110 | 112 |
| - Δm , % | 9,2 | 4,8 | 3,4 | 3,2 |
| Максимальна швидкість втрати маси: | | | | |
| - Δm , % | 50 | 50 | 50 | 52 |
| - при T , °C | 310 | 320 | 330 | 350 |
| Екзотермічні ефекти: | 225-330, 370-585 | 250-575 | 335-600 | 390-640 |
| - T_{\max} , °C | 330, 450 | 370 | 385 | 390 |
| - Δm , % | 48,90 | 86 | 78 | 70 |

Характеристиками термічної поведінки досліджуваних газоповітряних сумішей слугували температури початку та максимальної швидкості процесу деструкції. Із термограм визначено температури, за яких досягається втрата маси зразків і оцінено стадії процесів розкладу, а також відносну втрату маси за нагріванні до 800 °C. Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали з диференціальних кривих втрати маси (ДТГ) та інтегральних кривих втрати маси (ТГ) (табл. 1).

Отже, отримані термогравіметричні показники дають змогу визначити швидкість термічного розкладу матеріалу за заданої температури та концентрації кисню в навколишньому середовищі і, відповідно, показати якісну оцінку теплових ефектів, але більш важли-

вою задачею є визначення енергії активації термо-окислювальної деструкції.

Розрахунок кінетичних параметрів по кривій ТГ, що задовільно описує кінетику розкладу твердих речовин, ґрунтується на рівнянні (Тсарко, 2011):

$$-\frac{dm}{dt} = k \cdot m^n, \quad (1)$$

де: m – маса зразка, яка вступила в реакцію розкладу, мг; n – порядок реакції; k – питома швидкість реакції розкладу матеріалу.

Для розділених стадій деструкції можливим методом розрахунку енергії активації є метод, наведений у (Shestak, 1987), в якому показано, що параметр E , за інших рівнозначних умов, є мірою стійкості до термо-окислювальної деструкції матеріалу.

Для деревини характерна така схема розкладу:

$$A_{(мс)} \rightarrow B_{(мс)} + C_{(гас)}. \quad (2)$$

Розрахунок E і n ґрунтується на математичному обробленні кривої ТГ з використанням залежності (Broido, & Polym, 1969)

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100-\Delta m}\right) = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (3)$$

де: E – енергія активації, кДж/моль; R – універсальна газова стійка, кДж/(моль·К).

У цьому рівнянні Δm – втрата маси (%) за кожної температури в інтервалі розкладу матеріалу, яка є процесом 1-го порядку ($n=1$) та за умови лінеаризації залежності

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100-\Delta m}\right) \ln(\ln 100 / (100 - \Delta m)) \quad (4)$$

від температури T , К.

У табл. 2 наведено результати оброблення дериваторам та розрахунку параметрів, потрібних для розрахунку енергії активації для деревини сосни за різних значень концентрації кисню в навколишньому середовищі.

Табл. 2. Результати оброблення дериваторам

| $t, ^\circ\text{C}$ | $\Delta m, \%$ | $\ln(\ln(100/100-\Delta m))$ |
|--|----------------|------------------------------|
| Деревина в нормальній повітряній атмосфері | | |
| 200 | 9,0 | 0,878774 |
| 225 | 10,0 | 0,834032 |
| 250 | 20,0 | 0,475885 |
| 300 | 33,0 | 0,103154 |
| 330 | 45,9 | -0,25292 |
| 420 | 66,0 | -0,87824 |
| 460 | 77,2 | -1,35181 |
| 500 | 85,2 | -1,83888 |
| 585 | 92 | -2,23234 |
| Деревина в атмосфері кисню 15 % | | |
| 210 | 4,8 | 1,110723 |
| 250 | 8,2 | 0,916705 |
| 320 | 40 | -0,08742 |
| 385 | 60 | -0,67173 |
| 450 | 70 | -1,03093 |
| 500 | 80 | -1,49994 |
| 675 | 88 | -2,05703 |
| Деревина в атмосфері кисню 5 % | | |
| 210 | 3,4 | 1,218288 |
| 250 | 8 | 1,218288 |
| 330 | 30 | 0,92653 |
| 370 | 50 | 0,185627 |
| 450 | 65 | -0,36651 |
| 500 | 70 | -0,84215 |
| 700 | 80 | -1,03093 |

