

Ю.В. Цапко, канд. техн. наук, ст. наук. співр.
(Київський науково-дослідний інститут судових експертиз МЮ України)

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРИ ПІРОЛІЗІ ДЕРЕВИНИ ВОГНЕЗАХИЩЕНОЇ ПРОСОЧУВАЛЬНИМИ ЗАСОБАМИ

Проведено дослідження процесу термодеструкції вогнезахисної деревини, визначено енергію активації при її піролізі. Методом хроматографії здійснено якісний і кількісний аналіз одержаних продуктів.

Ключові слова: термодеструкція деревини, енергія активації, піроліз, хроматографія, вогнезахист

Актуальність проблеми. Вогнебіозахист деревини капілярним просоченням, забезпечує високу вогнезахисну ефективність і повинен створити умови досягнення необхідної якості захисного покриття і тривалості безпечної експлуатації об'єктів [1]. Суть вогнезахисту антипіренами полягає в гальмуванні процесів займання целюлози, коли температурний інтервал поширюється, константи швидкості реакцій знижуються, зменшується і ефективна енергія активації [2].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Для комплексного захисту деревини від загоряння і біологічного руйнування запропоновано невелику кількість препаратів, зокрема суміш сульфату амонію, діамонійфосфату та антисептика полімерного походження (полігексаметиленгуанідінфосфат) – вогнезахисна композиція ДСА, або ортоборату натрію і борної кислоти (ББ), та суміш карбонату натрію і борної кислоти (БС).

Введення в деревину антипіренів зменшує кількість утворення горючих летких продуктів, інгібує газофазні реакції полум'я і виключає безполуменеве горіння карбонізованого залишку.

Ефективність антипіренів для целюлозовмісних матеріалів визначається рівнем їх вогнезахисної здатності і обумовлюється [3]: розкладом антипіренів під дією температури з поглинанням тепла та виділенням негорючих газів; зміною напрямку розкладу деревини в сторону утворення негорючих газів і важкогорючого коксового залишку; гальмування окислення в газовій і конденсованій фазі; утворенням на поверхні деревини теплозахисного шару коксу.

Однак всі аспекти цього механізму досконало не визначені, тому актуальними залишаються дослідження механізму вогнезахисної ефективності деревини антипіренами та антисептиками.

Виклад основного матеріалу. Для оцінки вогнезахисної ефективності просочувальних засобів проведено дослідження термодеструкції деревини, обробленої сумішшю фосфату та сульфату амонію, карбонату натрію і борної кислоти та ортоборату натрію і борної кислоти, що є найпоширенішими на сьогодні.

З метою визначення області температур, за яких термічна деструкція матеріалів відбувається найбільш інтенсивно, проводилось попереднє термогравіметричне дослідження процесів термічної деструкції в динамічному режимі із застосуванням дериватографа Q-1500 D. Безпосередні дані щодо процесів, які відбуваються у зразках матеріалів під час їх нагрівання в динамічному режимі, одержано в результаті термогравіметричних досліджень. Досліджували зразки тирси соснової деревини, а також обробленої вогнезахисною сумішшю фосфату та сульфату амонію, карбонату натрію і борної кислоти та ортоборату натрію і борної кислоти в атмосфері повітря нормального складу (вміст кисню – 21 % об.). У всіх дослідах маса зразка 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 ілюструються (рис. 1, 2).

