

УДК 541.124

## **СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЛЕСНЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СУЩЕСТВЕННО ОТЛИЧАЮЩИХСЯ ТЕМПАХ НАГРЕВА**

*Гончикжапов М. Б., Палецкий А. А., Коробейничев О.П.*

*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск.  
Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск.*

В настоящее время очень важной задачей является разработка и совершенствование контролируемых человеком технологических процессов выработки тепла и синтеза химических соединений при использовании разнообразных лесных горючих материалов (ЛГМ). Термическое разложение ЛГМ является важной составляющей при распространении стихийных пожаров, которые не контролируются человеком, и в большинстве случаев являются бедствием. Таким образом, исследование кинетики термического разложения ЛГМ является важной научной задачей. Существующие модели термического разложения, применяемые в технологических процессах и при распространении пожаров, в основном рассматривают физические аспекты процесса, связанные с тепломассопереносом и радиационной составляющей, и слабо отражают химические аспекты. Важным химическим аспектом является кинетика. Основным методом изучения термического разложения ЛГМ является термогравиметрический анализ (ТГА). ТГА использует медленный темп нагрева ( $0.17 \text{ K/s}$ ), что слабо приближено к реальным условиям горения, и кинетические данные, полученные таким методом, могут быть некорректны при создании реалистичной модели распространения пламени. В данной работе был проведен сравнительный анализ кинетики ЛГМ при быстром ( $150 \text{ K/s}$ ) и медленном ( $0.17 \text{ K/s}$ ) темпах нагрева.

### **Материалы**

Объектами исследования стали ЛГМ, представляющие собой опад сосны: 1) кора ствола дерева (PB), 2) хвоя (PN) и 3) ветки без хвои (PBr). Исследовались порошки ЛГМ с характерным размером частиц: PB  $\sim 0,17 \div 0,40 \text{ мм}$ , PN  $\sim 0,1 \div 0,3 \text{ мм}$  шириной и  $0,3 \div 1 \text{ мм}$  длиной, PBr  $\sim 0,15 \div 0,48 \text{ мм}$ . Уровень влажности ЛГМ соответствовал хранению образцов в воздухе при температуре  $18\text{--}22^\circ\text{C}$ . Образцы порошка ЛГМ не были предварительно высушены.

### **Экспериментальная методика**

#### *Динамический масс-спектрометрический термический анализ*

Термическое разложение при быстром темпе нагрева исследуемых порошков ЛГМ проводилось в проточном реакторе методом динамического масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА) с зондовой молекулярно-пучковой системой отбора пробы. Метод ДМСТА является эффективным методом исследования кинетики и механизма термического разложения конденсиро-

ванных систем и ранее успешно использовался при изучении углей, полимеров и конденсированных энергетических материалов.

Проточный реактор представляет собой кварцевую трубку диаметром 1 см, по которой идет поток газа-носителя (воздух / аргон). Внутри трубки находится металлическая кювета в форме лодочки, которая нагревается электрическим током. Скорость нагрева составляла  $\sim 100-200$  К/с. Температура кюветы контролировалась с помощью хромель-копелевой термопары, приваренной к ее центру. Масса навески исследуемого порошка  $\sim 0,2 \div 0,4$  мг. Реактор располагался под зондом масс-спектрометрического комплекса. Расстояние между кюветой и отверстием кварцевого зонда около 3 мм.

#### Термогравиметрический анализ

Термическое разложение при медленном темпе нагрева было проведено на синхронном TG/DSC анализаторе STA 409 PC (Netzsch) при различных скоростях нагрева (10, 20, 30, 40 и 50 К/мин) в инертной (гелий) и окислительной (гелий / 21% кислород) средах. Масса образца составляла 4 мг.

### Результаты

На рис.1 показаны данные TGA при разложении коры сосны при 5 скоростях нагрева 10, 20, 30, 40 и 50 К/мин в инертной и окислительной средах. Для других ЛГМ зависимости имели аналогичный характер.