| Деревина в атмосфері азоту | | |
|----------------------------|-----|----------|
| 210 | 3,2 | 1,49994 |
| 250 | 6 | 1,236058 |
| 330 | 20 | 1,034398 |
| 370 | 50 | 0,475885 |
| 450 | 60 | -0,36651 |
| 500 | 66 | -0,67173 |
| 700 | 74 | -0,87824 |

На рис. 5 наведено графічну залежність швидкості деструкції деревини від оберненої температури.

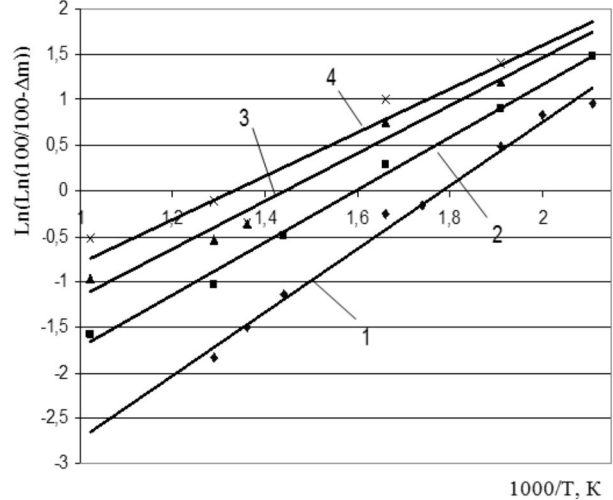


Рис. 5. Графічна залежність швидкості деструкції деревини від оберненої температури

Значення енергії активації розраховують за залежністю

$$E = tg\phi \cdot R. \quad (5)$$

У табл. 3 наведено значення енергії активації під час термічного розкладу деревини за різних значень кисню в газоповітряному середовищі.

Табл. 3. Розраховане значення енергії активації при термічному розкладі деревини за різних значень кисню в газоповітряному середовищі

| № з/п | Величина кисню в атмосфері під час термічного розкладу деревини | Енергія активації, E (кДж/моль) |
|-------|---|-----------------------------------|
| 1 | 21 % | 44,230 |
| 2 | 15 % | 54,041 |
| 3 | 5 % | 69,255 |
| 4 | 0 % | 96,109 |

Як видно з табл. 3, зниження атмосфери кисню в навколишньому середовищі понад двічі знижує енергію активації деревини під час її термічного розкладу.

Висновки:

1. Порівняльний аналіз отриманих термограм термо-окислювальної деструкції деревини за різного вмісту кисню свідчить про те, що в разі зниження його в навколишньому середовищі піроліз деревини відбувається повільніше, із значно більшими енергетичними затратами.
2. Енергія активації деревини під час її термічного розкладу із зменшенням кисню збільшується більш ніж у два рази.

Перелік використаних джерел

Broido, A., & Polym, J. (1969). A simple sensitive graphical method of treating thermogravimetry analyse data. *Sci.-Part A*, 7(2), pp. 1761–1773.

- Konev, Je. V., & Isakov, R. V. (1972). Termograficheskoe issledovanie lesnyh gorjuchih materialov. *Voprosy lesnoj pirologii*, 7, pp.103-118. Krasnojarsk: Nauka. [in Russian].
- Otkidach, D. M., Capko, Yu. V., & Sokolenko, K. I. (2005). Flegmatizuvannya gorjuchih gazovih seredovishh. Kyiv: Pozhinformtehnika, p. 196. [in Ukrainian].
- Shestak, Ya. (1987). *Teorija termicheskogo analiza*. Moscow: Mir, p. 455. [in Russian].
- Tsapko, Yu. V. (2011). Doslidzhennia kinetychnykh parametriv pry pirolizi derevyny vohnezakhyshchenoi prosochuvalnyu zasobamy. *Pogegna bezpeka: zb. nauk. prats*, 19, pp. 163-169. Lviv: LDU BZHD. [in Ukrainian].
- Zhartovskiy, V. M., & Tsapko, Yu. V. (2006). Profilaktyka horinnia tselulozovmisnykh materialiv. *Teoriia ta praktyka*. Kyiv: DP Drukarnia MVS Ukrainy, p. 248. [in Ukrainian].