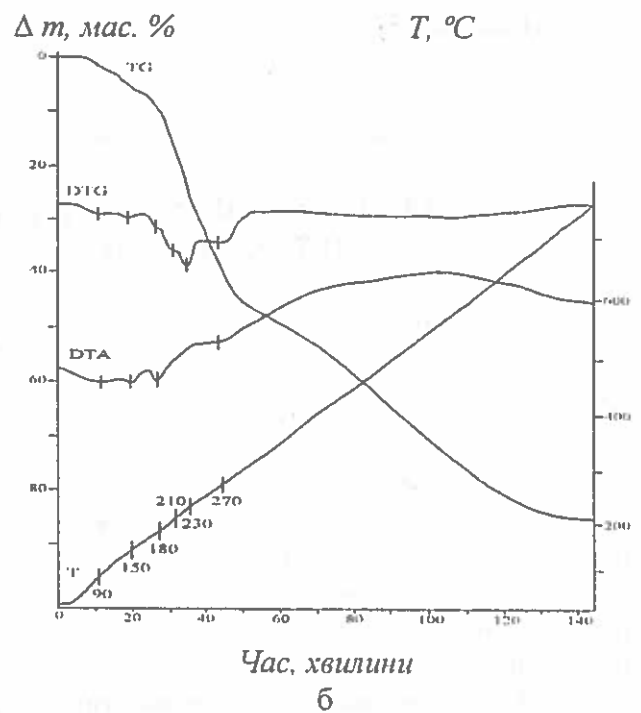
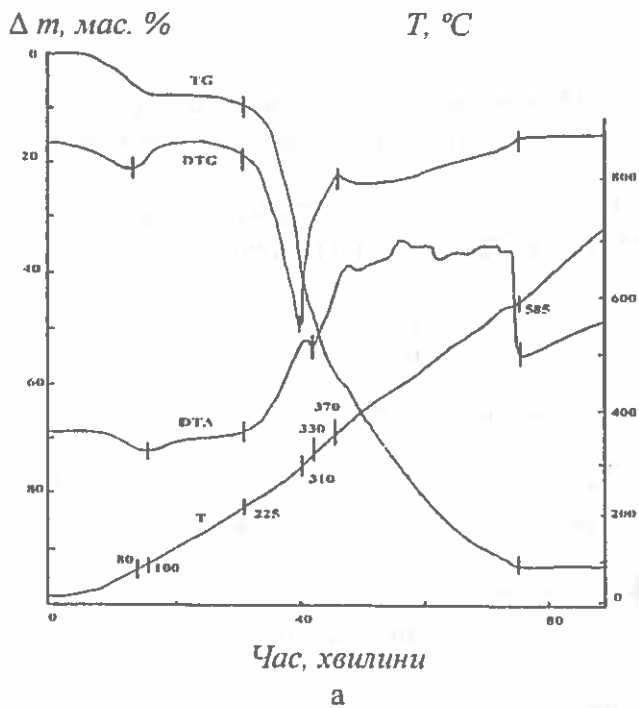


Рис. 1. Криві термогравіметричного аналізу зразків соснової деревини в нормальній повітряній атмосфері:

а – не обробленої; б – обробленої сумішшю на основі фосфатів та сульфатів амонію

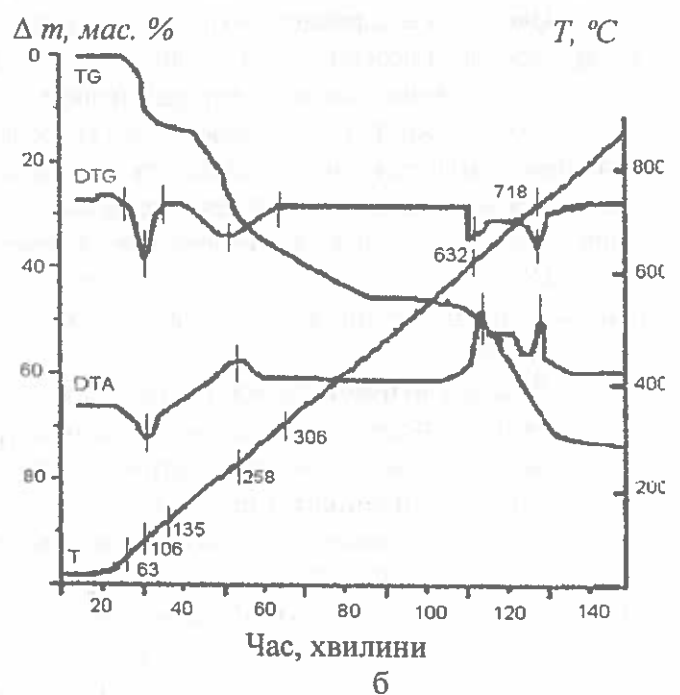
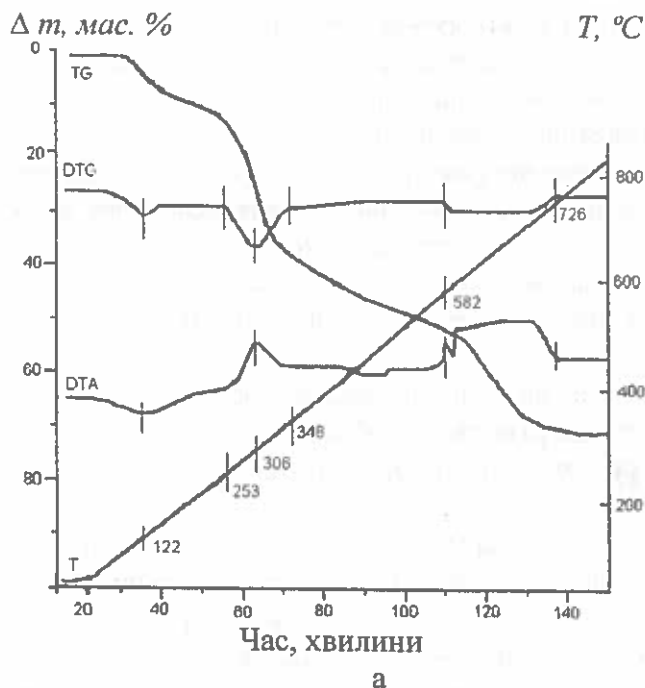


Рис. 2. Криві термогравіметричного аналізу зразків соснової деревини обробленої в нормальній повітряній атмосфері

а – сумішшю на основі карбонату натрію і борної кислоти; б – сумішшю ортоборату натрію і борної кислоти

У всіх досліджених зразках за температур до 100 °С, відбуваються ендотермічні процеси, які супроводжуються втратою їх маси, а саме випаровуванням хімічно незв'язаної води без деструкції матеріалу зразків. Крім того, органічні речовини втрачають конституційну воду (ендоефект з максимумом при 190 °С на рис. 1а з додатковою втратою маси). Однак хара-

ктер і послідовність термічних ефектів (криві DTA) для кожного матеріалу особливі, що пов'язано з відмінностями їх хімічного складу.

У зразку незахищеної деревини поряд з ендотермічними процесами піролізу (відщеплення летких продуктів) навіть за порівняно невисоких температур відбуваються екзотермічні окиснювальні процеси, про що свідчить хід кривої DTA в області першого піка кривої DTG (рис. 1а), а саме наявність помітного екзо ефекту.

Відмічається також наявність двох суттєво відмінних стадій деструкції у процесі нагрівання досліджуваного зразку незахищеної деревини, а саме характерною є стадія інтенсивної втрати маси до температур 370-390 °С, яка може бути зумовлена утворенням і полуменим горінням газоподібних продуктів, та повільніша стадія (за більш високих температур - після того, як величина відносної втрати маси вже досягла 60 - 70 %), яка зумовлена здебільшого вигоранням карбонізованого залишку і характеризується більшим екзотермічним ефектом. Таке співвідношення величин термічних ефектів спостерігається, очевидно, внаслідок того, що полуменеве горіння (перша стадія) відбувається переважно за межами тигля і значно менше впливає на покази термопар, ніж гетерогенний процес окислення карбонізованого залишку на межі розділу "тверда речовина - газ" (друга стадія).