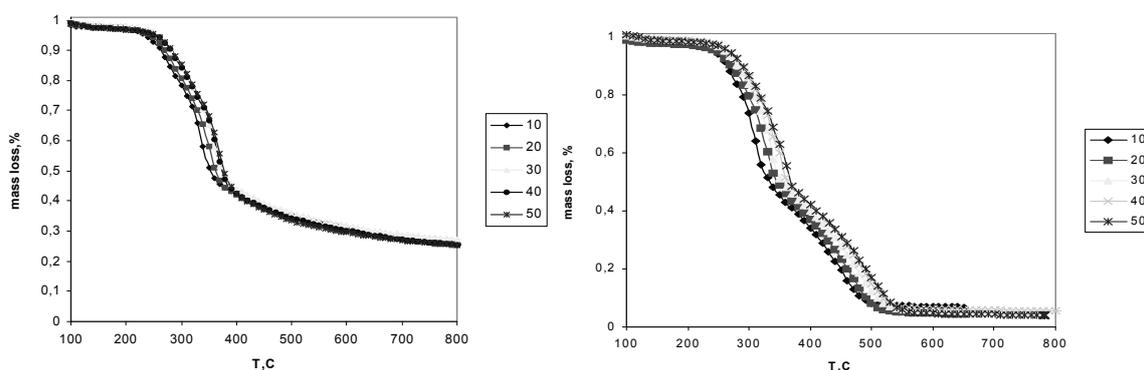


Рис 1. Термогравиметрические кривые (mass loss – потеря массы) для коры сосны в гелии (слева) и в смеси гелий/21% кислород (справа)

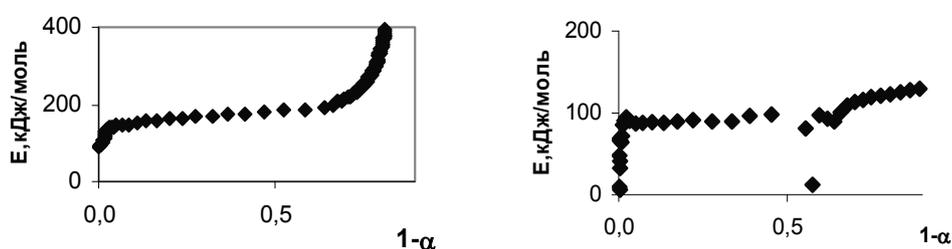


Рис. 2. Энергия активации реакции разложения веток сосны в зависимости от степени их разложения в инертной (слева) и окислительной (справа) среде.

На основании полученных данных, представленных на Рис.1, с помощью описанного в [1] метода, была получена зависимость энергии активации реакции термического разложения (в предположении первого порядка) веток сосны от степени разложения в инертной (Рис. 2, левый) и окислительной (Рис. 2, правый) средах. В инертной среде разложение протекает в одну стадию, а в окислительной - в две стадии (1 стадия - окисление пиролизата; 2 стадия – окисление углеродистого остатка). Полученные значения соответственно равны: 167,6 кДж/моль; 89 и 133,7 кДж/ моль. Для коры и хвои сосны зависимости имеют аналогичный характер.

На рис. 3 (слева) показаны TG, DTG и DSC данные для разложения хвои (PN) в инертной (гелий) и окислительной (79% He+21% O<sub>2</sub>) средах при скорости нагрева 40 К/мин. В инертной среде разложение PN было неполным и происходило в один этап (линия DTG<sub>in</sub>) без заметного выделения тепла. При температуре 700°C, доля неразложившихся веществ (углеродный остаток) составляла около 20% от исходной массы. При температуре ~ 380°C, при максимальной скорости разложения PN в инертной среде, потеря массы составила 50%. В окислительной среде, разложение PN (Рис.3, слева) происходит в две стадии (линия DTG<sub>ox</sub>) с тепловыделением (линии DSC) на каждой из них. На второй стадии выделяется гораздо большее количество тепла (окисление углеродного остатка), чем на первом при окислении пиролизата. Скорости разложения (линии DTG) на первой стадии в окислительной и инертной средах были близки, однако максимум разложения PN в инертной среде был при более высокой температуре, чем в окислительной среде. Вторая стадия разложения PN в окислительной среде проходил в диапазоне температур от 400°C до 600°C. На рис. 3 (справа) показаны аналогичные данные по TG, DTG и DSC для разложения сосновых ветвей (PBr) в окислительной среде (79% He +21% O<sub>2</sub>) при скорости нагрева 40 К/мин. Общий ход кривых одинаков для PN и PBr, однако, в случае PBr, на первой стадии скорость разложения является более интенсивной, чем в случае PN.