Ю. В. Цапко, А. Ю. Цапко, Г. Б. Иноземцев, И. В. Головач

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ ЗНАЧЕНИЯХ КИСЛОРОДА

Приведены результаты исследования процесса термодеструкции древесины сосны, определены термограммы ее разложения при переменных значениях концентрации кислорода в окружающей среде и установлено, что кинетика процесса разложения древесины с понижением окислителя смещается в направлении высоких температур, со значительно большими энергетическими затратами. Снижение атмосферы кислорода в окружающей среде замедляет пиролиз древесины при ее термическом разложении и приводит к повышению коксового остатка в 3-4 раза, а энергии активации при пиролизе материала, которую рассчитывали по методу Штольца, более чем в два раза.

Ключевые слова: древесина, термодеструкция древесины, энергия активации, пиролиз, концентрация кислорода при разложении древесины.

Yu. V. Tsapko, A. Yu. Tsapko, G. B. Inozemcev, I. V. Golovach

INVESTIGATION OF THERMAL DEGRADATION OF WOOD AT VARYING VALUES OF OXYGEN

Cellulose materials such as wood, cotton, linen, paper, and cane and also products of their mechanical and chemical processing are widely used in industry and transport related to combustible materials due to their ability to emit flammable gases and vapors at the time of their decomposition and to leave solid residue (charcoal) as end product of pyrolysis under normal conditions. The research is aimed at defining immediate data as to the processes occurring within the samples of the materials during their dynamic heating in the course of thermogravimetric studies. We studied pine wood sawdust in the atmosphere of both normal air and that containing lowered oxygen content due to additional nitrogen induction. Thermogravimetric study of the processes of thermal degradation under dynamic regime was conducted using Q-1500 D derivatograph in order to reveal the temperature range within which thermal degradation of the materials is the most intensive. The results of the study of the process of pine wood thermal degradation show that endothermic processes take place within the wood samples under research upon reaching temperature equal to 100 °C, the former are accompanied with loss of the samples' weight. In addition the temperatures corresponding to the commencement and maximum rate of the degradation process served as characteristics of thermal behaviour of the studied gas-air mixtures. The temperatures at which weight loss of the samples reached were determined from the thermograms and stages of the decomposition processes as well as relative weight loss when heated to 800 °C were estimated. Moreover, we calculated magnitudes of the activation energy for wood thermal decomposition at different oxygen content in the air-gas environment. Thus, comparative analysis of the thermograms of the thermal-oxidative wood degradation at different oxygen content evidences that as the latter lowers in the environment wood pyrolysis occurs more slowly and is accompanied with higher energy consumption. Activation energy for the wood at its thermal decomposition rises more than twice as oxygen content decreases.

Keywords: wood; thermal degradation of wood; activation energy; pyrolysis; oxygen concentration at the time of wood composition.

Інформація про авторів:

Ю. В. Цапко, д-р техн. наук, ст. наук. співробітник, НУ біоресурсів і природокористування України, м. Київ, Україна.

E-mail: juriyts@ukr.net

О. Ю. Цапко, аспірант, НУ біоресурсів і природокористування України, м. Київ, Україна.

E-mail: Alekslion77777@bigmir.net

Г. Б. Иноземцев, д-р техн. наук, професор, НУ біоресурсів і природокористування України, м. Київ, Україна.

І. В. Головач, д-р техн. наук, професор, НУ біоресурсів і природокористування України, м. Київ, Україна.