Окремого аналізу потребують зміни характеру кривих термогравіметричного аналізу зразків деревини (особливо кривих TG і DTA), що проявляються для деревини обробленої вогнезахисними засобами на основі фосфатів та сульфатів амонію, карбонату натрію і борної кислоти та ортоборату натрію і борної кислоти (рис. 1б, 2а, 2б). Для них відмічено різну температуру початку термоокиснювальної деструкції деревини: (200-205 °С) - для деревини обробленої вогнезахисними засобами на основі фосфатів та сульфатів амонію та 230-250 °С - для деревини, а також обробленої вогнезахисними сумішами карбонату натрію і борної кислоти та ортоборату натрію і борної кислоти і температура, за якої спостерігається максимальна швидкість деструкції (210-325 °С); величина цієї швидкості також суттєво не змінюється (максимальні відхилення відповідних кривих DTG близькі за величиною). Натомість процеси деструкції на другій стадії значною мірою залежать від природи вогнезахисної композиції: в міру її вогнезахисної дії сповільнюється втрата маси. Відповідно змінюється і вигляд кривих DTA, а саме зменшується висота і збільшується ширина піків, які характеризують протікання екзотермічних перетворень, внаслідок чого закінчення процесу термоокиснювальної деструкції фіксується за вищих температур.

Така відмінність впливу вогнезахисних засобів на протікання деструкції на різних стадіях обумовлюється різними механізмами, за якими відбувається втрата маси зразків. Якщо на першій стадії йде переважно піроліз із відщепленням летких продуктів, швидкість якого не залежить від подальших хімічних перетворень цих продуктів, то на другій стадії швидкість втрати маси визначається кінетикою взаємодії карбонізованого залишку з окисником.

В якості характеристик термічної поведінки досліджуваних газоповітряних сумішей слугували значення температури на початку та за максимальної швидкості процесу деструкції. Із термограм було визначено значення температури, при яких досягається втрата маси зразків і оцінено стадії процесів розкладу, а також відносну втрату маси при нагріванні до 800 °С.

Таким чином, отримані термогравіметричні показники дають можливість визначити швидкість термічного розкладу матеріалу при заданій температурі та концентрації кисню в навколишньому середовищі і відповідно показати якісну оцінку теплових ефектів, але більш важливою задачею є визначення енергії активації термоокиснювальної деструкції.

Розрахунки кінетичних параметрів по кривій ТГ, яка задовільно описує кінетику розкладу твердих речовин, ґрунтується на рівнянні [4]:

$$-\frac{dm}{dt} = k \cdot m^n,$$

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

Залежність питомої швидкості розкладу матеріалу від температури описується рівнянням Ареніуса:

$$k = A \cdot e^{(-E/RT)},$$

де A – передекспоненціальний множник;
 E – енергія активації, кДж/моль;
 R – універсальна газова стала, кДж/(моль·К).

Для розділених стадій деструкції можливим методом розрахунку енергії активації є метод наведений в [5], в якому показано, що параметр E , за інших рівнозначних умов, є мірою стійкості до термоокислювальної деструкції матеріалу.

Для деревини характерна така схема розкладу:

$$A_{(ma)} \rightarrow B_{(ma)} + C_{(ca)}$$

і визначити швидкість реакції розкладу можна з рівняння:

$$-\frac{dm}{dT} = \frac{A}{V_{нагр}} \cdot e^{-E/RT} \cdot m^n$$

Розрахунок E і n ґрунтується на математичній обробці кривої ТГ з використанням залежності [5]:

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

В цьому рівнянні Δm – втрата маси (%) при кожній температурі в інтервалі розкладу матеріалу, яка є процесом 1-ого порядку ($n=1$) та за умови лінеаризації залежності:

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

від температури T , К.

В таблиці 2 наведено результати обробки дериватором та розрахунку параметрів необхідних для розрахунку енергії активації для деревини сосни.

Таблиця 2

Результати обробки дериватором.