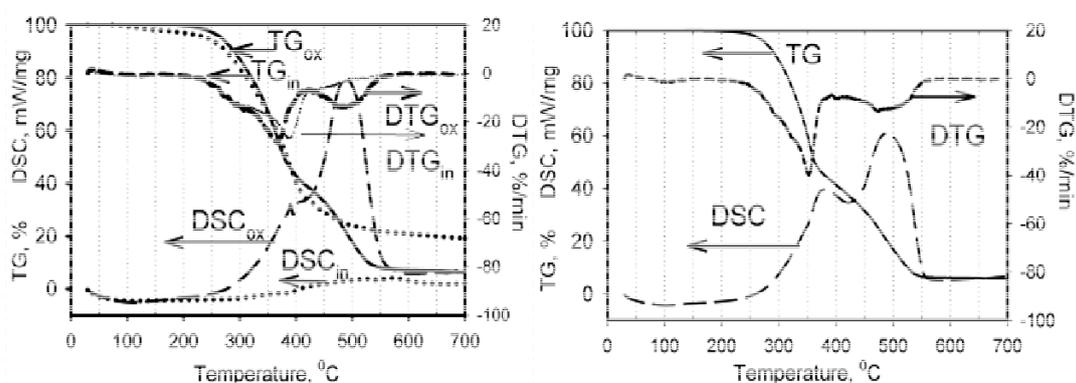


Рис. 3. TG, DTG, DSC разложения хвои (слева) в окислительной (79% He +21% O<sub>2</sub>) среде (ox-индекс) и в инертной среде (in - индекс) и сосновых ветвей в окислительной среде (справа) при скорости нагрева 40 К / мин.

Данные по кинетике разложения РВг в воздухе, полученные методом ДМСТА, показаны на рис. 4. Массовые пики 18, 31, 44 соответствуют H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и CO<sub>2</sub>. При термическом разложении сырого ЛГМ в воздухе по профилям интенсивности массовых пиков были выделены три этапа: 1) стадия сушки с образованием паров воды в интервале температур  $\Delta T=50\div 300$  °С с максимальной скоростью реакции при  $T_{\max}\sim 180$  °С; 2) стадия формирования летучих продуктов разложения (массовый пик m/e 31), в том числе CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O ( $\Delta T=300\div 600$  °С  $T_{\max}\sim 450$  °С). 3) стадия окисления углеродного остатка CO<sub>2</sub> ( $\Delta T=600\div 800$  °С  $T_{\max}\sim 700$  °С). Выход воды не рассматривается как стадия разложения ЛГМ. Второй и третий этапы процесса разложения сырого ЛГМ являются первой и второй стадией разложения сухого ЛГМ.

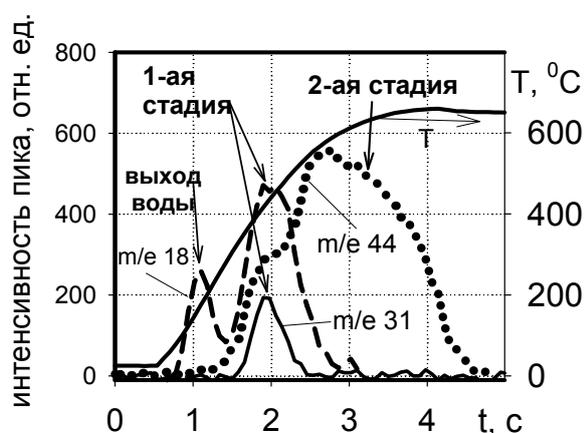


Рис. 4. Термическое разложение порошка РВг при высокой скорости нагрева в воздухе.