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$\ln(\ln(100/100 - \Delta m))$
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 вогнезахищена сумішшю сульфатів і фосфатів амонію		
210	12,2	0,744
270	39,2	-0,066
320	46,1	-0,26
400	64,6	-0,83
500	70,2	-1,04
600	78,8	-1,43

Продовження таблиці 2

Деревина вогнезахищена сумішшю БС-13		
210	10,4	0,81
253	12,6	0,73
348	39,5	-0,074
450	46,0	-0,25
500	65,1	-0,411
582	54,0	-0,68
Деревина вогнезахищена сумішшю ББ-11		
210	13,2	0,71
258	21,6	0,43
306	36,1	0,018
370	41,8	-0,137
450	46,2	-0,27
632	56,4	-0,56

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

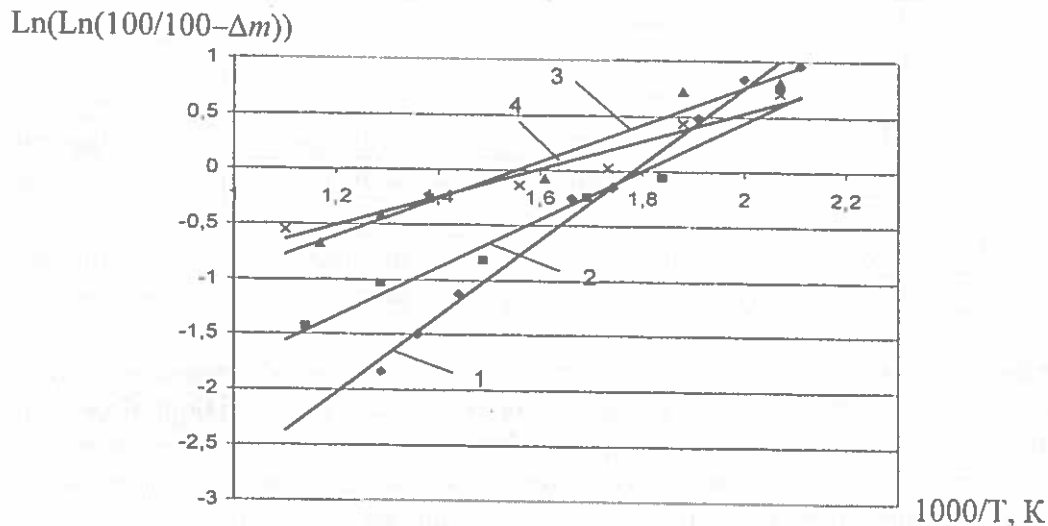


Рис. 3. Графічна залежність швидкості деструкції деревини від температури

Значення енергії активації (E) розраховується за залежністю:

$$E = \operatorname{tg} \varphi \cdot R$$

В таблиці наведено значення енергії активації при термічному розкладі деревини за різних значень кисню в газоповітряному середовищі.

Таблиця 3

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

№ п/п	Величина кисню в атмосфері при термічному розкладі деревини	Енергія активації, E (кДж/моль)
1	необробленої	44,230
2	вогнезахищеної сумішшю сульфатів і фосфатів амонію	52,027
3	вогнезахищеної сумішшю БС-13	68,342
4	вогнезахищеної сумішшю ББ-11	64,232

Як видно з табл. 3, оброблення деревини вогнезахисними просочувальними засобами знижує енергію активації деревини при її термічному розкладі.

Одним з методів, який дає можливість дослідити утворення летких продуктів вогнезахищеної деревини є газохроматографічний аналіз. Необхідно зазначити, що найвищий вміст летких компонентів визначається у газоподібних продуктах, які утворюються внаслідок піролізу (термічного розкладу без доступу повітря).

За методикою [6] були проведені дослідження та зібрані леткі продукти піролізу.

Результати газохроматографічного аналізу одержаних горючих газових сумішей наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Якісний і кількісний склад газоподібних продуктів термічної деструкції деревини

Компонент	Вміст компонентів у летких продуктах деструкції, % об.			
	соснової деревини	соснової деревини, обробленої сумішшю фосфатів та сульфатів амонію	соснової деревини, обробленої сумішшю карбонату натрію і борної кислоти	соснової деревини, обробленої сумішшю ортоборату натрію і борної кислоти
CO	39,08	15,8	16,35	24,37
CO ₂	51,93	не виявлено	82,58	67,36
CH ₄	6,05	0,54	0,46	6,74
C ₂ H ₆ + C ₂ H ₄	0,45	не виявлено	0,05	4,87
C ₃ H ₈	0,19	не виявлено	не виявлено	не виявлено
C ₃ H ₆	0,32	не виявлено	не виявлено	не виявлено
H ₂	0,73	0,44	0,56	3,83
O ₂	0,26	не виявлено	не виявлено	не виявлено
N ₂	0,99	83,22	не виявлено	не виявлено

Як видно з таблиці, після піролізу необробленої та обробленої деревини вогнезахисними засобами на основі фосфатів та сульфатів амонію, карбонату натрію і борної кислоти та ортоборату натрію і борної кислоти, суміші продуктів деструкції суттєво відрізняються за вмістом азоту, діоксиду вуглецю та кількістю горючих газів. Так для деревини, обробленої сумішшю фосфатів та сульфатів амонію кількість азоту збільшилась більше ніж у 80 разів, для деревини, обробленої сумішшю карбонату натрію і борної кислоти виявлено збільшення діоксиду вуглецю в 1,5 раза, а для деревини, обробленої сумішшю ортоборату натрію і борної кислоти – більше 10 % горючих газів та незначне підвищення кількості діоксиду вуглецю.

Висновок. Таким чином, проведені дослідження за допомогою термогравіметрії та газової хроматографії засвідчують, що механізм вогнезахисної ефективності різний для традиційних сольових антипіренів. Наявність сумішей сольових антипіренів на деревині змінює процес термодеструкції, зменшує кількість горючих газів, які флегматизуються великою кількістю азоту та діоксиду вуглецю із значно більшими енергетичними затратами, що відповідно підтверджується результатами визначення енергії активації при піролізі.

Список літератури:

1. Борисов П., Жартовский В., Харченко И. Направления совершенствования огнезащитной пропитки древесины // Бюллетень пожарной безопасности. Научно-технические проблемы та рішення. Вип. 3. – Київ: “Пожінформтехніка”, 2000. – с. 21-23.

2. Тычино Н.А. Особенности практического применения огне- и биозащитных средств для пропитки древесины // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Вып. 6. – М.: ВНИИПО, 2002. – с.38-43.

3. **Леонович А.А.** Химический подход к проблеме снижения пожароопасности древесных материалов // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Вып. 3. – М.: ВНИИПО, 1996. – с.10-14.
4. **Шестак Я.** Теория термического анализа. – М.: Мир, 1987. – 455 с.
5. **Broido A.** A simple sensitive graphical method of treating thermogravimetry analyse data/ J. Polym. Sci. – Part A. – 1969. – Vol. 7. – №2. – P. 1761-1773.
6. **Откідач Д.М., Цапко Ю.В., Соколенко К.І.** Флегматизування горючих газових середовищ. – К.: Пожінформтехніка, 2005. – 196 с.

Ю.В. Цапко

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ ДРЕВЕСИНЫ ОГНЕЗАЩИЩЕННОЙ ПРОПИТОЧНЫМИ СРЕДСТВАМИ

Проведено исследование процесса термодеструкции огнезащитной древесины, определены энергию активации при ее пиролизе. Методом хроматографии осуществлено качественный и количественный анализ полученных продуктов.

Ключевые слова: термодеструкция древесины, энергия активации, пиролиз, хроматография, огнезащита

Yu.V. Tsapko

RESEARCH OF KINETIC PARAMETERS AT THE TIME OF PYROLYSIS OF WOOD PROTECTED FROM FIRE WITH IMPREGNATION MEDIA

Research of the process of thermal destruction of wood protected from fire has been performed and activation energy for its pyrolysis has been determined. Qualitative and quantitative analyses of the derivatives obtained have been realized by chromatography method.

Key words: thermal destruction of wood, activation energy, pyrolysis, chromatography, protection from fire