Второй и третий этапы процесса разложения сырого ЛГМ являются первой и второй стадией разложения сухого ЛГМ. Кинетические параметры термического разложения ЛГМ были рассчитаны с использованием профиля интенсивности массового пика m/e 31. Кинетические параметры термического разложения ЛГМ определялись по методике, описанной в [2].

На рис. 5 и в таблице 1 показаны константы скорости реакции разложения ЛГМ в окислительной (А) и инертной (В) средах, полученные при различных скоростях нагрева ( $\sim 150$  К/с - ДМСТА, при быстром темпе нагрева; 0.17 К/с - ТГА, при медленном темпе нагрева) и некоторые литературные данные.

Таблица 1. Кинетические параметры реакции термического разложения ЛГМ

	dT/dt, К/с	Инерт/ Гелий+21% O <sub>2</sub> (стадия 1) / Гелий+21% O <sub>2</sub> (стадия 2) / Воздух(стадия 1) / Воздух(стадия 2)			
		log <sub>10</sub> (k <sub>0</sub> ), k <sub>0</sub> (1/с)	E <sub>a</sub> (кДж/моль)	Линии на рисунке 5	
Кора сосны	150	5.2/-/5.6/-	55.6/-/73.1/-	1В/-/1А/-	
	0.17	12/6.4/6.4/-/-	184.3/94.5/125.8/-/-	4В/6А/8А/-/-	
Ветки сосны	150	6.1/-/7.2/-	68.1/-/93.2/-	2В/-/2А/-	
	0.17	10.6/5.8/5.8/-	167.6/89/133.7/-	5В/7А/10А/-/-	
Хвоя сосны	0.17	10.2/6.3/6.3/-/-	164.3/89.9/131.7/-/-	6В/5А/9А/-/-	
Углеродный остаток РВг	150	-/-/-/5.2	-/-/-/79.4	-/-/-/4А	
Древесина (pine) [3]	0.34	8/9/-/-	101.5/118.6/-/-	3В/3А/-/-	

Данные на рисунке 5А (кривые 1,2) для константы скорости, относящиеся к первому этапу разложения РВг и РВ при быстром темпе нагрева (ДМСТА), имеют более высокие значения, чем те, которые относятся к первой стадии (линии 5, 6, 7) для тех же образцов ЛГМ и той же стадии разложения при медлен-

ном темпе нагрева (ТГА), хотя их значения энергии активации близки. Константа скорости разложения первой стадии являются в 10/100 раз выше, чем константа скорости разложения стадии 2 при высокой/низкой скорости нагрева. Исследования [3] для древесины (сосна) на стадии 1 показывают несколько более высокую энергию активации (~ 118 кДж / моль), но по абсолютной величине близкие к данным, которые получены в нашем исследовании методом ДМСТА. В нашем исследовании установлено, что в случае быстрого темпа нагрева константы скорости для стадии 1 и 2 значительно выше, чем в случае медленного темпа нагрева.

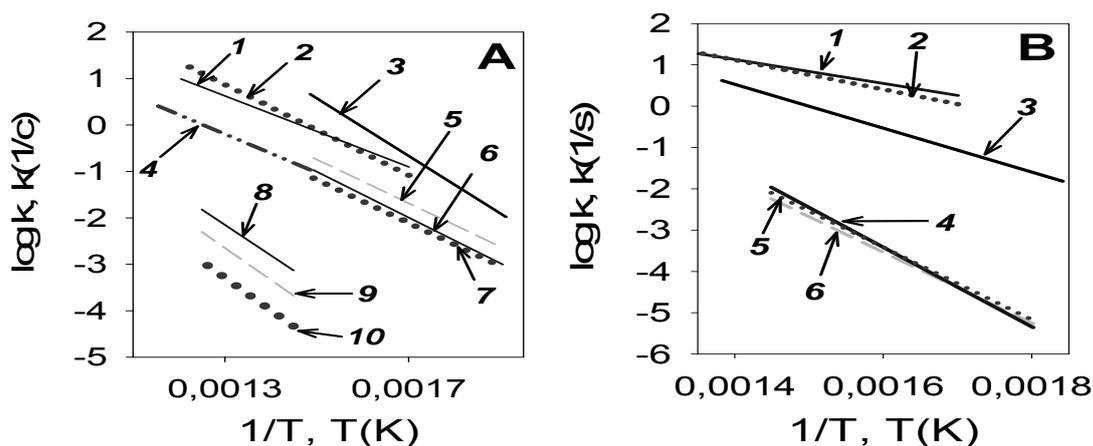


Рис. 5. Константы скорости реакции термического разложения ЛГМ в окислительной (А) и инертной (В) средах, полученные при различных темпах нагрева (~ 150 К / с - метод ДМСТА, высокие скорости нагрева; 0,17 К/с – ТГА метод, низкая скорость нагрева). На рисунке приняты следующие обозначения: 1А, 2А – ДМСТА, воздух, стадия 1 для веток и коры сосны; 3А – ТГА, воздух, стадия 2, древесина (сосна) [4]; 4А - ДМСТА, воздух, стадия 2, углеродный остаток веток; 5А, 6А, 7А – ТГА, He+21%O<sub>2</sub>, стадия 1 для хвои, коры и веток сосны; 8А, 9А, 10А – ТГА, He+21%O<sub>2</sub>, стадия 2 для хвои, коры и веток сосны.

Сравнение данных для инертной и окислительной сред показали, что константа скорости разложения на стадии 1 в окислительной среде (линии 5А, 6А, 7А) будет выше, чем константа скорости разложения в инертной среде (линии 4В, 5В, 6В) при медленном темпе нагрева, но ниже, чем при быстром темпе нагрева (линии 1А, 2А и линии 1В, 2В, соответственно). Данные исследования [3] для древесины (сосна), на стадии 1 в инертной среде ближе к результатам, полученным в нашем исследовании при быстром темпе нагрева. Наблюдаемые разногласия могут быть связаны с различными типами ЛГМ.

### Выводы

Исследована кинетика термического разложения ЛГМ при быстрых темпах нагрева (150 К/сек) методом динамического масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА) *in situ*, с помощью зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и при медленных темпах нагрева (0,17 К/с) методом термогравиметрии. Кинетические параметры реакции термического разложения ЛГМ были определены в окислительной/инертной среде для двух выделенных стадий.

Было установлено, что в случае быстрого темпа нагрева константа скорости термического разложения значительно выше, чем в случае медленного темпа нагрева. Сравнение данных для инертной и окислительной сред показали, что константа скорости термического разложения на стадии 1 в окислительной среде выше, чем константа скорости термического разложения в инертной среде при медленном темпе нагрева, но ниже при быстром темпе нагрева.

Кинетические параметры, полученные при быстром темпе нагрева, могут быть использованы для создания реалистичной модели термического разложения лесных горючих материалов при распространении пожара.

Работа выполнена при поддержке СО РАН по интеграционному гранту №49.

### **Литература**

1. Jin Woo Park, Sea Cheon Oh, Hae Pyeong Lee, Hee Taik Kim, Kyong Ok Yoo, 2000. A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method. *Polymer Degradation and Stability* 67, pp. 535-540.
2. Paletsky, A.A., Budachev, N.V., Korobeinichev, O.P., 2009. Mechanism and Kinetics of the Thermal Decomposition of 5-Aminotetrazole, *Kinetics and Catalysis* 50, No. 5, pp. 627.
3. D.K. Shen, S.Gu, Baoseng, M.X. Fang. 2011. Thermal degradation mechanisms of wood under inert and oxidative environments using DAEM methods, *Bioresource Technology* 10, p.2047.